

УДК 678.046.3

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННОЙ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ

Матюхин П.В., Ястребинская А.В., Павленко З.В.

*ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова»,
Белгород, e-mail: karanna1@mail.ru*

Показана возможность использования природного железорудного сырья КМА для получения конструкционных композиционных материалов, используемых для радиационной защиты реакторов ВВЭР АЭС. Установлены механизмы модифицирования высококачественного железорудного концентрата с целью увеличения технологических параметров композиционной смеси. На основе модифицированного магнетитового концентрата, цементного вяжущего и кремнийорганического модификатора (этилсиликата) получен радиационно-защитный конструкционный композит. Установлены закономерности влияния состава сырьевой смеси и технологических факторов на кинетику твердения прессованного композиционного материала. Исследованы основные физико-технические характеристики разработанных композитов. Проведены экспериментальные исследования радиационно-защитных характеристик разработанного материала по ослаблению мощности дозы гамма-излучения в условиях «барьерной» геометрии защиты.

Ключевые слова: радиационно-защитный композит, железорудный концентрат, модифицирование, свойства, радиационная защита

USE OF THE MODIFIED IRON ORE RAW MATERIALS FOR RECEIVING CONSTRUCTIONAL BIOLOGICAL PROTECTION OF NUCLEAR REACTORS

Matiukhin P.V., Yastrebinskya A.V., Pavlenko Z.V.

Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov, Belgorod, e-mail: karanna1@mail.ru

Possibility of use of natural iron ore raw materials of KMA for receiving the constructional composite materials used for radiation protection of VVER NPPs reactors is shown. Mechanisms of modifying of a high-quality iron ore concentrate for the purpose of increase in technological parameters of composite mix are installed. On the basis of the modified magnetitovy concentrate, the cement knitting and kremniyorganichesky modifier (etilsilikat) the radiation protective constructional composite is received. Consistent patterns of influence of composition of raw mix and technology factors on kinetics of curing of the pressed composite material are determined. The main physics and technology characteristics of the developed composites are investigated. Pilot studies of radiation protective characteristics of the developed material on weakening of power of a dose of gamma radiation in the conditions of «barrier» geometry of protection are conducted.

Keywords: radiation protective composite, iron ore concentrate, modifying, properties, radiation protection

Для обеспечения безопасности эксплуатации ядерных реакторов АЭС и ядерных энергетических установок (ЯЭУ) требуются материалы не только с высокой поглощающей способностью гамма- и нейтронного излучения, но и возможностью длительной эксплуатации при высоких радиационно-термических нагрузках без изменения физико-механических и радиационно-защитных свойств. Важное значение имеют, прежде всего, такие материалы и композиты, которые обладают высокими радиационно-защитными, конструкционными свойствами и высокой радиационной стойкостью. Наиболее актуальной является проблема создания радиационно-защитных материалов обладающих свойствами радиационного упрочнения под воздействием высокоэнергетических излучений. Использование подобных материалов особенно важно для биологической защиты реакторов АЭС расположенных в сейсмоопасных районах, где возможны напряженные состояния во внеш-

ней защите под действием факторов окружающей среды и нарушения целостности внутренней оболочки реакторной зоны [1–10].

Основной недостаток известных тяжелых бетонов, используемых в конструкции биологической защиты внешнего контура АЭС с РБМК и ВВЭР, это сравнительно низкие физико-механические показатели (прочность на сжатие до 40 МПа), недостаточно высокие радиационно-защитные свойства и радиационная стойкость при повышенных температурах и мощности дозы более 2 Мрад/час (до 10 МГр), невысокая температура эксплуатации (до 280 °С) и повышенный уровень газовыделения за счет радиолитической связанной воды, содержание которой достигает 140 л/м³ бетона. В связи с этим, действующие АЭС ставят вопрос о повышении радиационно-защитных свойств конструкционного тяжелого бетона и возможности его эффективной эксплуатации в условиях повышенных радиационно-термических нагрузок [11–21].

Решение данной проблемы возможно на основе новых научных и научно-технических подходов к разработке радиационно-стойких радиационно-защитных композиционных материалов с использованием общих физических закономерностей взаимодействия излучения с веществом, математических методов анализа и экспериментальных исследований защитных свойств материалов в реакторной зоне. Необходим новый подход, основанный на использовании функциональных радиационно-защитных наполнителей с активной поверхностью, способных к образованию гидrolитически стабильной системы связей с органическим или неорганическим связующим [22–34].

Цель исследования

Разработать технологию получения конструкционного радиационно-защитного композиционного материала для реакторов ВВЭР, обладающего повышенной радиационной стойкостью и способностью радиационного упрочнения под воздействием высокоэнергетических излучений.

Материалы и методы исследования

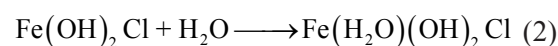
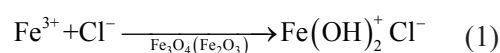
Для получения радиационно-защитных композитов использован высококачественный магнетитовый железорудный концентрат с содержанием железа 68,5%, портландцемент марки М500 и кремнийорганический модификатор (этилсиликат). Выбор магнетитового концентрата обусловлен его более высокой

(в сравнении с гематитом) поверхностной активностью и способностью к ферритизации с компонентами цементного связующего. Композит получали методом полусухого прессования под давлением 25 МПа с последующей термической обработкой в условиях водяного пара.

Исследование радиационно-защитных свойств разработанных материалов проводили с использованием точечного источника γ -излучения ^{137}Cs ($E\gamma = 661$ кэВ) активностью $2,1 \cdot 10^9$ Бк и точечного источника γ -излучения ^{60}Co ($E\gamma_1 = 1172$ кэВ и $E\gamma_2 = 1332$ кэВ) активностью $6,28 \cdot 10^8$ Бк.

Результаты исследования и их обсуждение

Для увеличения физико-химической активности магнетита проведена его активация по методу мономолекулярного наплавления с помощью одноименных ионов Fe^{3+} из раствора:



Здесь ион железа координирован с соответствующим ионом кристаллической решетки твердой фазы Fe-концентрата. Возникновение на ней указанного соединения соответствует процессу принудительной гидратации ее гидроксидными, входящими в структуру этого соединения. Молекулы растворителя координируются, в результате чего образуются сольватные комплексы – аквакомплексы $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_x^{3+}$.

Таблица 1

Компонентный состав радиационно-защитного композита

Содержание компонентов, % масс.			
Портландцемент	Магнетит	Этилсиликат	Вода
18,1	72,6	4,6	4,7

Таблица 2

Физико-технические и эксплуатационные характеристики разработанного композита

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	3800
R (сжатие), МПа (кгс/см ²)	70 (700)
R (изгиб), МПа (кгс/см ²)	25 (250)
Марка по водонепроницаемости	В12
Марка морозостойкости	> 400
Деформация усадки, мм/м	0,07
Температура эксплуатации, °С	400
Термостойкость, °С	700
Водопоглощение, % мас.	4,0
КЛТР, 10 ⁻⁶ °К ⁻¹	8,8
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,90
Воздухопроницаемость, см ³ / (см ² · с)	1

Таблица 3

Длины релаксации мощности дозы и полные коэффициенты ослабления γ -излучения в радиационно-защитном композите

Показатель	Источник γ -излучения	
	^{137}Cs	^{60}Co
Длина релаксации, см	4,37 ± 0,1	5,7 ± 0,1
Полный коэффициент ослабления $\mu_{\text{полн}}$, см ⁻¹	0,36	0,25

С учетом конструкционных и радиационно-защитных характеристик подобран оптимальный состав композита (табл. 1).

Проведенные комплексные исследования позволили выявить следующие закономерности влияния состава сырьевой смеси и технологических факторов на кинетику твердения прессованного композиционного материала:

1. Увеличение соотношения вода – вяжущее в смеси приводит к значительному росту начальной скорости твердения прессованного композита.

2. При небольших давлениях прессования (до 5 МПа) композиций и в ранние сроки твердения модуль крупности железорудного концентрата играет незначительную роль в процессе твердения прессованного композиционного материала. С увеличением давления прессования (до 25 МПа) и увеличении сроков твердения, роль модуля крупности железорудного концентрата в повышении прочности композиционного материала возрастает.

Основные физико-технические характеристики композита представлены в табл. 2.

Проведены экспериментальные исследования радиационно-защитных характеристик разработанного композита по ослаблению мощности дозы гамма-излучения в условиях «барьерной» геометрии защиты. Для исключения вклада в показания детекторов рассеянного γ -излучения геометрии исследуемые образцы материала были защищены специальными экранами из свинца толщиной 5 см.

Длины релаксации мощности дозы и полные коэффициенты ослабления $\mu_{\text{полн}}$ γ -излучения в материале, измеренные в условиях «барьерной» геометрии для двух типов источников представлены в табл. 3.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали высокие эксплуатационные и радиационно-защитные свойства разработанного композиционного материала на основе модифицированного магнетитового

концентрата, органосилоксанового и цементного связующего. Полученные данные позволяют рекомендовать разработанный материал для проведения дальнейших исследований радиационной стойкости и механизмов радиационного упрочнения под действием высокоэнергетических излучений с целью его применения в качестве конструкционной биологической защиты на ядерно-энергетических объектах.

Работа выполнена при поддержке проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ, проект № 11.2034.2014/К и гранта РФФИ, проект. № 14-41-08059.

Список литературы

1. Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Соколенко И.В., Ястребинская А.В. Нанонаполненные полимерные композиционные радиационно-защитные материалы авиационно-космического назначения // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 128.
2. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Композиционный материал, стойкий к воздействию высокоэнергетических излучений // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 25–27.
3. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Бондаренко Ю.М. Перспективы создания современных высококонструкционных радиационно-защитных металлокомпозитов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 27–29.
4. Матюхин П.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Бондаренко Ю.М. Композиционный материал для радиационной защиты // Патент РФ №2470395, 20.12.2010.
5. Матюхин П.В., Ястребинский Р.Н. Исследование механизмов модифицирования поверхности природных железорудных минералов алкилсиликонатами // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48, № 4. – С. 140.
6. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В., Бондаренко Г.Н. Полимеризация эпоксидного связующего в присутствии добавки полиметилсилоксана // Строительные материалы. – 2005. – № 9. – С. 82–87.
7. Огрель Л.Ю., Ястребинская А.В. Структурообразование и свойства легированных эпоксидных композитов // Строительные материалы. – 2004. – № 8. – С. 48–49.
8. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Полимерные радиационно-защитные композиты / Монография. – Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2009. – 199 с.
9. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н., Куприева О.В. Термопластичные конструкционные композиционные материалы для радиационной защиты // Перспективные материалы. – 2010. – № 6. – С. 22–28.
10. Павленко В.И., Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И. Радиационно-защитный композиционный

материал на основе полистирольной матрицы // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 113–116.

11. Павленко В.И., Ястребинская А.В., Павленко З.В., Ястребинский Р.Н. Высокодисперсные органосвинцецилосановые наполнители полимерных матриц // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2010. – № 2. – С. 99–103.

12. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Ястребинская А.В. Полимерные диэлектрические композиты с эффектом активной защиты // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 62–66.

13. Павленко В.И., Липканский В.М., Ястребинский Р.Н. Расчеты процессов прохождения гамма-квантов через полимерный радиационно-защитный композит // Инженерно-физический журнал. – 2004. – Т. 77, № 1. – С. 12–15.

14. Павленко В.И., Епифановский И.С., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2006. – № 3. – С. 22.

15. Павленко В.И., Воронов Д.В., Ястребинский Р.Н. Радиационно-защитный тяжелый бетон на основе железорудного минерального сырья // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2007. – № 4. – С. 40–42.

16. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Смоликов А.А., Дегтярев С.В., Воронов Д.В. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 47–50.

17. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Воронов Д.В. Тяжелый бетон для защиты от ионизирующих излучений // Строительные материалы. – 2007. – № 8. – С. 48–49.

18. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Воронов Д.В. Исследование тяжелого радиационно-защитного бетона после активации быстрыми нейтронами и гамма-излучением // Инженерно-физический журнал. – 2008. – Т. 81. – № 4. – С. 661–665.

19. Павленко В.И., Смоликов А.А., Ястребинский Р.Н., Дегтярев С.В., Панкратьев Ю.В., Орлов Ю.В. Радиационно-защитный бетон для АЭС с РБМК на основе железо-серпентинитовых композиций с цементным связующим // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2004. – № 8. – С. 66.

20. Павленко В.И., Куприева О.В., Черкашина Н.И., Ястребинский Р.Н. Дефектность кристаллов модифицированного гидрида титана, подвергнутого термической обработке // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, № 5. – С. 125–129.

21. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Матюхин П.В., Ястребинская А.В., Куприева О.В., Самойлова Ю.М. Радиационно-защитные транспортные контейнеры отработавшего ядерного топлива на основе высоконаполненной полимерной матрицы и железорудного сырья КМА // В сборнике: Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого РФФИ и Правительством Белгородской области. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 320–330.

22. Соколенко И.В., Ястребинский Р.Н., Крайний А.А., Матюхин П.В., Тарасов Д.Г. Моделирование прохождения высокоэнергетических электронов в высоконаполненном полимерном композите // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2013. – №6. – С. 145–148.

23. Ястребинская А.В., Огрель Л.Ю. Разработка и применение композиционного материала на основе эпоксиановой смолы для строительных конструкций и теплоэнергетики // Современные наукоемкие технологии. – 2004. – № 2. – С. 173.

24. Ястребинская А.В., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Коррозионностойкие полимеркомпозиты на основе эпоксидных и полиэфирных олигомеров для строительства // Перспективы развития строительного комплекса. – 2012. – Т. 1. – С. 243–247.

25. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Ястребинская А.В., Матюхин П.В. Структурообразование металло-олигомерных водных дисперсий // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2012. – № 2. – С. 121–123.

26. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Матюхин П.В., Воронов Д.В., Павленко З.В., Самойлова Ю.М. Конструкционные радиационно-защитные композиционные материалы на основе модифицированных железорудных пород КМА // В сборнике: Региональная научно-техническая конференция по итогам конкурса ориентированных фундаментальных исследований по междисциплинарным темам, проводимого РФФИ и Правительством Белгородской области. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2015. – С. 491–499.

27. Ястребинская А.В., Павленко В.И., Матюхин П.В., Воронов Д.В. Механическая активация полимерных диэлектрических композиционных материалов в непрерывном режиме // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2009. – № 3. – С. 74–77.

28. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Матюхин П.В., Четвериков Н.А. Композиционный материал для защиты от гамма-излучения // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 3. – С. 17–20.

29. Ястребинская А.В. Модифицированный конструкционный стеклопластик на основе эпоксидных олигомеров для строительных изделий: Автореф. дис. канд. техн. наук. / Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. – Белгород. Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова, 2004. – 19 с.

30. Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Ястребинская А.В., Черкашина Н.И. Модифицированные железоксидные системы – эффективные сорбенты радионуклидов // Перспективные материалы. – 2013. – № 5. – С. 39–43.

31. Ястребинский Р.Н., Бондаренко Г.Г., Павленко В.И. Транспортный упаковочный комплект для радиоактивных отходов на основе радиационно-защитной полимерной матрицы / Перспективные материалы. – 2015. – № 6. – С. 25–31.

32. Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N., Kuprieva O.V., Epifanovskii I.S. Thermoplastic constructional composite material for radiation protection // Inorganic Materials: Applied Research. – 2011. – Т. 2, № 2. – P. 136–141.

33. Pavlenko V.I., Yastrebinskii R.N., Lipkanski V.M. Simulation of the processes of gamma-radiation transport through shielding containers for radioactive waste // Russian Physics Journal. – 2003. – Т. 46, № 10. – P. 1062–1065.

34. Pavlenko V.I., Yastrebinskij R.N., Degtyarev S.V. Modeling of processes of interaction of high-energy radiations with radiation-protective oxide of iron composites // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2005. – Т. 10, № 1–2. – P. 46–51.