

DOI: 10.12737/article_59a93b0a392538.10928770

Клименко В.Г., канд. техн. наук, доц.,
Гасанов С.К., аспирант,
Кашин Г.А., студент

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
Мамин С.Н., канд. техн. наук
Белгородский государственный национальный исследовательский университет

ГИПСОМАГНЕТИТОВЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Klimenko3497@yandex.ru

В работе исследованы физико-механические свойства материалов на основе гипсовых вяжущих и железорудного концентрата Лебединского ГОКа, изучена структура материалов, их теплотехнические и радиационно-защитные свойства.

Предложены механизмы структурообразования в гипсомагнетитовых системах в зависимости от вида гипсового вяжущего, текстуры и структуры кристаллов гипса, позволяющие проектировать составы композиционных материалов с заранее заданными свойствами.

Получен композиционный материал для защиты от рентгеновского излучения.

Ключевые слова: нерастворимый ангидрит, гипс, строительный гипс, железорудный концентрат Лебединского ГОКа, массовый коэффициент ослабления излучения, эффективная теплопроводность, рентгенозащитные материалы.

Введение. Воздействие ионизирующего излучения на современного человека, как за счет техногенных, так и за счет естественных источников, постоянно возрастает. Каждый житель РФ за год получает в среднем около 5 мЗв радиации [1]. Наибольшую опасность для человека представляют рентгеновские лучи, гамма-излучение и потоки нейтронов, обладающие большой энергией и высокой проникающей способностью. В связи с этим создание новых видов высокоэффективных материалов для защиты от ионизирующих излучений является актуальной проблемой и заслуживает особого внимания. Представленная работа находится в русле этих проблем и посвящена получению композиционных материалов для защиты от рентгеновского излучения на основе гипсовых вяжущих и железорудного концентрата Лебединского ГОКа, состоящего в основном из магнетита.

Цель работы. Разработка эффективных композиционных материалов строительного назначения на основе гипсовых вяжущих и магнетита для защиты от ионизирующего излучения.

Методология. В качестве сырья в работе использовали железорудный концентрат (ЖК) Лебединского ГОКа. Химический состав концентрата, масс. %: Fe_2O_3 – 94–96; Fe_2O_4 – 0,5–1,0; SiO_2 – 2,0–4,0. Магнетит (МГ), являющийся основной частью концентрата, – слабоокисленная железная руда с размером частиц не более 35 мкм. Модальный диаметр частиц 11,36 мкм. Фракционный состав, масс. %: 0,2–1,0 мкм – 1,3; 1,0–5,0 мкм – 31,0; 5,0–10,0 мкм – 33,0; 10,0–35,0 мкм –

34,0. Твердость – 6. Плотность – 5800 кг/м³. Цвет – черный. Удельная поверхность магнетита 404–412 м²/кг. Электрокинетический потенциал магнетита (–40 мВ), а гипса 8 мВ. Величина рН водных суспензий Fe_2O_4 (В/Т=12,5) равна 8,1. На ДТА ЖК имеется два экзотермических эффекта: первый – при 250...375 °С (окисление до маггемита) и второй при 580...1000 °С (окисление до гематита). На РФА магнетиту соответствуют рефлексы при межплоскостных расстояниях, нм: 0,4848; 0,3909; 0,3345; 0,3126; 0,2974; 0,2536; 0,2426; 0,2099; 0,1799; 0,1720; 0,1612; 0,1479.

В качестве строительного гипса использован гипс Г–4 (СГ) ООО «Унистром–Трейддинг», Московская область, г. Жуковский. Характеристики гипса: $R_{сж}$ = 4–5 МПа, $R_{изг}$ = 2,0–2,5 МПа, сроки схватывания 8–13 мин. Величина рН водных суспензий строительного гипса (В/Т=12,5) равна 7,4. Термический нерастворимый ангидрит (АнП) получали обжигом природного гипса при температуре 650 °С в течение 3 часов. Величина рН его водных суспензий равна 11,2. Измельчали сырьевые материалы в вибромельнице.

Прочностные характеристики материалов определяли на образцах размером 2×2×2 см. Испытания проводились через 2 и 7 суток после их заливки в формы, а также после сушки в сушильном шкафу в течение 2 часов при 60 °С. Для достаточной достоверности полученных результатов в одной серии экспериментов использовали не менее 6 шт. образцов. В качестве активаторов твердения ангидрита использовали K_2SO_4 и

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Количество добавки активатора твердения – 2 мас. %. Теплопроводность материалов определяли согласно ГОСТ 7076-99 при стационарном тепловом режиме [2], радиационно-защитные свойства – по линейному и массовому коэффициентам ослабления γ -излучения с помощью дозиметра-радиометра ДКС-96.

Основная часть. На основе двуводного гипса можно получить несколько вяжущих веществ: строительный гипс $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; медицинский и формовочный гипс $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;

ангидритовый цемент; эстрихгипс. Вначале, при получении композиционных материалов, в качестве вяжущего нами исследован строительный гипс марки Г-4. Составы композиций представлены в табл. 1. При приготовлении композиций исходные компоненты тщательно перемешивались в фарфоровой ступке и затем в полиэтиленовых емкостях. Нормальная густота теста определялась по ГОСТ 23789-79.

Таблица 1

Состав композиций на основе СГ

Материал	Количество добавки ЖК; %	Состав композиции; г			В/Т
		СГ	ЖК	H_2O	
СГ	–	50	–	27,5	0,55
СГМ-10	10	45	5	26,0	0,52
СГМ-20	20	40	10	24,5	0,49
СГМ-30	30	35	15	23,0	0,46
СГМ-40	40	36	24	25,8	0,43
СГМ-50	50	30	30	24,0	0,40
СГМ-60	60	28	42	25,9	0,37
СГМ-80	80	14	56	21,7	0,36

В/Т для СГ – 0,55; для ЖК – 0,25

Количество воды затворения рассчитывалось отдельно для СГ и ЖК. Как следует из таблицы 1 с увеличением количества добавки ЖК в смеси В/Т уменьшается с 0,55 до 0,36.

Согласно полученным результатам (рис. 1а) в строительный гипс можно вводить 10–40 мас.% ЖК. В этом интервале количество добавки ЖК $R_{сж}$ вяжущего стабилизируется, находясь на уровне 12–13 МПа. Прочность проб чистого строительного гипса при таких же условиях

твердения составляет 17 МПа, а плотность 1367 $\text{кг}/\text{м}^3$ (рис. 1 б). У наполненных ЖК проб плотность увеличивается до 1700 $\text{кг}/\text{м}^3$. Небольшие добавки ЖК (до 5 %) несколько снижают прочность СГ. Аналогичное изменение прочности строительного гипса мы наблюдали для композиционных материалов на основе тонкомолотых отходов стекла [3].

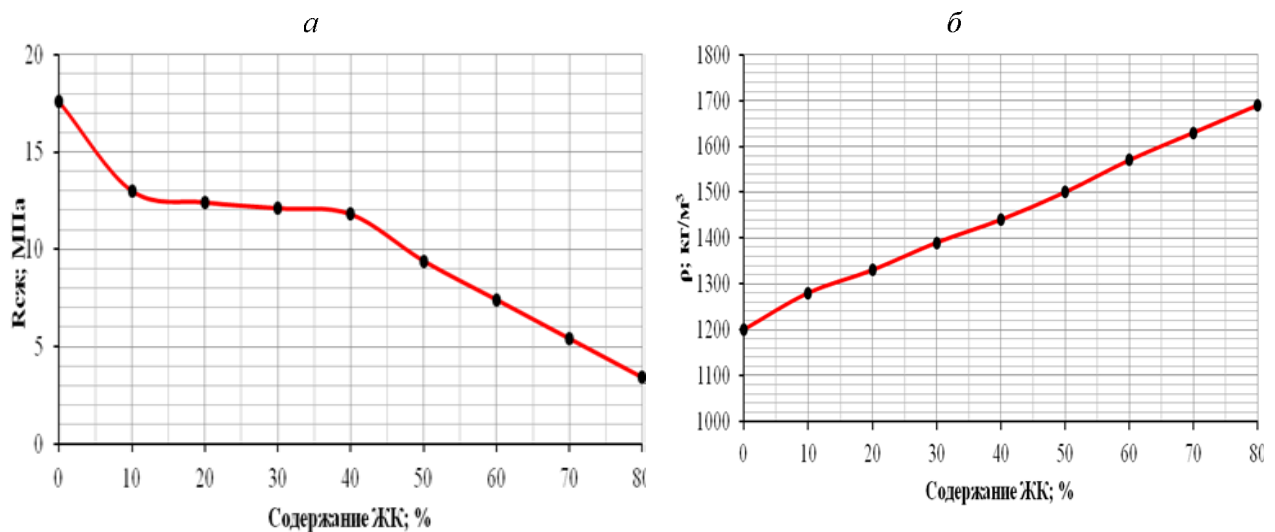


Рис. 1. Влияние добавок ЖК на свойства СГ:
а – механическая прочность на сжатие; б – плотность

Ход кривой $R_{сж}$ в интервале количества добавки 10–40 мас. % позволяет предположить, что ведущую роль в стабилизации прочности играет структура материала – тип упаковки структурных единиц, размер и форма кристаллов.

Кроме строительного гипса при получении композиционных материалов в качестве вяжущего был исследован ангидритовый цемент.

Твердение материалов на основе ангидритового цемента проводилось в паровоздушной среде. Количество добавки ЖК изменялось от 10 до 80 мас. % (табл. 2). Как и в случае со строительным гипсом В/Т смеси с увеличением добавки ЖК уменьшается.

Таблица 2

Состав композиций на основе AnII

Материал	Количество добавки ЖК; %	Состав композиции, г				В/Т
		An	ЖК	H ₂ O	(NH ₄) ₂ SO ₄	
An	–	70	–	28,0	1,40	0,40
AM–10	10	72	8	30,1	1,44	0,37
AM–20	20	64	16	29,6	1,28	0,37
AM–30	30	56	24	28,4	1,12	0,35
AM–40	40	48	32	27,2	0,96	0,34
AM–50	50	40	40	26,0	0,80	0,32
AM–60	60	32	48	24,8	0,64	0,31
AM–70	70	27	63	26,5	0,54	0,29
AM–80	80	18	72	25,2	0,36	0,28

В/Т для An II – 0,4

Из полученных данных (рис. 2) следует, что материалы на ангидритовом вяжущем имеют более высокие прочностные характеристики, чем аналогичные материалы на строительном гипсе. Зависимость $R_{сж}$ от количества добавки ЖК близка к линейной. В связи с чем, можно предположить, что ведущую роль в увеличении прочности также играет структура материала.

Микроструктура композиции СГ-50 (рис. 3 а), представленная тонкими, мелкими призматическими кристаллами удлиненной формы, отличается от микроструктуры композиции AM-50 (рис. 3 б).

В композициях на основе СГ происходит быстрая гидратация и твердение вяжущего. При этом, образуются мелкие удлиненные призматические кристаллы длиной до 8 мкм и толщиной 0,4–0,8 мкм (рис. 3 в, д), которые, переплетаясь, создают первичную структуру материала за счет кристаллизационных контактов. В пустоты между кристаллами гипса захватываются частицы магнетита. Такой механизм структурообразования объясняет ход кривой изменения прочности материалов на строительном гипсе (рис. 1 а). В пустоты между кристаллами СГ можно ввести до 40 мас. % ЖК, не нарушая кристаллизационных контактов. Дальнейшее увеличение количества добавки ЖК будет приводить к нарушению кристаллизационных контактов и падению прочности материала. Гипсовые кристаллы обволакивают частицы магнетита. Это подтверждается и цветом материала. Материал имеет серый цвет. В противоположность этому,

материал на основе ангидритового вяжущего имеет четный цвет.

Ангидритовые вяжущие гидратируются по-другому. Прежде всего, ангидрит даже в присутствии активаторов твердения гидратируется медленно. Сначала кристаллы ангидрита покрываются сеткой трещин и распадаются на мелкие частицы. Далее из этой массы, начинают расти, пластинчатые кристаллы. При этом образуются крупные кристаллы слоисто-пакетной структуры (рис. 3 б). Размеры кристаллов гипса, образующегося при гидратации нерастворимого ангидрита в присутствии сульфата аммония, соизмеримы с размерами кристаллов ЖК. Частички магнетита располагаются между и на кристаллах гипса и ухудшают условия образования кристаллизационных контактов (рис. 3 г, е). По этой причине прочность композиционных материалов на основе ангидритового вяжущего с увеличением добавки ЖК монотонно уменьшается. Цвет таких материалов черный.

Показатель идентичности (K_i), зависящий от размеров микроблоков структуры гипса [4], больше у материала AM-30 (0,37), чем у материала СГМ-30 (0,27). Материал СГМ-30 имеет более мелкокристаллическую структуру, чем материал AM-30. Площадь и интенсивность рефлексов Fe₃O₄ на рентгенограммах при межплоскостных расстояниях 0,2974 и 0,2536 нм у материала СГМ-30 несколько больше, чем у материала AM-30. Это является подтверждением изменения параметров кристаллической решетки магнетита в гипсомангнетитовых композициях.

Основным недостатком бетонов, используемых для защиты от ионизирующего излучения, является их низкая теплопроводность, что создает дополнительные трудности при отводе тепла. В связи с этим нами были выполнены теплотехнические исследования полученных материалов. Для исследований выбраны составы АМ-50 и СГ-50. Теплопроводность полученных

материалов измеряли методом стационарного теплового потока по ГОСТ 7076-99. Материал формовали в виде плиток размером 15×15×2 см. Эффективная теплопроводность строительного гипса и ангидритового вяжущего соответственно равна 0,2333 и 0,2399 Вт/м·К. Материал СГ-50 имеет теплопроводность 0,2378 Вт/м·К, а материал АМ-50 – 0,3052 Вт/м·К. (табл. 3)

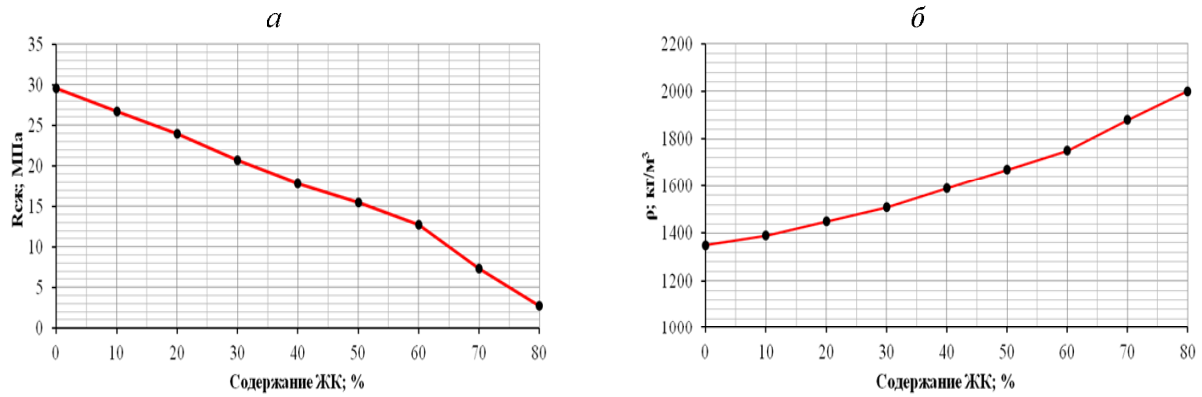


Рис. 2. Влияние добавок ЖК на свойства ангидритового вяжущего: а) механическая прочность на сжатие; б) плотность

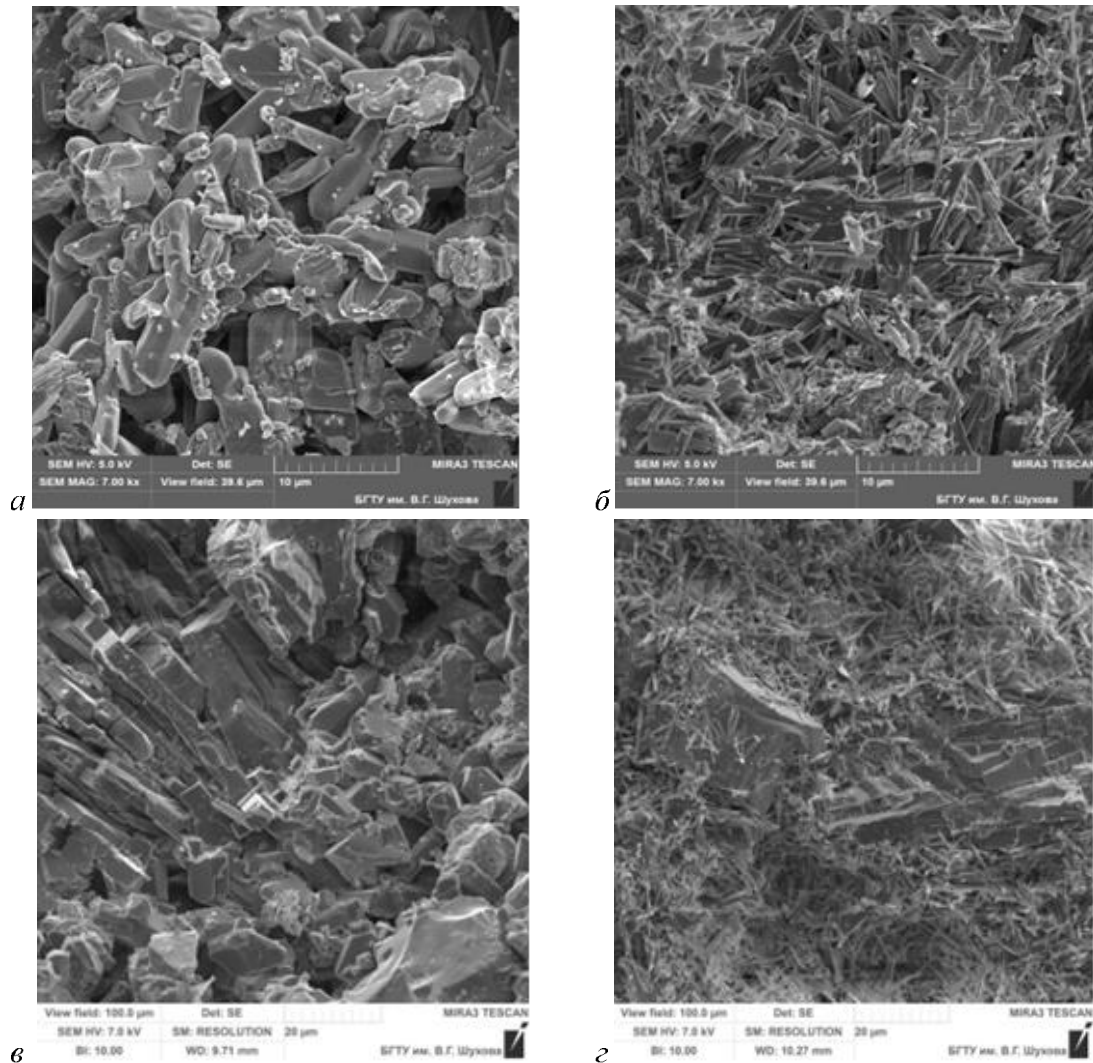


Рис. 3. Микрофотографии композиционных материалов: а – СГМ-50; б – АМ-50; в, – СГ; г – АМ

Физико-механические свойства материалов

№. п/п	Состав исходных композиций	Характеристики полученных материала			
		R _{сж} ; МПа	ρ; кг/м ³	Коэффициент теплопроводности; Вт/м·К	μ _m ; см ² /г
1.	СГ*	17,6	1200	0,2333	0,0626
2.	AnII **	29,6	1350	0,2399	0,0626
3.	AM-50**	16,1	1670	0,3052	0,0714
4.	СГМ-50*	9,4	1500	0,2378	0,0662

* – R_{сж} через 2 сут; ** – R_{сж} через 7 сут

Введение ЖК в строительный гипс незначительно увеличивает теплопроводность гипса, что можно объяснить его структурой, при которой частицы магнетита изолируются друг от друга кристаллами гипса. Наоборот, в материалах на основе ангидрита магнетит находится между кристаллами гипса и частично на их поверхности, что увеличивает теплопроводность материала. Со временем в гипсомagnetитовых системах происходит кольматация пор гипсового камня за счет продуктов гидратации и окисления Fe₃O₄, состоящих из основных солей железа.

Выводы. Таким образом, физико-механические характеристики композиционных материалов зависят от вида гипсового вяжущего и его структуры. У материалов на основе СГ структура мелкокристаллическая и представлена вытянутыми тонкими призматическими кристаллами, образующими рыхлую структуру со значительным количеством пор. Материал на основе ангидритового вяжущего состоит из крупных кристаллов слоисто-пакетной структуры, позволяющих получить более плотную упаковку кристаллов.

По значению массового коэффициента ослабления, полученный материал соответствует защитным свойствам тяжелых флинттов. Magnetитовый наполнитель увеличивает на 25–30%

теплопроводность гипсобетонов на ангидритовом вяжущем и практически не влияет на теплопроводность бетонов на основе строительного гипса. Гипсомagnetитовые композиционные материалы предлагается использовать для получения пазогребневых плит и штукатурных смесей при оборудовании рентгенографических кабинетов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Соколов П.Э., Сидельников О.П., Козлов Ю.Д. Необходимость контроля радиоактивности строительных материалов // Строительные материалы. 1995. № 9. С. 18–19.
2. ГОСТ 7076–99. Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме. Изд. офиц. М.: Изд-во стандартов, 1999.
3. Клименко В.Г., Павленко В.И., Гасанов С.К. Модифицирование многофазовых гипсовых вяжущих отходами тарного стеклобоя // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 3. С. 35–39.
4. Клименко В.Г. Многофазовые гипсовые вяжущие. Белгород: Изд-во БГТУ. 2010. 198 с.

Klimenko V.G., Gasanov S.K., Kashin G.A., Mamin S.N.

PLASTER-MAGNETITE COMPOSITES FOR PROTECTION AGAINST IONIZING RADIATION

The work investigates physical and mechanical properties of materials based on plaster binders and iron ore concentrate of Lebedinsky GOK (Mining and Processing Plant) as well as the structure of materials, their heat engineering and radiation-protective properties.

Mechanisms of structure formation in plaster magnetite systems enabling to design mixtures of composite materials with predetermined properties are offered depending on the type of plaster binder, texture and structure of gypsum crystals.

Composite material for protection from x-radiation has been obtained.

Keywords: *iron ore concentrate of Lebedinsky GOK, cement plaster, insoluble anhydrite, linear and mass attenuation coefficients, effective heat conductivity, X-ray protection materials.*

Клименко Василий Григорьевич, кандидат технических наук, доцент.

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

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

E-mail: Klimenko3497@yandex.ru

Гасанов Суфиомар Курбанович, аспирант.

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

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

E-mail: sufiomar_bl@mail.ru

Кашин Григорий Анатольевич, студент.

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

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

Мамин Сергей Николаевич, кандидат технических наук.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет.

Адрес: Россия, 308015, Белгород, ул. Победы, 85.