

DOI: 10.12737/article_590878fae15c39.44971100

Яшкина С.Ю., аспирант,
Дороганов В.А., канд. техн. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

КЕРАМИЧЕСКИЕ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ КОМПОЗИТЫ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО СОСТАВА С ДОБАВКОЙ ОКСИДА ВИСМУТА*

tsk_bgtu@mail.ru

В данной статье представлена технология получения новых радиационно-защитных керамических материалов на основе высокоглиноземистого вяжущего и заполнителя, оксида висмута. Синтез вяжущего осуществлялся по хорошо зарекомендовавшим себя принципам получения керамобетонов на основе искусственных керамических вяжущих (ИКВ). Представлены результаты испытания опытных образцов, выявлены оптимальные условия получения и соотношения компонентов, обеспечивающие высокие физико-механические и радиационно-защитные свойства материала. Отработаны технологические приемы создания керамических композитов с плотностью от 2800 до 5550 кг/м³.

Ключевые слова: искусственные керамические вяжущие, оксид висмута, керамические композиционные материалы, радиационно-защитные материалы, гамма-излучение, линейный коэффициент ослабления.

Введение. Современный период развития общества характеризуется необычайно быстрым прогрессом техники и технологии. Возрастает интенсивность использования технологических агрегатов, оборудования и аппаратов, неуклонно повышаются рабочие температуры, все более разнообразными и сложными становятся механические нагрузки и рабочие среды, в условиях которых должны длительно работать материалы.

Важное значение имеют и материалы и композиты, обладающие высокими радиационно-защитными и конструкционными свойствами, а также стойкостью к воздействию различных агрессивных сред при высоких температурах. Одними из перспективных материалов, для данных целей, являются керамические композиты с заданным спектром исходных свойств, которые могут быть дополнительно изменены в зависимости от предназначения и условий службы, а так же с функцией активной (селективной защиты). Так доказана эффективность применения при излучениях повышенной мощности неорганических композитов на основе оксидов тяжелых металлов в сочетании с алюмосиликатной матрицей. При этом необходимым условием является знание особенностей структуры таких композитов, физико-механических свойств при различных условиях [1–5].

В связи с вышеизложенным целью данной работы является разработка и исследование композиционных радиационно-защитных керамических материалов в системе $\text{Vb}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, которые могут найти применение в авиации и космосе, ядерной энергетике, военно-промышленном комплексе, химической технологии и биотехнологии, медицине и т.д. [6–11]

Методология. Получение искусственного керамического вяжущего (ИКВ) осуществляли методом мокрого помола в шаровой мельнице периодического действия с постадийной догрузкой материала. Реологические свойства суспензии были исследованы на вискозиметре «Reotest-2». Оценка радиационно-защитных характеристик композиционных материалов осуществлялась по следующей методике. Пластины материала (композита) толщиной h располагали между коллимированным источником излучения и коллимированным детектором. Такой эксперимент (и его модель) называется "экспериментом в геометрии узкого пучка" по ГОСТ 25146-82.

Основная часть. Для создания материалов, способных выдерживать механические нагрузки, различного рода излучения подходят композиты на керамической связке. В ходе испытаний было предложено использовать керамическое вяжущее на основе высокоглиноземистого шамота, которые, как показали эксперименты, отличаются повышенной механической прочностью, а также радиационно-защитной способностью [12–15].

Была предпринята попытка использования в качестве модификатора добавки нанодисперсного кремнезема, в качестве заполнителя дополнительно применяли электроплавленный корунд и оксид висмута.

На основе высокоглиноземистого шамота была синтезирована методом мокрого помола ИКВ. Длительность помола составляла 18–20 ч. После помола ИКВ подвергалась стабилизации путем гравитационного перемешивания в течение 3–4ч с целью снижения сил межчастичного взаимодействия в системе, улучшения реотех-

нологических свойств, удаления захваченного при помолке воздуха и усреднения состав во всем объеме суспензии. Полученная ИКВ характеризовалась следующими основными свойствами:

- плотность – 2,45 г/см³;
- относительная влажность – 13,8 %;
- время истечения – 98 сек;
- объемная концентрация твердой фазы –

0,66.

С помощью седиментационного метода был проведен анализ зернового состава твердой фазы ИКВ высокоглиноземистого шамота. Данная суспензия характеризуется полидисперсным распределением частиц твердой фазы с коэффи-

циентом полидисперсности 9,8–10,0. Средний медианный диаметр частиц составляет 3,1–3,2 мкм, содержание частиц более 0,63 мкм находится в пределах 2,7–2,8 %, а частиц менее 0,1 мкм (100 нм) – 2,6–2,7 %, что подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 1, а). Суспензия имеет тиксотропно-дилатантный характер течения (разрушение исходной тиксотропной структуры и последующее дилатантное структурообразование). Порошок оксида висмута представляет собой частицы сферической формы размером не более 35 мкм (рис. 1, б).

Были исследованы составы с различным содержанием Bi_2O_3 , которые представлены в табл. 1.

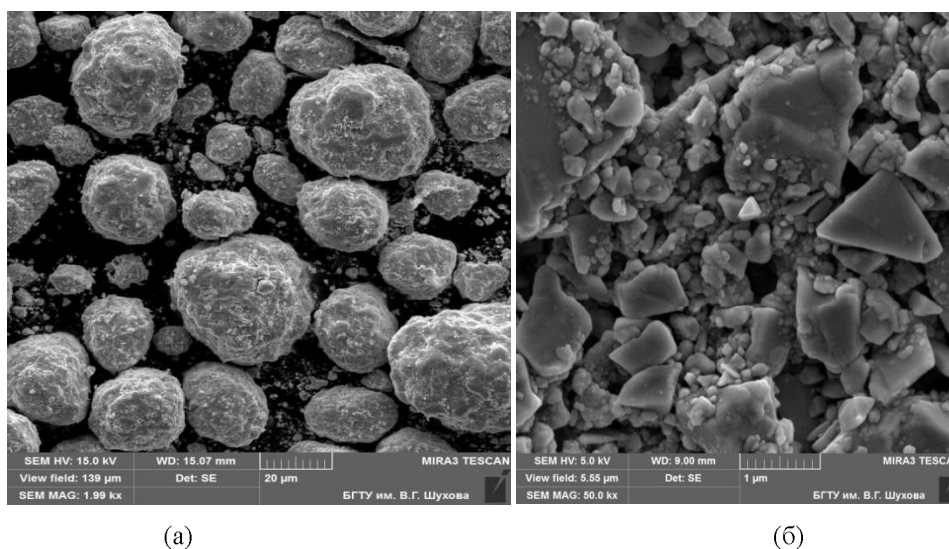


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения суспензии (а) и заполнителя Bi_2O_3 (б)

Таблица 1

Составы радиационно-защитных материалов

№ состава	Содержание компонентов, %		
	ИКВ	Al_2O_3	Bi_2O_3
1	50,0	50,0	–
2	38,5	23,0	38,5
3	19,0	23,0	58,0
4	–	25,0	75,0

Из представленных в табл. 1 составов, методом статического прессования с удельным давлением 100 МПа, были отформованы образцы – балочки (65×15×10 мм). Формовочная влажность составляла 6–7 %, при этом состав 4 доувлажнялся до необходимого значения раствором нанокремнезема марки AS – 40 (зарегистрированная торговая марка «Ludox» компании «GRACE Davison»), которая представляет собой водную коллоидную дисперсию наночастиц двуокиси кремния с диаметром не более 22 нм и влажностью 60 %.

Отформованные образцы подвергались сушке при 100 – 110 °С и обжигу при различных

температурах до 1300 °С. После термообработки с помощью рентгенофазового анализа был определен минералогический состав образцов при различных температурах обжига.

При термообработке вплоть до 1300 °С состав №1 (табл. 1) без добавки Bi_2O_3 характеризуется постоянством минералогического состава.

При нагревании образцов с добавкой Bi_2O_3 (составы №2 – 4, табл. 1) в интервале температур 100–500 °С все составы также характеризуются минералогическим постоянством, при этом присутствуют фазы муллита, корунда и Bi_2O_3 . При повышении температуры обжига образцов

до 600 °С начинается образование силикатов висмута $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ и $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Дальнейшее увеличение температуры обжига до 700 °С приводит к более интенсивному образованию силикатов висмута, о чем свидетельствуют увеличение интенсивности отражений для данных соединений. В ходе этого процесса весь Bi_2O_3 переходит в силикаты, при этом межплоскостные отражения оксида висмута полностью исчезают. Происходит резкое снижение интенсивности пиков муллита, а в составе № 4 это соединение полностью отсутствует. При дальнейшем увеличении температуры термообра-

ботки до 800 °С и выше у всех составов наблюдается дальнейшее образование силикатов висмута, при этом в составах № 3-4 идентифицированы две фазы $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $12\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, а в составе № 2 – кроме двух выше указанных образуется и $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ (рис. 2). Можно предположить, что в составах №2-3 образование силикатов висмута происходит в результате разложения муллита и связывания SiO_2 в силикаты висмута, а в составе № 4 силикаты образуются за счет взаимодействия Bi_2O_3 и нанокремнезема, вводимого в качестве вяжущего.

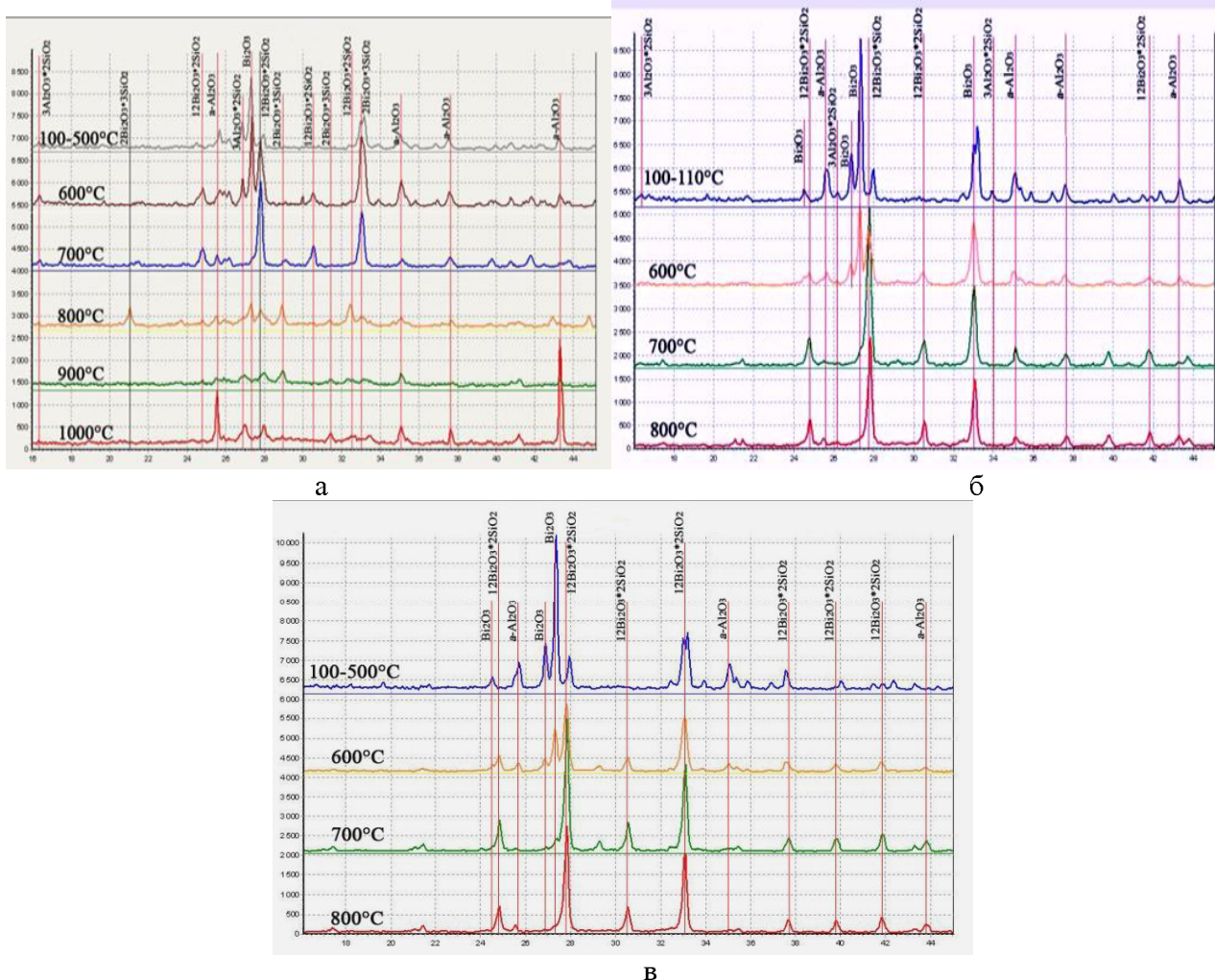


Рис. 2. Рентгенограммы образцов радиационно-защитных композитов
а – состав №2, б – состав №3, в – состав №4

Установлено, что, чем выше содержание Bi_2O_3 в составе, тем интенсивней процесс разложение муллита. Так, например, при содержании 38,5 % Bi_2O_3 муллит сохраняется вплоть до температуры 900 °С, при увеличении содержания оксида висмута до 58 % муллит полностью разлагается при температуре 700 °С, что на 200 °С ниже чем у предыдущего состава.

На образцах с различным содержанием оксида висмута после термообработки при разных

температурах были определены основные физико-механические характеристики, которые представлены на рис. 3–4.

Изменение температуры термообработки висмутсодержащих образцов также оказывает влияние на значения кажущейся плотности материалов, которую характеризует зависимость, представленная на рис. 3.

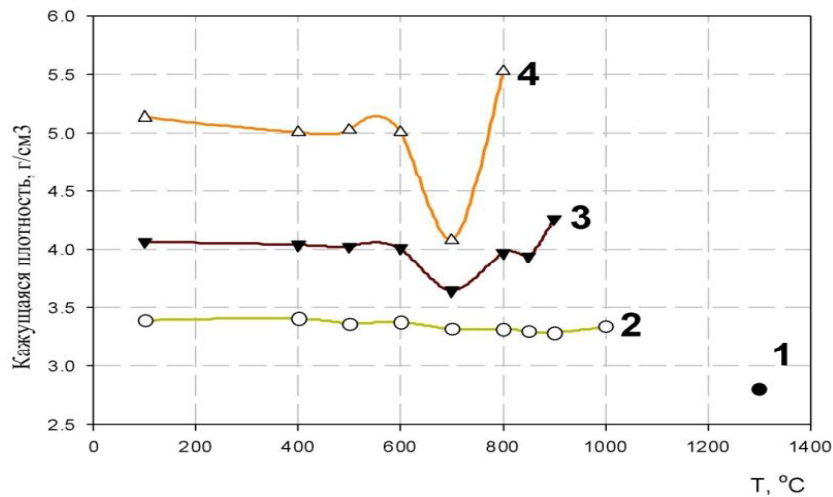


Рис. 3. Зависимость кажущейся плотности образцов с различным содержанием Bi_2O_3 от температуры обжига (номера на кривых соответствуют составам табл. 1)

Из анализа представленных графиков следует, что при увеличении температуры обжига до $600\text{ }^\circ\text{C}$ плотность образцов практически не изменяется. Повышение температуры до интервала образования силикатов висмута ($700\text{ }^\circ\text{C}$) приводит к существенному снижению плотности материалов на 10–18 % составов № 3 и № 4, а при дальнейшем повышении температуры до $800\text{--}900\text{ }^\circ\text{C}$ начинается процесс спекания, сопровождающийся увеличением плотности материала на 14–25 %. Следует отметить, что плотность образцов состава № 2 практически не изменяется во всем температурном интервале вплоть до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и находится в пределах $3,3\text{--}3,4\text{ г/см}^3$. Это свидетельствует о том, что в данном составе процессы образования силикатов висмута проходят с меньшей интенсивностью.

Изменение температуры обжига образцов на основе висмутсодержащих составов приводит к существенным изменениям прочности матери-

ала, о чем свидетельствуют данные представленные на рис. 4. Образцы состава № 2 с повышением температуры обжига характеризуются увеличением прочности во всем температурном интервале вплоть до $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Прочность данного материала при конечной температуре составляет $13\text{--}13,5\text{ МПа}$, что сопоставимо с прочностью образцов исходного состава № 1 (без добавки оксида висмута), но термообработанного при $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Образцы состава № 3 характеризуются относительной постоянностью прочностных характеристик во всем температурном интервале. В случае термообработки материалов на основе состава № 4, который содержит максимальное количество оксида висмута, наблюдается максимум прочности при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$. При дальнейшем повышении температуры обжига образцов данного состава до $700\text{ }^\circ\text{C}$ происходит снижение прочности в связи с интенсивным образованием силиката висмута.

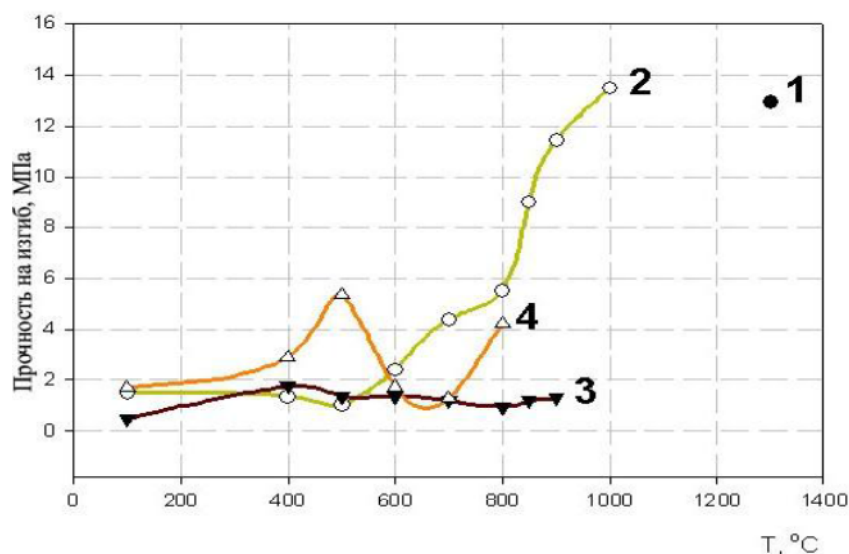


Рис. 4. Зависимость прочности на изгиб образцов с различным содержанием Bi_2O_3 от температуры обжига (номера на кривых соответствуют составам табл. 1)

Таким образом, из анализа экспериментальных данных по подбору и исследованию керамических радиационно-защитных материалов было установлено, что введение в керамический материал оксида висмута приводит к существенному росту плотности изделий, при этом, чем больше содержание Bi_2O_3 , тем ниже температура обжига. Оксид висмута, в данном случае, выступает в роли плавня в керамической туго-

плавкой матрице и не снижает существенно основные физико-механические характеристики. В результате были подобраны оптимальные технологические параметры получения керамических радиационно-защитных материалов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ различного состава (в зависимости от области применения), основные физико-механические характеристики которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Основные характеристики керамических радиационно-защитных материалов

№ п/п	Содержание Bi_2O_3 , %	$T_{\text{обж}}$, °C	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\sigma_{\text{изг}}$, МПа
1	38,5	1000	3,3-3,5	13,0-14,0
2	58,0	900	4,2-4,4	1,8-2,0
3	75,0	800	5,4-5,6	3,5-4,0

На основе составов, представленных в табл. 2, были изготовлены образцы радиационно-защитной керамики в виде таблеток диаметром 50 мм и высотой 5–7 мм. Формование образцов производили методом двухстороннего полусухого прессования на гидравлическом прессе в

металлическую форму при удельном давлении 100 МПа. После формования образцы подвергались сушке и обжигу по установленному температурному режиму (табл. 2). Общий вид образцов после обжига представлен на рис. 5.

Рис. 5. Общий вид образцов радиационно-защитной керамики с различным содержанием Bi_2O_3

Далее были проведены исследования влияния содержания Bi_2O_3 на значения линейного коэффициента ослабления экспериментальных

образцов радиационно-защитных материалов (табл. 3).

Таблица 3

Линейный коэффициент ослабления μ , см⁻¹ точечного гамма-источника (узкий пучок мощностью 1120 кэВ) для композитов

№	Состав композиционного материала	Средняя плотность, кг/м ³	μ , см ⁻¹
1	Высокоглиноземистый керамобетон (состав № 1, табл. 1)	2750	0,22
2	Керамический композит с 38,5 % Bi_2O_3 (состав № 2, табл. 1)	3430	0,45
3	Керамический композит с 58 % Bi_2O_3 (состав № 3, табл. 1)	4350	0,48
4	Керамический композит 75 % Bi_2O_3 (состав № 4, табл. 1)	5510	0,52

Из представленных в табл. 3 данных следует, что введение в керамическую матрицу тяжелого заполнителя (Bi_2O_3) приводит к повышению плотности, и, соответственно, росту коэффициента ослабления, т.е. улучшению радиационно-защитных свойств композита. Это свойственно для высоких энергий ($E > 0,66$ МэВ), при которых решающую роль в характеристике защитных свойств материала принадлежит его плотности [16].

Выводы. В результате проведенных исследований выявлены технологические особенности получения функциональных радиационно-защитных керамических композиционных материалов с функцией активной и селективной защиты от гамма-излучений. Отработаны технологические приемы создания керамических композитов с плотностью от 2680 до 5500 кг/м³ на основе муллитокорундовых ИКВ с активным наполнителем – оксидом висмута. Установлено, что оптимальными по физико-механическим и радиационно-защитным свойствам следует считать составы, получаемые в сочетании муллитокорундового ИКВ с наполнителем на основе оксида висмута (38 %), при этом они характеризуются плотностью до 3500 кг/м³ и прочностью на изгиб до 14 МПа. В результате показано, что использование муллитокорундовых искусственных керамических вяжущих открывает широкие возможности применения разнообразных наполнителей при синтезе композитов с объемным структурированием.

Таким образом, закономерности, выявленные при проведении исследований, могут найти применение при разработке композитов нового поколения, а также при решении фундаментальных и прикладных задач при защите от гамма-излучений.

**Работа выполнена в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова.*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Королёв Е.В., Самошин А.П., Смирнов В.А., Королева О.В., Гришина А.Н. Методики и алгоритм синтеза радиационно-защитных материалов нового поколения. Пенза: ПГУАС, 2009. 130 с.
2. Воронов Д.В. Радиационная стойкость защитного конструкционного композита на основе цементного вяжущего и железоксидного наполнителя: дис. канд. техн. наук. Белгород, 2009. 142 с.
3. Гульбин В.Н., Колпаков Н.С., Поливкин В.В. Радио- и радиационно-защитные композиционные материалы с наноструктурными наполнителями // Известия ВолгГТУ. 2014. №23. С. 43–51.
4. Хенгли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. М.: Атомиздат 1974. 416с.
5. Милинчук В.К. Радиационная стойкость материалов // Соровский образовательный журнал. 2000г. №4. С.27–28
6. Птицына В.И., Коровина Н.А., Алексеева Е.Н. Огнеупоры для космоса. Справочник. М.: «Металлургия», 1967. 268с.
7. Радоуцкий В.Ю. Радиационная, химическая и биологическая защита: учеб. пособие / В.Ю. Радоуцкий, В.Н. Шульженко, Ю.К. Рубанов и др.; под ред. В.Ю. Радоуцкого. Белгород: Изд-во БГТУ, 2008. 185 с.
8. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. М.: Наука, 1987. 448с.
9. Труханов К.А. Радиационная и электромагнитная безопасность длительных и дальних пилотируемых космических полетов: автореф. дисс. докт. техн. наук / К.А. Труханов; ГНЦ РФ М.: ИМБП РАН, 2006
10. Королев Е.В., Гришина А.Н. Основные принципы создания радиационно-защитного материала. Определение эффективности химического состава // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. Казань: 2009. № 1(11). С. 261–265.
11. Radaev S.F., Simonov V.I., Kargin Yu.F. Structural features of γ -phase Bi_2O_3 and its place in the sillenite family // Acta Crystallogr. 1992. Vol. 348. P. 604–609.
12. Пивинский Ю.Е., Суздальцев Е.И. Кварцевая керамика и огнеупоры. Том 1. Теоретические основы и технологические процессы. М.: «Теплоэнергетик», 2008. 672 с.
13. Пивинский Ю.Е. Теоретические аспекты технологии керамики и огнеупоров. Избранные труды. СПб.: Стройиздат СПб, 2003. 544с.
14. Саенко С.Ю. Экологическая безопасность при хранении радиоактивных отходов: разработка защитных материалов на основе высокопрочных керамик // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. 2010г.
15. Костюков Н.С., Харитонов Ф.Я., Антонова Н.П. Радиационная и коррозионная стойкость электрокерамики. М., Атомиздат, 1973, 224 с.
16. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Володченко А.Н., Четвериков Н.А. Контейнерная технология утилизации твердых радиоактивных отходов АЭС // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2013. №5. С. 165–169.

Yashkina S.Yu., Doroganov V.A.**CERAMIC RADIATION-PROTECTIVE COMPOSITES BASED ON HIGH-ALUMINA BINDER BISMUTH OXIDE ADDITIVE**

In this paper technology to produce new radiation-protective ceramic materials based on high-alumina binder and bismuth oxide aggregate is given. The binder synthesis was carried out in accordance with well-established principles underlying production of ceramic concretes based on artificial ceramic binders (ACB). The test results of samples are presented. Optimal production conditions and component mix proportions providing high physico-mechanical and radiation-protective material properties were identified. Technological creating methods of ceramic composites having density from 2800 to 5550 kg/m³ have been developed.

Key words: *artificial ceramic binders, bismuth oxide aggregate, ceramic composite materials, radiation-protective materials, gamma radiation, linear attenuation coefficient.*

Яшкина Светлана Юрьевна, аспирант кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: kolomytseva_asp@mail.ru

Дороганов Владимир Анатольевич, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии стекла и керамики.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: tsk_bgtu@mail.ru