

На правах рукописи



**Новиков Николай Владиславович**

**КОМПОЗИЦИОННЫЙ БАРИТСОДЕРЖАЩИЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ  
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ С РЕГУЛИРУЕМОЙ  
ВАРИОТРОПНОЙ ЯЧЕИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

2.6.17. Материаловедение

**Автореферат**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет».

Научный руководитель: **Самченко Светлана Васильевна**  
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Кондращенко Валерий Иванович**  
доктор технических наук, старший научный сотрудник,  
Федеральное государственное автономное образова-  
тельное учреждение высшего образования «Российский  
университет транспорта», кафедра «Строительные мате-  
риалы и технологии», профессор

**Бурлов Иван Юрьевич**  
кандидат технических наук, Федеральное государствен-  
ное бюджетное образовательное учреждение высшего  
образования «Российский химико-технологический уни-  
верситет имени Д.И. Менделеева», Факультет техноло-  
гии неорганических веществ и высокотемпературных  
материалов, кафедра химической технологии компози-  
ционных и вяжущих материалов, заведующий кафедрой

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»

Защита состоится «18» декабря 2023 г. в 14:00 (по местному времени) на заседании диссертационного совета 24.2.339.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет», по адресу: 129337, Москва, Ярославское шоссе, д. 26, 9 Студия «Открытая сеть».

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет» и на сайте [www.mgsu.ru](http://www.mgsu.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Ученый секретарь



(подпись)

Иноземцев Александр Сергеевич

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования.**

Использование ядерных технологий в различных отраслях, начиная от производства энергии и заканчивая медицинским применением, требует надежной защиты от опасных последствий для человека и окружающей среды. Поэтому разработка высокоэффективных радиационно-защитных материалов является важной задачей с практическим значением.

Для создания новых радиационно-защитных строительных материалов перспективным может быть применение специально полученных облегченных материалов, включающих баритовый концентрат в качестве наполнителя. Такой подход может обеспечить необходимую эффективность защиты материалов при сохранении экономической эффективности производства.

Использование баритового концентрата в качестве наполнителя, позволяет получать бетоны, обеспечивающие эффективную радиационную защиту, однако их применение требует тщательного изучения всех аспектов работы материала под воздействием ионизирующих излучений, поскольку от плотности материала во многом зависят его защитные характеристики. Поэтому разработка композиционных баритсодержащих материалов с использованием минерального сырья посредством инновационных приемов направленного регулирования структуры и гарантированное обеспечение требуемых эксплуатационных характеристик (прочности, радиационной защиты, безопасности и др.) является актуальным.

Работа выполнена в рамках государственной программы «Развитие атомного энергопромышленного комплекса», утверждённой постановлением правительства Российской Федерации от 2 июня 2014 года №506-12.

**Степень разработанности темы.** Сегодня мировые тенденции в области радиационной защиты ориентированы главным образом на использование тяжелых материалов на основе свинца и в меньшей степени на основе барита. В последние годы баритсодержащие материалы и изделия приобретают важное значение в области создания радиационно-защитных конструкций. Существует достаточно большое количество отечественных и зарубежных исследований, освещающих вопросы использования утяжелённых баритсодержащих композиций специального назначения, однако, тема направленного регулирования структуры баритсодержащих бетонов для обеспечения наряду с радиационно-защитными характеристиками улучшенных технологических, эксплуатационных и экономических показателей остаётся недостаточно изученной. Дополнительной проработки требуют вопросы, связанные с технологическими и сырьевыми особенностями производства эффективных облегчённых радиационно-защитных бетонов.

**Научная гипотеза.** Направленное регулирование структуры композиционного баритсодержащего материала и гарантированное обеспечение требуемых эксплуатационных характеристик, таких как облегченность строительных изделий и их прочность, защита от ионизирующих излучений и др., может быть достигнуто посредством инновационных приемов направленного регулирования структуры на макроуровне, а применение в качестве наполнителя тонкомолотой добавки баритового концентрата может обеспечить созданием матрицы на микроуровне, оптимально совмещающей в себе компоненты граничащих материалов.

**Цель исследования.** Установление закономерностей управления структурой и свойствами баритсодержащих композитов с использованием тонкомолотой добавки баритового концентрата и инновационных приемов направленного регулирования структуры на микро- и макроуровне.

**Задачи исследования.** Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- установить физико-химические закономерности механоактивации баритового концентрата для регулирования процессов структурообразования на микроуровне;
- установить влияние тонкомолотого баритового концентрата на свойства и структуру затвердевшей цементной матрицы, оптимально совмещающей в себе компоненты граничащих материалов;
- изучить влияние вида и количества пенообразователя, а также тонкомолотой баритсодержащей добавки на свойства цементной матрицы для создания облегченных изделий;
- изучить научные и технологические принципы управления структурой и свойствами облегченных строительных композитов на основе баритового концентрата с применением инновационных приемов направленного регулирования структуры на макроуровне;
- аналитическими методами определить радиационно-защитные свойства баритсодержащих облегченных блоков;
- разработать технологию получения облегченных строительных композитов на основе баритового концентрата и выдать рекомендации по их получению и области применения.

**Объектом исследования** являются композиционный баритсодержащий материал специального назначения, тонкомолотая добавка баритового концентрата и баритсодержащие пеногазобетонные блоки.

**Предметом исследования** является установление физико-химических закономерностей управления структурой и свойствами строительных баритсодержащих композитов и получение эффективных баритсодержащих пеногазобетонных блоков на основе тонкомолотого баритового концентрата.

### **Научная новизна.**

Научно обосновано и экспериментально доказано получение баритсодержащих композиционных материалов с регулируемой вариотропной ячеистой структурой за счет управляемого процесса формирования матрицы на микро- и макроуровне. Неравномерная структура на макроуровне создается за счет управляемого процесса формирования развитой пористой структуры в центре образца, с сохранением более плотной структуры у его стенок, в матрице которых сосредотачивается большее количество барита чем в центре. На микроуровне структура матрицы оптимально совмещает в себе компоненты граничащих материалов, таких как кристаллогидраты цементных минералов и инертной тонкомолотой добавки баритового концентрата.

Показано, что использование баритового концентрата в качестве наполнителя в пеногазобетонных блоках, позволяет получать радиационно-защитные баритовые бетоны, обеспечивающие экранирование излучения мощностью 0,02-0,08 МэВ. При этом снижение массы ограждающей конструкции составляет 63-84%, что позволяет использовать их в качестве изделий для устройства радиационно-защитных ограждающих конструкций.

### **Теоретическая и практическая значимость работы.**

Теоретическая значимость работы заключается в том, что расширены представления о направленном регулировании структуры композитного материала на микро- и макроуровне, а также аналитическими методами определены радиационно-защитные свойства баритсодержащих пеногазобетонных блоков неоднородной структуры.

Практическая значимость работы заключается в том, что:

- разработаны составы композиционных баритсодержащих материалов, которые могут быть использованы как материалы для радиационной защиты;
- создан эффективный облегченный материал на основе тонкомолотого баритового концентрата для пеногазобетонных блоков неоднородной структуры;
- разработаны составы пеногазобетона на основе композиционных баритсодержащих материалов, обладающие высокими показателями физико-механических, теплоизоляционных и эксплуатационных свойств и обладающий радиационно-защитными свойствами;
- разработана технологическая схема производства пеногазобетонных блоков неоднородной структуры на основе тонкомолотого баритового концентрата с применением инновационных приемов направленного регулирования структуры на макроуровне;
- разработаны рекомендации по получению облегченных строительных блоков на основе композиционного материала с тонкомолотым баритовым концентратом с применением инновационных приемов направленного регулирования структуры на микро- и макроуровне;

- проведено опытно-производственное апробирование результатов исследования и определены рациональные области применения пеногазобетонных блоков неоднородной структуры на основе композиционного материала с тонкомолотым баритовым концентратом;

- получен патент на полезную модель № 219191 «Радиационно-защитный строительный блок из ячеистого бетона переменной плотности».

**Методология и методы исследования.** Работа выполняется на основе структурно-методологической схемы проведения исследований, посредством логической цепочки последовательных шагов разработки композиционного материала и с применением методики оптимизации составов многокомпонентных высококачественных бетонов с использованием метода математического планирования экспериментов. Результаты изучения структуры и свойств композиционных баритсодержащих материалов и бетонов оптимального состава базируются на использовании современных методик и методов анализа.

**Положения, выносимые на защиту:**

- научное обоснование возможности создания материала для эффективных полифункциональных изделий на основании цементного вяжущего и тонкомолотого баритового концентрата;

- результаты экспериментальных исследований влияния процесса активации баритового концентрат путём механической обработки на искажение кристаллов барита и аморфизацию частиц барита;

- механизм направленного регулирования структуры на макро- и микроуровне изделий из баритсодержащего пеногазобетона;

- разработанные составы ячеистого бетона с использованием баритового концентрата в качестве наполнителя и их физико-механические и эксплуатационные характеристики;

- технология производства баритсодержащих ячеистых бетонов с использованием баритового концентрата в качестве наполнителя, рекомендации по изготовлению и применению баритсодержащих пеногазобетонных блоков с вариотропной ячеистой структурой, результаты опытно-производственных испытаний применения баритсодержащей пеногазобетонной смеси для изделий с регулируемой вариотропной ячеистой структурой.

**Личный вклад автора** заключается в постановке задач исследований, в разработке программы диссертационного исследования, в выборе методов исследований, в анализе и обобщении исследований отечественных и зарубежных ученых и специалистов в области исследования и разработки баритсодержащих композиционных материалов, в проведении экспериментов, анализе и обработке результатов, формулировании выводов, в подготовке статей для публикации, в представлении результатов исследования на научных конференциях различного уровня.

**Степень достоверности результатов исследования** обусловлена применением стандартных методов испытаний, использованием поверенного лабораторного оборудования, количеством образцов в экспериментальных исследованиях, соответствующим доверительной вероятности 0.95 и погрешностью измерений не более 10%. Достоверность выводов подтверждена соответствием 5 основным положениям строительного материаловедения, а также согласованностью результатов лабораторных и производственных исследований. Обработка экспериментальных данных и математическое моделирование проведены с применением современной вычислительной техники и программного обеспечения.

**Апробация результатов исследования.** Основные положения работы доложены на 9 всероссийских и международных научно-практических конференциях и семинарах, в том числе: Межвузовский научный конгресс «Высшая школа: научные исследования», г. Москва, 2019 г.; Международный семинар «Современные тенденции в проектировании строительных конструкций», РУДН, г. Москва, 2020г.; II всероссийская научная конференция, посвящённая столетнему юбилею Московского государственного строительного университета МИСИ - МГСУ «Строительное материаловедение: настоящее и будущее», НИУ МГСУ, г. Москва, 2021 г.; Международные научно-практические конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке», ТПУ, г. Томск, с 2020 по 2023 г.; II и III национальные конференции «Актуальные проблемы строительной отрасли и образования», НИУ МГСУ, г. Москва, 2021 и 2022г.

**Публикации.** Материалы достаточно полно изложены в 12 научных публикациях, в том числе 3 работы опубликованы в изданиях, индексируемых международными базами ВАК при Минобрнауки России, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (Перечень рецензируемых научных изданий).

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа изложена на 164 страницах машинописного текста, состоит из введения, основной части, включающей 5 глав, заключения, списка литературы из 152 наименований, содержит 69 рисунков и 31 таблицу.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В современных методах обеспечения радиационной защиты активно применяются материалы с высокой плотностью, такие как тяжелый бетон и свинец. В качестве альтернативы предложен композиционный баритсодержащий материал для создания облегченных изделий. Помимо снижения массы, предлагаемый материал позволяет формировать вариотропную ячеистую структуру, что может обеспечить более эффективное распределение защитных свойств по объ-

ему изделия и улучшить его эксплуатационные характеристики. На основании результатов анализа научной литературы была сформулирована научная гипотеза, определены цель и задачи исследования.

В работе использовались такие виды сырья как: портландцемент, кварцевый песок, вода, пенообразователь, алюминиевая пудра, фтористый натрий, гиперпластификатор, баритовый концентрат.

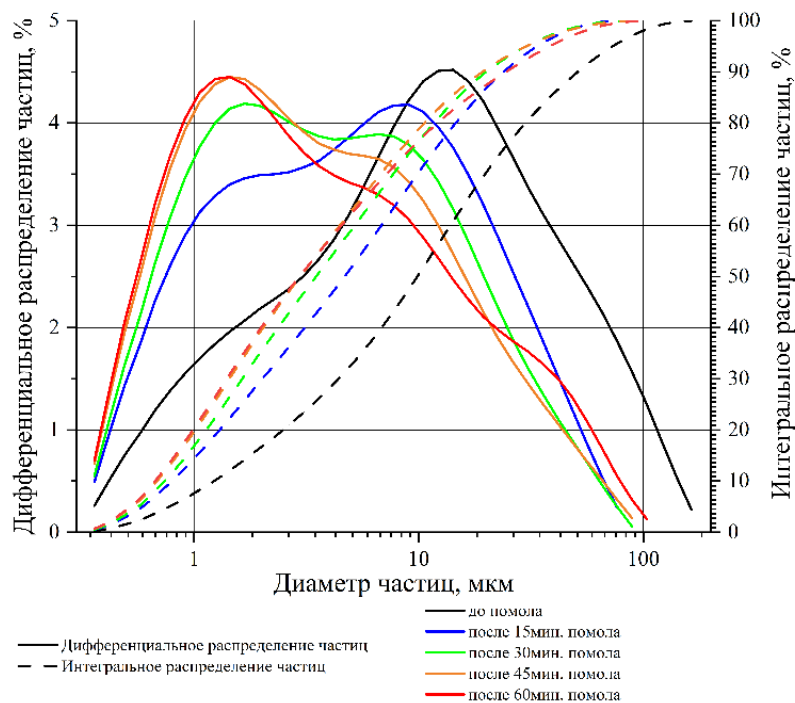


Рисунок 1 - Гранулометрический состав измельченного баритового концентрата

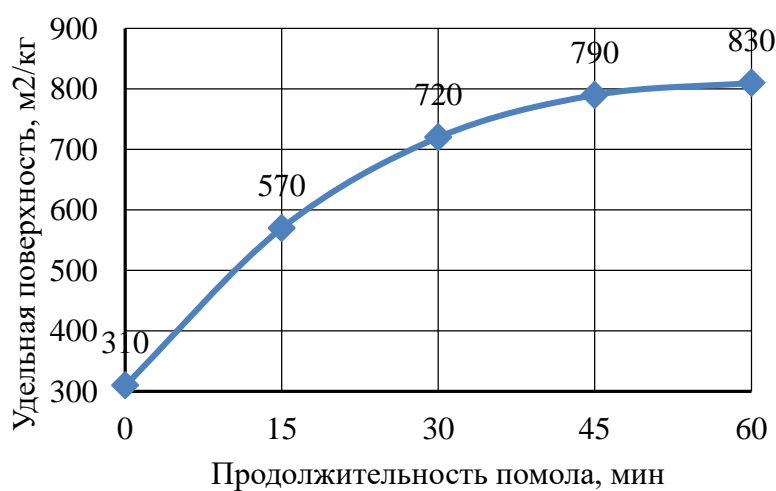


Рисунок 2 - Зависимость удельной поверхности частиц баритового концентрата в зависимости от продолжительности помола

Для получения тонкомолотой баритсодержащей добавки (ТБД), производилась механоактивация баритового концентрата КБ-3 путём его измельчения в шаровой мельнице. Результаты измерения гранулометрических составов ТБД (рисунок 1) показывают, что после 30 минут помола уменьшение размеров частиц замедляется, а после 45 совсем прекращается. При этом значительного прироста удельной поверхности частиц также не происходит (рисунок 2).

Рентгенофазовым анализом проводили оценку влияния тонкости помола на искажение кристаллов барита. Также рассчитывались области однородности структуры внутри кристаллов  $L_d$ .

Установлено, что с увеличением времени помола увеличивается показатель отношения площади пика к его интенсивности (рисунок 3), что свидетельствует об аморфизации частиц барита. При этом размер областей (кристаллитов) с однородностью структуры внутри кристаллов снижается (рисунок 4).



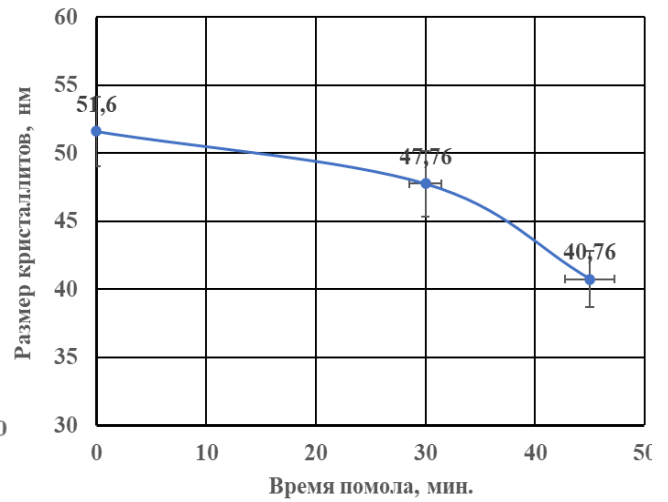
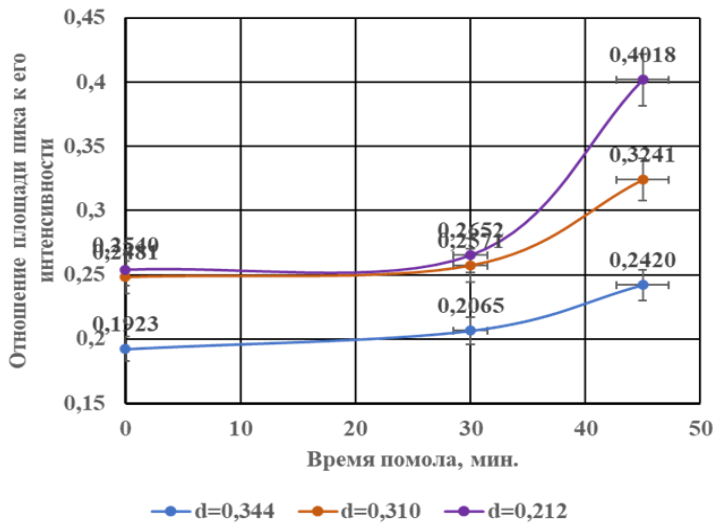
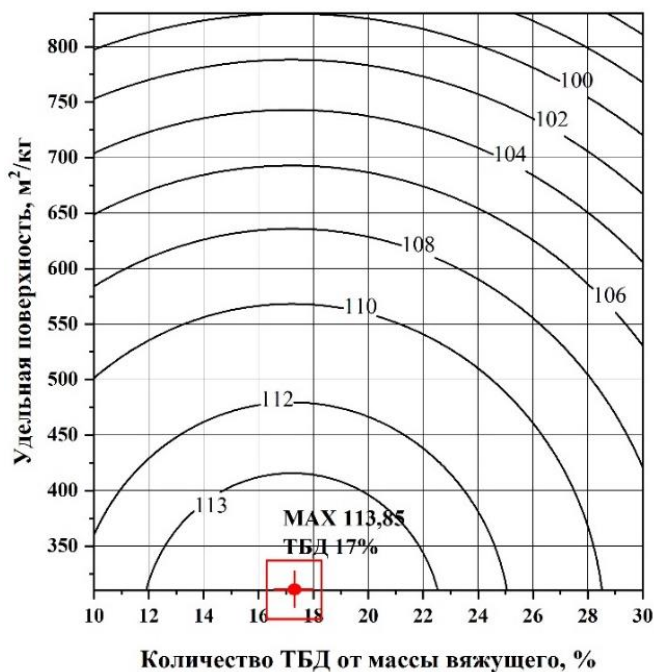


Рисунок 3 - Изменение отношения площади пика к его интенсивности в зависимости от времени измельчения

Рисунок 4 - Изменение размеров кристаллитов (по пику d = 0,344 нм) в зависимости от времени измельчения

Для установления влияния тонкомолотого баритового концентрата на свойства и структуру затвердевшей цементной матрицы варьировалось количество ТБД от массы вяжущего от 10% до 30% и удельная поверхности ТБД от 310 м<sup>2</sup>/кг до 830 м<sup>2</sup>/кг. Установлено, что увеличение количества ТБД до 17% от массы вяжущего способствует улучшению прочностных характеристик (рисунок 5) за счёт уплотнения структуры, а дальнейшее увеличение количества ТБД приводит к снижению прочности за счёт разрыхления цементной матрицы. Это подтверждают результаты электронной микроскопии (рисунок 6).



$$R_{сж,28} = 101,622 + 1,0388 x_1 - 0,03017 x_1^2 + 0,0244 x_2 - 0,0000448 x_2^2$$

Рисунок 5 - Изолинии зависимости прочности цементно-баритового камня при сжатии на 28 сутки от количества и тонкости помола ТБД

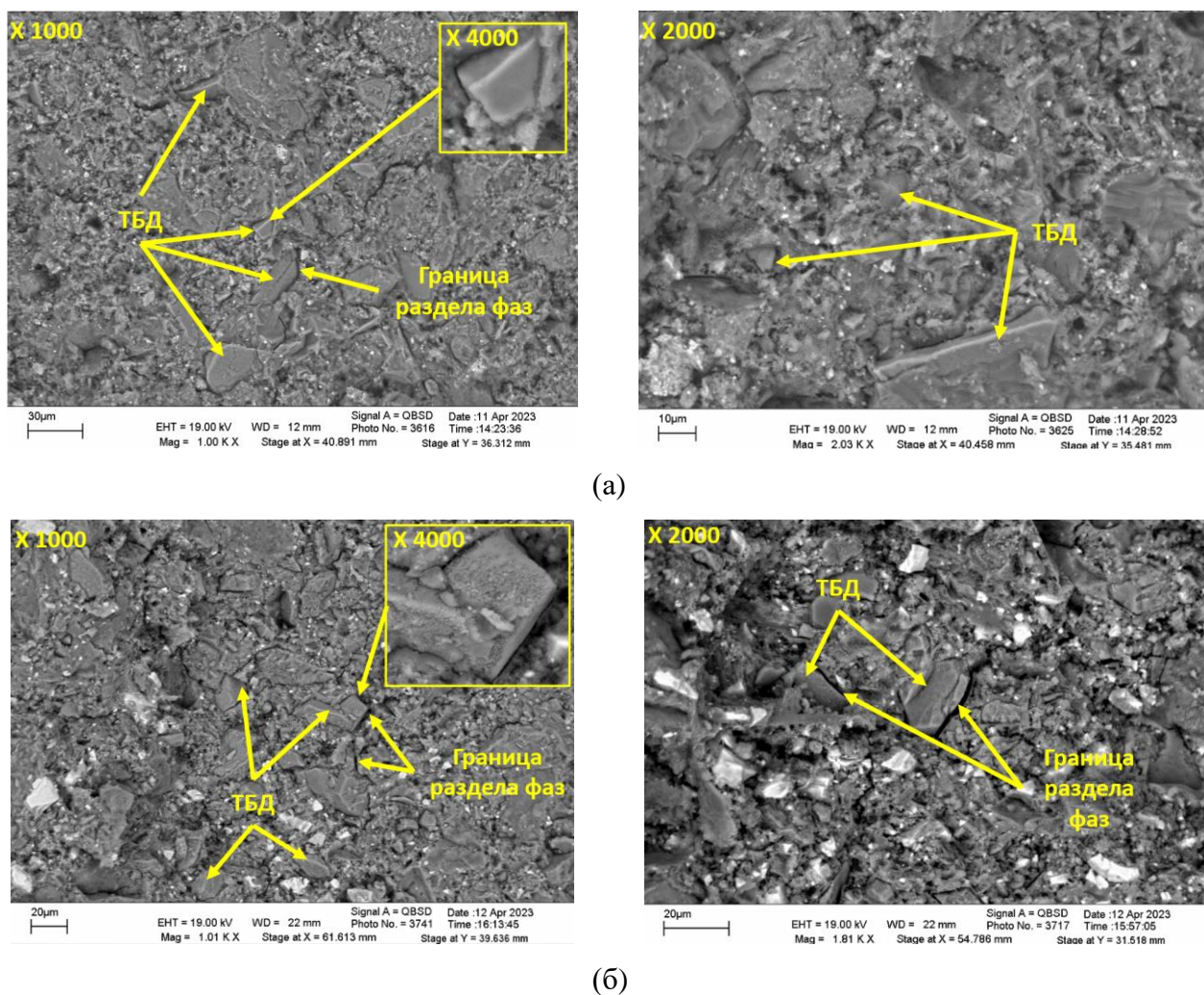


Рисунок 6 - Электронные микрофотографии цементного камня с добавлением 10% ТБД (а) и с добавлением 30% ТБД (б)

Частицы ТБД в количестве 10% от массы вяжущего плотно встраивается в матрицу, уплотняя её, что обеспечивает увеличение прочности. Введение добавки в количестве 30% от массы вяжущего приводит к разрыхлению структуры цементного камня. На микрофотографиях прослеживаются явно выраженные границы раздела фаз, что приводит к формированию микро-трещин и снижению прочности затвердевшей матрицы.

Согласно полученным аналитическим моделям (рисунок 5) видно, что присутствует негативное влияние помола добавки на прочностные характеристики цементно-баритового камня. Данная проблема связана с образованием агломераций мелких частиц баритсодержащей добавки вокруг более крупных (рисунок 7). Для решения этой проблемы используются ПАВ, диспергирующие данные агломераций частиц ТБД, в результате чего наибольшая прочность цементно-баритового камня достигается при наибольшей тонкости помола (рисунок 8).

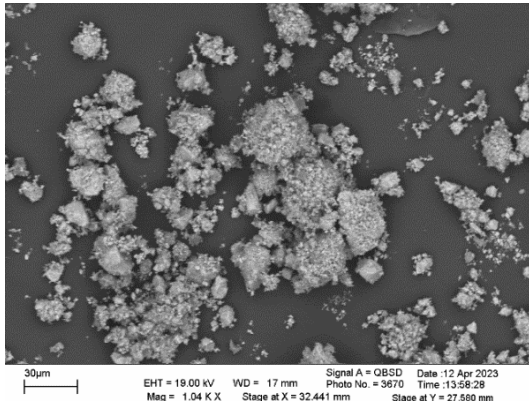


Рисунок 7 - Электронная микрофотография баритового концентрата после 60 мин. помола

Установлено, что с увеличением количества ТБД возрастает В/Ц необходимое, для получения цементного теста нормальной густоты (рисунок 9). Сравняя водопотребность образцов с разной дисперсностью добавки, но с одинаковым ее количеством можно отметить, что увеличение тонкости помола приводит к снижению необходимого В/Ц, что обусловлено тем, что высокодисперсный баритовый концентрат при создании более плотной упаковки частиц вытесняет часть жидкости из межзернового пространства.

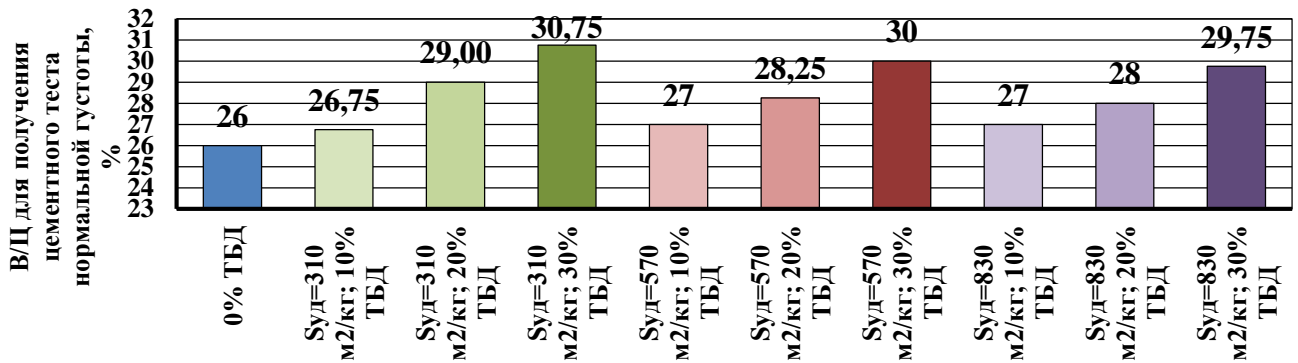


Рисунок 9 – В/Ц для получения цементного теста нормальной густоты цементов с различным содержанием ТБД и различной ее дисперсностью

ТБД с дисперсностью равной портландцементу ( $S_{уд} = 310 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) при 10% содержании не участвует в формировании структурного каркаса цементной матрицы, о чем свидетельствуют слабое влияние на сроки схватывания (рисунок 10). С увеличением дисперсности ТБД и количества ее введения проявляется, диспергирующий эффект, который затрудняет формирование структурного каркаса и замедляет процессы коагуляции цементного геля. Это приводит к удлинению сроков схватывания.

$$R_{сжс,28} = 97,4138 + 1,7 x_1 - 0,0425 x_1^2 + 0,00792308 x_2$$

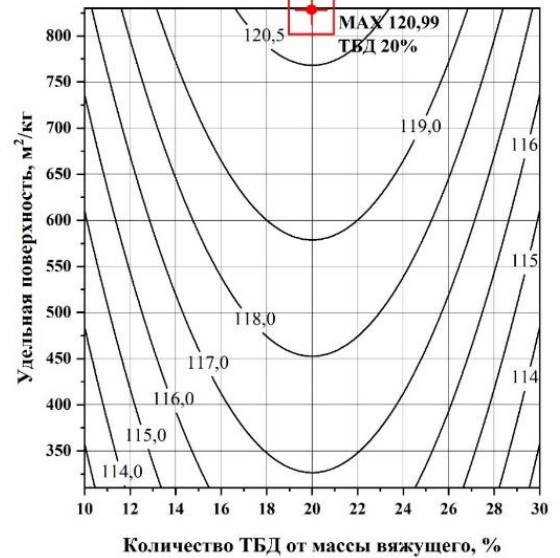


Рисунок 8-Изолинии зависимости прочности цементно-баритового камня с добавлением гиперпластификатора от количества и тонкости помола ТБД

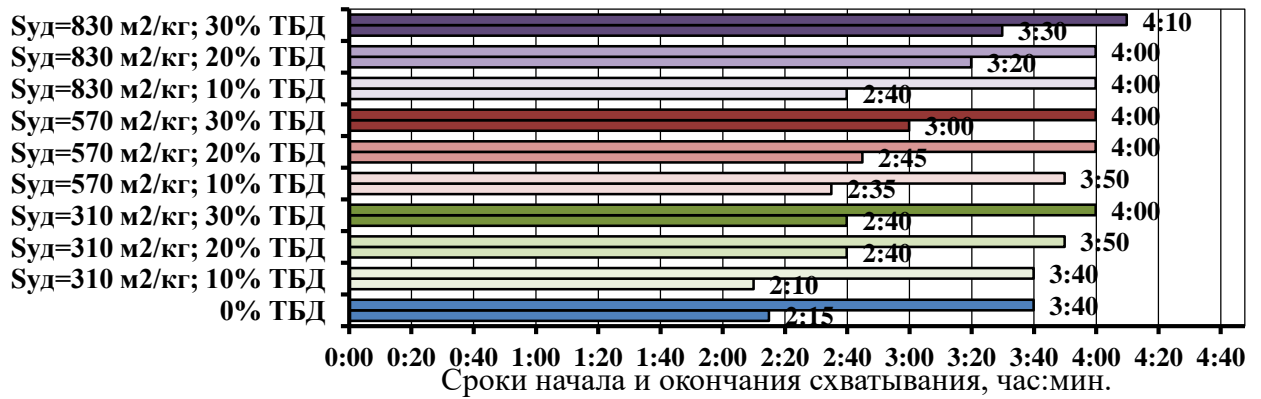


Рисунок 10 - Сроки схватывания цементно-баритового камня с различным содержанием ТБД и различной ее дисперсностью

Для формирования ячеистой поровой структуры применялись пенообразующие добавки. Сравнивались растворы синтетических и белковых пенообразователей, в которых было различное процентное содержание пенообразователя. Строительная пена сравнивалась по таким показателям как кратность (рисунок 11) и устойчивость пены во времени (рисунок 12).

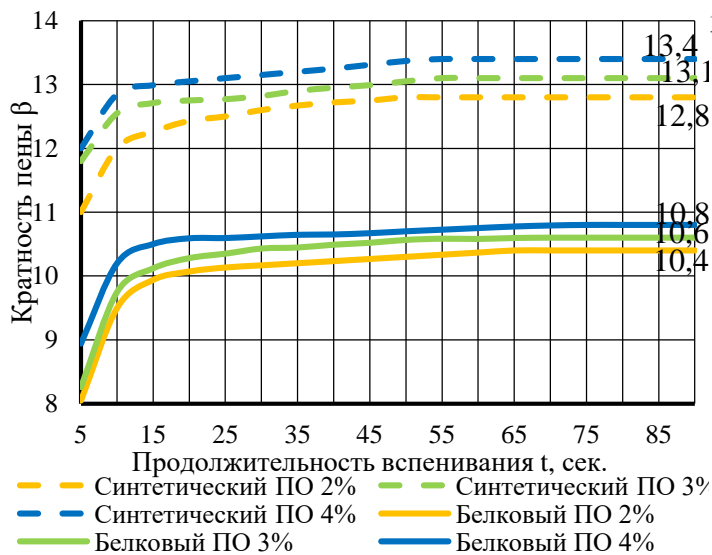


Рисунок 11 - Зависимость кратности пены от вида пенообразователя, его концентрации в растворе и продолжительности вспенивания

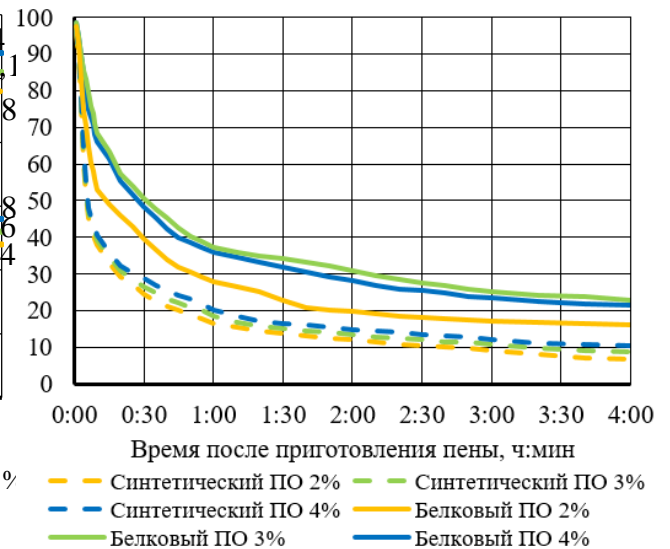


Рисунок 12 - Зависимость времени жизни пены от вида пенообразователя и его концентрации в растворе

Установлено, что синтетический пенообразователь имеет более высокую кратность, однако время жизни пены, полученной из синтетического пенообразователя ниже на 22% чем из белкового пенообразователя.

Наилучшим показателем стойкости пены в цементном тесте обладает 3-х процентный раствор белкового пенообразователя (рисунок 13), принятый для дальнейшей работы.

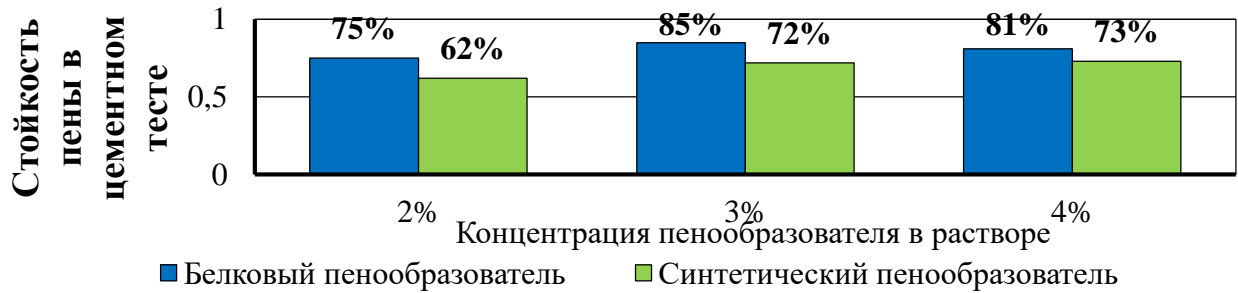


Рисунок 13 - Стойкость пены в цементном тесте в зависимости от вида пенообразователя и его концентрации в растворе

Рентгенограммы поризованного цементно-баритового камня и контрольного поризованного цементного камня демонстрируют явно выраженные интенсивные пики гидроксида кальция с первых дней набора прочности, что указывает на высокую скорость протекания реакции. Также наблюдается наличие пиков, характерных для алита и белита, что указывает на наличие не полностью прогидратированных зёрен цемента (рисунок 14). Дальнейшая гидратация протекает с переходом негидратированных зёрен в кристаллогидраты, в том числе происходит дальнейшая кристаллизация портландита, на что указывает снижение интенсивности пиков алита и белита (рисунок 15). Для обоих образцов свойственно образование кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) и его последующая аморфизация, на что указывает увеличение показателя отношения площади пика к его интенсивности, а также наблюдается уменьшение размеров кристаллитов  $\text{CaCO}_3$  (рисунок 16).

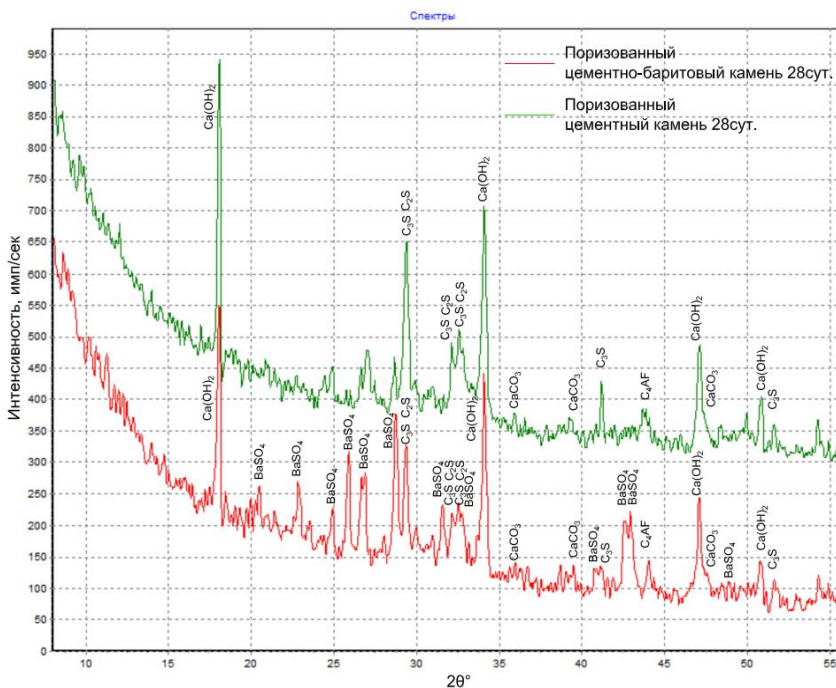


Рисунок 14 - Рентгенограммы поризованного цементно-баритового камня и контрольного поризованного цементного камня в возрасте 28 суток

Для обоих образцов свойственно образование кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) и его последующая аморфизация, на что указывает увеличение показателя отношения площади пика к его интенсивности, а также наблюдается уменьшение размеров кристаллитов  $\text{CaCO}_3$  (рисунок 16).

В периоде от 2 до 28 суток после формования, не наблюдаются процессы кристаллизации/аморфизации или изменения размеров кристаллитов  $\text{BaSO}_4$  (рисунок 17), что указывает на то, что баритовый концентрат не участвует в реакции гидратации, благодаря инертности сернистого бария.

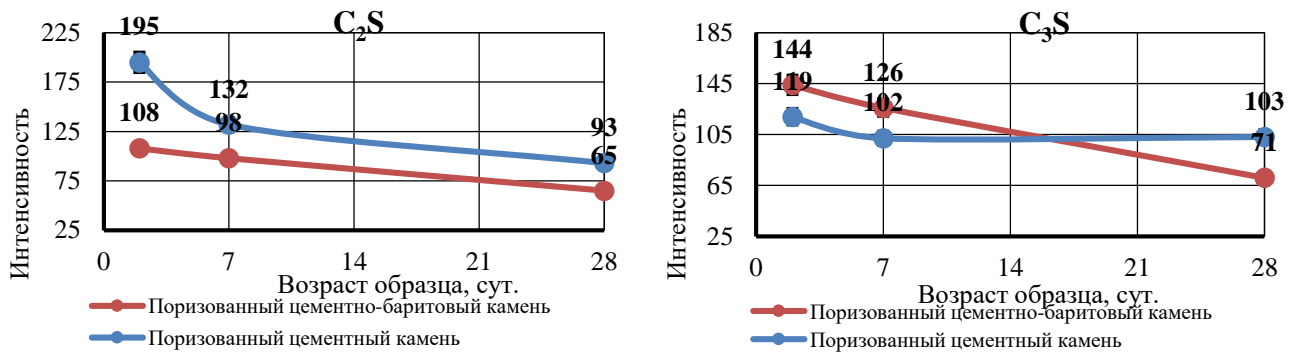


Рисунок 15 - Интенсивность пика C<sub>2</sub>S (по пику d=2,788 нм) и C<sub>3</sub>S (по пику d=2,753 нм) в зависимости от возраста образца

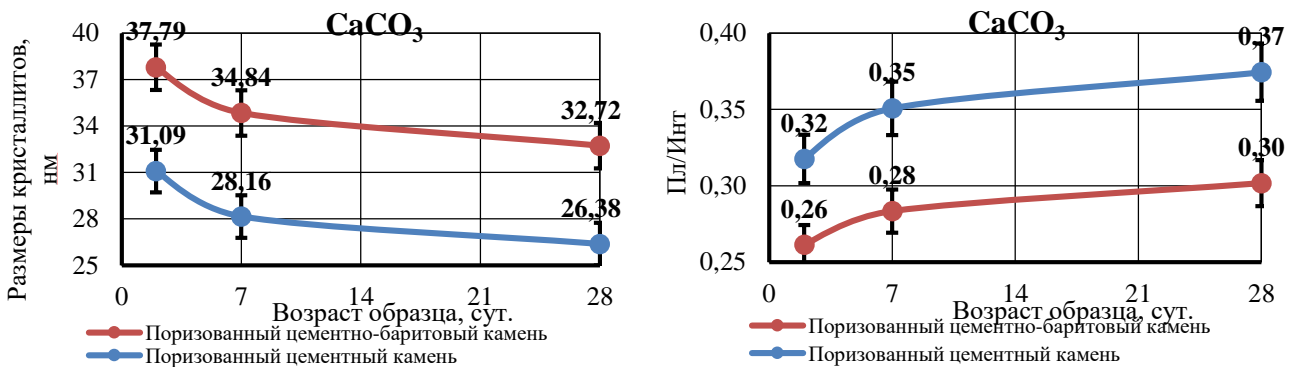


Рисунок 16 - Размеры кристаллитов CaCO<sub>3</sub> (по пику d= 3,042 нм) и отношение площади пика CaCO<sub>3</sub> к его интенсивности в зависимости от возраста образца

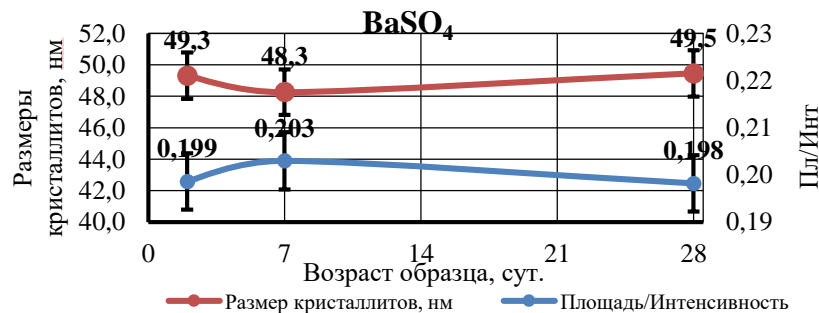


Рисунок 17 - Размеры кристаллитов BaSO<sub>4</sub> (по пику d= 3,442 нм) и отношение площади пика BaSO<sub>4</sub> к его интенсивности в зависимости от возраста образца

Полученные результаты ДСК (рисунок 18) демонстрируют, что для любого возраста образцов, характерна более активная потеря массы при наличии ТБД в составе композиции в диапазоне температур до 210°C. Это связано с тем, что частицы барита не вступают в реакцию с водой и оставляют большее количество свободной влаги, которая активно испаряется диапазоне температур от 30 до 120°C, вместе с тем происходит дегидратация С-С-Н геля. Поскольку барит не вступает в химические взаимодействия с остальными компонентами системы и не влияет на процессы кристаллообразования, а образование кристаллогидратов происходит только при гидратации цемента, то общая потеря массы у образцов с ТБД ниже, так происходит частичная замена цемента.

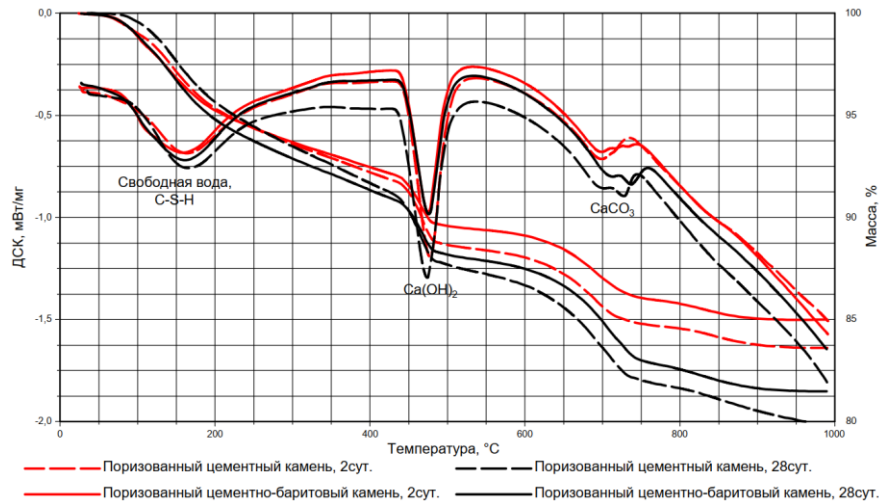


Рисунок 18 - Кривые ДСК на 2 и 28 сутки твердения поризованного цементного камня и поризованного цементно-баритового камня

Процессы разложения портландита ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) протекают одинаково в контрольных образцах и образцах с добавлением ТБД в диапазоне температур 480 – 500 °С. Для всех образцов характерен эндоэффект в диапазоне температур от 700 до 740°С, характерный для процессов декарбонизации кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ). Судя по потерям в массе в этом диапазоне температур количество образовавшегося карбоната кальция при карбонизации образцов с ТБД на воздухе на 5% ниже. Экзотермический эффект в диапазоне температур 780 °С связан с перекристаллизацией обезвоженных гидросиликатов кальция.

Для получения полифункциональных изделий с улучшенными эксплуатационными характеристиками был разработан метод производства пеногазобетонов с вариотропной структурой. Для этого была использована формовочная смесь с введением регуляторов процессов газообразования и применена опалубочная форма имеющая перфорационные отверстия.

В процессе подбора состава смеси установлено, что при различном содержании песка и раствора пенообразователя от массы вяжущего при увеличении количества добавки увеличивается прочность пенобетона, но при увеличении тонкости помола прочность снижается из-за снижения плотности. Однако при увеличении дисперсности добавки наблюдается рост прочности на единицу плотности (рисунок 19).

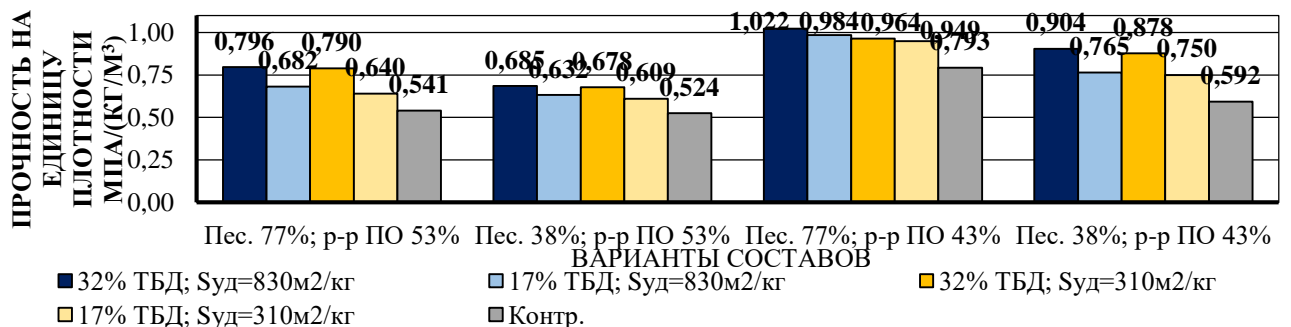


Рисунок 19 - Прочность образцов пенобетона на единицу плотности

Варьирование свойств получаемых изделий производится за счёт изменения отношения площади отверстий к площади поверхности формы ( $K_{перф.}$ ) и за счёт процента заполнения формы бетонной смесью ( $Kз$ ).

Измерялись показатели плотности образца в различных точках сечения (рисунок 20) для определения изменения показателей от периферии к центру, а также измерялись средняя плотность и прочность изделия (рисунок 21).

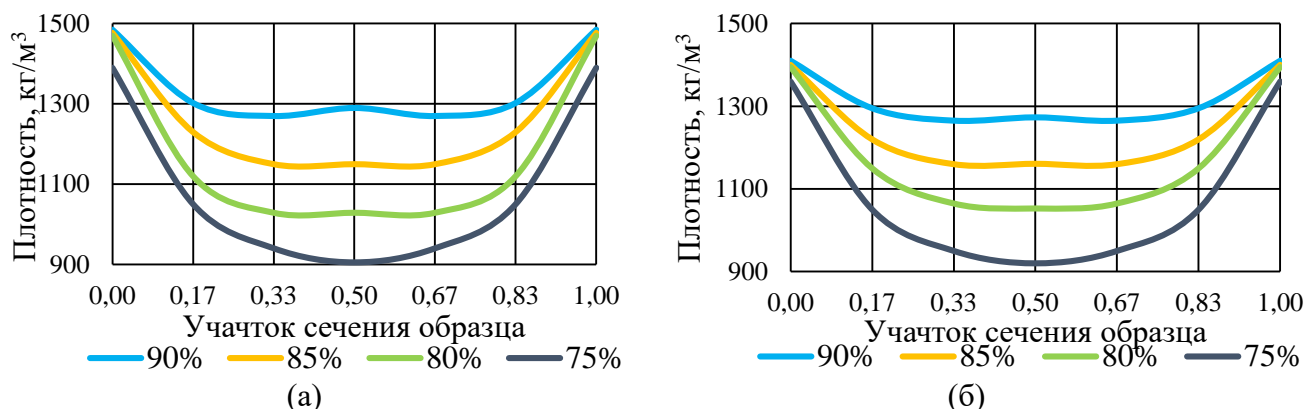


Рисунок 20- Распределение плотности пеногазобетона в различных участках сечения при коэффициенте перфорации  $K_{перф.} = 0,0137$  (а) и  $K_{перф.} = 0,0064$  (б)

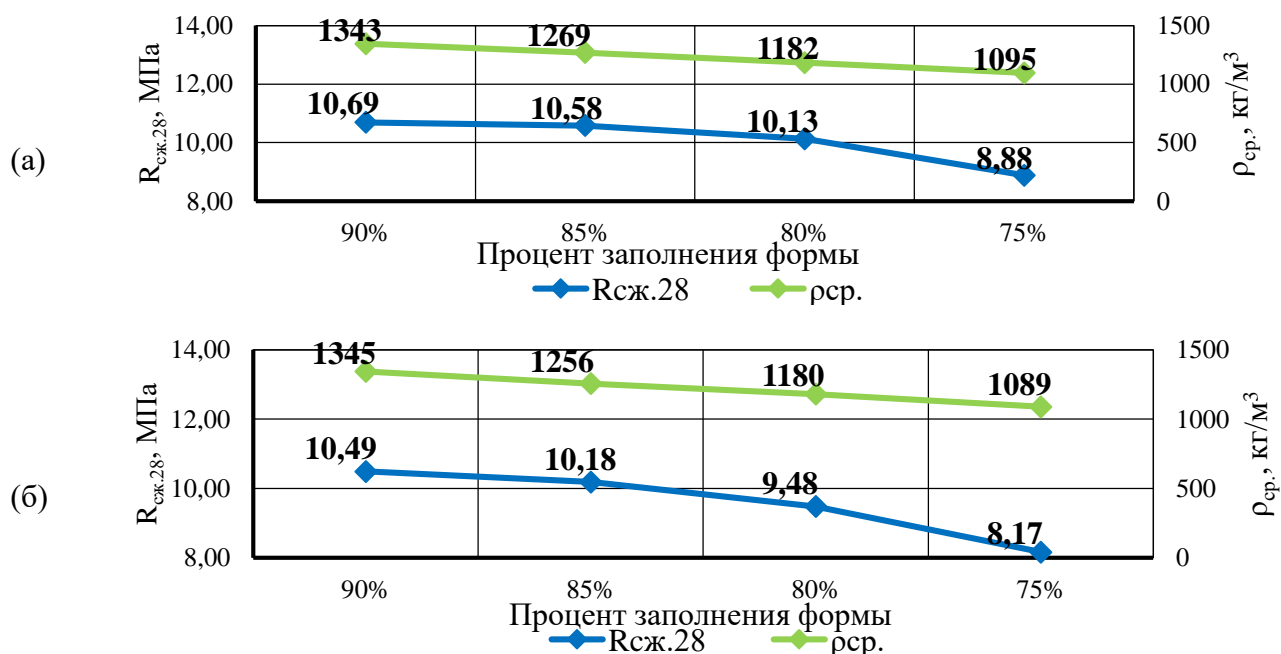


Рисунок 21 - Зависимость средней плотности и прочности изделия от процента заполнения формы при коэффициенте перфорации  $K_{перф.} = 0,0137$  (а) и  $K_{перф.} = 0,0064$  (б)

Установлено, что при снижении процента заполнения формы плотность у краёв образца изменяется незначительно, наибольшее изменение плотности происходит за счёт разуплотнения в центральной зоне. При увеличении коэффициента перфорации происходит увеличение плотно-



сти у краёв образца, при этом средняя плотность остаётся неизменной. Благодаря этому уплотнению стенок образца повышается прочность изделия поскольку участки повышенной плотности по краям сечения формируют зоны, способные воспринимать повышенные нагрузки.

Эффективное снижение средней плотности возможно при заполнении формы не меньше, чем на 80%, поскольку при дальнейшем снижении, в системе оказывается недостаточно энергии для полного заполнения объёма за счёт газообразования и происходит расслоение структуры. Для дальнейших исследований выбран образец, полученный при  $K_z = 0,8$  и  $K_{перф} = 0,0137$ , соответствующий марке ячеистых бетонов по плотности D1200 и обладающий наилучшим показателем прочности на единицу плотности (рисунок 22).

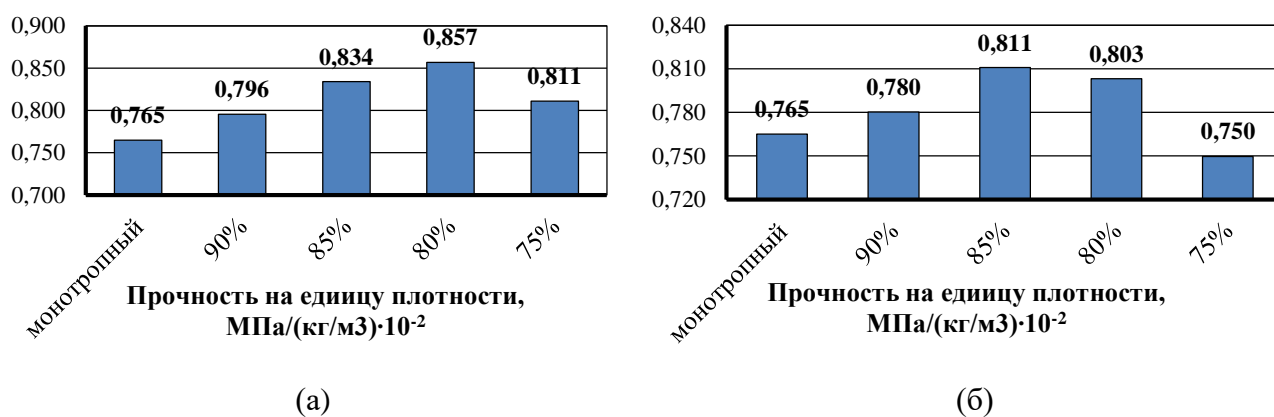


Рисунок 22 - Зависимость прочности на единицу плотности изделия от процента заполнения формы при коэффициенте перфорации  $K_{перф.} = 0,0137$  (а) и  $K_{перф.} = 0,0064$  (б)

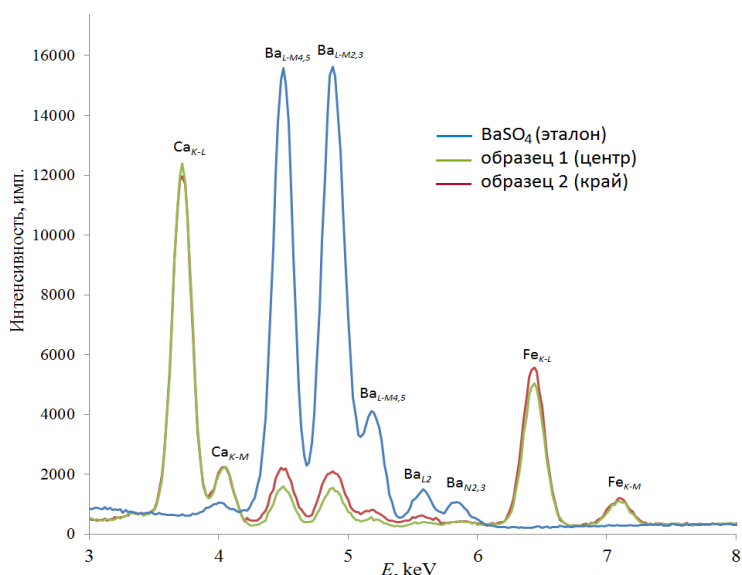


Рисунок 23 - Спектры рентгеновской флуоресценции стенок и центрального участка баритсодержащего пеногазоблока вариотропной ячеистой структуры

Спектры рентгеновской флуоресценции полученных изделий (рисунок 23) указывают на то, что концентрация бария у стенок образца значительно выше, чем в его центральных областях. Это согласуется с теоретическими представлениями о механизмах перераспределения твердых частиц при газообразовании.

Исходя из химического состава баритсодержащего пеногазобетона, определённого при помощи волнодисперсионного спектрометра, определялся коэффициент линейного ослабления рентгеновского излучения, минимальная толщина ограждающей конструкции

для получения требуемой кратности ослабления и масса единицы площади защитной конструкции.

В основе расчётного метода лежит тот факт, что каждый химический элемент обладает определёнными уникальными характеристиками взаимодействия с ионизирующими излучениями, поэтому зная химический состав материала, можно точно определить его радиационно-защитные свойства.

На рисунке 24 представлен график изменения коэффициента линейного ослабления  $\gamma$ -излучения материала в зависимости от энергии излучения.

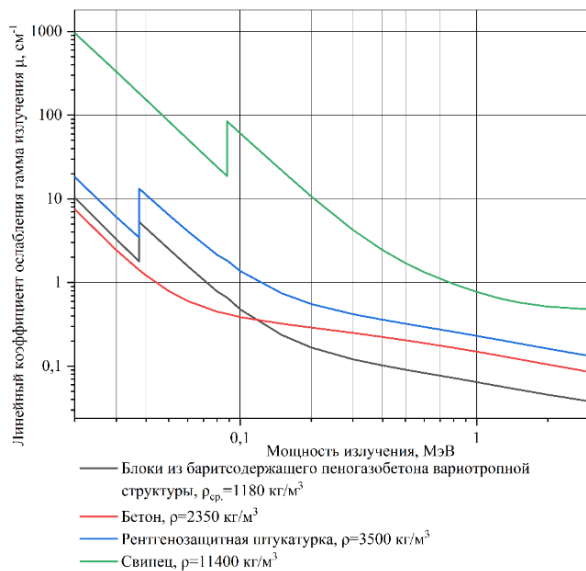


Рисунок 24 - Зависимость величины коэффициента линейного ослабления исследуемых материалов от энергии излучения

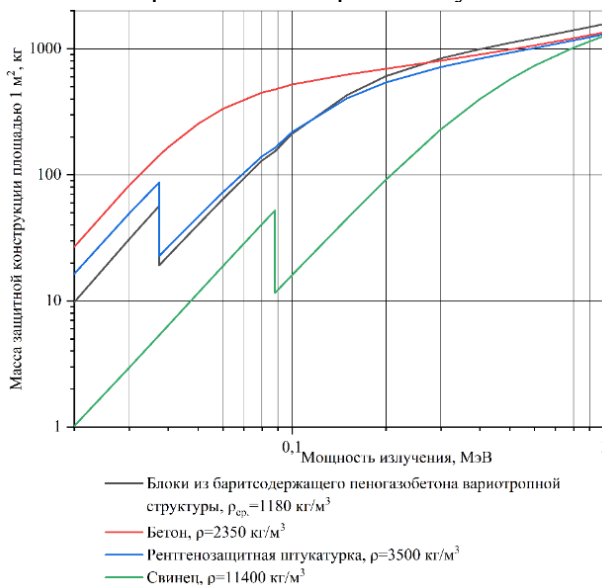


Рисунок 25 - Зависимость требуемой толщины ограждающей конструкции от энергии излучения

Установлено, что в диапазоне мощностей излучения от 0,02 до 0,08 МэВ можно добиться снижения массы ограждающей конструкции на 63-84% по сравнению с обычным бетоном плотностью 2350 кг/м<sup>3</sup> и на 10-41% по сравнению с рентгенозащитной штукатуркой плотностью 3500 кг/м<sup>3</sup> (рисунки 25, 26).

При экранировании излучений мощностью от 0,05 до 0,08 МэВ, сметная стоимость устройства единицы площади защиты из пеногазоблоков ниже по сравнению с обычным бетоном на 37-42% и на 57-77% по сравнению с рентгенозащитной штукатуркой.

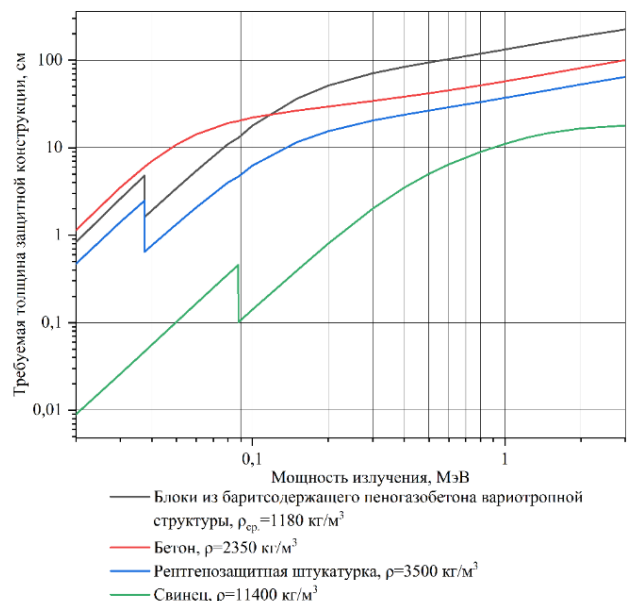


Рисунок 26 - Зависимость массы ограждающей конструкции из исследуемых материалов от энергии излучения

На основании исследований был разработан состав баритсодержащей пеногазобетонной смеси (таблица 1), исследованы свойства (таблицы 2, 3) и разработаны рекомендации по изготовлению радиационно-защитных блоков неравномерной структуры из баритсодержащего пеногазобетона. Результаты апробированы в опытно-промышленных условиях, о чём получены акты испытаний. Получен патент на полезную модель.

Таблица 1 - Состав пеногазобетонной смеси

Расход компонентов на 1 м <sup>3</sup> пеногазобетонной смеси, кг						
Портланд-цемент	Песок	ТБД	Алюминиевая пудра	Фтористый натрий	Вода	Пенообразователь
595	230	100	3	3	250	8

Таблица 2 - Свойства пеногазобетонного блока вариотропной структуры

Ср. $\rho$ , м <sup>3</sup> /кг	Ср. $R_{сж,28}$ , МПа	Ср. $\lambda$ , Вт/(м·°С)	Пористость: открытая (закрытая), %, от края (уч. 1) к центру (уч. 5)					Полидисперсность, %, от края (уч. 1) к центру (уч. 5)				
			1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
			1182	10,1 3	0,28	26,3 (25,8)	33 (24,8)	34,4 (30,3)	34,5 (35,6)	33,3 (31,8)	0,58	0,4 9

Таблица 3 - Линейные коэффициенты ослабления  $\gamma$ -излучения ( $\mu$ ) и масса 1 м<sup>2</sup> экранирующей конструкций ( $m$ ).

Мощность излучения:	$\mu$ , см <sup>-1</sup> ( $m$ , кг):					
	100 кэВ	80 кэВ	60 кэВ	50 кэВ	40 кэВ	20 кэВ
Блоки из баритсодержащего пеногазобетона вариотропной структуры, $\rho=1180$ кг/м <sup>3</sup>	0,498 (203,5)	0,803 (126,4)	1,596 (63,6)	2,533 (40,1)	4,49 (22,6)	10,436 (9,7)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Итоги выполненного исследования:

1) С увеличением времени помола баритового концентрата происходит аморфизации частиц барита. При этом размер кристаллитов снижается. Помол баритового концентрат в шаровой мельнице более 45 мин. не приводит к существенным изменениям показателя дисперсности частиц.

2) Увеличение количества тонкомолотой баритсодержащей добавки (ТБД) до 17% от массы вяжущего способствует улучшению прочностных характеристик за счёт уплотнения структуры, а дальнейшее увеличение количества ТБД приводит к снижению прочности композиционного материала за счёт разрыхления цементной матрицы.

3) Увеличение тонкости помола ТБД негативно влияет на прочностные характеристики цементно-баритового камня по причине образованием агломераций мелких частиц баритсодержащей добавки вокруг более крупных. Использование ПАВ позволяет диспергировать данные

агломерации и увеличить процентное содержание ТБД, при котором достигается максимальная прочность, до 20%. Разрушение агломераций частиц ТБД и их повышенная дисперсность способствуют равномерному распределению нагрузки в материале, улучшая его общую прочность в результате чего наибольшая прочность цементно-баритового камня достигается при наибольшей тонкости помола.

4) Увеличение количества ТБД приводит к увеличению плотности композиционного материала. Также наблюдается увеличение плотности при увеличении дисперсности добавки, что обуславливается созданием более плотной упаковки частиц в единице объема.

5) С увеличением количества добавки и ее дисперсности, возрастает водоцементное отношение необходимое, для получения цементного теста нормальной густоты. Это обусловлено возрастающей адсорбционной способностью тонкодисперсной баритсодержащей добавки. Сравнивая водопотребность образцов с разной дисперсностью добавки, но с одинаковым ее количеством можно отметить, что увеличение тонкости помола приводит снижению необходимого водоцементного отношения, что обусловлено тем, что высокодисперсный баритовый концентрат при создании более плотной упаковке частиц вытесняет часть жидкости из межзернового пространства.

6) ТБД с дисперсностью равной портландцементу ( $S_{уд} = 310 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) при 10% содержании не участвует в формировании структурного каркаса цементной матрицы, о чем свидетельствуют одинаковые сроки начала схватывания. С увеличением дисперсности ТБД и количества ее введения проявляется, наоборот, диспергирующий эффект, который затрудняет формирование структурного каркаса и замедляет процессы коагуляции цементного геля. Это приводит к удлинению сроков схватывания композиционного материала.

7) При сравнении составов растворов пенообразователей для производства строительной пены установлено, что время жизни пены, полученной с использованием синтетического пенообразователя ниже и через пол часа после вспенивания относительный объем сохранившейся пены ниже на 22%, чем из белкового пенообразователя. Стойкость пены в цементном тесте полученной с использованием 3-% раствора белкового пенообразователя выше на 4%, чем у пены, полученной с использованием 4-% раствора и на 12% выше по сравнению с 4-% раствором синтетического пенообразователя.

8) На рентгенограммах поризованного цементно-баритового камня наблюдается большое количество интенсивных пиков, характерных для сернокислого бария, с интенсивностью равной соответствующим пикам рентгенограммы исходного баритового концентрата. В периоде от 2 до 28 суток после формования, не наблюдаются процессы кристаллизации/аморфизации или изменения размеров кристаллитов сернокислого бария, что указывает на то, что баритовый концентрат не чувствует в реакции гидратации, благодаря инертности сернокислого бария.

9) Судя по потерям в массе при ДСК в диапазоне температур от 700 до 740°C количество образовавшегося карбоната кальция при карбонизации образцов с ТБД на воздухе на 5% ниже, что подтверждает ранее сделанный вывод об образовании более плотной структуры цементного камня в присутствии ТБД.

10) С использованием методов математического планирования определено влияние дисперсной фазы на прочностные и эксплуатационные характеристики ячеистых бетонов и получены регрессионные модели зависимости свойств материала в зависимости от компонентов системы. Установлено, что введение баритовой добавки не приводит к снижению прочности баритосодержащего пенобетона.

11) Установлено, что увеличение количества баритосодержащей добавки способствует увеличению плотности пенобетона, однако при возрастании удельной поверхности добавки наблюдается снижения плотности. Это связано с тем, что частицы меньшего диаметра лучше встраиваются в ячейки пор не разрушая их, в то время как наличие более крупных частиц способствует более активно разрушают ячеек и схлопыванию строительной пены.

12) Величина усадки при высыхании пенобетона, содержащего ТБД, варьируется в пределах от 1,67 до 2,76 мм/м. Данные показатели свидетельствуют о том, что применение ТБД в составе пенобетона не ведет к превышению нормативных показателей усадки.

13) Разработана технология изготовления и проведены исследования баритосодержащих бетонных изделий, имеющих вариотропную ячеистую структуру. Спектры рентгеновской флюоресценции указывают на то, что при изготовлении изделий по данной технологии концентрация бария у стенок образца значительно выше, чем в его центральных областях.

14) Установлено, что при снижении процента заполнения формы плотность у краёв образца изменяется незначительно, наибольшее изменение плотности происходит за счёт разуплотнения в центральной зоне. При увеличении коэффициента перфорации происходит увеличение плотности у краёв образца, при этом средняя плотность остаётся неизменной. Благодаря этому уплотнению стенок образца повышается прочность изделия поскольку участки повышенной плотности по краям сечения формируют зоны, способные воспринимать повышенные нагрузки.

15) Эффективное снижение средней плотности возможно при заполнении формы не меньше, чем на 80%, поскольку при дальнейшем снижении, в системе оказывается недостаточно энергии для полного заполнения объёма за счёт газообразования и происходит расслоение структуры.

16) Для дальнейших исследований выбран образец, полученный при  $K_z = 0,8$  и  $K_{перф} = 0,0137$ , обладающий следующими характеристиками: средняя плотность – 1180 кг/м<sup>3</sup>, прочность при сжатии – 10,13 Мпа, коэффициент теплопроводности - 0,28 Вт/(м·°С).

17) Изучен процесс формирования поровой структуры. Расчёт параметра полидисперсности показал, что разработанный материал является полидисперсным ( $P < 1$ ) во всех участках сечения. Уменьшение степени полидисперсности от края (0,58) к участкам, приближённым к центру (0,37), связано с плотной концентрацией пор диаметром до 250 мкм у края блока и постепенным изменением характера пористости в сторону уменьшения количества и увеличения размеров пор до 1250 мкм с приближением к центру. В центральном участке блока наблюдается резкое увеличение степени полидисперсности до 0,67 связанное с уплотнением центрального участка в результате гидродинамических процессов, происходящих на начальном этапе формирования пористой структуры.

18) Разработаны состав и технология изготовления ячеистых баритсодержащих пеногазобетонных блоков вариотропной структуры для защиты от ионизирующих излучений. Представлена технологическая схема изготовления данных блоков в условиях заводского производства.

19) Аналитическими методами определены радиационно-защитные свойства баритсодержащих пеногазобетонных блоков вариотропной структуры. Установлено, что при мощности излучения менее 0,1 МэВ баритсодержащий пеногазобетон обладает более высоким коэффициентом ослабления рентгеновского излучения и меньшей требуемой толщиной конструкции по сравнению с более плотным бетоном. Результаты расчётов массы радиационно-защитной конструкции минимальной требуемой толщины для достижения нормативных показателей кратности ослабления рентгеновского излучения показывают, что в диапазоне мощностей излучения от 0,02 до 0,08 МэВ можно добиться снижения массы ограждающей конструкции на 63-84% по сравнению с обычным бетоном плотностью 2350 кг/м<sup>3</sup> и на 10-41% по сравнению с рентгенозащитной штукатуркой плотностью 3500 кг/м<sup>3</sup>.

20) Наибольший экономический эффект от использования баритсодержащих пеногазоблоков достигается при экранировании излучений мощностью от 0,5 до 0,8 МэВ. При этих значениях сметная стоимость единицы площади защиты из пеногазоблоков ниже по сравнению с обычным тяжёлым бетоном на 37-42% и на 57-77% по сравнению с рентгенозащитной штукатуркой. Также из всех рассмотренных вариантов баритсодержащий пеногазоблок обладает наименьшим показателем требуемых трудозатрат на монтаж ограждающих конструкций.

**Рекомендации.** Разработанный композиционный баритсодержащий материал может быть использован в качестве облегчённых ограждающих конструкций для защиты от ионизирующих излучений, например, рентгенологических кабинетов, исследовательских лабораторий и т.п.

**Перспективы дальнейшей разработки темы.** Дальнейшие исследования в этой области могут быть направлены на изучение использования в качестве тонкомолотой баритсодержащей добавки для получения радиационно-защитных материалов отходов, баритодобывающей промышленности, а также прочих химических соединений бария.

## СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

**Публикации в изданиях, индексируемых международными базами ВАК при Минобрнауки России:**

1. **Новиков Н.В.** Влияние дисперсности барийсодержащей добавки для радиационно-защитных композиционных материалов на физико-механические свойства цемента / Самченко С.В., Давидюк А.Н., Новиков Н.В. // Техника и технология силикатов. – 2021. – Т. 28. №3. С. 95-100.

2. **Новиков Н.В.** Влияние барит содержащей добавки на свойства ячеистых бетонов / Самченко С.В., Новиков Н.В. // Техника и технология силикатов. – 2022. – Т. 29, № 4, С. 335-341.

3. **Новиков Н.В.** Радиационно-защитные свойства ячеистого баритсодержащего бетона / Самченко С.В., Брумяко М.Г. Новиков Н.В. // Строительные материалы. 2023. № 8. С. 42–47.

**Свидетельства, патенты и другие виды интеллектуальной собственности, зарегистрированные в установленном порядке:**

4. Новиков Н.В. Радиационно-защитный строительный блок из ячеистого бетона с переменной плотностью / Самченко С.В., Брумяко М.Г., **Новиков Н.В.** // Патент на полезную модель 219191 U1, 04.07.2023. Заявка № 2023108746 от 07.04.2023.

### Публикации в других научных журналах и изданиях

5. **Новиков Н.В.** Баритсодержащие радиационно-защитные строительные материалы / Новиков Н.В., Самченко С.В., Окольников Г.Э. // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования. 2020. Т. 21. № 1. С. 94-98.

6. **Новиков Н.В.** Барийсодержащая добавка для композиционного материала // В сборнике: ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ. Материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. Томск, 2020. С. 108-109.

7. **Новиков Н.В.** Влияние барийсодержащей добавки на физико-механические свойства цемента. // В сборнике: Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета. В 2-х томах. Томск, 2021. С. 98-99.

8. **Самченко С.В., Новиков Н.В.** Изучение влияние тонкомолотой барийсодержащей добавки на свойства композиционного материала // В сборнике: Сборник материалов II Всероссийской научной конференции, посвящённой столетнему юбилею Московского государственного строительного университета МИСИ – МГСУ (г. Москва, 18–19 ноября 2021 г.) / Москва : Издательство МИСИ – МГСУ, 2021. С. 38-42.

9. **Самченко С.В., Новиков Н.В.** Разработка барийсодержащих ячеистых бетонов специального назначения. // В сборнике: Актуальные проблемы строительной отрасли и образования - 2021. Сборник докладов Второй Национальной научной конференции. Москва, 2022. С. 272-275.

10. **Новиков Н.В.** Изучение совместного влияния порообразователя и тонкомолотой барийсодержащей добавки на свойства цементной матрицы // В сборнике: Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2-х томах. Томск, 2022. С. 124-126.

11. **Новиков Н.В.** Влияние барийсодержащей добавки на свойства ячеистых бетонов // В сборнике: АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ СТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ И ОБРАЗОВАНИЯ - 2022. Сборник докладов Третьей Национальной научной конференции. Москва, 2023. С. 178-183.

12. **Новиков Н.В.** Влияние температурных воздействий на свойства барийсодержащего ячеистого материала // В сборнике: ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ. Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. Томск, 2023. С. 139-141.