

УДК 691.33: 53:[628.388.79]

Е.В. Королев – доктор технических наук, профессор

О.В. Королева – кандидат технических наук, доцент

А.П. Самошин – кандидат технических наук

В.А. Смирнов – кандидат технических наук

E-mail: korolev@pguas.ru

Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КРУПНОПОРИСТЫХ КАРКАСОВ ДЛЯ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ*

АННОТАЦИЯ

Представлены теоретические основы и приведены результаты экспериментальных исследований закономерностей структурообразования крупнопористых каркасов радиационно-защитных материалов вариативно-каркасной структуры. Получены модели влияния основных рецептурно-технологических факторов на свойства крупнопористых каркасов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: крупнопористые каркасы, физико-механические свойства, защита от радиации.

E.V. Korolev – doctor of technical sciences, professor

O.V. Koroleva – candidate of technical sciences, associate professor

A.P. Samoshin – candidate of technical sciences

V.A. Smirnov – candidate of technical sciences

Penza State University of Architecture and Construction

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE LARGE-SCALE SKELETON FOR RADIATION-PROTECTIVE MATERIALS

ABSTRACT

The theoretical base and experimental data concerning characteristics of structure forming process of large-scale skeleton of radiation-protective materials of variable-framed structure are presented. The statistical models of influence of primary technological and compositional factors to the properties of skeleton are developed.

KEYWORDS: large-scale skeleton, physical and mechanical properties, protection form radiation.

Экспертные оценки запасов природных углеводородов указывают, что при существующих темпах экономического и промышленного роста их природные запасы будут исчерпаны к середине XXI века. Это заставляет мировое сообщество обратить особое внимание на атомную энергетику, которая, как предполагается, станет лидером в производстве электроэнергии. Приоритет в развитии атомной энергетики установлен и в России: Правительством РФ одобрена программа «Стратегия развития атомной энергетики России в первой половине XXI века». Это потребует создания новых эффективных строительных материалов для защиты от радиации.

В технологии радиационно-защитных бетонов имеются как методологические, так и технологические трудности. В частности, методологические проблемы связаны с определением критериев качества таких материалов (перечня свойств и их количественных значений), а технологические – с обеспечением однородного распределения компонентов по объёму изделия, предотвращением усадки и образования термических трещин при охлаждении изделия, а также со снижением затрат труда и исключением трудоёмких операций.

Методологические задачи решаются в рамках системно-структурного подхода и системного анализа, в соответствии с которыми оценку и анализ строительных материалов производят на основе

* Печатается при финансовой поддержке гранта Президента РФ для поддержки молодых российских ученых МД-68.2009.8.

рассмотрения материала как целостной и единой системы с присущими системными свойствами и парадоксами целостности и иерархичности. Основное системообразующее свойство системы «строительный материал» определяется поверхностными явлениями и граничными взаимодействиями, обеспечивающими её целостность [1].

На наш взгляд, основные технологические задачи во многом решаются в рамках каркасной технологии. Применение этой технологии позволит обеспечить равномерное распределение заполнителя в объёме изделия и увеличить показатели эксплуатационных свойств бетона. Однако возникает необходимость решения ряда взаимосвязанных задач, а именно: определить гранулометрический состав заполнителя (диаметр и форму зерна, количество фракций заполнителя), из которого формируется плотный и прочный каркас, обладающий высокой фильтрационной способностью; обосновать выбор пропиточного материала, характеризующегося требуемыми физико-механическими и эксплуатационными свойствами.

С применением компьютерного моделирования [2] установлено, что получение каркасов, соответствующих указанным требованиям, возможно при незначительном варьировании диаметра зёрен заполнителя: для всех типоразмеров изделий при кубической укладке зёрен максимальная степень наполнения наблюдается при $d_{opt} \in [1,47...2,17]$ мм, а при гексагональной – $d_{opt} \in [4,04...5,74]$ мм. Отклонение диаметра заполнителя от оптимального размера приводит к резкому снижению степени наполнения каркаса. Показано также, что из радиационно-защитных каркасных металлбетонцов целесообразно изготавливать изделия в виде плит.

Одним из основных показателей, определяющих качество каркаса, является его фильтрационная способность, которая характеризуется степенью заполнения объёма межзерновых пустот каркаса пропиточным составом и продолжительностью пропитки каркаса.

Оценку фильтрационной способности каркасов целесообразно проводить по разработанной модели течения расплава по каналам каркаса, учитывающей гидродинамическое сопротивление и поверхностные явления на границе раздела фаз «заполнитель – расплав»:

$$t_{пр} = \frac{4\varphi^4 \eta V_{изд} (1 - \Pi)^4 \xi H}{5\Pi^2 (\Pi^2 d_3^4 g\rho H + 6\sigma\varphi(1 - \Pi)\cos\theta)},$$

где Π – пустотность каркаса; $V_{изд}$ – объём изделия; θ – краевой угол смачивания; H – высота изделия; Π – коэффициент формы; d_3 – эквивалентный диаметр зерна заполнителя; ξ – коэффициент извилистости (в первом приближении можно принять $\xi = \pi/2$); $\sigma = 0,3879 + 2 \cdot 10^{-4}T - 2 \cdot 10^{-7}T^2$; $\eta = 16,62T^{-1,365}$; η – вязкость расплава свинца; ρ – плотность пропиточной композиции; σ – поверхностное натяжение расплава.

Анализ расчётных данных показывает, что поверхностные явления оказывают очевидное влияние на процесс течения расплава: с увеличением краевого угла смачивания наблюдается замедление процесса пропитки каркаса. Более значительное влияние на продолжительность пропитки оказывают геометрические факторы, а именно: диаметр зерна заполнителя, высота изделия и пустотность зернового слоя. Применение заполнителя большей крупности способствует сокращению продолжительности пропитки.

Адекватность полученных теоретических расчётов подтверждается результатами экспериментальных исследований сколов образцов модельных каркасных бетонов (рис. 1).

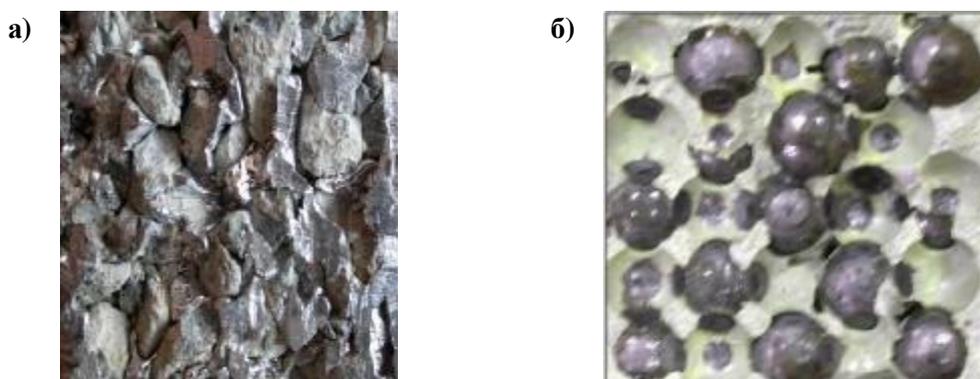


Рис. 1. Фотографии сколов образцов модельных каркасных бетонов

Согласно [3, 4] прочность материала, состоящего из монодисперсных частиц, склеенных между собой в местах контактов, определяется в общем случае прочностью и числом контактов в единице объёма структуры

$$R = \gamma_1 \overline{F_c} n^{\frac{2}{3}},$$

где $\overline{F_c}$ – средняя сила сцепления в контакте; n – число контактов в единице объёма; γ_1 – константа.

Увеличение $\overline{F_c}$ и n приводит к повышению прочности. Очевидно, что прочность контактов зависит от расхода клеевой композиции (рис. 2). Анализ рис. 2 показывает, что зависимость прочности каркасов от количества клея имеет экстремальный характер. Это можно объяснить следующим образом. При совмещении клея с наполнителем формируется материал, в котором зёрна раздвинуты на определённое расстояние. В каркасах с малым содержанием клея раздвижка минимальна, распределение по объёму неравномерное, что определяет низкие значения прочности при малом расходе клея. Дальнейшее увеличение количества клея приводит к закономерному повышению его толщины на зёрнах наполнителя, формированию прочных единичных контактов и увеличению прочности каркаса. При высоких расходах толщина клея высока, что приводит к возникновению высоких внутренних напряжений, которые, суммируясь с эксплуатационными воздействиями, значительно снижают прочность единичного контакта и каркаса.

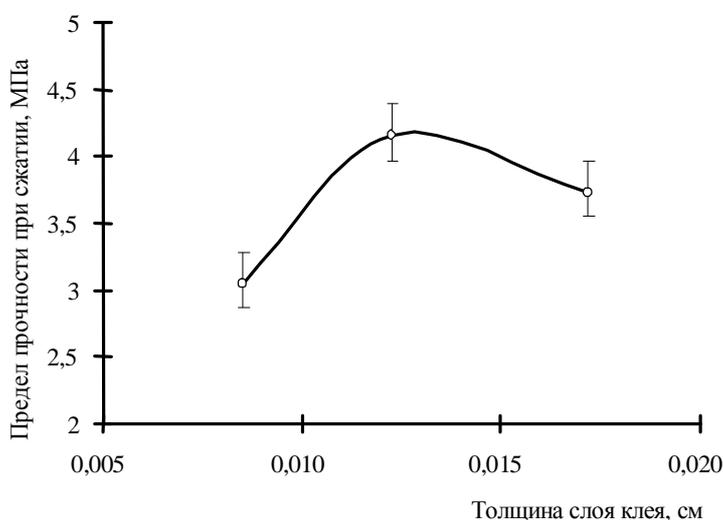


Рис. 2. Зависимость прочности каркасов от количества клея

Таблица 1

Экспериментально-статистические модели влияния основных рецептурно-технологических факторов на физико-механические свойства крупнопористых каркасов на основе ферроборового шлака

Вид клеевой композиции	
Модифицированная жидкостекольная	Цементная
Средняя плотность, кг/м ³	
$\rho_{cp} = C_{опос} (0,0714T - 0,7143t - 52,857) - 0,8884T - 1,7857t + 2255,5$	$\rho_{cp} = 1220,8 + 225 В/Ц - 3,75C_{C-3}$
Пустотность, %	
$\Pi = C_{опос} (1,2788 + 1,6677T + 1,6647t) - 0,0792T + 0,1456t + 29,088$	$\Pi = 60,86 - 20,5 В/Ц - 2,125C_{C-3}$
Предел прочности при сжатии, МПа	
$R_{сж} = C_{опос} (1,416 - 0,0011T - 0,0219t) + 0,0077T + 0,1663t - 8,78$	$R_{сж} = 1,91 - 3,1 В/Ц + 0,01C_{C-3}$

Примечания: $C_{опос}$ – количество ОПОС (6...10 %); T – температура изготовления каркаса; t – продолжительность изотермической выдержки; В/Ц – водоцементное отношение; C_{C-3} – содержание суперпластификатора, %.

Физико-механические свойства каркасов как на основе цементной и эпоксидной композиций, так и на основе жидкого стекла, модифицированного отходом оптической промышленности (ОПОС), зависят от толщины прослойки клея, которая определяется его вязкостью. В табл. 1 приведены ЭС-модели свойств для каркасов на цементной и жидкостекольной клеевых композициях.

Коэффициент вариации для каркасов на эпоксидной клеевой композиции (табл. 2) имеет пониженные значения, что указывает на формирование каркасов со стабильным качеством, равномерным распределением зёрен и клея по объёму изделия.

Таблица 2

Свойства каркасов на эпоксидной клеевой композиции

Количество клея, % от массы заполнителя	Толщина слоя клея, мкм	Предел прочности при сжатии, МПа	Коэффициент вариации, %
1,36	172	3,73	6,41
0,97	122	4,15	7,45
0,67	85	3,05	5,86

В работе [5] предложена модель крупнопористого бетона (аналог каркаса) в виде совокупности зёрен сферического заполнителя одинакового размера, соприкасающихся между собой и покрытых слоем равномерно распределённого клея определённой толщины. При этом в зонах контактов образуются утолщения клея, которые и оказывают доминирующее влияние на прочность таких бетонов. Для оценки влияния толщины слоя клея и диаметра заполнителя на геометрические характеристики контакта предложен структурный показатель, равный

$$k_{st} = \sqrt{0,375 + 6 \frac{h_{кл}}{d_3}} - \sqrt{0,14 - 1,5 \frac{h_{кл}}{d_3}} .$$

Прочность крупнопористого бетона зависит от величины этого показателя

$$R = Kk_{st}^2,$$

где K – эмпирический коэффициент.

Значения структурного показателя и эмпирического коэффициента для исследуемых каркасов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения k_{st} и K

Количество клея, % от массы заполнителя	Толщина слоя клея, мкм	k_{st}	K
1,36	172	0,032	3700
0,97	122	0,031	4350
0,67	85	0,030	3300

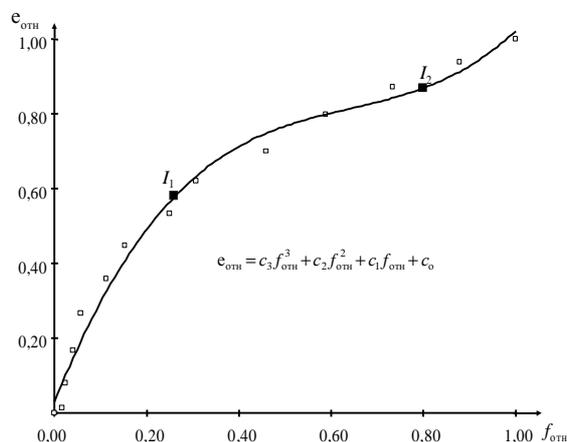


Рис. 3. Типичная диаграмма «нормированная деформация – нормированная нагрузка» крупнопористых каркасов

Из табл. 3 следует, что структурный показатель монотонно уменьшается при изменении расхода клея, а характер изменения эмпирического коэффициента K имеет экстремальный характер, который хорошо объясняется в рамках предложенной ранее модели влияния толщины слоя клея на внутреннее напряжённое состояние каркасов и прочность контактов.

Оценка деформативных свойств каркасов проведена на основе анализа диаграмм «деформация – нагрузка». Типичная зависимость диаграмм «нормированная деформация – нормированная нагрузка» представлена на рис. 3.

Анализ экспериментальных данных показывает, что основные параметры диаграммы деформирования крупнопористых каркасов, значения границ I_1 , I_2 и относительная энергия разрушения зависят от рецептурно-технологических факторов (табл. 4). Так, с увеличением толщины клеевой прослойки возрастает прочность каркаса и его относительная энергия разрушения. Значения границ I_1 , I_2 позволяют оценить характер разрушения. На участке «0– I_1 » происходит деформирование материала без значительного разрушения его структуры. Разрушаются только перенапряжённые связи, общее количество которых можно оценить по величине внутренних напряжений. На участке « I_1 – I_2 » происходит интенсивное поглощение материалом внешней энергии вследствие зарождения и развития микротрещин (в том числе их ветвления на дефектах). На участке « I_2 –1» (объединение микротрещин в макротрещины и зарождение магистральной трещины) интенсивно разрушается каркас.

Таблица 4

Параметры диаграмм разрушения крупнопористых каркасов

Состав / технологические параметры изготовления	Интервал			I_1	I_2	$E_{отн}$
	0– I_1	I_1 – I_2	I_2 –1			
Цементная клеевая композиция						
В/Ц=0,33 СЗ – 0,01% от массы цемента	$\frac{0,014}{3,53}$	$\frac{0,383}{96,47}$		0,26	1,0	0,40
В/Ц=0,43 СЗ – 0,01% от массы цемента	$\frac{0,047}{8,69}$	$\frac{0,494}{91,31}$		0,30	1,0	0,54
В/Ц=0,43 СЗ – 0,03% от массы цемента	$\frac{0,114}{21,55}$	$\frac{0,415}{78,45}$		0,45	1,0	0,53
Модифицированная жидкостекольная композиция						
6,6% ОПОС / 820°C / $t_{820} + 15$ мин*	$\frac{0,093}{13,58}$	$\frac{0,467}{68,18}$	$\frac{0,125}{18,25}$	0,27	0,87	0,69
6,6% ОПОС / 880°C / $t_{880} + 15$ мин*	$\frac{0,109}{15,55}$	$\frac{0,502}{71,61}$	$\frac{0,09}{12,84}$	0,30	0,91	0,70
6,6% ОПОС / 820°C / $t_{820} + 25$ мин*	$\frac{0,093}{12,99}$	$\frac{0,436}{60,89}$	$\frac{0,187}{26,12}$	0,24	0,80	0,72
10,1% ОПОС / 820°C / $t_{820} + 15$ мин*	$\frac{0,095}{13,21}$	$\frac{0,435}{60,50}$	$\frac{0,189}{26,29}$	0,25	0,80	0,72
Эпоксидная клеевая композиция						
1,36**	$\frac{0,016}{4,42}$	$\frac{0,125}{34,53}$	$\frac{0,221}{61,05}$	0,20	0,64	0,36
0,97	$\frac{0,008}{2,88}$	$\frac{0,066}{23,74}$	$\frac{0,204}{73,38}$	0,20	0,59	0,28
0,67	$\frac{0,010}{3,14}$	$\frac{0,095}{29,87}$	$\frac{0,213}{66,98}$	0,20	0,63	0,32

Примечания: В числителе – абсолютное значение энергии разрушения, в знаменателе – относительное значение в %, вычисленное по формуле $100E_i E_{отн}^{-1}$; * – термообработка проводилась по режиму: нагрев + изотермическая выдержка; t_i – продолжительность нагрева до температуры изотермической выдержки; ** – % от массы дробы.

Из табл. 4 следует, что увеличение В/Ц и содержания суперпластификатора приводит к уменьшению прочности каркаса и значений $E_{отн}$ вследствие повышения подвижности и снижения толщины слоя клея.

Анализ диаграмм деформирования каркасов на основе модифицированной жидкостекольной клеевой композиции показывает, что значительное влияние на физико-механические свойства оказывает концентрация модификатора ОПОС: при прочих равных условиях с увеличением его количества максимальные значения прочности и энергии разрушения достигаются при более мягком режиме изготовления. Это можно объяснить уменьшением вязкости клеевой композиции с введением ОПОС. Аналогичный эффект для композиций, содержащих малое количество модификатора, достигается при повышенной температуре ($T=880\text{ }^{\circ}\text{C}$) и продолжительной изотермической выдержке ($t=25$ мин.).

Анализ параметров диаграмм* показывает, что закономерности деформирования и разрушения каркасов, изготовленных с различным расходом эпоксидного клея, подобны. Граница I_1 для всех каркасов имеет одинаковые значения, что свидетельствует об идентичности процесса деформирования в начальный период приложения нагрузки и об отсутствии зависимости этого процесса от расхода клея (кривые практически совпадают).

Граница I_2 для составов с расходом клея 0,97 % и величина, характеризующая продолжительность периода деформационного упрочнения

$$\Delta I' = I_2 - I_1,$$

имеют минимальные значения, что также выражается в относительно невысоком значении энергетического параметра $E_{отн}$. Однако показатель, характеризующий величину периода разрушения

$$\Delta I'' = 1 - I_2,$$

для таких каркасов имеет максимальные значения. При этом расходуется наибольшее количество подводимой энергии (73,38 %), т.е. происходит интенсивное ветвление растущей трещины.

Оптимизация рецептуры и технологии изготовления предлагаемых крупнопористых каркасов проведена по критерию качества:

$$F_k = \alpha_1 \sqrt[3]{k_p k_{\Pi} k_R} + \alpha_2 \sqrt{k_{\gamma} k_{\lambda}} + \alpha_3 k_{ek},$$

где $K_{\text{фм}}$ – коэффициент, характеризующий физико-механические свойства (средняя плотность, пустотность и прочность), вычисляемый по формуле $K_{\text{фм}} = \sqrt[3]{k_p k_{\Pi} k_R}$; $K_{\text{эк}}$ – коэффициент, характеризующий эксплуатационные свойства (радиационно-защитные свойства и коэффициент теплопроводности), рассчитываемый по формуле $K_{\text{эк}} = \sqrt{k_{\gamma} k_{\lambda}}$; k_{ek} – технико-экономический критерий; $k_i = y_i / y_{\text{max}}$; y_i , y_{max} – значения показателя свойства ($k_i \leq 1$).

Установлено, что оптимальными являются следующие составы крупнопористых каркасов на ферроборовом шлаке, мас. %: состав №1: ферроборовый шлак – 86,96; цемент – 9,76; вода – 3,28; добавка С-3 – $2,6 \cdot 10^{-4}$; состав № 2: ферроборовый шлак – 81,00; жидкое стекло – 8,10; ОПОС – 10,10; отвердитель – 0,80; состав каркасов из свинцовой дроби, мас. %: свинцовая дробь с диаметром 8 мм – 99,03; эпоксидный клей (эпоксидная смола ЭД-20, полиэтиленполиамин – 13,5 % от массы смолы) – 0,97. Свойства разработанных каркасов представлены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства разработанных крупнопористых каркасов

Наименование показателя	Жидкостекольные клеевые композиции	Цементная клеевая композиция	Эпоксидная клеевая композиция
Средняя плотность, кг/м ³	1450	1320	6345
Пустотность, %	48,0	52,0	44,05
Предел прочности при сжатии, МПа	1,86	1,1	4,15
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	1,15	1,31	12,9
Линейный коэффициент ослабления γ -излучения при энергии фотонов 1,0 МэВ, см ⁻¹	0,109	0,077	0,446
Коэффициент выведения быстрых нейтронов, (2...10 МэВ), см ⁻¹	$5,48 \cdot 10^{-2}$	$5,52 \cdot 10^{-2}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$

* Расчёт параметров диаграмм проводили по методике, изложенной в [6].

Разработанные крупнопористые каркасы пригодны для изготовления радиационно-защитных бетонов вариативно-каркасной структуры. Пропитку таких каркасов целесообразно проводить пропиточными композициями на основе расплавов металлов и термопластов. При пропитке металлами реализуются все преимущества материала как эффективного поглотителя γ -излучения в сочетании с высокой радиационной стойкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов А.М., Королёв Е.В., Гарькина И.А. Строительные материалы как системы // Строительные материалы, 2006, № 7. – С. 55-57.
2. Баженов Ю.М., Прошин А.П., Королёв Е.В., Самошин А.П. Теоретические основы выбора вида заполнителя для каркасных бетонов // Известия вузов. Строительство, 2005, № 5. – С. 38-42.
3. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы: монография. – М.: Химия, 1980. – 320 с.
4. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур: учебное пособие. – М.: Наука, 1966. – 347 с.
5. Ицкович С.М. Крупнопористый бетон (технология и свойства): монография. – М.: Стройиздат, 1977. – 117 с.
6. Евстифеева И.Ю., Королёв Е.В., Макридин Н.И., Егорев С.И. Предельные состояния структуры серных композитов // Строительные материалы, 2007, № 7. – С. 61-63.