

УДК 661.683.3:661.844 032.25

**Королев Е.В.** – доктор технических наук, профессорE-mail: [KorolevEV@mgsu.ru](mailto:KorolevEV@mgsu.ru)**Гришина А.Н.** – младший научный сотрудникE-mail: [GrishinaAN@mgsu.ru](mailto:GrishinaAN@mgsu.ru)**Московский государственный строительный университет****ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ ЖИДКОСТЕКОЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОТВЕРЖДЕННЫХ ХЛОРИДОМ БАРИЯ****АННОТАЦИЯ**

В работе представлены закономерности влияния количества хлорида бария и температуры твердения на параметры состояния жидкостекольных композитов.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** параметры состояния, жидкое стекло, хлорид бария, структурообразование, защита от радиации.

**Korolev E.V.** – doctor of technical sciences, professor**Grishina A.N.** – junior research fellow**Moscow State University Civil Engineering****STATUS VARIABLES OF THE RADIATION-PROTECTIVE MATER-GLASS-BASED BUILDING MATERIALS HARDENED BY BARIUM CHLORIDE****ABSTRACT**

The regularities of influence of hardener's amount (barium chloride) and temperature of hardening to the state parameters of water glass composites are presented.

**KEYWORDS:** state parameters, water glass, barium chloride, structure forming, protection from radiation.

Радиационно-защитные свойства материалов определяются их химическим составом и плотностью упаковки образующейся структуры. Химический состав проектируют с учётом условий эксплуатации: вида ионизирующего излучения, его энергетических характеристик, теплового режима работы конструкции и т.д. Одним из эффективных вяжущих для защиты от смешанного гамма-нейтронного излучения является жидкое стекло, отверждённое хлоридом бария. Это обусловлено сочетанием в его составе химических элементов различной атомной массы [1]. Плотность образующейся структуры определяется особенностями структурообразования, протекающими при твердении. Эта характеристика позволяет не только прогнозировать защитные свойства вяжущего, но и механические свойства строительных материалов на его основе и их стойкость к воздействию различных эксплуатационных сред.

Средняя плотность жидкостекольных материалов зависит от вида продуктов реакции и степени их упаковки в объёме, которые определяются параметрами химической реакции. В общем случае особенности химического процесса (кинетические, геометрические, вид и характеристики продуктов) в основном зависят от концентрации компонентов (количества отвердителя, воды, жидкого стекла) и температурного режима твердения.

Влияние указанных факторов на среднюю плотность жидкостекольных материалов, отверждённых хлоридом бария, представлено на рис. 1.

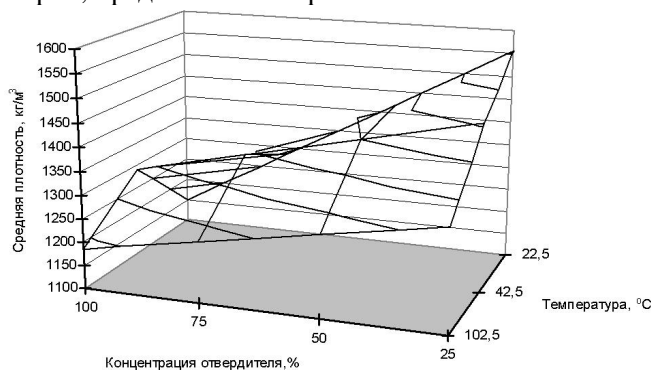


Рис. 1. Зависимость средней плотности жидкостекольных материалов от температуры твердения и количества отвердителя

Анализ процесса структурообразования в системе «жидкое стекло – хлорид бария» позволяет предположить, что средняя плотность материала будет увеличиваться прямо пропорционально количеству вводимого отвердителя

$$f_1 = a + bP,$$

где  $a$  – коэффициент, характеризующий среднюю плотность силикат-глыбы, кг/м<sup>3</sup>;  $b$  – коэффициент, характеризующий эффективность использования отвердителя, кг/(м<sup>3</sup>%);  $P$  – расход отвердителя, %.

Очевидно, что значения коэффициентов  $a$  и  $b$  зависят от условий твердения: модуля открытой поверхности образца, температурного режима и др.

Другим конкурирующим процессом, снижающим величину средней плотности, является формирование и деформирование сетки продуктов реакции [2]. Закономерно предположить, что плотность сетки будет нелинейно зависеть от количества отвердителя. Допустим:

$$f_2 = 1 + cP + dP^2,$$

где  $c, d$  – эмпирические коэффициенты.

Очевидно, что в процессе  $f_1$  количество отвердителя является экстенсивным фактором (процесс  $f_1$  характеризует увеличение массы единицы объёма материала), а в процессе  $f_2$  – интенсивным фактором (процесс  $f_2$  характеризует структуру материала). Отсюда средняя плотность жидкостекольного материала равна

$$\rho = \frac{f_1}{f_2} = \frac{a + bP}{1 + cP + dP^2}.$$

Значения эмпирических коэффициентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Значения эмпирических коэффициентов**

Температура твердения, °С	Значения эмпирических коэффициентов			
	$a$ , кг/м <sup>3</sup>	$b$ , кг/(м <sup>3</sup> %)	$c \cdot 10^{-2}$ , 1/%	$d \cdot 10^{-4}$ , 1/(%) <sup>2</sup>
20...25	1650,00	10,00	0,76	0,55
40...45	1510,00	0,21	0,27	0,06
100...105	1350,00	0,30	0,12	0,04

Значения процессов  $f_1$  и  $f_2$  приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Значения процессов  $f_1$  и  $f_2$**

Температура твердения, °С	Процесс	Количество отвердителя, %			
		25	50	75	100
20...25	$f_1$	1900,00	2150,00	2400,00	2650,00
	$f_2$	1,25	1,52	1,88	2,31
40...45	$f_1$	1562,50	1615,00	1667,50	1720,00
	$f_2$	1,07	1,15	1,24	1,33
100...105	$f_1$	1357,50	1365,00	1372,50	1380,00
	$f_2$	1,03	1,07	1,11	1,16

Анализ табл. 2 показывает, что с повышением содержания отвердителя значения  $f_1$  и  $f_2$  закономерно увеличиваются. Причём процесс  $f_1$  по сравнению с процессом  $f_2$  менее чувствителен к изменению количества отвердителя. Об этом свидетельствуют зависимости изменения скорости процессов  $f_1$  и  $f_2$  от концентрации отвердителя:

$$\frac{df_1}{dP} = b; \quad \frac{df_2}{dP} = c + 2dP$$

Скорость процесса  $f_2$  увеличивается с повышением содержания отвердителя, что свидетельствует о снижении плотности упаковки продуктов взаимодействия и локальном разрыхлении структуры. Это объясняется возникновением стерического эффекта (особенно при высоких концентрациях отвердителя), который препятствует протеканию химической реакции, а

также способствует образованию центров кристаллизации хлорида натрия, рост кристаллов которого способствует разрыхлению сформировавшейся сетки гидросиликатов бария.

С увеличением температуры процессы  $f_1$  и  $f_2$  замедляются. Несмотря на увеличение скорости химической реакции взаимодействия гидросиликата натрия и хлорида бария (закон Вант-Гоффа), испарение физической воды жидкого стекла является доминирующим процессом, замедляющим структурообразование.

Дополнительным подтверждением сложности процессов, протекающих при структурообразовании жидкостекольных материалов, отверждённых хлоридом бария, является анализ зависимости средней плотности от интегрального показателя – усадки. Учитывая особенности структурообразования жидкостекольных композитов, масса затвердевшего материала равна:

$$m = \sum_{i=1}^n m_i - \sum_{j=1}^m m_j ,$$

где  $m_i$  – масса  $i$ -го компонента смеси;  $m_j$  – масса  $j$ -го компонента, удаляющегося из смеси при твердении, а изменение его объёма (при  $e = e_x = e_y = e_z$ ):

$$V = V_0(1 - \epsilon)^3 ,$$

где  $V_0$  – объём смеси;  $\epsilon$  – линейная усадка материала.

Отсюда плотность материала равна:

$$\rho_\tau = \frac{\sum_{i=1}^n m_i - \sum_{j=1}^m m_j}{(1 - \epsilon)^3 \left[ \sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i} \right]} , \quad i = 1, 2, \dots, n, j = 0, 1, 2, \dots, m, i > j, n > m, \tag{1}$$

где  $\rho_\tau$  – плотность композита;  $\rho_i$  – плотность  $i$ -го компонента смеси.

Предлагаемая формула учитывает рецептуру материала и его физические преобразования, причём опосредованно интенсивность физических воздействий, влияние химических и физико-химических особенностей продуктов химических реакций.

Результаты расчётов приведены на рис. 2.

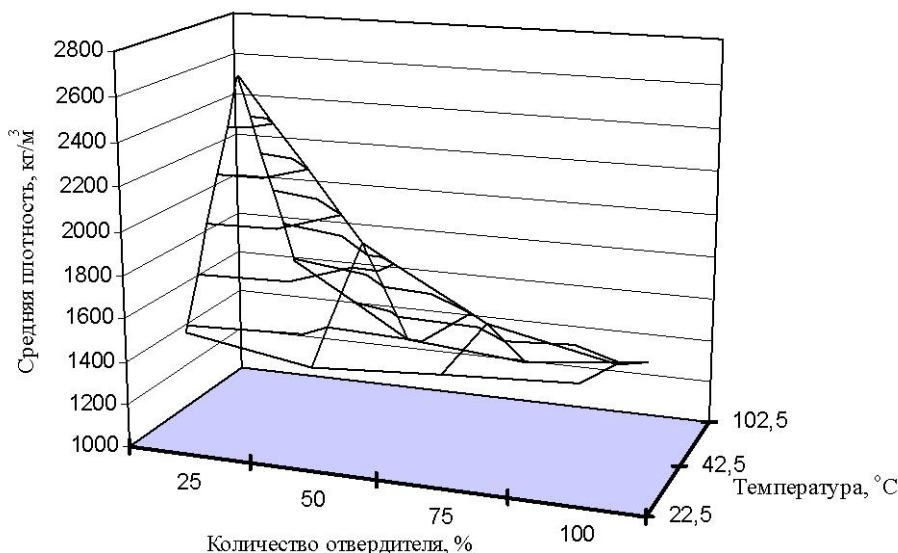


Рис. 2. Зависимость расчётной средней плотности жидкостекольных композитов, отверждённых хлоридом бария, от количества отвердителя и температуры твердения

Значения величины  $\Delta\rho$ , характеризующей отклонение расчётной плотности от экспериментальной, приведены на рис. 3.

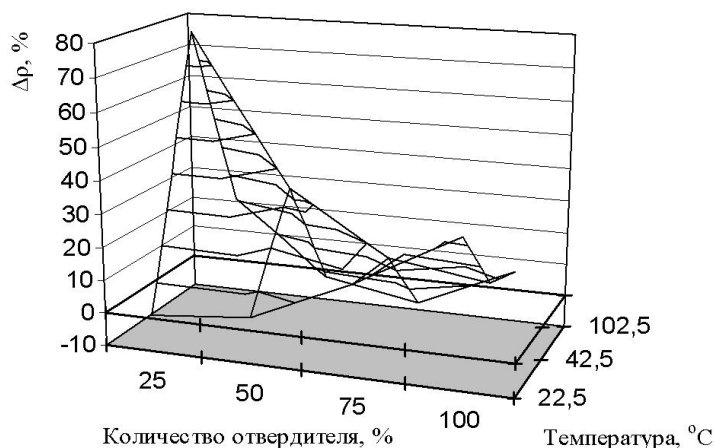


Рис. 3. Значение относительной разницы теоретически и экспериментально определённой средней плотности ( $\Delta\rho = 100(\rho_t - \rho_{эк})\rho_{эк}^{-1}$ , где  $\rho_t$ ,  $\rho_{эк}$  – соответственно, расчётная и экспериментальная средние плотности)

Анализ рис. 3 показывает, что интегральный показатель – линейная усадка – учитывающий при прочих равных условиях (при образовании продуктов одинакового химического состава) структурные преобразования, не позволяет однозначно объяснить влияние концентрации отвердителя и температуры твердения. Существенное отклонение расчётной плотности от экспериментальных значений свидетельствует о том, что при формировании однотипных структур образуются различные продукты взаимодействия. Так, в зависимости от химического состава плотность гидросиликатов бария варьируется в широком диапазоне от 2600 до 4850 кг/м<sup>3</sup> [3]. Очевидно, что вид и строение образующихся гидросиликатов бария будут определяться рецептурными и технологическими факторами (количество отвердителя, содержание физической воды и температура).

Количество отвердителя определяет структуру материала и условия образования продуктов реакции. С увеличением количества отвердителя расстояние между его частицами уменьшается (рис. 4, а). При невысоком содержании отвердителя (до 20 %) расстояния между частицами отвердителя значительны (значения функции  $d\left(\frac{h}{d_f}\right)/dP$  существенно изменяются, рис. 4, б).

Наблюдается практически полное растворение частиц отвердителя.

При дальнейшем увеличении количества хлорида бария (с 20 до 60 %) происходит изменение условий формирования структуры материала: частицы отвердителя располагаются на достаточно близких расстояниях и вследствие высокой скорости химической реакции образования гидросиликатов бария продукты реакции блокируют частицы отвердителя, затрудняя процесс их растворения. Дальнейший синтез гидросиликатов бария происходит в околочастичном пространстве, концентрация ионов бария в котором высока, что способствует образованию более плотных гидросиликатов бария [4], которые дополнительно блокируют поверхность частиц отвердителя. Структура жидкостекольного материала, содержащего до 60 % отвердителя, неоднородна и представлена отдельными плотными структурными элементами, состоящими из частиц отвердителя, окружённых слоем из гидросиликатов бария, связанных рыхлой сеткой нитевидных гидросиликатов бария.

Увеличение содержания отвердителя от 60 до 100 % не приводит к значимому изменению толщины слоя вяжущего между его частицами (рис. 4, а). При этом концентрация ионов бария на границе раздела фаз возрастает (рис. 4, б). Это приводит к увеличению толщины и плотности оболочки из гидросиликатов бария на частицах отвердителя, способствуя быстрому блокированию его поверхности. Поэтому количество нитевидных образований в межчастичном пространстве сокращается. Структура такого материала представлена частицами отвердителя, покрытыми плотными гидросиликатами бария, соединёнными между собой редкими нитевидными образованиями.

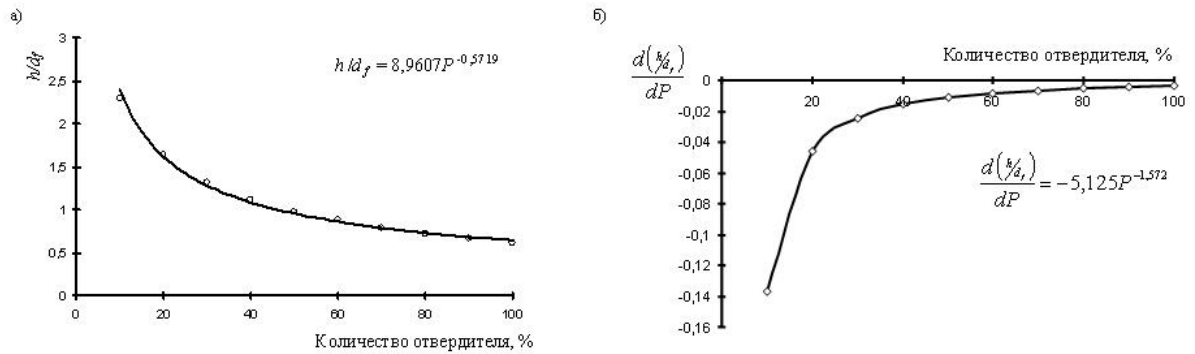


Рис. 4. Зависимость отношения толщины слоя жидкого стекла

к среднему диаметру частиц отвердителя  $h/d_f$  (а) и  $\frac{d(h/d_f)}{dP}$  от содержания хлорида бария (б)

При увеличении температуры твердения растворимость хлорида бария возрастает [4], что ускоряет образование гидросиликатов бария. Это приводит к формированию одноптичных структур материала, отверждённого при высоком расходе отвердителя, но при нормальной температуре твердения, и материала, твердеющего при повышенной температуре и меньшем содержании отвердителя.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гришина А.Н., Королев Е.В. Структурообразование и свойства композиции «жидкое стекло-хлорид бария» для изготовления радиационно-защитных строительных материалов // Научный вестник Воронежского ГАСУ «Строительство и архитектура», 2009, № 4 (16). – С. 70-77.
2. Королев Е.В., Гришина А.Н. Основные принципы создания радиационно-защитных материалов. Определение эффективного химического состава // Известия КазГАСУ, 2009, № 1 (11). – С. 261-265.
3. Горшков В.С., Савельев В.Г., Абакумов А.В. Вяжущие, керамика и стеклокристаллические материалы: Структура и свойства. Справочное пособие. – М.: Стройиздат, 1994. – 584 с.: ил.
4. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – 5-ое изд., испр. и доп. – Киев: Наукова думка, 1987.

#### REFERENCES

1. Grishina A.N., Korolev E.V. The structurization and properties of the composition based on liquid glass and barium chloride under influence of modifier // Vektник VGASU, 2009, № 4 (16). – P. 70-77.
2. Korolev E.V., Grishina A.N. The cardinal principles of the creation radiation and defensive material. determination of the efficient chemical composition // Izvestiya KSUAE, 2009, № 1 (11). – P. 261-265.
3. Gorshkov V.S., Savelev V.G., Abakumov A.V. Binders, cemamics and crystalline glass: structure and properties. Reference manual. – M.: Strouizdat, 1994. – 584 p.
4. Goronovsky I.T., Nazarenko Y.P., Nekrach E.F. Chemistry reference book. – Kiev: Naukova dumka, 1987.