

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ В γ -ПОЛЯХ

*Р.Н. Ястребинский, В.И. Павленко, А.В. Карнаухов, А.В. Ястребинская
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
Белгород, Россия*

E-mail: www.bstu.ru; тел/факс +7(4722)54-96-04

Исследована радиационная стойкость железоксидного композита на основе природных высокожелезистых магнетитовых концентратов в мощных потоках γ -излучения (до 25 МГр). Изучены скорости распространения поперечных ультразвуковых упругих волн, модули Юнга и сдвига, механическая прочность разработанных композитов. Установлено преимущество разработанного радиационно-защитного композита по сравнению с традиционным реакторным бетоном.

Задачи исследований структурных изменений радиационно-защитных конструкционных материалов при радиационном воздействии определяются проблемами физики реальных кристаллов и радиационной физики твердых тел. Воздействие реакторного γ -излучения на поверхностные слои железоксидных композитов приводит к генерации большого количества дефектов, образованию метастабильных фаз и термоокислительной деструкции. Повышение радиационной стойкости композиционных материалов является основной задачей радиационного материаловедения. В связи с этим определяется необходимым выяснение специфики радиационных процессов, протекающих в железоксидных композиционных материалах при воздействии мощных потоков γ -излучения.

Железоксидный композит получен на основе природных высокожелезистых магнетитовых концентратов на цементном вяжущем марки М500 (с механоактивацией порошков в струйно-вихревой мельнице), кремнийорганического модификатора (этилсиликата) с использованием пластифицирующих добавок методом полусухого прессования с последующей термовлажностной обработкой [1-3]. Основные физико-механические характеристики железоксидного композита:

Плотность после сушки при 110 °С.....3300 кг/м³
 Предел прочности при изгибе.....21 МПа
 Предел прочности при сжатии.....67 МПа
 Класс прочности на сжатие.....В60
 Марка по водонепроницаемости.....W 12
 Марка морозостойкости.....> 400
 Деформация усадки.....0,07 мм/м
 Водопоглощение.....8,5 мас. %
 Класс радиационной безопасности.....1
 Коэффициент термического расширения.....16,8·10⁶ град⁻¹
 Коэффициент теплопроводности.....0,9 Вт/(м·К)
 Термостойкость.....до 700 °С
 Воздухопроницаемость.....1 см³/ (см²·с)

Химический состав железоксидного композита представлен в табл. 1.

Разработанный композит удовлетворяет современным требованиям Госатомнадзора (ГАН РФ), предъявляемым к защите реакторов типа РБМК. Образцы железоксидных композитов

прошли испытания на ОАО НИКИЭТ (г. Москва) и получили положительное заключение, что подтверждено соответствующими актами экспертизы.

Таблица 1
Среднее массовое содержание окислов и элементов в образце железоксидного композита

| Оксидный состав | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₃ O ₄ | CaO | MgO |
|--------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|
| Содержание, мас. % | 6,4 | 1,2 | 79,4 | 13,0 | 0,31 |

Исследована радиационная стойкость разработанных прессованных железоксидных композитов – кубов с гранью 150 мм под воздействием больших доз гамма-излучения с высокой энергией. Согласно [4] высокая доза бетона, например, в 10 МГр соответствует дозе, которую может получить бетон при его контакте с высокоактивными РАО саркофага ЧАЭС в течение 300 лет.

Действию γ -излучению подвергали радиационно-защитные композиты (РЗК) в возрасте 28 сут твердения в нормальных условиях. Создаваемый мощный поток гамма-квантов на промышленной установке ⁶⁰Co (E = 1,25 МэВ) с мощностью дозы 0,02 МГр/ч позволяет получить требуемую дозу облучения за короткий срок (например, дозу 10 МГр за 20 сут, а 1 МГр за 2 сут). Это открывает возможность исследования структуры защитного композита без значительного влияния на него процессов гидратации. Сообщение защитному композиту такого значительного энергетического воздействия удаляет его от термодинамического равновесия, что создает условия возникновения в нем значительных флуктуационных процессов, направленных на создание нарушений регулярности структуры [5].

Анализируя полученные данные физико-механических испытаний радиационно-защитных композитов, можно отметить, что небольшие дозы γ -облучения (до 2 МГр) незначительно влияют на деформационные свойства разработанных композитов.

Так экспериментальные исследования по изучению скорости распространения поперечных ультразвуковых упругих волн (рис. 1) [6], модуля

Юнга (деформация растяжения и сжатия) и модуля сдвига (деформация сдвига) в РЗК, подвергнутых γ -облучению с дозовой нагрузкой до 2 МГр, показали практическую неизменность данных характеристик (табл. 2).

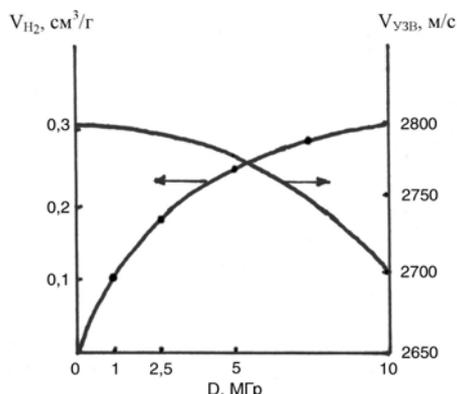


Рис. 1. Изменение скорости прохождения ультразвуковых упругих поперечных волн и количество выделенного водорода из РЗК после γ -облучения дозой D

Таблица 2
Деформационные характеристики РЗК после γ -облучения (^{60}Co)

| Доза облучения D , МГр | Модуль Юнга E , ГПа | Модуль сдвига G , ГПа |
|--------------------------|-----------------------|-------------------------|
| - | 38,1 | 15,3 |
| 1 | 38,1 | 15,1 |
| 2 | 38,7 | 15,4 |
| 5 | 36,3 | 14,3 |
| 10 | 34,8 | 14,0 |
| - | 27,4 | 12,9 |
| 1 | 27,3 | 12,7 |
| 2 | 26,3 | 12,4 |
| 5 | 24,2 | 11,9 |
| 10 | 22,1 | 10,5 |

В исследованных РЗК модули Юнга и сдвига монотонно изменяются (уменьшаются) с изменением поглощенной дозы (до 5 МГр), что свидетельствует об отсутствии полиморфных превращений в этих материалах.

Имеет место корреляция между полученными экспериментальными результатами по затуханию упругих ультразвуковых волн и газовой выделением водорода из образцов, подвергнутых радиационному облучению дозой до 10 МГр (см. рис. 1).

При поглощенных дозовых нагрузках выше 2 МГр наблюдаются более заметные изменения упругих свойств облученных РЗК. Так при дозе 10 МГр упругие свойства композитов снижаются на 9...19%. Последнее обстоятельство может быть вызвано не только структурно-фазовыми изменениями минеральных фаз в композите, что наиболее характерно при пониженных поглощенных дозах гамма-облучения в РЗК, но и протеканием полиморфных превращений и аморфизацией силикатов и других кристаллов в материале и

наиболее интенсивным выделением водорода из-за радиолитического химически связанной воды.

Изменение упругих свойств в РЗК, подвергнутых мощным потокам гамма-облучения в высокоэнергетических полях ($E = 1,25 \text{ МэВ}$), находит свое отражение и в изменении прочности композитов (табл. 3).

Таблица 3
Прочность РЗК* и стандартного бетона, подвергнутых γ -облучению

| Тип материала | Прочность РЗК на сжатие, МПа | | | | | |
|-------------------|------------------------------|---------------------------|----|----|-------------------------|----|
| | до облучения | после облучения D , МГр | | | | |
| | | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 |
| РЗК | 67 | 85 | 93 | 86 | 76 | 59 |
| Стандартный бетон | 40 | 33 | 25 | 12 | визуальные макротрещины | |

*Испытаны образцы РЗК в 28-суточном возрасте твердения в нормальных воздушно-влажных условиях.

При поглощенных дозах облучения защитными композитами $D = 1...2 \text{ МГр}$ исследованный РЗК не только сохраняет свои прочностные характеристики, но и значительно их повышает. Так при дозовой нагрузке 1...2 МГр прочность РЗК на сжатие возрастает на 27...40%. Это может быть вызвано как образованием в системе ферритов кальция, так и радиационным упрочнением защитного композита. Подобные радиационные эффекты наблюдались в бетонах [7, 8].

Однако в «старых» образцах РЗК (возраст твердения 350 сут) эффект радиационного упрочнения образцов РЗК не проявлялся при γ -облучении таких образцов с дозой 1...2 МГр (прочность образцов на сжатие стабильна и не изменялась). Следовательно, можно предположить, что при активном протекании процессов твердения вяжущего (дальнейшей его гидратации) в «свежих» образцах РЗК происходит взаимодействие продуктов радиолитического разложения воды и гидроксильных ОН-групп с минеральными фазами вяжущего с образованием твердых растворов.

После облучения РЗК дозой 5 МГр начинается медленный спад прочности композитов (на 5...7%), в том числе и при растяжении, что свидетельствует о начале охрупчивания структуры РЗК.

Повышение дозового γ -облучения РЗК до 10 МГр приводит к снижению прочности на сжатие на 11%. При визуальном осмотре образцов РЗК после γ -облучения с дозовой нагрузкой 10 МГр, а также при микроскопическом анализе ($\times 500$) не обнаружено следов механического разрушения материалов.

Механического разрушения РЗК не происходит даже при очень значительной поглощенной дозе γ -облучения (20 МГр), несмотря на снижение прочности РЗК на сжатие на 17...22% (остаточная прочность на сжатие РЗК остается высокой – до 59 МПа). Обнаружено, что при поглощенной дозе γ -облучения 25 МГр в РЗК развивается дефектная структура в массиве образцов в виде канальных микротрещин размером от 5 до 50 мкм (рис. 2).

Развитие микротрещин в РЗК, по-видимому, происходит через капиллярные поры в композите после газовойделения.

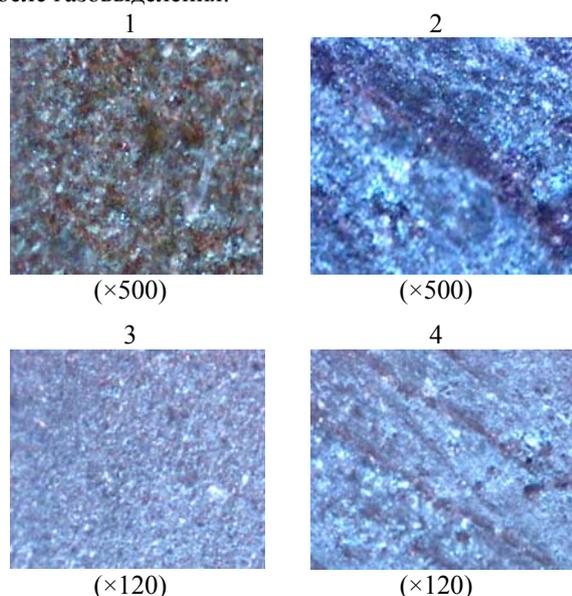


Рис. 2. Микрофотографии поверхности РЗК, подвергнутого γ -облучению с дозой 20 МГр (^{60}Co):
1 и 3 – до облучения; 2 и 4 – после облучения

В целом, при радиационном γ -облучении защитных композитов с высокой поглощенной дозой (20 МГр) механическая прочность композитов снижается всего на 2...12 % по сравнению с необлученными образцами РЗК.

Деформации могут развиваться до опасного неустойчивого состояния, вплоть до разрушения защитного материала. Эксперименты показали, что введение базальтового волокна (1 мас.%) в РЗК способствует предотвращению развития микротрещин в материале.

По энергетическому критерию Гриффитса рост трещин в материале может иметь место в том случае, если система может выделить энергию, необходимую для образования новой или развития уже существующей трещины, включая в том числе и капиллярные поры. В связи с этим для разработанного РЗК с высоким ресурсом долговечности требуется обеспечить возможность равномерного рассеивания энергии от локальных напряжений за счет металлических включений с высоким коэффициентом теплопроводности.

Стандартный бетон для радиационной защиты ЯЭУ [9, 10] в мощных потоках γ -квантов (20...25 МГр) не выдержал жестких радиационных испытаний (см. табл. 3).

Таким образом, радиационное воздействие приводит к перестройке дефектов в дислокационной атмосфере радиационно-защитных композитов и к появлению не только новых дислокаций, но и к изменению их природы. Ионизирующее γ -излучение стимулирует выход водорода из кристаллов с последующей диффузией его вдоль образующихся и развивающихся при облучении дислокационных дефектов и выходом его из композиционного материала.

ВЫВОДЫ

1. Проведенные исследования показали преимущество разработанного РЗК по сравнению с традиционным реакторным бетоном.

2. Воздействие γ -потоков ^{60}Co на РЗК с поглощенной дозой до 2 МГр вызывает радиационное упрочнение и повышение механической прочности композитов типа РЗК при 28-суточном возрасте твердения на 22...35 % и практически не оказывает влияние на прочностные характеристики в более отдаленные сроки твердения (350 сут) композитов. При поглощенной дозе γ -облучения 20 МГр механическая прочность композитов снижается незначительно (на 2...12 %) по сравнению с необлученными образцами РЗК.

3. Реакторный бетон, используемый для защиты ядерных энергетических установок в мощных потоках γ -квантов, не выдержал жестких радиационных испытаний.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ, соглашение 14.В37.21.0298.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, И.С. Епифановский. Радиационно-защитный бетон для биологической защиты ядерных реакторов // *Перспективные материалы*. 2006, №3, с. 22-24.
2. В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский, Д.В. Воронков. Радиационно-защитный тяжелый бетон на основе железорудного минерального сырья // *Изв. вузов. Строительство*. 2007, №4, с. 40-42.
3. В.И. Павленко, Р.Н. Ястребинский. Тяжелый бетон для защиты от ионизирующих излучений // *Строительные материалы*. 2007, №8, с. 2-4.
4. В.Д. Дубровский. *Радиационная стойкость строительных материалов*. М.: «Атомиздат», 1997, 107 с.
5. А.А. Гроза, В.И. Варшина. Структурно-фазовые превращения при термообработке облученного кремния и влияние их на электрофизические свойства и радиационную стойкость // *Радиационное материаловедение (Труды Междунар. конф. по радиац. материаловед., Алушта, 22-25 мая 1990 г.)*. 1990, т. 4, с. 127-133.
6. В.Л. Ульянов. Упругие свойства облученных керамических диэлектриков при гидростатическом сжатии // *Радиационное материаловедение (Труды Междунар. конф. по радиац. материаловед., Алушта, 22-25 мая 1990 г.)*. 1990, т.4, с. 66-67.
7. П.Г. Комохов. Физика прочности и механика разрушения радиационно-активного бетона-консерванта // *Современные проблемы строительного материаловедения*. Воронеж, 1999, с. 204-206.
8. Л.А. Шейнич, Д.В. Анапко. Специальные радиационно-защитные композиции // *Современные проблемы строительного материаловедения*. Воронеж, 1999, с. 602-604.
9. В.Ф. Козлов. *Справочник по радиационной безопасности*. М.: «Атомиздат», 1977, с. 20-45.
10. Д.Л. Бродер. *Бетон в защите ядерных установок*. М.: «Атомиздат», 1993, с. 21-57.

Статья поступила в редакцию 21.09.2012 г.

РАДІАЦІЙНА СТІЙКІСТЬ РАДІАЦІЙНО-ЗАХИСНИХ ЗАЛІЗОКСИДНИХ КОМПОЗИТІВ У γ -ПОЛЯХ

Р.Н. Ястребінський, В.І. Павленко, А.В. Карнаухов, А.В. Ястребінська

Досліджено радіаційну стійкість залізооксидного композиту на основі природних високозалізистих магнетитових концентратів у потужних потоках γ -випромінювання (до 25 МГр). Вивчені швидкості поширення поперечних ультразвукових пружних хвиль, модулі Юнга і зрушення, механічна міцність розроблених композитів. Встановлено перевагу розробленого радіаційно-захисного композиту в порівнянні з традиційним реакторним бетоном.

RADIATION RESISTANCE RADIATION-DEFENSIVE THE FERROUS AGGREGATES IN THE GAMMA FIELDS

R.N. Yastrebinsky, V.I. Pavlenko, A.V. Karnauhov, A.V. Yastrebinskya

Radiation resistance of ferrous aggregates on the basis of natural of magnetite concentrates KMA in powerful torrents γ -radiations (to 25 MGy is in-process probed. Rates of propagation of cross-section ultrasonic pressure waves, Young's moduluses and alteration, a mechanical strength of designed aggregates are learnt. Advantage developed RPK in comparison with traditional reactor beton is established.