

Розглянуто результати порівняльних експериментальних досліджень впливу різних радіаційно-захисних (РЗ) наповнювачів композиційних матеріалів на основі фосфогіпсового в'язучого на їх РЗ властивості. Встановлені закономірності впливу параметрів рентгенозахисних конструкцій на рівень радіаційного захисту персоналу з урахуванням властивостей композиційних матеріалів на основі фосфогіпсу та обґрунтування на цій основі параметрів та ефективності застосування таких конструкцій

Ключові слова: фосфогіпс, концентрація, радіаційний захист, наповнювач, рідкоземельні елементи, сульфат барію, вольфрам

Рассмотрены результаты сравнительных экспериментальных исследований влияния различных радиационно-защитных (РЗ) наполнителей композиционных материалов на основе фосфогипсового вяжущего на их РЗ свойства. Установлены закономерности влияния параметров рентгенозащитных конструкций на уровень радиационной защиты персонала с учетом свойств композиционных материалов на основе фосфогипса и обоснованы на этой основе параметры и эффективность применения таких конструкций

Ключевые слова: фосфогипс, концентрация, радиационная защита, наполнитель, редкоземельные элементы, сульфат бария, вольфрам

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННО- ЗАЩИТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФОГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО

А. Ф. Булат

Академик НАН Украины, директор института*

E-mail: vaivan@ukr.net

В. А. Иванов

Кандидат технических наук, доцент

Отдел проблем разработки месторождений на больших глубинах*

E-mail: vaivan@ukr.net

Е. Л. Звягильский

Доктор технических наук, профессор,

директор шахты им. А. Ф. Засядько

проезд Индустриальный, 1,

г. Авдеевка, Донецкая обл., Украина, 86065

E-mail: vaivan@ukr.net

К. С. Голов

Кандидат технических наук

Отдел проблем разработки месторождений на больших глубинах*

E-mail: klipsch@ukr.net

В. И. Большаков

Доктор технических наук, профессор, ректор

Приднепровская государственная академия

строительства и архитектуры

ул. Чернышевского, 24а, г. Днепропетровск, 49600

E-mail: postmaster@mail.pgasa.dp.ua

*Институт геотехнической механики

им. Н. С. Полякова НАН Украины

ул. Симферопольская, 2а, г. Днепропетровск, Украина, 49005

1. Введение

Безусловным стимулом к интенсивному поиску и разработке новых технологий по созданию радиационно-защитных (РЗ) материалов с высокими защитными свойствами явилось открытие явления аномального изменения интенсивности потока квантов проникающего излучения. Данное открытие устанавливает влияние полидисперсных моно- и многоэлементных сред на изменения интенсивности проникающего излучения [1]. Однако многочисленные попытки реализовать на практике возможности открытого физического эффекта показали, что это сопряжено с освоением высоких технологий.

Недостаточная изученность упомянутых сред явилась серьезным препятствием на пути получения стабильных результатов даже в лабораторных условиях.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Из профильных публикаций [1, 2] литературных источников в области радиационной защиты и рентгенодиагностики известен опыт повышения РЗ свойств композиционных материалов не за счет увеличения концентрации РЗ наполнителя, а за счет повышения

его дисперсности. Авторы [2] путем введения в матрицу композиционного материала высокодисперсного РЗ наполнителя при определенной его концентрации достигли аномально высокого поглощению рентгеновского излучения, что обусловлено специфическими свойствами самоорганизующихся ансамблей полидисперсных частиц РЗ наполнителя. Следует, однако, иметь в виду, что предварительное диспергирование РЗ наполнителя для получения указанного эффекта связано с повышенными энергозатратами и необходимостью использования дорогостоящего высокотехнологичного измельчающего оборудования [3]. Благодаря тому, что ансамбли из полидисперсных частиц РЗ наполнителя в композиционной матрице полученного РЗ материала нового поколения отклоняет фотоны рентгеновского излучения от прямолинейной траектории распространения, их фактический путь увеличивается, что эквивалентно увеличению толщины защитного слоя. В результате достигается превышение ослабления проникающего излучения по сравнению с общеизвестной классической экспоненциальной зависимостью. При этом оказывается возможным получение относительно легких [4] высокоэффективных композиционных РЗ материалов, в которых достижение высокого уровня защиты обеспечивается при одновременном снижении и толщины, и массы РЗ материала.

Одним из наиболее распространенных материалов для защиты от рентгеновского излучения является свинец [5], однако в последние годы всё большее распространение получают различные безсвинцовые РЗ материалы.

Принципиальным недостатком РЗ материалов, содержащих свинец, является его слабая фиксация в матрице, что приводит (по мере деструкции полимерной матрицы в процессе эксплуатации) к высыпанию его из матрицы, а это, в свою очередь, приводит к постепенной потере защитных свойств материала. Кроме того, в виду токсичности свинца, проявляются вредные для здоровья загрязнения рентгенологических кабинетов, что влечет за собой необходимость выполнения их регулярной санобработки. При этом органы санэпидемслужбы вынуждены вести постоянный контроль степени свинцовых загрязнений. Исходя из этого, МАГАТЭ настоятельно рекомендует не использовать свинец в качестве материала для целей защиты, в частности в рентгенологических кабинетах. Хорошими защитными свойствами, помимо свинца, обладают также тяжелые элементы, такие как обеднённый уран, висмут, вольфрам, гафний, тантал и некоторые другие элементы. Однако их применение зачастую экономически оправдывается только в тех случаях, когда функцию защиты они совмещают с другими функциями, например с функцией обеспечения компактности, снижения массы, обеспечения химической инертности и т. п.

Широкое распространение получили также и композиционные материалы, содержащие сульфат бария. Это обусловлено низкой стоимостью этого РЗ наполнителя и его экологичностью. Существенным недостатком сульфата бария является его низкая плотность, в виду чего он имеет более ограниченную область эффективного применения. В конструкциях различных мобильных установок, в которых соображения компактности и веса играют важную роль,

в качестве защитных материалов иногда применяют сталь и чугун [6].

Из источника [7] известно об использовании в качестве РЗ защиты бетона, достоинством которого является возможность регулирования РЗ свойств, как толщиной слоя, так и изменением его марки.

Из обзора литературных источников [5–7] по новым материалам в области радиационной защиты и рентгенодиагностики было установлено, что ряд авторов [8] экспериментальным путем добивается повышения РЗ свойств композиционных материалов не увеличением концентрации РЗ наполнителя, а повышением его дисперсности. По мнению авторов [9], введение высокодисперсного РЗ наполнителя при определенной концентрации приводит к аномально высокому поглощению рентгеновского излучения, что обусловлено специфическими свойствами ансамблей дисперсных частиц.

Нужно особо отметить, что создание и освоение в производстве новых высокоэффективных РЗ материалов и защитных средств на их основе, в частности, для защиты от рентгеновского излучения попрежнему является актуальной проблемой не только в Украине, но и в странах, широко использующих рентгеновское оборудование [10].

3. Цель и задачи исследования

Проведенные экспериментальные исследования ставили за цель установить влияния различных РЗ наполнителей композиционных материалов на основе фосфогипсового вяжущего на их защитные свойства.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- установить влияние типа РЗ наполнителя гипсовых матриц;
- установить влияние концентрации РЗ наполнителя в матрице композиционного материала;
- установить экстремумы прироста РЗ свойств в зависимости от концентрации РЗ наполнителя.

4. Материалы и методы исследований влияния компонентов композиционного материала на РЗ свойства

4. 1. Исследуемые материалы и используемое оборудование

В процессе проведения сравнительных экспериментальных исследований в настоящей работе предпринята попытка создания композиционных материалов на основе фосфополуhydrата сульфата кальция и чистого полуhydrата сульфата кальция. Причём чистый полуhydrат сульфата кальция, исходные свойства которого регламентируются рядом ГОСТов [2, 3], был выбран авторами данной статьи, прежде всего, с целью сравнительной оценки РЗ характеристик композиционного материала, получаемого на основе использования исходного сырья в виде фосфополуhydrата. Фосфополуhydrат отличается от стандартного чистого полуhydrата лишь наличием примесей. Вполне понятно, что путём очистки фосфополуhydrата от примесей можно получить стандартный чистый полуhydrат, широко

применяемый в настоящее время в строительной индустрии. Однако процесс очистки фосфополугидрата от примесей связан с привлечением довольно трудоёмких и энергозатратных технологических процессов. В ряде случаев необходимость такой очистки не требуется, т. к. при изготовлении довольно широкой номенклатуры РЗ конструкций промышленного назначения в качестве исходного сырья может быть использован и неочищенный фосфополугидрат. В процессе исследований фосфогипс для изготовления экспериментальных образцов подвергался диспергированию на установке дезинтеграции и выделением необходимой фракции на виброситах (согласно ГОСТов [2, 3]) с последующей дегидратацией его до фосфополугидрата. В промышленных масштабах выполнение указанных операций необходимо для придания фосфогипсу вяжущих свойств с последующим использованием его в качестве исходного сырья для получения РЗ конструкций промышленного назначения.

4. 2. Методики определения показателей образцов

Использованные авторами данной статьи методики изготовления экспериментальных образцов размером 10x10x1,2 см и массой 100–120 г на основе как фосфополугидрата, так и чистого полугидрата сульфата кальция, идентичны. Подготовка, проведение и обработка результатов исследований выполнялись согласно методикам и требованиям, изложенным в государственных стандартах и в рекомендациях по обработке результатов экспериментов [4].

Фосфополугидрат сульфата кальция в состоянии поставки на предварительном этапе подвергали сушке в сушильном шкафу при температуре 50 °С в течение 1 часа. Такой режим сушки является достаточным для выведения из фосфогипсового вяжущего избыточной влаги, что является обязательным перед проведением предэксплуатационного тестирования гипсового вяжущего.

Для обеспечения точности необходимого сочетания по массе компонентов в РЗ композиционном материале взвешивание исходных компонентов осуществляли на прецизионных весах WPS 210/C/1. Затем приготавливали суспензию РЗ наполнителя в воде с тщательным ее перемешиванием шнеком в течение 5–10 с до достижения однородности состава, после чего ее выдерживали без какого-либо воздействия в течение 10–20 с в целях предварительного самоудаления пузырьков воздуха. В подготовленную таким образом суспензию вводили расчётное количество фосфополугидрата сульфата кальция и снова перемешивали до получения однородного теста. После этого тесто заливали в прямоугольную форму. Сама же форма находилась на вибростоле, при работе которого происходило окончательное удаление пузырьков воздуха и уплотнение фосфогипсового теста. Свежеприготовленную композицию подвергали прокатыванию вальцами для окончательного формирования прямоугольной формы и удаления избыточного теста.

Отверждение образцов осуществлялось при комнатной температуре на воздухе в течение 20 минут, а последующая сушка осуществлялась в сушильном шкафу 2В-151 при температуре 50–60 °С до приобретения образцами постоянной массы.

В заключение образцы подвергали шлифовке с доведением их до заданной толщины.

Тестирование РЗ свойств образцов проводилось на рентгеновской установке типа «РУМ-20», в которой используется тормозное рентгеновское излучение вольфрамового анода при напряжении в диапазоне 40–125 кВ. При этом источником указанного излучения при различных режимах являлась рентгеновская трубка типа «БД21-150» в составе рентгеновского диагностического излучателя «РИД-2-2».

Для характеристики РЗ свойств исследуемых композиционных материалов, по установившейся практике, использовали величину свинцового эквивалента в мм. Учитывая тот факт, что результаты исследований предназначены для реализации в конструкциях, эксплуатируемых в рентгенологических кабинетах, в частности, в качестве сердечников дверей, обшивки стен, ставней, экранов и др., тестирование образцов проводилось согласно «Инструкции по контролю защитных средств и материалов, используемых при рентгенодиагностике» [4]. Согласно Инструкции материалы, применяемые в рентгенодиагностике, подвергаются тестированию при следующих режимах: ускоряющее напряжение – 100 кВ, количество электричества 10 мА·с, продолжительность экспонирования 0,32 с. Для тарировки величин свинцового эквивалента в качестве эталона был выбран свинец марки СО по ГОСТ 3778-98.

Для оценки РЗ свойств образцов проводился сравнительный анализ плотности почернения негатива рентгеновской пленки с изображением эталонного свинцового ослабителя и каждого из исследуемых образцов композиционного РЗ материала. Для этого было использовано сканирующее устройство EPSON Perfection V700 Photo, с помощью которого был получен электронный (растровый) вариант негатива рентгеновской пленки. Обработку растрового изображения осуществляли с использованием компьютерной программы Adobe Photoshop CS3 Extended. Указанное программное обеспечение даёт возможность определить по плотности почернения негативов рентгеновской пленки с изображениями образцов величины РЗ свойств последних, выраженных в мм свинцового эквивалента.

С использованием указанной методики были проведены сравнительные экспериментальные исследования РЗ свойств композиционных материалов на основе фосфогипсового вяжущего в виде β-полугидрата сульфата кальция (Г-5Б(II) по ДСТУ Б.В.2.7-82-99) с РЗ наполнителями в виде редкоземельных элементов (РЗЭ) по ТУ 8-4-244-87, сульфата бария (ГОСТ Р 64/228/29 ФС 42-3074-94) и вольфрама (ТУ 48-19-352-91).

5. Результаты проведенных исследований

В проведенных исследованиях сравнительному экспериментальному тестированию подвергались образцы композиционных материалов, концентрация РЗ наполнителя в которых составляла 30 и 50 %.

Концентрация наполнителя, равная 30 %, была выбрана, опираясь на информацию, полученную из научно-технических и патентных источников, в которых она характеризуется как наиболее рациональная с

точки зрения расхода РЗ наполнителя и приобретаемых композиционным материалом РЗ свойств [11–13].

Концентрация, равная 50 %, была выбрана, исходя из рекламной информации компаний «Knauf» и «Lafarge», серийно производящих конструкции на основе гипсовых матриц, наполненных для обеспечения РЗ свойств сульфатом бария [13, 14].

Результаты сравнительной оценки РЗ свойств образцов листовых композиционных материалов толщиной 12 мм приведены в табл. 1. Полученные Матрица данных материалов сформирована из фосфогипсового вяжущего с различными наполнителями при концентрации последних, равной 30 % по массе.

Таблица 1

РЗ свойства композиционного материала на основе β – фосфополугидрата сульфата кальция толщиной 12 мм и концентрацией наполнителя, равной 30 %

| Вид наполнителя | РЗЭ | Сульфат бария | Вольфрам |
|--|--------------|---------------|--------------|
| Негатив образца | | | |
| Свинцовый эквивалент (δPb), мм | 0,70 (±0,05) | 0,40 (±0,10) | 0,75 (±0,05) |
| Плотность композиционного материала, г/см ³ | 1,12 (±0,02) | 1,28 (±0,02) | 1,80 (±0,02) |

Неравномерная степень почернения негатива рентгеновского снимка образца (табл. 1), на основе полугидрата сульфата кальция с РЗ наполнителем в виде сульфата бария с концентрацией 30 % свидетельствует о технологической нестабильности, что связано с агломерацией сульфата бария в гипсовой матрице в процессе гидратации гипсового вяжущего. Аналогичная технологическая нестабильность в процессе изготовления композита имеет место и в фосфогипсовой матрице с РЗ наполнителем в виде вольфрама при той же концентрации 30 %, о чем свидетельствует пористость матрицы, проявляющаяся из-за протекания процесса преждевременного схватывания отдельных участков непромытого фосфополугидрата.

Результаты сравнительной оценки РЗ свойств образцов листовых композиционных материалов, толщиной 12 мм, матрица которых представляет собой фосфополугидрат сульфата кальция с различными наполнителями, но при концентрации последних 50 % по массе (табл. 2 и рис. 1).

Неравномерная степень почернения негатива рентгеновского снимка образца на основе полугидрата сульфата кальция с РЗ наполнителем в виде сульфата бария и концентрацией последнего на уровне 50 % также свидетельствует о технологической нестабильности в процессе изготовления композита [14]. Данное явление связано с неравномерностью распределения сульфата бария в гипсовой матрице, обусловленной его агломерированием в процессе гидратации гипсового вяжущего [15, 16].

Таблица 2

РЗ свойства композиционного материала на основе β-фосфополугидрата сульфата кальция толщиной 12 мм и концентрацией наполнителя, равной 50 %

| Вид наполнителя | РЗЭ | Сульфат бария | Вольфрам |
|--|--------------|---------------|--------------|
| Негатив образца | | | |
| Свинцовый эквивалент (δPb), мм | 1,10 (±0,05) | 0,75 (±0,10) | 1,20 (±0,05) |
| Плотность композиционного материала, г/см ³ | 1,21 (±0,02) | 1,36 (±0,02) | 1,89 (±0,02) |

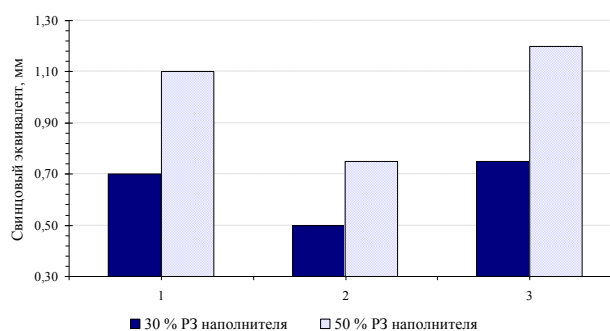


Рис. 1. Влияние вида наполнителя и его концентрации на РЗ свойства композиционных материалов:
 1 – материал на основе фосфополугидрата с наполнителем в виде РЗЭ; 2 – материал на основе гипса полугидрата с наполнителем в виде сульфата бария; 3 – материал на основе гипса полугидрата с наполнителем в виде вольфрама

В то же время при использовании РЗ наполнителя фосфогипсовой матрицы в виде РЗЭ как при концентрации 30 %, так и при концентрации 50 %, указанная технологическая нестабильность не наблюдается.

6. Обсуждение результатов исследования влияния РЗ наполнителей на приобретаемые РЗ свойства композиционных материалов на основе гипсового вяжущего

Образец на основе чистой гипсовой матрицы с введённым в неё вольфрамом при сопоставимых концентрациях, естественно, имеет наиболее высокие РЗ свойства. Однако плотность данного РЗ композиционного материала, превышает плотность остальных РЗ композиционных материалов в 1,4–1,5 раза.

Необходимо отметить, что свинцовый эквивалент фосфогипсовой матрицы, не вмещающей РЗ наполнитель, не превышает 0,05 мм. Другими словами, фосфогипсовая матрица без РЗ наполнителя не оказывает существенного влияния на РЗ свойства образцов исследуемого листового композиционного материала.

В качестве наиболее эффективной области применения РЗЭ в качестве РЗ наполнителя фосфогипсового вяжущего можно рекомендовать коллективные средства защиты от рентгеновского излучения; однако предварительно перед употреблением сырьё в виде фосфогипса необходимо измельчить и очистить от примесей.

Высокая эффективность применения РЗЭ в качестве РЗ наполнителя фосфогипсового вяжущего при концентрации 30 % по массе связана с обеспечением высоких РЗ свойств при значительно меньшей стоимости в сравнении с другими исследованными РЗ наполнителями (рис. 1) дисперсным вольфрамом.

7. Выводы

Из проведенного анализа результатов экспериментальных исследований влияния различных РЗ наполнителей композиционных материалов на основе фосфогипсового вяжущего на их защитные свойства можно заключить:

– РЗ наполнитель гипсовых матриц, такой как сульфат бария, приводит к технологической неста-

бильности в процессе изготовления композита ввиду его агломерации при гидратации гипсового вяжущего;

– введение в гипсовую матрицу РЗ наполнителя в качестве вольфрама при концентрации 50 % по массе композиционного РЗ материала придает ей наибольшие РЗ свойства, зафиксированные при ускоряющем напряжении 100 кВ с величиной свинцового эквивалента $\delta_{р\bar{b}}=1,20$ мм;

– наибольшие РЗ свойства композиционный материал на основе фосфогипсового вяжущего с введенным в него дисперсным РЗ наполнителем в виде РЗЭ при концентрации 30 % по массе обеспечивает практически одинаковые РЗ свойства с композиционным материалом на той же основе с РЗ наполнителем в виде вольфрама при той же концентрации. Так, при толщинах сравниваемых образцов, равных 12 мм, их свинцовые эквиваленты при ускоряющем напряжении 100 кВ практически одинаковы.

Таким образом, проведенные сравнительные экспериментальные исследования убедительно показали, что РЗЭ являются технологичным и наиболее эффективным РЗ наполнителем гипсового вяжущего, что открывает перспективы для создания защитных средств (в том числе и коллективных) от рентгеновского излучения нового технического уровня.

Литература

1. Булат, А. Ф. Исследование радиационно-защитных свойств резиновых матриц с «квантовыми ловушками» из полидисперсной смеси сложного окисла редкоземельных элементов [Текст] / А. Ф. Булат, В. А. Иванов, К. С. Голов // Геотехнічна механіка : міжвід. зб. наук. пр. / Ін-т геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України. – 2007. – Вип. 69. – С. 25–34.
2. В'яжучі гіпсові. Технічні умови [Текст]: ДСТУ БВ.2.7.-82-99 (Взамен ГОСТ 125-79, ГОСТ 23789-79, ГОСТ 26871-86). – Введ. 03.02.1999. – К.: Держбуд України, 1999. – 30 с.
3. Вяжущие гипсовые. Технические условия [Текст]: ГОСТ 125-79 (Взамен ГОСТ 125-70 и ГОСТ 5.1845-73). – Введ. 01.07.1980. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 12 с.
4. Прохождение рентгеновского контролю защитных средств и материалов, используемых при рентгенодиагностике [Текст]. – М.: Минздравмедпром РФ, 1995. – 9 с.
5. Черняев, А. П. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом [Текст] / А. П. Черняев. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 152 с.
6. Арбузов, В. И. Основы радиационного оптического материаловедения [Текст]: учеб. пособие / В. И. Арбузов. – СПб.: СПб-ГУИТМО, 2008. – 284 с.
7. Гупало, О. С. Повышение радиационного качества строительства жилых зданий с учетом влияния инновационных направлений [Текст]: дис. ... канд. техн. наук / О. С. Гупало. – Днепропетровск, 2008. – 199 с.
8. Белоус, В. А. О механизме создания веществ с повышенными радиационно-защитными свойствами [Текст] / В. А. Белоус, Е. А. Джур, Ю. А. Крикун и др. // Вопросы атомной науки и техники. – 2005. – № 3. – С. 188–189.
9. Артемьев, В. А. Прохождение рентгеновского излучения сквозь ультрадисперсные системы [Текст] / В. А. Артемьев, С. В. Чуляев, Ю. А. Крикун и др. // Атомная энергия. – 1995. – Т. 78, Вып. 3. – С. 186–191.
10. Ayad, M. Risk assessment of an ionizing-radiation energy in diagnostic radiology [Text] / M. Ayad // Applied Energy. – 2000. – Vol. 65, Issue 1-4. – P. 321–328. doi: 10.1016/S0306-2619(99)00070-7
11. Иванов, В. А. Явление аномального изменения интенсивности потока квантов проникающего излучения моно- и многоэлементными средами: диплом на открытие № 57 [Текст] / В. А. Иванов, Г. К. Катрашук, С. Н. Конюхов и др. // Научные открытия ученых СНГ: краткий справочник. – Днепропетровск: Новая идеология, 2008. – С. 112–113.
12. Булат, А. Ф. Радиационно-защитные материалы нового технического уровня [Текст]: межвед. сб. науч. тр. / А. Ф. Булат, В. А. Иванов // Геотехнічна механіка. Інститут геотехнічної механіки ім. Н. С. Полякова НАН України. – 2006. – Вип. 64. – С. 3–14.
13. Давыдов, А. С. Возбужденные состояния атомных ядер [Текст] / А. С. Давыдов. – М.: Атомиздат, 1967. – 263 с.
14. Lafarge GIB X-block: This product is classified as hazardous according to the criteria of Worksafe Australia [Text]. – Lafarge Plasterboard PTY LTD, 2009. – 5 p.
15. Artemyev, V. A. Passage through the X-ray systems ultra [Text] / V. A. Artemyev, S. V. Chuklyayev, J. A. Barker et. al. // Nuclear power. – 1995. – Vol. 78, Issue 3. – P. 186–191.
16. Радиационно-защитный эластомерный материал и способ его получения. Патент PCT 2004/023492 (AT, BY, CA, CN, DE, GI, GB, IL, IN, JP, KR, KZ, LT, NO, RU, SE, TR, UA, US), МПК7, G21F1/12 [Текст] / Алексеев Ю. С., Джур Е. А., Кабардин Н. К. – № PCT/UA20002/00040; заявл. 05.09.02; опубл. 18.03.04. – 4 с.