

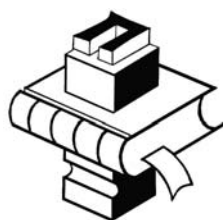
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Российская академия архитектуры и строительных наук

Е.В. КОРОЛЕВ, А.П. ПРОШИН,
Ю.М. БАЖЕНОВ, Ю.А. СОКОЛОВА

РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ И КОРРОЗИОННО-СТОЙКИЕ СЕРНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Издание второе,
переработанное и дополненное



ПАЛЕОТИП

Москва

2006

УДК 691:661.2:669.887.5:620.193.2(06)
ББК 38.36+51.26в7
К68

Рецензенты:

В.Д. Черкасов, доктор технических наук, профессор
(Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева),
В.Г. Хозин, доктор технических наук, профессор
(Казанский государственный архитектурно-строительный университет)

Королев, Е.В.

К86 Радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы / Е.В. Королев, А.П. Прошин, Ю.М. Баженов, Ю.А. Соколова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Издательство «Палеотип, 2006. – 272 с.

ISBN 5-94727-123-0

В монографии освещены вопросы использования серы в создании строительных материалов специального назначения.

Представлены результаты экспериментальных исследований по изучению процессов структурообразования, физико-механических и эксплуатационных свойств серных композитов. Разработаны методы проектирования составов серных композитов специального назначения, определения внутренних напряжений и величины радиационного разогрева, а также расчетный и экспериментальный методы определения общей пористости серных композитов.

Разработанные радиационно-защитные и коррозионно-стойкие серные строительные материалы характеризуются высокими показателями физико-механических и эксплуатационных свойств, что позволяет рекомендовать их для капсулирования радиоактивных и высокотоксичных отходов и изготовления изделий и конструкций, к которым предъявляются повышенные требования по стойкости в агрессивных средах, непроницаемости и т.д.

Для инженеров, научных работников, аспирантов и студентов технических вузов.

УДК 691:661.2:669.887.5:620.193.2(06)
ББК 38.36+51.26в7

ISBN 5-94727-123-0
978-5-94727-123-2

© Издательство «Палеотип», 2006
© Российская академия архитектуры и строительных наук, 2006
© Королев Е.В., Прошин А.П., Баженов Ю.М., Соколова Ю.А., 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
1. ТРАДИЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	10
1.1. Основные виды и механизмы взаимодействия ионизирующих излучений с веществом	10
1.2. Традиционные радиационно-защитные материалы.....	16
1.2.1. Металлические материалы.....	17
1.2.2. Полимерные материалы.....	20
1.2.3. Строительные материалы на минеральных вяжущих...	24
1.3. Материалы, стойкие в растворах фтористоводородной кислоты.....	35
2. МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ПРОЕКТИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....	43
2.1. Основные термины и определения.....	43
2.2. Исторические аспекты развития представлений о строительных материалах	47
2.3. Системный анализ в решении технологических задач.....	50
2.4. Полиструктурная теория композиционных строительных материалов.....	53
2.5. Синтез серных строительных материалов специального назначения.....	60
3. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО СЕРНОГО ВЯЖУЩЕГО.....	67
3.1. Сера и ее физико-химические свойства.....	67
3.2. Теоретические основы выбора оптимального модификатора.....	70
3.3. Метод определения взаимной растворимости веществ в многокомпонентных системах.....	85
3.4. Определение оптимальной концентрации модифицирующей добавки.....	86
3.5. Структура, прочностные и деформативные свойства модифицированного серного вяжущего.....	89
3.6. Атмосферостойкость модифицированной серы.....	94

4. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СЕРНЫХ МАСТИК.....	96
4.1. Выбор вида наполнителя.....	96
4.2. Структурообразование серных мастик.....	106
4.2.1. Термодинамические условия флокулообразования...	107
4.2.2. Аналитические решения.....	108
4.2.2.1. Динамическая модель.....	109
4.2.2.2. Кинетическая модель.....	114
4.2.3. Моделирование процесса флокулообразования.....	117
4.2.3.1. Лиофобные системы.....	120
4.2.3.2. Лиофильные системы.....	123
4.2.3.3. Лиофильные системы при наличии сольватных слоев.....	125
4.2.4. Рентгеноструктурные исследования.....	128
4.3. Смачиваемость наполнителя расплавом серы.....	135
4.4. Способы введения модифицирующих добавок.....	137
4.5. Технологические свойства.....	139
4.6. Внутренние напряжения.....	152
4.7. Средняя плотность и пористость.....	157
4.8. Прогнозирование пористости.....	161
4.9. Прочность.....	163
4.10. Прогнозирование прочности.....	172
5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЕРНЫХ БЕТОНОВ.....	177
5.1. Выбор параметра оптимизации на уровне мезоструктуры.....	177
5.2. Структура радиационно-защитного серного бетона.....	178
5.3. Методы проектирования составов серных композиционных материалов.....	180
5.3.1. Метод проектирования составов мастик с заданной подвижностью смеси.....	180
5.3.2. Проектирование составов бетонов заданной средней плотности.....	181

5.3.3. Проектирование состава серного дисперсно-армированного материала.....	194
5.4. Средняя плотность и пористость.....	197
5.5. Прочность.....	201
6. ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.....	205
6.1. Модель деструкции и метод прогнозирования стойкости композиционных материалов.....	205
6.2. Химическая стойкость.....	215
6.2.1. Водостойкость и водопоглощение.....	215
6.2.2. Стойкость радиационно-защитных серных композитов в растворах кислот, щелочей и солей....	220
6.2.3. Стойкость серных мастик и дисперсно-армированных материалов в растворах плавиковой кислоты.....	222
6.3. Морозостойкость и термостойкость.....	225
6.4. Атмосферостойкость.....	233
6.5. Теплостойкость.....	234
6.6. Сопротивление удару и истиранию.....	235
6.7. Радиационно-защитные свойства.....	237
6.8. Радиационный разогрев.....	240
6.9. Адгезионные свойства.....	246
6.10. Защитные свойства по отношению к стальной арматуре.....	248
7. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ..	250
7.1. Принципиальная технологическая схема изготовления серного материала.....	250
7.2. Меры безопасности при изготовлении и проведении работ.....	255
7.3. Техничко-экономическое обоснование.....	256
КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	264
Библиографический список.....	269

*Сера – материал будущего.
В.И. Соломатов*

*Единственная проблема современности
заключается в том, сумеет ли
человек пережить свои
собственные изобретения.
Луи де Бройль*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Совершенствование традиционных и внедрение новых технологий, базирующихся на использовании более интенсивных физических воздействий и применении химически активных сред, требует привлечения новых эффективных и долговечных строительных материалов, обеспечивающих экологическую безопасность и экономическую эффективность различных производств. В частности, значительные проблемы возникают с захоронением радиоактивных отходов, учет затрат на утилизацию которых снижает рентабельность атомной отрасли. Кроме того, на перерабатывающих предприятиях атомной промышленности (а также на предприятиях химической, металлургической, стекольной и других отраслей промышленности) используются растворы фтористоводородной (плавиковой) кислоты и ее смеси с различными кислотами. Многочисленными исследованиями и натурными обследованиями состояния ограждающих конструкций установлено негативное воздействие плавиковой кислоты на различные конструкционные и футеровочные материалы.

В связи с этим приобрело чрезвычайную актуальность решение задач по обеспечению экологической безопасности сооружений подземного захоронения и консервации радиоактивных отходов; локализации радиоактивного загрязнения при радиационных авариях; связыванию потенциально опасных отходов и футеровке ограждающих конструкций. Решение этих задач требует создания эффективных строительных материалов специального назначения с заданными свойствами.

Очевидно, что рациональным направлением создания таких материалов является разработка строительных композитов, получаемых совмещением в конгломерат разнородных компонентов, определяющих его функциональные свойства. При разработке композиционных материалов необходимо решить две задачи: 1) осуществить выбор компонентов; 2) определить рецептуру и режимы технологического процесса изготовления, обеспечивающих получение материала с оптимальной структурой и заданными свойствами.

Выбор компонентов для композитов специального назначения осуществляется по результатам анализа взаимодействия агрессивной среды с веществом материала; оценка может проводиться по величине коэффициента ослабления потока ионизирующего излучения или по знаку и величине термодинамического показателя химического процесса, например, энергии Гиббса. При этом эти показатели (коэффициент ослабления и энергия Гиббса) являются «первой ступенью» при определении оптимальных компонентов, так как долговечность композита зависит также от структурных показателей. Поэтому необходимо проводить изучение кинетических параметров процесса (скорости подвода агрессивной среды и миграции продуктов реакции или скорости изменения внутренних напряжений и др.).

Вид агрессивной среды (ионизирующее излучение или химически активная среда) оказывает значительное влияние на структуру материала. Химически активная среда, взаимодействующая с веществом, может приводить к превращению одних веществ в другие в результате перераспределения химических связей атомов и перестройки их электронных оболочек. В этом процессе участвуют только внешние электронные оболочки. Ионизирующее излучение в зависимости от энергии может взаимодействовать с электронной оболочкой и атомным ядром: низкоэнергетическое излучение ослабляется электронной оболочкой (фотоэффект, комптон-эффект, образование электрон-позитронных пар и другие механизмы), а высокоэнергетическое излучение взаимодействует с атомным ядром (ядерные реакции и др.). При этом эффективность ослабления излучения повышается с ростом атомной массы элемента.

Отсюда очевидно, что критериями выбора компонентов для коррозионно-стойких композитов является *химическая инертность*, а для радиационно-защитных – *химический состав*, обеспечивающий эффективное поглощение излучения или относительную «прозрачность» материала к радиации.

С теоретических позиций для создания радиационно-стойких материалов целесообразно использовать вещества, в которых *связь между элементарными частицами имеет ненаправленный характер*. Таким типом связи обладают металлические и молекулярные кристаллы. Естественно, что с увеличением величины энергии связи ее устойчивость и, следовательно, стойкость материала возрастают. Этим объясняется широкое использование металлических материалов на объектах атомной энергетики.

Элементарные частицы в молекулярных кристаллах связаны относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса, и поэтому такие кристаллы имеют низкую температуру плавления, высокий температурный коэффициент линейного расширения и относительно невысокую прочность. Однако вещества, имеющие такой тип строения, могут быть использованы для изготовления композитов, испытывающих при эксплуатации малоинтенсивные радиационные воздействия при одновременном действии хими-

чески активных сред. Это особенно важно учитывать, так как область применения металлов ограничивается их низкой коррозионной стойкостью.

Из веществ, имеющих молекулярное кристаллическое строение, на наш взгляд, значительные преимущества имеет сера. Это объясняется следующим. Кристаллы серы образуются из замкнутых молекул, атомы в которых связаны прочными ковалентными связями. Воздействие ионизирующих излучений приводит к разрыву межатомных связей и образованию полимерной серы, которая является нестойкой модификацией, реверсирующей в кристаллические фазы с выделением тепла. При этом сера не претерпевает значительных изменений, что обуславливает ее достаточно широкое применение в технологии полимерных материалов в качестве антирадиационной добавки. Кроме того, сера обладает высокой коррозионной стойкостью, что позволяет рекомендовать ее в качестве вяжущего вещества для изготовления ограждающих конструкций могильников, хранилищ и контейнеров для хранения и капсулирования радиоактивных и высокотоксичных отходов.

Имеется достаточный мировой опыт изготовления и применения серных бетонов. Предложены различные области их применения, в том числе для изготовления модифицированного вяжущего, предназначенного для капсуляции радиоактивных и высокотоксичных отходов, а также для изготовления материала, стойкого в растворах плавиковой кислоты. Этот опыт только подтверждает целесообразность применения серы для изготовления строительных материалов специального назначения.

Анализ научно-технической литературы, широко представленной в открытой печати, показывает, что исследователи представляют полученные экспериментальные данные в виде графических иллюстраций или полиномиальных моделей, характеризующих только влияние выделенных рецептурных факторов. Такие модели позволяют проанализировать только «синергетическое» (коэффициент в уравнении имеет положительное значение) или «антагонистическое» (коэффициент имеет отрицательное значение) влияние факторов. При этом полиномиальные регрессионные уравнения не имеют физически обоснованной модели процесса, что значительно снижает их научную и практическую ценность. Кроме того, многие исследователи при установлении рецептурных факторов не учитывают влияние режима изготовления материала.

Выбор модификатора и оптимизация составов серных строительных материалов проводятся непоследовательно с нарушением причинно-следственной связи.

В связи этим основной научно-технической задачей при разработке серных композиционных материалов является установление взаимосвязи состава, технологии, структуры и свойств материала. Наличие в композициях границы раздела фаз, определяющей интенсивность процессов формирования структуры, позволяет выделить такие материалы из механических

смесей компонентов. Поэтому изучение процессов структурообразования материала, разработка способов и поиск компонентов для повышения его качества, а также уточнение существующих и введение новых характеристик материала, позволяющих совершенствовать методы проектирования и прогнозирования влияния рецептуры на свойства композита, имеют важное научно-практическое значение, способствуют развитию теории композиционных материалов и позволяют *создать методологические основы для создания химически стойких и радиационно-защитных серных композитов.*

В монографии освещены вопросы использования серы в строительных материалах специального назначения.

Полученные в данной работе результаты теоретических и экспериментальных исследований могут быть использованы для разработки новых эффективных и долговечных композиционных материалов, а также методов проектирования составов и прогнозирования свойств химически стойких и радиационно-защитных строительных материалов.

Авторы выражают глубокую благодарность кандидатам технических наук С.А. Болтышеву и Г.А. Филиппову за помощь в проведении некоторых экспериментов.

Работая над решением задачи,
всегда полезно заранее знать ответ.

NN

1. ТРАДИЦИОННЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

1.1. Основные виды и механизмы взаимодействия ионизирующих излучений с веществом

Ионизирующее излучение – это потоки элементарных частиц и электромагнитных квантов, взаимодействие которых с веществом приводит к ионизации его атомов и молекул. Ионизирующими излучениями являются рентгеновские и γ -лучи, потоки электронов, протонов, позитронов, нейтронов, α -частиц. Наиболее опасными и разрушающими являются γ -излучение и потоки нейтронов.

Рентгеновские и γ -лучи – это электромагнитные волны малой длины (от 10^{-10} до 10^{-12} м) и, вследствие этого, обладающие большой проникающей способностью.

Промышленные источники создают излучение с энергиями от 20 кэВ до десятков МэВ. Такое излучение может взаимодействовать с электронами атома, нуклонами ядра, с электрическим и мезонным полями электронов и нуклонов. Эти взаимодействия приводят к ослаблению падающего излучения за счет процессов, важнейшими из которых являются *фотоэффект, эффект Комптона, образование электрон-позитронных пар*. Значительно реже для излучений таких энергий происходят другие взаимодействия – когерентное рассеяние, флуоресценция, фотораспад ядер.

При фотоэффекте фотон передает полностью энергию одному из атомных электронов (рис. 1.1). В результате квант излучения исчезает, а его энергия расходуется на выбивание электрона с орбиты и на сообщение ему кинетической энергии, то есть

$$h\nu = A + \frac{m\vartheta^2}{2},$$

где $h\nu$ – энергия фотона; h – постоянная Планка, $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с; ν – частота колебаний электромагнитной волны; A – работа выхода электрона с орбиты; $\frac{1}{2}m\vartheta^2$ – кинетическая энергия фотоэлектрона.

Фотоэффект проявляется наиболее существенно при энергиях излучения до 0,2 МэВ. Оставшийся в возбужденном состоянии атом переходит в основное состояние, испуская рентгеновские кванты (флуоресценция) или электроны Оже (электроны внутренней конверсии). Фотоэффект происходит в основном на K -оболочке (~80%) и L -оболочке тормозящих атомов (рис. 1.2).

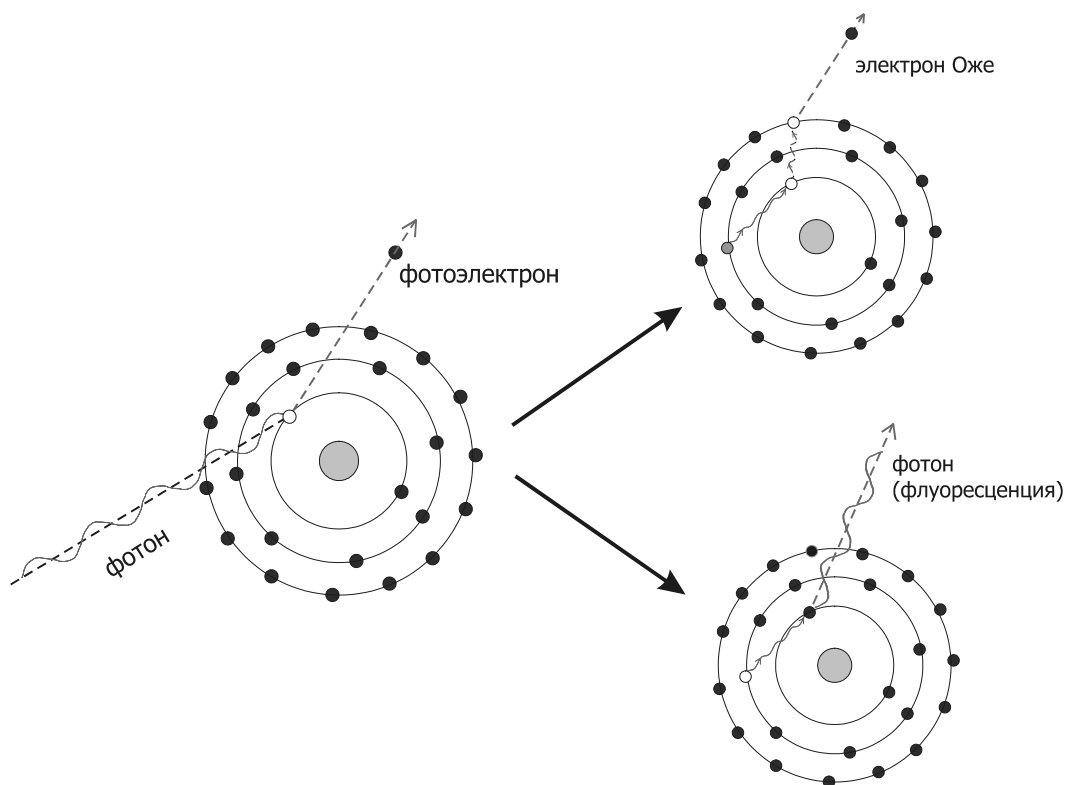


Рис. 1.1. Механизм фотоэффекта

Вероятность взаимодействия γ -кванта с данным химическим элементом определяется микроскопическим сечением фотоэлектрического поглощения σ_{ϕ} :

$$\sigma_{\phi} = c \frac{z^m}{E_{\gamma}^n},$$

где c – скорость света, $c = 3 \cdot 10^8$ м/с; z – порядковый номер элемента; E_{γ} – энергия γ -кванта; n , m – константы, равные $n = 1 \dots 3$, $m = 4 \dots 5$.

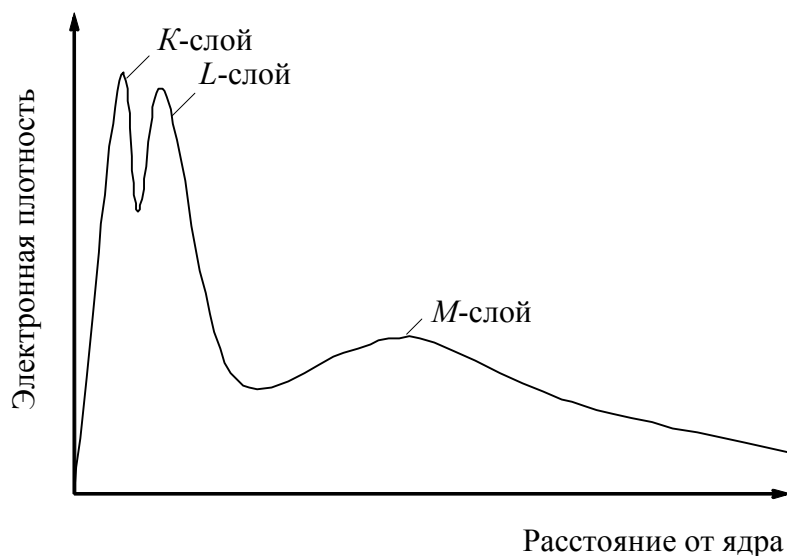


Рис.1.2. Распределение электронной плотности в атоме

Изменение направления движения (отклонение) фотонов атомными электронами без изменения их энергии называется когерентным или томсон-рэлеевским рассеянием. Этот процесс также вносит определенный вклад в сечение взаимодействия излучения с веществом при низких энергиях.

Некогерентное или комптоновское рассеяние является основным в области энергий γ -квантов от 0,1 до 5 МэВ. При этом процессе фотон передает часть энергии электрону, находящемуся на орбите, близкой к ядру (рис. 1.3). Рассеянный фотон отклоняется на угол θ от первоначального направления и имеет меньшую энергию (его длина волны увеличивается), то есть

$$\Delta\lambda = 2 \frac{h}{m_0 c} \sin \frac{\theta}{2},$$

где $\Delta\lambda$ – изменение длины волны рассеянного фотона; m_0 – масса покоя электрона; θ – угол рассеяния фотона.

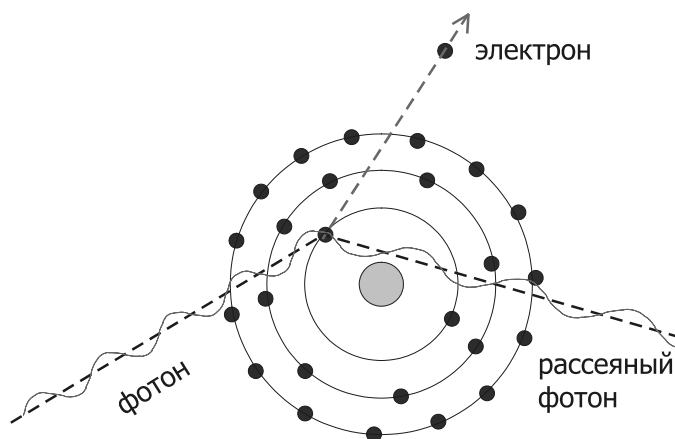


Рис. 1.3. Механизм некогерентного рассеяния (Комптон-эффект)

Максимальная потеря энергии излучения происходит при угле рассеяния 180° . После многократных комптоновских столкновений энергия излучения значительно снижается и возможно его фотоэлектрическое поглощение. Микроскопическое сечение комптон-эффекта σ_k пропорционально порядковому номеру элемента материала защиты:

$$\sigma_k \approx z.$$

Если энергия падающего излучения достаточно велика, то при взаимодействии с материалом защиты возникает эффект образования электрон-позитронных пар (рис. 1.4). Падающий γ -квант проникает глубоко в атом, взаимодействует с полем ядра и превращается в электрон-позитронную пару, которой передается вся энергия кванта. Образование пары происходит только в том случае, если энергия кванта больше суммарной энергии взаимосвязи электрона и позитрона с ядром:

$$E_\gamma > 1,022 \text{ МэВ.}$$

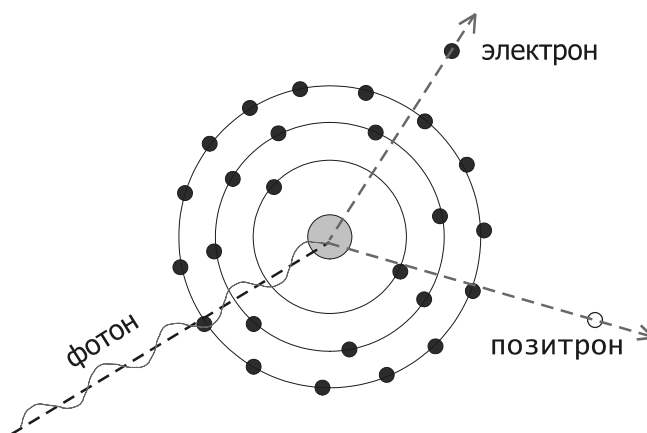


Рис. 1.4. Механизм образования электрон-позитронных пар

Позитрон нестабилен и быстро аннигилирует с образованием двух γ -квантов с энергиями по 0,511 МэВ. Микроскопическое сечение образования пар $\sigma_{\text{п}}$ пропорционально квадрату порядкового номера элемента

$$\sigma_{\text{п}} \approx z^2 E_{\gamma}$$

и монотонно возрастает с $E_{\gamma} = 1,022$ до 50 МэВ для веществ с большим z .

В результате указанных взаимодействий часть поглощенной энергии γ -кванта передается фотонам (рассеянными фотонами, фотонами флуоресценции, аннигиляционными фотонами), а другая часть – частицам. Последняя часть называется *истинным поглощением*. Вследствие этих процессов интенсивность пучка γ -излучения, прошедшего через слой вещества, ослабляется. Полное микроскопическое сечение взаимодействия излучения с веществом равно:

$$\sigma_{\gamma} = \sigma_{\text{ф}} + \sigma_{\text{к}} + \sigma_{\text{п}}.$$

Полное микроскопическое сечение взаимодействия связано с макроскопическим сечением соотношением

$$\mu = \rho_A \sigma_{\gamma},$$

где ρ_A – атомная (ядерная) плотность вещества.

Атомная плотность вещества – это число атомов в единице объема вещества, измеряется в $1/\text{м}^3$. Атомную плотность рассчитывают по формуле

$$\rho_A = \frac{\rho}{A} N_A,$$

где ρ – плотность вещества; A – атомная масса химического элемента; N_A – постоянная Авогадро.

Полное макроскопическое сечение взаимодействия μ называется *линейным коэффициентом ослабления* излучения, который показывает долю фотонов, покидающих поток падающего излучения на единице длины пути в материале защиты, измеряется в см^{-1} . На практике для расчета толщины

конструкции защиты используют также *массовый коэффициент ослабления* $\frac{\mu}{\rho}$, имеющий единицу измерения $\text{см}^2/\text{г}$ или $\text{м}^2/\text{кг}$.

Величина l , обратная μ , называется *длиной свободного пробега* γ -излучения в веществе. Толщина поглотителя, уменьшающая интенсивность пучка вдвое, называется *толщиной половинного поглощения* $l_{\frac{1}{2}}$. Очевидно, что

$$l_{\frac{1}{2}} = \frac{0,693}{\mu}.$$

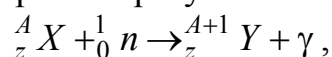
Нейтроны не имеют электрического заряда и взаимодействуют только с ядрами атомов. Характер взаимодействия нейтрона зависит от их энергии (табл. 1.1). Процесс называется *упругим рассеянием*, если нейтроны передают часть энергии ядру атома (ядра отдачи), которые «выскакивают» из электронной оболочки и производят ионизацию вещества.

Т а б л и ц а 1 . 1

Характер взаимодействия нейтронов различных энергий

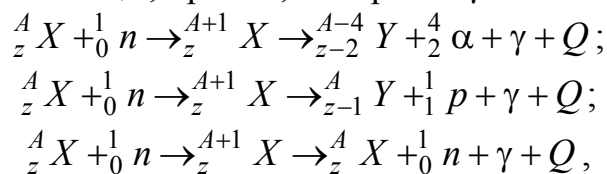
Нейтроны	Энергия, Дж	Вид взаимодействия
Холодные	до $4,15 \cdot 10^{-21}$	Поглощение
Тепловые	$1,6 \cdot (10^{-21} \dots 10^{-20})$	
Надтепловые	$1,6 \cdot (10^{-20} \dots 10^{-17})$	
Медленные	$1,6 \cdot (10^{-17} \dots 10^{-10})$	
Промежуточные	$1,6 \cdot 10^{-16} \dots 8,0 \cdot 10^{-14}$	Упругое рассеяние
Быстрые	$8,0 \cdot 10^{-14} \dots 1,6 \cdot 10^{-12}$	
Очень быстрые	$1,6 \cdot 10^{-12} \dots 8,0 \cdot 10^{-12}$	Неупругое рассеяние
Сверхбыстрые	более $8,0 \cdot 10^{-12}$	

Чем меньше масса ядер вещества, тем большую энергию расходуют нейтроны. Например, при одном акте рассеяния на одном атоме водорода нейтрон при взаимодействии передает 50% энергии, на атоме углерода – 14...17%, а на атоме аргона – 8...9%. Поэтому лучшими замедлителями являются легкие вещества: дейтерий, обычная и тяжелая вода, углерод, парафин, бериллий и другие. В процессе взаимодействия с веществом энергия нейтрона постепенно приближается к энергии теплового движения молекул (0,025 эВ). Такие нейтроны называются тепловыми. Чтобы нейтрон с энергией 1 МэВ стал тепловым, необходимо приблизительно 25 столкновений с ядрами водорода. Тепловой нейтрон будет блуждать в веществе до захвата атомным ядром. Такое взаимодействие называется *радиационным захватом*, в результате которого образуется изотоп и γ -квант по реакции



где 1_0n – нейтрон; X , Y – атомы химических элементов, характеризующихся порядковым номером (зарядом) z и атомной массой A ; γ – фотон (γ -квант).

Ядро может захватить не только тепловой, но и быстрый нейтрон. При этом образуются α -частицы, протон, нейтрон и γ -квант по реакциям:



где ${}^1_1 p$ – протон; ${}^4_2 \alpha$ – α -частица; Q – тепловой эффект.

Взаимодействие нейтрона с ядром может происходить без изменения его атомной массы. При этом энергия нейтрона изменяется. Такой процесс называется *неупругим рассеянием*, и он характерен для средних и тяжелых химических элементов.

Вероятность указанных процессов взаимодействия нейтронов с веществом определяется сечением взаимодействия: для нейтронов различают сечение рассеяния σ_p и сечение поглощения $\sigma_{\text{п}}$. Сечение рассеяния может быть упругим $\sigma_{\text{ур}}$ и неупругим $\sigma_{\text{нр}}$:

$$\sigma_p = \sigma_{\text{ур}} + \sigma_{\text{нр}}.$$

Для нейтронов малых и средних энергий сечение упругого рассеяния велико. При энергии нейтронов 5...10 МэВ сечение неупругого рассеяния тяжелых элементов составляет 50% сечения рассеяния. Чем меньше энергия нейтрона, тем больше микроскопическое сечение взаимодействия (сечение выведения) $\sigma_{\text{в}}$:

$$\sigma_{\text{в}} = \sigma_p + \sigma_{\text{п}}.$$

Микроскопическое сечение выведения состоит из нескольких парциальных сечений взаимодействия:

- $\sigma_{(n,\gamma)}$ – сечение парциального захвата;
- $\sigma_{(n, \text{дел})}$ – сечение деления;
- $\sigma_{(n,\alpha)}$ – сечение реакции ${}^A_z X + {}^1_0 n \rightarrow {}^{A+1}_z X \rightarrow {}^{A-4}_{z-2} Y + {}^4_2 \alpha + \gamma + Q$;
- $\sigma_{(n,p)}$ – сечение реакции ${}^A_z X + {}^1_0 n \rightarrow {}^{A+1}_z X \rightarrow {}^A_{z-1} Y + {}^1_1 p + \gamma + Q$;
- $\sigma_{\text{п}}$ – сечение других реакций, ведущих к поглощению.

Отсюда микроскопическое сечение выведения равно:

$$\sigma_{\text{в}} = \sigma_{(n,\gamma)} + \sigma_{(n, \text{дел})} + \sigma_{(n,\alpha)} + \sigma_{(n,p)} + \sigma_{\text{п}}.$$

Микроскопическое сечение связано с макроскопическим сечением выведения равенствами: для вещества простого химического состава

$$\Sigma_{\text{в}} = \frac{\rho N_A}{A} \sigma_{\text{в}},$$

а для вещества сложного химического состава, состоящего из n химических элементов:

$$\Sigma_{\text{в}} = \rho N_A \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{\text{в},i}}{A_i}.$$

Отсюда становится очевидным, что степень ослабления ионизирующего излучения радиационно-защитным материалом определяется его химическим составом и плотностью. В состав материала должны входить тяжелые и средние химические элементы для эффективного поглощения гамма-излучения, а также легкие элементы для ослабления нейтронных потоков.

1.2. Традиционные радиационно-защитные материалы

При строительстве и эксплуатации объектов атомной промышленности успешно применяются металлические, полимерные и композиционные строительные материалы. Область применения этих материалов определяется их индивидуальными свойствами и условиями эксплуатации.

Наиболее значительное влияние на свойства материалов оказывают температура эксплуатации $T_{\text{эк}}$, продолжительность и интенсивность воздействия ионизирующего излучения, определяющие величину поглощенной материалом дозы радиации $D_{\text{погл}}$. При повышенных $T_{\text{эк}}$ и $D_{\text{погл}}$ применяют металлические материалы, из которых изготавливают ответственные детали, узлы и агрегаты атомных реакторов. Для изготовления биологической защиты, испытывающей менее значительные по интенсивности воздействия радиации, используют композиционные строительные материалы. В технологическом оборудовании и для изготовления защитных покрытий ограждающих конструкций внутренних помещений атомных электростанций, рентгеновских кабинетов, лабораторий дефектоскопии широко используют полимерные материалы.

Опыт изготовления и применения специальных строительных материалов, теоретические положения и экспериментальные работы по взаимодействию ионизирующих излучений с веществом различного строения (органические вещества и кристаллические тела с различным типом связи: металлическая, ван-дер-ваальсовая, ионная и ковалентная), а также основные положения теории композиционных материалов, механизмы взаимодействия агрессивных сред с материалами позволяют на стадии проектирования композита определить рациональные виды компонентов, обеспечивающих получение долговечных строительных материалов, технологию их получения и переработки, а также области рационального наполнения материала. Поэтому изучение таких закономерностей имеет важное научное значение для создания новых эффективных композиционных материалов.

1.2.1. Металлические материалы

Металлические материалы применяют для изготовления конструкций, подвергающихся интенсивному воздействию повышенных радиационных нагрузок и температур. К таким конструкциям относятся: корпуса ядерных энергетических установок, трубопроводы первого контура охлаждения реактора, конструкции тепловыделяющих элементов, чехлы технологических каналов и другие. Кроме неблагоприятного воздействия нейтронов и гамма-излучения на эксплуатационные свойства металлических материалов, специфика работы основных узлов ядерных энергетических установок характеризуется труднодоступностью для обслуживания при их практически неремонтопригодности. Разрушение узлов ядерных энергетических установок может привести к загрязнению радиоактивными продуктами окружающей среды. Как показывает практика, последствия такого загрязнения имеют весьма неблагоприятные (экологический, экономический и социальный) эффекты.

Интенсивное воздействие ионизирующих излучений приводит к активному изменению структуры, фазового состава и свойств металлических материалов [1]. Высокоэнергетические нейтроны, вступая в упругие и неупругие взаимодействия с атомами металла, вызывают в основном два эффекта:

- 1) образование первично-выбитых атомов и каскад-каскадных смещений в кристаллической решетке;
- 2) образование в результате ядерных реакций новых элементов.

Первый эффект возможен, когда неподвижный атом (ион) кристаллической решетки при соударении получит энергию больше пороговой, которая для большинства кристаллов равна 25 эВ. Дальнейшее воздействие выбитого атома на кристаллическую решетку зависит от его кинетической энергии. Естественно, что атом, имеющий большой запас кинетической энергии, при движении по кристаллу в результате атом-атомных соударений вызовет значительное количество смещений и более сложных повреждений. Так, при облучении материала нейтронами деления до интегральной дозы $2 \cdot 10^{23}$ нейтрон/(с·м²) каждый атом кристаллической решетки испытывает более 100 смещений.

Второй эффект начинает проявляться при облучении флюенсом нейтронов $1 \cdot 10^{18}$ нейтрон/см². Наибольшую роль при этом играют ядерные реакции типа (n, λ) , (n, p) и другие, в результате которых образуются газовые примесные атомы, вызывающие не только отрицательное изменение свойств, но и заметно влияющие на формирование радиационных дефектов. При этом особенно неблагоприятное воздействие оказывает примесный гелий.

Характерной особенностью дефектной структуры облученных кристаллов является хаотичность в расположении точечных и объемных барьер-

еров, а также неоднородность создаваемых ими полей напряжений. На начальной стадии облучения наблюдается сильная анизотропия в распределении радиационных дефектов и, следовательно, свойств кристаллов. Дальнейшее облучение приводит к некоторому выравниванию концентрации дефектов по объему кристалла.

Различают простые и сложные радиационные дефекты в кристаллах. Простейшими являются межузельный атом и вакансия, которые образуют устойчивые (долгоживущие) или неустойчивые (короткоживущие) пары Френкеля. Вакансия и межузельный атом обладают относительно высокой подвижностью в широком диапазоне температур. При взаимодействии указанных точечных дефектов наблюдается их взаимная аннигиляция, а при выходе на поверхность кристалла они закрепляются на существующих дефектах (дислокациях, границах зерен, микротрещинах, примесных атомах и т.д.).

В результате слияния точечных дефектов в кристалле могут образовываться их скопления (сложные радиационные дефекты) – кластеры. Простейшим является группа вакансий, которая является центром вакансионной поры. Сферическая пора может захлопываться в плоскости одного из наиболее плотных атомных слоев кристалла, при этом образуя сначала диск, а затем кольцевой дефект – дислокационную петлю вакансионного типа.

Атомы гелия, образующиеся в результате ядерных реакций, также стимулируют процесс образования пор, так как они являются эффективными ловушками вакансий. Вакансионные кластеры, стабилизированные атомами гелия, можно рассматривать как зародыши пор. Однако рост пор часто наблюдается и без имплантации гелия и других газов.

Большое значение имеют такие характеристики дефектов, как пространственное расположение атомов, образующих дефект, энергия его образования или увеличение энергии кристалла, вызванное присутствием дефекта, а также энергия, необходимая для миграции дефекта. Известно, что межузельные атомы имеют большую энергию образования, чем вакансии, но требуют меньше энергии для миграции. Межузельные атомы обычно начинают мигрировать первыми иногда при температуре 10 К, а вакансии мигрируют при более высоких температурах.

В процессе облучения в каждый момент времени образуется практически одинаковое надравновесное количество межузельных атомов и вакансий, из которых рекомбинировать способны только неустойчивые пары Френкеля. Однако в процессе облучения могут возникать и устойчивые пары Френкеля, концентрация которых на два и более порядков меньше неустойчивых. Этого количества разноименных радиационных точечных дефектов при определенных температурно-временных условиях достаточно для значительного увеличения объема твердых тел – *радиационного распухания*.

В зависимости от природы, структурно-фазового состояния материала и условий облучения температурная область проявления радиационного распухания находится в интервале температур $0,2 \dots 0,6 T_{\text{пл}}$ (где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления). При более низких температурах поры не могут расти вследствие малой подвижности вакансий, а при более высоких наблюдается их растворение [1, 2].

Снижение уровня радиационного распухания конструкционных материалов достигается легированием твердых растворов элементами (примесями), вызывающими значительную дилатацию кристаллической решетки. В зависимости от величины и знака соответствия атомных радиусов легирующего элемента и матрицы вокруг примесей образуются сжатые или растянутые области. При этом легирующие элементы с малым радиусом (например, Si, Be, B) преимущественно связываются с межузельными атомами, а атомы с большим радиусом (например, Al, Ti, Mo, W) – с вакансиями. Ослабление распухания в данном случае объясняется торможением перемещений разноименных точечных радиационных дефектов, что способствует увеличению вероятности их рекомбинации. Кроме того, легирование способствует образованию твердого раствора с сильно выраженным инкубационным периодом распада и определенной величиной объемной дилатации на границе раздела «формирующаяся вторичная фаза – матрица». Возникающие при таком распаде сильные поля структурных напряжений способны перераспределять потоки разноименных точечных дефектов, ослаблять или подавлять миграцию межузельных атомов на опасные структурные стоки, что обеспечивает их рекомбинацию с вакансиями в упруго искаженных областях распадающихся твердых растворов.

К наиболее часто применяемым на практике конструкционным материалам относятся аустенитные хромоникелевые твердорастворопрочненные стали типа 18-8, 15-15, X18H9T, 08X18H9T, 08X18H10T, 12X18H12T и другие. Стали и чугуны, вследствие высокого содержания железа, являются эффективными поглотителями быстрых нейтронов. Так, длина релаксации нейтронов с энергией 3 МэВ в этих материалах составляет 6...7 см, а в воде – 8...10 см. Однако при неупругом рассеивании быстрых и большом сечении захвата тепловых нейтронов в этих металлах образуются мощные вторичные источники γ -излучения с энергией 7,6 МэВ, для уменьшения образования которых первые ряды защиты выполняются из бористой стали.

Для изготовления радиационно-защитных экранов применяют также свинец, уран, торий, висмут, вольфрам и другие металлы. Вследствие высокой плотности из свинца, урана и тория изготавливают конструкции, имеющие определенные ограничения по геометрическим размерам и массе: контейнеры для транспортировки радиоактивных материалов, коллиматоры и другие конструкционные элементы. Важным достоинством свинца является также отсутствие высокоэнергетических источников наведенной

радиации, возникающих при облучении. Однако свинцовая защита обладает низкой эффективностью поглощения быстрых нейтронов. Так, длина релаксации быстрых нейтронов с энергией 3 МэВ в свинце составляет 9,4 см. Кроме того, свинец обладает высокой ползучестью при высоких температурах, поэтому свинцовые конструкции фиксируют стальными листами.

Высокоэффективные радиационно-защитные композиции получают при оптимальном сочетании металлов и неметаллических материалов (табл. 1.2).

Т а б л и ц а 1 . 2

Оптимальные комбинации защитных материалов [3]

Комбинация материалов	$v, \%$	Плотность, кг/м ³	$N_n, 10^{-22} \text{ см}^{-3}$	Длина релаксации мощности дозы, см				
				L_b	L_n	L_T	L_γ	L
Fe + полиэтилен (парафин)	66	5500	2,8	6,6	6,6	2,0	6,6	6,6
Co + H ₂ O	60	5700	2,7	6,8	6,8	2,0	5,1	6,8
Pd + H ₂ O	60	7700	2,7	6,9	6,9	2,0	3,7	6,9
Fe + H ₂ O	61	5100	2,6	7,0	7,0	2,0	6,8	7,0
Pb + полиэтилен	21	3100	6,3	8,7	2,9	4,0	8,7	8,7
Тяжелый бетон	100	3800	1,2	9,0	6,0	2,0	9,0	9,0
Pb + H ₂ O	71	8400	1,9	9,6	9,6	4,0	3,4	9,6
Обычный бетон	100	2300	1,2	12,0	6,0	3,0	17,0	17,0
H ₂ O	100	1000	6,7	10,0	2,6	2,8	39,0	39,0

П р и м е ч а н и я : v – объемная доля тяжелой компоненты; L_b, L_n, L_T, L_γ – длина релаксации для быстрых, промежуточных, тепловых нейтронов и γ -излучения, соответственно; L – длина релаксации для смешанного гамма-нейтронного излучения.

Однако такие композиции неудобны в эксплуатации, и поэтому применение получили другие композиционные материалы.

1.2.2. Полимерные материалы

Основной областью применения полимеров в строительстве является изготовление различных композиционных материалов: мастик, полимербетонов, волокнистых материалов, клеев, герметиков и других. Полимеры используются также для упрочнения, повышения непроницаемости и стойкости строительных материалов в различных агрессивных средах. Общая доля полимерных материалов, применяемых в строительстве, невелика по

сравнению с объемами производства строительных материалов на минеральной основе, что объясняется относительно высокой стоимостью полимеров. Однако ряд уникальных свойств, которыми обладают такие материалы, создают предпосылки для проведения исследований, направленных на создание новых композиционных материалов, поиск оптимальных областей их применения и усовершенствование технологии, рецептуры и свойств традиционных строительных материалов.

Среди материалов, широко используемых для работы в условиях воздействия ионизирующих излучений, полимеры относятся к материалам с низкой радиационной стойкостью (табл. 1.3).

Т а б л и ц а 1 . 3

Относительная радиационная стойкость полимерных материалов [4]

Материал	Пороговая доза, МГр		
	I	II	III
1	2	3	4
Полиэтилен	–	0,1	0,9
Полипропилен	–	–	0,1
Сополимер этилена с пропиленом	–	0,1	0,5
Сополимер изобутилена с изопреном	–	0,1	0,8
Полибутадиен	< 0,1	0,2	0,6
Сополимер бутадиена со стиролом	< 0,2	0,2	0,7
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	< 0,1	0,2	0,9
Сополимер бутадиена с винилпиридином	< 0,1	0,2	1,0
Натуральный каучук	< 0,1	0,2	1,0
Полистирол	< 0,4	0,5	8,0
Поли- α -метилстирол	< 0,1	0,2	0,6
Поливиниловый спирт	< 0,1	0,2	0,5
Поливинилформаль	< 0,2	0,3	1,0
Поливинилбутираль	< 0,3	0,4	1,0
Поливинилацетат	< 0,2	0,3	1,2
Полиэтилкрилат	< 0,1	0,2	1,0
Полиметилметакрилат	–	0,1	1,0
Полиформальдегид	–	–	0,1
Полиэтилентерефталат	< 0,5	> 0,5	–
Фенолформальдегидная смола	< 0,2	> 0,2	–
Мочевинформальдегидная смола	< 0,2	0,5	1,0
Анилиноформальдегидная смола	< 0,25	0,25	–
Меламиноформальдегидная смола	< 0,2	0,2	4,0
Казеиноформальдегидная смола	< 0,2	0,2	2,0
Политетрафторэтилен	–	–	0,1
Полихлортрифторэтилен	< 0,1	0,2	0,8
Поливинилхлорид	< 0,2	0,2	2,0

Продолжение табл. 1.3

1	2	3	4
Поливинилденхлорид	< 0,2	0,2	0,8
Полихлоропрен	–	0,1	0,8
Полихлорметилоксициклобутан	–	0,1	0,2
Хлорсульфополиэтилен	< 0,1	0,2	1,0
Поликапроамид	< 0,1	0,2	3,0
Полиуретаны	< 0,1	0,8	2,0
Полиалкиленсульфид	< 0,1	0,2	3,0
Полидиметилсилоксан	–	0,1	0,7
Полиметилфенилсилоксан	–	0,1	0,9
Целлюлоза	–	0,1	0,6
Ацетат целлюлозы	< 0,1	0,2	0,5
Нитрат целлюлозы	–	0,1	0,6
Пропинат целлюлозы	< 0,1	0,2	0,7
Этилцеллюлоза	–	0,1	0,7
Эпоксидные смолы	< 0,1	0,6	2,0
Новолачные эпоксины	< 0,1	1,0	3,0
Поли- <i>N</i> -винилкарбозол	< 0,1	0,7	–
Полисульфон	–	0,1	0,9
Полиимид	>0,5	0,5	–

Примечание. Радиационные повреждения: I – незначительные; II – заметные; III – значительные.

Поэтому на объектах атомной промышленности полимеры используют, в основном, в качестве защитных покрытий ограждающих конструкций и оборудования, изоляционных материалов проводов и кабелей, а также различных уплотнителей.

Радиационная чувствительность полимера во многом зависит от его химического строения. При облучении в полимерах одновременно протекают процессы полимеризации и деструкции. На структурные показатели и механические свойства полимеров эти процессы оказывают доминирующее влияние: облучение приводит как к образованию дополнительных связей, сопровождающихся изменением физического состояния, повышением показателей механических свойств, так и к деструкции полимера, что приводит к выделению различных продуктов, изменению размеров макромолекул и другому.

Существует эмпирическое правило, согласно которому полимеры, имеющие два заместителя у атома углерода ($-\text{CH}_2-\text{CHRR}-$), относятся к деструктирующему типу, а один ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}-$) – к полимеризующемуся. Однако это правило нарушается при радиолитическом разложении полимеров в присутствии кислорода.

Наиболее радиационно-стойкими являются полимерные материалы, содержащие ароматические группы в главной цепи – полиимиды, полиарилэфиркетоны, полиамидазопирролы. Установлено, что радиационная стойкость ароматических полимеров существенно зависит от химического строения ароматического фрагмента. Менее радиационно-стойкими являются полимеры, содержащие связи C–F, C–Si, C–O.

Механические свойства полимерных материалов, находящихся под нагрузкой, характеризуются скоростью ползучести υ и долговечностью τ . При облучении ионизирующими излучениями скорость ползучести полимерных материалов существенно возрастает и, соответственно, уменьшается долговечность:

$$\upsilon = a \cdot \dot{D}^{\Delta} e^{(\alpha\sigma + \beta T)},$$

где a , α и β – коэффициенты, зависящие от природы полимера; Δ – коэффициент, зависящий от температуры; σ – механическое напряжение; T – температура; \dot{D} – мощность дозы.

Кроме химического строения на радиационную стойкость полимеров значительное влияние оказывают мощность дозы, температура и химический состав окружающей среды. В частности, кислород усиливает радиационный эффект, особенно при низких мощностях облучения [4]. Так, степень деградации полимера при одинаковой дозе возрастает по мере снижения мощности дозы, и при значении 0,24 Гр/с она примерно в 10 раз больше, чем при значении 26 Гр/с. Это объясняется увеличением вклада радиационно-окислительной деструкции полимера при более низкой мощности дозы.

Уменьшение долговечности полимерных материалов в радиационных полях объясняется ускорением процесса разрыва химических связей макромолекул, которое подтверждается данными по фотодеструкции.

Введение в полимер различных дисперсных фаз (наполнителей) изменяет радиационную стойкость композиций. Влияние наполнителя зависит от его вида. Например, наполнение резин техническим углеродом приводит к повышению радиационной стойкости, а введение белой сажи (аэросила) – к ее снижению. Защитное действие наполнителей связывают с простым разбавлением полимера либо с их участием в радиационно-химических процессах. Для повышения защитных свойств технический углерод модифицируют хлором, фенолом, антраценом или фенантроном в целях увеличения на его поверхности химических групп, замедляющих процессы радиационной деградации.

Наполнение полимеров волокнистыми наполнителями способствует более значительному повышению радиационной стойкости композитов. Например, модуль упругости композиций на основе эпоксидных или полиимидных смол, армированных стеклянными, углеродными или органическими волокнами, остается без изменения до поглощенных доз, равных

150 МГр. Модуль сдвига и прочность при растяжении начинают снижаться у стеклопластиков при поглощенной дозе 20 МГр, а у углепластиков – при 50...100 МГр. Это объясняется снижением способности матрицы передавать сдвиговые напряжения на границе раздела фаз [7].

Положительные результаты получены также при наполнении эпоксидных (ЭД-16 и ЭД-20), резорцинформальдегидных смол и полистира высокоплотным отходом стекольной промышленности, содержащим до 71% оксида свинца. Так, В.А. Худяковым показано, что воздействие гамма-лучей до поглощенной дозы 4,8 МГр менее опасно для эпоксидных радиационно-защитных материалов по сравнению с дозой 2,5 МГр. Аналогичные результаты получены при исследовании радиационной стойкости композиционных материалов и на основе других полимерных материалов, наполненных высокоплотным отходом.

Введение модифицирующих добавок также оказывает влияние на радиационную стойкость полимерных материалов. Модифицирование полимеров пластификаторами (рубакс, парафин, канифоль и другие) оказывает влияние на скорости сшивания и деструкции, накопление остаточных напряжений, деформацию и другое. Малые добавки КО-916К, КО-919Т, КО-922, ГЖ 136-41 способствуют повышению структурной устойчивости эпоксидных композиционных материалов к воздействию радиации.

Химические соединения, используемые для вулканизации каучуков (сера, меркаптаны, фенолформальдегидные смолы), влияют на радиационную стойкость резин, являясь антирадами, образуют промежуточные продукты неполного превращения, которые могут участвовать в радиационно-химических процессах, а также создавать в резинах поперечные связи.

1.2.3. Строительные материалы на минеральных вяжущих

Наиболее эффективными материалами, свойства которых можно регулировать в широком диапазоне значений, являются композиционные материалы. При строительстве объектов атомной энергетики и промышленности широко применяются мастики, растворы и бетоны. Свойства компонентов материала оказывают значительное влияние как на технологические свойства смеси, так и на эксплуатационные свойства сформированного материала. Поэтому индивидуальные характеристики компонентов должны быть учтены на стадии проектирования материала.

Вяжущие вещества для радиационно-защитных композиционных материалов. Для изготовления бетонов и растворов, применяемых в конструкциях радиационной защиты, используются вяжущие как на минеральной, так и на органической основе. Из органических вяжущих широкое применение получили эпоксидные, фенолформальдегидные, резорцинформальдегидные смолы и другие полимеры, имеющие удовлетворительную радиационную стойкость, а из минеральных вяжущих – порт-

ландцемент и его разновидности, глетглицериновый цемент, а также некоторые виды специальных цементов: борсодержащий, магниальный и другие.

В основном в качестве вяжущего для изготовления защитных бетонов и растворов используют портландцемент, который при радиационных нагрузках до $2 \cdot 10^{25}$ нейтрон/м² является достаточно надежным вяжущим веществом [5]. Другие виды минеральных вяжущих применяют после технико-экономического обоснования.

Для повышения эффективности защиты против нейтронного излучения рекомендуется применять цементы, образующие при твердении гидратные новообразования с большим содержанием химически связанной воды. К таким вяжущим относятся цемент Сорела, расширяющийся сульфатно-шлаковый и глиноземистый цементы, а также сложные цементы, изготовленные с использованием свинца, например, свинцово-бариевый и железо-свинцово-бариевый цементы [6, 7].

Заполнители для защитных бетонов и растворов. Заполнители являются важной частью бетона и обычно занимают до 80% его объема. Они образуют жесткий каркас, который оказывает значительное влияние на процессы структурообразования вяжущего, реологические свойства смеси, физико-механические и другие эксплуатационные свойства бетона.

Выбор заполнителя определяется требованиями, предъявляемыми к защитным свойствам бетона, местными условиями и технико-экономическими показателями.

Для изготовления радиационно-защитных бетонов применяют природные и искусственные материалы: барит (содержание $\text{BaSO}_4 \geq 94\%$, плотность $\rho = 4200 \dots 4500$ кг/м³), магнетит ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\rho = 4650 \dots 4800$ кг/м³), гематит (Fe_2O_3 , $\rho = 5260$ кг/м³), лимонит ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\rho = 4140 \dots 4280$ кг/м³), ильменит (FeTiO_3 , $\rho = 4600 \dots 4800$ кг/м³), частицы чугуна, извлеченные из шлака (диаметром 5–14 мм, $\rho = 7200$ кг/м³), чугунную (диаметром 0,3–8 мм, $\rho = 7600$ кг/м³) или свинцовую дробь (диаметром 0,1–8 мм, $\rho = 11300$ кг/м³), электротермические фосфорные шлаки (отходы, возникающие при получении фосфора, $\rho = 5800 \dots 6200$ кг/м³), ферросилиций (частицы диаметром 0,12 мм, $\rho = 6300$ кг/м³), специальные железистые гранулы ($\rho = 6800 \dots 7500$ кг/м³), железистый песок ($\rho = 7500$ кг/м³) и другие. В качестве борсодержащих заполнителей, применяемых для бетонов, эффективно ослабляющих нейтронное излучение, рекомендуется использовать борокальцит, B_4S , фритт на основе смеси $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$; в качестве заполнителей, содержащих кристаллизационную воду, – лимонит, гидрогенит, серпентинит, брусит [8].

Многие заполнители в условиях нормального твердения являются инертными материалами, то есть при нормальном воздушно-влажном твердении они практически не взаимодействуют с цементом. К таким за-

полнителям относят магнетит, хромит, барит, ставролит, везувиан, авгит [9]. Их влияние проявляется в формировании структуры бетона, обусловленном пустотностью использованной смеси заполнителей разных фракций, а также в изменении характера и прочности контакта поверхности заполнителя с цементным камнем.

К реакционно-способным заполнителям относятся лимонит, боксит, брусит, причем для заполнителей и особенно наполнителей из лимонитовых руд и бокситов характерна достаточно высокая реакционная способность. В результате активного взаимодействия на границе «цементный камень – заполнитель» возникают значительные структурные напряжения, что приводит к снижению прочности сцепления с цементным камнем и повышению дефектности структуры материала. Так, исследование бетонных конструкций, имевших дефекты в виде трещин, каверн и других, позволило установить, что разрушение ряда конструкций, возведенных в разное время в Японии, обусловлено применением реакционно-способного заполнителя. Трещины и другие дефекты в бетоне в рассмотренных случаях были вызваны образованием гелеобразных продуктов, приводящих к значительному увеличению объема твердой фазы в затвердевшем бетоне.

Химически малоактивные заполнители при твердении бетонов не претерпевают изменений, но оказывают значительное влияние на процессы структурообразования цементного камня в контактном слое [10]. Формирование контактных слоев начинается на стадии затворения бетонной смеси. Для плотного примыкания цементного теста к поверхности заполнителя необходимо обеспечить его хорошую смачиваемость водой и водными растворами. Это способствует разрушению и удалению пленок пыли, глины, пузырьков воздуха, адсорбированных поверхностью заполнителя.

Гидрофильность поверхности заполнителя увеличивают, обрабатывая ее растворами некоторых поверхностно-активных веществ, например, ЛСТ или водорастворимых смол [11].

На стадии уплотнения бетонной смеси обеспечивается формирование структуры с заданными показателями, в качестве которых используют толщину прослойки вяжущего вещества между зернами заполнителя, однородность распределения заполнителя по объему бетонной смеси, объем вовлеченного воздуха, коэффициент уплотнения и другие.

По данным С.С. Гордона оптимальная толщина прослоек цементного теста между зернами мелкого заполнителя, обеспечивающая сплошность контакта цементного теста (камня) и заполнителя, составляет 40...100 мкм.

На адгезионную прочность цементного камня значительное влияние оказывают водоцементное отношение, а также размеры и форма заполнителей. Исследование зависимости прочности сцепления цементного камня с поверхностью заполнителя от крупности его зерен показало, что она *уменьшается с увеличением крупности* по линейному закону [12].

Существует несколько мнений относительно максимальной крупности зерен заполнителя. Например, Т. Егер считает, что для тяжелых рудных заполнителей максимальный размер зерен может быть 75–130 мм, а по мнению А.Н. Комаровского наибольший размер крупного заполнителя не должен превышать 80 мм. Однако опыт приготовления и укладки специальных тяжелых бетонов показывает, что использование крупного заполнителя с максимальной крупностью нецелесообразно, так как это может привести к образованию локальных неплотностей и каверн, а также затруднит укладку и уплотнение бетона. Поэтому *целесообразно использовать заполнитель с максимальной крупностью 25–40 мм* [6].

Значительное влияние на свойства бетона оказывает также форма зерен заполнителя. Многие исследователи считают, что наиболее целесообразно применение *заполнителей окатаной формы*. Наличие плоских и удлиненных примесей приводит к снижению плотности и однородности бетона [8, 13].

На стадии схватывания инертная поверхность заполнителя является подложкой, облегчающей образование кристаллических зародышей. В последующем их размеры увеличиваются быстрее, чем у кристаллов в межзерновом пространстве. Это приводит к увеличению плотности контактного слоя цементного камня, но одновременно *увеличивает внутренние напряжения и дефектность кристаллической структуры, так как перекристаллизация новообразований протекает в стесненных условиях* [9].

Кроме крупности, формы и характера поверхности заполнителей значительную роль в формировании структуры и прочностных свойств бетона оказывают также гидрофизические свойства и *активность поверхности заполнителей*. Свежераздробленные заполнители вследствие ионизации поверхности приобретают физико-химическую активность, что способствует увеличению прочности бетона. По данным К.А. Адамчика прочность бетона на свежераздробленных заполнителях на 20...50% выше, чем у бетонов на заполнителях, находившихся некоторое время на воздухе.

Исследование действия нейтронного излучения на различные виды заполнителей показывает, что поток нейтронов может вызывать в облучаемом материале образование дефектов кристаллической решетки, частичный или полный полиморфный переход, аморфизацию кристаллических веществ. Эти структурные изменения могут проявляться в неизотропной линейной деформации образцов (до 6...7%), увеличении объема (до 18%) и уменьшении плотности (до 15%) [14]. Облучение заполнителей потоком нейтронов плотностью до 10^{23} нейтрон/м² не приводит к заметным изменениям их свойств. При плотности потока больше 10^{23} нейтрон/м² начинаются деформационные изменения, которые при плотности 10^{24} ... 10^{25} нейтрон/м² достигают максимального значения и стабилизируются. Наибольшие объемные деформации (до 22%) при облучении потоком нейтронов из силикатных пород испытывают заполнители, состоящие в основном

из кварца и полевого шпата (кислого или нейтрального); меньшие деформации ($\leq 13\%$) – из пород, содержащих одновременно полевой шпат, амфиболы и пироксены, и минимальные деформации ($\leq 9\%$) – из пород на основе пироксенов и оливинов. Карбонатные породы менее чувствительны, чем силикатные: объемные деформации доломита под действием потока нейтронов $5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-2}$ составляют до 3%, а известняка – до 1%. С ростом флюенса нейтронов степень радиационного изменения свойств пород увеличивается и стремится к насыщению или завершается саморазрушением.

С увеличением температуры облучения степень радиационного изменения свойств уменьшается вследствие преимущественного отжима дефектов в минералах при облучении. Наиболее значительно влияние температуры проявляется у силикатных пород (магматических и осадочных); увеличение температуры облучения с 40 до 100, 200 и 270°C эквивалентно уменьшению флюенса нейтронов, соответственно, в 3...5, 5...8, 10...20 раз. Влияние температуры на радиационное изменение карбонатных пород и руд в диапазоне 40...270°C мало заметно, что позволяет рекомендовать их для изготовления радиационно-стойкого бетона защиты реакторов АЭС.

Для повышения радиационной стойкости целесообразно применение литых бетонов и растворов с большой подвижностью и повышенным расходом цемента, так как с увеличением объема цементного камня в растворе и бетоне при облучении в них преобладают положительные структурные изменения, что повышает прочность и модуль деформаций после облучения; повышению радиационной стойкости бетонов и растворов на радиационно-чувствительных заполнителях способствует снижение их крупности [14].

Применение особо тяжелого бетона на эффективных заполнителях позволяет на 30% уменьшить толщину защитных конструкций по сравнению с вариантом из обычного бетона [6].

Модифицирующие добавки. Для улучшения защитных свойств бетонов и растворов рекомендуется вводить в их состав модификаторы: соли стеариновой и других жирных кислот в количестве 2,5...3,5% (в частности, соли свинца, висмута, вольфрама, циркония, железа, олова, кадмия, лития, бария).

Значительно улучшает защитные свойства бетона наличие бария в составе портландцемента [8]. Так, слой обычного цементного камня толщиной в 10 мм снижает интенсивность потока гамма-квантов в 1,52 раза, цементного камня с 30% BaO – в 2 раза, а такой же слой свинца – в 2,65 раза [15].

Для повышения вероятности захвата медленных и тепловых нейтронов без образования жестких гамма-лучей в бетон добавляют соединения бора, например, колеманит, датолит, борокальцит [7].

Для улучшения удобоукладываемости особо тяжелых бетонных и растворов смесей можно применять те же пластифицирующие добавки, что и для обычных бетонов [8]. Кроме того, для улучшения пластических свойств бетонных смесей рекомендуется увеличивать содержание мелкодисперсной составляющей путем добавления золы-уноса. Эта добавка не оказывает отрицательного влияния на прочность и долговечность бетона.

Технологии изготовления особо тяжелых бетонов. Для приготовления особо тяжелой бетонной смеси можно использовать обычное оборудование. Но при этом необходимо учитывать более сильное механическое воздействие на лопасти и корпус бетономешалок тяжелых заполнителей бетона, имеющих обычно более острые грани, чем у традиционных заполнителей. Для этого объем загрузки бетономешалки сокращают. Так, при сооружении бетонной защиты реактора атомной электростанции Академии наук СССР со средней плотностью специального тяжелого бетона 4300 кг/м^3 объем замеса принимался равным 66% от объема замеса обычного бетона [13].

Время перемешивания особо тяжелой бетонной смеси необходимо увеличивать. В соответствии с «Инструкцией по проектированию составов и приготовлению бетонов на специальных тяжелых заполнителях» продолжительность перемешивания принимается равной 2 минуты. Однако, как показала практика строительства российских и зарубежных атомных электростанций, время перемешивания смеси может существенно различаться в зависимости от вида заполнителя: для бетонной смеси на гематитовой криворожской руде – 1,5 минуты, металлическом скрапе и обычном песке – 1 минута, на лимонитовой руде – 3,3 минуты.

При транспортировке особо тяжелой бетонной смеси необходимо принимать меры, предотвращающие ее переуплотнение. При необходимости доставки бетонной смеси автотранспортом следует применять автобетономешалки, в которых смесь дополнительно перемешивается. Транспортировка особо тяжелых бетонных смесей по трубам с помощью бетононасосов вполне допустима, однако при этом следует избегать жестких рукавов и труб большой длины.

Бетоны на металлическом скрапе, обладающие повышенной способностью к расслоению при транспортировке, целесообразно готовить в непосредственной близости от места укладки.

Укладка особо тяжелых смесей должна производиться горизонтальными слоями с обязательным тщательным и равномерным по глубине и площади слоя уплотнением вибраторами. Толщина бетонируемого слоя не должна превышать 30 см.

Для предотвращения расслоения бетонных смесей на металлических заполнителях ряд зарубежных исследователей (Р. Стеферсо, И. Генри, Т.

Егер, Р. Галлахер и А. Китцес) считают целесообразным применение раздельного бетонирования, которое можно проводить *двумя способами*:

1. Метод предварительной укладки (метод «припэкт»), при котором крупный заполнитель с диаметром зерен более 12 мм укладывается слоями толщиной 10...15 см и уплотняется вибраторами или пневмотрамбовками с доведением пустотности до 40...45%. Затем слой крупного заполнителя пропитывается нагнетаемым снизу жидким цементным раствором, зерна мелкого заполнителя в котором имеют величину менее 1,2 мм.

Изделия, приготовленные по данному методу, имеют небольшую усадку, так как крупные зерна заполнителя непосредственно соприкасаются друг с другом и образуют устойчивый остов.

2. Метод втапливания крупного заполнителя в опалубку с предварительно залитым в нее раствором (пудлинговый метод).

Применение этого метода ограничивается случаями, когда имеется открытая опалубка, относительно свободная от встроенного оборудования, поскольку в других случаях возникают трудности, связанные с перемещением крупного заполнителя. В процессе бетонирования необходим тщательный контроль консистенции раствора для достижения однородности всех слоев.

Анализ способов укладки особо тяжелых бетонных смесей, применяемых для заливки центральной части верхней пробки защитного устройства реактора IRR-2 Японского научно-исследовательского института атомной энергии, показал, что при оптимальном размере стальной дроби (диаметром $d=7,8$ мм), применяемой в качестве крупного заполнителя, наилучшим является первый способ.

Однако практика укладки специального тяжелого бетона в нашей стране и за рубежом приводит к выводу об осторожности и нецелесообразности широкого применения раздельной укладки при изготовлении защиты, требующей особой плотности и однородности материала, так как при этих способах нельзя гарантировать безусловную равномерность распределения заполнителей по всему объему защиты. Особенно при втором способе укладки вследствие неравномерного распределения крупного заполнителя возможно появление отдельных раковин и каверн [8].

Японскими исследователями предложены совершенные и надежные способы изготовления бетонных изделий высокой плотности: по одному из них вначале в форму укладывают заполнитель, герметизируют форму и создают в ней разрежение, после чего вводят в форму раствор на основе цемента или другого гидравлического вяжущего. По мере заполнения формы в ней продолжают снижать давление. Оптимальная величина разрежения в форме составляет 0,01...0,03 МПа. Другой способ заключается в том, что в форму предварительно укладывают заполнитель, а затем через спиральное трубчатое приспособление, установленное в центре формы, под давлением нагнетают жесткий раствор, одновременно осуществляя

вибрацию, благодаря чему раствор хорошо заполняет пустоты между зернами заполнителя.

Свойства особо тяжелых бетонов и растворов. Доминирующее влияние на свойства особо тяжелых растворов и бетонов оказывает вид и содержание вяжущего вещества и крупного заполнителя. Как правило, бетоны получают названия в зависимости от горной породы крупного заполнителя.

Базальтовые бетоны со средней плотностью 2410...2620 кг/м³ характеризуются большой однородностью плотности и химического состава. Базальты отличаются от обычных заполнителей наличием значительного количества элементов с большим атомным номером (Fe, Ca, Ti, Mn, K), которые хорошо ослабляют нейтроны [6, 8]. Бетоны на базальтовых заполнителях вследствие слабо кристаллизованной структуры являются стойкими к воздействию повышенных и высоких температур. Кроме того, температурное расширение базальтового заполнителя близко к аналогичному показателю цементного камня, что также обеспечивает высокую термическую стойкость указанных бетонов. Зерна дробленого базальта имеют угловатую форму. Это ухудшает удобообрабатываемость и способность бетонных смесей к уплотнению, что часто вызывает необходимость повышения величины В/Ц.

Базальтовые бетоны на портландцементе имеют высокие показатели прочности (65...77 МПа), модуля упругости, износостойкости, морозостойкости и низкое водопоглощение.

Лимонитовые бетоны вследствие невысокой средней плотности лимонита имеют среднюю плотность 2500...2900 кг/м³. Однако концентрация химически связанной воды в таких бетонах значительно больше (до 11% по массе). Допускаемая температура эксплуатации без потери химически связанной воды – 160°С [8]. По данным И.А. Аршинова, при нагреве до 300°С из лимонитового заполнителя удаляется до 50% химически связанной воды, при 500°С – около 70%, а при температуре более 800°С вода испаряется полностью.

Повышенное содержание воды в лимонитовых бетонах способствует повышению защитных свойств по отношению к нейтронному излучению (толщина футеровки ядерных реакторов по сравнению с обычным бетоном уменьшается на 17...21%).

Лимонитовый бетон имеет относительно небольшую прочность на сжатие – 14...17 МПа, коэффициент теплопередачи – 0,99...1,63 Вт/(м²·К), температурный коэффициент линейного расширения – $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Вследствие слоистой структуры заполнителя лимонитовый бетон имеет большую усадку – 0,6...1,2 мм/м. Однако введение стальных заполнителей позволяет снизить величину усадки (до 0,4 мм/м), повысить зна-

чения средней плотности (до 3500...4000 кг/м³) и прочности (до 35...40 МПа) [13].

Серпентинитовый бетон по сравнению с композитами на лимоните содержит большее количество химически связанной воды. При температуре 20°C содержание химически связанной воды в указанном бетоне составляет 10...15%, а при 400°C – 10%. При более высоких температурах (400...500°C) серпентинитовый бетон сохраняет достаточное количество воды, что предотвращает накопление в защите промежуточных нейтронов и делает защиту эффективной для нейтронов всех энергий [8].

Средняя плотность серпентинитового бетона 2300...2600 кг/м³, модуль упругости при 20°C – 18200 МПа, при 500°C – 4420 МПа. При нагреве до 650°C серпентинитовый бетон равномерно расширяется, а при дальнейшем увеличении температуры начинается быстрая усадка, вызванная перекристаллизацией кристаллов серпентинита [16].

Применение смесей серпентинита с баритом, магнетитом, стальным и чугунным ломом позволяет повысить среднюю плотность бетона до 4600...4800 кг/м³ и коэффициент теплопроводности с 1,26 до 2,67 Вт/(м·К).

Хромитовый бетон применяют для изготовления защитных конструкций, испытывающих в процессе эксплуатации воздействия повышенных радиационных нагрузок и температур. Хромитовый бетон на портландцементе выдерживает без существенных изменений геометрических размеров и свойств интегральный поток нейтронов $2,7 \cdot 10^{25}$ нейтрон/м² при температуре 200...350°C. Наибольшая крупность хромитового заполнителя должна быть не более 20 мм, так как при этом уменьшается различие абсолютных температурных деформаций вяжущего материала и заполнителя.

Магнетитовый бетон по свойствам аналогичен хромитовому бетону: средняя плотность 4000...4500 кг/м³, прочность при сжатии 50...70 МПа, модуль упругости при температуре $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$ составляет $900 \cdot R_6 < E < 1200 \cdot R_6$, коэффициент Пуассона 0,2...0,23.

Магнетитовые бетоны характеризуются высокой теплопроводностью: коэффициент теплопередачи составляет 2,675...3,256 Вт/(м²·К), температурный коэффициент линейного расширения магнетитового бетона $(9...15) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [13].

Гематитовый бетон имеет аналогичные магнетитовому бетону физико-механические характеристики (средняя плотность 3800 кг/м³). Особенностью гематитовой руды является повышенная жесткость и твердость. Это создает трудности при подготовке заполнителя. Вследствие преобладания частиц гематита лещадной формы с острыми гранями необходимо увеличивать расход воды для обеспечения требуемой удобоукладываемости смеси. Тепловой коэффициент линейного расширения гематитового бетона $5,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Гематитовые бетоны вследствие сильной кристаллизо-

ванности заполнителя менее стойки к воздействию температуры, чем магнетитовые [17].

Предельная температура эксплуатации гематитового бетона – до 800°C. При радиационной нагрузке до $7 \cdot 10^{24}$ нейтрон/м² линейное расширение бетона равно 1...2%. Такой бетон в 2 раза дешевле хромитового.

Однако в гематитовых и магнетитовых бетонах вследствие высокого содержания железа при поглощении нейтронов возникает вторичное высокоэнергетичное гамма-излучение (до 7,7 МэВ), что требует увеличения толщины защиты на 18...20% по сравнению с защитой из материала с такой же плотностью, но без железа [18].

Пиритовый бетон имеет среднюю плотность 4000 кг/м³. Напряжения, возникающие вследствие усадки и ползучести в бетоне на основе пирита, значительно меньше, чем в обычном бетоне, что объясняется высоким модулем упругости и низкой пористостью этого заполнителя.

Баритовый бетон широко применяется в качестве защиты от излучений в рентгеновских лабораториях, научных, промышленных и медицинских учреждениях, заменяя дорогой и дефицитный свинец. Средняя плотность баритовых бетонов – 2700...3800 кг/м³, прочность при сжатии – 16...30 МПа; прочность при растяжении – 8...10% прочности при сжатии, коэффициент теплопередачи – 1,28...1,98 Вт/(м²·К), температурный коэффициент линейного расширения в интервале температур 20...900°C – $(20...30) \cdot 10^{-6}$ К⁻¹ [8]. Кроме того, баритовые бетоны имеют большую усадку и низкую стойкость к циклическим температурным воздействиям, что обусловлено крупнокристаллической структурой BaSO₄, а также высокими и неравномерными температурными деформациями по кристаллическим осям: $dx = 19 \cdot 10^{-6}$, $dy = 22 \cdot 10^{-6}$, $dz = 35 \cdot 10^{-6}$ К⁻¹. Это приводит к быстрому «расшатыванию» структуры заполнителя и, соответственно, бетона. Учитывая это обстоятельство, баритовые бетоны рекомендуется применять в конструкциях, которые не подвергаются воздействию температур выше 80°C и испытывают попеременное воздействие отрицательных температур.

Наличие в баритовых рудах различных водорастворимых солей ограничивает применение баритовых бетонов на портландцементе в строительстве сооружений, подвергающихся воздействию грунтовых вод.

Вследствие большой атомной массы элемент Ва, составляющий 59% барита, особенно хорошо ослабляет излучения низких энергий до 0,5 МэВ. Макроскопическое сечение поглощения гамма-излучения с энергией 5 МэВ для баритового бетона равно 0,101 см⁻¹.

В отличие от бетонов на железорудных заполнителях в баритовых бетонах не наблюдается возникновение высоких вторичных гамма-излучений. Достаточно высокое макроскопическое сечение выведения быстрых нейтронов бария 0,105 см⁻¹ обеспечивает большую эффективность баритового бетона для защиты от нейтронного потока [19].

Для регулирования свойств баритовых бетонов применяют различные минеральные добавки, увеличивающие среднюю плотность (железная руда, сталь) и содержание химически связанной воды (лимонитовая руда). Добавление лимонита обеспечивает повышение содержания воды в бетоне до 23%, но средняя плотность бетона уменьшается с 3440 до 3240 кг/м³.

Для транспортировки радиоактивных отходов рекомендуется применять стальные сосуды с двойными стенками, пространство между которыми заполняется бетонной смесью из портландцемента и тяжелых заполнителей, в качестве которых используются дробленые барит и гематит. Непосредственно после схватывания емкость закрывается для предотвращения испарения воды. Средняя плотность бетона >3500 кг/м³, прочность при сжатии через 28 сут твердения – 40...60 МПа, содержание воздушных микропор – 4...7%.

Строительные растворы и бетоны на высокоплотном стеклозаполнителе. Радиационно-защитные растворы на основе высокоглиноземистого цемента рекомендуется использовать для проведения срочных ремонтно-восстановительных работ на объектах атомной энергетики и изготовления различных строительных деталей и изделий [20]. Растворы имеют среднюю плотность 4000...4150 кг/м³, предел прочности при сжатии (через 3 сут) – 40...54 МПа, предел прочности при изгибе (через 3 сут) – 5,7...7,7 МПа, общую пористость – 3,8...6,8%, водопоглощение – 1,3...2,3%, усадку – 0,036...0,096%, температурный коэффициент линейного расширения (в интервале 20...120°C) – $(7,1...7,3) \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, коэффициент линейного ослабления при энергии фотонов 1,25 МэВ – 0,22...0,23 см⁻¹, коэффициент радиационной стойкости (при поглощенной дозе 1,5 МГр) – 0,96.

Из особо тяжелого бетона на стеклозаполнителе рекомендуется изготавливать ограждающие конструкции хранилищ радиоактивных отходов [21]. Такие бетоны имеют среднюю плотность 3800...4200 кг/м³, предел прочности при сжатии – 20...100 МПа, предел прочности при изгибе – 8...10 МПа, водопоглощение – 1,0...1,4%, усадку – 0,1...0,3 мм/м, коэффициент линейного ослабления при энергии фотонов 0,66...1,5 МэВ – 0,27...0,35 см⁻¹, коэффициент радиационной стойкости (при поглощенной дозе 2,5...3,0 МГр) – 0,9.

Радиационно-защитные материалы на глетглицериновом цементе. Глетглицериновый цемент получают путем совмещения оксида свинца (свинцовый глет) и раствора глицерина. При оптимальном соотношении компонентов (технический глицерин – 14,6, оксид свинца – 83,4, вода – 2,0%) цементный камень имеет среднюю плотность 4570 кг/м³, предел прочности при сжатии – 23 МПа и водопоглощение за 24 часа – 0,96%. Использование высокоплотных заполнителей и дисперсно-армирующей добавки позволяет повысить среднюю плотность (до 5050...9580 кг/м³) и

предел прочности при сжатии (до 28...35 МПа) материала [22]. Композиции на глетглицериновом цементе рекомендуется применять для изготовления штучных радиационно-защитных строительных изделий.

Бетоны на металлических заполнителях. Такие бетоны изготавливают на искусственных заполнителях – специально приготовленных металлических обрезках, шариках, роликах, цилиндрах и других. Металлические заполнители изготавливают из углеродистой стали, чугуна, свинца и различных отходов металлургической промышленности: дробленого шлака из мартеновских печей, крицы, пыли, получаемой из обеспыливающего оборудования, используемого на металлообрабатывающих предприятиях. Так, для изготовления радиационно-защитных строительных растворов на портландцементе со средней плотностью $>3150 \text{ кг/м}^3$ предлагается в качестве наполнителя использовать тяжелую пыль, образующуюся при выплавке стали.

Высокими радиационно-защитными свойствами обладают бетоны на свинцовом заполнителе. Так, для изготовления биологической защиты и ограждающих конструкций АЭС предлагается использовать особо тяжелый бетон на основе алюминатного цемента и свинца. Средняя плотность такого бетона – 8500 кг/м^3 , предел прочности при сжатии – 30 МПа, при растяжении – 6 МПа. В качестве добавок в такой бетон рекомендуются лимонит, серпентин, турмалин и другие [8].

Бетоны на чугунном ломе, свинцовой дроби, металлическом скрапе в виде обрезков, отходов от штамповки металла, на отходах от производства феррофосфора, феррокремния со средней плотностью $3600...6800 \text{ кг/м}^3$ имеют несколько худшие механические свойства, чем обычные бетоны: модуль упругости $(1...2,3) \cdot 10^4 \text{ МПа}$, прочность – 6...11,5 МПа, усадка через 6 мес – 0,45 мм/м, полная усадка – 0,75 мм/м, температурный коэффициент линейного расширения – $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Это объясняется сложностью обеспечения однородности распределения компонентов по объему бетона. Кроме того, трудно осуществить качественный контакт заполнителя с цементным камнем [17].

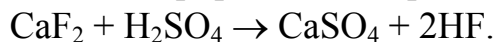
Недостатком особо тяжелых бетонов на железном ломе является также активация железных включений под действием нейтронного потока и выделение жестких вторичных излучений.

1.3. Материалы, стойкие в растворах фтористоводородной кислоты

На многих объектах химической, металлургической и стекольной отраслей промышленности используются растворы фтористоводородной (плавиковой) кислоты и ее смеси с различными кислотами. Многочисленными исследованиями и натурными обследованиями состояния ограждающих конструкций установлено негативное воздействие плавиковой ки-

слоты на различные материалы. Наиболее стойкие материалы получают на основе полимеров. Однако такие материалы имеют высокую стоимость, их использование требует специальных технологий монтажа и др.

Плави́ковая (или фтористоводородная) кислота представляет собой раствор фтороводорода в воде. Фтороводород обычно получают из плави́кового шпата действием концентрированной серной кислоты:



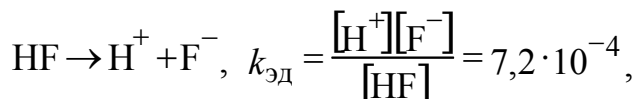
Мономерные молекулы HF существуют в газообразном фтороводороде только при высоких температурах, а в обычных условиях даже газообразный фтороводород представляет собой полимерные молекулы, образованные за счет водородных связей.

Фтороводород неограниченно растворяется в воде. В отличие от других галогеноводородных кислот плави́ковая является относительно слабой кислотой (табл. 1.4).

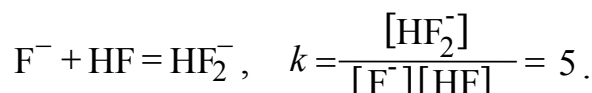
Т а б л и ц а 1 . 4

Концентрация раствора	Степень диссоциации, %			
	Вид кислоты			
	HF	HCl	HBr	HJ
0,1Н	8	92,6	93,5	95

Кроме обычной электролитической диссоциации, протекающей по уравнению:



для растворов плави́ковой кислоты характерно равновесие:



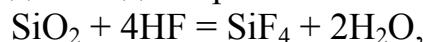
Значение константы k показывает, что в мало разбавленных растворах HF содержится больше ионов $[\text{HF}_2^-]$, чем простых ионов F^- . Так, для растворов HF с концентрациями 0,1н и 1н приближенно имеем [23]:

Концентрация раствора	[HF]	[H ⁺]	[F ⁻]	[HF ₂] ⁻
0,1	88%	9%	6%	3%
1,0	89%	6%	1%	5%

Следовательно, в 1н растворе плави́ковой кислоты находятся около 5% ионов в форме $[\text{HF}_2^-]$ и около 1% ионов в форме F^- . Поскольку часть молекул HF связывается в комплексные ионы $[\text{HF}_2^-]$, относительное со-

держание ионов H^+ незначительно, и поэтому раствор HF является слабой кислотой.

Характерной особенностью плавиковой кислоты является ее способность взаимодействовать с диоксидом кремния:



поэтому ее нельзя хранить в стеклянной посуде. Для этой цели обычно применяют сосуды из полиэтилена, каучука, свинца или эбонита.

Плавиковая кислота токсична, при попадании на кожу вызывает плохо заживающие, болезненные язвы.

Большинство солей плавиковой кислоты (фториды) малорастворимы в воде. Хорошо растворяются фториды щелочных металлов, а также фториды серебра, ртути, олова и свинца. Все соли плавиковой кислоты ядовиты.

Плавиковая кислота применяется для травления стекла, удаления песка с металлического литья, получения фторидов при анализе минералов и т.д. Фторид водорода используется также и в органическом синтезе.

В сухом фтористом водороде при комнатной температуре большинство металлов обладают высокой стойкостью. Железо, медь, никель, магний и их сплавы подвергаются незначительной коррозии при температурах до $250^\circ C$ и даже при $400^\circ C$ [24].

Плавиковая кислота в отличие от сухого фтористого водорода взаимодействует с большинством металлов. При взаимодействии металла с фтористым водородом и плавиковой кислотой образуется соответствующий фторид и выделяется водород.

Стойкость металла в растворах HF зависит от физико-химических свойств фторидной пленки, образующейся на металле: чем она плотнее и менее растворима, тем более устойчив металл по отношению к фтористому водороду.

Стойкость углеродистой стали в плавиковой кислоте в значительной степени зависит от ее концентрации: в кислоте концентрации менее 65% углеродистая сталь нестойка; при концентрации выше 75% углеродистая сталь устойчива даже при температуре $50...60^\circ C$ (табл. 1.5). Чугун менее устойчив, чем углеродистая сталь, поэтому из него редко изготавливают аппаратуру, предназначенную для работы в растворах HF.

Т а б л и ц а 1 . 5

Скорость коррозии металлов в растворах HF [25]

Материал	HF, %	Температура эксплуатации, $^\circ C$	Скорость коррозии h_k , мм/год
1	2	3	4
Железо	97...99,5	15	0,08
Сталь углеродистая	48	20	13
	70	20	5,8

Продолжение табл. 1.5

1	2	3	4
Сталь хромоникелевая	40	20	> 10
Чугун	10	10...20	5,5
	60	15...25	5,5
Медь	40...60	20	0,08
	38	110	1,2
	70	20	0,89
Бронза	18	20	0,07
	40	20	1,3
Монель-металл	40	20	0,05
Никель	48	20	0,23
Свинец	25	80	0,22
	40...60	20	0,08
Алюминий	любая	20	> 10
	безводный	500	4,8
Магний	18	90	0
Титан	1	20	1,3
Гафний	3	20	нестоек
Палладий	40	20	нестоек
Платина	40	18...22	незначительная коррозия
Молибден	3	20	Стойкий
Серебро	38	110	0,1
	98	38	0,05
Тантал	3	20	нестоек
	3	75	нестоек
Цирконий	3	20	нестоек
	3	75	нестоек
Золото	40	20	стойкое
Вольфрам	любая	20	< 0,1

При повышенных температурах скорость коррозии углеродистой стали в HF увеличивается, но находится в умеренных пределах; в этих условиях сталь может быть использована для кратковременной эксплуатации (продолжительностью до нескольких месяцев).

Невысокая скорость коррозии углеродистой стали в концентрированной HF при температуре до 20°C позволяет конструировать из нее емкости-хранилища и цистерны для транспортировки растворов плавиковой кислоты.

Хромоникелевые стали корродируют в водных растворах HF с большей скоростью, чем углеродистые стали. Кроме того, такие стали склонны к коррозии под напряжением, поэтому аппаратура для фтористого водорода изготавливается из них реже, чем из углеродистых сталей. Добавка молибдена увеличивает стойкость нержавеющей сталей в водных растворах фтористого водорода [24].

Никель и многие сплавы на его основе отличаются высокой коррозионной стойкостью во фтористом водороде и в растворах плавиковой кислоты. Из этих материалов изготавливают ответственные детали оборудования, предназначенного для эксплуатации в агрессивных средах. При температурах до 400°C фтористый водород вызывает весьма незначительную коррозию никеля, и даже в плавиковой кислоте его коррозия невелика. Присутствие кислорода усиливает коррозию медноникелевых сплавов. Верхним температурным пределом применения никеля и его сплавов с медью во фтористом водороде является 600°C.

Скорость коррозии меди в сопоставимых условиях незначительно превышает скорость коррозии никеля. Поэтому ее также можно применять при работе с HF. Из меди делают дистилляционные колонны, трубопроводы для концентрированной плавиковой кислоты и фтористого водорода.

Свинец довольно стоек по отношению к разбавленной плавиковой кислоте. Растворы HF с концентрацией 40% иногда хранят в освинцованных сосудах. Свинец стоек и в 20%-ной кислоте при температуре кипения. При температурах выше 65°C свинец взаимодействует с высококонцентрированной плавиковой кислотой с образованием слоистого осадка фторида свинца. Свинец, а также олово и свинцовооловянные припои неустойчивы в безводном фтористом водороде.

Алюминий является нестойким материалом по отношению к растворам плавиковой кислоты. Взаимодействие алюминия с HF протекает с образованием легкорастворимого фтористого алюминия и выделением водорода. Скорость коррозии линейно возрастает с увеличением концентрации HF до 20%. В безводном фтористом водороде алюминий устойчив. Даже при температуре 500°C скорость коррозии его значительно меньше, чем сталей и многих других металлов. Однако присутствие небольшого количества воды приводит к значительному увеличению коррозии алюминия в HF.

Алюминиевая бронза достаточно устойчива в HF, и из нее часто изготавливают детали арматуры контрольно-измерительных приборов и т.п. Однако следует отметить, что такая бронза иногда подвергается селективной коррозии – «обезалюминиванию».

В растворах плавиковой кислоты и во фтористом водороде на деталях из магния образуется плотная плохорастворимая пленка фторида магния, обладающая защитными свойствами. Золото, платина, палладий, серебро, молибден устойчивы по отношению к плавиковой кислоте.

Оптимальным конструкционным материалом для растворов фтористоводородной кислоты в настоящее время принято считать монель-металл, хотя в горячих растворах скорость его коррозии относительно высока. Скорость коррозии монель-металла над ватерлинией выше, чем в объеме раствора HF. Высокая агрессивность фтористоводородной кислоты по отношению к монель-металлу обусловлена присутствием в ней различных окислителей даже в малых количествах. Усиление коррозии монель-металла по ватерлинии и над ней обусловлено, главным образом, облегчением доступа кислорода воздуха к поверхности металла.

Такие металлы, как титан, цирконий, тантал и гафний, нестойки в плавиковой кислоте. Так, титан очень быстро корродирует в растворах HF. Причем скорость коррозии линейно возрастает при увеличении концентрации кислоты [26].

Так как большинство металлов неустойчиво в растворах плавиковой кислоты, то в промышленности широко используются неметаллические материалы (табл. 1.6). Например, на заводах, производящих 30...40%-ную плавиковую кислоту, широко используются неметаллические материалы (полиэтилен, винипласт, резина, полиизобутилен, политетрафторэтилен и др.).

Для защиты резервуаров и другой аппаратуры от коррозии в плавиковой кислоте часто используют угольные и графитированные материалы. Среди них следует отметить графит и материалы на его основе. Некоторые сорта угля, пропитанные фенолоформальдегидными смолами, также пригодны для эксплуатации в плавиковой кислоте [27]. Импрегнированный графит стоек в 48%-ном растворе HF до температуры кипения и в 60%-ном растворе кислоты до 80°C. При более высокой концентрации этот материал применять не рекомендуется. В отечественной промышленности широкое распространение получила футеровка оборудования плитками из углеграфитовых материалов на замазке «Арзамит», которую изготавливают из раствора фенолоформальдегидной смолы в бензиловом спирте с добавкой дихлоргидрина глицерина (арзамит-раствор) и смеси измельченного графита или нефтяного кокса с отвердителем паратолуолсульфохлоридом (арзамит-порошок). Замазка «Арзамит» устойчива в 50%-ном растворе плавиковой кислоты при комнатной температуре [28].

В разбавленной плавиковой кислоте устойчивы резины. Каучук стоек в растворах плавиковой кислоты до концентрации 50% и до температуры 65°C. Для раствора кислоты с концентрацией менее 30% при температуре до 50°C рекомендуется хлоркаучук. Устойчивы в плавиковой кислоте бутилкаучук и полиизобутилен.

Поливинилхлорид стоек в растворах плавиковой кислоты до концентрации 48%, при этой же концентрации кислоты стоек полиэтилен. В настоящее время полиэтилен находит широкое применение при работе с плавиковой кислотой (вентили, небольшие резервуары, трубопроводы и др.).