

ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО ТРАНСПОРТНОГО КОНТЕЙНЕРА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ И ЖЕЛЕЗОРУДНОГО СЫРЬЯ КМА

belpavlenko@mail.ru

Павленко В.И., д-р техн. наук, проф.,
Ястребинский Р.Н., канд. физ.-мат. наук, доц.,
Матюхин П.В., канд. техн. наук, доц.,
Ястребинская А.В., канд. техн. наук, доц.,
Куприева О.В., науч. сотр.
*Белгородский государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова*

Аннотация. Исследованы физико-механические и эксплуатационные свойства полимерных композитов на основе высоконаполненной полиалканимидной матрицы. Установлено образование химических и структурных связей полимерной матрицы с наполнителем, что вызывает резкое увеличение жесткости композита и увеличивает его стойкость к тепловому старению. Исследовано влияние режимов закалки и старения металлобетона на основе железоксидной матрицы на его физико-механические и эксплуатационные характеристики. Использование модифицированных наполнителей в составе композиционного материала приводит к повышению степени наполнения алюминиевого сплава оксидами железа, их равномерному распределению в металлической матрице, к снижению дефектности структуры композиционного материала, что приводит к повышению физико-механических характеристик композиционного материала.

Ключевые слова: транспортные контейнеры, органосиликанат гадолия, полиалканимидная матрица, металлобетонная оболочка, железорудные концентраты КМА, термоциклирование.

Разработана технология получения высокоэффективных композиционных материалов для радиационной защиты в транспортных упаковочных контейнерах (ТУК) для отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), учитывающих весь спектр ионизирующего излучения [1-2].

Основными элементами гамма защитной оболочки контейнера, выполняющими теплоотводящую и радиационно-защитную функции, являются: металлокомпозит на основе алюминиевой матрицы,

наполненной модифицированным гематитом (теплоотведение и защита от гамма-излучения); бетон на основе портландцемента, наполненный магнетитом и модифицированным гидридом титана (защита от гамма излучения, быстрых и надтепловых нейтронов); термостойкий полимерный композит на основе полиалканимидной матрицы, наполненной органосиликанатом гадолия (защита от тепловых нейтронов). Наружную и внутреннюю оболочки контейнера составляют, соответственно, низкоуглеродистая и нержавеющая сталь (обязательные элементы конструкции ТУК, утвержденные МАГАТЭ).

В данной статье представлены результаты исследований физико-технических и эксплуатационных свойств полимерной и металлобетонной оболочек многослойного транспортного контейнера.

Получение металлобетона основано на введении в металлическую алюминиевую матрицу модифицированного гематитового концентрата КМА, с последующим компактированием композита в расплаве [3-4].

Синтез наполненного полимера проводили смешением порошкообразного полиалканимида (ПАИ) и наполнителя полиметилсиланата гадолия (ПМСГ) в смесителе, их механоактивацией в струйной мельнице, последующим смешением композиции с пластифицирующей добавкой - стеариновой кислотой $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ в количестве 0,05 % масс при 363К в течение 10 мин и дальнейшей переработкой методом горячего прессования.

Технология формирования предполагает разогрев материала в форме до температуры 423 К с последующим формованием. При данной температуре повышается пластичность порошкообразной полиалканимидной матрицы, и одновременно начинаются интенсивные полимеризационные процессы металлоолигомерного наполнителя.

Прочность при растяжении наполненного полиалканимида при введении наполнителя уменьшается по экспоненциальному закону (рисунок 1).

Наполнение полимера ПМСГ вызывает резкое снижение его деформируемости, особенно при небольших массовых долях наполнителя (рисунок 2). Так, при 30 %-ном наполнении ПЭСВ относительное удлинение при разрыве ϵ_r уменьшается в 2,1 раз, а при дальнейшем увеличении степени наполнения снижение относительного удлинения при разрыве замедляется. Данный факт вызван повышением жесткости полимера.

Введение в полиалканимид металлоолигомерного наполнителя повышает стойкость полимерной композиции к процессам термоокислительной деструкции. Так по данным ДТА (рисунок 3)

введение 50 и 70 (%мас.) ПМСГ смещает температуру начала экзотермического процесса окисления полиалканимида в высокотемпературную область от 683 К (исходный ПАИ) соответственно до 712 и 735 К. Максимум экзотермического эффекта термодеструкции полиалканимида также смещается в высокотемпературную область: от 773 К до 805 К (50 %) и 831 К (70 % мас. ПМСГ).

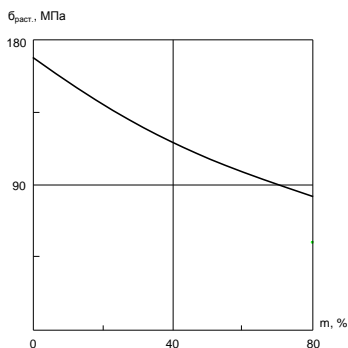


Рисунок 1 – Зависимость прочности при растяжении композита от содержания в нем ПМСГ

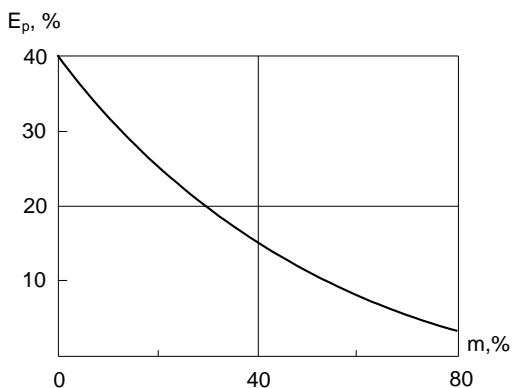


Рисунок 2 – Зависимость относительного удлинения композитов от содержания в ней наполнителей ПМСГ

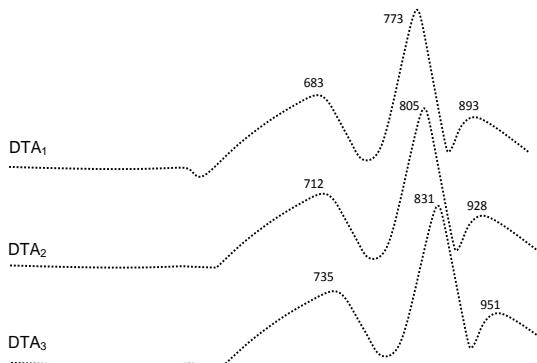


Рисунок 3 – Термограммы механоактивированных полиалканамидных композиций: 1 - без наполнителя; 2 – 50 % ПМСГ; 3 – 70 % ПМСГ

ПАИ также оказывает существенное влияние на термордеструкцию ПМСГ. Так в наполненной полимерной композиции температурный интервал окислительной деструкции олигомерного наполнителя, соответствующий экзотермическому эффекту в температурной области 893 К уширяется в высокотемпературную область на 20-25 ° (рисунок 3).

Повышение стойкости образцов полимерных композитов (ПК) к тепловому старению, по-видимому, объясняется образованием более стабильной надмолекулярной структуры, поскольку добавки олигомерных веществ оказывают легирующее действие на полимеры. С другой стороны, положительное влияние на термостабильность исследованных композитов несомненно указывает на образование химических и структурных связей полимера с наполнителем, которые зарождаются в процессе механоактивации композиционной смеси компонентов.

Контроль качества высоконаполненных ПК производили ультразвуковым (УЗ) импульсным методом и по скорости (V) прохождения продольных УЗ-волн в материале определяли его модуль (E) продольной упругости по формуле 1:

$$V = (E/\rho)^{1/2} \quad (1)$$

где : ρ - плотность материала.

Результаты акустических испытаний представлены на рисунке 4.

Таким образом, УЗ-методом было установлена оптимальная степень наполнения ПК равная 80% масс.

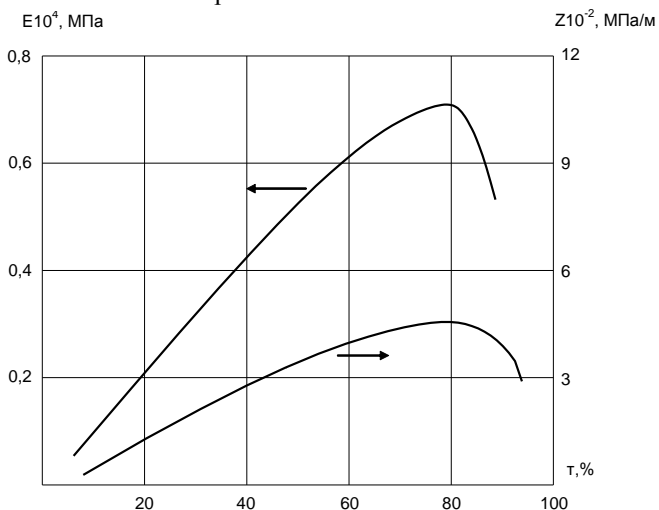


Рисунок 4 – Изменение модуля продольной упругости (E) и удельного акустического сопротивления (Z) полимерного композита от содержания ПМСГ

Результаты физико-механических испытаний ПАИ с содержанием ПМСГ 80 % масс представлены в таблице 1.

Известно, что долговременная прочность аморфных полимерных материалов зависит от вида их напряженного состояния. Выполнены испытания по влиянию растяжения и изгиба (образцы в виде плоской пластины) на долговечность композиций на основе ПАИ наполненного ПМСГ (80%).

Вид напряженного состояния определяет кратковременную прочность ($\delta_{кр}$) и долговечность полимерного композита. За $\delta_{кр}$ ПК принимали прочность, соответствующую времени (τ) воздействия нагрузки $lgt = 0$.

Кривые долговечности ПК в изотермических условиях представлены на рисунке 5 и имеют вид изотерм. Максимальное значение прочности ПК наблюдается при изгибе, а минимальное - при растяжении. В интервале $0 < lgt < 6$ функция $lgt = f(\delta)$ линейна.

Таблица 1 – Основные физико-механические характеристики композиционных материалов на основе полиалканимидной матрицы с 80% мас. наполнением ПМСГ

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	4560
Прочность на сжатие, МПа	120
Прочность на изгиб, МПа	140
Прочность на растяжение, МПа	90
Модуль упругости, МПа	$7 \cdot 10^3$
Ударная вязкость, кДж/м ²	15
Термостойкость, °С	от -100 до + 400 °С
Температура плавления, °С	+ 500 °С
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,535
Относительное удлинение при разрыве	5%

б, МПа

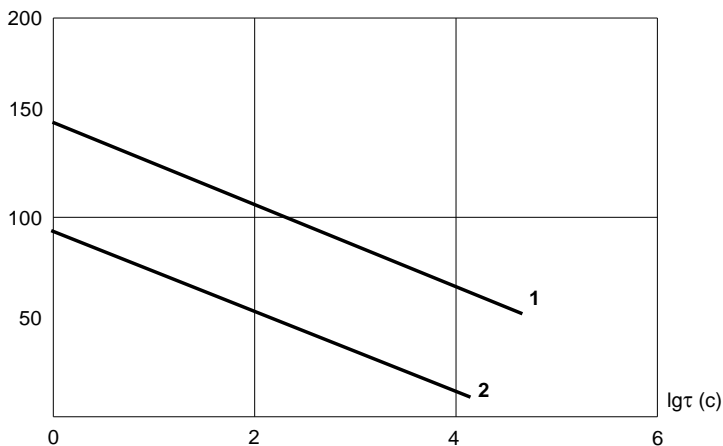


Рисунок 5 – Зависимость долговременной прочности композита на основе ПАИ наполненного ПМСГ (80% масс.) от времени (τ , с) и вида напряженного состояния при 298 К: 1 - растяжение; 2 - изгиб

Таким образом, вид напряженного состояния ПК существенно влияет на его кратковременную и долговременную прочность, а, следовательно и на работоспособность конструкционного материала.

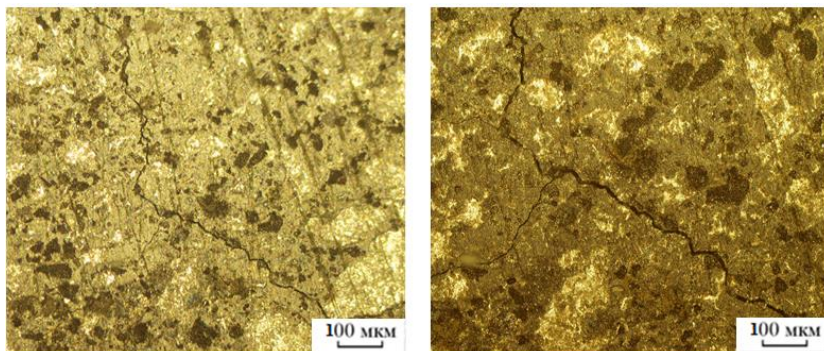
Исследовано влияние режимов закалки и старения металлбетона на основе железоксидной матрицы на его физико-механические и эксплуатационные характеристики.

Результаты физико-механических испытаний металлокомпозиционного материала разработанного состава приведены в таблице 2.

Металлокомпозиционный материал разработанного состава стоек к воздействию знакопеременных температур. При постоянной скорости изменения температуры материал выдерживает термическое напряжение без образования микротрещин на его поверхности: 45 циклов нагрева до 550 °С и резкого его охлаждения, 21 цикл нагрева до температуры 720 °С и резкого его охлаждения, 13 циклов до температуры 900 °С и резкого его охлаждения. Дальнейшее увеличение количества циклов эксперимента приведет к образованию микротрещин на его поверхности (рисунок 6).

Таблица 2 – Основные физико-механические характеристики металлбетона

Показатель	Значение
Плотность, кг/м ³	4200
Прочность на сжатие, МПа	720
Прочность на изгиб, МПа	275
Прочность на растяжение, МПа	210
Модуль упругости, МПа	$7,38 \cdot 10^5$
Ударная вязкость, МДж/м ²	0,45
Твердость по Бринеллю, НV , кгс/мм ²	240
Термостойкость, °С	от – 100 до + 660°С
Температура плавления, °С	1165
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	23,5
Водопоглощение (30 суток)	0
Химическая стойкость (без потери массы), рН	4 - 8



a) *б)*
Рисунок 6 – Поверхность металлокомпозиционного материала разработанного состава: *a* - начально-образовавшиеся микротрещины, *б* – образовавшиеся микротрещины в результате увеличения циклов с 13 до 15 при температуре 900 °С

Характер микротрещин не зависит от температуры окружающей среды, а непосредственно зависит от количества циклов эксперимента – с увеличением количества циклов, их геометрические размеры и степень распространения по структуре материала увеличиваются.

Известно, что дюралюминий упрочняется термической обработкой. В зависимости от температур нагрева и способа последующего охлаждения различают следующие виды термической обработки: закалка, отпуск и отжиг.

В связи с этим металлокомпозит подвергли процедуре закаливания. Вначале материал нагрели до 500 °С, выдержали около 30 минут, затем погрузили в воду комнатной температуры и оставили там до полного охлаждения. Металлокомпозиционный материал, оставленный при комнатной температуре, спустя пять суток достиг наивысшего уровня прочности и твердости. Прочностные характеристики металлокомпозиционного материала разработанного состава после закалки представлены в таблице 3.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о достаточно высоких физико-механических показателях высоконаполненного ПК на основе полиакриламидной матрицы и полученные композиты могут быть использованы в качестве конструкционного радиационно-защитного слоя при проектировании транспортных упаковочных комплектов.

Таблица 3 – Прочностные характеристики металлокомпозиционного материала после закалки

№	Показатель	Значение
1	Прочность на сжатие	750 МПа
2	Твердость по Бринеллю, НВ (10, 3000,10)	305
3	Твердость по Роквеллу, HRC	120
4	Микротвердость по Виккерсу	3720 МПа

Металлокомпозиционный материал на основе дюралюминиевой матрицы благодаря высоким эксплуатационным характеристикам может быть использован в качестве конструкционного радиационно-защитного антикоррозионного слоя транспортного контейнера ОЯТ, что позволит выдерживать внешнюю нагрузку до 750 МПа. Металлокомпозиционный материал приемлемо подвергать процедуре закалке и естественному (при $t \sim 20$ °С несколько суток) или искусственному старению (при повышенных температурах несколько часов).

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-41-08067 «р_офи_м», с использованием оборудования ЦВТ БГТУ им. В.Г. Шухова.

Список литературы:

1. Yastrebinskii R.N., Bondarenko G.G., Pavlenko V.I. Transport packing set for radioactive waste based on a radiation-protective polymeric matrix // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. Volume 6. Issue 5. P. 473–478.
2. Вопросы утилизации АПЛ // Бюл. №1 (12). 2010.
3. Матюхин П.В. Радиационно-защитный конструкционный композиционный материал // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. Т.28. №9. С. 40–41.
4. Самойлова Ю.М. Композиционный материал на основе алюминиевой матрицы и высокодисперсных оксидов тяжелых металлов - эффективный материал для формирования радиационно-защитных инженерных барьеров // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2014. № 1. С. 30–34.