

УДК 666.946.6

Н.С. Цапко

Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнеця, Харьков

ОГНЕУПОРНЫЕ И РАДИАЦИОННОСТОЙКИЕ ЦЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$

В статье представлены общие сведения о системе $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ и материалах на ее основе. Проведено подбор химического и фазового состава огнеупорных материалов на основе представленной системы. Определены основные составляющие технологических параметров синтеза. Представлены результаты испытаний физико-механических свойств огнеупорных радиационностойких цементов, полученных на основе системы $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ и даны общие рекомендации про область применения разработанных вяжущих материалов.

Ключевые слова: система, состав, параметры синтеза, цемент, огнеупорность, радиационностойкость, свойство, прочность

Введение

Постановка проблемы. Необходимость решения проблемы защиты от ионизирующих излучений возникла одновременно с открытием ядерной энергии.

Темпы развития современных энергетических установок, быстрый технический прогресс в области строительства АЭС, ядерных энергетических установок, ускорителей заряженных частиц требуют новых, более эффективных материалов, удовлетворяющих высокой степени защиты от радиации и обеспечивающих надежность эксплуатации.

Для современных ядерных реакторов требуются конструкционные материалы, обладающие не только защитными, но и другими строительно-техническими и специальными свойствами. В частности, необходимы огнеупорные защитные цементы и бетоны для футеровок тепловых агрегатов реакторов и их конструктивных элементов [1].

С целью нормализации радиационной обстановки в Украине, в том числе на территории ЧАЭС, является актуальной разработка конструкционных материалов, обладающих защитными свойствами от воздействия радиационного излучения, с высокой степенью биологической защиты в сочетании с высокой прочностью и огнеупорностью.

Анализ последних достижений и публикаций. В конструкциях защиты от ионизирующего излучения используют материалы с большой защитной эффективностью, среди которых наибольшее значение имеют бетоны, так как применение различного рода добавок и заполнителей позволяет модифицировать физико-химические свойства, оказывающие решающее воздействие на эффект ослабления излучения.

Для строительства биологической защиты применяют в основном портландцемент, который после

твердения содержит до 16 масс. % воды в связанном состоянии.

Однако, при нагревании материала, вода затвердения, в том числе и связанная, удаляется из бетона на основе портландцемента при достаточно низкой температуре, что снижает защитные свойства этого материала и приводит к разупрочнению цемента до 60 %. Поэтому, для повышения жаростойкости обычных бетонов, приготовленных на основе портландцемента, вводят тонкомолотые добавки. Наилучшими из них являются: тонкомолотый шамот, керамзит, зола – унос, гранулированный шлак, базальт и др. [2].

При повышенных температурах целесообразно применять глиноземистый цемент с содержанием воды до 7 масс.%. Недостатком глиноземистого цемента при затворении его водой является выделение большого количества тепла, которое вызывает возникновение внутренних напряжений в сооружениях [3, 4].

В качестве вяжущего материала для защитных бетонов можно использовать бариевые цементы [5, 6]. Соединения бария можно также вводить в состав портландцемента до 5-10 масс. %. Получаемый моноалюминат бария повышает огнеупорность и защитные свойства бетона. Также можно использовать вяжущие, содержащие свинец, фосфаты алюминия, магния, сульфатно-шлаковые цементы [7, 8]. В некоторых работах рассматривается возможность применения барийсерпентинитового цемента с чугуном заполнителем в закрытых конструкциях ядерного реактора [9-11]. Этот материал хотя и обладает повышенной защитной способностью, но все же имеет ряд недостатков: высокую степень разупрочнения при нагревании до 400 °С, обильное выделение при нагревании паров воды и газа, содержащего в основном водород и растворы солей бария.

Хорошо зарекомендовали себя цементы на основе силикатов бария [12]. При нагревании такой цементный камень сохраняет плотную керамическую структуру, так как прерывается процесс перекристаллизации и сохраняется высокая прочность. Такие бариевые цементы резко отличаются от аналогичных кальциевых составов.

Наилучшие защитные свойства были получены для составов из бариевого силикатного цемента с заполнителем из фракционированного клинкера того же состава, однако, содержание значительного количества алюмината бария приводит к снижению его водостойкости.

Постановка задачи и её решение

Из вышесказанного видно, что любой из применяемых материалов имеет свои преимущества и недостатки. Вероятнее всего, нет универсального материала, одновременно отвечающего следующим требованиям, предъявляемым к материалам защиты: высокая степень защиты от ионизирующих излучений, жаростойкость, высокая прочность, низкая стоимость. Создание вяжущих материалов для защиты от различных видов излучений, является актуальной задачей.

Система $BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ представляет существенный интерес для синтеза стойких к термударам материалов, к которым относятся огнеупорные бариевые цементы. Основными соединениями в этой системе, обладающие вяжущими свойствами и высокой температурой плавления (свыше 1800 °C), являются $BaAl_2O_4$ и Ba_2SiO_4 .

Поэтому наиболее приемлемыми для получения огнеупорных радиационностойких вяжущих материалов, с нашей точки зрения, являются композиции бинарного сечения $Ba_2SiO_4-BaAl_2O_4$, эвтектический состав которого плавится при самой высокой температуре – 1995 К [2-3].

Для синтеза силикатных алюмобариевых цементов и клинкерных минералов, входящих в их состав, были приготовлены сырьевые смеси различного химического и фазового составов, которые приведены в табл. 1. Тщательное измельчение и смешивание сырьевых компонентов осуществлялось в лабораторной фарфоровой мельнице «мокрым» способом (влажность 50 %). Тонкость помола контролировалась методом низкотемпературной адсорбции азота и ситовым анализом (полный проход через сито № 008).

Сырьевые смеси брикетировались на гидравлическом прессе при удельном давлении прессования 60-80 МПа.

Обжиг брикетов производился в криптоловой печи, измерение температур в зоне обжига проводилось при помощи оптического пирометра «Смотрич - 5П-01».

Таблица 1

Химический и фазовый состав
силикатных алюмобариевых цементов

№ п/п	Химический состав, масс. %			Фазовый состав, масс. %	
	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	BaAl ₂ O ₄	Ba ₂ SiO ₄
1	60,07	39,93	-	100	-
2	62,42	35,94	1,64	90	10
3	64,78	31,94	3,28	80	20
4	67,13	27,95	4,92	70	30
5	69,49	23,96	6,55	60	40
6	71,84	19,97	8,19	50	50
7	74,20	15,97	9,83	40	60
8	76,55	11,98	11,47	30	70
9	78,90	7,99	13,11	20	80
10	81,26	3,99	14,75	10	90
11	83,62	-	16,38	-	100

Температура обжига цементов колебалась в пределах 1650-1750 °C в зависимости от фазового состава; изотермическая выдержка при максимальной температуре составляла 3 часа.

Физико-механические испытания цемента проводились согласно методике малых образцов М.И. Стрелкова, а оптимальные составы цемента испытывались в соответствии с ГОСТ 310.1-96-310.4-96.

Результаты испытаний физико-механических свойств полученных цементов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические свойства
силикатных алюмобариевых цементов

№ п/п	В/Ц	Сроки схватывания, час-мин		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут			
		начало	конец	1	3	7	28
1	0,17	0-38	0-55	35,8	51,2	56,3	58,2
2	0,17	0-34	0-51	43,5	56,3	58,2	59,0
3	0,17	0-31	0-49	48,1	58,2	60,6	64,4
4	0,18	0-28	0-45	51,2	59,0	64,0	69,0
5	0,18	0-29	0-48	56,3	60,1	69,1	71,7
6	0,19	0-31	0-50	59,0	64,4	76,8	82,0
7	0,19	0-26	0-32	58,1	64,0	68,3	70,8
8	0,19	0-20	0-26	51,2	53,2	56,2	64,0
9	0,19	0-18	0-20	41,0	43,5	46,1	51,2
10	0,20	0-10	0-15	32,2	35,4	38,4	40,5
11	0,20	мгновенное		25,0	28,1	31,6	35,8

Выводы

Как видно из приведенных результатов, полученные цементы являются высокопрочными – до 82 МПа; быстросхватывающимися – начало схватывания от 25 до 38 мин., конец – от 45 до 55 мин.; быстротвердеющими – прочность при сжатии через 1 сутки твердения до 59 МПа; воздушными вяжущими с низким водоцементным отношением 0,17-0,20; обладающими высоким коэффициентом массового поглощения μ до 276 см⁻¹.

Установлено, что с увеличением содержания в цементах оксида бария увеличивается водоцементное отношение и коэффициент массового поглощения μ , сокращаются сроки схватывания. Изменение предела прочности при сжатии в этом случае неоднородно. С увеличением количества оксида бария нарастание прочности происходит до 50 масс.% Ba₂SiO₄. Далее взаимодействие цемента с водой протекает все быстрее, что сопровождается выделением большого количества тепла. Это приводит к возникновению внутренних напряжений и, как следствие, к снижению механической прочности.

Наиболее перспективным, на наш взгляд, является состав № 6, имеющий следующий фазовый состав: 50 % Ba₂SiO₄ и 50 % BaAl₂O₄. Этот цемент характеризуется высокой прочностью – 82,0 МПа к 28 суткам твердения, высоким коэффициентом массового поглощения $\mu = 241,5$ см⁻¹, началом схватывания 31 мин., конец – 50 мин, огнеупорностью 1720 °С. Цемент состава № 10 отличается более высоким коэффициентом массового поглощения $\mu = 268,2$ см⁻¹, но характеризуется снижением прочности по сравнению с оптимальным.

Проведенные исследования позволили сделать вывод, что полученный цемент можно использовать как самостоятельный материал, так и в качестве связки при изготовлении специальных бетонов и материалов, сохраняющих свои свойства при воздействии высоких температур.

Список литературы

1. Широков Ю.М. Ядерная физика / Ю.М. Широков, Н.П. Юдин – М.: Наука, 1990. – 727 с.
2. Дубровский В.Б. Строительство атомных электростанций. / В.Б. Дубровский, П.А. Лавданский, Б.К. Пергаменецкий, Н.Я. Турчин – М.: Энергоатомиздат, 2005. - 160 с.
3. Дубровский В.Б. Строительные материалы и конструкции защиты от ионизирующих излучений / В.Б. Дубровский, З.П. Аблевич – М.: Стройиздат, 2003. – С. 23-25.
4. Гусев Н.Г. Защита от ионизирующих излучений / Н. Г. Гусев, В.П. Маликович и др. – М.: Энергоатомиздат.1983. – 334 с.
5. Пащенко О.О. Вяжущі матеріали. Навч. посібн. / О.О. Пащенко, В.П. Сербін., О.О. Старчевська. – К.: Вища школа. 1995. – 416 с.
6. Воробьев В.А. Строительные материалы / В.А. Воробьев, А.Г. Комар – М.: Изд. литературы по строительству, 1991. – 496 с.
7. Кузнецова Т.В. Глиноземистый цемент / Т.В. Кузнецова - М.: Стройиздат, 1988. – 265 с.
8. Мельник М.Т. Огнеупорные цементы / М.Т. Мельник, Н.Г. Илюха, Н.Н. Шаповалова – К.: Вища школа – 2012. – 223 с.
9. Федоров К.Н. О применении барийсерпентинитового цемента в защите ядерных реакторов // К.Н.Федоров, Аримов И.А. / Сб. Вопросы атомной науки и техники. – М.: Строительство. – 2006. – вып. 1. – С. 3-15.
10. Панченко В.П. Высокоогнеупорный защитный гидратный бетон с химическими добавками // В.П. Панченко, В.И. Петин / Сб. Вопросы атомной науки и техники. – М.: Проектирование и строительство. – 2007 – № 1. – С. 29-33.
11. Воскресенский Е.В. К вопросу о применении барийсерпентинитового цемента в защите реакторов ядерных электростанций // Е.В.Воскресенский, Ю.А. Егоров / Сб. Вопросы физики в защите ядерных реакторов. – М.: Атомиздат – 1994 – вып. 6. – С. 191-201.
12. Вылков В.А. Получение и свойства бариевых и алюминатных цементов // А.В. Вылков / Цемент. – 2006. – № 4 – С. 21-23.

Поступила в редколлегию 3.02.2015

Рецензент: д-р техн. наук О.В. Саввова, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков.

ВОГNETРИВКИ ТА РАДІАЦІЙНОСТІЙКИ ЦЕМЕНТИ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ BaO – Al₂O₃ – SiO₂

Н.С. Цапко

У статті наведено загальні відомості про систему BaO – Al₂O₃ – SiO₂ та матеріали на її основі. Проведено підбір хімічного та фазового складу вогнетривких матеріалів на основі наведеної системи. Зазначені основні складові технологічних параметрів синтезу. Представлені результати випробовувань фізико-механічних властивостей вогнетривких цементів отриманих на основі системи BaO – Al₂O₃ – SiO₂ та дані загальні рекомендації щодо галузі застосування отриманих в'язучих матеріалів.

Ключові слова: система, склад, параметри синтезу, цемент, вогнетривкість, властивість, міцність.

REFRACTORY AND RADIATION-RESISTANT CEMENTS BASED ON THE SYSTEM BaO – Al₂O₃ – SiO₂

N.S. Tsapko

The article presents general information about the system BaO – Al₂O₃ – SiO₂ and other materials based on it. A selection of chemical and phase composition of refractory materials on the basis of the presented system. The main components of technological parameters of synthesis. The results of the tests of physico-mechanical properties of refractory cements obtained on the basis of the system BaO – Al₂O₃ – SiO₂ and are given General guidelines about the scope of the designed binders.

Keywords: system, structure, synthesis parameters, cement, refractoriness, property, strength