

Академик НАН Украины,
д-р техн. наук, проф. А.Ф. Булат
канд. техн. наук В.А. Иванов
(ИГТМ НАН Украины)

РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УРОВНЯ

Наведені результати лабораторних досліджень розроблених радіаційно-захисних (РЗ) модифікаторів нового технічного рівня, які надають феноменально високих РЗ-властивостей матричним матеріалам, що одержані з вторинної сировини у вигляді мінеральних відходів гірничо-збагачувальних і хімічних підприємств України.

RADIATION-PROTECTIVE MATERIALS OF A NEW TECHNICAL LEVEL

There are submitted the research results of developed radiation-protective (RP) modifiers of a new technical level which give the phenomenal high RP-properties to the matrix materials obtained from the second raw materials like mineral waste of mining and chemical enterprises of Ukraine.

Для Украины проблема создания эффективных средств радиационной защиты является чрезвычайно актуальной из-за целого ряда причин, в ряду которых, прежде всего, следует назвать катастрофические последствия Чернобыльской аварии и радиационные загрязнения территорий ряда городов и поселков, где производилась переработка уранового сырья.

Особая актуальность данной проблемы вызвана еще и тем, что вследствие известных политических событий, Украина оказалась отрезанной от сырьевых баз для производства традиционных РЗ-материалов. В этой связи очевидно, что при изготовлении РЗ-изделий в Украине следует в максимальной мере ориентироваться на использование вторичного минерального сырья. На территории Украины в результате многолетней активной деятельности мощных горнодобывающих и перерабатывающих производств образовались колоссальные, исчисляемые многими миллионами тонн, отходы в виде минеральных хвостов, представляющих собой, по сути, техногенные месторождения ценного сырья. В качестве примеров таких месторождений в Украине можно привести, во-первых, фосфогипсовые хвосты Ровенского и Приднепровского химических заводов с суммарным объемом около 25 млн. тонн ценного сырья, которое может быть использовано для производства высококачественного ангидритового вяжущего и сложных окислов редкоземельных элементов (РЗЭ). Во-вторых, силикатные хвосты Верхнеднепровского горно-металлургического комбината, в которых накоплено более 15 млн. тонн ценного сырья для производства силикатной продукции (строительных кирпичей, блоков, штукатурки и др.). Вышеуказанные виды минерального сырья, практически, без ограничений пригодны для изготовления РЗ-изделий для промышленного и дорожного строительства по классу 2 раздела 8 (НРБУ-97).

Диапазон энергий, в который входит подавляющая часть излучений, с кото-

рыми приходится сталкиваться человеку в повседневной жизни, находится в пределах от 10 до 200 КэВ. Основным физическим механизмом поглощения квантов с энергиями этого диапазона является фотоэффект и в силу того, что сечение фотоэффекта определяется в основном взаимодействием излучения с атомными электронами К- и L- оболочек, до последнего времени считалось, что рентгенозащитные свойства того или иного материала однозначно связаны с его элементным составом [5]. При этом экспериментами и теоретическим путём было доказано, что наилучшими рентгенозащитными свойствами обладают элементы таблицы Менделеева с высоким атомным номером. В результате до настоящего времени увеличение защитных свойств конкретных материалов обеспечивается соответствующим увеличением содержания в их матрицах максимального количества "тяжелых элементов". Одновременно с этим стремятся сохранить физические и биологические характеристики изделий на приемлемом уровне, обусловленном конкретными условиями их эксплуатации.

По указанным выше причинам, а также с учетом доступности элементов таблицы Менделеева традиционно для решения задач радиационной защиты преимущественно используют следующие элементы:

1) свинец, атомный номер 82, плотность 11,34 г/см³; применяют как в виде листового металла, так и в виде дисперсного порошка-наполнителя резин, пластмасс, синтетических смол;

2) барий, атомный номер 56, плотность 3,51 г/см³; применяют главным образом в виде минерала барита BaSO₄ в качестве наполнителя РЗ-штукатурок и РЗ-бетонных блоков, а также в качестве наполнителя текстильных материалов для придания им рентгеноконтрастных свойств;

3) висмут, атомный номер 83, плотность 9,8 г/см³; висмут является сравнительно дорогим и дефицитным элементом вследствие чего используется крайне редко в качестве наполнителя некоторых РЗ-материалов.

Свинецсодержащие материалы обладают рядом недостатков: токсичность и небольшой срок службы из-за быстрого старения матричного материала, особенно при высоком содержании наполнителя. Чисто практическим неудобством изделий из этих материалов (чаще всего используемых для фартуков, перчаток, юбок, шапочек и др. при оснащении рентгенкабинетов) является значительный вес и повышенная жесткость. Барит с точки зрения токсичности более предпочтителен, так как он безвреден. Однако и барит и свинец перешли в разряд остро-дефицитных материалов из-за отсутствия отечественных возможностей их промышленной добычи. Очень бедные, нерентабельные для разработки, месторождения барита имеются в Закарпатье и Донбассе, месторождений же свинца в Украине вообще нет. В условиях нынешней экономической ситуации трудно рассчитывать на то, что дефицит этих материалов может быть преодолен в ближайшее время. Наиболее рациональный выход из создавшейся ситуации просматривается в следующем. Во-первых, на базе использования отечественного вторичного сырья необходимо создать и освоить производство высококачественных матричных материалов. Во-вторых, придание РЗ-свойств матричным материалам должно обеспечи-

ваться РЗ-модификаторами, полученными тоже из отечественного вторичного сырья, а их использование должно быть организовано на основе реализации новых физических эффектов, обеспечивающих аномально высокое ослабление интенсивности потока квантов проникающего излучения [2,3].

Из теоретических, экспериментально подтверждённых представлений следует, что коэффициенты ослабления излучения практически не зависят (в первом приближении) от факторов окружающей среды (температуры, давления, не очень сильных электрических и магнитных полей и т.д.), агрегатного состояния вещества и могут рассматриваться как функции атомного номера элемента и энергии падающего излучения.

В 1994 г. было зарегистрировано научное открытие [3], устанавливающее принципиальную возможность создания такой экспериментальной ситуации, в которой коэффициент ослабления рентгеновского излучения веществом зависит от его агрегатного состояния. Указанная ситуация обеспечивается наличием в матрице вещества ультрадисперсных частиц (УДЧ) с размерами $10^{10} - 10^8$ мкм, которые заметно меняют характер ослабления рентгеновского излучения веществом. Наблюдалось, в частности, отклонение значения коэффициента ослабления излучения от классической зависимости Бугера, что определенным образом зависело от размеров УДЧ, их концентрации и типа матрицы, в которой размещены УДЧ. Однако, для обеспечения эффективного проявления этого эффекта необходимо жёстко выдерживать размеры УДЧ, допуская лишь незначительные их отклонения в границах довольно узкого диапазона, которые технологически очень трудно обеспечить.

Кроме того, из-за специфических физических свойств естественные условия практически являются несовместимыми (или трудно совместимыми) с УДЧ при их изготовлении, сохранении и транспортировании, что технически усложняет, удорожает и, как следствие, препятствует широкому усвоению УДЧ в различных областях промышленности.

Технологии получения УДЧ различных материалов предусматривают использование очень сложных процессов, которые предусматривают создание резко отличных от естественных, порой, экстремальных условий (например: выпаривание и конденсация в вакууме и в среде инертного газа; кристаллизация с участием химических реакций в процессах: термического разложения солей органических кислот; осаждение из растворов; электролитическое осаждение; плазмохимический синтез в плазме высокочастотного и сверхвысокочастотного разрядов).

Трудности при сохранении и транспортировании УДЧ в ряде случаев связаны с проблемой пирофорности, которая проявляется из-за высокой химической активности УДЧ. Таким образом, открытие [3], безусловно, представляя значительный интерес с точки зрения физических представлений, весьма проблематично с точки зрения его практического использования из-за высокой себестоимости получения УДЧ и из-за их специфических свойств.

Преодоление этих недостатков стало возможным, благодаря зарегистрированному в 1996 г. отечественному открытию "Явление аномального изме-

нения интенсивности потока квантов проникающего излучения моно- и многоэлементными средами" [2], которое привело к коренным изменениям представлений о возможностях использования для изготовления РЗ-модификаторов полидисперсных сред с размерами частиц от 1 до 1000 мкм, которые, в отличие от ультрадисперсных частиц [3], не требуют особых условий в производстве, хранении и транспортировании. Явление аномального изменения интенсивности потока квантов проникающего излучения моно- и многоэлементными средами объясняется самоорганизацией полидисперсных частиц в систему энергетических взаимосвязанных ансамблей, менять которую можно варьированием дисперсности и гетерогенности частиц с обеспечением их сегрегации путём перемешивания полидисперсных сред.

Известно, что работа выхода фотоэлектронов зависит от размеров полидисперсных частиц, наличия оксидной пленки, а также примесных атомов и адсорбированных на поверхности молекул. Поэтому работа выхода может изменяться от частицы к частице случайным образом, а в результате выравнивания электрохимического потенциала в ансамбле может происходить взаимное зарядение частиц. Величина и знак заряда зависят от топологии системы. Возникшие при этом кулоновские силы являются дальнедействующими и могут инициировать процесс самоорганизации полидисперсной системы в энергетически минимальную, а образовавшиеся неоднородности распределения частиц, собственно, и влияют на процесс ослабления интенсивности пучка рентгеновского излучения.

На основе подходов, которые открывает открытие [2], общая масса сегрегированной полидисперсной смеси из частиц рентгенозащитного наполнителя-модификатора в зависимости от конкретных технических условий при сохранении степени ослабления проникающего излучения может быть снижена по сравнению с массой традиционных рентгенозащитных наполнителей в защитных материалах до 20 раз.

Классическая зависимость Бугера, определяющая ослабление интенсивности узкого потока проникающего излучения при его прохождении сквозь вещество, имеет вид [1]:

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (1)$$

где I – интенсивность излучения, прошедшего через слой вещества толщиной x ; I_0 – интенсивность падающего излучения; μ – линейный коэффициент ослабления; μx – сечение взаимодействия излучения с веществом.

Отсюда коэффициент ослабления излучения K определяется как:

$$K = I_0/I = e^{\mu x} \quad (2)$$

Из выражения (2) следует, что повышать эффективность средств защиты от проникающего излучения можно путём увеличения сечения фотопоглоще-

ния μx . Как видим, сечение фотопоглощения μx входит в показатель степени экспоненты в выражении (2) и его изменение даже на несколько процентов заметно сказывается на коэффициенте ослабления проникающего излучения слоем вещества. При этом сечение фотопоглощения можно увеличить либо за счет увеличения толщины x слоя РЗ-материала, либо путем использования материалов с повышенными значениями линейного коэффициента ослабления μ . Возможности первого пути ограничены увеличением веса средств защиты при увеличении толщины материала. Другой путь является более предпочтительным. Однако мировые тенденции в практическом решении проблем радиационной защиты из-за ряда принятых норм ограничены разработками РЗ-материалов в большей мере на основе свинца, в меньшей мере на основе бария (барита – $BaSO_4$) и совсем в незначительной мере на основе лантаноидов, висмута и некоторых других элементов с большим атомным номером. В развитых странах усовершенствование этих материалов идет главным образом по пути уменьшения недостатков свинца за счет подбора матриц (преимущественно полимерных), которые исключают непосредственный контакт человека с токсичным металлом и обладают устойчивыми характеристиками с точки зрения скорости старения.

Основной задачей при конструировании защиты от проникающего излучения можно считать снижение массы и толщины защиты. Однако создание компактной защиты с уменьшением толщины слоя ведет к возрастанию массы защитного слоя из-за использования известных тяжелых наполнителей. И наоборот, сохранение степени ослабления проникающего излучения при снижении плотности материала влечет за собой необходимость увеличения толщины защиты. В этом заключается основное противоречие при создании эффективной компактной защиты от проникающего излучения, поскольку одновременного снижения толщины и массы рентгенопоглощающего материала практически невозможно достичь для известных, применяемых для защиты, рентгенопоглощающих наполнителей. Это противоречие требует компромиссного подхода к выбору толщины и массы защиты с учетом ее стоимости.

Целью настоящей работы является создание принципиально новых высокоэффективных рентгенозащитных (РЗ) наполнителей-модификаторов (с отработкой их дисперсности и элементного состава) для придания матричным материалам, полученным из отечественного вторичного минерального сырья, аномально высоких (по сравнению с классической зависимостью Бугера [1]) РЗ-свойств. Практический выход направлен на создание РЗ-материалов с невысоким процентным содержанием РЗ-модификатора, обеспечивающего без ухудшения РЗ-свойств снижение толщины и массы РЗ-материала в целом.

В рамках поставленной задачи для обеспечения конкурентоспособности РЗ-изделий очень важно чтобы матричные материалы, полученные из вторичного сырья, были высокого качества и минимальной стоимости. О том, что это вполне возможно, свидетельствуют результаты научно-технологических разработок отечественных и зарубежных специалистов. Так, что касается фосфогипсовых хвостов, то в последние годы в России (НИИСтром им. П.П. Будникова,

МГХТТУ) выполнена разработка высокоэффективной технологии получения ангидритового вяжущего (АВ) из фосфогипса [6]. Технология АВ включает следующие переделы: приготовление сырьевого шлама на основе фосфогипса и специальных добавок, обжиг, дробление и помол. АВ, которое получено из фосфогипса, аналогично естественному гипсоангидритовому вяжущему, но в значительной мере превосходит его по всем основным строительно-техническим характеристикам. А если учесть, что для получения высококачественного АВ будут использованы практически "бесплатные" фосфогипсовые хвосты Ровенского и Приднепровского химических заводов, то при приблизительно одинаковой отпускной цене высококачественного АВ с традиционным гипсоангидритовым вяжущим возможна организация высокорентабельного производства фосфогипсовых изделий. Это, в первую очередь, такие изделия как гипсовая сухая штукатурка, различного рода плиты и панели, штукатурные растворы, стяжки полов и т.д. Рентабельность производства и устойчивость рынка этих изделий может быть существенно повышена путем придания последним РЗ-свойств.

Что же касается силикатных хвостов Вольногорского горнометаллургического комбината, то в последние годы группа украинских специалистов, которая входит в структуру межрегионального научно-технического комплекса "Труд", завершила разработку технологии получения строительных материалов из высокоэффективного вяжущего вещества, в составе которого отсутствует цемент. Технология разработана применительно к использованию в массе вяжущего 95-96% силикатного сырья, роль которого могут выполнить силикатные хвосты Вольногорского горно-металлургического комбината. Технология получения вяжущего предусматривает предварительное дробление песка (силикатного сырья) с получением частиц менее 0,07 мкм с удельной поверхностью от 2700 до 8000 см²/г. Далее в смесителях проводится смешивание дробленого песка с активирующей добавкой в виде щелочного раствора гидроксида кальция (до 3% по весу) и с корректирующей минеральной добавкой (до 1,5% по весу). В заключение вяжущее в количестве 20% по весу смешивают в смесителях с силикатным сырьем. После этого на вибропрессе с обеспечением высокой степени гомогенности и минимального содержания воздуха за 3-4 с. получают спрессованные изделия с высокими показателями усредненной плотности по всему объему смеси. Отформованные изделия помещают в пропарочную камеру, где при температуре 85-125° С изделие достигает 80% максимальной прочности без применения обжига в течение 4-4,5 ч. Замена пресс-форм на вибропрессе позволяет одновременно с обычным кирпичом прессовать различные фасонные облицовочные плиты с высоким качеством наружной поверхности. Путем придания указанным кирпичам и плитам РЗ-свойств можно намного повысить рентабельность их производства и устойчиво занять коммерческую нишу не только на отечественном, но и на зарубежных рынках.

Открытое явление аномального изменения интенсивности потока квантов проникающего излучения моно- и многоэлементными средами [2] из-за не-

достаточной его изученности в настоящее время не находит еще однозначного теоретического объяснения. Поэтому при разработке РЗ-модификаторов нового технического уровня в основу были положены поисковые экспериментальные исследования.

Предварительно на Приднепровском химическом заводе была изучена документация, связанная с анализами фосфогипсовых хвостов на радиоактивность. Согласно карточек анализов фосфогипсовых хвостов α -излучение не превышает $1 \cdot 10^{-10}$ ки/кг, β -излучение не превышает $2,3 \cdot 10^{-9}$ ки/кг, ^{232}Th – не более $1,4 \cdot 10^{-8}$ ки/кг, ^{226}Ra – не более $1,8 \cdot 10^{-9}$ ки/кг. Таким образом, уровень радиоактивного загрязнения фосфогипсовых хвостов находится на уровне фоновых значений и не представляют опасности для производства.

Многочисленные попытки непосредственного модифицирования РЗ-модификаторами фосфогипса не дали положительных результатов с точки зрения получения аномально высоких РЗ-свойств. Причина этого, повидимому, заключается в токопроводящей среде (насыщенной солями воде, используемой при затворении фосфогипса) не способствующей стабилизации энергетических ансамблей из предварительно сегрегированных частиц полидисперсной смеси РЗ-модификатора. Частицы в фосфогипсе коагулируются, вследствие чего энергетические ансамбли разрушаются. Очевидно, в данном случае нужны принципиально новые технологии формирования ансамблей.

Аномалии РЗ-свойств удалось достичь лишь при модифицировании рециклингового фосфогипса полидисперсным вольфрамом (ТУ 48-19-352-83), предварительно нанесенным на промежуточный носитель в виде измельченных штапельных волокон (отходы камвольно-суконного производства). В матрицу в виде сухого гипса было введено 5% по массе указанного промежуточного носителя, на котором были зафиксированы сегрегированные путем интенсивного перемешивания в псевдосжиженном слое в течение 20 минут полидисперсные частицы вольфрама с дисперсностью по ТУ 48-19-352-83. Соотношение массы штапельных волокон к массе вольфрама составляло 1:3. Подготовленную таким образом смесь тщательно перемешивали до получения однородной гипсоволокнистой массы, после чего в нее добавляли воду, снова тщательно перемешивали и с полученной жидкой фазы отливали образцы размером $1 \times 1 \text{ см}^2$ и толщиной 1 см. После высыхания и отверждения образцов их подвергали тестированию (энергия квантов 60 КэВ). Рентгенографический контроль с последующим сравнением со ступенчатым свинцовым ослабителем показал, что полученные образцы обладают такими же защитными свойствами, как и пластина свинца толщиной 0,04 см. Этот уровень защиты свидетельствует об аномально высоком ослаблении рентгеновского излучения, т.к. такой же уровень защиты может быть достигнут при использовании несегрегированных частиц наполнителя лишь при содержании частиц вольфрама по массе – 26,32% (а не 3,75%, как в нашем случае), что поясняют нижеприведенные выкладки. Для рассматриваемого примера (толщина образца из гипса – 1 см, плотность образца $1,32 \text{ г/см}^3$) масса образца составляет 1,32 г. При этом массовая доля вольфрамовых частиц в образце состав-

ляет: $1,32 \times 0,05 \times 0,75 = 0,0495$ г, т.е. 3,75% от общей массы образца. В то же время масса вольфрама, эквивалентная массе свинца толщиной 0,04 см (по результатам рентгенографического контроля) равна $0,04 \times 0,75 \times 19,3 = 0,347$ г, что соответствует 26,32% от массы образца.

Разработанный РЗ-модификатор на основе полидисперсного вольфрама (условное название "Протектор") и испытанный в лабораторных условиях теперь должен быть адаптирован к условиям производства, что, как показывает нижеприведенный анализ, сделать очень непросто.

Аналогичным образом на Вольногорском горнометаллургическом комбинате предварительно была изучена документация, связанная с анализами силикатных хвостов на радиоактивность. Согласно карточек анализов силикатных хвостов α -излучение не превышает $1 \cdot 10^{-10}$ ки/кг, β -излучение не превышает $5 \cdot 10^{-9}$ ки/кг, ^{232}Th – не более $1,6 \cdot 10^{-8}$ ки/кг, ^{226}Ra – не более $1,2 \cdot 10^{-9}$ ки/кг. Таким образом, уровень радиоактивного загрязнения силикатных хвостов находится на уровне фоновых значений и не представляет опасности для использования в производстве.

В качестве РЗ-модификатора нового технического уровня для силикатной массы предложено использовать РЗ-модификатор типа "Конгломерат", включающий:

1) сухой порошок вольфрама (ТУ 48-19-352-83) с частицами следующий полидисперсности: до 3 мкм – 21%, 20 мкм – 19%, 40 мкм – 40%, 70 мкм – 5%, 250 мкм – 15% в количестве 35,6% от общего веса РЗ-модификатора;

2) тиксотропный агент в виде размолотого в шаровой мельнице в течение 4-х часов супертонкого базальтового волокна типа ТК-1 (РСТ Укр 1951-84) в количестве 7,45% от общего веса РЗ-модификатора;

3) силикатную массу, состав которой приведен в табл.1, в количестве 56,95% от общего веса РЗ-модификатора.

Таблица 1 — Состав силикатной массы

Песок (хвосты ВД ГМК)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	MnO	Итого
%	74,98	2,35	2,94	0,35	0,14	0,02	80,5
Известняк	CaO	MgO	SO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	примеси пустой породы	
%	14,7	0,62	0,03	0,22	0,16	3,77	19,5

Проиллюстрируем влияние модифицирования этим модификатором силикатной массы на ее РЗ-свойства результатами следующего сравнительного эксперимента. Для сравнительных испытаний было изготовлено 2 цилиндрических образца диаметром 5 см и высотой 5 см. Образец № 1 был изготовлен из рециклинговой силикатной массы (табл.1), готовой к технологическому потреблению для производства силикатного кирпича. При этом масса образца составила 191,6 г при плотности силикатной массы $\rho=1,93$ г/см³. Образец № 2

из той же силикатной массы (табл.1) был модифицирован РЗ-модификатором типа "Конгломерат". Масса образца № 2 после модифицирования была выдержана равной 191,6 г (т.е. равной массе образца № 1).

Сравнительные испытания проводились при энергии 100 КэВ по схеме прямого облучения широким пучком рентгеновского излучения с регистрацией прошедших через образец квантов на сцинтиляционном детекторе Na-J.

В процессе исследования проводилось сравнение данных, полученных в результате испытаний с данными, полученными на основе общепринятых теоретических зависимостей. Для большинства известных рентгенозащитных материалов в справочниках [8,9] приводится расчетное значение коэффициента ослабления интенсивности рентгеновского излучения в зависимости от толщины просвечиваемого слоя материала.

В результате просвечивания образца № 1 значение коэффициента ослабления интенсивности рентгеновского излучения, определенного по результатам испытаний, составило $K_I = 7,03$, что соответствует теоретической зависимости Бугера по ослаблению интенсивности рентгеновского излучения строительным материалом типа силикатный кирпич. Такому коэффициенту ослабления соответствует эквивалент по свинцу, равный толщине 0,16 см.

В результате просвечивания модифицированного образца № 2 значение коэффициента ослабления, определенного по результатам испытаний, составила $K_2 = 100$, что соответствует эквиваленту по свинцу 0,5 см, т.е. если ввести в образец № 2 массу свинца равную: $m_{Pb} = \pi d^2/4 \cdot h \cdot \rho_{Pb} = \pi 5^2/4 \cdot 0,5 \cdot 11,3 = 110,9$ г

Если же исходить из известной теоретической зависимости (1), то вклад вольфрама массой $m_W = 4,79$ г (табл.2) в ослаблении интенсивности рентгеновского излучения образцом № 2 в виде соответствующего коэффициента ослабления при приведенной толщине слоя вольфрама, равной $X = m_W / (\pi d^2/4 \cdot \rho_W) = 4,79 \cdot (\pi 5^2/4 \cdot 19,3) = 0,0129$ см, где $\rho_W = 19,3$ г/см³ – плотность вольфрама, составляет $K_W = 2,86$. Тогда полная величина коэффициента ослабления интенсивности рентгеновского излучения для образца № 2 (пренебрегая ослаблением интенсивности рентгеновского излучения тиксотропным агентом в виде базальтового волокна массой 1,0 г) согласно существующим теоретическим зависимостям может быть представлена как: $K_2^T = K_C \cdot K_W = 7,03 \cdot 2,86 = 20,11$, что соответствует эквиваленту по свинцу 0,3 см, т.е. если ввести в образец № 2 массу свинца, равную $m_{Pb}^T = \pi d^2/4 \cdot h \cdot \rho_{Pb} = \pi 5^2/4 \cdot 0,3 \cdot 11,3 = 66,5$ г

Из анализа данных, полученных в результате испытаний, и данных, полученных на основе общепринятых теоретических зависимостей, следует: использование РЗ-модификатора типа "Конгломерат" в образце № 2 из рециклинговой силикатной массы по сравнению с контрольным немодифицированным образцом № 1 из той же силикатной массы обеспечило аномально высокое увеличение коэффициента ослабления рентгеновского излучения с $K_{\Sigma}^T = 20,11$ до $K_{\Sigma}^{\text{э}} = 100$, что эквивалентно увеличению защиты по свинцу с 66,5 до 110,9 г.

Прежде чем получить наиболее рациональные параметры РЗ-модификаторов нового технического уровня (типа „Протектор” и „Конгломерат”) по элемент-

ному составу, дисперсии, процентному содержанию и по способу введения в матричный материал были проведены многие сотни поисковых „бесплодных” экспериментов, оставшихся, так сказать, „за кадром” настоящей статьи.

В заключение следует подчеркнуть, что получение стабильных результатов в части обеспечения высоких РЗ-свойств путем непосредственного введения в матричные материалы РЗ-модификаторов нового технического уровня (что более предпочтительно как с точки зрения себестоимости продукции, так и с точки зрения технологичности ее производства) в промышленных условиях крайне проблематично, что обусловлено, на наш взгляд, следующими причинами.

Во-первых, равномерное распределение частиц защитной смеси, самоорганизовавшихся (при сегрегации смеси путем ее перемешивания) в систему энергетически взаимосвязанных ансамблей, по объему или по поверхности матрицы является процессом вероятностным (случайным), не поддающимся строгой технологической регламентации. Вполне понятно, что в процессе равномерного распределения ансамблей частиц по объему или по поверхности матрицы должны быть сохранены приобретенные при сегрегации межансамблевые и внутриансамблевые энергетические связи. Однако при этом из-за действия случайных факторов расстояния между ансамблями и между отдельными частицами внутри ансамблей сильно колеблются. При существующих технологиях формирования ансамблей и введения их в конкретную матрицу эти расстояния практически невозможно надежно контролировать и поддерживать в строго регламентируемых пределах. Поэтому энергетические связи между ансамблями или между отдельными частицами внутри ансамблей могут быть либо ослаблены (при соответствующем увеличении расстояний между ними), либо вообще отсутствовать (при смешивании и взаимной энергетической нейтрализации ансамблей, а также при увеличении расстояний, когда энергетическая связь между ансамблями и между отдельными частицами уже не проявляется себя). Указанные проявления случайных технологических факторов приводят к резким колебаниям параметров энергетических связей и устойчивости системы ансамблей частиц полидисперсного РЗ-модификатора, что, как следствие, вызывает нестабильность защитных свойств РЗ-материалов при их промышленном изготовлении.

Во-вторых, при использовании РЗ-модификаторов в состоянии поставки оперируют очень широким диапазоном размеров частиц полидисперсной смеси, а именно, от 10^{-10} до 10^{-3} м, т.е. в этот диапазон, наряду с частицами с размерами оптимального диапазона, а именно, от 10^{-6} до 10^{-3} м, включены и ультрадисперсные частицы с размерами от 10^{-10} до 10^{-7} м. Как известно, у частиц полидисперсного РЗ-модификатора (в том числе и в виде моноэлементной смеси) есть два вида атомов: атомы, которые находятся внутри частицы, и атомы – на её поверхности. Эти виды атомов отличаются друг от друга количеством соседних атомов, с которыми происходит активное взаимодействие. Поэтому вклады этих атомов в свойства, определяющие прочность вышеуказанных энергетических связей различны. Очевидно, что при уменьшении размера отдельной частицы меняется отношение количества поверхност-

ных атомов к полному числу атомов. Известно, что максимальная энергия, которой обладают электроны в металле при абсолютном нуле температуры представляет собой энергию Ферми. В соответствии с изменением соотношения количества поверхностных атомов и полного числа атомов у частиц различного размера меняется и их энергия Ферми. Непосредственной причиной этого являются условия движения электронов проводимости по всей частице. Условия эти различны на поверхностных атомах по сравнению с условиями на внутренних атомах. Таким образом, энергия Ферми зависит от размера частиц. Наряду с этим, благодаря существованию электростатических сил взаимодействия между частицами полидисперсной смеси, называемыми силами взаимного заряжения, частицы обладают свойством в процессе взаимодействия друг с другом изменять уровень энергии Ферми [11]. Из-за большого разброса размеров частиц (от 10^{-10} до 10^{-3} м) у полидисперсной смеси РЗ-модификатора фермиевские энергии у частиц (особенно у частиц с размерами, соответствующими краям указанного диапазона размеров) сильно отличаются друг от друга. Очевидно, это отличие тем больше, чем больше разница между размерами частиц. Чтобы энергия системы была минимальной, электроны из частиц с большими значениями энергии Ферми должны перейти в частицы с меньшими значениями энергии Ферми. При этом обе частицы заряжаются: частицы с большими значениями Ферми положительно, а частицы с меньшими значениями энергии Ферми – отрицательно. Поскольку частицы заряжены разноименно, между ними появляются силы притяжения. В данном случае наличие ультрадисперсных частиц, имеющих размеры на несколько порядков меньше, чем у крупных частиц, а именно, (10^{-10} - 10^{-7}) м против (10^{-5} - 10^{-3}) м, и наличие у этих частиц соответствующей величины противоположных зарядов приводит (в процессе сегрегации путем перемешивания смеси) к их взаимному притяжению и, как следствие, к частичному замыканию, комкованию и даже к "схлопыванию" ряда энергетических ансамблей. Очевидно, что указанные негативные проявления носят вероятностный (случайный) характер, не поддающийся надежному контролю и технологической регламентации. При этом изготавливаемые РЗ-материалы в большей или меньшей степени теряют свои аномально высокие защитные свойства, вплоть до полной их утраты. Непосредственной причиной такой нестабильности, как это следует из вышеизложенного, являются резкие колебания параметров энергетических связей и устойчивости системы ансамблей полидисперсной смеси частиц РЗ-модификатора. А это, в конечном итоге, приводит к технологической нестабильности получаемых параметров защитных свойств в процессе промышленного изготовления РЗ-материалов.

В-третьих, имеет место недостаток, который обуславливается тем, что в сегрегированном полидисперсном слое РЗ-модификатора при плоскостной ориентации ансамблей непосредственно в матрице или на промежуточном носителе под действием пучка первичного проникающего излучения возникает высокоэнергетичное вторичное излучение. Это явление названо "туннелированием" квантов (фотонов) проникающего излучения [10]. Суть его, как из-

вестно, заключается в том, что под действием первичного пучка проникающего излучения в металлосодержащей полидисперсной смеси РЗ-модификатора из энергетически взаимосвязанных частиц индуцируется поток квантов (фотонов) вторичного излучения, который распространяется по полидисперсному слою, повторяя все его изгибы, и покидает его в торцевой части, имея энергию того же порядка, что и первичное излучение. В таком виде проявление этого эффекта совершенно недопустимо для РЗ-материалов, предназначенных для защиты людей, сооружений и оборудования от воздействия рентгеновского и гамма-излучений.

Исследования показали, что по сравнению с используемыми в настоящее время традиционными РЗ-материалами полученные на основе отечественного открытия [2] путем модифицирования специальными РЗ-модификаторами новые РЗ-материалы обладают следующими преимуществами: нетоксичность; феноменально высокие функциональные свойства; несущественное влияние РЗ-модификаторов на интегральную плотность защитного (матричного) материала;

Для освоения разработанных РЗ-модификаторов нового технического уровня типа "Протектор" и "Конгломерат", придающих феноменальные РЗ-свойства матричным материалам, полученным из силикатных хвостов Вольногорского горно-металлургического комбината и из фосфогипсовых хвостов Ровенского и Приднепровского химических заводов, необходимо провести работы по адаптации лабораторных результатов к условиям промышленного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воробьев В.А., Голованов В.Е., Голованова С.И. Методы радиационной гранулометрии и статистического моделирования. – М.: Энергоатомиздат, 1984.
2. Иванов В.А., Катрашук Г.К., Конюхов С.Н., и др. Явление аномального изменения интенсивности потока квантов проникающего излучения моно- и многоэлементными средами. Научные открытия (научные гипотезы, научные идеи). Справочно-методические материалы. – М. С.-Петербург, 2000. – С. 57-58.
3. Ткаченко В.И., Юпенков В.А., Крикун Ю.А., и др. Явление аномального ослабления рентгеновского излучения ультрадисперсными средами. Научные открытия (научные гипотезы, научные идеи). Справочно-методические материалы. – М. С.-Петербург, 2000. – С. 22.
4. Крисюк Э.М., Константинов Ю.О. Доза облучения населения. – Гигиена и санитария, 1984, № 5. – С. 63-65.
5. Гусев Н.Г., Климанов В.А., Машкович В.П., Суворов А.П. Защита от ионизирующих излучений. – М.: Энергоатомиздат, 1989.
6. Атакузиев Э.Т. Ангидритовые цементы на основе фосфогипса с большим содержанием оксида кремния. ж. "Химическая промышленность", 1998, № 7 (421). – С. 37-39.
7. Деклараційний патент України на винахід №28714 А, МКІ6G21 F 1/02, G21F1/10.Радіаційнозахисний будівельний матеріал / В.А. Иванов, Г.А. Маймур, Ю.Б. Немцов, В.М. Пишнев та ін. / Св. № 97094444; дата подання 02.09.97. Опубл.16.10.2000. Бюл. № 5 – 11.
8. Румянцев С.В. Радиационная дефектоскопия. М. Атомиздат, 1968, – С. 526, табл. 20.
9. Неразрушающие испытания (справочник) под ред. Р.Мак-Мастера. М.-Л., Энергия, 1965. – 504 с.
10. Ткаченко В.І., Пилипенко М.І., Крикун Ю.А., Иванов В.А. Эффект „тунелювання” фотонів рентгенівського випромінення в полідисперсному шарі. – Український радіологічний журнал. – 1998, №1. – С. 10-14.
11. Григорьева Л. К., Лидоренко Н. С., Нагаев Э. Л., Чижик С. П. Размерная зависимость фермиевской энергии и силы взаимодействия между высокодисперсными частицами. ЖЭТФ, т.91, №3(9). – С. 1050 (1986).