

А. В. Ермоленко¹, к. т. н. А. А. Шевелев¹, М. А. Викулова¹, Д. С. Ковалева¹,
к. т. н. К. Б. Костин¹, Е. А. Яковлев¹, д. т. н. И. Н. Бурмистров^{1,2} (✉),

¹ ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет
имени Ю. А. Гагарина», г. Саратов, Россия

² Национальный исследовательский технологический университет
«МИСиС», Москва, Россия

УДК 661.882'027.017:620.186

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СВИНЦА, ОСЛАБЛЯЮЩИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЕ

Проведен синтез функциональной керамики на основе титанатов свинца и исследованы ее радиопротекторные характеристики. Выполнен сравнительный анализ фазового состава титанатов свинца, синтезированных при различном соотношении сырьевых компонентов, и выбрано оптимальное соотношение исходных реагентов, обеспечивающее приемлемый фазовый состав получаемых титанатов тяжелых металлов. Исследовано поглощение синтезированным титанатом свинца гамма-излучения, и проведен сравнительный анализ разработанного продукта с традиционными защитными матрицами. Показано, что титанат свинца по своим защитным характеристикам уступает только чистому свинцу и баритовому бетону.

Ключевые слова: титанат свинца, функциональная керамика, гамма-излучение, радиационно-защитные материалы, синтез в расплаве солей.

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы, ослабляющие гамма-излучение, находят широкий спектр применения в авиации и космонавтике, при строительстве АЭС (устройстве инженерных барьеров с радиационно-защитными свойствами в качестве экранирующих материалов технологического оборудования при проведении технического обслуживания); для повышения защитных свойств убежищ от ионизирующего излучения; в противорадиационных укрытиях; на обогатительных заводах; в медицинских учреждениях для защиты медицинского персонала и пациентов при проведении лучевой терапии и в рентгеновских кабинетах; в строительстве могильников и спецхранилищ (испытательных лабораторий), удерживающих и ограничивающих перемещение радионуклидов из мест их локализации [1–7].

Применение таких традиционных материалов, как металлический свинец, не всегда возможно. Во многих областях предпочтительно использование керамических или полимерных композитов.

Для придания керамическим материалам способности ослаблять гамма-излучение в их состав вводят атомы тяжелых металлов с атомной массой более 50 а. е. Перспективным материалом данной группы являются титанаты тяжелых металлов, которые наряду с заметно меньшей плотностью имеют в своем

составе еще один металл (титан), а также позволяют существенно улучшить механические свойства керамических или полимерных композитов [8–13].

Изучение способов синтеза титанатов свинца, описанных в патентной литературе, показало, что данные способы характеризуются сложностью исполнения и не всегда позволяют получить чистый титанат свинца [14–16]. При этом наиболее приемлемым способом синтеза титанатов свинца является взаимодействие в расплаве солей нитрата свинца и оксигидроксида титана при 700 °С [16]. Перспективный метод получения титанатов свинца, основанный на обмене ионов калия в титанатах калия на свинец, описан в работе [17] как способ удаления тяжелых металлов из растворов солей. Однако титанаты, синтезированные указанными методами, не были исследованы как радиозащитные материалы, в связи с этим целью данной работы является оптимизация параметров синтеза титанатов свинца и исследование их поглощающей способности по отношению к гамма-излучению.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза и объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали нитрат свинца (ГОСТ 4236) и диоксид титана (ГОСТ 9808).

Синтез титаната свинца осуществляли следующим образом: реагенты смешивали на ножевой дробилке (15 мин, 1500 об/мин) и спекали в течение 1 ч при 550 °С, полученный спек охлаждали и повторно измельчали при тех же параметрах, что и исходное сырье. В табл. 1 представ-



И. Н. Бурмистров
E-mail: glas100@yandex.ru

Таблица 1. Соотношение исходных веществ при синтезе титанатов свинца

Исходные вещества	Состав		
	1	2	3
TiO ₂ , мас. %	20	18	14
Pb(NO ₃) ₂ , мас. %	80	88	86
Мольное соотношение Pb(NO ₃) ₂ / TiO ₂	1:1	1:1,1	1:1,5
Выход продукта по массе, %	99,3	99,5	99,7

лено массовое и мольное соотношение исходных реагентов при синтезе.

Методы исследования

Исследование фазового состава проводили на дифрактометре ARLX'TRA с применением Cu K_α-излучения (λCu K_α = 0,15412 нм) в диапазоне углов 2θ 5–60 град. Для получения справочных данных использовали библиотеку международной электронной базы дифракционных стандартов (выпускается компанией ICDD — International Center for Diffraction Data) — базы данных PDF-2 (Powder Diffraction File-2) в программе Crystallographic Search-Match Version 3.1.0.2. В.

Микроскопию образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе «AspexEXplorer» при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Ослабление гамма-излучения измеряли на поверочной дозиметрической установке воспроизведения мощности амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения УПГД-2М-Д, изготовленной НПП «Доза», РФ (рис. 1, поз. 1). Установка УПГД-2М-Д обеспечивает коллимированный пучок гамма-излучения от источника Cs-137. Для измерения мощности дозы использовали рентгенметр ДП-5В (рис. 1, поз. 3), изготовленный НПП «Доза», в диапазоне измерений от 0,05 до 200 Р/ч, (рис. 1, поз. 2). Образец для измерений помещали в блок детектирования (кювету). Детектирование количества импульсов выполнял счетчик УС-6 (рис. 1, поз. 4) производства НПП «Доза» (время выдержки от 1 до 9999 с, максимальная скорость счета 9999 имп/с).

Измерения проводили сериями по 20 показаний с интервалом 10 с: образец помещен в кювету из органического стекла, источник — Cs-137 с энергией гамма-излучения 0,662 МэВ.

Полученные данные обрабатывали путем определения линейного коэффициента ослабления, толщины половинного ослабления и массового коэффициента ослабления, которыми характеризуется гамма-излучение определенной энергии.

Связь, существующую между коэффициентом ослабления μ и толщиной половинного ослабления D, легко найти, воспользовавшись основным соотношением (закон ослабления гамма-излучения в веществе):

$$I = I_0 e^{-\mu x},$$

где I₀ — интенсивность пучка начальная, эрг/(см²·с); I — интенсивность пучка после прохож-

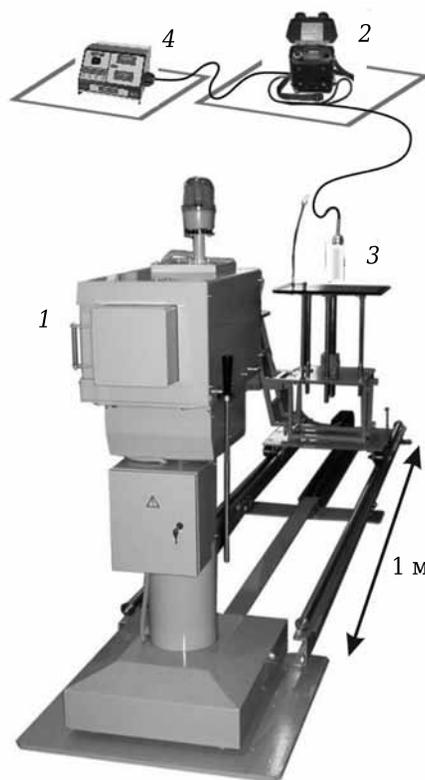


Рис. 1. Поверочная дозиметрическая установка: 1 — контейнер-коллиматор (в составе УПГД); 2 — измеритель мощности дозы (рентгенметр) ДП-5В; 3 — блок детектирования (на переднем плане кювета с титанатом свинца); 4 — пересчетный прибор УС-6

дения излучением защитного слоя, эрг/(см²·с); μ — линейный коэффициент ослабления, см⁻¹; x — толщина защитного слоя, см.

Преобразовав формулу, выходим на важную зависимость:

$$\mu = \frac{0,693}{D},$$

где D — толщина половинного ослабления, см.

Массовый коэффициент ослабления, см²/г,

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho},$$

где ρ — плотность вещества, г/см³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа титанатов свинца, синтезированных при соотношении компонентов, приведенном в табл. 1, представлены на рис. 2.

При повышении мольной концентрации нитрата свинца более чем 1 : 1 увеличивается количество примесей, таких как оксид и диоксид свинца, свинцовый сурик. Наличие большого количества этих примесей может привести к ухудшению свойств получаемых композиционных материалов, поэтому оптимальным мольным соотношением исходных реагентов является 1 : 1.

Структура состава 1 (см. табл. 1) после синтеза представлена на рис. 3. Как видно из полученных данных, частицы титаната находятся в форме агрегатов размером 5–10 мкм (рис. 3, а). Размер индивидуальных частиц составляет 30–80 нм (рис. 3, б).

Согласно справочным данным истинная плотность титаната свинца 7,52 г/см³, различных видов бетона 1,8–2,7 г/см³, спецбетона (баритового) 2,8–3,5 г/см³, железа 7,8 г/см³, свинца 11,34 г/см³ [18]. Ввиду зависимости защитных свойств материала при излучении от плотности вещества справедливо ожидать значения ослабляющих свойств титаната свинца, близкие к этому показателю железа и баритового бетона.

Результаты исследования характеристик титаната свинца по ослаблению гамма-излучения представлены в табл. 2 в сравнении с показателями традиционных материалов [18].

Представленные данные показывают, что титанат свинца по своим защитным характеристикам уступает только свинцу и баритовому бетону. При этом плотность титаната свинца существенно меньше, что определяет перспективность применения данного вещества в качестве наполнителя для полимерных композитов в виде эффективной защиты от воздействия гамма-излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований был выбран рациональный состав исходных компонентов при синтезе титаната свинца в расплаве солей и показано, что оптимальным является эквимольное соотношение исходных реагентов. При этом удалось получить материал с высоким выходом основного продукта и небольшим содержанием побочных продуктов.

Исследована структура синтезированного титаната свинца. Установлено, что при реализации выбранных условий синтеза размер индивидуальных частиц титаната свинца составляет 30–80 нм, из них образуются агрегаты размером 5–10 мкм.

Измерение поглощения гамма-излучения порошком синтезированного титаната свинца показало, что коэффициент ослабления титаната свинца составляет 0,31 см⁻¹. Следовательно, он

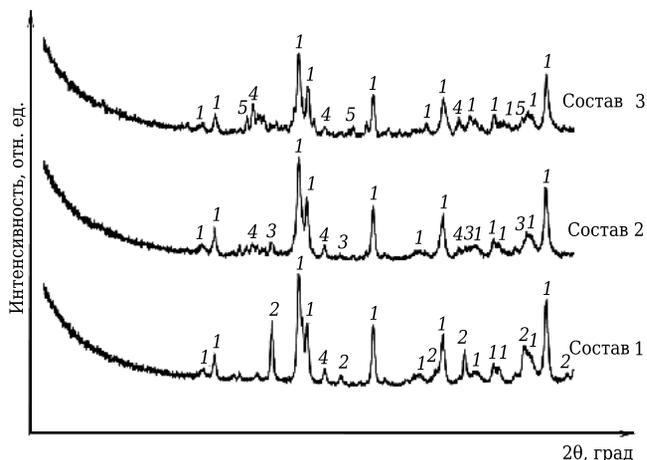


Рис. 2. Результаты рентгенофазового анализа синтезированных титанатов свинца: 1 — PbTiO₃; 2 — Pb_{0,952}Ti_{0,048}O_{1,048}; 3 — PbO; 4 — Pb₃O₄; 5 — PbO₂

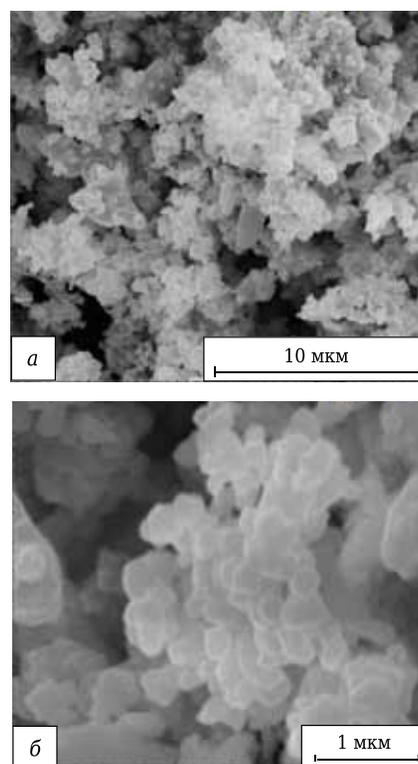


Рис. 3. Морфология титанатов свинца, синтезированных на основе состава 1 (см. табл. 1), видны частицы в форме агрегатов размером 5–10 мкм (а) и индивидуальные частицы размером 30–80 нм (б)

Таблица 2. Определяющие характеристики исследуемых веществ, влияющие на ослабление гамма-излучения при энергии 0,662 МэВ

Характеристика	Свинец	Железо	Бетон	Баритовый бетон	Титанат свинца
Плотность, г/см ³	11,3	7,8	2,3	3,5	1,5
Коэффициент ослабления, см ⁻¹	1,18	0,57	0,056	0,7	0,31
Толщина половинного ослабления (широкий пучок), см	0,59	1,22	12,4	0,99	2,23
Массовый коэффициент ослабления, см ² /г	0,10	0,07	0,02	0,26	0,21
Отношение условных пластин образцов к свинцовой	1	1,4	4,3	0,5	0,5

заметно уступает по своим защитным характеристикам традиционным материалам. Однако с учетом его плотности и возможности использования в качестве конструкционной керамики или наполнителя для полимерных композитов можно предположить большие перспективы применения разработанного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта № 02.P25.31.0123 и государственного задания, проект № 1242, а также в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСЦ» (проект № КЗ-2016-031).

Библиографический список

- Odano, N.** Development of high-performance gel-type radiation shielding material using polymer resin / *N. Odano, A. Konnai, M. Asami* // Progress in Nuclear Science and Technology. — 2014. — Vol. 4 — P. 639–642.
- Harish, V.** Lead oxides filled is phthalic resin polymer composites for gamma radiation shielding applications / *V. Harish, N. Nagaiyah, H. G. Harish Kumar* // Indian Journal of Pure & Applied Physics. — 2012. — Vol. 50. — P. 847–850.
- Пат. 2545350 РФ, МПК С 08 К 3/22, А 41 D 19/015.** Защищающий от радиации эластомерный материал, многослойная перчатка для защиты от ионизирующего излучения и их применение / Ларминь Ж.-Ф. и др. ; заявители и патентообладатели АРЕВА НС и ПЬЕРКАН. — № 2012107700/05 ; заявл. 29.07.10 ; опубл. 27.03.15.
- Korkut, T.** X-Ray, Gamma, and neutron radiation tests on epoxy-ferrochromium slag composites by experiments and Monte Carlo simulations / *T. Korkut, O. Gencel, E. Kam, W. Brostow* // Int. J. Polymer Anal. Charact. — 2013. — Vol. 18. — P. 224–231.
- Kaloshkin, S. D.** Radiation-protective polymer-matrix nanostructured composites / *S. D. Kaloshkin, V. V. Tcherdyntsev, M. V. Gorshenkov* [et al.] // J. Alloys and Compounds. — 2012. — Vol. 536. — P. S522–S526.
- Nambiar, S.** Polymer-composite materials for radiation protection / *S. Nambiar, J. T. W. Yeow* // ACS Appl. Mater. Interfaces. — 2012. — Vol. 4 (11). — P. 5717–5726.
- Лунькова, А. А.** Исследование структурных свойств высокоэффективных радиационно-защитных материалов / *А. А. Лунькова, С. Д. Калошкин, М. В. Горшенков, В. В. Чердынцев* // Наука и образование [Электронный ресурс]. — 2012. — № 10. Режим доступа: <http://technomag.edu.ru/doc/479228.html>.
- Gorokhovskii, A. V.** Influence of compaction conditions on the structure and mechanical properties of potassium hexatitanate based ceramics / *A. V. Gorokhovskii, T. Sanchez-Monjaras, J. I. Escalante-Garcia* [et al.] // Technical Physics Lett. — 2010. — Vol. 36, № 1. — P. 37–39.
- Gorokhovskiy, A. V.** Synthesis and characterization of high-strength ceramic composites in the system of potassium titanate – metallurgical slag / *A. V. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia, E. Sanchez-Valdes* [et al.] // Ceramics International. — 2015. — Vol. 41. — P. 13294–13303.
- Escalante-Garcia, J. I.** Reactividad y propiedades mecánicas de escoria de alto hornoadivada poralcalis / *J. I. Escalante-Garcia, J. Mendez-Nonell, A. V. Gorokhovskiy* [et al.] // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio. — 2002. — Vol. 41, № 5. — P. 451–458.
- Gorokhovskiy, A. V.** Composite materials based on wastes of glass processing / *A. V. Gorokhovskiy, J. I. Escalante-Garcia, G. Yu. Gashnikova* [et al.] // Waste Management. — 2005. — Vol. 25, № 7. — P. 733–736.
- Бурмистров, И. Н.** Анализ влияния условий получения наноструктурных полититанатов калия на их морфологические характеристики / *И. Н. Бурмистров, Д. В. Кузнецов, А. Г. Юдин* [и др.] // Новые огнеупоры. — 2011. — № 11. — С. 28–32.
- Burmistrov, I. N.** Analysis of the effect of preparation conditions for potassium polytitanates on their morphological properties / *I. N. Burmistrov, D. V. Kuznetsov, A. G. Yudin* [et al.] // Refractories and Industrial Ceramics. — 2012. — Vol. 52, № 6. — P. 393–397.
- Burmistrov, I. N.** Mechanical properties of surface-modified potassium polytitanate small additives / epoxy composite materials / *I. N. Burmistrov, N. V. Shatrova, A. S. Mostovoy* [et al.] // Polymer Engineering and Science. — 2014. — Vol. 54, № 12. — P. 2866–2871.
- Пат. 2446105 РФ, МПК С 01 G 23/00, С 01 D 13/00, С 04 В 35/648, С 04 В 35/47.** Способ получения титанатов щелочноземельных металлов или свинца / Кузнецов М. В. и др. ; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Московский гос. университет им. Н. П. Огарева». — № 2010140916/05 ; заявл. 06.10.10 ; опубл. 27.03.12, Бюл. № 9.
- Пат. 2323882 РФ, МПК С 01 G 23/00, С 01 F 11/00, С 01 G 21/00.** Способ получения титаната двухвалентного металла / Иваненко В. И. и др. ; заявители и патентообладатели Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева и Кольский научный центр РАН. — № 2006117960/15 ; заявл. 24.05.06 ; опубл. 10.05.08, Бюл. № 13.
- Пат. 2273603 РФ, МПК С 01 G 23/00, С 01 G 25/00.** Способ получения порошков титаната или цирконата двухвалентного металла и твердого раствора на его основе / О. Г. Громов и др. ; заявители и патентообладатели Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева и Кольский научный центр РАН. — № 2004123276/15 ; заявл. 28.07.04 ; опубл. 10.04.06, Бюл. № 10.
- Aguilar-Gonzalez, M.** Removal of lead and nickel from aqueous solutions by SiO₂-doped potassium titanate / *M. Aguilar-Gonzalez, A. V. Gorokhovskiy, A. Aguilar-Elguezabal* [et al.] // Materials Science and Engineering: B. — 2010. — Vol. 174, № 1–3. — P. 105–113.
- Физические величины : справочник / под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова.** — М. : Энергоатомиздат, 1991. — 1250 с. ■

Получено 14.08.16

© А. В. Ермоленко, А. А. Шевелёв, М. А. Викулова, Д. С. Ковалёва, К. Б. Костин, Е. А. Яковлев, И. Н. Бурмистров, 2016 г.