

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ
РЕСПУБЛИКИ

ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

УДК 669.002.68+016.628.4

Турдубаева Жылдыз Алимбековна

**ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ И РАДИАЦИОННЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ**

Специальность: 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Д и с с е р т а ц и я

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор Ташполотов Ы.

Ош - 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Перечень условных обозначений	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ. СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО И РАДИАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЙ. ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	19
1.1. Состояние проблемы.	19
1.2. Поведение минералов в электромагнитном поле.....	26
1.3. Предельно допустимые уровни ионизирующих излучений при внешнем облучении	43
1.4. Снижение внешнего облучения и защиты в случае радиационного излучения	51
1.5. Композиты для защиты от радиационного излучения.....	53
1.6. Постановка задачи	70
ГЛАВА 2. ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	73
2.1. Применяемые материалы и их характеристики.....	73
2.2. Выбор наполнителя для получения композиционного материала	76
2.3. Баритовые породы.....	81
2.4. Методы исследования и аппаратура.....	83
2.5. Выводы ко второй главе	84
ГЛАВА 3. СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ШУНГИТА ДЛЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ.....	85

3.1. Использование шунгитовых строительных материалов для защиты от ЭМИ.....	85
3.2. Математическое моделирование для расчета оксидных компонентов с целью получения материалов экранирующих электромагнитных излучений.....	90
3.3. Применение компьютерного расчета для оптимизации состава оксидных композиционных материалов.....	92
3.4. Влияние водных ионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и Cl^- на гидратацию цемента в бетоне	97
3.5. Использование шунгитовых строительных материалов – для получения композиционных материалов для защиты от ЭМИ.....	102
3.6. Фрактальный анализ композиционного материала.....	103
3.7. Выводы к третьей главе.....	114
ГЛАВА 4. СОЗДАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАРИТА ТӨӨ-МОЮНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КЫРГЫЗСТАНА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАДИАЦИИ	116
4.1. Радиационное экранирование. Радиационная защита помещений с использованием композитных материалов на основе барита.....	116
4.2. Определение химического состава и технология переработки барита Төө-Моюнского месторождения.....	119
4.3. Создание композиционного материала на основе барита.....	121
4.4. Выводы к четвертой главе	124
Выводы.....	126
Список использованной литературы.....	128

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- 1.ПДК - предельно допустимая концентрация
- 2.ПЦ - портландцемент
- 3.БК - баритовый компонент
- 4.РЗ – радиационная защита
5. РЗМ – радиационно- защитный материал
- 6.ЭМП – электромагнитное поле
- 7.ЭМИ – электромагнитное излучение
- 8.ЭМВ - электромагнитная волна
- 9.ЭМС - электромагнитная совместимость
- 10.ВОЗ - международная организация здравоохранения
11. Децибел (русское обозначение: дБ; международное: dB) — доляная единица бела, равная одной десятой этой единицы. Бел выражает отношение двух значений энергетической величины десятичным логарифмом этого отношения.
- 12.мЗв – миллизиверт. Зиверт (русское обозначение -Зв; международное - Sv — единица измерения эффективной и эквивалентной доз ионизирующего излучения. Зиверт — это количество энергии, поглощённое килограммом биологической ткани, равное по воздействию поглощённой дозе гамма-излучения в 1 Гр.
- 13.Гр - Грей (грэй), русское обозначение -Гр, международное -Gy — единица поглощённой дозы ионизирующего излучения в Международной системе единиц СИ. Поглощённая доза равна одному грею, если в результате

поглощения ионизирующего излучения вещество получило один джоуль энергии в расчёте на один килограмм массы); дБ - децибел

14.Беккерель, русское обозначение -Бк; международное - Вq) — единица измерения *активности* радиоактивного источника в Международной системе единиц (СИ). 1беккерель определяется как активность источника, в котором за одну секунду происходит в среднем один радиоактивный распад.

15.КМ - композиционные материалы

16. КНИ-коэффициент насыщения известью

17.ШМ- шунгитовый минерал

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В Кыргызской Республике и в других странах мира интенсивно развивается использование цифровых технологий в промышленном производстве, сельском хозяйстве, а также происходит глобальная компьютеризация всех отраслей человеческой деятельности. Персональные компьютеры, электробытовые приборы, промышленные и медицинские оборудования, линии электропередач, подстанции, радиопередающие центры вещания и связи, радиолокационные станции и другие являются источниками электромагнитных полей(ЭМП) широкого спектра частот. Особенно антенны радиопередающих объектов в настоящее время размещаются на жилых и общественных зданиях и отдельно стоящих опорах и мачтах. При этом на них обычно размещаются десятки излучающих антенн. Применение устройств, использующих высокочастотную радиоэлектронику, приводит к возрастанию суммарного электромагнитного загрязнения не только в производственных, но и в жилых зданиях и бытовых помещениях, что требует принятия мер защиты, ослабляющих вредное воздействие электромагнитного излучения[1]. Особенно это актуально в крупных городах, поскольку для них характерны высокая плотность населения и насыщенность разнообразных источников ЭМП. Начиная с определенной мощности и времени воздействия ЭМП наносят людям, животному и растительному миру реальную угрозу[1].

*В настоящий момент международная организация здравоохранения (ВОЗ) признала проблему увеличения электромагнитной нагрузки на население одной из приоритетных. Масштабы электромагнитного загрязнения становятся столь очевидными и значимыми, что ВОЗ ввела официальный термин "глобальное электромагнитное загрязнение окружающей среды". Поэтому проблемы электромагнитного экранирования(ЭМЭ) и электромагнитной безопасности приобретают все большую значимость и являются **актуальной задачей.***

Разработка, создание и использование защитных экранов позволяет с одной стороны решать задачи защиты персонала и обеспечение гигиенических нормативов, а с другой проблемы электромагнитной совместимости и защиты различных важных информации.

Известно, что при экранировании ЭМП в радиочастотных диапазонах используются разнообразные радиоотражающие (железо, сталь, медь, латунь, алюминий и др.) и радиопоглощающие (пеностекло, пластина шунгита и свинца, ферритодиэлектрики и другие) материалы. Радиотражающие материалы используются в виде листов, сетки, либо в виде решеток и металлических трубок и они позволяют достичь высокой степени ослабления ЭМП (десятки и сотни децибел (дБ)). Эти материалы в отдельных случаях могут усилить облучение человека за счет отраженных радиоволн.

Применение радиопоглощающих материалов прежде всего, актуально для создания экранированных помещений и для осуществления сертифицированных испытаний при высокоточном измерении телекоммуникационного оборудования и антенн.

Однако, проблема ЭМЭ является относительно новой и недостаточно изученной. В последние годы возрос интерес к применению минерального природного наполнителя шунгита для создания композиционного материала с целью экранирования от ЭМИ. В области радиоэкранирующего свойства композитных материалов на основе шунгитовых пород исследованы в работах В.А. Соколова, Ю.К. Калинина, А.И. Калинина, И.А. Мошникова, Л.М. Лынькова., Л.М. Гузовой, А.В. Петрова., В.В. Ковалевского, В.В. Зуева., Л.Н. Поцелуевой Ю.Д. Гончарова, Г.Н.Зайцева, В.В.Ковалевского и др.[2-4] В работах этих ученых обоснованы методы прогнозирования электромагнитной защиты от излучающих систем и комплексов, предложены способы к систематическому ЭМП мониторингу. Результаты работ этих авторов, отражены в различных научных публикациях и государственных нормативных документах[2-15].

Наряду с ЭМП, в настоящее время также увеличиваются доли негативных воздействий радиоактивных отходов, эксплуатация радиационно-опасных объектов. Активное использование источников ионизирующего излучения требует разработки современных эффективных строительных(композитных) материалов для защиты от радиации[16]. Поэтому безопасность граждан также зависит от применения материалов, обладающих высокими защитными показателями и стойкостью к воздействию ионизирующих излучений и агрессивных сред[17-24]. По данным Управления радиационной и ядерной безопасности Государственной инспекции по экологической и технической безопасности КР в республике общее количество хвостохранилищ и горных отвалов ураносодержащими и радиоактивными(торий, кадмий и др отходами, расположенных на территории республики составляет 62 единицы: 42 хвостохранилищ, 19 горных отвалов и 1 пункт захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО). Из 62 радиоактивных объектов, 39 хвостохранилищ законсервированы.

Для защиты от ионизирующих излучений, в данное время наиболее часто используются цементные бетоны. Однако, бетоны имеют недостатки - *высокая проницаемость и невысокая стойкость к некоторым агрессивным средам и радиационным излучениям.*

Из литературных источников известны, что *дисперсно-наполненные композиционные материалы(КМ) обладают комплексом физико-механических свойств и имеют сравнительно высокую радиационную стойкость и стойкость к воздействию агрессивных сред*[24-29]. Разработаны бариевые, свинцово-бариевые, железо-свинцово-бариевые и другие цементы. Однако их массового производства не осуществляется и поэтому для изготовления защитных материалов и изделий используется, как правило, портландцемент. Повышение радиационно-защитных свойств цементного камня, возможно за счет изменения его химического состава и плотности структуры получаемого материала. В связи с этим, разработка составов и технологии изготовления радиационно-защитных КМ с использованием

отечественных природных ресурсов является *актуальной*. То есть, *задача выбора оптимальных параметров (в частности - оптимизация вещественного состава), специальных материалов для экранирования и технологии изготовления радиационно-защитных КМ на основе отечественных минерально-сырьевых ресурсов, имеет важное прикладное значение*[17,18,23,31-34].

В связи с этим, разработка технологии создания электромагнитно- и радиационно-защитных КМ с использованием местных минерально-сырьевых ресурсов с повышенными защитными показателями посредством оптимизации компонентного состава КМ и разработки технологии их создания, является главной *научной задачей* настоящей диссертационной работы.

Целью работы является разработка, оптимизация и научное обоснование эффективности использования отечественных шунгитовых и баритовых сырьевых ресурсов для создания композиционных материалов с целью экранирования электромагнитных и радиационных излучений.

Для достижения поставленной цели в работе необходимо было решить следующие научные и технологические **задачи**:

1. Изучить методы и способы решения проблемы безопасности от ЭМИ и радиационных излучений путем замены существующих импортных сырьевых ресурсов на новое отечественное минеральное сырье (шунгит и барит). Рассмотреть минерально-сырьевые базы юга Кыргызстана и выявить источники сырья, потенциально пригодных для производства простых, модифицированных композиционных материалов, пригодных для защиты от ЭМИ и радиаций.
2. Определить химический состав оксидных материалов, используемые для получения цемента(матрицы) Южно-Кыргызского комбината строительных материалов и шунгита(наполнитель) для создания композиционного материала с целью защиты от электромагнитного излучения.

3. Разработать количественные критерии (дисперсность, фрактальность и др.) формообразования композита на основе цемента шунгита для экранирования ЭМИ. Создать методы расчета технологических параметров шихты с использованием компьютера для улучшения качества цемента.

4. Создание и использование композитных материалов на основе барита для улучшения защиты от радиационных излучений. Определить технологии создания КМ, соответствующие нормативным требованиям защитных показателей.

Методы исследования. В соответствии с поставленными задачами в диссертационной работе используется комплексный подход, включающий отбор образцов цемента Южно-Кыргызского комбината строительных материалов (Араванский цементный завод), шунгита Кичи-Алайского месторождения и барита Төө-Моюнского месторождения, разработка методик подготовки образцов, приготовления дисперсных систем и их исследований, направленных на взаимодополняющую оценку, сочетающей в себе экспериментальные методы и численные расчеты.

Теоретической и методологической основой диссертационной работы являются разработки отечественных и зарубежных учёных, в области современного композиционного материаловедения, коллоидной и дисперсной системы, и системного анализа.

Информационную базу составляют монографические работы, материалы научно-технических конференций, статьи в периодических изданиях и научных сборниках по исследуемой проблеме.

При выполнении работы использовались физические и физико-химические методы исследования и методы обработки полученных данных: спектрофотометрия; инструментальные методы определения механических характеристик композиционного материала и оценки параметров структуры и свойств композитных материалов; методы регрессионного анализа и статистической обработки экспериментальных данных с применением ЭВМ и другие нормативные и высокоинформативные методы исследования.

Содержание сухих веществ в сырье определяли по ГОСТ 28561; содержания воды и летучих веществ – по ГОСТ 29188.4 и др.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Работа выполнена в соответствии с программами Правительства Кыргызской Республики «Программа импортозамещения» и в соответствии с научной темой и программой, выполненной в Ошском государственном университете: «Создание научно-технологических основ наноструктурированных композиционных материалов из местных природных ресурсов для экранирования электромагнитных и радиационных излучений»(2013-2015гг).

Научная новизна работы заключается в следующем:

- впервые изучены проблемы безопасности от ЭМИ и радиационных излучений, рассмотрев минерально-сырьевые ресурсы юга Кыргызстана, потенциально пригодные для производства композиционных материалов, используемые для защиты от ЭМИ и радиаций, путем замены существующих импортных сырьевых ресурсов на шунгита Кичи-Алайского и барита Төө-Моюнского месторождений, а также влияния гранометрического состава и фрактального размера на свойства композитного материала для экранирования от ЭМИ;
- исследованы химический состав основных оксидных материалов, используемые для получения цемента Южно-Кыргызского комбината строительных материалов для их использования в качестве матрицы и Кичи-Алайского шунгита в качестве наполнителя с целью создания композиционного материала для защиты от электромагнитного излучения.– Разработаны количественные критерии(дисперсность, фрактальность и др) формообразования композита на основе цемента Южно-Кыргызского комбината строительных материалов(Араванский цементный завод) и шунгита для экранирования ЭМИ;

-создана компьютерная программа расчета технологических параметров цемента, позволяющие установить минимальное объемное содержание матрицы и тем самым наполнителя с частицами заданного размера, необходимое количественное соотношение для получения нормативными экранирующими свойствами, а также объемном содержании и размерах частиц наполнителя;

- разработан композитный материал на основе отечественного баритового минерала Төө-Моюнского месторождения для защиты от радиационных излучений. Определены технологии создания КМ с использованием барита, соответствующие нормативным требованиям защитных показателей.

Практическая ценность и результаты внедрения: Определены технологические режимы создания КМ с использованием отечественных минерально-сырьевых ресурсов для экранирования ЭМП и радиационных излучений. На основе экспериментальных исследований и математического моделирования разработаны технологии создания радиационно-защитных КМ на отечественном минерально-сырьевом наполнителе, предназначенные для изготовления радиационно-защитных покрытий и экранов в гражданских и промышленных зданиях и сооружениях, в которых эксплуатируются источники ионизирующих излучений.

Результаты, полученные в ходе исследований, используются в учебном процессе ОшГУ, что отражено в учебных пособиях и лекциях для студентов специальности «Телекоммуникация» по курсу «Материаловедение и технология композиционных материалов».

Результаты исследований рекомендованы для опытного внедрения в практических работах медицинских учреждений г.Ош при изготовлении защитного покрытия участка стены помещения лучевой диагностики и МЧС КР.

Достоверность экспериментальных исследований обеспечивается применением современных средств и методик проведения исследований; адекватным соответствием результатов теоретических и экспериментальных

исследований, не противоречащих известным результатам других ученых, применением аттестованных измерительных приборов и апробированных методик, использованием взаимодополняющих методов исследования, воспроизводимостью результатов, соблюдением принципов комплексного подхода при анализе и интерпретации экспериментальных данных, применением статистических методов оценки погрешности при обработке данных эксперимента.

Для проведения исследований использованы спектрофотометр СФ-46, *оптический микроскоп МБИ-13, металлографический микроскоп*, Дозиметр-радиометр ДКС-96, измерительный прибор, УИ-38П2. Защитные показатели композитного материала от радиационных излучений определены с помощью радиометра ДКС-96,, наряду с этим также использовали бета-радиометр РУБ-01П6, блок детектирование БДКГ-03П и измерительный прибор УИ-38П2. Дозиметр-радиометр ДКС-96 состоит из измерительного пульта и блока детектирования.

Экономическая значимость полученных результатов

Технико-экономический анализ эффективности разработанных радиационно-защитных композиционных материалов показывает, что снижение стоимости 1м² покрытия при условии уменьшения толщины слоя и увеличения долговечности составляет до 11891,7сом./м³. Объектами применения разработанного композиционного материала на основе шунгита и барита являются детские и спортивные учреждения, учреждения, архивы и другие объекты.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты литературного и патентного анализов о возможности замены существующих импортных сырьевых ресурсов на новое отечественное минеральное сырье (Кичи-Алайский шунгит и Төө-Моюнский барит),

пригодных для производства модифицированных композиционных материалов, для защиты от ЭМИ и радиационных излучений;

-экспериментальные результаты при термической обработке компонентов цементного сырья устанавливающие три спектра, обусловленные эндотермической реакцией, показывающие диссоциации карбоната, сульфата, алюмината и кристаллогидрата(кальциевые, магниевые, алюминиевые соединения), а методом дериватографического анализа цементного сырья установлено, существование четырех экзотермических пиков, связанные с образованием нового кристаллического соединения путем перестройки кристаллической решетки или переходом мелких кристаллов в более крупные;

-технология создания модифицированных электромагнитно-защитных композитных материалов, включающая: подготовку исходных ингредиентов; приготовление композиционного вяжущего, приготовление шунгитовой смеси с учетом температурных значений фазовых превращений, определенный на дериватографе;

-эффективность защиты композиционного материала при увеличении частоты ЭМП с 40 до 460 МГц в зависимости от гранулометрического состава смеси от 50 до 600мкм, увеличивается от 2,2 до 28,5 раза;

-результаты экспериментальных исследований и компьютерного моделирования для прогнозирования физико-технических свойств компонентов цемента, предназначенных для создания композиционных материалов с целью экранирования электромагнитных и радиационных излучений с использованием соответственно шунгита и барита.

Личное участие автора в получении научных результатов. На протяжении ряда лет автор настоящей диссертационной работы является непосредственным исполнителем исследовательских работ по исследованию и разработке технологии создания композиционных материалов с использованием отечественных минерально-сырьевых ресурсов для защиты от электромагнитных и радиационных излучений, выполненных в Ошском государственном университете и Институте природных ресурсов ЮО НАН

Кыргызской Республики результаты которых представлены в данной диссертации.

Непосредственно автором созданы основные элементы экспериментальной установки и на их основе исследованы их физико-химические, эксплуатационные характеристики минерально-сырьевых ресурсов (шунгит Кичи-Алайского месторождения и барит Төө-Моюнского месторождения).

Диссертационная работа является результатом законченного цикла на всех стадиях разработки технологии получения композиционных материалов на основе высокодисперсных шунгитовых и баритовых порошков и фундаментальных исследований формирования структуры и свойств композиционных материалов. На различных этапах технологической разработки отдельные виды работ исследования автор выполнял совместно с коллегами, но при этом личный вклад автора является определяющим и состоит не только в формулировке задач исследования, но и в выборе направления исследования, его планировании и проведении основных экспериментальных исследований, связанных с разработкой технологии и получением ультраструктурированных композиционных материалов, изучения свойств КМ их анализа и интерпретации, а также в разработке материала и технологии интеллектуальной собственности.

Апробация работы. Материалы настоящей диссертации нашли отражение в 11 публикациях в научных журналах и сборниках, в том числе в 2 отчётах по проекту “ ” Кыргызской Республики, 1 авторском свидетельстве. Основные положения диссертации, а также ее отдельные части докладывались на международной научно-практической конференции "Актуальные проблемы науки, техники и технологии" 8-9 июня 2012 ОшГУ, на электронной заочной конференции Российской Академии естествознания (06.03.2013 и 28.08.2014 гг), на международной научной конференции «Актуальные вопросы образования, науки, культуры и роль Ошского государственного университета в устойчивом развитии и расширении

международной интеграции в образовательное пространство», посвященной 75-летию ОшГУ (Ош, 23-24-октября 2014г), на Международной научной конференции «Рахматулинские – Ормонбековские чтения», (Бишкек, 11-12.10.22015), на научно-технических семинарах Института природных ресурсов им. А.С.Джаманбаева ЮО НАН КР и на научных семинарах лаборатории «Перспективные технологии и материалы» ИПР и т.д.

Работа в полном объеме доложена на семинаре лаборатории «Перспективные технологии и материалы» Института природных ресурсов Южного отделения Национальной академии наук Кыргызской Республики (ИПР ЮО НАН КР), на семинаре кафедры «Экспериментальной и теоретической физики» Ошского государственного университета, на семинаре кафедры «Физики» и научно-техническом совете Ошского технологического университета, Ошского государственного социального университета (КУУ).

Публикации по работе. По теме диссертационной работы опубликованы 11 научных статей, в том числе 3 статьи в зарубежном научно-техническом журнале «Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований» и «Бюллетень науки и практики» (Россия), и одна статья в сборнике научных трудов (София, Болгария), 7 статьи, опубликованные в республиканских научных изданиях Кыргызской Республики: 2 в Республиканском научно-теоретическом журнале «Известия вузов Кыргызстана» и «Наука, новые технологии и инновации» (Бишкек), 3 в научном журнале в «Вестнике Ошского государственного университета» (Ош), 2 в Известия ОшГУ и 1 в материалах научно-практической международной конференции, в которых изложены основное содержание диссертационной работы. Получено также 1 авторское свидетельство.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов и заключений, списка использованных источников и приложения. Содержит 147 страниц, включая 18 рисунков, 41 таблиц и библиографию из 93 наименований.

В приложении приведены акты о внедрении и использовании результатов диссертационной работы и лизинг программы.

Соответствие паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 01.04.07 – «Физика конденсированного состояния» в пунктах: **формулы специальности 1, 3 и 5:**

Области исследований:

- 1. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы и дисперсные системы.*
- 2. Изучение экспериментального состояния конденсированных веществ (сильное сжатие, ударные воздействия, изменение гравитационных полей, низкие температуры), фазовых переходов в них и их фазовые диаграммы состояния.*
- 3. Теоретическое и экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ.*
- 4. Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения.*
- 5. Разработка экспериментальных методов физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами.*
- 6. Технические и технологические приложения физики конденсированного состояния.*

**ГЛАВА 1. СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР):
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО И РАДИАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЙ**

1.1. Состояние проблемы

В настоящий момент международная организация здравоохранения (ВОЗ) признала проблему увеличения электромагнитной нагрузки на население одной из приоритетных. Поскольку в современных условиях существования сформировался новый фактор окружающей среды - электромагнитные поля(ЭМП). Масштабы электромагнитного загрязнения становятся столь очевидными и значимыми, что ВОЗ ввела официальный термин "глобальное электромагнитное загрязнение окружающей среды". То есть человек в настоящее время живет в электромагнитном мире, насыщенным различными благами научно-технического прогресса[23,35]: *чайники, стиральные машины, утюги, настольные лампы, холодильники, плееры, телевизоры, компьютеры, лифты, троллейбусы и многие др.* При этом источниками наиболее интенсивных электромагнитных излучений являются *мобильные телефоны и микроволновые печи.*

Являясь *открытой системой*, организм человека взаимодействует с электромагнитными полями и излучениями. 24 часа в сутки мы купаемся в полях - невидимках, излучаемых линиями электропередач, телевизорами, компьютерами и разнообразнейшими электронными устройствами, без которых мы не представляем своего существования. Кроме того, на нас действуют микроволны, радио- и телевизионные передатчики, а также сигналы сотовой телефонной связи. *Сегодня электромагнитное излучение **в 100 миллионов раз превышает** то, что испытывали наши предки.* Длительное воздействие искусственных электромагнитных излучений серьезно ухудшает здоровье. Эпидемиологи установили, что раковые заболевания чаще встречаются среди людей, проживающих в непосредственной близости от источников сильных электромагнитных полей и радиационных излучений, таких, например, как высоковольтные линии электропередачи, техногенные радиационные отходы(например, г.Майлуу – Суу КР).

Хаотичная энергия искусственных электромагнитных полей, эта своего рода электромагнитная грязь, действует с огромной разрушительной силой на биоэлектромагнитное поле нашего организма, в пределах которого миллионы неуловимых электрических импульсов должны балансировать и регулировать деятельность каждой живой клетки.

Электромагнитные излучения (ЭМИ) создают 2 большие группы искусственных источников[31,34]:

- изделия, которые специально создавались для излучения электромагнитной энергии (антенны теле и радиовещания, радиолокационные станции, физиотерапевтические аппараты, различные системы радиосвязи, электротехнические установки в промышленности и др.);
- устройства, действующие не в целях излучения электромагнитной энергии в пространство (чайники, стиральные машины, утюги, настольные лампы, холодильники, плееры, телевизоры, компьютеры, лифты, троллейбусы и др.).

По данным ученых серьезную опасность для человеческого организма представляет также ЭМИ *железобетонных изделий и кирпичей. Причем на них приходится около 80% от общего объема вредного излучения, постоянно действующего на человека.*

Наряду с этими, как известно, электрические приборы, которыми мы пользуемся дома и в офисе, мобильные телефоны и компьютеры, являются источником электромагнитного излучения.

Поэтому современному человеку необходима защита от электромагнитных и других видов излучений[1,2]!!

Основным методом защиты человека от электромагнитного излучения является **экранирование**. То есть экранирование является основным методом защиты в различных областях техники - электромагнитной совместимости технических средств, защиты от мощных электромагнитных полей, защиты средств и систем обработки информации для исключения утечки информации по техническим каналам.

Задача может быть решена применением материалов, активно взаимодействующих с ЭМИ, которые, отражая или поглощая электромагнитную энергию, обеспечивают безопасную интенсивность.

Таким образом экранирование электромагнитных волн является основой безопасной жизнедеятельности и одним из самых действенных средств защиты человека, объекта от различных излучений.

В любом случае эффективность экранирования — это степень ослабления составляющих поля (электрической или магнитной), определяемая как отношение действующих значений напряженности полей в данной точке пространства при отсутствии и наличии экрана, Так как отношение этих величин достигает больших значений, то удобнее пользоваться логарифмическим представлением эффективности экранирования[31,35]:

$$K_E = 20 \lg E_0 / E_1, \text{ dB} \quad (1.1)$$

$$K_H = 20 \lg H_0 / H_1, \text{ dB} \quad (1.2)$$

где K_E — коэффициент ослабления (экранирования) по электрической составляющей, K_H — коэффициент ослабления (экранирования) по магнитной составляющей, $E_0(H_0)$ — напряженность электрической (магнитной) составляющей поля в отсутствии экранирующего материала (экрана), $E_1(H_1)$ — напряженность электрической (магнитной) составляющей поля при наличии экрана в той же точке пространства.

Теоретическое решение задачи экранирования, определение значений напряженности полей в общем случае чрезвычайно затруднительно, поэтому в зависимости от типа решаемой задачи представляется удобным рассматривать отдельные виды экранирования: электрическое, магнитное и электромагнитное.

Главным фактором, определяющим качество экрана, являются электрофизические свойства компонентов композиционного материала и конструкционные их особенности. Если экран плоскопараллельный, то

электромагнитное поле в системе можно характеризовать импедансом материала экрана, который определяется как отношение тангенциальных составляющих электрического и магнитного полей[35,36]. Коэффициент прохождения через слой материала представляет собой эффективность экранирования, так как равен отношению амплитуд прошедшей и падающей на экран волны. Если средой по обе стороны экрана является вакуум, то коэффициент прохождения D можно представить в виде[37]

$$D = \frac{4Z_m}{(1 + Z_m)^2 e^{-i\alpha d} - (1 - Z_m)^2 e^{i\alpha d}}, \quad (1.3)$$

$$Z_m = \sqrt{\frac{\mu_m}{\varepsilon_m}}, \quad \alpha = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\varepsilon\mu},$$

где λ_0 — длина волны в свободном пространстве, а ε_m и μ_m относительные диэлектрическая и магнитная проницаемости материала экрана.

Поскольку аналитическая оценка эффективности экранирования из общей формулы коэффициента прохождения для плоскопараллельного бесконечного экрана в общем случае затруднительна, может быть использован более простой, приближенный анализ, основанный на представлении эффективности экрана как суммы отдельных составляющих:

$$K = K_{\text{погл}} + K_{\text{отр}} + K_{\text{н.отр}}, \quad (1.4)$$

где $K_{\text{погл}}$ — эффективность экранирования вследствие поглощения экраном электрической энергии, $K_{\text{отр}}$ — эффективность экранирования за счет отражения электромагнитной волны экраном, $K_{\text{н.отр}}$ — поправочный коэффициент, учитывающий многократные внутренние переотражения волны от поверхностей экрана.

Если потеря энергии волны в экране, то есть ее поглощение, превосходит 10 дБ, то последним коэффициентом в приведенном выражении можно

пренебречь. Эффективность экранирования вследствие поглощения энергии в толще экрана можно рассчитать из простого соотношения:

$$K_{\text{погл}} = 8,7d \sqrt{\pi f \mu_m \sigma}, \quad (1.5)$$

полученного на основе представления электрической и магнитной составляющей поля в материале, на поверхности которого выполняются граничные условия Леонтовича.

Очевидно, что на низких частотах стальной экран, магнитная проницаемость которого может быть достаточно высока (или экран из другого электропроводящего материала со значительной магнитной проницаемостью), оказывается эффективнее медного по поглощению. Однако для повышения его эффективности приходится увеличивать толщину экранирующего листа. Кроме того, с ростом частоты магнитная проницаемость всех материалов быстро уменьшается, причем тем значительнее, чем больше ее начальное значение. Поэтому материалы с большим значением начальной магнитной проницаемости (104 Гн/м) целесообразно использовать только до частот порядка 1 кГц. При больших значениях напряженности магнитного поля из-за насыщения материала ферромагнетика его магнитная проницаемость падает тем резче, чем больше начальное значение проницаемости.

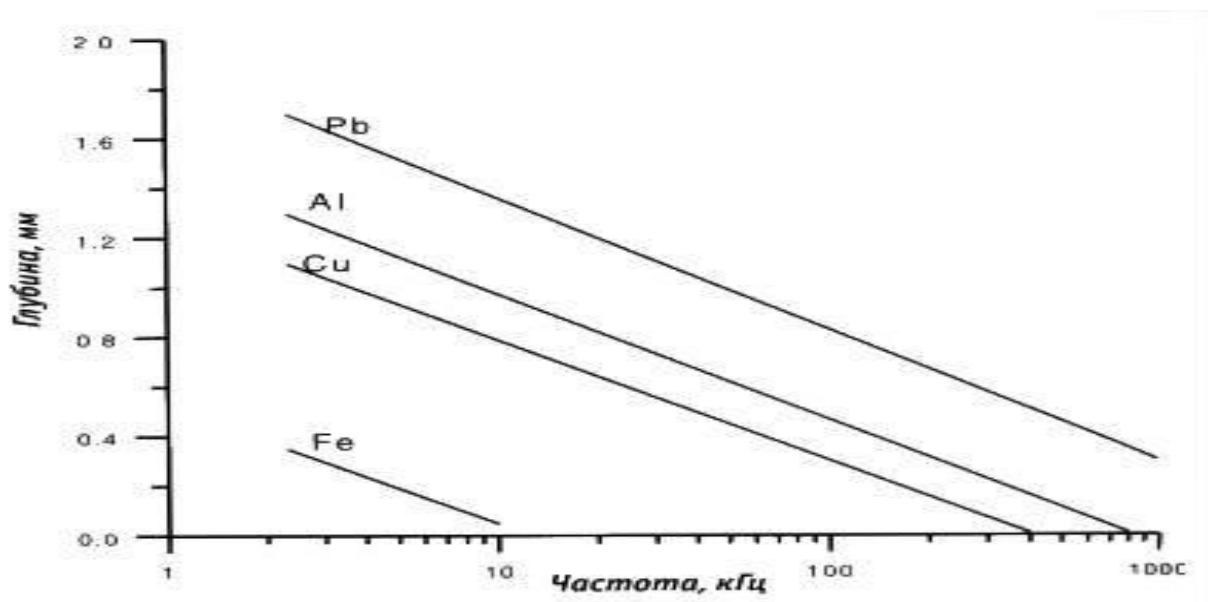


Рис. 1.1. Зависимость глубины проникновения электромагнитного поля для различных материалов.

Для избежания эффекта насыщения экран делают многослойным, при этом желательно, чтобы каждый последующий (по отношению к экранируемому излучению) слой имел большее начальное значение магнитной проницаемости, чем предыдущий, так как эквивалентная глубина проникновения электромагнитного поля в толщу материала обратно пропорциональна произведению его магнитной проницаемости и проводимости. Толщина экрана, необходимая для обеспечения заданного значения его эффективности, легко определяется из $K=8.7d/h$.

Зависимости глубины проникновения от частоты для различных материалов, часто используемых при изготовлении экранов, приведены на рис. 1.1.

На сегодняшний день для промышленных помех и радиочастотного диапазона созданы экраны из аморфных сплавов с коэффициентами экранирования до 60 дБ.

Таким образом, экранированием электромагнитных волн возможно полностью обеспечить электромагнитную безопасность объекта. Однако, обеспечение требований по электромагнитной безопасности объекта,

особенно в части, касающейся защиты информации от утечки по техническим каналам, созданным с применением специального оборудования (электроакустический канал, радиоканал, канал побочных электромагнитных излучений и наводок и т. д.), необходимо предусматривать на стадии разработки проекта объекта.

Так, например, при проектировании в пределах объекта необходимо выделить зоны повышенной конфиденциальности — комнаты переговоров, технологические помещения, в которых циркулирует информация, предназначенная для служебного пользования, и т. п. В таких помещениях не должно быть окон, они должны иметь независимую систему электропитания, экранированные двери. При строительстве такого объекта возможно применение экранирующих материалов — *шунгитобетона или бетона с электропроводящим наполнителем* [2,20-22].

Природные шунгитовые минералы заслуживают особого внимания как перспективные элементы во многих областях науки и техники. Наибольший интерес исследователей и практиков вызывает шунгитовый минерал (ШМ), представленный в концентрированном виде в высокоуглеродистых (до 98% углерода) шунгитовых породах Карелии, Казахстана и др., которые являются не только перспективным углеродным сырьем, но и природным компонентом для создания композиционных материалов.

Существующие технологии позволяют производить качественное экранирование и уже существующих помещений, изначально не предназначавшихся для специального использования. Отделка стен многослойными гибкими экранами применима в большинстве случаев. При наличии окон они закрываются металлизированными пленками и шторами из экранирующих тканей. В помещениях такого класса возможно применение гибких широкодиапазонных радиопоглощающих материалов. Для облицовки потолков помещения применяется наполненное пеностекло. Коэффициент экранирования достигает значения 20 дБ и больше.

Конкретное значение экранирования зависит от площади окон, конфигурации помещения, его объема и материала стен. Также в уже существующих помещениях для маскировки имеющихся источников электромагнитного излучения предлагается применять широкополосные генераторы шума, которые одновременно могут быть использованы для противодействия закладкам с обменом данными по радиолучу.

Исходя из сказанного выше, хочется отметить, что экранирование электромагнитных волн — тема многоплановая и уникальная. О значении и важности экранирования подтвердит и тот факт, что в США на разработку данной проблемы ежегодно затрачивается более 1% стоимости всей промышленной продукции.

1.2. *Поведение минералов в электромагнитном поле*

На атомно-молекулярном уровне строения вещества все наблюдаемые макроскопические свойства являются следствием его электромагнитной природы. Естественно, что и взаимодействие вещества с электромагнитным полем имеет электромагнитную природу.

Классическая электродинамика твёрдого тела. В общем случае взаимодействие вещества с электромагнитным полем описывается уравнениями Максвелла[35,36]

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} H &= \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t} + \frac{4\pi j}{c}; \\ \operatorname{rot} E &= -\frac{1}{c} \frac{\partial B}{\partial t}; \\ \operatorname{div} B &= 0; \\ \operatorname{div} D &= 4\pi\rho; \end{aligned} \tag{1.6}$$

где E и H — вектора напряжённости электрического и магнитного полей;
 D и B — вектора электрической и магнитной индукции;

и материальными уравнениями (при полях E и B малых по сравнению с внутриатомными, так что отклик среды можно считать линейным) [38,39]

$$\begin{aligned} D(r,t) &= \int \varepsilon(r,r',t,t') \cdot E(r',t') dt' dr'; \\ H(r,t) &= \int \mu(r,r',t,t') \cdot H(r',t') dt' dr'; \end{aligned} \quad (1.7)$$

где ε и μ — ядра интегральных операторов диэлектрической и магнитной проницаемости соответственно.

Из (1.7) ясно, что величина поляризации в заданный момент времени t не определяется значением поля E в тот же момент времени t . Поляризация не успевает следовать за вызывающим её электрическим полем, так как смещения зарядов не могут происходить мгновенно (рис.1. 1).

В простейшем случае гармонической электромагнитной волны в изотропной, однородной и стационарной среде материальное уравнение сводится к прямой пропорциональности

$$D_{\omega} = \varepsilon(\omega)E_{\omega}; \quad (1.8)$$

где коэффициент пропорциональности $\varepsilon(\omega)$ зависит от частоты и называется диэлектрической функцией вещества.

Для описания отклика на электромагнитное поле неферромагнитных сред достаточно описать их взаимодействие только с электрическим полем [38].

Под действием гармонического электромагнитного поля частоты ω величины D будет колебаться также гармонически с той же частотой. Однако между колебаниями D и E будет существовать разность фаз, что вызвано вектором электрической индукции D от поля E (как уже было сказано выше, отклик среды не мгновенный).

Гармонический закон можно представить в комплексном виде: $\bar{E} = E_0 e^{i\omega t}$. Тогда $\bar{D} = D_0 e^{i\omega t}$, причём амплитуды колебаний D и E связаны соотношением: $D_0 = \varepsilon(\omega)E_0$. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon(\omega)$ в этом случае является комплексной величиной, и характеризуется двумя

величинами ε_1 и ε_2 , зависящими от частоты ω переменного поля.

Абсолютная величина

$$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}; \quad (1.9)$$

определяет амплитуду колебания D .

В любом веществе, помещённом в электрическом поле, составляющие его электрические заряды (электроны, атомные ядра) испытывают силы со стороны этого поля. В результате часть зарядов направленно перемещается, образуя электрический ток. Остальные же заряды перераспределяются так, что «центры тяжести» положительных и отрицательных зарядов смещаются друг относительно друга. В последнем случае говорят о поляризации вещества. В зависимости от того, какой из этих двух процессов — электропроводность или поляризация — преобладает, принято деление веществ на изоляторы (диэлектрики) и проводники (металлы, электролиты, плазма). Электропроводность диэлектриков по сравнению с металлами очень мала. Их удельное сопротивление порядка 10^8 — 10^{17} Ом·см, а у металлов $\sim 10^{-6}$ — 10^{-4} Ом·см. Существует и промежуточный класс — полупроводники, свойства которых определяются процессами как электропроводности, так и поляризации[5].

Электропроводность и поляризация могут быть рассчитаны также как вектор электрической индукции с заменой диэлектрической проницаемости на коэффициент электропроводности и поляризуемость соответственно[37]

$$\begin{aligned} j_\omega &= \sigma(\omega)E_\omega; \\ P_\omega &= \alpha(\omega)E_\omega; \end{aligned} \quad (1.10)$$

С феноменологической точки зрения линейный отклик на электромагнитное поле любого вещества, может быть полностью охарактеризован одной из нескольких пар значений величин, принятых за основные в той или иной формальной трактовке [4,5]. Такими парами могут быть любые из следующих пар: действительная и мнимая части

диэлектрической проницаемости, модуль диэлектрической проницаемости и тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость и проводимость, коэффициенты преломления и поглощения

$$(\sigma, \varepsilon), (\varepsilon_1, \varepsilon_2), (\varepsilon, \operatorname{tg} \delta), (n, k) .$$

Между коэффициентами существует линейная связь

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{(\varepsilon - 1)\omega}{4\pi}; \\ \alpha &= \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}; \end{aligned} \quad (1.11)$$

поэтому достаточно изучить диэлектрическую проницаемость как комплексную функцию, чтобы полностью восстановить отклик среды на электрическое поле.

В переменных электромагнитных полях очень высоких частот (например, электромагнитные волны оптического диапазона) свойства диэлектриков принято характеризовать показателем преломления n и показателем поглощения k . Коэффициент преломления n равен отношению скоростей распространения электромагнитных волн в диэлектрике и в вакууме. Коэффициент поглощения k характеризует затухание электромагнитных волн в диэлектрике. Величины n , k и ε_1 , ε_2 связаны соотношением:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= n^2 - k^2; \\ \varepsilon_2 &= 2nk; \end{aligned} \quad (1.12)$$

Поляризация веществ. Во внешнем электромагнитном поле на электрические заряды частиц диэлектрика действуют силы, вызывающие их смещение от положения равновесия или деформацию, обуславливая поляризацию диэлектрика. Действующее в диэлектрике поле складывается из внешнего поля и поля, создаваемого собственно зарядами микрочастиц диэлектрика. Способность вещества к поляризации атомов и молекул под

действием электрических полей отражает одно из фундаментальных свойств материи, которое проявляется во взаимодействии электромагнитного излучения с веществом. Существуют два принципиально различных механизма поляризации диэлектриков: упругая и ориентационная [34].

Первый механизм поляризации связан со смещением упруго связанных заряженных частиц, совершающих тепловые колебания относительно некоторого положения равновесия с собственной частотой, под воздействием электрического поля. Смещение зарядов относительно положения равновесия приводит к появлению некоторого индуцированного дипольного момента. В зависимости от того, какие частицы участвуют в упругой поляризации, различают электронную, атомную, ионную и упругую дипольную поляризации [37]. Для каждого из типов частиц различны времена установления поляризации: чем легче заряженная частица, тем меньше задержка по фазе вектора поляризации от напряжённости электрического поля.

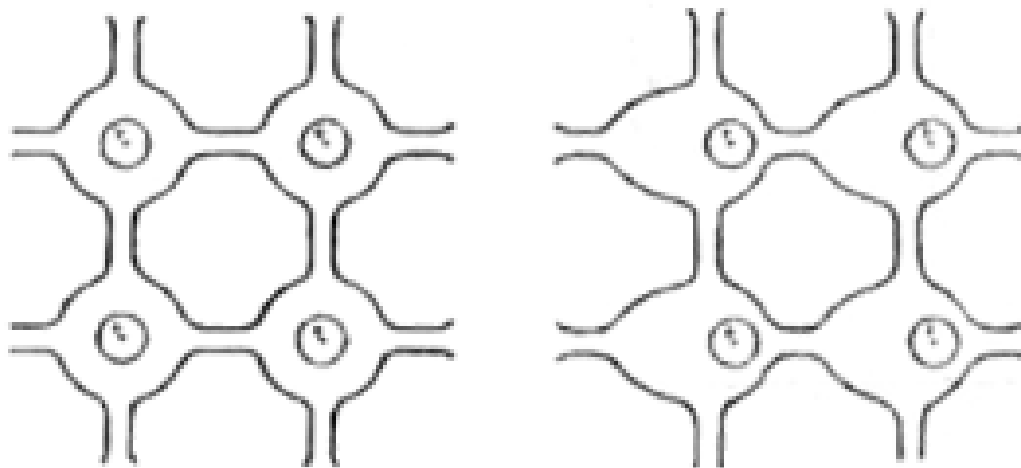


Рис. 1.2. Механизм ионной поляризации

Механизмы поляризации диэлектриков зависят от характера химической связи, то есть распределения электронных плотностей в диэлектрике. Например, в ионных кристаллах (каменная соль NaCl и др.), где электроны распределены так, что можно выделить отдельные ионы,

поляризация является результатом сдвига ионов друг относительно друга (ионная поляризация, рис. 1.2), а также деформации электронных оболочек отдельных ионов (электронная поляризация, рис. 1.3). Иными словами, поляризация в этом случае является суммой ионной и электронной поляризаций. В кристаллах с ковалентной связью (например, в алмазе), где электронные плотности равномерно распределены между атомами, поляризация обусловлена главным образом смещением электронов, осуществляющих химическую связь.

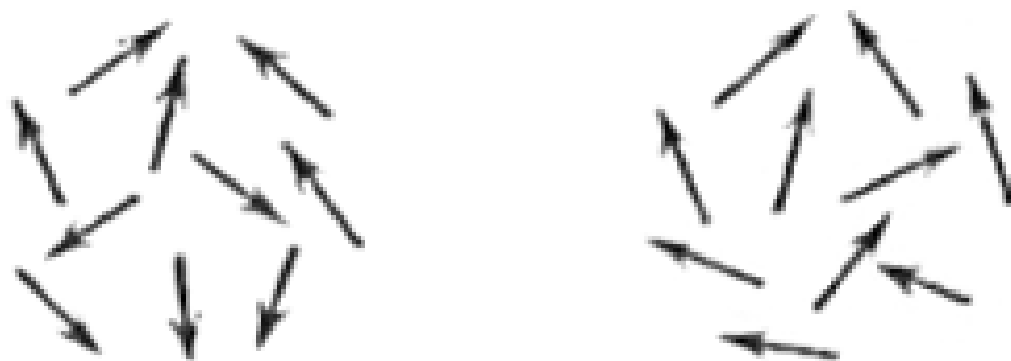


Рис.1.3. Механизм электронной поляризации

Ориентационная (дипольная) поляризация возникает в дипольных (полярных) диэлектриках (например, твёрдый сероводород) вследствие преимущественной ориентации слабо связанных дипольных молекул в электрическом поле. Группы атомов — молекулы или радикалы — представляют собой электрические диполи, которые в отсутствие электрического поля ориентированы хаотически, а под действием поля эти диполи ориентируются вдоль него (рис. 1.3).

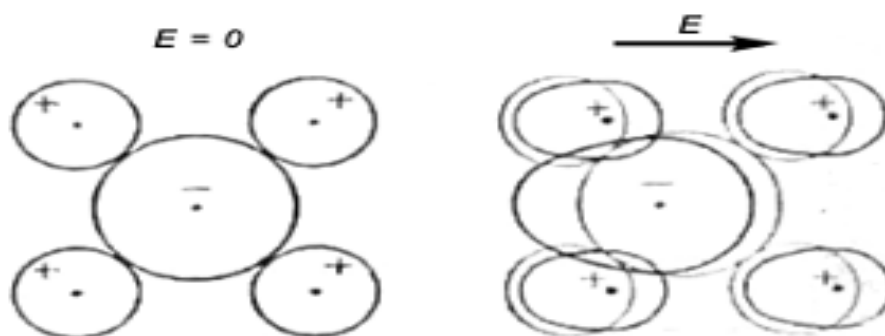


Рис. 1.4. Механизм дипольной поляризации

Такая ориентационная (дипольная) поляризация типична для полярных жидкостей и газов. Сходный механизм поляризации связан с перескоком под действием электрического поля отдельных ионов из одних возможных положений равновесия в решётке в другие. Особенно часто такой механизм поляризации наблюдается в веществах с водородной связью (например, у льда), где ионы водорода имеют несколько положений равновесия.

Характерные частоты, с которых начинается дисперсия, определяются временем самого медленного релаксационного процесса в веществе [4,5]. Характер дисперсии определяется процессом установления поляризации во времени. Если процесс установления поляризации — релаксационный (рис. 1.2), то дисперсия будет иметь вид, изображенный на рис.1.5. Когда период колебания электрического поля велик по сравнению с временем релаксации, поляризация успевает следовать за полем и поведение диэлектрика в переменном электрическом поле не будет существенно отличаться от его поведения в постоянном поле.

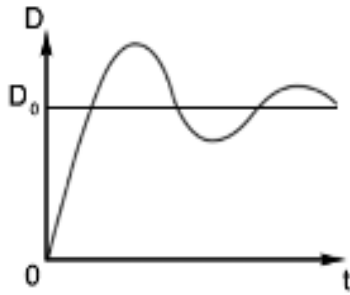


Рис. 1.5. Механизм резонансной поляризации

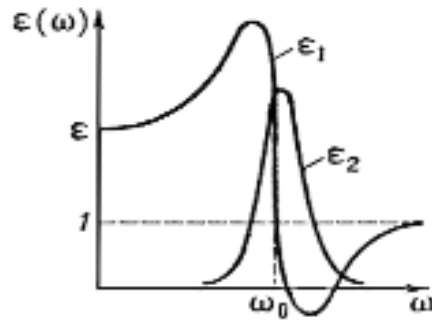


Рис. 1.6. Дисперсия при резонансной поляризации

При больших частотах диэлектрик не будет успевать поляризоваться, то есть амплитуда P будет очень мала по сравнению с величиной поляризации P_0 в постоянном поле. Это значит, что $\varepsilon_1 \gg 1$, а $\varepsilon_0 \gg 0$. Таким образом, ε_1 с ростом частоты изменяется от 0 до 1. Если поляризация в процессе установления испытывает колебания, как показано на рис. 1.5, то характер дисперсии называется резонансным.

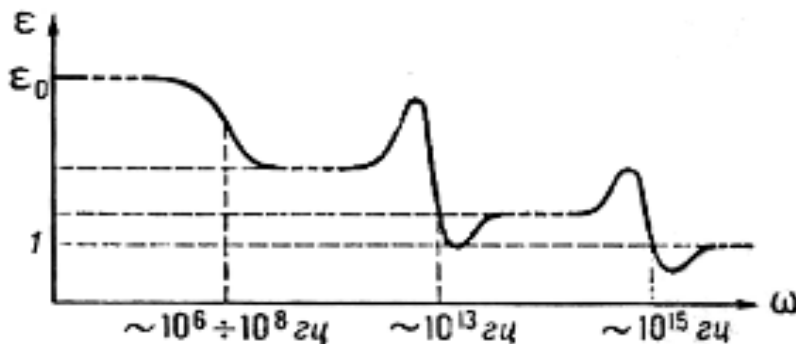


Рис. 1.7. Дисперсия типичного твердого диэлектрика

В реальном веществе дисперсия имеет более сложный характер. На рис. 1.7. изображена зависимость $\varepsilon(\omega)$, характерная для широкого класса твёрдых диэлектриков. Из рис. 8 видно, что можно выделить несколько областей дисперсии в разных диапазонах частот. Наличие этих, обычно чётко разграниченных, областей указывает на то, что поляризация диэлектрика обусловлена различными механизмами. Как уже говорилось выше, в ионных кристаллах поляризацию можно представить как сумму ионной и электронной

поляризаций. Типичные периоды колебаний ионов $\sim 10^{-13}$ сек. Поэтому дисперсия $\varepsilon(\omega)$, обусловленная ионной поляризацией, приходится на частоты $\sim 10^{13}$ Гц (инфракрасный диапазон). Характер дисперсии обычно резонансный [37,38].

При более высоких частотах ионы уже не успевают смещаться и весь вклад в поляризацию обусловлен электронами. Характерные периоды колебаний электронов определяются шириной запрещённой зоны диэлектрика. Когда энергия фотона $\hbar\nu$ становится больше ширины запрещённой зоны, фотон может поглотиться, вызвав переход электрона через запрещённую зону. В результате электромагнитные волны на таких частотах ($\sim 10^{15}$ Гц — ультрафиолетовый диапазон) сильно поглощаются, то есть резко возрастает величина. При меньших частотах (в частности, для видимого света) чистые однородные диэлектрики, в отличие от металлов, обычно прозрачны.

В полярных диэлектриках под действием электрического поля происходит ориентация диполей. Характерные времена установления поляризации при таком ориентационном механизме сравнительно велики: $\sim 10^{-6}$ — 10^{-8} сек (диапазон сверхвысоких частот). Характер дисперсии при этом обычно релаксационный.

Таким образом, изучая зависимость $\varepsilon(\omega)$, можно получить сведения о свойствах диэлектрика и выделить вклад в поляризацию от различных механизмов поляризации, а значит установить и некоторые структурные особенности вещества.

Способы измерения диэлектрических свойств

Методы диэлектрических измерений

Диэлектрические измерения, характеризующие свойства диэлектриков в постоянном и переменном электрических полях, на настоящий момент характеризуются большим разнообразием методов и подходов[38].

Эти методы и подходы варьируются в зависимости от агрегатного состояния вещества (твёрдые образцы, жидкости, газы, порошки, плёнки,

композиты — твердые и жидкие взвеси) и от диапазона частот, в котором необходимо провести измерения.

В случае твёрдых диэлектриков при низких частотах (до 10^8 Гц) измерение диэлектрической проницаемости сводится к измерению ёмкости C плоского электрического конденсатора, между пластинами которого помещён исследуемый диэлектрик.

Методы измерения ёмкости и диэлектрических потерь различны для разных частот электрического поля. В постоянном поле и при низких частотах (десятые доли Гц) ёмкость, как правило, определяют путём измерений зарядного или разрядного токов конденсатора с помощью баллистического гальванометра.

В области частот от десятых Гц до 10^7 Гц ёмкость измеряют с помощью мостовых схем (мосты Шеринга и двойные T-образные мосты) [6,7]. В высокочастотной области (от 10^5 до 10^8 Гц) для измерения ёмкости и диэлектрической проницаемости применяют главным образом резонансные методы. Ёмкость и диэлектрические потери определяют также методом куметра. В данной области частот можно применять также метод биений.

В области сверхвысоких частот (от 10^8 до 10^{11} Гц) измерения диэлектрических свойств основаны на использовании объёмных резонаторов и радиоволноводов, а также на закономерностях распространения ЭМ волн в свободном пространстве.

Существуют два основных метода измерения ϵ и $\text{tg } \delta$ с помощью волновода. Первый основан на наблюдении картины стоячих волн в волноводе, нагружённом известным сопротивлением.

В области миллиметровых, инфракрасных и световых волн используют лучевые методы — измеряют коэффициент отражения или преломления и коэффициент поглощения диэлектрика, откуда находят ϵ и $\text{tg } \delta$. Одним из наиболее удобных методов является эллипсометрия — метод основанный на изучении параметров поляризации отражённого от исследуемого объекта света, который изначально был поляризован линейно.

Низкочастотные измерения

На низких частотах диэлектрические свойства изучают путем измерения емкости конденсаторной ячейки. Ёмкость плоского конденсатора с диэлектриком вычисляется по формуле:

$$C = \frac{\varepsilon S}{4\pi d}; \quad (1.13)$$

где d — зазор между пластинами конденсатора, S — площадь его боковой грани, ε — статическая диэлектрическая проницаемость. Формула для ёмкости плоского конденсатора, приведённая выше, является приближённой и для более точных измерений должны быть уточнена с учётом краевых полей и ненулевой толщины обкладок. Для круглых пластин дополнительная поправочная ёмкость, которая должна быть добавлена к C [38]

$$C_1 = \frac{R}{4\pi} \left(\ln \frac{16\pi(d+b)R}{d^2} + \frac{b}{d} \left(\ln \frac{d+b}{d} \right) + 1 \right); \quad (1.14)$$

где R — радиус обкладок, b — их толщина.

При измерениях ёмкости конденсаторной ячейки с исследуемым веществом необходимо также учитывать возможность наличия паразитной ёмкости связанной с неплотным контактом вещество-электрод, либо во всех случаях добиваться плотного контакта.

Расчетные формулы, служащие для вычисления ε и $\operatorname{tg} \delta$ в случае измерений на низких частотах, получаются путём представления реального диэлектрика эквивалентной схемой, составленной из идеальной ёмкости C_{\square} без потерь и сопротивления R_{\square} . Такая замена реального образца диэлектрика ёмкостью и потерями, равномерно распределёнными по всему его объёму, элементами C и R с совершенно иным пространственным распределением вносит принципиальную ошибку, аналитический учёт которой уже невозможен. Указанная погрешность уменьшается с понижением частоты, то

есть по мере того, как пространственное распределение тех или иных элементов перестаёт играть существенную роль [38].

При этом эти параметры могут быть пересчитаны друг в друга по формулам:

$$\begin{aligned} R' &= \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2}; \\ C' &= C \left(1 + \frac{1}{\omega^2 R^2 C^2} \right); \end{aligned} \quad (1.15)$$

При условии $\omega RC \gg 1$ ёмкости C' и C одинаковы.

Диэлектрическая проницаемость может быть вычислена, если известны (измерены) ёмкости ячейки с исследуемым веществом и пустой ячейки (с той же геометрией)

$$\begin{aligned} C_\varepsilon &= \varepsilon C + C_1; \\ C_0 &= C + C_1; \end{aligned} \quad (1.16)$$

Считая, что паразитная ёмкость не меняется, ε можно вычислить

$$\varepsilon = \frac{C_\varepsilon - C_0}{C} + 1; \quad (1.17)$$

где C рассчитывается по формуле (1.13).

Тангенс угла потерь для обеих приведённых схем вычисляется по формулам:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\omega RC} = \omega R' C'; \quad (1.18)$$

Измерения диэлектрических свойств порошков

В настоящее время, основные способы синтеза углеродных наноструктур не позволяют получать в достаточных количествах уединённые наноструктуры или наноструктуры упорядоченные в подобие кристаллической решётки. Как уже говорилось выше, основным объектом исследований остаются нанопорошки.

В литературе многократно описаны способы измерения диэлектрических свойств газообразных, жидких и твёрдых диэлектриков

(включая толстые плёнки) практически для любых частотных диапазонов [5,6]). Описание способов измерения диэлектрических свойств (диэлектрической проницаемости) непроводящих порошков и возникающих в связи с этими измерениями методических трудностей встречается в литературе значительно реже.

Прямое измерение диэлектрической проницаемости порошков представляет значительную методическую сложность. Должны быть обеспечены: 1) герметичность измерительных ячеек, как в случае измерения жидких образцов, 2) равномерность толщины порошка по всей площади ячейки, 3) плотный контакт электродов с порошком. Порошок сам по себе является гетерогенной смесью вещество+воздух и его свойства, в частности диэлектрические, сильно зависят от коэффициента заполнения (объёмная доля твёрдого материала в порошке) и очень чувствительны к различного рода сжатиям, прессовке. Но даже с учётом коэффициента заполнения измеренная диэлектрическая проницаемость порошка, вообще говоря не даёт ответа на вопрос о диэлектрической проницаемости его твёрдого материала [37].

Единственным надёжным методом измерения диэлектрических свойств порошка является метод погружения. Метод погружения основан на измерении изменения диэлектрической проницаемости после внесения исследуемого порошка в ряд смесей (жидкостей) с известной диэлектрической проницаемостью до достижения равенства диэлектрической проницаемости порошка и жидкости, в которую он погружается.

Гораздо проще методически измерить диэлектрические свойства толстой полимерной плёнки. Однако, в случае погружения порошка в полимерную матрицу теоретически обоснованно разделить вклады в измеренную диэлектрическую проницаемость проницаемости матрицы и исследуемого вещества проблематично. В первом приближении можно считать, что вклад исследуемого вещества в диэлектрическую проницаемость плёнки пропорционален его массовой доле.

Электрофизические свойства углеродных наноматериалов

Электрофизические свойства углеродных нанопорошков уникальны во многом благодаря тому, что во многих случаях нанопорошки можно рассматривать как структуру, демонстрирующую особые квантовомеханические свойства [40]. При обычных условиях углеродные нанопорошки хорошо проводят электрический ток.

Отдельный интерес представляет измерение поляризационных свойств углеродных нанопорошков. Но, вследствие того, что они являются проводящим материалом, выделение поляризационных свойств при непосредственном измерении нанопорошка затруднено. Один из возможных вариантов — помещать нанопорошки в непроводящую полимерную матрицу. Существуют исследования [41], в которых углеродные нанопорошки помещались в непроводящую полимерную матрицу и далее измерялись диэлектрические характеристики этой композитной структуры.

В экспериментальной части работы описаны принципиальная схема измерений и измерительная ячейка; описаны основные расчётные формулы, которые использовались для вычисления диэлектрической проницаемости образцов; характеризованы изучавшиеся образцы наноматериалов; описан способ изготовления полимерных плёнок с растворёнными нанопорошками; приведены основные экспериментальные результаты: зависимость диэлектрической проницаемости ультрадисперсных нанопорошков от частоты, измеренные проводимости нанопорошков, зависимости проводимостей и диэлектрической проницаемости нанопорошков от их массовой доли в полимерной плёнке.

Принципиальная схема, приборы и ячейка

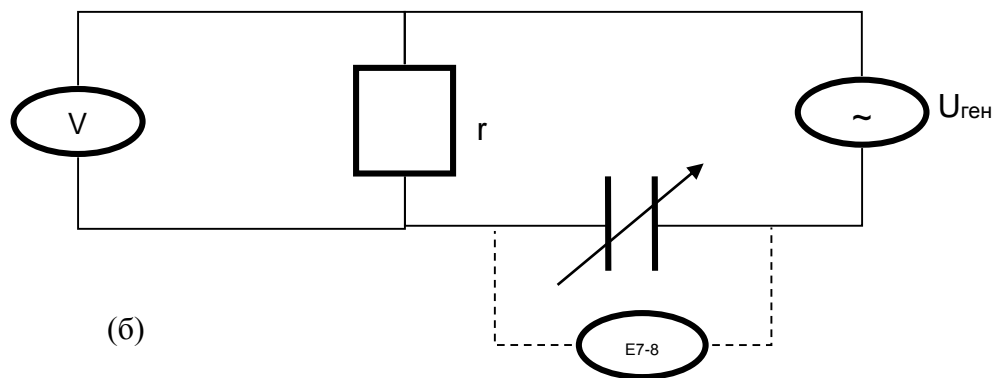


Рис. 1.13. а) Фотография установки; б) Принципиальная электрическая схема.

Для измерений диэлектрических свойств нанопорошков была собрана экранированная электрическая схема изображённая на рис. 1.13. (рис. 1.13. а — фото, б — принципиальная электрическая схема).

Диапазон частот, в которых проводились измерения, лимитировался измерительным диапазоном стрелочного вольтметра ВЗ-57 — от 5 Гц до 5 МГц. Максимальная амплитуда сигнала генерируемого Г6-37 составляет 11 Вольт.

В эксперименте непосредственно измерялась частотная зависимость разности потенциалов $V(\omega)$ на эталонном резисторе. Для контроля и измерений отдельно активного и реактивного сопротивлений на частоте ~ 1000 Гц использовался измеритель Е7-8, который в частности позволяет измерить ёмкость $C|_{V=1000}$ и проводимость $\sigma|_{V=1000}$ (или тангенс угла

диэлектрических потерь). Эквивалентная схема для измерений прибора Е7-8 изображена на рис. 1.3.2.

Для измерения диэлектрических свойств, образцы помещались в специально изготовленную ячейку для измерения диэлектрических свойств порошков. Её достоинством является то, что образец помещается в центральную часть ячейки, а значит изменение паразитной ёмкости при помещении образца минимально. Кроме того, не нужно заботиться о контроле за величиной зазора между электродами — она задаётся толщиной ободка (0,5 мм). Недостатком ячейки является необходимость тщательно загружать ячейку именно таким количеством порошка, чтобы с одной стороны был обеспечен плотный контакт с электродами, с другой стороны порошок не мешал верхнему электроду плотно лечь на ободок. Диаметр электродов 22 мм, диаметр области, в которую помещался исследуемый материал — 20 мм. Измеренная ёмкость пустой ячейки в диапазоне частот 100 Гц — 1 МГц постоянна и составляет $8 \pm 0,2$ пФ.

Калибровка ячеек проводилась с помощью стеклянной пластинки К8 (толщиной 0,5 мм) с известными ω (6,7 до 10^6 Гц) и диэлектрическими потерями ($\operatorname{tg} \delta = 3 \cdot 10^{-3}$).

Расчёт ёмкости и диэлектрической проницаемости. По измеренным значениям $V(\varepsilon)$ и известным r и U восстанавливалась частотная зависимость. Ёмкостное сопротивление рассчитывается по формуле

$$x_c = \frac{1}{j\omega c}; \quad (1.19)$$

Тогда полное комплексное сопротивление (полный импеданс) цепи (рис. 12б) вычисляется по формуле

$$R_{\text{полн}} = \frac{x_c R_\varepsilon}{x_c + R_\varepsilon} + r; \quad (1.20)$$

Записав закон Ома для абсолютных значений напряжения и сопротивления (без учёта запаздывания фазы тока за падением напряжения) можем выразить модуль полного импеданса цепи

$$|R_{пол}| = \frac{|V|}{|U|} r; \quad (1.21)$$

С другой стороны этот же модуль может быть вычислен из (1.19), откуда можно выразить x_c а потом с помощью (1.19) рассчитать C . Выведенные расчётные формулы достаточно громоздки, на практике вычисления производились с помощью Excel.

Дисперсия диэлектрической проницаемости ϵ может быть вычислена по формуле (1.19) (для первого варианта ячейки C вычисленная ёмкость составила $4,25 \pm 0,1$ пФ).

Характеристика исследованных образцов. Исследованные образцы представляли собой углеродные порошки с различной концентрацией. Были исследованы 5 образцов ультрадисперсных порошков. Порошки полидисперсны, присутствует связанная вода.

Подготовка порошка к измерениям заключалась в его тщательном измельчении (с помощью ступки) и взвешивании. В ячейку помещено такое количество порошка, чтобы она была заполнена целиком. Как выяснилось при работе с порошком такой объём точно указан быть не может — порошки достаточно хорошо сжимаемы. Поэтому для всех измерений в ячейку помещалось по 60 мг порошка — при такой массе порошка ячейка оказалась заполненной полностью (визуальный контроль). Плотность порошка таким образом составляла $0,38$ г/см³.

Экспериментальные результаты. Измерения диэлектрической проницаемости порошкообразных образцов проводились в диапазоне частот 100 Гц — 1 МГц. Предполагалось, что благодаря измерениям на таких частотах может быть точно измерена статическая диэлектрическая проницаемость порошков. Однако выяснилось, что диэлектрические свойства порошка, уже начиная с частот в несколько сотен Гц сильно зависят от частоты.

При повышении температуры отжига повышается степень графитизации, а значит, атомы углерода меняют гибридизацию с sp^3 , свойственную диэлектрику алмазу, на sp^2 , свойственную проводнику графиту. Повышение проводимости в этом случае связано с наличием при sp^2 гибридизации электронов, не участвующих в химической связи. Такие электроны и являются свободными носителями заряда.

Таким образом:

1. Отработана методика измерения диэлектрической проницаемости порошков для частот 100 Гц — 1 МГц. Создана измерительная ячейка для измерения диэлектрических свойств.
2. Измерены диэлектрическая проницаемость и проводимость шунгитовых порошков. Установлена монотонная зависимость проводимости от температуры.

1.3. Предельно допустимые уровни ионизирующих излучений при внешнем облучении.

В законодательстве Кыргызской Республики имеются документы, определяющие обязанности и ответственность организаций по сохранности, защите окружающей среды[22]. Такие акты, как *закон об охране окружающей природной среды, Закон о защите атмосферного воздуха, Правила охраны поверхностных вод* от загрязнения сточными водами играют определенную роль в сбережении экологических ценностей. Однако в целом, эффективность природоохранных мероприятий в стране, мер по предотвращению случаев высокого или даже экстремально- высокого загрязнения окружающей среды оказывается очень низкой.

Все техногенные воздействия на окружающую среду можно разделить на незначимые, приемлемые и недопустимые.

В области незначимых воздействий все виды деятельности дозволены без ограничений. Это, если угодно, зона невмешательства в процессы, протекающие в окружающей среде. По-видимому, границей этой области

могут быть санитарно- гигиенические нормативы по содержанию вредных веществ в воде, воздухе, пищевых продуктах. Считается, что эти нормативы соответствуют порогам каких-либо неприятных воздействий веществ на здоровье людей. Однако, при этом не учитывается возможность накопления, сорбирования этих веществ в других компонентах экосистем. Поэтому кроме санитарно-гигиенических норм, дающих границу несущественности концентраций веществ с точки зрения защиты здоровья человека, должны быть установлены и экологические нормативы концентраций, разграничивающих значимые и незначимые области воздействий на экосистемы.

В области значимых концентраций, где ожидается, что интенсивность воздействий может превысить некоторый приемлемый уровень - должны приниматься меры защиты для ограничения последствий воздействий. В этой области *Санитарная инспекция и Контрольные органы Госкомприроды* должны обладать властью для принуждения организаций-загрязнителей принимать необходимые меры к сокращению количества выбрасываемых загрязнителей. В области недопустимых воздействий, где вероятный вред, ущерб и другие последствия воздействий слишком велики, деятельность, угроз экологическими катастрофами, не должна допускаться или даже должна запрещаться. В случаях нарушения запрета виновников следует привлекать к строгой ответственности.

Для установления границ этой важной области должны быть известны величины критических воздействий, которые приводили бы к деградации, угнетению биологических процессов в элементах экосистем, выводили бы экосистемы из динамического равновесия с переходом в менее благоприятные состояния.

В основном нормативном документе по радиационной безопасности - *Нормах радиационной безопасности* даны значения предельно-допустимых концентраций радиоактивных веществ в воде и воздухе для профессиональных работников и ограниченной части населения[20-23,32].

Данные по некоторым важным, биологически активным радионуклидам приведены в таблице 1.2.

Таблица 1.2. Значения допустимых концентраций для радионуклидов.

Нуклид, N	Период полураспада, T _{1/2} лет	Выход при деле нии уран а, %	Допустимая концентрация, Ки/л		Допустимая концентрация	
			в воздухе	в воздухе	в воздухе, Бк/м ³	в воде, Бк/кг
Тритий-3 (окись)	12,35	-	3*10 ⁻¹⁰	4*10 ⁻⁶	7,6*10 ³	3*10 ⁴
Углерод- 14	5730	-	1,2*10 ⁻¹⁰	8,2*10 ⁻⁷	2,4*10 ²	2,2*10 ³
Железо-55	2,7	-	2,9*10 ⁻¹¹	7,9*10 ⁻⁷	1,8*10 ²	3,8*10 ³
Кобальт- 60	5,27	-	3*10 ⁻¹³	3,5*10 ⁻⁸	1,4*10 ¹	3,7*10 ²
Криптон- 85	10,3	0,293			3,5*10 ²	2,2*10 ³
Стронций- 90	29,12	5,77	4*10 ⁻¹⁴	4*10 ⁻¹⁰	5,7	4,5*10 ¹
Иод-129	1,57*10 ⁺⁷	-	2,7*10 ⁻¹⁴	1,9*10 ⁻¹⁰	3,7	1,1*10 ¹
Иод-131	8,04 сут	3,1	1,5*10 ⁻¹³	1*10 ⁻⁹	1,8*10 ¹	5,7*10 ¹
Цезий-135	2,6*10 ⁺⁶	6,4			1,9*10 ²	6,3*10 ²
Свинец- 210	22,3	-	2*10 ⁻¹⁵	7,7*10 ⁻¹¹	1,5*10 ⁻¹	1,8

Радий-226	1600	-	$8,5 \cdot 10^{-16}$	$5,4 \cdot 10^{-11}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	4,5
Уран-238	$4,47 \cdot 10^{+9}$	-	$2,2 \cdot 10^{-15}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$2,8 \cdot 10^1$	$7,3 \cdot 10^{-1}$
Плутоний-239	$2,4 \cdot 10^{+4}$	-	$3 \cdot 10^{-17}$	$2,2 \cdot 10^{-9}$	$9,1 \cdot 10^{-3}$	5

Предельно допустимая концентрация (ПДК) — максимальное количество вредного вещества в единице объема (воздуха, воды, других жидкостей) или веса (пищевых продуктов), поступление которого в организм естественными путями в течение рабочего дня на производстве или в течение длительного времени в других условиях не влечет за собой патологических изменений в состоянии здоровья и не вызывает неблагоприятных наследственных изменений у потомства.

ПДК — минимальные величины концентраций вредных веществ в воде или в воздухе, которые при ежедневном воздействии на организм в течение неограниченно продолжительного времени не вызывают каких-либо патологических изменений или заболеваний, обнаруживаемых современными средствами исследований. При обосновании ПДК используют экспериментальные данные, материалы динамических наблюдений за состоянием здоровья групп людей, подвергавшихся воздействию веществ различной концентрации в процессе производственной деятельности, а также расчетные методы. При этом наряду с респираторным (основным) путем учитывают возможность поступления веществ через кожу и пищеварительный тракт.

ПДК веществ в воде открытых водоемов и источников водоснабжения устанавливают с учетом возможного влияния токсического вещества на общий санитарный режим водоемов, органолептические свойства воды и здоровье населения.

При определении ПДК веществ в атмосферном воздухе учитывают воздействие вредных веществ на людей любого возраста (в том числе

больных) в течение всей жизни. ПДК радиоактивных веществ определены на основе биологических данных с учетом всасывания, распределения, выведения, энергии излучения и периода полураспада изотопа, растворимости соединений, дисперсности вещества и степени его токсичности. Особое внимание уделяют определению критического органа (см.), накопление радиоактивного вещества в котором приводит к наиболее сильному поражению всего организма.

ПДК для радиоактивных веществ в воде и воздухе выражают в кюри на литр (кюри/л), для токсических веществ в воздухе — в мг/м³, в воде — в мг/л. ПДК радиоактивных изотопов в воздухе и воде в тысячи и более раз (в весовом отношении) меньше, чем для других токсических веществ. Особенно низкие ПДК в воздухе рабочих помещений (10^{-15} — 10^{-14} кюри/л) установлены для долгоживущих α -излучающих изотопов, способных избирательно концентрироваться в отдельных органах и медленно выделяться из организма.

Уровни ПДК учитывают при проектировании технологических процессов различных производств, оборудования, очистных устройств и пр. с целью обеспечения безопасных условий труда и жизни населения.

Если суммарная доза кратковременного облучения - меньше 10 мкЗв (десяти микрозивертов), то считается, что излучение фактически отсутствует и его можно не учитывать.

Радиационно-опасные работы, проводимые профессионалами, при выполнении которых индивидуальные дозы облучения могут превысить, в течение только одной рабочей смены, 0.2 мЗв (миллизиверт) - выполняются по дозиметрическим нарядам, до 100 мЗв (10 бэр) – допустимое аварийное облучение населения (разовое). Медицинскими методами не наблюдается каких-либо заметных изменений в тканях и органах.

Разовые эффективные дозы (по риску возникновения отдаленных последствий облучения всего тела человека и отдельных его органов и тканей с учетом их радиочувствительности) свыше 200 мЗв - являются потенциально-опасными, критичными для здоровья дозами.

Облучение дозой 500-1000 мЗв вызывает чувство усталости, наблюдаются умеренные изменения в составе крови. Состояние нормализуется за короткое время. Основная доля радиационного риска - возможность, в будущем, появления онкологических заболеваний (рак крови, кожи, щитовидной железы и т.д.)

При дозе 1 Гр (1 Зв) начинается лучевая болезнь. 1000-1500 мЗв - могут появиться выраженные соматические эффекты (тошнота, рвота), нарушение работоспособности, возникают различные формы острой лучевой болезни.

1.5-2.5 грэй (1500-2500 мЗв) - наблюдается кратковременная легкая форма лучевой болезни, которая появляется в виде выраженной, продолжающейся длительное время лейкопении (снижения числа лейкоцитов). В 30-50% случаев может наблюдаться рвота в первые сутки после облучения. При дозах больше 2 грэй - высок риск летального исхода.

2.5-4 Гр (2500-4000 мЗв) - возникает лучевая болезнь средней степени тяжести. У всех облученных в первые сутки после облучения наблюдается тошнота и рвота, резко снижается содержание лейкоцитов и появляются подкожные кровоизлияния. Такие дозы - вызывают существенный, непоправимый ущерб здоровью, облысение и белокровие (лейкемия). Для лечения - требуется пересадка костного мозга и содержание в стерильном боксе.

Смертельные дозы проникающей радиации:

- 3-4 Гр - повреждение костного мозга, в течение месяца после облучения смертельный исход возможен у 50% облученных (без медицинского вмешательства).
- 4-7 Гр (4000-7000 мЗв) - развивается тяжелая форма лучевой болезни и высокая смертность.

•свыше 7 Гр (7000 мЗв) - крайне тяжелая форма острой лучевой болезни. В крови полностью исчезают лейкоциты. Появляются множественные подкожные кровоизлияния. Смертность 100%. Причиной смерти, чаще всего являются инфекционные заболевания и кровоизлияния.

•10Гр (10 зиверт) - смерть в течение 2-3 недель. Величина свыше десяти Грэй дозой нагрузки от облучения - считается абсолютно смертельной для человека.

Таблица 1.3 - Реакция организма человека на интенсивное, длительностью до нескольких минут, общее, однократное облучение, при сверхвысокой мощности дозы радиации – больше 1 грэй в минуту

Степень лучевой болезни	Эквивалентная доза, Зиверт	Первичная реакция	Скрытый период	Разгар болезни	Исход болезни
Легкая	1-2	Продолжительность 1-3 дня. Слабость, головная боль, тошнота, рвота	Продолжительность 3-5 недель. Состояние вполне удовлетворительное	Состояние удовлетворительное. Слабость, головная боль, тошнота	Выздоровление через 1-2 мес., полное восстановление состава крови - через 2-4 мес.
Средняя	1,5-3	То же; эмоциональное возбуждение, переходящее в депрессию	Продолжительность 2-3 недели. Состояние	Продолжительность 2-3 недели. Общая слабость, бессонница,	Выздоровление через 2-3 месяца, восстановление крови через 3-

			удовлетворительное, но отмечается слабость, бессонница	повышение температуры до 38 °С, кожные кровотечения, инфекционные осложнения	5мес. В результате осложнений может быть смертельный исход
Тяжелая	3-6	Продолжительность 2-4 суток. Через 10-60 минут многократная неукротимая рвота в течение 4-8 часов, резкая слабость, жажда, расстройство желудка, повышение температуры 39 °С	Продолжительность до 10 суток. Слабость, бессонница, головная боль	Продолжительность 2-3 недели. Состояние тяжелое, озноб, температура до 40 °С, кровоизлияния и кровотечения, истощение, инфекционные септические осложнения	Выздоровление возможно при своевременном лечении через 5-10 месяцев. При осложнениях смерть наступает через 10-35 суток
Крайне тяжелая	Свыше 6-7	Через 10-15 минут неукротимая рвота в течение 5-6 часов, затемнение сознания,	Отсутствует	Усиление первичных реакций, непроходимость кишечника, перитонит, нарушение	Смерть через 5-10 суток

		понос, высокая температура		водно-солевого обмена.	
--	--	----------------------------	--	------------------------	--

1.4. Снижения внешнего облучения и защиты в случае радиационного излучения

Основными способами защиты от внешнего облучения являются [15-24]: 1) защита временем; 2) защита расстоянием; 3) применение защитных экранов; 4) фармакохимическая защита.

Для снижения внешнего облучения ограничивают **время пребывания** в зоне повышенной радиации, а также необходимо:

1. Изоляция людей от воздействия излучения. Защитные свойства зданий, сооружений, убежищ, противорадиационных укрытий: коэффициент ослабления (во сколько раз меньше): $K > 1000$ - капитальное бомбоубежище; $K = 50-400$ - подвал; $K = 2$ - дом деревянный, автомобиль.
2. Защита органов дыхания.
3. Герметизация жилых помещений.
4. Защита продуктов питания и воды.
5. Применение радиозащитных препаратов, отказ от употребления свежего молока.
6. Строгое соблюдение режимов радиационной защиты.
7. Обеззараживание и санитарная обработка.
8. Эвакуация населения в безопасные районы.

Респираторы эффективны на 75-85% в зависимости от того, насколько плотно к лицу прилегает маска. Лёгкие двух-четырёхслойные марлевые повязки («лепестки») - имеют меньший процент. Надёжная защита органов дыхания - уменьшить риск нахвататься внутреннего облучения от радиоактивной пыли. Общевойсковые фильтрующие противогазы - очищают вдыхаемый воздух, дополнительно, от дыма, тумана отравляющих веществ и бактериальных аэрозолей. На гражданских моделях противогазов, цвет

окраски коробки фильтрующего элемента, защищающего от рад-х частиц, в том числе, йода - Оранжевая, текстовая маркировка типа фильтра - Reaktor.

Одежда - с капюшоном, водонепроницаемая, например, плащ. Если такой нет - сверху можно накинуть самодельный плёночный дождевик из полиэтилена. Это защитит от оседающей радиоактивной пыли и, в какой-то степени - от бета-ожога. Жёсткое гамма-излучение (распространяется от источника - прямолинейно) - никакая одежда не остановит. Так при дезактивации крыши машинного участка время пребывания людей на крыше ограничивалось 60-90 с. То есть, защита временем – это определение допустимой продолжительности работы в поле излучения. Так как доза накапливается со временем, необходимо так продумать работу, чтобы время контакта с источником облучения было бы минимальным.

Защита расстоянием предполагает увеличение расстояния до источника радиации. Излучение точечного источника распространяется во все стороны. Интенсивность облучения снижается с увеличением расстояния до источника по закону обратных квадратов, т.е. интенсивность облучения убывает пропорционально квадрату расстояния до источника. При увеличении расстояния до источника в 2 или 3 раза, интенсивность излучения уменьшается соответственно в 4 и 9 раз. Для увеличения расстояния от источника до оператора на атомных предприятиях широко используют дистанционные манипуляторы.

Следующим способом защиты является *экранирование*. Использование защитных экранов позволяет человеку находиться и даже длительно работать вблизи источника радиации, оставаясь в безопасности. Используют поглотители такой толщины, которые позволяют ослабить излучение до безопасного уровня. Защитные свойства материалов определяются коэффициентом ослабления. Слой половинного ослабления (т.е., толщина вещества, которое ослабляет радиацию в 2 раза) для фотонов с энергией 1МэВ составляет для свинца 1,3 см, для бетона – 13 см. Источник радиации активностью в 1Ки на расстоянии 1м создает мощность дозы в 1Р/час. Ни

свинец, ни бетон, ни барит не могут полностью поглотить жесткие гамма- и рентгеновские лучи.

Например, при аварии на Чернобыльской АЭС была выброшена смесь летучих продуктов деления ядерного горючего (криптон, ксенон и др.) с мощным гамма-излучением. Для защиты от такого радиоактивного облака необходимо использовать защитные свойства зданий. Внешнее гамма-излучение в деревянных домах снижается в 2 раза, в кирпичных – в 10 раз, в подвалах домов, соответственно, в 7 и 100 раз. А если использовать к кирпичным домам штукатурку, с соответствующими наполнителями, то радиационные излучения возможно снижается еще на разы. Поэтому необходимо создать композиционный материал на основе минеральных наполнителей для защиты от радиационного излучения.

1.5. Композиты для защиты от радиационного излучения.

Эффективность радиационно-защитных свойств бетонов как известно определяется физическими свойствами и химическим составом компонентов, т.е. вяжущие вещества, дисперсные фазы, минеральные добавки. В настоящее время существуют различные мнения о вкладе компонентов в радиационно-защитные свойства бетонов. Например, *Веселкин А.П., Воскресенский Е.В., Егоров В.А.* и другие ученые считают, что защитные свойства КМ определяются заполнителями. Другие ученые, в частности *Машкович В.П., Кудрявцева А.В., Виноградов Б.Н.* [40-45] и другие, считают, что существенное влияние на защитные характеристики бетонов оказывает вид вяжущего вещества. В связи с этим, для выполнения поставленных задач нам необходимо учитывать физические и химические характеристики вышеуказанных компонентов.

Вяжущие вещества. Среди минеральных вяжущих для защиты от ионизирующих излучений, широкое применение получил портландцемент. Это объясняется его способностью при твердении образовывать прочный

цементный камень, содержащий до 20 % химически связанной воды. Важным показателем является радиационная стойкость бетона на основе портландцемента при воздействии гамма-излучения. Современные требования к материалам из этого вида вяжущего определяют получение высокопрочных и плотных композитов. Эти требования актуальны при изготовлении радиационно-защитных композитов. Достигнуть указанного эффекта возможно уменьшая водоцементное отношение В/Ц. В настоящее время разработаны составы цементного камня на основе портландцемента, характеризующиеся высокой прочностью при В/Ц = 0,171 - 0,260. Прессование давлением 20 -25 МПа позволяет уменьшить содержание вяжущего на 15-20 %, повысить прочность, морозостойкость получаемого цементного композита.

Прошина А.П.[34] и его научная школа на основе высокоглиноземистого цемента разработали радиационно-защитные строительные растворы со средней плотностью 4045...4126 кг/м³, общей пористостью — 3,85...8,56 %, открытой пористостью — 1,31...2,32 %, прочностью при сжатии — 53,6...72,0 МПа. Однако существенными факторами, мотивирующими исследователей продолжать поиск новых видов вяжущих веществ для радиационно-защитных материалов, являются: для портландцемента — достаточно низкая температура эксплуатации конструкций защиты (не более 300 °С); для высоко глиноземистого цемента — структурные преобразования, вызванные перекристаллизацией продуктов гидратации, что приводит к появлению значительных внутренних напряжений и, как следствие, снижению показателей эксплуатационных свойств.

Как известно, материалы для защиты от радиации должны содержать легкие, средние и тяжелые химические элементы. К таким вяжущим относится глетглицериновый цемент, который получают совмещением оксида свинца с глицерином. Оксид свинца, вследствие высокого его содержания в цементе, выполняет функции химически активного компонента (образуется глицерат свинца) и наполнителя. Образующийся камень имеет высокую среднюю

плотность — 4560 кг/м³, прочность при сжатии — 23 МПа, водопоглощение (через 24 ч) — 0,96 %. Быстрый набор прочности получаемого композита позволяет использовать его для срочных работ при бетонировании, а также в качестве замазки или шпатлевки для защиты от радиации.

Известны также работы, где обоснованы возможности применения серы в качестве вяжущего вещества, обладающего высокими защитными свойствами от ионизирующего излучения. Целесообразность применения серы обусловлена ее доступностью, гидрофобностью, высокой радиационной и химической стойкостью, высокой технологичностью бетонных и растворных смесей, безотходностью производства. Эксплуатационными свойствами серного вяжущего управляют добавлением химических и минеральных добавок, изменением технологических режимов изготовления.

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

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

позволяет считать жидкое стекло вполне удовлетворительным радиационно-стойким вяжущим.

Для защиты от ионизирующего излучения эффективно применение металлобетонов. Преимущества их применения обеспечиваются благодаря высокой прочности, пластичности, вязкости, высокому качеству образуемых поверхностей, хорошим технологическим и литейным свойствам металлов. В настоящее время разработаны металлобетоны с широким диапазоном свойств на основе железа, кобальта, палладия, свинца, алюминия и других металлов.

Полимербетоны на эпоксидной смоле обладают высокой прочностью, низкой проницаемостью, хорошей химической стойкостью, водостойкостью, стойкостью к истиранию, высокой клеящей способностью. Эпоксидные полимеры обладают высокой радиационной стойкостью, причем исходные материалы и технология изготовления оказывают значительное влияние на стабильность свойств при облучении: чем выше термостойкость полимера, тем он более устойчив к облучению. При использовании эпоксидных смол необходимо учитывать увеличение скорости реакции при повышении температуры окружающей среды и за счет тепловыделения при отверждении, а также низкую деформативность. Основным ограничением в использовании эпоксидных вяжущих является их высокая стоимость. Резорцино-формальдегидные смолы предложено использовать для изготовления мастик, которые могут использоваться для проведения ремонтно-восстановительных и отделочных работ зданий и сооружений, эксплуатируемых в условиях повышенной радиации, а также применяться для приклеивания штучных облицовочных материалов, заделки стыков и трещин в строительных конструкциях, выравнивания поверхностей стен и полов. Такие смолы имеют невысокую стоимость, а материалы на их основе обладают высокими защитными свойствами и показателями качества: средняя плотность — 1600...3250 кг/м³; предел прочности при сжатии — 86,2...102,4 МПа; водопоглощение — 2,5...4,8 %; коэффициент водостойкости —

0,67...0,76; общая пористость — 1,5...7,5 %; коэффициент ослабления гамма-излучения при энергии 0,2 МэВ — 2,194...2,201 см⁻¹.

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

Дисперсные фазы. Дисперсные фазы (наполнители и заполнители) являются важной составляющей бетона и занимают до 80 % его объема[37,39,40]. Они образуют жесткий каркас, который оказывает значительное влияние на процессы структурообразования вяжущего, реологические свойства смеси, физико-механические и другие эксплуатационные свойства бетона. Выбор заполнителей для радиационно-защитных бетонов определяется требованиями, предъявляемыми к защитным свойствам материала, местными условиями и технико-экономическими показателями. Для бетонов, эффективно ослабляющих гамма-излучение, применяют природные и искусственные материалы: барит (содержание BaSO₄ > 94 %, плотность $\rho = 4200...4500$ кг/м³), магнетит (Fe₃O₄, $\rho = 4650...4800$ кг/м³), гематит (Fe₂O₃, $\rho = 4900...5100$ кг/м³), геотит (2Fe₂O₃*H₂O, $\rho = 3500$ кг/м³), ильменит (FeTiO₃, $\rho = 4600$ кг/м³), частицы чугуна, извлеченные из шлака (диаметром 5...14 мм, $\rho = 7200$ кг/м³), чугунную (диаметром 0,3...8 мм, $\rho = 7600$ кг/м³) или свинцовую (диаметром 0,1...8 мм, $\rho = 11340$ кг/м³) дробь, металлический скрап, электротермические фосфорные шлаки (отходы, возникающие при получении фосфора, $\rho = 5800...6200$ кг/м³), ферросилиций (частицы диаметром 0,12 мм, $\rho = 6300$ кг/м³), специальные железистые гранулы ($\rho = 6800...7500$ кг/м³), железистый песок ($\rho = 7500$ кг/м³), отход производства оптического стекла марок ТФ-10 ($\rho = 5180$ кг/м³) и ТФ-110 ($\rho = 5100$ кг/м³), ферроборовый шлак ($\rho = 2980$ кг/м³) и др. Для замедления нейтронов используют материалы, содержащие кристаллизационную воду (лимонит, гидрогенит, серпентинит, брусит, парафин, графит), а для поглощения медленных нейтронов — соединения кадмия, лития, бора. В

качестве борсодержащих наполнителей рекомендуется использовать борокальцит, B₄S, фритт на основе смеси B₂O₃+SiO₂+Na₂O.

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

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

Серпентинит является эффективной радиационно-стойкой породой. Он содержит 11 % связанной воды, а при нагревании до 400 °С — до 10 %. Поэтому его рекомендуется использовать в материалах, эксплуатирующихся при высоких температурах. При нагревании серпентинита выше 650 °С он равномерно расширяется, а затем происходит быстрая усадка, связанная с перекристаллизацией серпентинита. Исследование свойств материала после воздействия излучения показало, что масса образцов не изменилась, плотность снизилась с 2800 до 2500 кг/м³. В зависимости от места добычи прочность, температурный коэффициент линейного расширения, теплопроводность и линейная деформация серпентинита изменяются в широких диапазонах.

Наиболее чувствительными к ионизирующим излучениям (в частности к нейтронному потоку) являются силикатные породы, состоящие в основном из кварца и полевого шпата (кислого или нейтрального). Их объемное расширение составляет до 22 %. Менее подвержены деформациям породы, содержащие одновременно полевой шпат, амфиболы и пироксены (до 13 %). Минимальные деформации свойственны породам на основе пироксенов и

оливинов (до 9 %). Карбонатные породы менее чувствительны, чем силикатные: объемные деформации доломита под действием потока нейтронов $5 \cdot 10^{24}$ нейтрон/м² составляют до 3 %, а известняка — до 1 %. С ростом флюенса нейтронов степень радиационного изменения свойств пород увеличивается и стремится к насыщению или завершается саморазрушением. С увеличением температуры облучения, степень радиационного изменения свойств уменьшается вследствие преимущественного отжига дефектов в минералах при облучении. Наиболее значительно влияние температуры у силикатных пород (магматических и осадочных); увеличение температуры облучения с 40 до 100, 200 и 270 °С эквивалентно уменьшению флюенса нейтронов соответственно в 3-5, 5-8, 10-20 раз. Влияние температуры на радиационное изменение карбонатных пород и руд в диапазоне 40 – 270 °С мало заметно, что позволяет рекомендовать их для изготовления радиационно-стойкого бетона защиты реакторов АЭС.

Модифицирующие добавки. Для улучшения эксплуатационных свойств бетонов и растворов рекомендуется вводить в их состав добавки-модификаторы, повышающие качество бетонной смеси и бетона, в том числе радиационно-защитного. Известно, что эффективны соли стеариновой и других жирных кислот в количестве 2,5-3,5 % (в частности, соли свинца, висмута, вольфрама, циркония, железа, олова, кадмия, лития, бария). Значительно повышает показатели защитных свойств от гамма-излучения содержание в модификаторе атомов или ионов тяжелых металлов. Эффективную защиту от нейтронов обеспечивает содержание в бетоне легких элементов, что достигается введением соединений бора, например, колеманита, датолита, борокальцита.

Прошина А.П. и его ученики[34] исследовали влияние различных органических, неорганических и многокомпонентных добавок на свойства серных композитов. На основании проведенных исследований авторы работ доказывают эффективность их применения для управления свойствами серных композитов для защиты от радиации предельных и непредельных

органических соединений (парафина, стеариновой кислоты или линолевой кислоты и др.). Добавки классифицированы на пластификаторы, стабилизаторы, добавки, увеличивающие прочность, огнестойкость, биостойкость, морозостойкость, щелочестойкость и др.

По данным А.П. Прошина, Е.В. Королева, Н.А. Очкиной, С.М. Саденко[34], добавки — пластификатор ЛСТ, суперпластификатор С-3, карбамидная смола, сульфосалициловая и лимонная кислоты — увеличивают теплоту гидратации, уменьшают усадочные деформации, внутренние напряжения, пористость; увеличивают прочность радиационно-защитных строительных растворов на основе высокоглиноземистого цемента.

Исследования показали, что классические пластификаторы под действием радиации практически не изменяют своих свойств.

Радиационно-защитные бетоны[40-48]. В строительной практике объектов атомной промышленности, медицинских учреждений и других специальных сооружений применяются базальтовые, лимонитовые, серпентинитовые, хромитовые, гематитовые, баритовые бетоны и бетоны на металлических заполнителях.

Серпентинитовый бетон имеет высокое содержание кристаллизационной воды и среднюю плотность от 2300 до 2600 кг/м³. Для повышения его средней плотности производят замену части серпентинитового заполнителя баритом, магнетитом, стальным или чугунным ломом. Железосерпентинитовый бетон со средней плотностью 3360 кг/м³, а также бетон с использованием в качестве заполнителей свинца, борокальцита и гидроксида кальция рекомендуется применять для сооружения защит от нейтронов и γ -излучения.

К достоинствам серпентинитового бетона относят его способность без существенных повреждений выдерживать температуры до 500 °С, а к недостаткам — плохую удобоукладываемость бетонных смесей.

Лимонитовые бетоны имеют невысокую плотность ($\rho = 2500\text{...}2900$ кг/м³), содержание химически связанной воды составляет до 11 %. Это обеспечивает высокую эффективность ослабления нейтронов.

Лимонитовые бетоны характеризуются следующими недостатками: относительно небольшой прочностью при сжатии, высокими значениями усадочных деформаций, невысокой температурой эксплуатации (до 160 °С) и высокой стоимостью. Повышение прочности и эффективности защиты достигается введением заполнителей большей плотности (чугуна или стального скрапа), однако вследствие существенного различия в плотностях компоненты плохо смешиваются и уплотняются.

Гематитовые бетоны. Средняя плотность бетона на гематитовом заполнителе составляет 3500...3800 кг/м³. Учитывая низкое температурное расширение гематитового бетона (1...2 %), он может быть использован в защите при температуре до 800 °С.

Показатели защитных свойств гематитовых бетонов на 15...20 % больше, чем у обычных тяжелых бетонов. Однако возникающее в железе при поглощении нейтронов вторичное γ -излучение с высокой энергией (до 7,7 МэВ) требует увеличения толщины защиты из гематита на 18...20 % по сравнению с защитой из материала с такой же плотностью, но без железа.

Магнетитовые бетоны обладают стабильной структурой, большой плотностью ($\rho = 4000\text{...}4500$ кг/м³) и высокой прочностью (50...70 МПа). Магнетитовые бетоны характеризуются хорошей теплопроводностью, являются стойкими к воздействию высоких температур. Недостатки магнетитовых бетонов аналогичны недостаткам бетонов на гематите.

Баритовые бетоны характеризуются плотностью 2700...3800 кг/м³. Прочность при сжатии — 16...30 МПа, прочность на растяжение – не более 3 МПа. Вследствие высокого содержания бария такие бетоны эффективно использовать для ослабления гамма-излучения низких энергий; обоснованием использования баритовых бетонов является отсутствие вторичного гамма-излучения высокой энергии. Однако баритовые бетоны обладают рядом

существенных недостатков: низкой морозостойкостью, рабочей температурой эксплуатации (не более 80 °С), а также высоким значением усадочных деформаций.

Бетоны на металлических заполнителях (отходах производства ферросилиция, феррофосфора, свинцовой дроби) обладают высокой плотностью (3600...9900 кг/м³) и теплопроводностью (выше в 3,1 раза, чем у баритового бетона). Прочность, усадочные деформации, модуль упругости у таких бетонов ниже, чем у магнетитового, гематитового и баритового бетонов. Это объясняется недостаточной адгезией вяжущего к заполнителю из-за наличия масляных пленок, неоднородностью химического состава, а также неравномерным уплотнением бетонов на металлических заполнителях.

Недостатком бетонов с использованием железного лома является активация железных включений под действием нейтронов и выделение ими жестких вторичных излучений.

Особо тяжелый высокопрочный бетон на основе портландцемента с заполнителем из тяжелого флинта марки ТФ-110 характеризуется высокой прочностью (до 92 МПа), низким значением открытой пористости (0,91...7,50 %), высокой средней плотностью (до 4300 кг/м³), низким значением объемной усадки (0,074...0,180 %). Недостатками этого бетона являются низкая адгезия вяжущего к гладкой поверхности флинта, а также высокая доля пластинчатых и игловатых зерен заполнителя.

Глетглицериновый бетон на высокоплотных дисперсных фазах характеризуется плотностью до 4570...9580 кг/м³, прочностью при сжатии — 28...50 МПа, высокими защитными свойствами (коэффициент ослабления гамма-излучения при энергии 1...3 МэВ — 0,338...0,570 см⁻¹), водопоглощением (за сутки) — 0,1...0,96 %. Существенными недостатками указанного бетона являются высокая скорость взаимодействия компонентов вяжущего и сложность регулирования сроков его схватывания.

Радиационно-защитные бетоны на основе серы обладают большой совокупностью положительных свойств: высокой технологичностью

бетонных и растворных смесей, быстрым набором прочности и достаточно высоким ее значением (50,5...51,8 МПа), низким во-допоглощением (0,15...0,90 %), высокой химической стойкостью к солевой и кислотной агрессии. Однако при использовании такого вида бетона следует учитывать низкую стойкость серы в щелочной среде, низкие термостойкость и огнестойкость, повышенную хрупкость.

Разработана также технология производства сверхтяжелых радиационно-защитных и коррозионно-стойких серных бетонов, в которой приводятся технологические решения по устранению указанных недостатков. Сверхтяжелые серные бетоны характеризуются следующими показателями качества: средняя плотность — до 7200 кг/м³ при общей пористости 2,9 %; предел прочности при сжатии — до 30 МПа; открытая пористость — до 0,3 %; коэффициент водостойкости — 0,75...0,97; линейный коэффициент ослабления гамма-излучения — 0,71...0,75 см⁻¹; коэффициент радиационной стойкости — 0,95...0,97.

Для защиты от радиации эффективны также *бетоны на основе жидкого стекла*. Жидкостекольные композиты отличаются высокими прочностными характеристиками — жаро-, огне-, кислотостойкостью. Однако обладают низкими водостойкостью, щелоче-стойкостью, высокими усадочными деформациями. Изготовление композитов на основе жидкого стекла по технологии прессования позволяет снизить линейную усадку до 0,26...1,52 %. Водопоглощение таких материалов составляет до 2,4 %; средняя плотность — 3830...4245 кг/м³; прочность при сжатии — 26,8...49,5 МПа; прочность при изгибе — 6,1...11,5 МПа; линейный коэффициент ослабления гамма-излучения — 0,240...0,325 см⁻¹.

В научно-технической литературе приводятся сведения о других радиационно-защитных материалах композитной конгломератной структуры, получаемой как совмещением разнородных компонентов естественного и искусственного происхождения, так и синтезом новообразований на границе раздела фаз в процессе изготовления материала. Высокое качество материалов

позволяет рекомендовать их для изготовления штучных изделий, конструкций сложной конфигурации, окрашивания ограждающих конструкций специальных сооружений, капсуляции загрязненного грунта и т.д.

Исходя из литературного анализа и учитывая особенности взаимодействия радиационного излучения с веществом-наполнителем при изготовлении защитных изделий и конструкций, нужно использовать соединения, содержащие атомы с большим атомным номером. При этом дополнительно необходимо обеспечить получение материала с высокой плотностью. С другой стороны номенклатура вяжущих веществ, пригодных для изготовления радиационно-защитных материалов, в Кыргызстане весьма ограничена, то для получения эффективных радиационно-защитных материалов необходимо исходить из возможности подбора природных и техногенных дисперсных фаз (наполнители и заполнители) с высокой плотностью.

Строение *композиционных радиационно-защитных материалов* на макроуровне идентично механической смеси. Поэтому для проектирования составов таких материалов используют метод абсолютных объемов [4, 5]. Аддитивное сложение вкладов (для экстенсивных свойств вклад k -го компонента равен $k \cdot I_k$, здесь I_k – величина свойства компонента; v_k – объемное содержание компонента) от каждого компонента, предусмотренное в методе абсолютных объемов, указывает на целесообразность использования эффективных как вяжущего вещества, так и дисперсных фаз. Об этом так же свидетельствуют многочисленные исследования, проведенные отечественными и зарубежными учеными (В. Б. Дубровский[46], Т. Егер[47], А. Н. Комаровский[49], Д. М. Бродер, Г. И. Жолдак, Z. Ablewich, M. Tourasse и др.), где установлены, что минеральные вяжущие, применяемые для изготовления радиационно-защитных строительных материалов, показывают удовлетворительную радиационную стойкость.

Поэтому рассмотрим существующие минеральные наполнители:

Высокодисперсные наполнители – наиболее распространенный вид наполнителей композиционных материалов, в качестве которых выступают самые разнообразные вещества органической и неорганической природы.

В качестве дисперсных наполнителей выступают порошкообразные вещества с различным диаметром частиц от 2 до 300 мкм. Обычно размер частиц не превышает 40 мкм, однако в последнее время при создании нанокомпозитов используют частицы размером менее 1 мкм. Содержание высокодисперсных наполнителей в полимерных композиционных материалах меняется в широких пределах. К числу важнейших требований, предъявляемых к дисперсным наполнителям, относятся способность совмещаться с матрицей или диспергироваться в нем, отсутствие склонности к агломерации частиц, однородность их размера, а также низкая влажность (как правило, необходима сушка). Улучшению адгезии на поверхности раздела «наполнитель-матрица» способствует реакционно-способные функциональные группы, имеющиеся в наполнителе [50, 51]. Рассмотрим свойства некоторых наиболее распространенных видов дисперсных минеральных наполнителей:

1. Каолин (белая глина - гидратированный силикат алюминия) получается из минерала путем его измельчения. Каолин применяется при наполнении термопластов для придания повышенных значений модуля упругости при растяжении, а также для повышения объемного электрического сопротивления и водостойкости (прокаленный каолин, связующее - фенолформальдегидный олигомер).

2. Диоксид кремния (кварц). Существует ряд модификаций диоксида кремния аморфной и кристаллической структуры, используемых в качестве дисперсных наполнителей. Широко применяется для наполнения термопластов конструкционного назначения, а также реактопластов с повышенными механическими и электрическими характеристиками.

3. В качестве порошкообразных наполнителей пластмасс большое место занимают углеродосодержащие материалы, в первую очередь, сажа (технический углерод). Важнейшими характеристиками, определяющими

область применения саж и их эффективность, являются интенсивность черного цвета (обратно пропорциональная размеру частиц) и структурность (способность образовывать цепочные структуры). Сажа может также выполнять функцию светостабилизатора, защищая полимер от УФ-излучения. Кроме того, важной функцией сажи является придание электропроводящих свойств, способствующих стеканию статического электрического разряда.

В качестве дисперсных наполнителей все более широкое применение находят металлические порошки. Такие наполнители, сравнительно мало влияя на прочностные характеристики наполненного материала, позволяют в широких пределах изменять тепло- и электропроводность, теплоемкость, магнитные характеристики, электрические свойства. Наиболее широко распространены порошки меди, железа, алюминия, цинка покрыты оксидной пленкой. Такие пленки могут затруднять непосредственный контакт «материал - полимерная матрица» и препятствовать достижению необходимых прочностных, электрических и магнитных свойств. Вместе с тем, в ряде случаев, поверхность специально покрывают аппретами (чаще всего силановыми) для повышения адгезионного взаимодействия на поверхности раздела и уменьшения адсорбции влаги. Особую группу составляют также наполнители, используемые для придания полимерным материалам магнитных свойств. Основную массу таких наполнителей составляют оксидные изотропные ферриты бария и стронция, к которым в последнее время добавились также порошки из легированных сплавов редкоземельных металлов с железом и бором. Все применяемые магнитные наполнители характеризуются достаточно высокой твердостью, и их измельчение до требуемых размеров сопряжено со значительными трудностями. В ряде случаев для повышения некоторых характеристик наполненных материалов в качестве наполнителей находят применения порошкообразные полимеры, такие как полиформальдегид, политетрафторэтилен и др. В сочетании с другими порошкообразными и волокнистыми наполнителями они могут способствовать улучшению таких

характеристик, как износостойкость, коэффициент трения, диэлектрические характеристики.

Минеральные (неорганические, керамические, наполнители в виде порошков) наполнители позволяют регулировать в широких пределах упругопрочностные, электрические, теплофизические, химические и другие свойства [34-51]. На основе минеральных наполнителей разработан большой ассортимент полимерных композиционных материалов с дисперсными наполнителями (табл. 1.4). Исходя, из выше изложенного можно сделать вывод, что все рассматриваемые наполнители имеют те или иные недостатки. К основным недостаткам относится дороговизна привозных наполнителей. Поэтому поиск перспективных дешевых наполнителей отечественных наполнителей является актуальным. С этой целью и могут быть использованы шунгиты Кичи-Алайского месторождения [52] и бариты [53-56] Төө-Моюнсокого месторождения [57].

Таблица 1.4 - Основные характеристики неорганических дисперсных наполнителей

Тема наполнителя	Удельная поверхность, м ² /г	Модуль упругости частиц, ГПа	Форма частицы	Диаметр частиц, мкм	Плотность частиц, г/см ³
Шунгит	0,8-1,0	25-30	блочная	12-50	2,4 г/см ³ .
Барит	0,6	30	блочная	3-40	4,5
Кварцевый порошок	0,8	30	блочная	10-74	2,65
Волластанит	1,1-1,4	30	блочная	0,6-4,4	2,9

Каолин	18-22	20	блочно- чешуйчатая	0,6-10	2,58
--------	-------	----	-----------------------	--------	------

Из таблицы 1.4 видно, что минимальную удельную поверхность имеют порошки –наполнители из шунгита, барита, кварцевого песка и волластанита. При этом эти порошки-наполнители обладают высокую модуль упругостью. Поэтому композиционный материал, созданный с использованием этих наполнителей имеют высокие прочности. Для защиты от радиации в качестве наполнителя нужно использовать барит, так как плотность этого наполнителя высокая.

Известно, что для создания радиационно-защитных композитов исследованы продукты взаимодействия жидкого стекла (растворов гидросиликатов натрия) с порошком хлорида бария в работе [58-60]. Рентгенофазовый анализ гидросиликатов бария при содержании $BaCl_2$ 100 % от стехиометрического свидетельствует о наличии $Ba_2[SiO_2(OH)_2]_2$, $BaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$, $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$ и $BaO \cdot SiO_2 \cdot 4H_2O$, а при 75 % – $BaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$, $BaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O$ и $Ba_5[Si_4O_{12}](OH)_2$. Однако указанные вещества являются продуктами отверждения вяжущего, хотя могут быть использованы в качестве модификатора для радиационно-защитных материалов.

Такие исследования в Кыргызстане еще не проводились. При использовании барито-бетонных составов на основе портландцемента для обеспечения должной радиационной безопасности помещений требуется весьма определенная толщина слоя. Значительно улучшить его технологические, эксплуатационные характеристики и существенно снизить толщину защитного слоя является важной практической задачей. Согласно литературным данным [1] такой композиционный материал позволяет создавать экранирующий слой для защиты от ионизирующих излучений и по своим характеристикам превосходит штукатурки из цемента.

В настоящее время на территории КР зарегистрировано более 40 объектов барита[57] большая часть которых была выявленных попутно при поведении поисково-съёмочных работ другого целевого назначения. Из них 15 объектов как наиболее перспективных показанный на регистрационной карте. Три объекта расположены в Чуйской области, девять в Нарынской области, два объекта в Ошской области и один объект в Баткенской области. Специальные поисково-ревизионные работы были проведены только в 1958 году. Балансом запасов учтено только одно месторождение барита «Арсы», на котором запасы барита в контуре полиметаллических руд, при содержании его 10-15 % в рудах в категории С₂, составляет 122,8 тыс. тонн, запасы руды 1124 тыс. тонн. Детальные разведочные запасы проведены также на месторождения «Табылгаты» и «Түндүкское». Запасы барита на месторождении «Табылгаты» по категории С₁ составляет 179,6 тыс. тонн, С₂ составляет 214,6 тыс. тонн, с содержанием барита от 70,23 до 88,33 %. Запасы барита на «Түндүкском месторождении» по категории С₁ составляет 41,8 тыс. тонн, по категории С₂ составляет 49,4 тыс. тонн. Содержание барита от 75,56 до 93,6 %. Разработка баритовых месторождения возможна открытым способом. Таким образом, общие запасы барита по трем разведанным месторождениям: «Арсы», «Табылгаты» и «Түндүкское» составляет - 227,5 тыс. тонн по категории С₁ и по категории С₂ составляет - 405,6 тыс. тонн.

На юге Кыргызстана практическое значение имеют три объекта: месторождение «Бел-Өрүк», «Каражыгач» и «Төө-Моюн» На территории Ошской области, между городами Наукат и Араван, расположен массив «Төө-Моюн». Большая «Баритовая пещера» расположена на южной экспозиции массива «Төө-Моюн». Начинается пещера горизонтальной штольной длиной около 20 м. Стены пещеры были практически полностью покрыты мощной корой кристаллов гидротермального кальцита, размерами 35-45 см, а также кристаллами барита. Барит обволакивает стены пещеры в виде гроздьев и карнизов и больших сверкающих кристаллов. При свете лампы можно наблюдать огромные скопления баритовых корок, весом в десятки тонн.

1.6. Постановки задачи

Из рассмотренных литературных данных следует, что в настоящее время активно ведутся работы по разработке физических основ создания эффективных композиционных материалов для защиты от ЭМИ и от радиационных излучений на основе шунгита и барита. Например, шунгитовые породы имеют ряд экономических и технологических преимуществ вследствие высокой проводимости и особенностей структуры углерода, связанной с хорошо развитой нанометровой пористостью. При этом, шунгитовый углерод сам по себе является неплохим радиоэкранирующим материалом, а использование его в качестве проводящей матрицы для создания композиционных материалов позволит получить композитов с высокой эффективностью экранирования. Поэтому важным является выполнение исследований физико-химических процессов, протекающих при производстве композиционных материалов на основе шунгита и барита, и их взаимодействии с электромагнитным полем и радиацией с целью защиты от их воздействия.

На основании анализа процесса и литературных данных установлены пути решения основных проблем безопасности от ЭМИ и радиационных излучений путем замены существующих импортных сырьевых ресурсов на новое отечественное минеральное сырье (шунгит и барит). Рассмотрение минерально-сырьевой базы юга Кыргызстана позволило выявить источников сырья, потенциально пригодных для производства простых, модифицированных композиционных материалов, пригодной для защиты от ЭМИ и радиаций.

В соответствии с вышеизложенным сформулированы задачи настоящей диссертационной работы: исследование пригодности цемента Южного комбината строительных материалов, шунгита Кичи-Алайского месторождения и барита Төө-Моюнского месторождения в качестве компонентов для создания композиционных материалов; изучение

возможности применения шунгитовых и баритовых минеральных ресурсов юга Кыргызстана для создания композиционных материалов с целью защиты от ЭМИ и радиационных излучений. разработка технико-экономического обоснования получения композиционных материалов нужного качества, позволяющих экранировать от ЭМИ и радиационной защиты.

Цели и задачи исследования:

Таким образом, исходя из анализа литературных источников:

целью диссертационной работы является разработка, оптимизация и научное обоснование эффективности использования отечественных шунгитовых и баритовых сырьевых ресурсов для создания композиционных материалов с целью экранирования электромагнитных и радиационных излучений.

Проведенный литературный и патентный анализ опыта разработки и применения электромагнитных и радиационно-защитных композиционных материалов показывает, что проектирование их состава производится на основе метода абсолютных объемов, то есть аддитивного сложения вкладов от каждого компонента. Многообразие компонентов предполагает большое число вариантов электромагнитных и радиационно-защитных композитных материалов. Однако на практике количество таких материалов существенно меньше. Значительное различие в количестве вариантов указывает на возможность дальнейшего развития композиционного материаловедения в области электромагнитных и радиационно-защитных материалов. При этом важно отметить, что основным направлением развития должно быть не только поиск сочетаний, обеспечивающих формирование материала с максимальными показателями эксплуатационных свойств, но и формирование компонентного состава материала защиты, обеспечивающего синергетический эффект.

На основании изучения состояния проблемы для достижения поставленной цели сформулированы и решены следующие научные и технологические **задачи**:

1. Изучить химический состав основных компонентов цемента Южно-Кыргызского комбината строительных материалов и шунгита Кичи-Алайского месторождения для создания композитного материала с целью защиты от электромагнитного излучения.

2. Разработать количественные критерии создания композита на основе цемента Южно-Кыргызского комбината строительных материалов (Араванский цементный завод) и шунгита Кичи-Алайского месторождения КР для экранирования ЭМИ. Разработать методы расчета технологических параметров цемента с использованием компьютера.

3. Изучить закономерности формирования структуры и свойств гранулированных композиционных материалов на основе оксидных систем. Установить и научно обосновать критерии оптимальной дисперсности для получения материалов с заданными физико-механическими свойствами.

4. Представить теоретическое и экспериментальное обоснования возможности создания композитных материалов на основе барита для защиты от радиационного излучения. Определить технологии создания КМ, соответствующие нормативным требованиям защитных показателей.

Таким образом, предметом исследования данной диссертационной работы являются шунгит Кичи-Алайского месторождения, барит Төө-Моюнского месторождения и портландцемент Южно-Кыргызского комбината строительных материалов и их смесей для получения композиционных материалов на их основе для экранирования электромагнитных и радиационных излучений.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО И РАДИАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Применяемые материалы и их характеристики

В качестве матрицы для создания композитного материала использовали:

-*Портландцемент* марки[61] ПЦ 400-Д2О, ПЦ 300-Д2О ПЦ 400-ДО, ПЦ 300-ДО производства Общества с ограниченной ответственностью «Южный комбинат строительных материалов», соответствующий ГОСТ 10178-85, вырабатываемого путем термического обжига смеси для получения клинкера и затем измельчения клинкера с гипсом и другими добавками.

В таблице 2.1. показан химический состав портландцементного клинкера.

Таблица 2.1 - Химический состав клинкера для получения портландцемента

Вещество %				
CaO	SiO ₂	Al ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO
63-67	20-24	4-7	2-4	1-4

Для получения портландцементного клинкера в ОсОО «ЮКСМ» использованы следующие руды в соответствии с указанными ГОСТами:

- Известняк, месторождение «Кароол-Тоо» ГОСТ 5382-91;
- Суглинок, месторождение «Гулбахар», ГОСТ 5382-91;
- Руда железная, месторождение «Надыр», ГОСТ 15054-80;

- Гипс, месторождение «Кыр-Кол», ГОСТ 4013-82;
- Туфоалевролит, «Гаш-Булак», ГОСТ 5382-91;
- Электротермофосфорный шлак, «Казакстан», ГОСТ 3476-60;
- Глина месторождение «Гулбахар»;
- Концентрат баритовый, ГОСТ 4682-84.

Для исследования качества полученного цемента нами проведены химический анализ всех основных руд, для получения цементного клинкера в ОсОО «ЮКСМ». Полученные данные представлены в нижеприведенных таблицах[62].

Таблица 2.2 - Данные химического анализа известняка месторождения «Кароол -Тоо», в %

№	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	ппп	влажность
1	0,21	54,56	0,76	0,34	0,08	0,40	42,87	1,0
2	0,13	53,51	0,70	0,14	0,07	0,43	41,10	1,5
3	0,14	52,10	0,80	0,25	0,10	0,35	41,19	1,7
4	0,91	55,10	0,61	1,0	0,17	0,34	42,80	3,0
5	1,42	53,25	0,70	0,35	0,09	0,71	42,70	2,5
6	0,71	47,19	1,17	0,70	0,06	0,41	42,84	1,17
7	2,11	53,12	0,79	0,24	0,05	0,37	42,80	1,15
8	0,51	54,55	0,60	0,27	0,09	0,36	43,10	1,19
9	0,20	53,11	1,14	1,50	0,07	0,38	42,50	0,98
Ср.з нач.	0,70	52,94	0,80	0,53	0,09	0,42	42,43	1,58

Таблица 2.3 - Данные химического анализа глины месторождения

«Гулбахар», в %

№	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	MgO	Fe ₂ O ₃	SO ₃	ППП	влажность
1.	9,1	13,64	48,37	1,91	4,42	0,92	14,29	2,3
2.	9,5	14,92	55,17	1,72	9,71	0,90	13,25	2,6
3.	8,7	14,86	47,11	3,30	4,90	1,12	12,19	5,0
4.	10,1	12,74	46,91	2,05	5,82	1,11	10,81	4,2
5.	8,6	15,0	50,50	1,15	4,19	1,17	11,76	0,4
6.	8,0	14,63	51,60	1,24	4,40	0,61	12,10	2,6
7.	7,6	13,82	43,10	2,95	6,00	0,53	13,20	2,2
8.	7,0	13,61	46,51	1,19	5,70	0,74	14,90	1,4
9.	10,2	12,54	47,16	1,17	4,60	1,73	13,96	1,3
Ср. знач.	8,75	13,97	48,49	1,85	5,52	0,98	12,94	2,4

Таблица 2.4. - Данные химического анализа железной руды месторождения

«Надыр»

№	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	SiO ₂	SO ₃	W%
1	57,70	3,17	5,17	2,44	12,35	0,07	4,0
2	60,10	2,91	5,90	1,12	11,60	0,16	4,2
3	59,78	4,88	6,38	2,50	13,76	0,15	3,6
4	58,80	8,76	7,06	3,61	10,50	0,45	4,6
5	61,01	7,43	4,12	2,31	11,43	0,34	5,0
6	49,10	9,15	5,54	2,25	13,61	0,03	3,2
7	51,50	0,73	6,10	3,12	12,10	0,04	3,5
8	56,17	5,09	6,04	4,40	14,18	0,41	3,6
9	66,45	7,60	5,90	2,19	13,12	0,03	4,0
Ср. знач.	57,84	5,52	5,80	2,66	12,51	1,68	3,9

Таблица 2.5 - Химический состав готового цемента,
полученного в ОсОО «ЮКСМ»

№1.

№	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Сито D=0,08	Время
1	2,96	63,80	5,50	0,8	8:00
2	1,57	66,26	5,64	1,0	9:00
3	2,51	65,65	5,61	2,4	10:00
4	3,07	64,93	5,18	2,4	11:00
5	2,79	64,87	5,56	2,6	12:00
6	3,19	64,65	5,59	2,6	13:00
7	2,98	64,42	5,63	1,0	14:00
8	2,00	64,79	5,62	1,0	15:00
9	3,00	64,62	5,64	2,0	16:00

№2.

№	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Сито, D=0,08	Время
1	1,61	63,80	5,50	0,8	8:00
2	1,57	66,26	5,64	1,0	9:00
3	2,51	65,65	5,61	2,4	10:00
4	3,07	64,93	5,18	2,4	11:00
5	2,79	64,87	5,56	2,6	12:00
6	3,19	64,65	5,59	2,6	13:00
7	2,98	64,42	5,63	1,0	14:00
8	2,00	64,79	5,62	1,0	15:00

№3.

№	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Сито, D=0,08	Время
1	3,18	64,79	5,56	2,6	8:10
2	2,35	64,12	5,55	1,6	9:00
3	2,59	65,17	5,57	1,0	10:00
4	2,87	64,03	5,55	2,0	11:15
5	2,87	64,12	5,55	2,6	12:40
6	3,03	63,25	5,51	1,0	13:30
7	2,94	64,55	5,54	2,0	14:20
8	2,94	65,27	5,58	1,6	15:20
9	2,57	64,34	5,52	1,0	16:10

№4.

№	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	D=0,08	Время
1	2,10	65,14	5,54	1,0	22:15
2	1,53	66,01	5,56	3,0	23:10
3	3,13	64,18	5,50	3,0	00:15
4	2,92	64,73	5,51	1,6	01:00
5	2,88	65,46	5,53	1,0	02:05
6	3,19	65,01	5,52	2,2	03:05
7	3,02	65,44	5,54	1,0	04:00
8	2,88	65,41	5,54	0,8	05:10
9	2,91	64,74	5,51	1,0	06:10

№5.

№	SO ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	D=0,08	Время
1	1,87	64,52	5,61	1,0	8:10
2	1,67	64,28	5,62	1,0	9:00
3	2,39	63,18	5,59	1,0	10:00
4	3,23	63,29	5,58	2,0	11:05
5	3,16	63,23	5,60	2,0	12:00
6	2,16	63,13	5,62	1,6	13:00
7	2,36	62,39	5,55	1,0	14:05
8	2,83	63,66	5,60	3,0	15:35
9	2,62	64,17	5,62	4,8	16:10

В таблице 2.7. приведены сравнительные характеристики бетонов, выполненных с использованием портландцемента “ЮКСМ”.

Таблица 2.7 - Сравнительные характеристики бетонов, выполненных на основе портландцемента Южно-Кыргызского комбината строительных материалов

Свойства	Бетоны , с упрочненным слоем	Обыкновенная штукатурка (экран)
Трещинообразование	Да	да
Износостойкость, г/см ²	0,7	Большая
Маслобензостойкость	Большая	Большая
Морозостойкость, марка, (F)	300	200
Негорючесть	Да	да

Стойкость к неионизирующим излучениям	Нет	да
Предел прочности (на сжатие, класс, кг/см ²)	B40	-
Предел прочности при изгибе, кг/см ²	40-60	-

2.2. Выбор наполнителя для создания КМ

Для создания КМ необходимо выбрать основные критерии компонентов.

Критериями выбора компонентов заключались в наличии ряда параметров взаимодействующих частиц, т.е. наличие функциональных свойств. соразмерность; гидратируемость; возможность моделирования.

Из главы 1 видно, что для экранирования ЭМИ в основном используются шунгитовые породы. Поэтому рассмотрим шунгиты, имеющиеся в Кыргызстане.

1. Шунгиты Кичи-Алайского месторождения.

В настоящее время шунгитовые породы принято классифицировать массовым содержанием *C*, и различают следующие виды шунгитов [2-9]. Шунгит V разновидности: $C < 10\%$; шунгит-IV: 10-20%; шунгит-III: 20-35%;

шунгит-И: 35-80%; шунгит- I содержит С >95-98%, т.е. почти полностью состоит углерода.

Шунгиты IV разновидности внешне имеют совершенно черный цвет, V — до темно-серого. Шунгиты-II и III разновидности имеют матовые, либо с матовым (полуметаллическим, реже графитоидным) блеском. Шунгиты-I обладают стекляннм (смоляным), а иногда алмазным блеском или искусственного стеклоуглерода(рис.2.1).

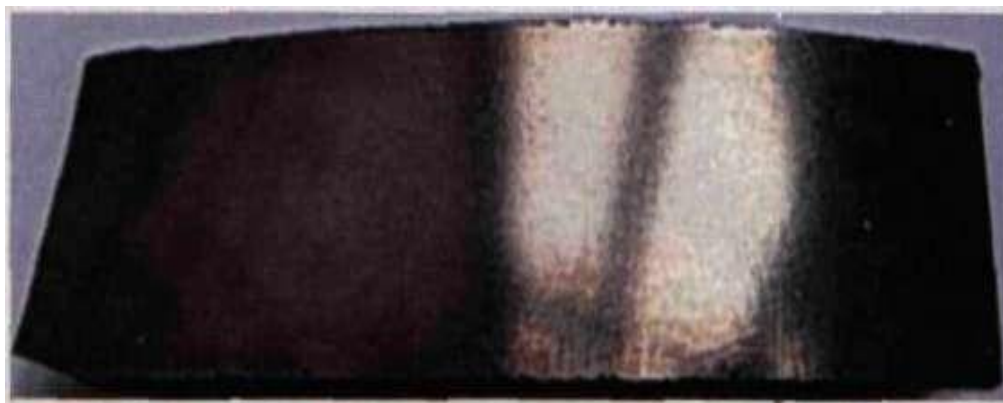


Рис.2.1. Искусственный стеклоуглерод C-99%.

В таблицах 2.8-2.9 приведены элементный и вещественный составы шунгита Кичи Алайского шунгитового месторождения.

Таблица 2.8 - Элементный состав шунгита Кичи-Алайского месторождения[52], %

Образец	Al	Si	Fe	Mg	Ca	S	O
1	Следы	15,7	1,7	16,6	0	0	65,0
2	7,8	18,5	1,6	4,6	1,8	0,7	64,7
3	2,9	19,8	2,6	7,1	0,2	0,2	65,4

Таблица 2.9 - Вещественный состав шунгита Кичи-Алайского месторождения [4]

№	Наименование элемента, компонента	Химический символ	Содержание % масс.
1	Окись алюминия	Al ₂ O ₃	4.95
2	Оксид железа	Fe ₂ O ₃	1.52
3	Оксид кремния	SiO ₂	25.6
4	Углерод	C	22,6
5	Окись магния	MgO	6.56
6	Окись калия	K ₂ O	1,03
7	Окись кальция	CaO	0,85
8	Сера	S	0.61
9	Бор	B	следы
10	Медь	Cu	следы
11	Свинец	Pb	следы

2.3. Баритовые породы.

Для получения композитного материала для защиты от радиационного излучения обычно используются баритовые руды. Поэтому нами в таблице 2.10 приведены состав баритового минерала Төө-Моюнского месторождения[63].

Таблица 2.10 - Показатели спектрального анализа состава баритовой руды
(масс%)

№,п/п	Наименование элементов	Количество в %	Примечание
1	Железо(Fe)	0.4	
2	Золото (Au)	----	следы
3	Алюминий(Al)	0,02	
4	Медь (Cu)	0.02	
5	Свинец (Pb)	-----	следы
6	Магний (Mg)	0.23	

7	Марганец(Mn)	0.03	
8	BaSO ₄	56.19	
9	CaCO ₃	7.43	
10	SO ₃	9.65	
11	Fe ₂ O ₃	3.66	
12	Цинк	-----	Следы

Для создания образцов композиционного материала использовали шунгитовые минералы Кичи-Алайского и бариты Төө-Моюнского месторождения КР.

Для изготовления композитного материала в целях защиты от электромагнитного и радиационного излучений в качестве наполнителей использовали порошкообразные частицы шунгита Кичи-Алайского и барита Төө-Моюнского месторождений. С этой целью, например, 1 кг баритовой руды (или шунгита) в виде порошки с диаметром 3-8 мм, измельчили с помощью шаровой мельницы (8 мин) и далее полученный баритовый порошок просеивали с помощью сита с размерами ячеек: 50, 100, 200, 315 и 600 мкм (ИСО 9276-1:1998 Гранулометрический анализ). Оставшиеся частицы с дисперсностью более 600 мкм и более (240 г) отбрасывали.

Таким образом полученный порошок использовали в качестве наполнителя. Наполнитель имел следующий грансостав, табл.2.9.

Таблица 2.9 - Гранулометрический состав баритового порошка

Средний размер, d мкм	Масса, гр.
Менее 50	10,6
75	20,0
150	25,0
257	25,0
457	20,0

Удельная плотность порошка при этом составляла 8,4 г/см³, а отношение $d_{max}/d_{min}=600:1$. А Удельная плотность КМ = 5,5 г/см³.

2.4. Методы исследования и аппаратура

1. Элементный состав барита определили с помощью спектрофотометра СФ-46.

2. Защитные показатели композитного материала от радиационных излучений определены с помощью радиометра ДКС-96[64], наряду с этим также использовали β -радиометр РУБ-01П6 с блоком детектирование БДКГ-03П и измерительный прибор УИ-38П2. Радиометр ДКС-96 состоит из измерительного пульта и блока детектирования

Принцип работы ДКС-96 состоит в накоплении за выбранный интервал времени количество сигналов, поступающих с блока детектирования. И полученные результаты представляется в цифровом виде на мониторе.

2.4.1. Методы исследования и аппаратура

Оптимизация состава и изучение свойств композита, проводили на основе использования ГОСТов.

Размеры образцов композитного материала определяли с применением штангенциркуля (с точностью 0,05 мм).

Массы матрицы и наполнителей определяли на электронных весах с точностью 10^{-6} кг.

Гранометрический состав порошков определяли с помощью ситового анализа и гидродинамического фракционирования, если частицы низкоразмерные.

Порошкообразные шунгитовые и баритовые наполнители получали путем измельчения в мельнице по вышеуказанной методике. Частицы с дисперсностью более 1500 мкм отбрасывали.

Структурный анализ бария проводили с применением оптического микроскопа МБИ-13 и металлографического микроскопа с увеличением 50-2000 раз.

Химический состав определяли с применением спектрофотометра СФ-46 при 25 °С.

Концентрации бария в композитном веществе определяли с помощью гравиметрического метода. Для этого из раствора предварительно удаляли катионы железа Fe^{3+} в соответствии с ГОСТ 3760-79. Осаждение проводили серной кислотой (ГОСТ 4204-77) и отделение осадка осуществляли методом центрифугирования и высушивали при температуре $135 \pm 5^\circ C$. Пересчет осуществляли на содержание BaO.

Водородный показатель жидкой смеси определили с использованием рН-метра.

Плотность образцов композитного материала определяли с использованием ГОСТ 12730.1-78 «Бетоны».

Для исследования на радиации барита Төө-Моюнского месторождений использовали бета-радиометр РУБ-01П6, блок детектирование БДКГ-03П, измерительный прибор УИ-38П2[6,7].

Статистическая оценка результатов измерений.

Оценка погрешности в измерениях. Оценку погрешности d_i в измерениях проводили с использованием стандартной теории погрешности.

Анализ экспериментальных данных и отбрасывание данных, имеющих значения существенно отличающиеся от среднего, проводили с помощью критерия, изложенной в работах [2,3].

Анализ экспериментальных данных. Анализ экспериментальных результатов проводили на основе метода наименьших квадратов.

2.4. Выводы ко второй главе

Вторая глава посвящена экспериментальному изучению химического состава компонентов цементного сырья ОсОО Южно-Кыргызского комбината строительных материалов, шунгита Кичи-Алайского месторождения и барита Төө-Моюнского месторождения:

1. Для получения шунгитовых и баритовых порошков в лабораторных условиях определены оптимальные параметры диспергирования.

2. Разработана технологическая маршрутная карта получения шунгитовых и баритовых руд (порошков) из Папанского и Төө-Моюнского месторождений соответственно.

3. Предложены методы формирования композиционных материалов.

4. Описаны основные методы исследования и аппаратуры, необходимые для выполнения поставленных задач исходя из цели исследования.

ГЛАВА 3. СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ЭКРАНИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

3.1. Композиционные материалы для защиты от электромагнитного излучения

Как известно композиционные материалы полученные с включением в их состав различных наполнителей должны обладать максимально возможное наполнение и обеспечивать высоко эффективное экранирование ЭМП.

Для этого в первую очередь мы должны определить, что происходит при тепловой обработке шихтовой смеси при производстве цемента, т.е. имеются ли *токсичные выделения* при нагревании и воздействии теплового потока. Поэтому необходимо исследовать в первую очередь, летучие компоненты сырьевых веществ при тепловой обработке.

3.1.1. Исследование летучих веществ при технологической обработке компонентов цементного сырья[65]

В целях улучшения качества и снижения себестоимости нами проведены исследования по технологической (термической) обработке компонентов цементного сырья ЮКСМ и Кызыл-Кийского цементного завода [65] .

Были проведены эксперименты по исследованию реакционной способности компонентов цементного тонкоизмельченного минерального сырья (гиляж, известняк, сланец) и угля с фракцией 0-0,5мм.

Образцы минерального сырья готовили таким образом: исходное сырье в начале измельчили до фракции 2 мм на механической мельнице, а дальше, путем измельчения в агатовой ступке получили более мелкие фракции. Затем образцы порошков сушили в сушильной камере, при температуре 100-105⁰С. Нагревания образцов сырья проводили без доступа воздуха в закрытом реакторе из нержавеющей стали, в интервале температур 20-1450⁰С.

Эксперименты проводились в установке, схема которой изображена на рис. 3.1.

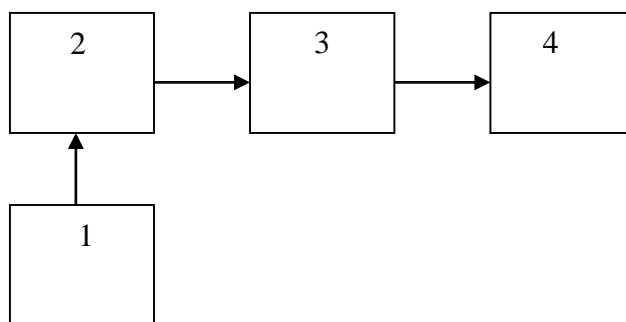


Рис.3.1. Схема экспериментальной установки:

1-нагревательная печь, 2- шахтная печь, 3-реактор, 4-конденсатор.

В экспериментальной установке, реактор 3 представляет собой толстостенную нержавеющую емкость с отводной трубкой. Отведенная трубка соединяется загрузочной воронкой на которой подается шихта. В боковой части реактора имеется газоотводная трубка и при нагревании, из которой выходят газообразные летучие продукты шихты. Уходящие летучие продукты шихты конденсируются в известковой воде. При увеличении содержания карбоната кальция в известковой воде, необходимо заменить известковую воду для очистки от технических газов.

Количество летучих компонентов определяется по формуле:

$$X = \frac{[m_1 - m_2] * 100}{m_2}, \quad (3.1)$$

где m_1 – масса сырьевых компонентов в граммах; m_2 – масса навески после термической обработки, в граммах [10].

При исследовании были получены данные, что летучие компоненты в составе шихты составляют до 12, 4 % от общего количества исследуемого образца. Для определения фазового состава летучих компонентов при нагреве шихты были использованы гравиметрический и химический анализы.

Для определения температуры фазовых превращений выполнен термический анализ[66,67] на дериватографе со скоростью съемки 2/2

град/мин. В интервале температур 20-1450 °С продолжительность изотермической выдержки составлял 1,30 часа.

Кривая ДТА (рис.3.2) построенная для исследуемого образца цементного сырья, показывает существования ряда спектров изменения внутренних температур порошка.

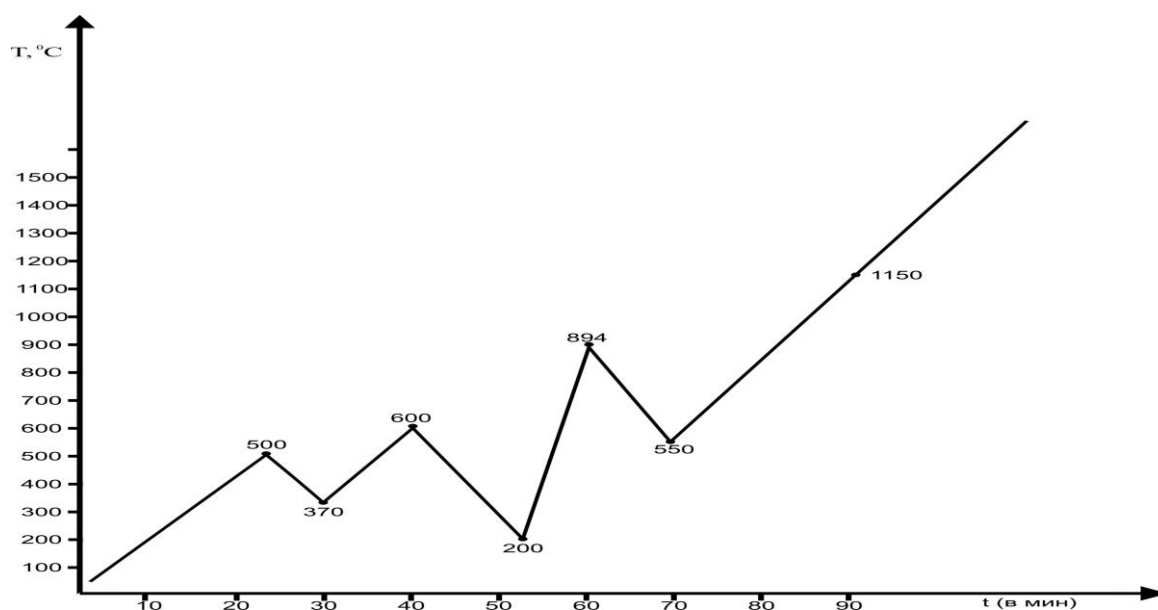


Рис.3.2. График зависимости $T_1=T_1(t)$ в процессе термической обработки цементного сырья, полученные нами представлены в таблице 3.1

Таблица 3.1 - Состав летучих веществ при нагреве цементного сырья

№	Летучие компоненты	Степень превращения, в %	Температура распада, в °С	Примечание
1	CO ₂	2,5	500-600	
2	CO ₂ , SO ₂	1,0	370	
3	CO ₂	0,5	200	
4	CO ₂	7	894	
5	SO ₂	5	550	
6	SO ₂	8	1150	

обработки график зависимости $T_2 = T_2(t)$ (рис.3.3.) не имеют пиков, так как все летучие компоненты цементного сырья полностью улетучились в первичной термической обработке.

Кривая ДТА при повторном нагревании показана на рис.3.3.

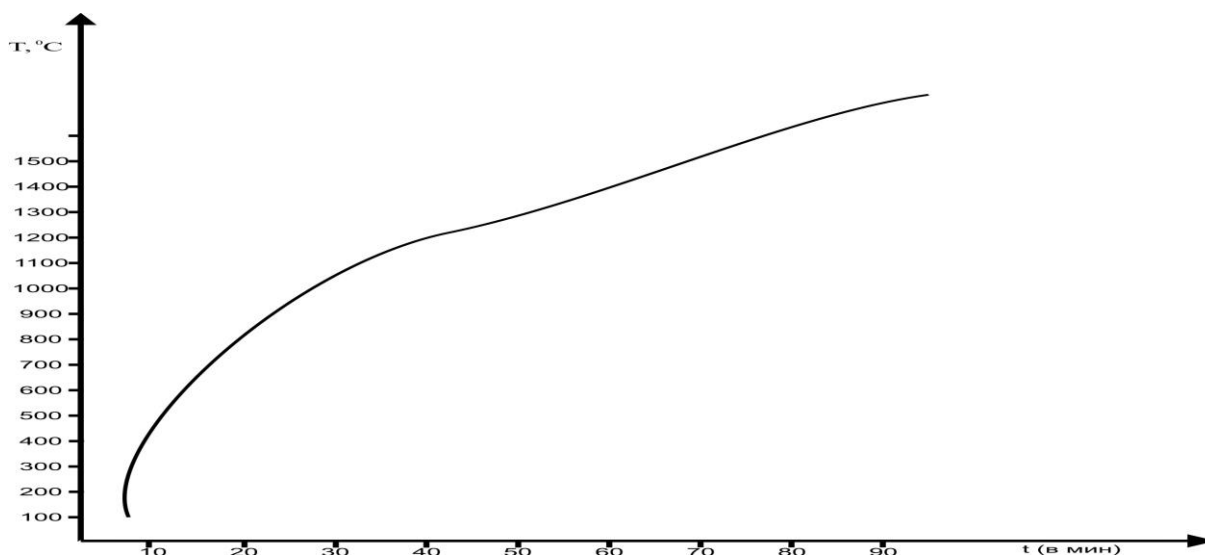


Рис.3.3. График зависимости $T_2 = T_2(t)$ при повторной термической обработке цементного сырья при нагревании до 1450 $^\circ\text{C}$

На рисунке 3.2 полученные спектры, обусловлены следующими превращениями:

Температурные пики 1(500 $^\circ\text{C}$) и 3 (600) это результат экзотермических эффектов. При температуре нагрева 500 $^\circ\text{C}$ начинается распад известняка с выделением CO , 2-й спектр (370 $^\circ\text{C}$) результат эндотермического эффекта.

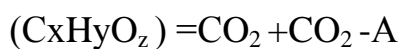
Более прочные органические вещества разлагаются при температуре 500-600 $^\circ\text{C}$ выделением CO_2 ,



2-й спектр (370 $^\circ\text{C}$) обусловлен эндотермическим эффектом. При температуре 370 $^\circ\text{C}$ разлагаются более прочные органические вещества с выделением CO_2 , SO_2



4-й спектр (200 °С) является итогом эндотермического эффекта. При температуре 200 °С происходит разложение наименее прочных органических веществ с выделением летучих компонентов CO₂



5-й пик связан с экзотермической реакцией. При температуре 894 °С происходит декарбонизация кальцита и других карбонатов



6-й спектр связан с эндотермическим эффектом и при температуре 550 °С CaSO₄ * H₂O полностью лишается цеолитовой воды и выделяются SO₂ [4].

7-й пик (1150 °С) обусловлен рекристаллизацией структур сульфата кальция, связанные с переходом мелких кристалликов ангидрида в более крупные (экзотермическая реакция) [66,67].

Исходя из полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. При нагревании составляющих цемента обнаружены три спектра, обусловленные эндотермической реакцией. В этих спектрах в результате теплового воздействия, происходит диссоциация- карбоната, сульфата, алюмината и кристаллогидрата (кальциевые, магниевые, алюминиевые соединения).
2. Кривая ДТА цементного сырья показывает четыре экзотермических пиков. Эти пики связаны с образованием нового кристаллического соединения путем перестройки кристаллической решетки или преобразованием мелких кристаллов в более крупные.
3. В цементном сырье летучие компоненты составляют 12,4 процентов [65].

3.2. Математическое моделирование для расчета оксидных компонентов с целью получения материалов экранирующих электромагнитных излучений [68]

Известно, что эффективность модификации экранирующих ЭМИ композиционных материалов твердыми высокодисперсными частицами

зависит от формы и размера частиц, процентного их содержания, интегрального распределения частиц по диаметрам, однородности расположения наполнителя частиц по объему системы [69].

В настоящее время в нашей республике для оценки состава шихты [70-72] используется понятие -коэффициент насыщения известью (КНИ), который по Кинду выражается:

$$\text{КН} = \frac{\text{CaO} - (1.65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.75\text{SO}_3)}{2.8\text{SiO}_2}, \quad (3.2)$$

Обычно КН колеблется в пределах 0,8-0,95.

Силикатный модуль отражает соотношение минералов – силикатов и промежуточного вещества в клинкере через отношение соответствующих оксидов:

$$n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}. \quad (3.3)$$

Силикатный модуль может изменяться от 1,7-3,5. Наиболее эффективные значения этого модуля находятся в интервалах 2,2-2,6. При увеличении или уменьшении значения этого модуля происходит ухудшение характеристики клинкера.

Алюминатный или глиноземный модуль показывает состав и вязкость смеси при обжиге клинкера и определяется соотношением:

$$P = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3}. \quad (3.4)$$

Данный модуль обычно принимает значение: 1,5-2,5.

Если глиноземный модуль принимает низкое значение, то происходит быстрое схватывание цементов. Тогда необходимо добавить небольшое количество гипса для изменения времени схватывания.

Для определения этих коэффициентов получили системы уравнения с двумя неизвестными x и y :

$$x[(2,8KS_K S_1 + 1,65 A_1 + 0,35 F_1) - C_1] + y[(2,8KS_K S_2 + 1,65 A_2 + 0,35 F_2) - C_2] = C_3 - (2,8KS_K S_3 + 1,65 A_3 + 0,35 F_3);$$

$$x[SM(A_1 + F_1) - S_1] + y[SM(A_2 + F_2) - S_2] = S_3 - SM(A_3 + F_3).$$

Введем обозначения:

$$a_1 = (2,8KS_K S_1 + 1,65 A_1 + 0,35 F_1) - C_1;$$

$$b_1 = (2,8KS_K S_2 + 1,65 A_2 + 0,35 F_2) - C_2;$$

$$c_1 = C_3 - (2,8KS_K S_3 + 1,65 A_3 + 0,35 F_3);$$

$$a_2 = SM(A_1 + F_1) - S_1;$$

$$b_2 = SM(A_2 + F_2) - S_2;$$

$$c_2 = S_3 - SM(A_3 + F_3).$$

Тогда получим:

$$a_1 x + b_1 y = c_1;$$

$$a_2 x + b_2 y = c_2.$$

Решая системы уравнений находим x и y :

$$x = (c_1 b_2 - c_2 b_1) / (a_1 b_2 - a_2 b_1);$$

$$y = (a_1 c_2 - a_2 c_1) / (a_1 b_2 - a_2 b_1). \quad (3.5)$$

В параграфе 3.3. для определения оптимального состава композиционного материала нами проведены компьютерные расчеты с использованием уравнения (3.5).

3.3. Применение компьютерного расчета для оптимизации состава оксидных композиционных материалов[69]

Применение пакета Delphi-7.0 при решении задачи для оптимизации состава композиционных материалов описано в [70-72]. Для применения этой методики к задаче оптимизации состава[71,72] композита необходимо адаптировать вид Рабочего окна и данные ГОСТа. Ниже приводятся результаты нашей работы.

Предлагаемая модель включает диалоговое окно, показанное на рисунке 3.1 для ввода и вывода данных которое играет значительную роль для определения состава оксидных композиционных материалов. Пользователь имеет возможность, не выходя из режима моделирования, задавать параметры компонентов оксидной смеси, изменять ее процентное содержание, а результаты сравнивать с требованиями ГОСТа.

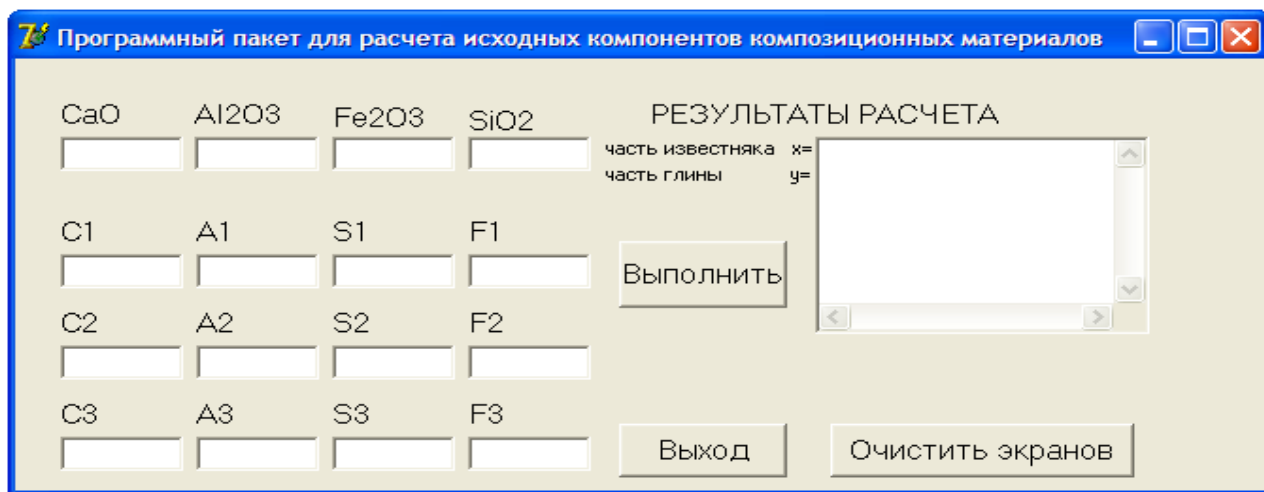


Рис.3.1. Рабочее окно модели

В ходе моделирования строятся таблицы состава оксидного композиционного материала, позволяющие пользователю визуально подбирать требуемые характеристики смеси – таблицы 3.1.-3.5.

Данная методика применения программного пакета для расчета исходных компонентов КМ, реализованная в Delphi-7.0, позволяет

анализировать и подбирать требуемый химический состав оксидного связующего для композиционного материала.

Таблица 3.2 - Химический состав оксидного сырья композиционных материалов

Компоненты, %	Известняк	Глина	Колчеданные огарки	Клинкер
1	2	3	4	8
SiO ₂	0,95	68,00	11,00	22,46
Al ₂ O ₃	0,92	12,60	1,50	5,00
Fe ₂ O ₃	0,38	2,95	84,20	3,27
CaO	54,60	5,70	0,76	66,84
MgO	0,95	1,45	0,55	1,55
SO ₃	-	1,28	1,25	0,43
Потери при обработке	42,2	8,02	0,74	0,45
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00
КНИ	-	-	-	0,92
Силикатный модуль	0,73	4,37	0,12	2,7
Глиноземный модуль	2,42	4,27	0,02	1,5

В таблице 3.2 рассчитана смесь, состоящая из трех компонентов - известняк, глина и колчеданные огарки. 1 часть колчеданных огарков приходится 53,03 часть известняка и 13,69 часть глины, сырьевая смесь имеет следующий состав, %: известняк - 78,26 глина - 20,24 колчеданные огарки - 1,50.

Таблица 3.3 - Расчетные данные химического состава известняка месторождения «Кароол- Тоо», в %

Компоненты, %	Известняк	Глина	Гипс	Клинкер
1	2	3	4	8
SiO ₂	0,76	0,70	0,80	22,46
Al ₂ O ₃	0,21	0,13	0,14	5,00
Fe ₂ O ₃	0,08	0,07	0,10	3,27
CaO	54,56	53,51	52,10	66,84
MgO	0,34	0,14	0,25	1,55
SO ₃	0,40	0,43	0,35	0,43
Потери при обработки	41,65	42,02	42,26	-
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00
КНИ	-	-	0,99	0,92
Силикатный модуль	-	-	1,2	2,7
Глиноземный модуль	-	-	0,8	1,5

В таблице 3.3 рассчитана смесь, состоящая из трех компонентов известняка, глины и гипса. 1 часть гипса приходится 27,22 часть известняка и 7,33 часть глины, сырьевая смесь должна иметь следующий состав, %: известняк - 76,48, глина - 20,59, гипс - 2,81.

Таблица 3.4 - Расчетные данные химического состава глины
месторождения «Гульбахар», в %

Компоненты, %	Известняк	Глина	Суглинок	Клинкер
1	2	3	4	8
SiO ₂	48,37	55,17	47,11	22,46
Al ₂ O ₃	9,1	9,5	8,7	5,00
Fe ₂ O ₃	4,42	9,71	4,90	3,27
CaO	13,64	14,92	14,86	66,84
MgO	1,91	1,72	3,30	1,55
SO ₃	0,92	0,90	1,12	0,43
Потери при обработки	19,64	5,08	16,01	-
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00
КНИ	-	-	0,76	0,92
Силикатный модуль	-	-	0,9	2,7
Глиноземный модуль	-	-	0,8	1,5

В таблице 3.4 рассчитана смесь, состоящая из трех компонентов известняка, глины и суглинок. 1 часть суглинок приходится 25,22 часть известняка и 6,33 часть глины, смесь имеет следующий состав, %: известняк - 77,47, глина - 19,44, суглинок - 3,07.

Таблица 3.5. Расчетные данные химического состава железной руды
месторождения «Надыр»

Компоненты, %	Известняк	Глина	Руда железная	Клинкер
1	2	3	4	8
SiO ₂	12,35	11,60	13,76	22,46
Al ₂ O ₃	3,17	2,91	4,88	5,00
Fe ₂ O ₃	57,70	60,10	59,78	3,27
CaO	5,17	5,90	6,38	66,84
MgO	2,44	1,12	2,50	1,55
SO ₃	0,07	0,16	0,15	0,43
Потери при обработки	17,1	15,21	8,55	-
Всего	100,00	100,00	100,00	100,00
КНИ	-	-	-12,42	0,92
Силикатный модуль	-	-	0,75	2,7
Глиноземный модуль	-	-	0,25	1,5

В таблице 3.5 рассчитана смесь, состоящая из трех компонентов известняка, глины и железной руды. 1 часть железной руды приходится 29,14 часть известняка и 8,2 часть глины, смесь имеет следующий состав, %: известняк - 75,76, глина - 21,32, суглинок - 2,60.

Если КНИ, превышает 100%, то это означает, что в клинкере имеется свободная известь. А это требует повышенного количества затрат тепла при обжиге клинкера.

Из таблицы 3.2-3.5 видно, что в результате расчета исходных компонентов КМ оптимальным вариантом является данные приведенные в таблице 3.3, где КНИ составляет 99%, силикатный модуль 1,2, глиноземный модуль 0,8.

То есть, применение разработанного программного обеспечения для оптимизации поставленной задачи позволило более широко исследовать процесс, не прибегая к длительным опытам. Это позволит пользователям системы, используя простой клиентский интерфейс, быстро и эффективно получать необходимые данные и результаты расчетов.

Таким образом, в результате компьютерного расчета исходных компонентов КМ показано, что оптимальные значения КНИ составляет 99%, силикатный модуль 1,2 и глиноземный модуль 0,8.

3.4. Влияние водных ионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и Cl^- на гидратацию цемента в композиционном материале [73]

Известно, при взаимодействии составляющих цемента с водой происходит присоединение молекул воды и взаимодействие минералов цемента с водой— гидролиз.

Во всех лабораторных исследованиях гидратации цементов или составляющих из фаз, С-S-H или других гидратированных фаз, полученных другими способами, очень важно исключить присутствие атмосферного CO_2 . Загрязнение атмосферным CO_2 оказывается гораздо более существенным для небольших лабораторных образцов, чем для используемых на практике бетонных смесей с меньшим отношением поверхности к объему[73].

Физико-химические особенности гидратообразования в цементном камне существенно связаны с его взаимодействием с внешней средой. Это

зависит от устойчивости первичных образований, которые в основном представлены гидросиликатами и гидроалюминатами, а также гидроксидом кальция. Растворимость в воде, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, устойчивого при $\text{pH} > 12,45$, как минимум, на порядок выше растворимости остальных минералов цементного камня, что положительно сказывается на их стабильности. В работе [79,80] оценка устойчивости минералов цементного камня произведена с учетом сведений об их растворимости в зависимости от концентрации CaO (Ca^{2+} , CaOH^+), SiO_2 , (SiO_3^{2-} , HSiO_3^- , $\text{SiO}_2 \cdot \text{O}_5^{2-}$), ($\text{Al}_2 \text{O}_3 (\text{OH})_4^-$) и значение pH раствора в капиллярнопоровом пространстве цементного камня.

Результаты наших расчетов по уравнениям действующих масс показали следующее: низкоосновные гидросиликаты кальция ($\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0,8..1,5$) устойчивы при $\text{pH} > 10,8$ и концентрации $\text{CaO} = 1,5..19$ ммоль/л, а высокоосновные при более высоких концентрациях CaO концентрациях $\text{SiO}_2 > 3$ ммоль/л и $\text{pH} > 12$. При концентрациях $\text{CaO} > 12$ ммоль/л $\text{Al}_2 \text{O}_3 > 0,15$ ммоль/л и $\text{pH} > 12,4$ устойчивы все гидроалюминаты кальция, а при $\text{pH} < 11,6$ и концентрациях $\text{CaO} < 7$ ммоль/л и $\text{Al}_2 \text{O}_3 < 3$ ммоль/л диссоциируют даже наименее основные ($\text{CaO}/\text{Al}_2 \text{O}_3 = 2$). Стабильность высокосульфатной формы гидросульфалюмината кальция при $\text{pH} = 10,8..12,45$ незначительно зависит от концентрации ионов SO_4^{2-} и $\text{Al}_2 \text{O}_3$.

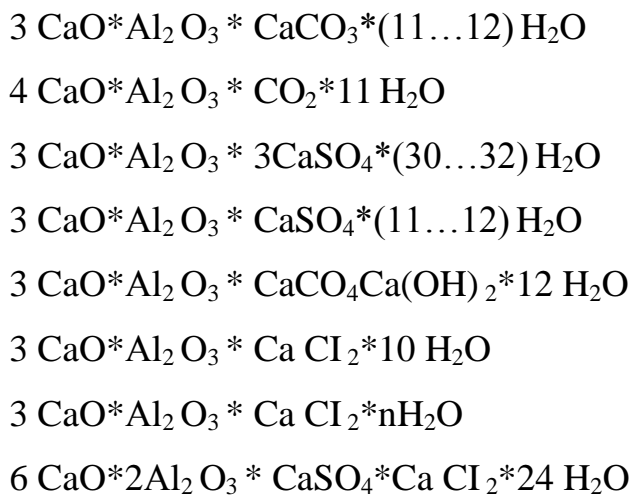
Отметим, что эти соединения обладают функциональную двойственность, как носители созидательных и разрушительных свойств цементного камня при образовании и в период службы бетона соответственно.

В условиях, когда гидратация цемента происходит в присутствии ионов SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Cl^- , способных нарушить физико-химическую норму цементного бетона, в его вяжущей составляющей появляются так называемые «модифицированные гидраты», в структуру которых выходят указанные, а также ионы, присутствующие в жидкой фазе.

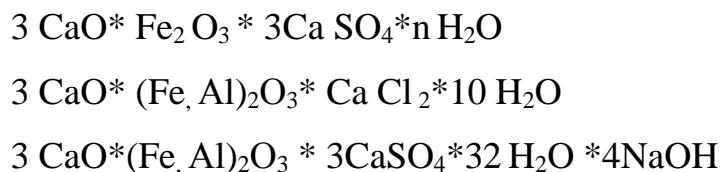
На основании вышеизложенных приведем обобщенные результаты, касающихся гидратов цементного камня модифицированных сульфато-

карбонат и хлорид-ионами на стадии образования службы бетона в эксплуатационной среде:

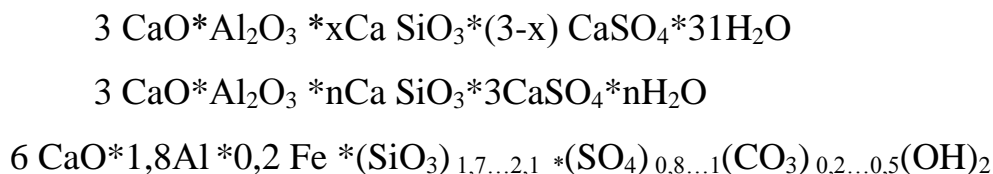
Система “CaO - Al₂O₃ - [CO₃²⁻, - SO₄²⁻, Cl⁻]-H₂O”



Система “CaO - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - [SO₄²⁻, Cl⁻]-H₂O”



Система “CaO - SiO₂ - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - [CO₃²⁻, SO₄²⁻]-H₂O”



Продуктами взаимодействия цементного камня с техногенными растворами могут быть: CaO*SiO₂*2H₂O, kFe(SO₄)₂(OH)₆, Fe₂(SO₄)₃*9H₂O.

Таким образом, наиболее часто действующими на цементный бетон являются водные растворы, содержащие сульфаты, карбонаты и хлориды.

Для получения статически обоснованных результатов и возможности анализа их влияния на свойства цементного камня нами реализован

эксперимент, в котором цементно-песчаные образцы (ЦП=1:1, В:Ц=0,35), изготовленные на пяти цементах ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2=45\dots58\%$; $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2=20\dots36\%$; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3=4\dots10\%$; $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3=10\dots13\%$), находились до разрушения в условиях постоянного и периодического действия водных растворов, содержащих ионы. Соотношения объема образцов к объему жидкости 1:10 при условии обновления последней по достижении значения $\text{pH}=11\dots11,5$. Периодичность действия растворов обеспечили попеременным увлажнением образцов при нормальной температуре (24ч.) и нагрева при 60°C (24ч.) постоянное воздействие вели при температуре $18\dots23^\circ\text{C}$. Продолжительность воздействия среды ограничивали временем до полного разрушения каждого образца ($T_{\text{раз}}$), чему соответствовала прочность при изгибе около 0,05 МПа.

Анализ результатов этих опытов показал следующее:

Наибольшей активностью по отношению к указанным образцам характеризуются растворы, содержащие только ионы SO_4^{2-} , причем образцы на высокоалюминатных цементах разрушаются заметно быстрее, чем остальные. В сульфатсодержащих растворах, включающих более 2,5 г/л ионов Cl^- , величина $T_{\text{раз}}$ несколько раз больше, чем в сульфатсодержащих растворах и не зависит от количества $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ в цементе. В растворах, содержащих ионы Cl^- до 1 г/л $T_{\text{раз}}$ продолжительнее, чем в растворах не содержащих ионы HCO_3^- , с увеличением концентрации ионов HCO_3^- $T_{\text{раз}}$ возрастает.

При действии растворов, содержащих ионы SO_4^{2-} и Cl^- скорость снижения прочности образцов зависит от их соотношения. Низкие концентрации хлоридов (до 1 г/л) в сульфатсодержащих растворах сокращают время $T_{\text{раз}}$, причем образцы на высокоалюминатных цементах разрушаются быстрее остальных, а более высокие концентрации хлоридов способствует увеличению периода $T_{\text{раз}}$. Введение в сульфат- и хлорсодержащие растворы бикарбонат-ионов снижает степень их активности, а $T_{\text{раз}}$ увеличивается с повышением концентрации ионов HCO_3^- . При совместном действии всех трех анионов, с увеличением концентрации ионов SO_4^{2-} до 30 г/л наблюдали

снижение величины $T_{\text{раз}}$, а повышение концентрации ионов HCO_3^- до 3 г/л способствует увеличению $T_{\text{раз}}$. Низкие концентрации ионов Cl^- до 1 г/л практически не изменяют значения $T_{\text{раз}}$, а высокие от 1 до 5 г/л способствуют увеличению $T_{\text{раз}}$, при условии, что концентрация ионов HCO_3^- будет выше 1 г/л.

Интенсивность взаимодействия агрессивной среды с цементным камнем определяли по изменению содержания в растворе ионов SO_4^{2-} , Cl^- , HCO_3^- и OH^- методом титрования 0,1Н растворами HCl и BaCl_2 [10]. Показана общая тенденция к уменьшению в растворе концентрации ионов SO_4^{2-} и увеличение количества ионов OH^- . С повышением начальной концентрации ионов HCO_3^- и Cl^- соответственно до 3 и 5 г/л в цементном камне происходит менее интенсивно. Это, по-видимому, связано с образованием CaCO_3 , а также карбоалюминатов кальция, колюматирующих капиллярно-паровое пространство цементного камня. Так, в сульфатсодержащем растворе при начальной концентрации ионов SO_4^{2-} 30 г/л за год связалось в цементном камне 3,5 г/л, а концентрации ионов OH^- в растворе оказалось равной 6,7 г/л при введении в сульфатсодержащих раствор ионов Cl^- и HCO_3^- при их концентрациях 1 г/л и выше связалось 0,5...2,0 г/л ионов SO_4^{2-} , а количество ионов OH^- в растворе увеличилось только до 1 ...4 г/л.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных результатов свидетельствует о сложном механизме взаимодействия многокомпонентных водных растворов с цементным камнем. Основной причиной интенсивного выщелачивания CaO , фиксируемого по увеличению содержания ионов OH^- в растворе, является действие ионов SO_4^{2-} , а ионы Cl^- и HCl_3^- пассивируют поверхностные слои бетона, за счет образования карбоната и гидрокарбоалюмината кальция, а также хлоридосодержащими гидратами, наличие которых подтверждено описанными ранее результатами физико-химических определений. Присутствие в сульфатсодержащем растворе ионов Cl^- в количестве до 0,8 г/л не оказывает существенного влияния на связывания ионов SO_4^{2-} цементным камнем. При более высоких

концентрациях ионов Cl^- способствующих образованию хлорсодержащих гидратов, процессы образования гипса и гидросульфата алюмината кальция замедляются.

Ионы Cl^- нарушают состояние арматуры в бетоне, причем, с увеличением концентрация хлоридов и более проницаем цементный бетон, тем заметней их депассивирующее действие. Ионы SO_4^{2-} и HCO_3^- частично подавляют агрессивное действие ионов Cl^- на стальную арматуру при соотношениях $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ больших единиц. Агрессивное влияние тем выше, чем больше эти отношения. Когда в растворах присутствуют все три аниона, соотношения $[\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-]$ Cl^- должно быть как можно более высоким.

Выводы:

1. Действие водных растворов, содержащих ионы SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} (HCO_3^-), на процессы гидратобразования в цементном камне бетона инициирует его адаптационные возможности, эффективность которых связана в основном с концентрацией и соотношением указанных анионов во внешней среде[73].

3.5. Использование шунгитовых строительных материалов – для получения композиционных материалов для защиты от ЭМИ [68-76]

Для защиты от ЭМИ в качестве экранов можно использовать шунгит - природный минерал[2].

В таблице 3.5. приведены основные физические свойства шунгита Зажогинского месторождения Карелии для дальнейшего сопоставления с физическими характеристиками шунгита Кичи-Алайского месторождения.

Таблица 3.5 - Основные физические свойства шунгита Карелии (Зажогинское месторождение) [3]

№	Наименование	Значение
1	Плотность	2,1–2,4 г/см ³ .
2.	Пористость	0,5–5%;
3.	Прочность	100–150 МПа.
4.	Электропроводность	(1–3) x 10 ³ сим/м;
5.	Теплопроводность	3,8 Вт/м•к
6.	Модуль упругости (E)	0,31 x 10 ⁵ Мпа;
7.	Адсорбционно активен:	
8.	Обладает бактерицидными свойствами.	

3.5.1. Структурно-энергетический подход к формированию структуры и свойств композиционного материала

Из анализа литературных данных [77,78] (В.В.Зуев(1990), В.С. Урусов(1975), Э.М.Мамыров(1991)) можно заключить, что теоретической основой решения задачи получения КМ необходимо знать механизм межфазного взаимодействия частиц и компонентов с позицией энергетической атомизации был развит в работах [77,78] при оценке свойств энергоплотности минеральных веществ.

Поэтому для сравнительного анализа возможности использования шунгита Кичи-Алайского месторождения и портландцемента Южно-кыргызского комбината строительных материалов для создания композиционного экранирующего материала от ЭМИ, приведем в одной таблице некоторые энергетические, механические и частотные их характеристики (табл.3.5). основываясь на то, что три параметра — E_a , E_m и E_v (E_m - удельные величины энергии атомизации (E_a), отнесенной к единице массы (массовая) или к единице объема E_v (объемная), которые используются для

установления функциональной зависимости между свойствами минералов от энергии взаимодействия между атомами вещества

Таблица 3.5 - Энергетические характеристики шунгита, графита, и портландцемента

Вещество	Энергия атомизации E_a , кДж/моль	Удельная массовая энергия атомизации E_m , кДж/г	Удельная объемная энергия атомизации E_v , кДж/см ³	Плотность вещества ρ , г/см ³	Частота ν_m , ТГц
Графит	718,6	59,8	136	2,27	23,2
Шунгит	700	58,3	114	1,95	23,7
Портланд цемент	297,9	25,7	69	2,69	14

Так как, энергия атомизации (E_a) показывает прочность между атомами в веществе, поэтому прочность связей между атомами в твердых телах (кристаллах) можно оценить термодинамически по энергии атомизации (E_a , кДж/моль).

Переход от E_a к E_m и E_v можно произвести на основе следующей формулы:

$$E_m = E_a/M, \text{ кДж/г} \quad \text{и} \quad E_v = E_a/V, \text{ кДж/см}^3.$$

В этих формулах M — мольная масса, V — мольный объем, где ρ — плотность вещества.

Из этого следуют указанные размерности E_m и E_v и соотношение между ними:

$$E_v = E_m \rho.$$

Например, для кварца SiO_2 $E_a = 1861,4$ кДж/моль, $M = 60,1$ г/моль и $\rho = 2,65$

г/см³. Используя формулы (2.81) и (2.82) получим что $E_m = 31,0$ кДж/г и $E_v = 82,2$ кДж/см³.

Из таблицы 3.5 видно, что энергетические и частотные характеристики графита и шунгита похожи. Но поскольку графит обладает слоистой структурой и слабыми молекулярными связями между слоями, то он является «прозрачным» для излучений по межслоевым направлениям. Но, если графит прессовать то его можно использовать в качестве замедлителя нейтронного излучения в ядерных станциях. Так как шунгит, является более совершенным материалом и хорошо выполняет защитные, т.е. экранирующие функции. Из таблицы 3.5 также видно, что плотность цемента больше чем плотность шунгита и поэтому при создании экранирующих КМ из смесей этих веществ нужно учитывать оптимальные их концентрации.

На основе минералов шунгита (рис.3.2.) можно разработать технологии получения композитного материала для ЭМИ.



Рис.3.2. Камни шунгита

Для создания композитного материала необходимо, чтобы было такое месторождение в Кыргызской Республике. Анализ литературных данных показало, что в Кыргызской Республике имеется Кичи-Алайское шунгитовое месторождение [52].

В таблице 3.6 приведен элементный состав шунгита Кичи-Алайского месторождения определен в работе[52]:

Таблица 3.6 - Элементный состав исследованных образцов минерала шунгитов, %

Образец	Al	Si	Fe	Mg	Ca	S	O
1С	Следы	15,7	1,7	16,6	0	0	65,0
2С	7,8	18,5	1,6	4,6	1,8	0,7	64,7
3С	2,9	19,8	2,6	7,1	0,2	0,2	65,4

Таблица 3.7 - Элементный состав исследованных образцов шунгитов, %

№ образцов	Al	Si	Fe	Mg	Ca	S	O	C
Ш1	0,53	2,38	0,13	0,38	0,08	0,7	9,71	86,0
Ш2	0,64	9,8	0,18	0,85	0,12	0,08	23,0	64,4
Ш3	0,11	0,64	0,25	0,15	0,03	0,05	2,6	95,8

Таблица 3.8 - Химическое состояние углерода, отн.%, от общего содержания

№ образцов	Углерод(C)	Процентное содержание
Ш1	Аморфный углерод	65,5
	Карбиды	21,9
	Углеводороды	12,6
Ш2	Аморфный углерод	80,5
	Углеводороды	19,5
Ш3	Аморфный углерод	69,5
	Углеводороды	30,5

Таблица 3.9 - Фазовый состав образцов шунгитов

№ образцов	Фазы	Весовая концентрация. %
Ш1	C (аморфный углерод)	68,8
	SiO ₂	13,8
	FeS ₂	3,0
Ш2	C (аморфный углерод)	44,4
	SiO ₂	47,9
	FeS ₂	0,9
Ш3	Аморфный углерод	95.8

Из таблицы 3.7 видно, что основную долю шунгита составляет углерод(64,4- 95,8%).и его соединения(табл.3.8). Алюминий, магний, кальций, железо входят в состав силикатов. При этом окисленное железо образует небольшое количество карбидов. Все образцы шунгитов отличаются высоким содержанием аморфного углерода. То есть исследованные нами природные минералы-шунгиты являются высокоуглеродистыми и углерод имеет аморфной структурой. Образцы шунгита Ш1 и Ш2 содержат в разной степени большое количество кварца, а также алюмосиликаты в виде дисперсных частиц(рис.3.2.). Наряду с этим, основу минералов составляют силикаты и алюмосиликаты магния, содержащие в виде раствора и ионы железа.

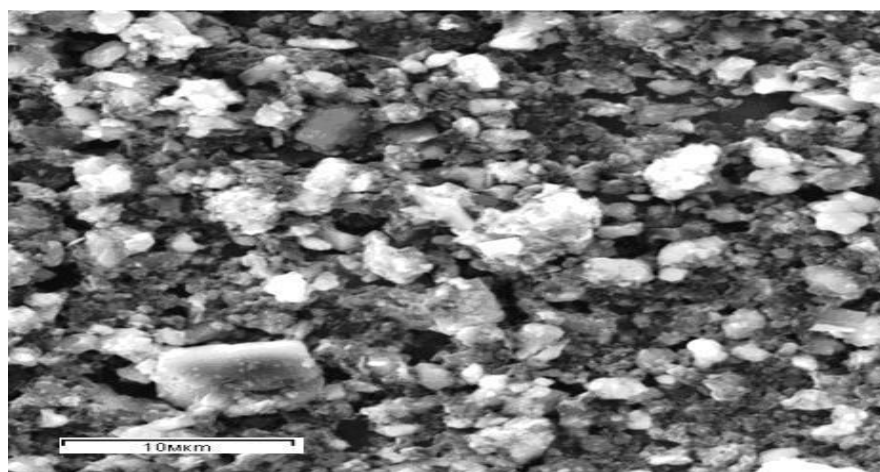


Рис.3.2. Порошок частиц шунгита менее 40 мкм, полученные из водной дисперсии шунгита.

3.5.2. Шунгитовые композитные материалы для защиты от ЭМИ.

При использовании шунгита, степень экранирования ЭМИ определяется его электропроводностью. В таблице 3.10. представлены значения коэффициентов экранирования ЭМИ.

Таблица 3.10. Коэффициенты экранирования (n) различных КМ ($h=15$ мм).
Частота ЭМИ 460 МГц.

№	Наименование смеси	Назначение	n , разы
1	Бетонная смесь с шунгитовым наполнителем	Штукатурный слой для пола	27,6 - 35,1
2	Смесь для штукатурки с шунгитовым порошком	смесь штукатурная	25,5 - 27,9
3	Растворная смесь гипса	Для пола	1,26 - 1,68

Таблица 3.11. Параметры шунгитонаполненных композиционных материалов ($h=15$ мм). Частота 16 кГц; 460 МГц; 1.1 ГГц.

Наполнитель	Электрофизические параметры		
	Диэлектрическая Проницаемость	Электропроводность $\sigma \times 10^{-3}$,	коэффициент экранирования, n разы

		См/м	
Шунгит Кичи-Алайского месторождения	13.7/ 11.2/ 10.2	5,7/26,3/32,2	0,53/29,3/35,2

Из таблицы 3.10 видно, что высокий коэффициент экранирования ЭМИ имеют КМ на основе шунгитового состава (№ 1 и 2 образцы). Показано, что эффективность экранирования ЭМИ зависит от толщины слоя композитного материала. При этом данный коэффициент является функции от частоты, т.е. *с увеличением частоты излучения коэффициенты экранирования ЭМИ возрастают (таблица 3.11) По полученным нашим данным, при $h=const$ с увеличением частоты ЭМП с 16 кГц до 1.1ГГц значения коэффициента экранирования увеличилась от 0,53 до 35,2 раза.*

Т.е, КМ на основе шунгита может обеспечить защиту людей и оборудования от воздействия ЭМП в интервале указанных частот.

Экраны из КМ на основе шунгита удовлетворяют основные гигиенические требования: не выделяют газов и запахов, а также являются пожароустойчивой, надежной и долговечной. Поэтому КМ на основе отечественного шунгита можно рекомендовать к применению в проектировании различных помещений.

Установлено также, что защитная эффективность КМ зависит от гран состава наполнителя. В частности, установлено, что удельная защитная эффективность КМ от ЭМИ, на единицу его объема, различается на несколько порядков в зависимости от однородности порошкообразного наполнителя.

3.6. Фрактальный анализ композиционного материала [76,79-82]

Наиболее характерным морфологическим паттерном взаимодействия шунгита в композитных системах являются фракталы [82]. Образующиеся при этом структуры в композите чувствительны к природе наполнителя

(минерала). При взаимодействии минерала с цементом в водной среде образуются самоорганизованные фрактальные структуры.

Поэтому в данном параграфе основным элементом исследования является *геометрическая структура композиционного материала с позиций фрактальной размерности материала*, но затрагивается также ее связь с другими некоторыми параметрами. Поскольку с развитием теории фракталов[79-82]. появилась возможность описывать всю иерархию структурных состояний системы(твердых тел), что позволило перевести статистическую теорию гетерогенных систем на высокий уровень.

Известно, что в технологии получения КМ используются различные процессы объединения различных дисперсных компонентов (матрица и наполнители).

Предположим, что главными факторами, определяющими свойства композита, являются размер частиц наполнителя (удельная поверхность) и плотность связей частиц матрицы(цемента) и наполнителя. Поскольку, для композиционных систем с низкоразмерными (наноразмерными) наполнителями межфазные явления приобретают особую важность в силу существования большого числа контакта с «особыми» свойствами низкоразмерных частиц. Но, эти два важные положения до настоящего времени не получили должной количественной трактовки. Однако нам поможет два новых направления, развиваемые в последние годы, в физике композитов: (1)развитие идей фрактального анализа[69,70] и (2)исследование свойств композитов на основе (1) го направления[64].

В рамках фрактального анализа определить теоретическую величину относительной доли межфазных контактных областей($\varphi_{мф}$) можно следующим образом[82]:

$$\varphi_{мф}=(d_n - 1) \varphi_n , \quad (3.6)$$

где d_n - фрактальная размерность поверхности частиц наполнителя, φ_n - объемная доля наполнителя. Как известно, фрактальная размерность композиционного материала показывает, что как низкоразмерные частицы

наполнителя заполняет занимаемое им пространство в композите. Однако, нужно отметить, что фрактальная размерность композита не описывает его форму.

Величину d_n можно определить с помощью следующего соотношения [82]:

$$S_y = \frac{6}{\rho_H D_r}, \quad (3.7)$$

где S_y - удельная поверхность наночастиц наполнителя, D_r – их диаметр ρ_i – плотность низкоразмерных частиц наполнителя, определяемая следующим образом:

$$\rho_H = 0,188 D_r^{1/3}. \quad (3.8)$$

Из уравнений (3.6) - (3.8) следует, что величина φ_{mf} определяется только размером(диаметром) частиц наполнителя.

Объемное содержание частиц наполнителя определяется согласно формуле [82]:

$$\varphi_H = \frac{W_H}{\rho_H}, \quad (3.9)$$

где W_H - массовое содержание наполнителя, ρ_H - плотность частиц наполнителя, определяемая согласно уравнению (3), при условии: $\rho_{agr} = \rho_H$ и $D_{agr} = D_r$, где ρ_{agr} , D_{agr} - соответственно плотность и диаметр агрегата частиц наполнителя.

В рамках механики сплошных сред [83] коэффициент Пуассона ν для дисперсно-наполненных композитов выражается формулой:

$$\frac{1}{\nu} = \frac{\varphi_H}{\nu_H} + \frac{1-\varphi_i}{\nu_i}, \quad (3.10)$$

где ν , ν_H и ν_M -коэффициенты Пуассона композита (ν), наполнителя (ν_H) и композитной матрицы (ν_M), соответственно.

Тогда размерность фрактала структуры d_f может быть определена согласно уравнению [82]:

$$d_f = (d-1)(1+\nu), \quad (3.11)$$

где d - топологическая размерность (в нашем случае $d=3$). После постановки значения ν из формулы (3.10) в (3.11) получим:

$$df = (d - 1) \left(1 + \frac{\vartheta_H * \vartheta_M}{\varphi_H + \vartheta_M + \vartheta_H (1 - \varphi_M)} \right) \quad (3.12)$$

здесь, ϑ_M - объемная доля композитной матрицы(цемента). Из формулы (3.12) видно, что фрактальная размерность композиционного материала принимает значение между 2 и 3, но всегда меньше топологической размерности. При этом, чем больше коэффициенты Пуассона наполнителя и матрицы, тем больше фрактальная размерность композиционного материала: фрактальная размерность цементно-баритового композиционного материала, вычисленной по формуле 3.12), показаны в таблице 3.12.

Таблица 3.12 Полученные значения df цементно-баритового композиционного материала

№. п/п	содержание компонентов в композиционном материале в % и коэффициенты Пуассона				Фрактальная размерность
	Цемент	Среднее арифметическое значение коэффициента Пуассона бетона	Барит	Среднее арифметическое значение коэффициента Пуассона барита	
1.	60	0,25	40	0,28	2,267
2.	40		60		2,220
3.	20		80		2,187

Полученные значения df цементно-баритового композиционного материала, представленные в таблице 3.12. качественно согласуется с литературными данными [81,82], приведенные в табл. 3.13. Из полученных данных

наблюдается уменьшение значения df композита с увеличением концентрации барита в композиционном материале.

Таблица 3.13 - Фрактальная размерность поверхностей по измерениям молекулярной адсорбции [81,82]

№, п/п	Образцы поверхностей	Фрактальная размерность
1.	Доломитовая порода	2,91
2.	Кальциевая порода	2,97
3.	Гранитовые породы	2,88
4.	Гранулы активированного угля	2,71
5.	Активированная окись алюминия	2,79
6.	Пыль из угольной шахты	2,52
7.	Газовая сажа	2,25
8.	Почва	2,29
9.	Плавиновый шпат	2,63
10.	Синтетический фаязит	2,02

Выводы:

1. Получена расчетная формула для определения фрактальной размерности композиционного материала.
2. Расчетные значения df композиционного материала качественно совпадает с литературными данными.

3.7. Выводы к третьей главе

1. Для нахождения температурных значений фазовых превращений выполнен термический анализ[11] на дериватографе со скоростью съемки 2/2 град/мин. Для температур 20-1450 °С продолжительность изотермической выдержки составляла 1,30 часа.

2. Предложена технологический режим изготовления модифицированных электромагнитно-защитных композитных материалов, включающая: подготовку исходных ингредиентов; приготовление композиционного вяжущего, приготовление шунгитовой смеси. Изучена действие водных растворов, содержащих ионы SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} (HCO_3^-), на процессы гидротации в цементном камне бетона инициирует его адаптационные возможности, эффективность которых связана в основном с концентрацией и соотношением указанных анионов во внешней среде.

3. Установлено, что гранулометрический состав смеси существенно влияет на защитную эффективность композиционного материала, и показано, что удельная эффективная защита композитного материала от ЭМИ, на единицу объема, различается на несколько порядков в зависимости от однородности порошкообразного наполнителя.

4. Показано, что при заданной толщине КМ с увеличением частоты ЭМП с 16 кГц до 1.1ГГц значения коэффициента экранирования возрастает от 0,53 до 35,2 раза.

ГЛАВА 4. СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ИЗ МЕСТНЫХ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАДИАЦИОННЫХ ИЗЛУЧЕНИЙ

4.1. Радиационное экранирование. Радиационная защита помещений с использованием композитных материалов на основе барита

Известно, что вопросы защиты от радиационных излучений необходимо при проектировании томографических, рентгенографических и

стоматологических кабинетов, имеющийся оборудований с радиационными излучениями [32,46].

Композитные материалы направлены на уменьшения уровня радиации до необходимого, безопасного значения. Для этого требуется, что эти материалы должны обладать плотности высокого значения, так как длина свободного пробега радиоактивных частиц в первую очередь зависит от плотности штукатурного материала.

Разработка и создание специальных радиационно-защитных материалов и изделий из бетона и штукатурок необходима для замены дорогостоящего свинцового материала [74].

В последние годы для изоляции стен домов, томографических, рентгеновских и других кабинетов и помещений начали вместо свинца применять баритовые смеси [84-91]. Плотность этих смесей (растворов) составляет выше 2200 кг/м³. В качестве матрицы при создании композитного материала используют портландцемент, а в качестве наполнителя - барит, железные руды с дисперсностью не более 1,25 мм.

Концентрат барита

По химическому составу барит состоит из сульфата бария - BaSO₄. Плотность барита высокая: 4,1-4,3 г/см³, а твердость по Моосу - 3-3,5, т.е по плотности и твердости барит можно использовать в качестве наполнителя для получения РЗМ.

Существует два класса - А и Б:

-Класс Б используется в нефти и газодобывающей и геологоразведочной и других отраслях промышленности (ГОСТ4682-84) для приготовления утяжлителя или в утяжелителя буровых растворов;

-Класс А, применяется в химической промышленности(ГОСТ4682-84).

Для марок класса А имеются ограничения на состав примесей, а класс Б зависит грансоставом.

Полученный нами баритовый концентрат соответствует ГОСТу 4682-84 и имеют следующие 3 из 6 марок, указанный в ГОСТ 4682-84:

Таблица 4.1 - Баритовый концентрат класс А

№	Баритовый концентрат класс А
1	КБ1
2	КБ2
3	КБ3

Использование барита для создания композиционного материала в качестве наполнителя основано на такие его свойства, как высокая плотность, химическая инертность и способность поглощать гамма лучи (табл.1.3.)

Таблица 4.2 - А. Концентрат барита Марка КБ-1

№, п/п	Наименование показателя	Значения
1.	Соотношение сернокислого бария, %	95
2.	Процентное соотношение (SiO ₂), %	1,5
3.	Массовая концентрация (Fe ₂ O ₃), %	5
4.	Суммарное соотношение (CaO), %	0,5
5.	Влаги	2
6.	рН	6-8
7.	Остатки на сито № 0125 по ГОСТ 6613-86, %	3

Таблица 4.3 - Б. Концентрат барита Марка КБ-2

№, п/п	Наименование показателя	Значения
1.	Соотношение сернокислого бария, %	92
2.	Процентное соотношение (SiO ₂), %	1,5
3.	Массовая концентрация (Fe ₂ O ₃), %	1,0
4.	Суммарное соотношение (CaO), %	1,0

5.	Влаги %	2
6.	pH	6-8
7.	Остатки на сито № 0125 по ГОСТ 6613-86, %	3

Таблица 4.4 - В.Концентрат барита Марка КБ-3

№, п/п	Наименование показателя	Значения
1.	Соотношение сернокислого бария, %	90
2.	Процентное соотношение (SiO ₂), %	2,5
3.	Массовая концентрация (Fe ₂ O ₃), %	1,5
4.	Суммарное соотношение (CaO), %	1,5
5.	Влаги, %	2
6.	pH	6-8
7.	Остатки на сито № 0125 по ГОСТ 6613-86, %	2,5

4.2.Определение химического состава и технология переработки барита Төө-Моюнского месторождения [92]

В Кыргызстане зарегистрировано более 40 объектов барита [57], из них 15 объектов как наиболее перспективных показаны на регистрационной карте. Три объекта расположены в Чуйской области, девять в Нарынской области, *два объекта в Ошской области и один объект в Баткенской области.*

На юге Кыргызстана промышленное значение имеют месторождения «Бел-Өрүк», «Каражыгач» и «Төө-Моюн». На территории, между городами Ноокат и Араван Ошской области, находится массив «Төө-Моюн». В данном массиве «Төө-Моюн» имеется пещера Кыргызстана –«Пропась Ферсмана», глубиной 219 м. и длиной 4580 м. Большая «Баритовая пещера» расположена на южной экспозиции массива «Төө-Моюн». Начинается пещера горизонтальной штольной длиной около 20 м.

Для отбора проб барита нами была организована экспедиция на баритовое месторождение «Төө-Моюн». В зале «Баритовой пещеры» была отобрана проба руды из баритовой жилы, он имел цвет от темно-серого до черного. На отвале были собраны куски барита желтого цвета с массой от 2 до 50-70 гр. Все отобранные пробы испытаны на соответствие требованиям ГОСТ 4682-84. По технологической схеме получения баритового концентрата соответствующего требованиям ГОСТ 4682-84, баритовую руду подвергают промывке водой, затем отделяет тяжелой баритовой фракции от легких посторонних фракций породы[8,9]. Отсортированную руду сначала дробят и затем измельчают чугунными шарами в цилиндрической мельнице. Измельченный барит поступает в цех флотации, где в пульпу баритовой руды добавляют сульфанол, керосин и жидкое стекло, для того чтобы барит приобрел гидрофобные свойства и всплывал на поверхность жидкости при перемешивании в аппарате флотации. Затем полученный баритовый концентрат проходит через ряд промывочных аппаратов для отделения сульфанола, керосина и жидкого стекла от барита, после чего сушится в печах

при температуре 400-450⁰С, снова проходит стадию измельчения, после чего фасуется в тару[55,56].

Другой способ получения баритового концентрата требует обработки баритовой руды серной кислотой, при этом получают баритовый концентрат дополнительных сортов. Химический состав барита зависит от химического состава баритовой руды и технологического процесса его получения.

Технология переработки баритового концентрата для получения барита состоит в следующем: Баритовая руда измельчается мокрым способом в цилиндрических мельницах, с помощью чугунных шаров работающих с классификаторами в закрытом цикле. Верхний слив классификатора с фракцией барита до 0,06 мм. отделяют от твердой фракции. Затем сырье с влажностью до 30 % загружают в емкость, куда подается баритосодержащий раствор с серной кислотой, которая была использована на второй стадии для обработки баритового сырья. Пульпу подвергают интенсивному перемешиванию 10-20 минут, при соотношении Т: Ж = 1: 6. Затем пульпу подвергают фильтрации и в той же емкости обрабатывают серной кислотой, только более концентрированной. Обработку на второй стадии ведут около 1,5 – 2 часа, при интенсивном перемешивании. Раствор перекачивают в емкость для гидролиза, в воду добавляют азотную кислоту, на этой стадии осадок сульфата бария промывают водой до нейтральной реакции с получением пасты «бланфикса». Обработку барита проводят в две стадии при перемешивании. На первой стадии используется серная кислота с пониженной концентрацией и барит конденсируется перед второй стадией растворения в более концентрированной серной кислоте. Так как обработку влажного барита ведут в 90% серной кислоте, что позволяет получить готовый продукт высокой очистки сорта «бланфикс». Совмещая эти два технологического процесса можно получать барит утяжелитель после размола баритовой руды и после обработки барита химическим путем можно получать барит наполнитель.

Состав элементов-примесей в барите определен с помощью спектрофотометра СФ-46 Кадамжайского сурьмяного комбината. Для

отделения сульфитной части от баритовой, проба помещалась в кварцевый тигель с добавлением царской водки. После фильтрования сульфитная часть переходила в раствор, а барит в осадок. Навеска барита сплавлялась с содой (соотношение 1:6) при температуре 900 °С. Сплав охлаждался и выщелачивался дистиллированной водой. Полученные данные представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Результаты спектрального анализа состава барита Төө-Моюнского месторождения (масс%)

№,п/п	Химические элементы, соединения	Процентное содержание	Примечание
1	Железо(Fe)	0.4	
2	Золото (Au)	----	следы
3	Алюминий(Al)	0,02	
4	Медь (Cu)	0.02	
5	Свинец (Pb)	-----	следы
6	Магний (Mg)	0.23	
7	Марганец(Mn)	0.03	
8	BaSO ₄	56.19	
9	CaCO ₃	7.43	
10	SO ₃	9.65	
11	Fe ₂ O ₃	3.66	
12	Цинк	-----	следы

4.3. Создание композиционного материала на основе барита

С целью изготовления образцов баритовых композитов (БК) использовали бариты Төө-Моюнского месторождения[92]. В качестве радиационно защитного наполнителя использовали высокодисперсные порошки барита (рис. 3.1). Для поглощения радиационного излучения композиты наполняли порошками барита[86],(рис.3.2.): 1 кг руды барита с

размером до 8 мм измельчили и просеивали через сито. Частицы с фракцией более 600 мкм (в количестве 240 г) отбрасывали.

Таблица 4.6. - Некоторые физико-химические параметры баритового порошка

№	Наименование	Норма по стандарту
1	Внешний вид	Высокодисперсный порошок барита
2	Потери при тепловой обработке до 100 °С, %	2,3
3	Зольность, %	75
4	Плотность насыпная, г/см ³	8,3
5	рН водного раствора, 20%	4,8-6,7

Для получения наполнителя использовали порошок, с грансоставом (табл.4.3):

Таблица 4.7 - Гранулометрический состав баритового порошка

Средний размер, мкм	Содержание, гр.
Менее 50	10,6
75	19,4
150	24,8
257	25,2
457	20,0

Гранулометрический состав определили с помощью ситового метода [78].- ГОСТ 12536-79. Методы лабораторного определения гранулометрического состава.

Фотография полученного порошка барита приведена на рис.4.1.

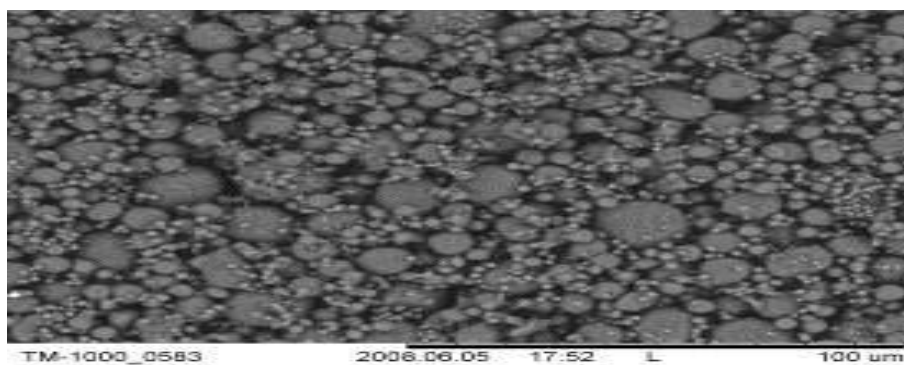


Рис. 4.1. Микроскопическая фотография порошка барита

Для получения КМ с использованием барита нами проведены механическая обработка твердых порошков барита. В результате механической обработки в приконтактных областях порошковых частиц создается поле напряжений. А каналом релаксации поля напряжений может быть химическая реакция, инициируемая различными механизмами.

На микроструктуре КМ после механохимической обработки и горячего прессования при температуре 500-800С получается равномерное распределение частиц барита в композите.

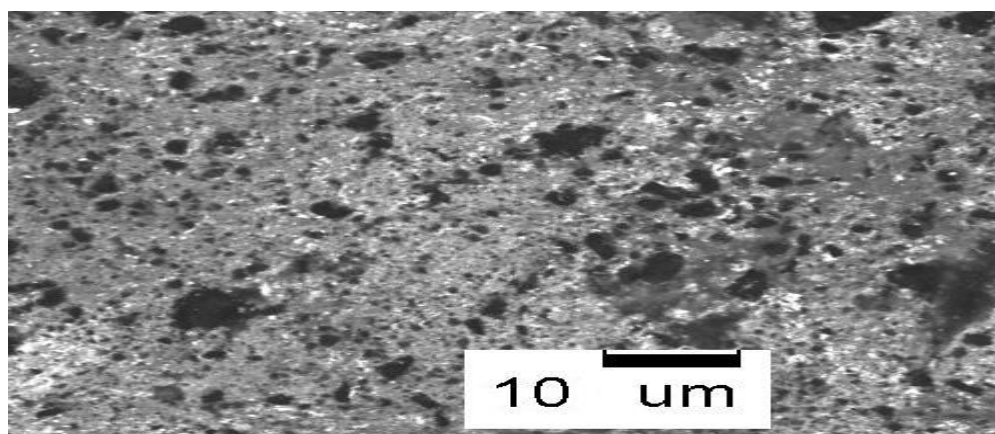
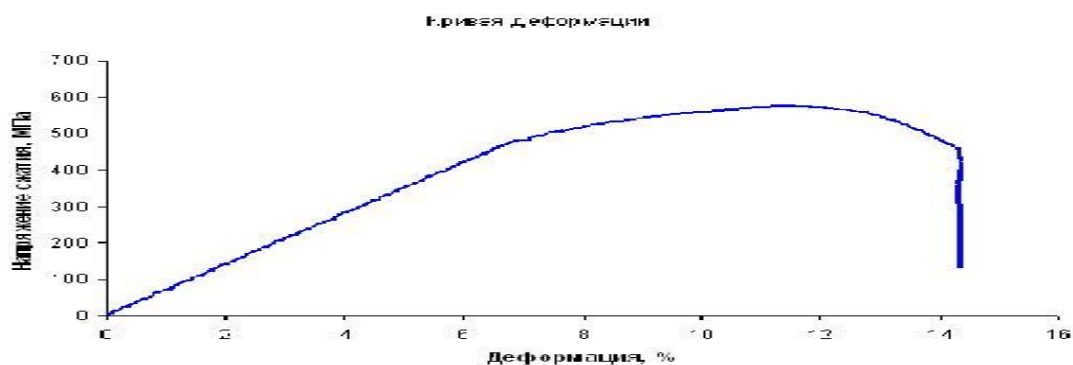


Рис. 4.2. Фотография опытных образцов баритового композита

Измерения твердости баритовых композитов на твердомере показали, что композиты на основе барита показывают высокую твердость и модуль упругости.

Измерения коэффициента трения баритового композита свидетельствуют о том, что коэффициент трения образца уменьшается почти в 2 раза, а пятно износа уменьшается в 5 раз.



р.

Рис. 4.3. Кривая деформации образца баритового композита при испытании на сжатие

При проведении исследования поглощающей способности РЗ композита с наполнителем из баритового порошка получены экспериментальные данные (таблица. 4.3.) зависимости ослабления интенсивности радиационного излучения от толщины КМ.. Анализ данных для частиц баритового(50-600мкм) наполнителя с массовой концентрацией 20,40 и 60 % показали, что экспериментальные результаты ослабления бета и гамма излучения при увеличении толщины баритового композита его радиационно-защитная способность, модифицированного микроскопическими наполнителями барита, возростала, что объясняется ростом числа рассеивающих центров. Максимальное значение коэффициента ослабления бета излучения при толщине защитного слоя композита 2.0см составило примерно 2 раза, а в случае толщины композита 5 см степень ослабления бета излучения составило максимальное значение, т.е.100%. В то же время гамма излучения при толщине композита 2 см поглощается в 1,3 раза, а при толщине композита 5 см радиационные излучения полностью поглощаются .

Полученные экспериментальные данные (табл. 4.4) позволяют сделать вывод, что применение КМ с модифицирующими баритовыми наполнителями для защиты от гамма- и бета излучений намного эффективно защищает от РИ с бетонным аналогом.

Таблица 4.8 - Результаты степени поглощения радиационного излучения в баритовом композите

№	Толщи на баритовой композиции, см	Виды радиационного излучения	Предельно-допустимая норма, мкЗв/ч	Мощность эталонного источника излучения, мкЗв/ч	Мощность излучения после прохождения баритовой композиции, мкЗв/ч
1.	2	Бета излучения	0,3	10,8	5,4
		Гамма излучения	0,2	0,80	0,6
2.	5	Бета излучения	0,3	10,8	0
		Гамма излучения	0,2	0,80	0

4.4. Выводы к четвертой главе

1. Исходя из результатов спектральных анализов, барит находящийся в отвалах горных пород рудника месторождения Төө-Моюн необходимо использовать в качестве наполнителя для получения КМ с целью *защиты от радиационных излучений*, а также в качестве баритового утяжелителя для буровых растворов, после соответствующей технологической переработки.

2. Для разработки баритового месторождения необходимо геолого-минералогические исследования баритового пояса от месторождения «Төө-Моюн» до проявления «Акташ», расположенного вблизи угольного месторождения «Алмалык».

3. Для уточнения запасов, глубины залегания и мощности баритовых жил и для дальнейшего их промышленного использования необходимо геологический анализ существующих 20 месторождений барита на юге КР.

4. На основании результатов измерения коэффициентов ослабления потока гамма радиации установлено, что увеличение коэффициента ослабления радиации 2 и более раза в зависимости от концентрации порошков барита и толщины композиционного материала.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показана возможность использования отечественного минерального соединения – шунгита для создания композиционного материала для экранирования электромагнитных излучений[93]. На основе экспериментальных исследований и численного моделирования показано, что цементное сырье ОсОО Южно-Кыргызского комбината строительных материалов(ЮКСМ) и шунгита Кичи-Алайского месторождения позволяет получить эффективный КМ для экранирования электромагнитных излучений.

2. Изучен химический состав основных компонентов цементного сырья(оксидных материалов), используемые для получения цемента в ЮКСМ, шунгита Кичи-Алайского и барита Төө-Моюнского месторождений. Установлено, что для создания КМ на основе цемента ЮКСМ и шунгита Кичи-Алайского или барита Төө-Моюнского месторождений необходимо учитывать влияния гранулометрического состава порошков цемента и шунгита или барита. Показано, что защитный эффект материалов от радиационных излучений(или ЭМИ) достигается в соотношениях наполнителей - 2:1, т.е. когда отношение диаметра порошков крупной фракции к наиболее мелкой фракции, составляет 2:1. Например, если диаметр частиц барита будет 50 мкм, то эффективное отношение будет колебаться от 10:1 до 30:1. Если в качестве наполнителя использовать баритовый порошок диаметрами 50 микрон, то для получения защитного материала от РИ(ЭМИ), диаметры частиц матрицы(цемента) должны колебаться от 500 до 1500 микрометров. То есть, для получения композитных защитных от РИ(ЭМИ) материалов необходимо наряду с использованием баритового(шунгитового) наполнителя, необходимо оптимизировать величины отношения диаметров крупных частиц и мелких фракций матрицы и баритового(шунгитового) наполнителя.

3. Установлено, что при термической обработке компонентов цементного сырья существуют три спектры, обусловленные эндотермической реакцией, показывающиеся диссоциации карбоната, сульфата, алюмината и кристаллогидрата (кальциевые, магниевые, алюминиевые соединения), а метод дериватографического анализа цементного сырья показывает, существование четырех экзотермических пиков, связанные с образованием нового кристаллического соединения путем перестройки кристаллической решетки или переходом мелких кристаллов в более крупные. Отсюда сделан вывод, температура влияет на степень прочности связи композита. Показано, с увеличением концентрации шунгита и температуры обработки шихты с 200 °С и выше прочность КМ возрастает. Такое поведение связано, с тем, что 200 °С является итогом эндотермического эффекта и при температуре 200 °С происходит разложение наименее прочных органических веществ с выделением летучих компонентов CO₂. Оптимальная концентрация порошков шунгита в КМ составляет 8-10 масс.ч.

4. Экспериментальное и теоретическое опробование шунгита и барита в получении композиционного материала, выявила перспективность применения шунгита Кичи-Алайского месторождения и барита Төө-Моюнского месторождения в технологии получения КМ соответственно для экранирования электромагнитного и радиационного излучений.

5. Разработана технология получения КМ на основе цемента ЮКСМ и шунгита и барита. Установлено, что КМ, полученный с использованием шунгита экранирует ЭМИ на 90-98%, а КМ созданной на основе барита при толщине до 5 мм, полностью защищает от РИ.

6. Разработана технологическая рецептура создания принципиально нового КМ на основе шунгита и барита, позволяющее обеспечит защиту граждан от электромагнитных и радиационных излучений в домах, на рабочих местах, а также защитить стратегически важные объекты.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев Ю. Г. Электромагнитное загрязнение окружающей среды. [Текст] / Григорьев Ю. Г., Степанов В.С., Пальцев Ю. П. – М.:1998,-197с.
2. Калинин Ю.К. Материалы Первой Всероссийской научно-практической конференции 2006 г. "Шунгиты и безопасность жизнедеятельности человека" [Текст] / Калинин Ю.К., (2698 Kb). Материалы конференции даны на сайте: www.shungit.ru .
3. Соколов А. Шунгиты Карелии и пути их комплексного использования [Текст] / Ред .А.Соколов, Ю.К.Калинин.- Петрозаводск: Карелия,1975.- 240 с.
4. Калинин Ю.К. Углеродсодержащие шунгитовые породы и их практическое использование: [Текст] / Калинин Ю.К., Автореф. дис. д-ра техн. наук/НИИГрафит. -М.: 2002.-50 с.
5. Борисов П.А. Карельские шунгиты. [Текст] / Борисов П.А. — Петрозаводск: Госиздат Карельского филиала АН СССР, 1956. - 165 с.
6. Соколов В.А. Шунгиты - новое углеродистое сырье [Текст] / В.А.Соколов, Ю.К.Калинин, Е.Ф.Дюккиев. - Петрозаводск: Карелия, 1984. - 182 с.
7. Филиппов М.М. Ромашкин А.Е. Шунгитовые породы. [Текст] / Филиппов М.М., Ромашкин А.Е. — Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 1996. - 92 с.
8. Глебашев С.Г. Минеральное сырье шунгит (справочник). [Текст] / Глебашев С.Г. -М.: ЗАО Геоинформмарк, 1999. - 16 с.
9. Ковалевский В.В. Структурное состояние шунгитового углерода// [Текст] / Ковалевский В.В., Ж. неорг. химии-1994.-Т. 39, № 1.-С. 31-35.
10. Березкин В.И. К вопросу о генезисе карельских шунгитов в связи с особенностями их структуры//Геохимия.-2001.-Т. 39, № 3.-С. 253-260.
11. Королев, Е.В. Методики и алгоритм синтеза радиационно-защитных материалов нового поколения : учебное пособие [Текст] / Е.В. Королев, А.П. Самошин, В.А.Смирнов, О.В. Королева, А.Н. Гришина. – Пенза: ПГУАС, 2009. – 132 с.
12. Королев, Е.В. Основные принципы создания радиационно-защитных материалов. Определение эффективного химического состава [Текст] / Е.В.

- Королев, А.Н. Гришина // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2009. – №1(11). – С. 261-265.
13. Парфеньева Л.С. Теплопроводность, теплоемкость и термоэдс шунгитового углерода [Текст] / Парфеньева Л.С., Волконская Т.И., Тихонов В.В., Куликова И.Н., Смирнов И.А., Рожкова Н.Н., Зайденберг А.З. У/ФТТ.- 1994.-Т. 36, № 4-С. 1150-1154.
14. Холодкевич С.В. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации [Текст] / Холодкевич С.В., Березкин В.И., Давыдов В.Ю. //ФТТ— 1999.-Т. 41, № 8-С. 1412-1415.
15. Купряков С.В.Забогатинское месторождение шунгитовых пород. [Текст] / Купряков С.В., Михайлов В.П. Новое в геологии Северо-Запада РСФСР/Сборник науч. трудов. - М.: 1988.-С. 79-86.
16. Гусев Н.Г. Защита от гамма-излучения продуктов деления : монография [Текст] / Н.Г. Гусев. – М.: Атомиздат, 1968. – 319 с.
17. Пряхин Е.А. Влияние неионизирующих электромагнитных излучений на животных и человека: монография [Текст] / Е.А. Пряхин, А.В. Аклеев. - Челябинск: Полиграф-Мастер, 2006. - 220 с.
18. Радченко Д.А. Влияние электромагнитных полей на окружающую среду и здоровье человека [Текст] / Радченко Д.А.// Экология и безопасность жизнедеятельности промышленно-транспортных комплексов ELPIT 2007: сб.тр. молодых ученых первого междунар. экол. конгресса (третьей междунар. науч.-техн. конф.) Т.2, Тольятти, 20-23 сент. 2007. - Тольятти: ТГУ, 2007. - С. 209-214.
19. Тихонов М.Н. Электромагнитная безопасность: взгляд в будущее [Текст] / Тихонов М.Н. Экол. экспертиза: обзорн. информация / ВИНТИ. - 2005. - №3. - С.9-24.
20. Зуев В.С. Электромагнитная безопасность в жилых и производственных помещениях [Текст] / В.С. Зуев, В.И. Чарыков, В.Ю. Гецевич // Сто лет сибирской маслодельной кооперации: материалы междунар. науч.-практ.

конф. в 4т, т.4, Курган, 19-20 апр. 2007 г. - Курган: Куртамыш, 2007. - С. 204-208.

21. Пальцев Ю.П. Гигиеническая регламентация электромагнитных полей как мера обеспечения сохранения здоровья работающих [Текст] / Ю.П. Пальцев, Н.Б. Рубцова, Л.В. Походзей, Г.И. Тихонова // Медицина труда и пром. экология. - 2003. - № 5. - С.13-17.

22. Кукушкин В.Д. Аспекты радиационной и электромагнитной безопасности жилых помещений [Текст] / В.Д. Кукушкин, М.Е. Гошин // Актуальные проблемы инженерного обеспечения в АПК: сб. науч. тр. 30 юбил. науч.-практ. конф. Ч.2. - Ярославль: ЯГСХА, 2007. - С. 85-89.

23. Василенко О.И. Радиационная экология: [учеб. пособие] [Текст] / О.И. Василенко. - М.: Медицина, 2004. - 216 с.

24. Закон Кыргызской Республики «О радиационной безопасности», О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения республики, постановления Правительства Кыргызской Республики от 02.12.1999 № 520. «Об утверждении положения о порядке контроля, продукции, вводимой в Кыргызскую Республику», «Нормы радиационной безопасности», с целью обнаружения радиоактивного загрязнения металлоотходов и других товаров народного потребления.

25. Виноградов, Б.Н. Влияние заполнителей на структуру и свойства бетонов. Монография [Текст] / Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1986. – 249 с.

26. Артемьев, В.А. Об ослаблении радиационного излучения ультрадисперсными средами. [Текст] / Артемьев В.А. ГНИИ. Технологии материалов. // Письма в ЖТФ. 1997. Том 23. № 6.

27. Королев, Е.В. Реологические свойства радиационно-защитных строительных растворов на основе высокоглиноземистого цемента [Текст] / Е.В. Королев, Н.А. Очкина, Ю.М. Баженов и др. // Строительные материалы. Приложение «Наука». - 2004. - № 3. - С. 8 - 11.

28. Быканов, С.Н. Специальные цементы на основе соединений системы BaO-A12O3-Fe2O3: дис. канд. техн. наук: 05.17.11 [Текст] / Быканов Сергей Николаевич.-Х., 1999.-204 с.
29. Изучение барийсодержащих минералов и цементов / Study of Ba-bearing calcium sulphoaluminate minerals and cement. Cheng Xin, Chang Jun, Lu Lingchao, Liu Futian, Teng Bing. Cem. and Concr. Res.,2000.30, № 1. - P. 77 -81.
30. Крутиков, Д.М. Анализ гранулометрического состава цемента в режиме реального времени [Текст] / Д.М. Крутиков // Цемент и его применение. - 2009.-№4.-С. 53-56.
31. Пресман А.С. Электромагнитное поле и живая природа [Текст] / А.С. Пресман. - М.: Наука, 1968. - 310 с.
32. Бибергаль, А.В. Защита от рентгеновских и гамма-лучей [Текст] / А.В. Бибергаль, У.Я. Маргулис, Е.И. Воробьев. – М.: Медгиз, 1960. – 274 с.
33. Комаровский, А.Н. Строительные материалы для защиты от излучений ядерных реакторов и ускорителей [Текст] / А.Н. Комаровский. – М.: Атомиздат, 1958. – 116 с.
34. Прошин, А.П. Строительные растворы для защиты от радиации [Текст] / А.П.Прошин, Е.В. Королев, Н.А. Очкина, С.М. Саденко. – Пенза : Изд-во ПГАСА, 2002. –202 с.
35. Маслов О.Н. Экологический риск и электромагнитная безопасность: моногр. [Текст] / О.Н. Маслов. - М.: ИРИАС, 2004. - 330 с.
36. Ландау Л.Д. Теоретическая физика, том 8 «Электродинамика сплошных сред», [Текст] / Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Москва, «Наука», 1982 г.
- 37.Губкин А.Н. Поляризация диэлектриков, Физический энциклопедический словарь, [Текст] / том 4, Москва, «Советская энциклопедия», 1965 г.
- 38.Эме Фридрих Диэлектрические измерения, Москва, «Химия», 1967 г.
39. Брандт А.А. Исследования диэлектриков на сверхвысоких частотах, [Текст] / Москва, государственной издательство физико-математической литературы, 1963 г.

40. Колосова И.И. Электропроводность бинарных композиционных материалов с сильно неоднородными свойствами компонентов [Текст] / Колосова И.И. Бойцов К.А. ФТТ. 1979. Т. 21, вып. 8. С. 2314-2317.
41. Рожкова Н.Н. Роль единичного электрического контакта в электропроводности материалов на основе шунгитовых пород. [Текст] / Рожкова Н.Н., Калинин Ю.К. Проблемы изучения докембрийских образований геофизическими методами. Петрозаводск, 1990, с. 99-105.
42. Круглова, А.Н. Структура и свойства радиационно-защитных эпоксидных композитов на аппретированном наполнителе : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 [Текст] / Круглова Альбина Николаевна. – Пенза, 2011. – 270 с.
43. Воронов, Д.В. Радиационная стойкость защитного конструкционного композита на основе цементного вяжущего и железоксидного наполнителя : дис. ...канд. техн. наук : 01.04.07 [Текст] / Воронов Денис Владимирович. – Белгород, 2009 –142 с.
44. Батурицкий, М.А. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом [Текст] / М.А. Батурицкий, И.Я. Дубровская. – Минск : РИВШ, 2010. – 220 с.
45. Виноградов, Б.Н. Влияние заполнителей на структуру и свойства бетонов: монография [Текст] / Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1986. – 249 с.
46. Дубровский, В. Б. Радиационная стойкость строительных материалов : монография / В. Б. Дубровский. – М.: Стройиздат, 1977. – 240 с.
47. Егер, Т. Бетоны в технике защиты от излучений : монография / Т. Егер. – М.: Атомиздат, 1960. – 84 с.
48. Худяков, В.А. Разработка и исследование свойств модифицированных эпоксидных композитов для защиты от радиации : дис. ... канд. техн. наук : 05.23.05 [Текст] / Худяков Владислав Анатольевич. – Пенза, 1994. – 160 с.
49. Комаровский, А.Н. Строительные материалы для защиты от излучений ядерных реакторов и ускорителей [Текст] / А.Н. Комаровский. – М.: Атомиздат, 1958. – 116 с.

50. Кузнецова, Т.В. Глиноземистый цемент: монография [Текст] / Т.В. Кузнецова, Й. Талабер. – М.: Стройиздат, 1989. – 524 с.
51. Рояк, С.М. Специальные цементы: монография [Текст] / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1993. – 392 с.
52. Джунушалиева Т.Ш. Исследование шунгита Кичи-Алайского месторождения [Текст] / Джунушалиева Т.Ш., Эрбаева Р.С. arch.kyrlibnet.kg/?&npage=download&nadd=5499.
53. Мировые запасы барита [Текст] / www.catalogmineralov.ru/articel/166.htm
54. Петрова В.П. Барит [Текст] / В.П. Петрова, И.С. Делицина. М.: Наука, 1986. - 245 с.
55. Ахманов Г.Г. и др. Бариторудный потенциал России: состояние, проблемы, пути решения [Текст] / Ахманов Г.Г. Промышленные минералы и научно-технический прогресс. М.:ГЕОС, 2007, С. 83—85.
56. Доценко Н.П. баритовая зависимость России. Миф или реальность? [Текст] / Н.П. Доценко, Горный информационно-аналитический бюллетень. - 2005.-№3,-С. 332- 335.
57. Полезные ископаемые Кыргызстана [Текст] / www.nado.znate.ru/.Полезные ископаемые.
58. Герасимов Н.Н. Добыча и переработка баритового сырья [Текст] / Герасимов Н.Н. Горный журнал, 2007. № 3. С. 75—79.
59. Способ извлечения сульфата бария из природного барита. Госкомитет по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР. Бюллетень № 35 «71».
60. Лыгина Т.З. Исследование баритовых руд комплексом физико-химических методов (методические рекомендации) [Текст] / Т.З. Лыгина, Г.Г. Ахманов, В.В. Власов, Н.Г. Васильев, И.П. Егорова [и др.]. – Казань, 2004. - 79 с.
61. Бутт Ю.М. Тимашев В.В. Портландцемент: Минералогический и гранулометрический составы, процессы модифицирования и гидратации. М.: Подольская типография Союзполиграфпрома, 1974. -330с.
62. Турдубаева, Ж.А. Исследование химического состава минерально-сырьевых ресурсов, используемые при производстве цемента в южном

- комбинате строительных материалов [Текст] / Ы.Ташполотов, Э. Садыков, Ж.А. Турдубаева // Известия ОшГУ. -№1. - Ош, 2012.– С. 34 – 39.
63. Турдубаева, Ж.А. Исследование барита Туя-Моюнского месторождения Кыргызстана [Текст] / Ы.Ташполотов, Э. Садыков, Э.М. Ысманов, Ж.А. Турдубаева // Вестник ОшГУ- Ош, 2014. С.154-157.
64. Научно-производственное предприятие «Доза». Дозиметр-радиометр ДКС-96 УИК-04 Руководство по эксплуатации. Утвержден ТЕ1.415313.083 Э-АУ 2007-88 стр. Дозиметр-радиометр относится к группе В2а, к группе №3 по ГОСТ 27451 и У1 по ГОСТ 15150
65. Турдубаева, Ж.А. Исследование летучих веществ при технологической обработки цементного сырья [Текст] / Ы.Ташполотов, Э. Садыков, А. Базиева, Э.М. Ысманов, Ж.А. Турдубаева // Вестник ОшГУ-№4. – Ош, 2013. -С.167-169/
66. Пилюян Г.Д. Введение в теорию термического анализа. [Текст] / Пилюян Г.Д. М.: Наука, 1964.-232с.
67. Ушеров-Маршак А.В. Калориметрия цемента и бетона. [Текст] / Ушеров-Маршак А.В. Избранные труды. Харьков: Факт, 2002. -183с.
68. Турдубаева, Ж.А. Математическое моделирование для расчета оксидных компонентов с целью получения композитных материалов экранирующих электромагнитных излучений [Текст] / Ж.А. Турдубаева // «Наука, Новые технологии и инновации»№1.-Бишкек, 2017.-С.77-80
69. Турдубаева, Ж.А. Применение компьютерного расчета для оптимизации состава оксидных композиционных материалов [Текст] / Ы.Ташполотов, Ж.А. Турдубаева // «Известия вузов Кыргызстана»№6. - Бишкек, 2017.-С.3-5
70. Шмигальский В. Н. Оптимизация состава цементобетонов. - Кишинев: «Штиинца». - 1981.-124 с.
71. Шмигальский В.Н. Применение ЭВМ для корректировки состава бетона при изменении качества его компонентов [Текст] / Шмигальский В.Н. Котова Г.Д. Архитектура и строительство. – Межвузовский сборник КПИ. – Кишинёв: «Штиинца». – 1978. – С. 57-67.

72. Шмигальский В.Н. Методические указания к подготовке исходных данных для расчёта состава бетона на ЭВМ [Текст] / В.Н. Шмигальский. – Симферополь: Филиал ДИСИ, 1987. – 8 с.
73. Турдубаева, Ж.А. Влияние водных ионов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} и Cl^- на гидратацию цемента в бетоне [Текст] / Ы.Ташполотов, Э. Садыков, А. Базиева, Э.М. Ысманов, Ж.А. Турдубаева // «Материалы научно-практической международной конференции» (РФ), 2014, том 29, -С.92-96.
74. Турдубаева, Ж.А. Технология переработки техногенных отходов свинца на основе инновационных технологии [Текст] / Ы.Ташполотов, Э. Садыков, Т.К. Матисаков, Ж.А. Турдубаева // «Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований» (РФ), №5-2. 2016.-С.177-179.
75. Турдубаева, Ж.А. Техничко-экономический анализ получения композиционных материалов на основе барита [Текст] / Ж.А. Турдубаева // Известия ОшГУ-№1.- Ош, 2015.-С.30-35.
76. Турдубаева, Ж.А. Фрактальная размерность композиционной структуры на основе цемента и баритового наполнителя [Текст] / Ж.А. Турдубаева // Вестник ОшГУ-№1.- Ош, 2015.-С.188-192.
77. Зуев В. В., Расчет энергии атомизации минералов в рамках остовно-электронной кристаллохимии [Текст] / Зуев В. В., Обогащение руд. 2013. № 4. С. 6-8.
78. Зуев В. В., Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов (включая магнезиальные цементы) [Текст] / Зуев. В. В., Поцелуева Л. Н., Гончаров Ю. Д. СПб., 2006-212с.
79. Ташполотов Ы., Самоорганизация фрактальных конденсированных систем. [Текст] / Ташполотов Ы., Арапов Б., Бишкек: Илим, 2004. – 132с.
80. Мандельброт Б., Фрактальная геометрия природы [Текст] / Мандельброт Б., М.: Институт компьютерных исследований:2002 С.656
81. Федер Е. Фракталы. [Текст] / Федер Е., Перев.с английского М.:Мир,1991 – С.254

82. Козлов Г.В. Структура и свойства дисперсно-наполненных полимерных композитов: фрактальный анализ. [Текст] / Козлов Г.В., Яновский Ю.Г., Карнет Ю.Н. – М.: Альянстрансатом, 2008. – 363 с.
83. Седов Л.И. Методы подобия и размерности в механике. [Текст] / Седов Л.И. Изд-е 8-е, М.:Наука, 1977.-440с.
84. Патент РФ № 2263983 «Композиция для получения радиационно-защитного материала (варианты)».
85. Патент РФ № 2172989 «Сухая смесь для приготовления неорганического радиационно-защитного композита».
86. Шабанова, Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе [Текст] / Г.Н. Шабанова. Харьков: НТУ «ХПИ», 2006. -280 с.
87. Патент № 2081463 Рентгенозащитный материал / В.И. Павленко, И.И. Кирияк, А.Е. Курцев; патентообладатель В.И. Павленко, И.И. Кирияк; опубл. 10.06.1997.
88. Лосев Ю.П. Патент № 93042129 Композиционный материал для рентгенозащитных экранов [Текст] / Ю.П. Лосев, А.Л. Ганцевич, А.О. Хасеневич; патентообладатель Ю.П. Лосев, А.Л. Ганцевич, А.О. Хасеневич; опубл. 20.10.1996.
89. Прошин А.П. Патент № 2197024 Композиция для защиты от ионизирующих излучений [Текст] / А.П. Прошин, А.А. Володин, Е.В. Королев; патентообладатель Пензенский государственный архитектурно-строительный институт; опубл. 20.01.2003.
90. Прошин А. П. Строительные растворы и бетоны для защиты от радиации: монография [Текст]/ Прошин А. П., Королев В.С. , Демьянова В.С. , Комохов П.Г.- Пенза : Изд-во ПГУАС, 2005. - 289 с.
91. Гришина, А.Н. Структура и свойства радиационно-защитных жидкостекольных композиционных материалов повышенной плотности : дисс. ... канд. техн.наук : 05.23.05 [Текст] / Гришина Анна Николаевна. – Пенза, 2010. – 230 с.

92. Ташполотов Ы. Влияние фракционного состава барита Тоо-Моюнского месторождения на эффективность защиты от радиационного излучения [Текст] // Ташполотов Ы. Турдубаева Ж.А. Бюллетень науки и практики, (РФ), №2 том 4, 2018.- С. 28-33.

93. Санитарные правила “Санитарно-эпидемиологические требования к обеспечению радиационной безопасности.

Благодарности

Я бы хотела выразить искреннюю благодарность своему научному руководителю доктору физико-математических наук, профессору Ташполотову Ысламидину за постановку задачи и идеи, постоянную поддержку и помощь при выполнении настоящей работы, за помощь, терпение, дискуссии и переданный опыт.

Глубоко признательна кандидату технических наук, доценту Садыкову Эркинбаю, заведующей лаборатории “Перспективные технологии и материалы» Института природных ресурсов Южного отделения Академии наук КР, к.т.н. Абдалиеву Урмату Калмаматовичу, старшему научному сотруднику лаборатории, к.т.н. Ысманову Эшкозу Мойдиновичу, за помощь в проведении работ, которые легли в основу диссертации.

Я признательна также заведующему кафедрой «Экспериментальной и теоретической физики» Ошского государственного университета Арапову Байышу Араповичу и всему преподавательскому составу этой кафедры, за обсуждения полученных результатов.

Приложение 1

Листинг программы

```
unit Unit1;
interface
uses
    Windows, Messages, SysUtils, Variants, Classes, Graphics, Controls, Forms,
    Dialogs, StdCtrls;
type
    TForm1 = class(TForm)
        Label1: TLabel;
        Label2: TLabel;
        Label3: TLabel;
        Label4: TLabel;
        Label5: TLabel;
        Label6: TLabel;
        Label8: TLabel;
        Label7: TLabel;
        Label10: TLabel;
        Label11: TLabel;
        Label12: TLabel;
        Label14: TLabel;
        Label15: TLabel;
        Label16: TLabel;
        Label18: TLabel;
        Label19: TLabel;
        Label20: TLabel;
        Edit1: TEdit;
        Edit2: TEdit;
        Edit3: TEdit;
        Edit4: TEdit;
        Edit5: TEdit;
        Edit6: TEdit;
```

```

Memo1: TMemo;
Button1: TButton;
Button2: TButton;
Button3: TButton;
Edit7: TEdit;
Edit9: TEdit;
Edit10: TEdit;
Edit11: TEdit;
Edit13: TEdit;
Edit14: TEdit;
Edit15: TEdit;
Edit17: TEdit;
Edit18: TEdit;
Edit19: TEdit;
Label9: TLabel;
Label13: TLabel;
procedure Button1Click(Sender: TObject);
procedure Button2Click(Sender: TObject);
procedure Button3Click(Sender: TObject);
private
  { Private declarations }
public
  { Public declarations }
end;
var
  Form1: TForm1;
implementation
{$R *.dfm}
procedure TForm1.Button1Click(Sender: TObject);
var

```

```

CaO,AiO,FeO,SiO,C1,C2,C3,A1,A2,A3,S1,S2,S3,F1,F2,F3,KS,n1,m1,k1,n2,m2,k
2,n3,m3,k3,SM,TM,x,y,z:real;
code,dky,dkx:integer;
begin
  val(edit1.Text,CaO,code);
  val(edit2.Text,AiO,code);
  val(edit3.Text,FeO,code);
  val(edit4.Text,SiO,code);
  val(edit5.Text,C1,code);
  val(edit6.Text,C2,code);
  val(edit7.Text,C3,code);
  val(edit9.Text,A1,code);
  val(edit10.Text,A2,code);
  val(edit11.Text,A3,code);
  val(edit13.Text,S1,code);
  val(edit14.Text,S2,code);
  val(edit15.Text,S3,code);
  val(edit17.Text,F1,code);
  val(edit18.Text,F2,code);
  val(edit19.Text,F3,code);
  KS:=(CaO-(1.65*AiO+0.35*FeO))/(2.8*SiO);
  SM:=SiO/(AiO+FeO);
  TM:=AiO/FeO;
  n1:=(2.8*KS*S1+1.65*A1+0.35*F1)-C1;
  m1:=(2.8*KS*S2+1.65*A2+0.35*F2)-C2;
  k1:=C3-(2.8*KS*S3+1.65*A3+0.35*F3);
  n2:=(2.7*(A1+F1))-S1;
  m2:=(2.7*(A2+F2))-S2;
  k2:=S3-(2.7*(A3+F3));
  n3:=TM*F1-A1;

```

```

m3:=TM*F2-A2;
k3:=TM*F3-A3;
x:=(m2*k1-m1*k2)/(n1*m2-n2*m1);
y:=(n1*k2-n2*k1)/(n1*m2-n2*m1);
memo1.Lines.Add(floattostr(x));
memo1.Lines.Add(floattostr(y));
memo1.Lines.Add(floattostr(KS));
memo1.Lines.Add(floattostr(SM));
memo1.Lines.Add(floattostr(TM));
end;

procedure TForm1.Button2Click(Sender: TObject);
begin
edit1.Clear;
edit2.Clear;
edit3.Clear;
edit4.Clear;
edit5.Clear;
edit6.Clear;
edit7.Clear;
edit9.Clear;
edit10.Clear;
edit11.Clear;
edit13.Clear;
edit14.Clear;
edit15.Clear;
edit17.Clear;
edit18.Clear;
edit19.Clear;
edit1.SetFocus;
end;

```

```
procedure TForm1.Button3Click(Sender: TObject);  
begin  
close;  
end;  
end
```

Приложение 2

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ В КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

1. Определение потребности композиционных материалов

Для создания композиционного материала с использованием шунгита или барита на единицу продукции необходимо определить затраты по основным материалам с помощью нижеследующей формулы:

$$S_M = \sum_i H_{Mi} \cdot C_{Mi} \cdot \hat{E}_{\partial-\zeta} - \sum H_{Oi} \cdot C_{Oi},$$

где H_{Mi} - расход i -го материала, кг, т;

C_{Mi} - себестоимость за единицу i -го материала, сом;

$\hat{E}_{\partial-\zeta}$ - коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы (принимается на уровне 1,05 - 1,1);

H_{Oi} - масса вторично используемых отходов, кг, т;

C_{Oi} - себестоимость вторично-используемых отходов, сом.

Транспортные расходы для перевозки материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Потребность в сырьях, материалах на единицу продукции

Наименование материала	Норма расхода, тонна	Себестоимость единицы продукции, сом.	Коэффициент ТЗР	Возвратные отходы		Общие затраты, сом.
				Вес, тонна	Себестоимость единицы отхода, сом.	
1	2	3	4	5	6	7
цемент	0.3	7000	1.05	0,03	700	2184
песок	0.1	1000	1.05	0,01	100	104

баритовый концентрат	0.6	20000	1.05	0,06	2000	12480
Итого						14768

$$S_{M1}=0,3*7000*1,05-0,03*700=2184,$$

$$S_{M2}=0,1*1000*1,05-0,01*100=104,$$

$$S_{M3}=0,6*20000*1,05-0,06*2000=12480.$$

На основании проведенных расчетов определены технические и экономические показатели баритовых композиционных материалов. Полученные данные показывают что, расходы для изготовления композиционных материалов в виде строительной смеси составляет 2184, 104 и 12480 сомов, соответственно для *цементных, песочных и баритовых* компонентов.

Для создания КМ требуются также, топливо, энергия.

Итак, зная сумму материальных затрат (см. табл.1) и годовой объём выпуска, можно определить и общую сумму затрат на годовой выпуск КМ на основе барита и шунгита.

Потребность в материальных ресурсах для годового выпуска КМ представлены в табл.2.

Таблица 2 - Потребности в материальных ресурсах на годовой выпуск КМ

Материальные затраты	Материальные затраты, %	Сумма, тыс. сом	
		На единицу продукции	На годовой выпуск
1	2	3	4
1. Сырье, материалы	70	14,768	73840
2. Вспомогательные материалы	5	6 871	20 612,1
3. Топливо, энергия	25	5725,5	17176,8

Итого материальных затрат	100	12611,27	111628,9
---------------------------	-----	----------	----------

Материальные затраты на единицу продукции КМ составил 12611,27 тыс. сомов, а материальные затраты на годовой выпуск КМ составил 111628,9 тыс. сомов. Опираясь на данные аналогичных предприятий, для ремонта оборудования примем равным 30%, в составе топлива и энергии - 60%. Полученные данные показаны в табл.3.

Таблица 3 - Материальные затраты на производство КМ на основе барита и шунгита

Элементы затрат	На годовой выпуск (при полном освоении)			На единицу продукции		
	Сумма, тыс. сом	В том числе		Сумма, тыс. сом	В том числе	
		условно- постоянные	условно- переменные		условно- постоянные	условно- переменные
1. Сырье, материалы	111628,9	—	111628,9	14,768	—	14,768
2. Вспомогательные материалы,	20 612,1	14428,5	6 183,6	6,87	4,81	2,06
3. Топливо, энергия,	17176,8	6870,7	10306,06	5,72	2,29	3,43
Итого материальных затрат:	149417,8	21299,2	128118,6	27,358	7,1	20,258

Таким образом, материальный объем затрат на годовой выпуск КМ продукции (при полном освоении) составляет 149417,8 тыс. сомов, а на единицу продукции при тех же условиях составил 27,358 тыс. сомов.

1. Пол: $S = 20$ м.кв., толщина стяжки КМ - 20 мм. Требуется 26 мешков х 25 кг напольной экранирующей смеси, по цене 938 сом/меш. (всего 650 кг.);

2. Стены 50 м. кв. толщина штукатурного КМ слоя 15 мм. Требуется 42 мешка х 25 кг экранирующей штукатурки по цене 809 сом/меш. (всего 1050 кг.);

3. При нанесении грунтовки смеси КМ на бетонную (кирпичную) поверхность пола и стен - 30 литров. (0,4 л/м.кв.) перед нанесением экранирующих материалов, по цене 60 сом.

Итого стоимость материалов: 24388+33978+1800 = 60166 сом.

Определение ТЭО по выпуску баритовой штукатурной смеси

ТЭО по проектируемому предприятию нужно рассчитать для периода освоения и полной загрузки производственной мощности.

Эти данные показаны в табл.4.,

Таблица 4 - ТЭО предприятия по выпуску баритовой штукатурной смеси

Показатель	Освоение
1. Объем реализации продукции, тонна	5000
2. Объем реализации продукции в тыс. сом	175000
3. Себестоимость единицы продукции, тыс. сом	27,35
4. Стоимость основных производственных фондов, тыс. сом	125 170
5. Численность работников, чел.	100
В том числе по категориям:	
рабочие	70
вспомогательные рабочие	5
руководители	3
специалисты	11
служащие	8
прочие работники	3

6. Фонд оплаты работников, тыс. сом	11308
7. Амортизационные отчисления, тыс. сом	19 985,8
8. Стоимость сырья, материалов, топлива, энергии, тыс. сом	174 516
9. Прибыль от реализации продукции, тыс. сом	38250
10. Срок окупаемости, год	3,2

Таким образом:

1. Определены технико-экономические показатели *цементных, песочных и баритовых композиционных материалов*. Расчеты показывают что, расходы для изготовления композиционных материалов в виде строительной смеси составляет 2184, 104 и 12480 сомов, соответственно для цементных, песочных и баритовых компонентов.

2. Произведён расчёт технико-экономической эффективности разработанных радиационно-защитных композиционных материалов. Показано, что снижение стоимости 1 м² покрытия при условии уменьшения толщины слоя и увеличения долговечности составляет до 11891,7 сом./м³.

3. Объектами применения разработанного композиционного материала на основе шунгита и барита являются детские и спортивные учреждения, жилые, медицинские и офисные помещения, архивы и другие объекты