

Н. С. Цапко

Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем», м. Харків, Україна

## РАДІАЦІЙНОСТІЙКІ В'ЯЖУЧІ МАТЕРІАЛИ НА ОСНОВІ СИЛКАТНИХ АЛЮМОБАРИЄВИХ ЦЕМЕНТІВ

У статті проаналізовано можливість розробки спеціальних в'язучих матеріалів з комплексом заданих властивостей. Особливу увагу приділено розробці радіаційностійких барієвмісних цементів на основі алюмінієвих та силікатних барієв. Визначено основні складові технологічних параметрів синтезу представлених цементів. Представлені результати випробувань фізико-механічних властивостей вогнетривких радіаційностійких цементів і надані загальні рекомендації про область застосування розроблених в'язучих матеріалів.

**Ключові слова:** цемент, склад, параметри синтезу, радіаційна стійкість, властивість, міцність

### Постановка проблеми

Необхідність вирішення проблеми захисту від іонізуючих випромінювань виникла одночасно з відкриттям ядерної енергії.

Темпи розвитку сучасних енергетичних установок, швидкий технічний прогрес в області будівництва АЕС, ядерних енергетичних установок, прискорювачів заряджених частинок вимагають нових, більш ефективних матеріалів, що задовольняють високий ступень захисту від радіації і забезпечують надійність експлуатації.

Для сучасних ядерних реакторів потрібні конструкційні матеріали, які мають не тільки захисні, але і інші будівельно-технічні і спеціальні властивості. Зокрема, необхідні вогнетривкі захисні цементи та бетони для футеровок теплових агрегатів реакторів і їх конструктивних елементів [1].

Також цементи та бетони на їх основі використовуються у якості стабілізуючої та іммобілізуючої матриці для створення різних бар'єрів, резервуарів та спеціальних сховищ радіоактивних відходів, які забезпечують інертність та максимальне обмеження переміщення радіонуклідів та токсичних речовин з місць їх локалізації [2]. Найчастіше для вирішення проблем захоронення радіаційних відходів використовують звичайний портландцемент та його різновиди, проте такі захисні споруди є недовговічними та мають низькі радіаційностійкі характеристики.

З метою нормалізації радіаційної обстановки в Україні, є актуальною розробка конструкційних матеріалів із заданими високими захисними властивостями від впливу радіаційного випромінювання, високим ступенем біологічного захисту в поєднанні з високою міцністю і

вогнетривкістю.

### Аналіз останніх досліджень і публікацій

В конструкціях захисту від іонізуючого випромінювання використовують матеріали з великою захисною ефективністю, серед яких найбільше значення мають бетони, так як застосування різного роду добавок і наповнювачів дозволяє модифікувати фізико-хімічні властивості, які мають вирішальний вплив на ефект ослаблення випромінювання.

Для будівництва біологічного захисту в основному застосовують портландцемент, який після затвердіння містить до 16 мас. % води в зв'язаному стані. Однак, при нагріванні матеріалу, вода замішування, в тому числі і пов'язана, видаляється з бетону на основі портландцементу при досить низькій температурі, що знижує захисні властивості цього матеріалу і призводить до знеміцнення цементу до 60 %. Тому, для підвищення жаростійкості звичайних бетонів на основі портландцементу, вводять тонкомолоті добавки. Найкращими з них є: тонкомолотий шамот, керамзит, гранульований шлак, базальт, тощо [3].

При підвищених температурах доцільно застосовувати глиноземистий цемент з вмістом води до 7 мас. %. Недоліком глиноземистого цементу при замішуванні його водою є виділення великої кількості тепла, яке викликає виникнення внутрішніх напружень в спорудах [4, 5].

В якості в'язучого матеріалу для захисних бетонів можна використовувати барієві цементи [6, 7]. сполуки барію можна також вводити до складу портландцементу до 5-10 мас. %. Одержуваний моноалюмінат барію підвищує вогнетривкість і захисні властивості бетону. Також можна

використовувати в'язучі, які містять свинець, фосфати алюмінію, магнію, сульфатно-шлакові цементи [8, 9]. У деяких роботах розглядається можливість застосування барійсерпентинітового цементу з чавунним заповнювачем в закритих конструкціях ядерного реактора [10-12]. Цей матеріал хоча і має підвищену захисну радіаційну здатність, але все ж має і ряд недоліків: високу ступінь розміщення при нагріванні до 400 °С, виділення при нагріванні парів води і газу, що містить в основному водень і розчини солей барію, які в незв'язаному стані проявляють токсичні властивості.

Добре зарекомендували себе цементи на основі силікатів барію [13]. При нагріванні такий цементний камінь зберігає щільну керамічну структуру, так як переривається процес перекристалізації і зберігається висока міцність. Такі барієві цементи різко відрізняються від аналогічних кальцієвих складів. Найкращі захисні властивості були отримані для складів з барієвого силікатної цементу з заповнювачем з фракціонованого клінкеру того ж складу, однак, зміст значної кількості алюмінату барію призводить до зниження його водостійкості.

З вищезазначеного можна зробити висновок, що будь-який з застосовуваних матеріалів має свої переваги і недоліки. Найімовірніше, немає універсального матеріалу, який одночасно відповідав би таким вимогам, що пред'являються до матеріалів захисту: високий ступінь захисту від іонізуючих випромінювань, жаростійкість, висока міцність, низька вартість. Тому розробка в'язучих матеріалів для захисту від різних видів випромінювань є актуальним завданням.

### Виклад основного матеріалу

З огляду на необхідність розробки в'язучих матеріалів з комплексом заданих властивостей, особливо з високою радіаційною стійкістю, найбільш прийнятними для отримання вогнетривких радіаційностійких в'язучих матеріалів, з точки зору, є композиції бінарного перетину  $Ba_2SiO_4$ - $BaAl_2O_4$ , евтектичного складу якого плавиться при найвищій температурі - 1995 К [2-3].

Для синтезу силікатних алюмобарієвих цементів і клінкерних мінералів, що входять до їх складу, були приготовлені сировинні суміші різного хімічного і фазового складів.

Для синтезу зразків заданого фазового складу проводилося послідовне подрібнення, формування і випалення сировинних сумішей.

Ретельне подрібнення і змішування сировинних компонентів відбувалось в лабораторному порцеляновому млині «мокрим» способом

(вологість 50 %). Тонкість помелу контролювалася методом низькотемпературної адсорбції азоту та ситовим аналізом (повний прохід через сито № 008).

Сировинні суміші брикетувались на гідравлічному пресі при питомому тиску пресування 60 – 80 МПа.

Випал брикетів проводився в сілітової і криптолової печах. Вимірювання температур в зоні випалу проводилися за допомогою оптичного пірометра «Смотрич - 5П-01» і ППР - термопари.

Повнота протікання синтезу сполук контролювалася методом хімічного аналізу по відсутності вільного оксиду барію.

Експериментальне визначення фазового складу продуктів випалу і продуктів гідратації отриманих матеріалів проводилося за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу, а саме: рентгенофазового (ДРОН-3М), диференційно-термічного (дериватограф Q-1500Д системи F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey та деривато-граф STA 409 PC), петрографічного (поляризаційний мікроскоп МПН-8). Хімічний аналіз матеріалів проводився згідно зі стандартними методиками. Структурні особливо-сті синтезованих матеріалів вивчали за допомогою оптичної та електронної мікроскопії (електронні мікроскопи Axiovert 40 MAT і Axioobserver D 1m, а також растрового електронного мікроскопу РЭММА-102). Визначення мікротвердості проводилось на мікротвердомірі LM 700 АТ.

Фізико-механічні випробування цементів проводилися відповідно до методики малих зразків М. І. Стрелкова, а раціональні склади цементу – відповідно до ДСТ 310.1-96 – 310.4-96 і ДСТУ Б В.2.7-86-99. Термічні, термомеханічні та теплофізичні властивості експериментальних цементів та бетонів на їх основі визначались за стандартними методиками згідно ДСТУ Б А.1.1-7-94.

В результаті проведених випробувань, встановлено, що отримані цементи є високоміцними – до 82 МПа; швидкозхоплюючимися – початок тужавіння від 10 до 38 хв., кінець – от 15 до 55 хв.; швидкоотверднувачими – міцність на стиск через 1 добу до 59 МПа; в'язучими з низьким водоцементним відношенням 0,17 – 0,20; мають високий коефіцієнт масового поглинання ( $\mu$ ) до 206 – 276 см-1. Найбільш перспективним, на наш погляд, є цемент, що має фазовий склад 50 мас. %  $Ba_2SiO_4$  и 50 мас. %  $BaAl_2O_4$ , який характеризується високою міцністю – 82,0 МПа у віці 28 діб тверднення, високим коефіцієнтом масового поглинання  $\mu = 241,5$  см-1, початком тужавіння 31 хв., кінець – 50 хв., вогнетривкістю 1720 °С.

Визначено, що отриманий вогнетривкий

цемент можна використовувати як зв'язку при виготовленні спеціальних бетонів і матеріалів, що мають підвищенні захисні властивості при одночасному впливі високих температур і радіаційного випромінювання. Розроблені бетони піддавалися радіаційним випробувань. Експериментальні зразки були в основному двох типів розмірів: у вигляді кубиків 20x20x20 мм і у вигляді паралелепіпедів 52 x 52 x (9 ÷ 18) мм. Коефіцієнти ослаблення гамма-потіку визначали на зразках у вигляді паралелепіпедів. Як джерело електронів використовувалася лабораторна установка «Кобальт» з параметрами: середній струм прискорених електронів - 340 мкА; тривалість імпульсу струму пучка - 3 мкс; ча-стота проходження імпульсів - 150 Гц; найімовірніше значення енергії електронів - 9,0 МеВ.

Найбільш перспективним є бетон, де заповнювачем був моносилікат барію  $BaSiO_3$  у співвідношенні цемент : заповнювач = 1 : 3. Отриманий бетон є високоміцним – межа міцності на стиск до опромінення складає 54,8 МПа, після опромінення – 62,2 МПа; радіаційностійким – коефіцієнт ослаблення гамма-квантів дорівнює 0,46; термостійким – більш 20 циклів (1000 °С – повітря); ТКЛР в інтервалі температур від 20 до 1000 °С дорівнює (7,57 –10,40)·10<sup>-6</sup> град<sup>-1</sup>, що задовольняє вимогам, які висувають до матеріалів захисту.

### Висновки

Таким чином, проведені дослідження показали, що на основі силікатного алюмобарієвого цементу можна отримувати бетони як з використанням штучних (моносилікат барію), так і природних (барит) наповнювачів, з високими показниками міцності і високою щільністю, що особливо важливо з точки зору захисних властивостей бетону. Остання найбільш висока у бетону із заповнювачем баритом - понад 4,5 т / м<sup>3</sup>. Максимальну міцність має бетон на основі моносилікату барію, що пояснюється спорідненістю матричного складу заповнювача і цементу.

Визначено термостійкість бетону на основі силікатного алюмобарієвого цементу з різними наповнювачами (охолодження зразків про-переводилося на повітрі). В результаті випробувань встановлено, що всі зразки бетону витримали понад 20 циклів (1000 °С - повітря), зберігаючи при цьому більше 80 % початкової міцності. Ці результати підтверджують відому закономірність: чим більша щільність матеріалу, тим більше здатність матеріалу до поглинання радіаційних випромінювань.

Таким чином, отримані дані дозволяють зробити висновок, що бетони на основі силікатного алюмобарієвого цементу мають високі показники

поглинання гальмівного випромінювання, яке більш ніж в 1,5 рази вище, ніж у застосовуваних в даний час бетонів на основі портландцементу. Тому можна зробити висновок, що отримані бетони є радіаційностійкими, з високим коефіцієнтом ослаблення гамма - квантів і можуть бути рекомендовані в якості захисних матеріалів.

### Література

1. Широков, Ю.М. Ядерная физика [Текст] : учеб./ Ю.М. Широков, Н.П. Юдин – М.: Наука, 1990. – 727 с.
2. Шабанова, Г.Н. Кальций бариевые оксидные системы и вяжущие материалы на основе их композиций. [Текст] : монография / Г.Н.Шабанова, А.Н. Корогодская, О.В. Миргород, В.В. Дейнека, Н.С. Цапко. – Х., ТОВ «Планета-Принт», 2014. – 273 с.
3. Дубровский, В.Б. Строительство атомных электростанций [Текст] : учеб, пособие / В.Б.Дубровский, П.А. Лавданский, Б.К. Пергаменцик, Н.Я. Турчин – М.: Энергоатомиздат, 2005. - 160 с.
4. Дубровский, В.Б. Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующих излучений [Текст] : учеб, пособие / В.Б. Дубровский, З.П. Аблевич – М.: Стройиздат, 2003. – С. 23-25.
5. Гусев, Н.Г. Защита от ионизирующих излучений [Текст] : учеб, пособие / Н.Г. Гусев, В.П. Маликович и др. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 334 с.
6. Пащенко, О.О. Вяжущі матеріали. [Текст] : уч. посібник / О.О. Пащенко, В.П. Сербін., О.О. Старчевська. – К.: Вища школа, 1995. – 416 с.
7. Воробьев, В.А. Строительные материалы. [Текст]: монография / В.А. Воробьев, А.Г. Комар – М.: Изд. Литературы по строительству, 1991. – 496 с.
8. Кузнецова, Т.В. Глиноземистый цемент / Т.В. Кузнецова [Текст] – М.: Стройиздат, 1988. – 265с.
9. Мельник, М.Т. Огнеупорные цементы [Текст] : учеб, пособие / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, Н.Н. Шаповалова – К.: Вища школа, 2012. – с.223.
10. Федоров, К.Н. О применении барийсерпентинитового цемента в защите ядерных реакторов [Текст] // К.Н.Федоров, Аримов И.А. / Сб. Вопросы атомной науки и техники. – М.: Строительство. – 2006. – вып. 1. – С. 3-15.
11. Панченко, В.П. Высокоогнеупорный защитный гидратный бетон с химическими добавками [Текст] // В.П. Панченко, В.И. Петинов / Сб. Вопросы атомной науки и техники. – М.: Проектирование и строительство. – 2007 – № 1. – С. 29-33.
12. Воскресенский, Е.В. К вопросу о применении барийсерпентинитового цемента в защите реакторов ядерных электростанций [Текст] // Е.В. Воскресенский, Ю.А. Егоров / Сб. Вопросы физики в защите ядерных реакторов. – М.: Атомиздат. – 1994 – вып. 6. – С. 191-201.
13. Вилков, В.А. Получение и свойства бариевых и алюминатных цементов [Текст] // А.В. Вилков / Журн. Цемент. – 2006 – № 4 – С. 21-23.

### Reference

1. Shirokov, Yu. M., Yudin, N. P. (1990) Nuclear physics. Science, 727.

2. Shabanova, G. N., Korogodskaya, A. N., Mirgorod, O. V., Deineka, V. V., Tsapko, N. S. (2014) Calcium barium oxide systems and binders based on their compositions. *Monograph*, 273.
3. Dubrovsky, V. B., Lavdansky, P. A., Parchamenschik, B. K., Turchin, N. Ya. (2005) Construction of nuclear power plants. *Energoatomizdat*, 160.
4. Dubrovsky, V. B., Ablevich, Z. P. (2003) Building materials and structures for protection against ionizing radiation *Stroyizdat*, 23-25.
5. Gusev, N.G., Malikovich, V.P. (1983) Protection against ionizing radiation. *Energoatomizdat*, 334.
6. Paschenko, O. O, Serbin, V. P, Starchevskaya, O. O (1995) Binding materials. Manual. *High School*, 416.
7. Vorobyov, V. A., Komar, A. G. (1991) Building materials. *Construction literature*, 496.
8. Kuznetsova, T. V. (1988) Alumina cement. *Stroyizdat*, 265.
9. Melnik, M. T., Ilyukha, N. G., Shapovalova, N. N. (2012) *Journal of Refractory Cements*, 223.
10. Fedorov, K. N., Arimov, I. A. (2006) On the use of barium-serpentinite cement in the protection of nuclear reactors. *Journal of Questions of Atomic Science and Technology Construction*, 1, 3-15.
11. Panchenko, V. P., Petinov, V. I. (2007) Highly refractory protective hydrated concrete with chemical additives. *Journal of Questions of Atomic Science and Technology. Design and Construction*, 1, 29-33.
12. Voskresensky, E. V., Egorov, Yu. A. (1994) On the use of barium serpentinite cement in the protection of reactors of nuclear power plants. *Journal of Physics Issues in the Protection of Nuclear Reactors*, 6, 191-201.
13. Vylkov, V. A. (2006) Obtaining and properties of barium and aluminate cements. *Journal of Cement*, 4, 21-23.

**Рецензент:** д-р. техн. наук, доц. О. В. Саввова, Харківський національний університет міського господарства імені О. М. Бекетова, Харків, Україна

**Автор:** ЦАПКО Наталія Сергіївна  
кандидат технічних наук, доцент  
Науково-дослідна установа «Український науково-дослідний інститут екологічних проблем»  
E-mail – [tsapko@niper.kharkov.ua](mailto:tsapko@niper.kharkov.ua)  
ID ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2480-3636>

## RADIATION RESISTANT BINDING MATERIALS BASED ON SILICATE ALUMOBARIUM CEMENTS

N. Tsapko

Research Scientific Institution "Ukrainian Research Institute of Ecological Problems", Kharkiv, Ukraine

*The article analyzes the possibility of developing custom binders with a set of set properties. Particular attention is paid to the development of radiation-resistant barium-containing cements based on aluminates and barium silicates. In order to normalize the radiation situation in Ukraine, it is urgent to develop structural materials with specified high protective properties against the effects of radiation, a high degree of biological protection in combination with high strength and fire resistance. The main components of the technological parameters of synthesis of the presented cements are determined. Test results of physical and mechanical properties of refractory radiation resistant cements are presented and general recommendations on the scope of the developed binder materials are given. It is determined that the resulting refractory cement can be used as a bond in the manufacture of special concretes and materials that have high protective properties while exposed to high temperatures and radiation.*

*Thermal stability of concrete based on silicate alumobarium cement with different fillers was determined (cooling of the samples was carried out in air). As a result of the tests, it was found that all concrete specimens withstood more than 20 cycles (1000 ° C - air), while maintaining more than 80 % of the initial strength. These results confirm the known pattern: the higher the material density, the greater the material's ability to absorb radiation. Thus, the obtained data allow us to conclude that concrete based on silicate alumobarium cement have high absorption rates of brake radiation, which is more than 1.5 times higher than currently used concrete based on Portland cement. Therefore, it can be concluded that the concretes obtained are radiation resistant, with a high degree of attenuation of gamma rays and can be recommended as protective materials.*

**Keywords:** cement, composition, synthesis parameters, radiation resistance, property, strength