



БИБЛИОТЕКА НАУЧНЫХ РАЗРАБОТОК И ПРОЕКТОВ НИУ МГСУ

А.Н. Гришина, Е.В. Королев

**ЖИДКОСТЕКОВЫЕ
СТРОИТЕЛЬНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ
СПЕЦИАЛЬНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Библиотека научных разработок и проектов НИУ МГСУ

А.Н. Гришина, Е.В. Королев

ЖИДКОСТЕКОВЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Москва 2015

УДК 691
ББК 38.3
Г85

СЕРИЯ ОСНОВАНА В 2008 ГОДУ

Рецензенты:

доктор технических наук *Д.Е. Барабаш*, профессор кафедры
строительных конструкций, оснований и фундаментов
им. профессора Ю.М. Борисова ВГАСУ;
доктор технических наук, профессор *В.Т. Ерофеев*,
декан архитектурно-строительного факультета,
заведующий кафедрой строительных материалов и технологий
Национального исследовательского Мордовского государственного
университета имени Н.П. Огарева

*Монография рекомендована к публикации
научно-техническим советом МГСУ*

Гришина, А.Н.

Г85 Жидкостекольные строительные материалы специального назначения : монография / А.Н. Гришина, Е.В. Королев ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Моск. гос. строит. ун-т. Москва : МГСУ, 2015. 224 с. (Библиотека научных разработок и проектов НИУ МГСУ).

ISBN 978-5-7264-1010-4

Освещены вопросы изготовления строительных композитов специального назначения на основе гидросиликатов натрия (жидкого стекла). Рассмотрены вопросы методологии синтеза, особенности структурообразования, влияния рецептурных и технологических факторов на параметры структуры и эксплуатационные свойства жидкостекольных композитов, а также синтез первичных наноразмерных модификаторов на основе гидросиликатов бария для строительных материалов.

Для научных работников, занимающихся исследованиями в области строительного материаловедения, а также по всем образовательным программам направления «Строительство».

Публикуется при поддержке гранта Президента РФ МК-5911.2013.8.

**УДК 691
ББК 38.3**

ISBN 978-5-7264-1010-4

© ФГБОУ ВПО «МГСУ», 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие.....	5
Введение	6
1. Радиационно-защитные строительные материалы. Структурообразование и свойства материалов на жидком стекле	9
1.1. Радиационно-защитные бетоны на минеральных и органических вяжущих.....	10
1.2. Жидкое стекло и строительные материалы на его основе	23
2. Методологические принципы создания строительных композитов на основе жидкого стекла	38
2.1. Декомпозиция системы критериев качества	39
2.2. Ранжирование и выделение управляющих рецептурных технологических факторов.....	44
2.3. Алгоритм синтеза материала	50
2.4. Выбор компонентов	52
3. Структурообразование и свойства системы «жидкое стекло — отвердитель»	76
3.1. Структурообразование и химический состав продуктов реакции	76
3.2. Реологические свойства	92
3.3. Усадочные деформации.....	97
3.4. Средняя плотность и пористость	105
3.5. Прочность	116
3.6. Радиационно-защитные свойства	121
3.7. Многокритериальная оптимизация.....	123
4. Структура и свойства жидкостекольных дисперсно- наполненных композитных материалов.....	130
4.1. Структурообразование	130
4.2. Реологические свойства	139
4.3. Усадка	144
4.4. Средняя плотность и пористость	153
4.5. Прочность	161
4.6. Химическая стойкость.....	168
4.7. Радиационно-защитные свойства	171
4.8. Многокритериальная оптимизация.....	183

5. Синтез и применение наноразмерных гидросиликатов бария	189
5.1. Технология синтеза.....	189
5.2. Агрегативная устойчивость наноразмерных гидросиликатов бария	199
5.3. Рецептатура синтеза наноразмерных гидросиликатов бария с применением гидроксида бария.....	202
5.4. Исследование состава наноразмерных гидросиликатов бария методом ИК-Фурье спектроскопии	204
Заключение	206
Библиографический список	210

ПРЕДИСЛОВИЕ

Расширение спектра технологических воздействий и контроля при производстве различных видов изделий, в частности применение радиоактивного излучения, повышает требования по безопасности таких производств. Указанное выражается не только в аппаратном оформлении, но и в повышении защитных характеристик ограждающих конструкций.

Используемые в настоящее время для изготовления таких конструкций особо тяжелые бетоны специального назначения имеют недостатки, обусловленные различными причинами как технологического аспекта — низкой адгезией вяжущего к дисперсной фазе, расслоением смеси (седиментационной неустойчивостью), так и эксплуатационного — неравномерным расширением отдельных компонентов, неоднородностью защитных свойств, низкими защитными характеристиками вяжущего и др. Все указанные проблемы связаны в основном с концепцией получения таких материалов, а именно в аддитивном сложении показателей свойств компонентов. Поэтому для обеспечения высоких показателей радиационно-защитных свойств особо тяжелых бетонов применяют дисперсные фазы природного или техногенного (отходы промышленности) происхождения, имеющие высокую плотность. Такой подход на стадии развития строительного материаловедения дал очевидные положительные результаты, позволившие реализовать задачи развития атомной отрасли и повышения обороноспособности страны. На современном этапе научного владения производством актуальным является реализация концепции проектирования и конструирования композитного материала, обладающего заданными показателями эксплуатационных свойств, на основе фундаментальных законов и полученных экспериментально-статистических моделей.

В монографии такая концепция реализована при разработке композитного материала специального назначения на основе жидкого стекла (растворов гидросиликатов натрия). Учитывая, что в научной и научно-технической литературе растворы гидросиликатов натрия имеют различные устоявшиеся названия (гидросиликаты натрия — в химии и жидкое стекло — в строительном материаловедении), авторы использовали соответствующую терминологию для точного и доступного изложения описываемых результатов.

ВВЕДЕНИЕ

В Российской Федерации приняты долгосрочные программы развития атомной промышленности, в частности «Стратегия развития атомной энергетики России в первой половине XXI в.», «Развитие атомного энергопромышленного комплекса на 2007—2010 гг. и на перспективу до 2015 г.», «Энергетическая стратегия России на период до 2020 г.». Современная доктрина развития предполагает переход от тепловых реакторов к реакторам на быстрых нейтронах. Реализация преимуществ таких реакторов значительно повысит безопасность и снизит стоимость электроэнергии. Однако задачи по защите персонала, оборудования, окружающей среды и захоронению радиоактивных отходов сохраняют актуальность, и их решение требует разработки новых эффективных строительных материалов для защиты от радиации.

Известны различные радиационно-защитные бетоны на минеральных и органических вяжущих. К таким вяжущим относится жидкое стекло, защитные свойства которого обусловлены содержанием легких элементов и способностью при отверждении сохранять часть воды в связанном состоянии, а радиационная стойкость — содержанием кремнезема в коллоидном и кристаллоидном состояниях.

В научной школе А.П. Прошина разработаны жидкостекольные пленочные материалы и особо тяжелые бетоны. Пленочные материалы предназначены для транспортировки радиоактивного грунта, временного захоронения радиоактивных отходов, а особо тяжелые бетоны — для защиты ядерно-энергетических установок. Несмотря на достаточно высокие показатели эксплуатационных свойств этих материалов им присущи и недостатки (растрескивание, характерное для пленочного материала, высокие значения пористости и линейной усадки), связанные с образованием значительного количества геля кремниевой кислоты. Устранение указанных недостатков, при прочих равных условиях, возможно уменьшением количества геля кремниевой кислоты посредством химического синтеза водостойких гидросиликатов тяжелых металлов.

Радиационно-защитные композиты нового поколения должны обладать эффективным химическим составом, обеспечивающим защиту от смешанного гамма-нейтронного излучения. Как прави-

ло, это достигается формированием плотной структуры материала с оптимальным сочетанием содержания химических элементов различной атомной массы. Поэтому необходимо установление химического состава радиационных композитов в зависимости от заданных условий его эксплуатации (вида излучения и его энергии); осуществление выбора компонентов, удовлетворяющих условиям эксплуатации материала и сочетающихся между собой в композите (химически инертных или образующих при взаимодействии не растворимые продукты реакции). Целесообразно исследовать процессы структурообразования композита на всех необходимых уровнях структуры и установить влияние управляющих рецептурных и технологических факторов на физико-механические и эксплуатационные свойства композитов. На основании полученных данных провести многокритериальную оптимизацию рецептуры и технологического режима производства, обеспечивающих получение композита с заданными показателями эксплуатационных свойств. Указанная последовательность действий изложена в соответствующих главах монографии, которая состоит из 5 глав. Первые четыре главы содержат результаты исследований по разработке жидкостеклового композита специального назначения, а пятая глава — результаты синтеза кремниевой кислоты в среде, содержащей наночастицы гидроксида железа (III), и наноразмерных гидросиликатов бария, которые получают низкотемпературным синтезом из кремниевой кислоты, полученной из растворов гидросиликатов натрия в среде золя гидроксида железа (III), и растворов солей бария.

С применением методов системного анализа представлена методика синтеза материалов специального назначения, включающая декомпозицию системы критериев качества радиационно-защитных материалов, установление управляющих рецептурных и технологических факторов, обоснование выбора химических элементов, обеспечивающих эффективное поглощение ионизирующего излучения, а также компонентов композита, формирующих требуемый химический состав. В качестве отвердителя растворов гидросиликатов натрия обосновано применение хлорида бария. Представлены эмпирические данные по влиянию управляющих рецептурных и технологических факторов на параметры структуры, физико-механические и эксплуатационные свойства предлагаемых композитов.

Разработанные радиационно-защитные жидкостекольные композиты повышенной плотности целесообразно использовать для обеспечения защиты персонала и оборудования в помещениях, в которых эксплуатируются источники ионизирующего излучения.

Представленные результаты расширяют знания о строительных композитах на основе жидкого стекла, углубляют представления о синтезе композитов с заданными показателями качества и формируют представления о синтезе первичных наноматериалов, пригодных для наномодифицирования структуры и свойств строительных материалов.

1. РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ЖИДКОМ СТЕКЛЕ

1.1. Радиационно-защитные бетоны на минеральных и органических вяжущих

Как известно, эффективность радиационно-защитных свойств бетонов определяется физическими свойствами и химическим составом компонентов: вяжущим, дисперсными фазами, добавками [1—17].

Существуют различные мнения относительно вклада компонентов в эксплуатационные, в том числе радиационно-защитные, свойства бетонов. Так, А.П. Веселкин, Е.В. Воскресенский, В.А. Егоров и другие исследователи считают, что защитные свойства определяются заполнителями [1—3]. Другие ученые, например В.П. Машкович, А.В. Кудрявцева, Б.Н. Виноградов и другие, опровергают это утверждение и подчеркивают, что вид вяжущего вещества оказывает существенное влияние на защитные характеристики бетонов [2—6]. Поэтому при проектировании новых защитных композитов необходимо учитывать химические и физические характеристики всех компонентов.

1.1.1. Вяжущие вещества

Традиционно для изготовления радиационно-защитных бетонов и растворов используются вяжущие как на минеральной, так и на органической основе. Из органических вяжущих широкое применение получили эпоксидные, фурановые, фенольные, полиэфирные, резорцино-формальдегидные смолы [18—23], полибутадиеновые олигомеры [24—30], а из минеральных вяжущих — портландцемент, глиноземистый и серный цементы, некоторые виды специальных цементов (борсодержащий, магнезиальный, баритовый, цемент Сореля, расширяющийся сульфатно-шлаковый цемент и сложные цементы, изготовленные с использованием свинца, например свинцово-бариевый и железо-свинцово-бариевый цементы) [2—5; 12; 15], а также растворы гидросиликатов натрия (торговое название «жидкое стекло») [31—33], металлы [34—38].

Среди минеральных вяжущих для защиты от ионизирующих излучений широкое применение получил портландцемент. Это объясняется его способностью при твердении образовывать прочный цементный камень, содержащий до 20 % химически связанной воды. Важным показателем является радиационная стойкость бетона на основе портландцемента при воздействии гамма-излучения [2; 10; 15; 23]. Современные требования к материалам из этого вида вяжущего определяют получение высокопрочных и плотных композитов. Эти требования актуальны при изготовлении радиационно-защитных композитов. Достигнуть указанного эффекта возможно уменьшая водоцементное отношение В/Ц, а также посредством использования других физических, химических, физико-химических и комбинированных способов (рис. 1). Такие способы позволяют получать цементное тесто нормальной густоты при В/Ц = 0,06 с прочностью цементного камня — 330 МПа, а при горячем прессовании — 650 МПа [3; 39]. Использование высокодисперсных цемента значительно увеличивает прочность цементного камня в начальный период за счет увеличения количества продуктов гидратации, однако ускоряет и деструктивные процессы, что сопровождается снижением прочности в период эксплуатации. В настоящее время разработаны составы цементного камня на основе портландцемента, характеризующиеся высокой прочностью при В/Ц = 0,171...0,260 [3]. Прессование давлением 20...25 МПа позволяет уменьшить содержание вяжущего на 15...20 %, повысить прочность, морозостойкость получаемого цементного композита (более 400 циклов), снизить его водопоглощение (до 2,5 %) и усадочные деформации [34].

Для увеличения эффективности ослабления и поглощения нейтронов целесообразно применение глиноземистого или высокоглиноземистого цемента [2; 11; 23; 26; 40]. При его твердении образуется кристаллогидрат двухкальциевого алюмината, содержащий восемь молекул воды. Общее содержание химически связанной воды в глиноземистом цементе составляет 25...35 % [2; 40]. В научной школе А.П. Прошина на основе высокоглиноземистого цемента разработаны радиационно-защитные строительные растворы со средней плотностью 4045...4126 кг/м³, общей пористостью — 3,85...8,56 %, открытой пористостью — 1,31...2,32 %, прочностью при сжатии — 53,6...72,0 МПа [2].

Однако существенными факторами, мотивирующими исследователей продолжать поиск новых видов вяжущих веществ для ра-

диационно-защитных материалов, являются: для портландцемента — достаточно низкая температура эксплуатации конструкций защиты (не более 300 °С); для высокоглиноземистого цемента — структурные преобразования, вызванные перекристаллизацией продуктов гидратации, что приводит к появлению значительных внутренних напряжений и, как следствие, снижению показателей эксплуатационных свойств.

Как известно, материалы для защиты от радиации должны содержать легкие, средние и тяжелые химические элементы. К таким вяжущим относится глетглицериновый цемент, который получают совмещением оксида свинца с глицерином [27; 28; 41—44]. Оксид свинца, вследствие высокого его содержания в цементе, выполняет функции химически активного компонента (образуется глицерат свинца) и наполнителя [27; 28]. Образующийся камень имеет высокую среднюю плотность — 4560 кг/м³, прочность при сжатии — 23 МПа, водопоглощение (через 24 ч) — 0,96 %. Быстрый набор прочности получаемого композита позволяет использовать его для срочных работ при бетонировании, а также в качестве замазки или шпатлевки для защиты от радиации.

Таблица 1

Некоторые свойства серных цементов

Наименование свойства	Значение
Средняя плотность, кг/м ³	2130...2560
Предел прочности при сжатии, МПа	28...56,3
Предел прочности при изгибе, МПа	13,1...27,1
Водопоглощение, %	0,06...0,86
Линейный коэффициент ослабления гамма-излучения, см ⁻¹ (энергия 0,3...1 МэВ)	0,096...0,319

В работах [27; 28; 45—55] обосновано применение серы в качестве вяжущего вещества, обладающего высокими защитными свойствами от ионизирующего излучения. Целесообразность применения серы обусловлена ее доступностью, гидрофобностью, высокой радиационной и химической стойкостью, высокой технологичностью бетонных и растворных смесей, безотходностью производства. Эксплуатационными свойствами серного вяжущего управляют добавлением химических и минеральных добавок, изменением технологических режимов изготовления [27; 28; 48]. Некоторые свойства серных вяжущих приведены в табл. 1 [43; 46; 47; 50—54]. Од-

нако их существенными недостатками являются горючесть, низкая термостойкость, высокие усадочные деформации и низкая стойкость серы к щелочам.

Эффективны также жидкостекольные композиты [31—33]. Их получают на основе растворимого стекла — водного раствора гидросиликатов натрия или калия. В качестве отвердителей часто применяют порошкообразные вещества: кремнефтористые натрий и калий, феррохромовый шлак, нефелиновый шлак, гипс, порландцемент, ферросилиций, алюминат кальция, сульфат магния, доменные шлаки, буру, фосфаты натрия, кальция и др. [56—104]. Материалы на основе жидкого стекла отличаются достаточно высокими прочностными характеристиками — жаро-, огне- и кислотостойкостью, но низкими водостойкостью, щелочестойкостью, высокими усадочными деформациями. По данным В.Б. Дубровского, жидкостекольные композиты, отвержденные кремнефтористым натрием и наполненные хромитовой рудой, облученные в активной зоне реактора БР-5 потоками нейтронов до $(13...20) \cdot 10^{24}$ нейтрон/м² при температуре 550 °С, внешне не изменились; прочность при сжатии материала снизилась на 37 %, модуль деформации — на 22 %. Это позволяет считать жидкое стекло вполне удовлетворительным радиационно-стойким вяжущим. Основные свойства жидкостекольных материалов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства некоторых композитов на основе жидкого стекла [31—33]

Наименование свойства	Вид материала	
	Пресс-компози́ты	Пленочные компози́ты
Средняя плотность, кг/м ³	3800...4150	2320...2690
Предел прочности при сжатии, МПа	35...50	—
Водопоглощение, %	1,5	5,0...8,7
Линейный коэффициент ослабления гамма-излучения, см ⁻¹	0,288...0,325	0,21...0,22

Для защиты от ионизирующего излучения эффективно применение металобетонов. Преимущества их применения обеспечиваются благодаря высокой прочности, пластичности, вязкости, высокому качеству образуемых поверхностей, хорошим технологическим и литейным свойствам металлов. В настоящее время разработаны металобетоны с широким диапазоном свойств на осно-

ве железа, кобальта, палладия, свинца, алюминия и других металлов [34—38]. Основные свойства металлобетонов на основе алюминия (заполнитель — гематит) и свинца (заполнитель — ферроборовый шлак) представлены в табл. 3.

Таблица 3

Некоторые свойства металлобетонов [34—38]

Наименование свойства	Значение	
	Бетон на основе алюминия	Бетон на основе свинца
Средняя плотность, кг/м ³	3870	6300...8250
Предел прочности при сжатии, МПа	690	13,1...16,3
Предел прочности при изгибе, МПа	250	—
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м · К)	23,5	6,31...10,51
Линейный коэффициент ослабления гамма-излучения, см ⁻¹	0,26...5,82 (энергия фотонов 0,06...1,2 МэВ)	0,265...0,702 (энергия фотонов 0,662...10,0 МэВ)

Полимербетоны на эпоксидной смоле обладают высокой прочностью, низкой проницаемостью, хорошей химической стойкостью, водостойкостью, стойкостью к истиранию, высокой клеящей способностью. Эпоксидные полимеры обладают высокой радиационной стойкостью, причем исходные материалы и технология изготовления оказывают значительное влияние на стабильность свойств при облучении: чем выше термостойкость полимера, тем он более устойчив к облучению [10]. При использовании эпоксидных смол необходимо учитывать увеличение скорости реакции при повышении температуры окружающей среды и за счет тепловыделения при отверждении, а также низкую деформативность. Основным ограничением в использовании эпоксидных вяжущих является их высокая стоимость.

Резорцино-формальдегидные смолы предложено использовать для изготовления мастик, которые могут использоваться для проведения ремонтно-восстановительных и отделочных работ зданий и сооружений, эксплуатируемых в условиях повышенной радиации, а также применяться для приклеивания штучных облицовочных материалов, заделки стыков и трещин в строительных конструк-

циях, выравнивания поверхностей стен и полов [18]. Такие смолы имеют невысокую стоимость, а материалы на их основе обладают высокими защитными свойствами и показателями качества: средняя плотность — 1600...3250 кг/м³; предел прочности при сжатии — 86,2...102,4 МПа; водопоглощение — 2,5...4,8 %; коэффициент водостойкости — 0,67...0,76; общая пористость — 1,5...7,5 %; коэффициент ослабления гамма-излучения при энергии 0,2 МэВ — 2,194...2,201 см⁻¹ [18; 55].

Обоснование использования полибутадиеновых олигомеров в качестве вяжущего для радиационно-защитных композитов представлено в работах [24; 25; 29; 30]. На основе таких каучуков получают новый вид бетона — каучуковый бетон или каутон [24; 25; 29; 30]. Каутоны характеризуются высокой радиационной стойкостью (при дозе гамма-излучения 5 МГр коэффициент радиационной стойкости равен 0,99) при коэффициенте ослабления гамма-излучения — 0,29 см⁻¹ (энергия фотонов 0,662 МэВ). Применение каутонов эффективно при совместном влиянии на материал ионизирующего излучения и агрессивных химических сред. Так, материал после облучения имеет коэффициенты химической стойкости в органических и минеральных кислотах, солях, щелочах, ацетоне и дизельном топливе по сравнению с каутоном, не подвергнутым облучению, меньше только на 5,9 % [24]. Однако каутоны обладают невысокой стойкостью в концентрированной соляной кислоте ($k_{х.с} = 0,69$) [24].

Битум, благодаря высокому содержанию водорода, является эффективным вяжущим для защиты от нейтронного излучения. Его модифицирование гидрофобными добавками (серой, ГЖ 136-41) позволяет получать радиационно-защитное вяжущее, водопоглощение которого составляет 0,5 % [55; 56]. Высокие технологические характеристики битумных вяжущих позволяют изготавливать на их основе плотные, высокопрочные, высоконаполненные радиационно-защитные материалы. Недостатками битумов являются их низкая термостойкость, горючесть.

Полистирол используется для изготовления радиационно-защитных материалов благодаря аморфному строению, что обеспечивает его высокую радиационную стойкость [10]. После облучения полистирола марок «Стирон-411» и «Амфенол» дозой $3 \cdot 10^7$ Гр его прочность при разрыве, сдвиге, ударе, а также модуль упругости и удлинение не изменились [10]. Модифицирование полистирола дибутилфталатом, касторовым и растительным маслами, оксидом

хрома позволяет улучшить технологические, эксплуатационные и защитные характеристики материала [55].

Для изготовления радиационно-защитных материалов могут применяться и другие вяжущие вещества. Перспективны модифицированные полиэтилен, полиэфирная смола, различные стекла и т.д.

1.1.2. Дисперсные фазы

Дисперсные фазы (наполнители и заполнители) являются важной составляющей бетона и занимают до 80 % его объема [12]. Они образуют жесткий каркас, который оказывает значительное влияние на процессы структурообразования вяжущего, реологические свойства смеси, физико-механические и другие эксплуатационные свойства бетона.

Выбор заполнителей для радиационно-защитных бетонов определяется требованиями, предъявляемыми к защитным свойствам материала, местными условиями и технико-экономическими показателями [2; 3; 12].

Для бетонов, эффективно ослабляющих гамма-излучение, применяют природные и искусственные материалы: барит (содержание $\text{BaSO}_4 \geq 94\%$, плотность $\rho = 4200 \dots 4500 \text{ кг/м}^3$), магнетит (Fe_3O_4 , $\rho = 4650 \dots 4800 \text{ кг/м}^3$), гематит (Fe_2O_3 , $\rho = 4900 \dots 5100 \text{ кг/м}^3$), геотит ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\rho = 3500 \text{ кг/м}^3$), ильменит (FeTiO_3 , $\rho = 4600 \text{ кг/м}^3$), частицы чугуна, извлеченные из шлака (диаметром 5...14 мм, $\rho = 7200 \text{ кг/м}^3$), чугунную (диаметром 0,3...8 мм, $\rho = 7600 \text{ кг/м}^3$) или свинцовую (диаметром 0,1...8 мм, $\rho = 11340 \text{ кг/м}^3$) дробь, металлический скрап, электротермические фосфорные шлаки (отходы, возникающие при получении фосфора, $\rho = 5800 \dots 6200 \text{ кг/м}^3$), ферросилиций (частицы диаметром 0,12 мм, $\rho = 6300 \text{ кг/м}^3$), специальные железистые гранулы ($\rho = 6800 \dots 7500 \text{ кг/м}^3$), железистый песок ($\rho = 7500 \text{ кг/м}^3$), отход производства оптического стекла марок ТФ-10 ($\rho = 5180 \text{ кг/м}^3$) и ТФ-110 ($\rho = 5100 \text{ кг/м}^3$), ферроборовый шлак ($\rho = 2980 \text{ кг/м}^3$) и др. [2; 3; 7; 8; 12; 13; 23]. Для замедления нейтронов используют материалы, содержащие кристаллизационную воду (лимонит, гидрогениит, серпентинит, брусит, парафин, графит), а для поглощения медленных нейтронов — соединения кадмия, лития, бора [12]. В качестве борсодержащих заполнителей рекомендуется использовать борокальцит, B_4S , фритт на основе смеси $\text{B}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$.

Для радиационно-защитных материалов важным является изменение свойств дисперсных фаз после облучения. Как показывают исследования, нейтронное излучение вызывает в облучаемом материале образование дефектов кристаллической решетки, частичный или полный полиморфный переход, аморфизацию кристаллических веществ [2; 3]. Эти структурные изменения могут проявляться в неизотропной линейной деформации образцов (до 6...7 %), увеличении объема (до 18 %), уменьшении плотности (до 15 %) [2; 3].

Результаты исследований влияния излучения на свойства металлических руд представлены в работах [10; 13]. Установлено, что гематитовая руда не изменила массы после облучения. Плотность облученных образцов гематита снизилась на 2...6 % в зависимости от поглощенной дозы, линейное расширение составило 0,6...1,4 %. Однако высокая твердость гематита создает трудности при дроблении и помоле руды, а также дозировке при изготовлении бетонов. Хромитовая руда после облучения не имела существенных изменений: плотность, масса, размеры образцов остались прежними, однако снизилась температурная деформативность [10; 13]. Важным недостатком всех железосодержащих дисперсных фаз является вторичное гамма-излучение, вызываемое железом (энергия гамма-квантов вторичного излучения — 7,5 МэВ) [10]. Это значительно ухудшает эффективность защиты и способствует увеличению расхода материала вследствие увеличения толщины конструкции защиты (примерно на 17...30 %) [10; 13].

Более стойкими к воздействию ионизирующего излучения являются стекла. Несмотря на различный химический состав, характер изменения свойств стекол при облучении аналогичен. Облучение стекла интегральным потоком $(2...5) \cdot 10^{23}$ нейтрон/м² приводит к объемной усадке на 2...3 %, затем следует небольшое расширение (около 0,3 %) [10].

Серпентинит является эффективной радиационно-стойкой породой. Он содержит 11 % связанной воды, а при нагревании до 400 °С — до 10 % [2; 3; 7; 8]. Поэтому его рекомендуется использовать в материалах, эксплуатирующихся при высоких температурах. При нагревании серпентинита выше 650 °С он равномерно расширяется, а затем происходит быстрая усадка, связанная с перекристаллизацией серпентинита [2; 3]. Исследование свойств материала после воздействия излучения показало, что масса образцов не изменилась, плотность снизилась с 2800 до 2500 кг/м³ [10]. В за-

висимости от места добычи прочность, температурный коэффициент линейного расширения, теплопроводность и линейная деформация серпентинита изменяются в широких диапазонах [10].

Наиболее чувствительными к ионизирующим излучениям (в частности к нейтронному потоку) являются силикатные породы, состоящие в основном из кварца и полевого шпата (кислого или нейтрального) [10]. Их объемное расширение составляет до 22 %. Менее подвержены деформациям породы, содержащие одновременно полевой шпат, амфиболы и пироксены (до 13 %). Минимальные деформации свойственны породам на основе пироксенов и оливинов (до 9 %). Карбонатные породы менее чувствительны, чем силикатные: объемные деформации доломита под действием потока нейтронов $5 \cdot 10^{24}$ нейтрон/м² составляют до 3 %, а известняка — до 1 %. С ростом флюенса нейтронов степень радиационного изменения свойств пород увеличивается и стремится к насыщению или завершается саморазрушением [10; 48].

С увеличением температуры облучения степень радиационного изменения свойств уменьшается вследствие преимущественного отжига дефектов в минералах при облучении. Наиболее значительно влияние температуры у силикатных пород (магматических и осадочных); увеличение температуры облучения с 40 до 100, 200 и 270 °С эквивалентно уменьшению флюенса нейтронов соответственно в 3...5, 5...8, 10...20 раз. Влияние температуры на радиационное изменение карбонатных пород и руд в диапазоне 40...270 °С мало заметно, что позволяет рекомендовать их для изготовления радиационно-стойкого бетона защиты реакторов АЭС [48].

1.1.3. Модифицирующие добавки

Для улучшения эксплуатационных свойств бетонов и растворов рекомендуется вводить в их состав добавки-модификаторы, повышающие качество бетонной смеси и бетона, в том числе радиационно-защитного. Известно, что эффективны соли стеариновой и других жирных кислот в количестве 2,5...3,5 % (в частности, соли свинца, висмута, вольфрама, циркония, железа, олова, кадмия, лития, бария) [2].

Значительно повышает показатели защитных свойств от гамма-излучения содержание в модификаторе атомов или ионов тяжелых металлов. Эффективную защиту от нейтронов обеспечивает содержание в бетоне легких элементов, что достигается введением

соединений бора, например, колеманита, датолита, борокальцита [2; 26].

В научной школе А.П. Прошина исследовано влияние различных органических, неорганических и многокомпонентных добавок на свойства серных композитов. На основании проведенных исследований авторы работ [27; 28; 45; 48] доказывают эффективность их применения для управления свойствами серных композитов для защиты от радиации предельных и непредельных органических соединений (парафина, стеариновой кислоты или линолевой кислоты и др.) [48—51; 54]. Добавки классифицированы на пластификаторы, стабилизаторы, добавки, увеличивающие прочность, огнестойкость, биостойкость, морозостойкость, щелочестойкость и др.

В работе [19] авторы показывают целесообразность применения кремнийорганических жидкостей для регулирования свойств (подвижности, плотности, прочности и др.) полимерных радиационно-защитных материалов.

По данным А.П. Прошина, Е.В. Королева, Н.А. Очкиной, С.М. Саденко, добавки — пластификатор ЛСТ, суперпластификатор С-3, карбамидная смола, сульфосалициловая и лимонная кислоты — увеличивают теплоту гидратации, уменьшают усадочные деформации, внутренние напряжения, пористость; увеличивают прочность радиационно-защитных строительных растворов на основе высокоглиноземистого цемента [2].

Исследования [2; 19; 27; 28; 45; 48—51; 54] показали, что классические пластификаторы под действием радиации практически не изменяют своих свойств.

1.1.4. Радиационно-защитные бетоны

В строительной практике объектов атомной промышленности, медицинских учреждений и других специальных сооружений применяются базальтовые, лимонитовые, серпентинитовые, хромитовые, гематитовые, баритовые бетоны и бетоны на металлических заполнителях [1—7; 11; 17].

Серпентинитовый бетон имеет высокое содержание кристаллизационной воды и среднюю плотность от 2300 до 2600 кг/м³ [3; 13]. Для повышения его средней плотности производят замену части серпентинитового заполнителя баритом, магнетитом, стальным или чугуном ломом [3]. Железосерпентинитовый бетон со средней

Научное издание

Гришина Анна Николаевна,
Королев Евгений Валерьевич

**ЖИДКОСТЕКОВЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ
СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Редактор, корректор *В.К. Чупрова*
Компьютерная верстка *О.Г. Горюновой*
Дизайн обложки *Д.Л. Разумного*

Подписано в печать 15.05.2015 г. И-157. Формат 60×84/16.
Усл.-печ. л. 13,02. Уч.-изд. 13,66. Тираж 100 экз. Заказ 98

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский государственный строительный университет».

Издательство МИСИ — МГСУ.

129337, Москва, Ярославское ш., 26.

Тел. (495) 287-49-14, вн. 13-71, (499) 188-29-75, (499) 183-97-95.

E-mail: ric@mgsu.ru, rio@mgsu.ru.

Отпечатано в типографии Издательства МИСИ — МГСУ.

Тел. (499) 183-91-90, (499) 183-67-92, (499) 183-91-44