

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

(54) РАДІАЦІЙНОСТІЙКА БЕЗУСАДОЧНА КОМПОЗИЦІЯ

(21) 97052252

(22) 16.05.1997

(24) 15.08.2001

(46) 15.08.2001, Бюл. № 7, 2001 р.

(72) Аношко Дмитро Віталійович, Пушкарева Катерина Костянтинівна, Шейніч Леонід Олександрович

(73) ДЕРЖАВНИЙ НАУКОВО-ДОСЛІДНИЙ ІНСТИТУТ БУДІВЕЛЬНИХ КОНСТРУКЦІЙ

(56) Комаровский А.Н. Строительство ядерных установок. - Атомиздат, 1965.

(57) 1. Радиационностойкая безусадочная композиция, включающая вяжущее на основе растворяющегося портландцемента и железосодержащий наполнитель, отличающаяся тем, что вяжущее на основе расширяющегося портландцемента дополнительно содержит корректирующую добавку (с остатком на сите 008 до 5%), пред-

ставляющую собой смесь микрокремнезема и механически активированных оксидов железа в соотношении (1:2) - (1:4) соответственно при следующем соотношении компонентов композиции, мас. %:

Расширяющийся портландцемент	73-87
Корректирующая добавка	13-27
Железосодержащий наполнитель	100 - 200 (сверх 100% от массы вяжущего с добавкой).

2. Композиция по п.1, отличающаяся тем, что в качестве железосодержащего наполнителя содержит материал из группы: чугунный порошок, колошниковая пыль, чугунная дробь, гематитовая, магнетитовая, лимонитовая, железосодержащие руды.

Изобретение относится к защитным материалам от радиоактивных излучений и может быть использовано для изготовления элементов биологической защиты ядерных реакторов, конструкций АЭС, камер радиохимических установок и др.

Наиболее близкой к предлагаемому составу по технической сущности и достигаемому результату является радиационностойкая безусадочная композиция, включающая следующие компоненты, мас. %:

Расширяющийся портландцемент	7-8
Вода (при В/Ц = 0,7)	4-5
Лимонитовая руда фракций	
0,15-5 мм	16-17
5-20 мм	5-6
3-5 мм	66-67

Недостатками данного технического решения являются нестабильность прочностных характеристик искусственного камня при повышенных температурах ($t=300-500^{\circ}\text{C}$), невысокая прочность (вследствие рыхлой структуры заполнителя), повышенные деформации усадки.

Композиция обеспечивает толщину слоя половинного ослабления для γ -излучения 5-11 см, потока быстрых нейтронов 4-8 см.

В основу изобретения поставлена задача получения радиационно-стойкой безусадочной композиции, отличающейся низкими деформациями усадки, высокими прочностными характеристиками в широком интервале температур $T = (20-500)^{\circ}\text{C}$, пониженным значением толщины половинного ослабления γ -излучения и потока быстрых нейтронов, при этом композиция не содержит в своем составе дефицитных и токсичных компонентов, способствующих выделению токсичных соединений в процессе эксплуатации элементов биологической защиты.

Решение поставленной задачи достигается за счет того, что радиационно-стойкая безусадочная композиция, включающая расширяющийся портландцемент и железосодержащий наполнитель, отличающаяся тем, что расширяющийся портландцемент дополнительно содержит корректирующую добавку (с остатком на сите 008 до 5%), представленную смесью микрокремнезема и механически активированных оксидов железа в соотношении от 1:2 до 1:4 при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Расширяющийся портландцемент	73-87
------------------------------	-------

Корректирующая добавка
(смесь микрокремнезема
и механоактивированных
оксидов железа в соотноше-
нии от 1:2 до 1:4)

13-27

Железосодержащий
наполнитель

100-200 (сверх
100% от массы
вяжущего)

Предложенный состав обеспечивает получение радиационно-стойкой безусадочной композиции на основе расширяющегося портландцемента и корректирующей добавки (микрокремнезема и механоактивированных оксидов железа), взятых в соотношении обеспечивающем направленный синтез твердого раствора - ферритных и алюмоферритных кристаллогидратов - аналогов эттрингита с общей формулой $3\text{CaO} \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) \times \text{x} \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$, способных удерживать химически связанную воду при более высоких температурах чем эттрингит [3].

В качестве расширяющегося цемента используют ГИР-2 производства Харьковского опытного цементного завода, химический состав цемента представлен в табл. 1.

В качестве железосодержащего наполнителя используют чугунную пыль, чугунную дробь или железосодержащие руды (гематитовую, магнетитовую, лимонитовую). Их химические составы также приведены в табл. 1.

Достижение заявляемых свойств предлагаемого композита обеспечивается за счет физико-химических процессов, протекающих при твердении системы между ее активными компонентами, которые приводят к направленному формированию ферритных и алюмоферритных кристаллогидратов, отличающихся способностью отдавать химически связанную воду при более высоких температурах, чем эттрингит.

Высокая прочность (20-23 МПа) получаемого искусственного камня в ранние сроки твердения обусловлена интенсивным взаимодействием вводимых активированных железистых соединений с кальциевой, сульфатной составляющими и образованием эттрингитоподобных гидросульфферритов кальция. Незначительное изменение прочности (20-24 МПа) материала при его нагревании (до 500°C) объясняется как наличием в составе твердеющей смеси высокоосновных гидросульфферритных фаз, теряющих химически связанную воду при более высоких температурах, чем чистый эттрингит, так и проявляющимся в этих условиях демпфирующим действием тоберморитового геля, теряющим в этих условиях связанную воду и который воспринимает возникающие термические напряжения.

Формирование жесткого каркаса цементного камня в результате направленного синтеза гидросульфферритов кальция также предопределяет относительно низкие деформации усадки (0,3%)

(даже при воздействии температурного фактора) и обеспечивает повышенное количество химически связанной воды (25-27%), повышающей радиационно-защитные свойства предлагаемой композиции, толщина слоя половинного ослабления для γ -излучения 2,5-3,3 см, потока быстрых нейтронов - 3,5-4,2 см.

Композиционную смесь готовят следующим образом:

Компоненты загружают в смеситель в следующей последовательности: цемент, микрокремнезем, оксиды железа, наполнитель и вода. Добавление каждого последующего компонента производится после получения гомогенной смеси из предыдущих компонентов.

Продолжительность перемешивания после загрузки очередного компонента смеси должна быть не менее 2 мин.

Дозирование компонентов необходимо производить с точностью до 1% весовыми дозаторами.

Радиационно-защитная смесь должна быть уложена в конструкцию не позднее чем через 30 мин., после приготовления.

Изделие в течение 7 сут выдерживают в нормальных условиях ($t=20 \pm 2^\circ\text{C}$; $W=100\%$).

После 7 суток твердения в нормальных условиях элементы биологической защиты хранятся в естественных условиях до достижения 28-суточного возраста и затем подвергаются сушке. Результаты физико-механических испытаний образцов на основе радиационно-стойкой безусадочной композиции представлены в таблицах 2-4.

Радиационно-защитные свойства определялись на действующем реакторе Чернобыльской АЭС. Мощность излучения 1,5 МЭВ, толщина слоя половинного ослабления для γ -излучения 2,5-3,3 см, потока быстрых нейтронов 3,5-4,2 см, что соответствует нормативным требованиям эксплуатации биологической защиты АЭС.

Таким образом отличительная особенность радиационной безусадочной композиции состоит в том, что она обладает повышенными радиационными свойствами при относительно высокой начальной прочности характеризуется стабильными показателями прочности в интервале температур 20-500°C, деформации усадки при $t=150^\circ\text{C}$ не превышает - 0,3%.

Использование предлагаемой радиационно-стойкой безусадочной композиции позволит применять дешевое сырье, отходы производств, расположенные в Украине не только без ухудшения качества продукции, но и за счет большей эффективности снижать материальные и другие затраты.

Изобретение позволяет простыми средствами, широко используемыми в технологии традиционного бетона, снижать себестоимость продукции и повышать экологическую чистоту окружающей среды.

Таблица 1

Химический состав материалов для получения радиационно-стойкой безусадочной композиции

Наименование материала	Содержание оксидов, мас.											
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	S	CO ₂	Fe	FeO	п.п.п.
Расширяющийся портландцемент	21-24	4-8	2-4	0,2-0,5	63-66	0,5-5	0,4-1	0,3-1	-	-	-	2-3
Микрокремнезем	87,5-93,6	0,84-0,96	0,21-0,26	-	1,36-1,52	-	0,31-0,37	0,06-0,08	1,89-2,56	-	-	2,36-2,92
Механоактивированные оксиды железа	-	-	70-80,0	-	-	-	-	-	-	-	30-20	-
Железосодержащие наполнители:												
лимонит	41,3-19,9	2,5-4,4	43,9-49,8	-	9,3-1,6	0,1-0,4	-	0,1-0,4	-	43,9-49,8	-	0,9-17
гидрогетит	14-14,2	-	49,2-50,0	-	-	-	-	0,007	-	49,2-50,0	-	15-17

Таблица 2

Результаты изменения прочности образцов при действии температурного фактора

№№ п/п	Состав композиции, мас. %	Кинетика изменения прочности при сжатии (МПа), после обработки при t, °C		
		20	300	500
1	Расширяющийся портландцемент – 87, Добавка – 13, в том числе: микрокремнезем: оксиды железа = 1:2 железосодержащий наполнитель – 100	23,0	25,6	24,0
2	Расширяющийся портландцемент – 87, Добавка – 13, в том числе: оксиды железа = 1:3 железосодержащий наполнитель – 100	24,5	25,0	23,0
3	Расширяющийся портландцемент – 87 Добавка – 13, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:4 железосодержащий наполнитель – 100	24,9	24,04	23,5
4	Расширяющийся портландцемент – 80 Добавка – 20, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:2 железосодержащий наполнитель – 150	20,9	21,0	20,5
5	Расширяющийся портландцемент – 80 Добавка – 20, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:3 железосодержащий наполнитель – 150	21,06	23,6	22,0
6	Расширяющийся портландцемент – 80 Добавка – 20, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:4 железосодержащий наполнитель – 150	22,5	22,9	20,3
7	Расширяющийся портландцемент – 73 ° Добавка – 27, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:2 железосодержащий наполнитель – 200	17,3	18,0	16,9
8	Расширяющийся портландцемент – 73 Добавка – 27, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:3 железосодержащий наполнитель – 200	19,7	20,5	19,5
9	Расширяющийся портландцемент – 73 Добавка – 27, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:4 железосодержащий наполнитель – 200 Аналог	20,4	22,6	20,6
10	Портландцемент – 6,92 Кварцевый песок – 14,40 Чугунная дробь – 76,67 Прототип	17,3	16,0	12,5
11	Расширяющийся портландцемент – 7,08 Лимонитовая руда – 23,05 Чугунная дробь – 69,8	18,6	12,6	10,2

Таблица 3

Результаты изменения деформаций усадки при действии температур $T = (20 + 500)^{\circ}\text{C}$

Состав композиции, мас. %	Деформация усадки					
	20°C		300°C		500°C	
	мм/м	%	мм/м	%	мм/м	%
Расширяющийся портландцемент – 87 Добавка – 13, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:2 железосодержащий наполнитель – 100	1,44	0,14	-2,53	-0,25	-3,0	-0,3
Расширяющийся портландцемент – 87 Добавка – 13, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:3 железосодержащий наполнитель – 100	1,54	0,154	-2,61	-0,26	-3,2	-0,32
Расширяющийся портландцемент – 87 Добавка – 13, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:4 железосодержащий наполнитель – 100	1,6	0,16	-2,7	-0,27	-3,5	-0,35
Расширяющийся портландцемент – 80 Добавка – 20, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:2 железосодержащий наполнитель – 150	1,1	0,11	-2,2	-0,22	-4,5	-0,25
Расширяющийся портландцемент – 80 Добавка – 20, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:3 железосодержащий наполнитель – 150	1,25	0,125	-2,33	-0,23	-2,71	-0,27
Расширяющийся портландцемент – 80 Добавка – 20, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:4 железосодержащий наполнитель – 150	1,36	0,136	-2,7	-0,27	-3,0	-0,3
Расширяющийся портландцемент – 73 Добавка – 27, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:2 железосодержащий наполнитель – 200	0,51	0,051	-1,75	-0,175	-2,0	-0,2
Расширяющийся портландцемент – 73 Добавка – 27, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:3 железосодержащий наполнитель – 200	0,63	0,063	-2,01	-0,2	-2,3	-0,23
Расширяющийся портландцемент – 73 Добавка – 27, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:4 железосодержащий наполнитель – 200	0,958	0,096	-2,18	-0,22	-2,5	-0,25
Аналог Портландцемент – 6,92 Кварцевый песок – 14,4 Чугунная дробь – 78,67	0,057	0,0057	-3,25	-0,325	-4,5	-0,15
Прототип Расширяющийся портландцемент – 7,08 Лимонитовая руда – 23,05 Чугунная дробь – 69,8	0,92	0,092	-4,05	-4,40	6,25	-0,62

Изменение количества химически связанной воды после термической обработки
на основе предложенной композиции

№№ п/п	Состав композиции, мас. %	Количество химически связанной воды, %			Толщина слоя по- вышенного ослаб- ления, см	
		20°C	300°C	500°C	γ-излу- чения	быстрых нейтронов
1	Расширяющийся портландцемент – 87 Добавка – 13, в том числе: микрокремнезем: оксиды железа = 1:2 железосодержащий наполнитель – 100	11,5	7,0	6,5	3,3	3,5
2	Расширяющийся портландцемент – 87 Добавка – 13, в том числе: микрокремнезем: оксиды железа = 1:3 железосодержащий наполнитель – 100	12,0	7,5	7,0	3,1	3,7
3	Расширяющийся портландцемент – 87 Добавка – 13, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:4 железосодержащий наполнитель – 100	13,0	8,0	7,5	3,0	3,81
4	Расширяющийся портландцемент – 80 Добавка – 20, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:2 железосодержащий наполнитель – 150	9,0	5,0	4,5	2,90	3,75
5	Расширяющийся портландцемент – 80 Добавка – 20, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:3 железосодержащий наполнитель – 150	10,0	5,5	5,0	3,0	3,80
6	Расширяющийся портландцемент – 80 Добавка – 20, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:4 железосодержащий наполнитель – 150	11,0	6,0	5,5	2,95	3,85
7	Расширяющийся портландцемент – 73 Добавка – 27, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:2 железосодержащий наполнитель – 200	7,5	4,0	3,5	2,85	3,75
8	Расширяющийся портландцемент – 73 Добавка – 27, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:3 железосодержащий наполнитель – 200	8,0	4,5	4,0	2,75	4,1
9	Расширяющийся портландцемент – 73 Добавка – 27, в т.ч. микрокремнезем: оксиды железа = 1:4 железосодержащий наполнитель – 200	8,5	5,0	4,5	2,7	4,2
10	Аналог Портландцемент – 6,92 Кварцевый песок – 14,40 Чугунная дробь – 78,67	5,2	2,5	0,5	8,5	9,0
11	Прототип Расширяющийся портландцемент – 7,08 Лимонитовая руда – 23,05 Чугунная дробь – 69,8	6,5	3,2	1,0	4,3	7,3

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101
(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
