Разработка нейтронно-защитных полимерных композитов на основе тонкомолотого гидрида титана

В. И. Павленко, Г. Г. Бондаренко, Н. И. Черкашина

Рассмотрена возможность создания новых полимерных композиционных материалов на основе полистирола и гидрида титана. Определен гранулометрический состав тонкомолотого гидрида титана в зависимости от времени помола в планетарной мельнице. Представлена зависимость физико-механических характеристик полученных композитов от содержания тонкомолотого гидрида титана. На основании данных по модулю упругости композитов установлен оптимальный состав материала: 43 масс. % гидрида титана и 57 масс. % ударопрочного полистирола. Исследована микроструктура поверхности полученного композита, — поверхность композита не содержит глубоких трещин и расслоений в результате связи между компонентами композита — матрицей и наполнителем. Проведен расчет зависимости линейного коэффициента ослабления нейтронного излучения от энергии излучения на композите оптимального состава. Установлено, что разработанный композит оптимального состава 43 масс. % гидрида титана и 57 масс. % полистирола имеет высокие показатели линейного коэффициента ослабления потока нейтронов в широком диапазоне энергии от 0,1 до 5 МэВ.

Ключевые слова: гидрид титана, гранулометрия, модуль упругости, микроструктура поверхности, нейтронное излучение.

Введение

Одним из основных требований, предъявляемых к материалам биологической защиты, предназначенных для защиты от источников ионизирующего излучения на АЭС, является высокие радиационнозащитные свойства как по отношению к нейтронному облучению, так и по отношению к γ-излучению[1]. Для защиты от нейтронного излучения материал должен иметь определенный химический состав содержать ядра легких элементов, в отдельных случаях содержать бор. Кроме того, к материалам, применяемым на АЭС в качестве защиты, предъявляется целый ряд требований, позволяющих длительное время эксплуатировать конструкции, таких как конструкционная прочность материала, высокая радиационная и термическая стойкость материала, химическая инертность материала, особенно по отношению к теплоносителю и конструкционным материалам реакторной установки, вибро- и ударостойкость, водо- и газонепроницаемость — все эти свойства позволяют создать наиболее простую конструкцию защиты и эксплуатировать ее в благоприятных для материала условиях. Также не малым фактором при выборе защиты от нейтронного излучения служат простота монтажа и демонтажа защиты, невысокая стоимость и общедоступность элементов из которых состоит радиационно-защитный материал.

Многие из этих требований трудновыполнимы, а иногда и несовместимы друг с другом, так как в природе нет материалов, одновременно удовлетворяющих всем требованиям, поэтому актуальным является направление по созданию композиционных материалов, обладающих комплексом полезных свойств, получаемых от каждого компонента.

Использование гидрида титана позволит использовать преимущества механических характеристик титана, как металла — прочность, стабильность и обрабатываемость, и уникальную замедляющую способность водорода [2].

Не смотря на то, что чистый полистирол обладает более высокими защитными свойствами по отношению к быстрым нейтронам, его практически не применяют в защите на АЭС из-за невысокой рабочей температуры. Использование комбинации

полистирол – гидрид титана позволит создать новый радиационно-защитный композит, обладающий высокими прочностными характеристиками, а также увеличить рабочую температуру эксплуатации материала.

Цель данной работы — исследование возможности создания нейтронно-защитного полимерного композита на основе полистирольной матрицы и гидрида титана.

Методика эксперимента

В качестве матрицы для синтеза композита использовали ударопрочный полистирол марки УПС-803Э по ГОСТ 28250-89. В качестве наполнителя применяли гидрид титана в виде тонкомолотого порошка. Помол гидрида титана осуществляли в планетарной мельнице сухим способом. Достижение необходимой дисперсности порошка гидрида титана определяли на лазерном анализаторе размеров частиц ANALYSETTE 22 NanoTecplus в ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Синтез композитов осуществляли методом твердофазного компактирования, для этого проводили смешение материалов матрицы и тонкомолотого наполнителя с дальнейшим нагревом до температуры размягчения матрицы (полистирола) и прессование при удельном давлении 6,5 т/см². Количество наполнителя в композите варьировали от 30 до 90 масс. %.

Полученные образцы композита после компактирования представляли собой таблетки цилиндрической формы диаметром 20 мм и толщиной от 5 до 8 мм

Плотность полученных композитов определяли методом гидростатического взвешивания. В основе этого метода лежит закон Архимеда: сначала определяется масса образца на воздухе, затем в жидкости с известной плотностью (например, дистиллированной воде). После взвешивания образцов на воздухе и в жидкости плотность определяли по формуле:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \cdot (\rho_1 - \rho_2) + \rho_2, \tag{1}$$

где m_1 — масса тела на воздухе; m_2 — масса тела в воде; ρ_1 = 0,998 г/см³ — плотность воды при 20 °C; ρ_2 = 0,0012 г/см³ — плотность воздуха.

Физико-механические характеристики полученных композитов оценивали по модулю упругости. Модуль упругости для композита каждого состава рассчитывали по формуле [3]:

$$E = \frac{\gamma \cdot V^2}{\Phi} \cdot 10^3,\tag{2}$$

где γ — объемный вес, г/см³; V — числовое значение скорости ультразвука; ϕ — коэффициент, зависящий от материала, для исследуемых композитов равный 1.

Скорость звука при прохождении через композит определяли на ультразвуковом приборе с визуализацией (дефектоскоп) ПУЛЬСАР-1.2/2.2.

Анализ микроструктуры поверхности полученных полимерных композитов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU в Центре высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова.

Нейтронно-защитные свойства разработанного композита оценивали по линейному коэффициенту ослабления нейтронного излучения методом математического моделирования [4] в зависимости от энергии нейтронов от 0,1 до 5 МэВ.

Результаты и обсуждение

Результаты определения гранулометрического состава полученного тонкомолотого порошка гидрида титана представлены в табл. 1.

Таблица 1 Результаты гранулометрии тонкомолотого порошка гидрида титана

Время	Удельная	Средний	Диапазон размеров	
помола,	поверхность,	диаметр	полученных	
МИН	см ² /г	частицы, мкм	частиц, мкм	
2,5	14323	10,7	1 - 60	
10	26104	7,1	0,1-50	
15	33695	6,6	0.05 - 50	
20	35521	6,2	0.05 - 50	

Из табл. 1 следует, что оптимальное время помола гидрида титана в планетарной мельнице составляет 15 мин. При большем времени помола (20 мин) удельная поверхность увеличивается всего лишь на 5% с 33695 до 35521 см 2 /г, средний диаметр частиц уменьшается на 6% с 6,6 до 6,2 мкм, а диапазон размеров полученных частиц не изменяется. В табл. 2 представлены данные по плотности разработанных композитов в зависимости от содержания гидрида титана.

Таблица 2 Зависимость плотности полученных композитов от содержания гидрида титана

	Содержание гидрида титана, масс. %				
	0	30	50	70	90
Плотность, $\Gamma/\text{см}^3$	0,997	1,329	1,627	1,844	2,991

Наименьшей плотностью обладает композит, из чистого полистирола без наполнителя. С введением



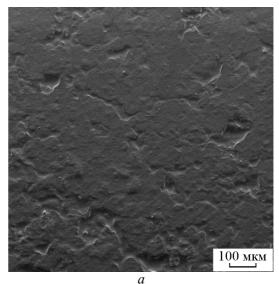
Рис. 1. Зависимости модуля упругости: 1 — по диаметру, 2 — по толщине, полученных композитов от содержания гидрида титана.

наполнителя значительно повышается плотность композита и при содержании 90 масс. % наполнителя она почти в 3 раза больше плотности полистирола. Для выбора оптимального состава композита были измерены физико-механические характеристики композитов с различным содержанием наполнителя. В качестве оценочных характеристик использовали модуль упругости по диаметру и по толщине образцов композитов. На рис. 1 показаны зависимости модуля упругости композитов от содержания гидрида титана.

При увеличении содержания гидрида титана в композите модуль упругости по диаметру растет, а модуль упругости композитов по толщине значительно уменьшается (рис. 1). Поэтому в качестве оптимального состава был выбран композит: 43 масс. % гидрида титана и 57 масс. % полистирола, так как при данном соотношении матрицы-наполнителя происходит пересечение кривых модулей упругости по диаметру и по толщине композитов (рис. 1).

Известно, что физико-механические характеристики полимерных композитов зависят от степени совершенства связи на поверхности раздела между компонентами композита [5]. Непрерывность всех поверхностей раздела и равномерность их прочности являются важными факторами, позволяющими поверхностям раздела выполнять свою основную задачу обеспечения структурной целостности композита.

При создании полимерных композитов необходимо достичь совершенной связи между компонентами композита — матрицей и наполнителем [6]. Но эта совершенная связь не должна приводить к образованию химических соединений на поверхностях раздела, диффузии компонентов композита и



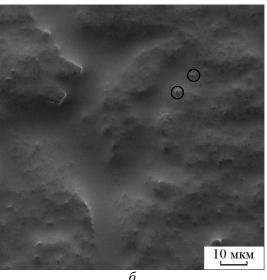


Рис. 2. Микроструктура поверхности полимерного композита на основе полистирола и тонкомолотого гидрида титана оптимального состава при разном увеличении. На рис. 26 выделены частицы гидрида титана

их взаимному растворению. В связи с этим была изучена микроструктура поверхности композита для оценки связи между полистиролом и гидридом титана. На рис. 2 представлена микрофотография поверхности композита оптимального состава при разном увеличении.

Анализ микроструктуры поверхности полученного композита показывает отсутствие глубоких трещин и расслоений. Однако на рис. 26 можно заметить частицы гидрида титана, которые полностью обволакивают полистирол. Расположение частиц гидрида титана неравномерное, случайное. Анализ

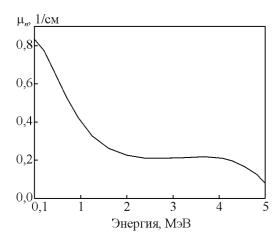


Рис. 3. Линейный коэффициент ослабления потока нейтронов в исследуемом композите оптимального состава.

полученных микрофотографий поверхностей свидетельствует о достигнутом результате — связи между компонентами композита — матрицей и наполнителем, при этом необходимо отметить, что добавление гидрида титана в полистирол не привело к разрушению исходного образца или к появлению существенных дефектов в структуре полистирола.

Содержание водорода в композите оптимального состава ~ 6 % (на основании данных элементного химического состава используемых материалов), содержащегося в структуре полистирола и гидрида титана позволяет предположить, что полученный композит будет обладать высокой стойкостью к нейтронному излучению.

Был проведен расчет в программе MathCad по формулам и методикам описанным в [4] зависимости линейного коэффициента ослабления нейтронного излучения от энергии излучения на композите оптимального состава. На рис. 3 приведен расчетный график.

Анализ данных рис. 3 показал, что разработанный композит состава 43 масс. % гидрида титана и 57 масс. % полистирола имеет высокие показатели линейного коэффициента ослабления потока нейтронов (μ_n) в широком диапазоне энергии от 0,1 до 5 МэВ. При энергии нейтронов 1 МэВ μ_n равен ~0,39 см-1, а при повышении энергии нейтронов до 4 МэВ, он уменьшается на 85 % и составляет ~0,21 см⁻¹.

Выводы

Разработаны составы и технология синтеза полимерных композиционных материалов на основе полистирола и гидрида титана. Установлено, оптимальное время помола гидрида титана в планетарной мельнице составляет 15 мин.

Проведена оценка плотности и физико-механических характеристик исследуемых композитов с различным содержанием наполнителя от 30 до 90 масс. %. Установлен оптимальный состав композита: 43 масс. % гидрида титана и 57 масс. % полистирола, так как при данном соотношении матрицынаполнителя композит обладает наилучшими физикомеханическими характеристиками, оцениваемыми по модулю упругости.

Анализ полученных микрофотографий поверхностей свидетельствует о достигнутом результате — связи между компонентами композита — матрицей и наполнителем. Добавление гидрида титана в полистирол не привело к разрушению исходного образца или к появлению существенных дефектов в структуре полистирола.

Установлено, что разработанный композит оптимального состава 43 масс. % гидрида титана и 57 масс. % полистирола имеет высокие показатели линейного коэффициента ослабления потока нейтронов в широком диапазоне энергии от 0,1 до 5 МэВ.

Благодаря высоким показателям линейного коэффициента ослабления потока нейтронов разработанных композитов, они могут расширить номенклатуру радиационно-защитных материалов и найти применение в материалах биологической защиты АЭС.

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки в сфере научной деятельности № 11.2034.2014/К.

Литература

- 1. Лепешинский И.Ю., Кутепов В.А., ПогодаевВ.П. Радиационная, химическая и биологическая защита. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2008, 207 с.
- 2. Куприева О.В. Термодинамические расчеты термической диссоциации гидрида титана. Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова, 2014, № 5, с. 161 163.
- Исакович М.А. Общая акустика. М.: Наука, 1973, 496 с.
- Павленко В.И., Едаменко О.Д., Черкашина Н.И., Куприева О.В., Носков А.В. Изучение коэффициентов ослабления фотонного и нейтронного пучков при прохождении через гидрид титана. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2015, № 6, с. 21 – 25.
- 5. Мухаметов Р.Р., Меркулова Ю.И., Долгова Е.В., Шимкин А.А. Новые макрогетероциклические полимеры для композиционных материалов с высокой температурой эксплуатации. Перспективные материалы, 2015, № 2, с. 11 18.

6. Адаменко Н.А., Казуров А.В., Рыжова С.М., Сергеев И.В. Особенности структурообразования в полиимид-фторопластовых композиционных материалах при ударно-волновой обработке. Перспективные материалы, 2015, № 1, с. 73 – 81.

References

- 1. Lepeshinskij I.Ju., Kutepov V.A., Pogodaev V.P. *Radiacionnaja, himicheskaja i biologicheskaja zashhita* [Radiation, chemical and biological protection]. 2008, Omsk, OmGTU Publ., 207 p.
- Kuprieva O.V. Termodinamicheskie raschety termicheskoj dissociacii gidrida titana [Thermodynamic calculations thermal dissociation of the titanium hydride]. Vestnik V.G. Shuhov BGTU — Bulletin of V.G. Shukhov Belgorod State Technological University, 2014, no. 5, pp. 161 – 163.
- Isakovich M.A. Obtshaya akustika [General acoustics]. Moscow, Nauka Publ., 1973, 496 p.
- 4. Pavlenko V.I., Edamenko O.D., Cherkashina N.I., Kuprieva O.V., Noskov A.V. Izuchenie kojefficientov

- oslablenija fotonnogo i nejtronnogo puchkov pri prohozhdenii cherez gidrid titana [Study of attenuation coefficients of the photon and neutron beams by passing through titanium hydride]. *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2015, no. 6, pp. 21 25.
- Muhametov R.R., Merkulova Ju.I., Dolgova E.V., Shimkin A.A. Novye makrogeterociklicheskie polimery dlja kompozicionnyh materialov s vysokoj temperaturoj jekspluatacii [Macroheterocyclic new polymers for composite materials with high operating temperatures]. Perspektivnye materialy — Advanced materials (in Rus), 2015, no. 2, pp. 11 – 18.
- Adamenko N.A., Kazurov A.V., Ryzhova S.M., Sergeev I.V.
 Osobennosti strukturoobrazovanija v poliimid-ftoroplastovyh kompozicionnyh materialah pri udarnovolnovoj obrabotke [Features of structure in the polyimidefluoropolymer composite materials under shock-wave
 treatment]. Perspektivnye materialy Advanced materials
 (in Rus), 2015, no. 1, pp. 73 81.

Статья поступила в редакцию 18.01.2016 г.

Павленко Вячеслав Иванович — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, Костюкова ул., 46), доктор технических наук, профессор, директор Института Строительного материаловедения и техносферной безопасности, специалист в области радиационного и космического материаловедения. Е-таil: kafnx@intbel.ru;

Бондаренко Геннадий Германович — Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики" (101000, г. Москва, Мясницкая ул., 20), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией, специалист в области радиационной физики твердого тела, космического материаловедения. E-mail: bondarenko_gg@rambler.ru.

Черкашина Наталья Игоревна — Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова (308012, г. Белгород, Костюкова ул., 46), кандидат технических наук, специалист в области космического материаловедения. E-mail: natalipv13@mail.ru.

Development of neutron-protective polymer composites based mill ground titanium hydride

V. I. Pavlenko, G. G. Bondarenko, N. I. Cherkashina

In this paper we consider the possibility for creating of a new polymer composite materials based on polystyrene and titanium hydride. It has been considered a granulometry of fine particle size titanium hydride in dependence from the time of grinding in a planetary mill. The dependence of physical and mechanical properties of composites from the content of fine titanium hydride has been presented. Based on the data on modulus of elasticity of composites it has been established the optimum material structure. The optimum material composition contained 43 wt. % of titanium hydride and 57 wt. % of high impact polystyrene. In the paper it has been presented the surface microstructure of the resulting composite. It has been shown that the composite surface was both fairly smooth and homogeneous as a result of communication between the components of the composite, such as matrix and filler. The good properties of the composite with respect to neutron radiation in a wide neutron energy range from 0.1 to 5 MeV were established.

Keywords: titanium hydride, particle size, modulus of elasticity, surface microstructure, neutron radiation

Pavlenko Vyacheslav — V.G. Shukhov Belgorod State Technological University (Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.), DrSci (Eng), professor, director of the Institute of building materials and technosphere security, specialist in the field of radiation and space materials. E-mail: kafnx@intbel.ru.

Bondarenko Gennady — National Research University Higher School of Economics, (Moscow), DrSci (phys-math), professor, head of laboratory Radiation solid-state physics. Specialist in radiation solid-state physics and space materials science. E-mail: bondarenko gg@rambler.ru.

Cherkashina Natalia — Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov (Russia, 308012, Belgorod, Kostyukov str., 46.), PhD, specialist in the field of space materials. E-mail: natalipv13@mail.ru.