

На правах рукописи

Пильщиков

ПИЛЬЩИКОВ ВЛАДИСЛАВ ОЛЕГОВИЧ

**САМОКЛЕЯЩИЕСЯ ЭЛАСТИЧНЫЕ
РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Иваново – 2021

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва» на кафедре «Прикладная механика»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
чл.-корр. РААСН
Черкасов Василий Дмитриевич

Официальные оппоненты: **Ярцев Виктор Петрович**
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Конструкции
зданий и сооружений», ФГБОУ ВО
«Тамбовский государственный
технический университет»

Кондращенко Валерий Иванович
доктор технических наук, профессор,
профессор кафедры «Строительные
материалы и технологии», ФГАОУ
ВО «Российский университет
транспорта (МИИТ)»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Липецкий
государственный технический
университет»

Защита состоится 3 декабря 2021 года в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.355.01 при ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект., д. 21, ауд. У-109.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет» (www.ivgpi.com).

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
к.т.н., доцент



Н.В. Заянчуковская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Одна из наиболее важных проблем экологии – это проблема утилизации радиационно-активных отходов (РАО), окончательное решение которой не найдено до сих пор.

Дело в том, что источником отходов, излучающих радиацию, являются не только атомные электростанции, но и различные предприятия, научно-исследовательские центры, военные базы и медицинские учреждения. И хотя большую часть отходов составляет низкорadioактивный мусор, он тоже может быть очень опасен. Основная проблема состоит именно в том, что он сохраняет свои губительные свойства на протяжении сотен и даже тысяч лет, так как период полураспада такого элемента как стронций-90, составляет 26 лет, а, например, плутония-239 – 24 тысячи лет.

Утилизации подлежат как отработавшие свой ресурс радиационные материалы, так и материалы, вступившие в контакт с радиацией. Это, начиная от капсул, содержащих отработанные материалы (стронций, уран, плутоний, радий и т.д.), заканчивая строительными конструкциями, не очищенными при применении различных типов дезактивации. Объем последних представляет наибольшую сложность при утилизации. Не касаясь всех вопросов разработки технологий дезактивации, следует принять во внимание, что существующие и перспективные ее методы достаточно сложны и малоэффективны при применении их для обработки значительной части строительных конструкций. Это обусловлено тем, что они, как правило, имеют значительные площади, подвергающихся радиационному загрязнению. Поверхностный слой поражения радионуклидами таких материалов, как бетон, металл, может составлять от 1 до 5 мм. Исходя из имеющейся информации об объемах материалов, подлежащих в ближайшее десятилетие утилизации, можно говорить о миллионах кубических метров отходов.

Одним из эффективных решений по уменьшению объема материалов, подлежащих захоронению после вывода их из работы в радиационно-опасных зонах, является применение радиационно-защитных покрытий. Используемые в настоящее время радиационно-защитные покрытия представляют собой отверждаемые материалы, наносимые на поверхность в виде мастик, или листовые полимерные материалы, которые крепятся специальными устройствами. Первые при насыщении радионуклидами трудно удалять, вторые имеют негерметичные стыки, которые позволяют радиации проникать к основным конструкциям. Пленочные покрытия требуют применения клеевых композиций, которые недостаточно долговечны. Известны и другие их недостатки: низкие физико-механические свойства, недостаточно высокие показатели адгезии к различным поверхностям и др.

В связи с этим актуальна разработка новых радиационно-защитных

покрытий на основе неотверждаемой полимерной композиции, которые обладают самоклеящимися свойствами, легко монтируются и демонтируются, обеспечивают высокую герметичность и низкую проницаемость.

Диссертационная работа выполнялась по НИР «Прикладные научные исследования, направленные на создание съемных эластичных самоклеящихся радиационно-защитных покрытий, обеспечивающих экологически безопасное обращение с радиационно-активными отходами» в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы», соглашение № 075–15–2019–008 от 03.06.2019 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI57418X0187.

Степень разработанности темы исследования

Вопросы разработки и создания радиационно-защитных материалов являлись предметом исследований российских ученых. В качестве способов, повышающих эффективность радиационно-защитных материалов, рассматриваются различные технологические и рецептурные приемы. В создание данных материалов и конструкций большой вклад внесли Ю. М. Баженов, Ю. А. Соколова, А. П. Прошин, Е. В. Королев, Н. И. Алфимова, С. Ю. Пириев, А. В. Федоренко, М. С. Шейченко, Я. Ю. Вишневецкая, Р. Н. Ястребинский, В. И. Павленко, П. В. Матюхин, Н. А. Четвериков, Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнев, А. М. Буканов, Т. А. Артамонова, Г. А. Савченкова, В. П. Савченков, С. И. Гончаров, В. А. Федотов, Н. И. Пилипенко, А. Ф. Булат, В. И. Ткаченко, В. А. Иванов, Ю. А. Крикун, В. Г. Шевченко, Р. В. Кушникова, Г. Ф. Пряникова, Е. С. Назарова, Л. Н. Сальникова, С. Д. Воронин, А. Н. Поляков, В. М. Филатов, А. Н. Бормотов, В. П. Ярцев, В. И. Кондращенко и другие ученые.

Информационную базу составляют монографии, материалы научно-технических конференций, статьи в периодических изданиях и научных сборниках, патенты.

Несмотря на уже накопленный теоретический и экспериментальный материал в данной области, всестороннего исследования не получили вопросы создания самоклеящихся радиационно-защитных покрытий.

Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы является разработка рецептуры и исследование свойств радиационно-защитных материалов и покрытий на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ–50, пластификатора и адгезионной добавки.

Для достижения данной цели работы были поставлены и решены следующие задачи:

– разработать составы радиационно-защитных материалов на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ–50, обладающие высокими радиационно-защитными свойствами, адгезионной прочностью, радиационной и химической стойкостью;

- изучить влияние рецептурных и технологических факторов на структуру, радиационно-защитные и физико-механические свойства;
- исследовать радиационную и химическую стойкость;
- выпустить опытные образцы радиационно-защитных покрытий.

Научная новизна

1. Научно обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения эффективных радиационно-защитных материалов на основе этиленпропиленового каучука СКЭПТ–50, пластификатора и адгезионной добавки с высокими радиационно-защитными и физико-механическими свойствами.

2. Исследована структура самоклеящихся радиационно-защитных покрытий с помощью атомно-силовой микроскопии. Установлено, что материал состоит из конгломератов, представляющих собой механическую смесь разнородных компонентов.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Полученные результаты дополняют теорию полимерных композиционных строительных материалов, вносят дополнительные знания по структурообразованию радиационно-защитных полимерных материалов на основе этиленпропиленового каучука, влиянию рецептурных факторов на линейный коэффициент ослабления излучения.

2. Разработаны оптимальные составы радиационно-защитных материалов на основе каучукового вяжущего, пластификатора и адгезионной добавки с улучшенными радиационно-защитными и физико-механическими свойствами состоящих из следующих компонентов (% по массе): каучук СКЭПТ – 3, индустриальное масло И–40 – 8,3, смола АФФС – 3,6, наполнитель микробарит – 85,1. Получена вязкая эластичная матрица, обладающая самоклеящимися свойствами, для радиационно-защитных покрытий, содержащая (% по массе): каучук СКЭПТ – 20, индустриальное масло И–40 – 56, смола АФФС – 24. Полученный комплекс экспериментальных показателей структуры радиационно-защитных и физико-механических свойств каучуковых композитов, включающих в свой состав каучук, пластификатор, адгезионную добавку и наполнитель (поглотитель гамма-лучей), позволяет создавать радиационно-защитные материалы для различных условий эксплуатации.

3. Предложены для строительной отрасли радиационно-защитные материалы, эксплуатация и технико-экономическая эффективность которых установлена по результатам производственного внедрения в качестве покрытий на ООО «ВятГУ Голд Про».

Методология и методы исследования

Методологическим фундаментом исследования являются теоретические и эмпирические методы, базирующиеся на обобщении, сравнении, эксперименте, а также методах математического планирования и обработки результатов эксперимента. Работа выполнена с применением методологических основ системно-структурного подхода строительного материаловедения: «состав, технология – структура – свойства».

Экспериментальные исследования проводились на лабораторных образцах, изготовленных и испытанных на оборудовании Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н. П. Огарёва и СарФТИ (филиал НИЯУ МИФИ).

Положения, выносимые на защиту:

- научное и экспериментальное обоснование и технологические решения получения самоклеящихся радиационно-защитных покрытий, способных эффективно работать при защите от радиации;
- результаты экспериментальных исследований механизмов структурообразования самоклеящихся радиационно-защитных материалов в зависимости от количественного соотношения в них составляющих;
- новые данные и закономерности влияния вяжущего, наполнителя (поглотителя) на свойства радиационно-защитных материалов и покрытий;
- результаты экспериментальных исследований стойкости радиационно-защитных покрытий в условиях воздействия радиации и агрессивных сред;
- рациональные рецептуры самоклеящихся радиационно-защитных строительных материалов с улучшенными показателями радиационной защиты, радиационной и химической стойкости.

Степень достоверности результатов исследований обеспечена применением современных методов исследований; использованием действующих государственных стандартов, нормативных документов и поверенного оборудования; воспроизводимостью результатов при большом объеме экспериментов; статистической обработкой полученных результатов.

Личный вклад автора заключается в том, что диссертационная работа является комплексным исследованием по разработке эластичных самоклеящихся радиационно-защитных покрытий, технологии их изготовления, определению их физико-механических и радиационно-защитных свойств, цель и задачи которого как в теоретическом, так и в экспериментальном плане поставлены автором.

Состав вязкой матрицы и микробаритового радиационно-защитного материала является разработкой автора. Также автором лично обработаны, проанализированы и обобщены экспериментальные данные и другая научно-теоретическая информация, полученная в результате проведенных исследований, опубликованы статьи по теме диссертационного исследования и принято участие в промышленном внедрении результатов работы.

Реализация работы

Результаты исследований использованы при изготовлении 5 м² микробаритового радиационно-защитного покрытия на производственной линии ООО «ВятГУ Голд Про». Акт внедрения результатов работы приведен в приложении.

Апробация результатов

Основные положения и результаты диссертационной работы были

представлены и доложены на следующих российских конференциях: XLVI научной конференции «Огаревские чтения» (г. Саранск, 2017 г.); XLVII научной конференции «Огаревские чтения» (г. Саранск, 2018 г.).

Публикации

Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы, изложены в 5 научных публикациях, в том числе три статьи – в российских рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК Минобрнауки России; две статьи – в издании, индексируемом в международной реферативной базе данных и системе цитирования Scopus. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, приложений. Общий объем диссертационной работы составляет 137 страниц. Она содержит 41 рисунок, 22 таблицы и четыре приложения на 11 страницах. Список литературы включает 150 наименований российских и зарубежных авторов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранного направления исследований, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проводится литературный обзор исследований отечественных и зарубежных авторов, посвященных вопросам разработки радиационно-защитных материалов. Показано, что перспективным сырьевым материалом для получения радиационно-защитных покрытий являются полимеры. При различных комбинациях состава полимерной матрицы и химического состава внедренных частиц имеется возможность создания различных типов материалов, соответствующих широким потребностям и критериям защиты при различных воздействиях. Установлено, что из всей номенклатуры радиационно-защитных материалов можно выделить три группы материалов: первая группа – материалы, матрицы которых представлены вулканизированными резинами, резиноподобными полимерами; вторая группа – материалы, матрицы которых изготовлены на основе полиэтилена; третья группа – многослойные экраны. Все эти материалы для монтажа требуют специальных креплений и не обеспечивают герметичности в швах. Выявлено, что радиационно-защитные материалы в процессе эксплуатации способны накапливать радионуклиды и сами становятся источником радиоактивного излучения. В таком случае они должны быть быстро демонтированы, а на их место установлены другие материалы. С этой точки зрения наиболее подходящими являются самоклеящиеся

радиационно-защитные покрытия.

Во второй главе приведены характеристики применяемых материалов и методы исследований. В качестве основного полимера принят этиленпропиленовый каучук двух марок Mitsui EPT 3092pm (Япония) и СКЭПТ-50 (ТУ 2294-022-05766801-2002) производства ОАО «Нижекамскнефтехим» (Россия). В качестве пластификатора принято индустриальное масло И-40 ГОСТ 20799–88 «Масла индустриальные. Технические условия» (Россия) и высокоароматическое масло марки ПН-6Ш (ТУ 38.1011217-8) производства ООО «ЛЛК-Интернешнл» (Россия). В качестве адгезионной добавки использовали алкилфенолоформальдегидную смолу АФФС SP-1045 производства «SI Group», Франция и канифоль ГОСТ 19113-84 «Канифоль сосновая. Технические условия» производства ОАО «Барнаульский канифольный завод» (Россия). В качестве наполнителя использован микробарит Мибари 10–98/96 (ТУ 1769-002-40705684-2001) со средним диаметром частиц 10 мкм производства ЗАО «ГЕОКОМ» Калужская обл., Россия; а также оксид железа (III) (ТУ 6-09-5346-87) (Россия); вольфрамовый порошок ПВТ (ТУ 48-19-417-86) производства АО «Победит» г. Владикавказ, Россия; порошок свинцовый ПС1 (ТУ ЗМС-001-02) (из свинца марки С2 по ГОСТ 3778-98 «Свинец. Технические условия») производства ЗАО «Завод металлов и сплавов» г. Рязань, Россия; оксид свинца (IV) (ТУ 6-09-5413-89) (Россия), оксид вольфрама (ТУ 48-19-72-92) (Россия).

При исследовании физико-механических свойств радиационно-защитных покрытий применялись методы исследований, регламентируемые действующими ГОСТ.

При определении линейного коэффициента поглощения излучения и радиационной стойкости радиационно-защитных покрытий использовали методику, применяемую в Саровском физико-техническом институте и РФЯЦ ВНИИЭФ г. Саров.

При проведении экспериментов использовали математические методы планирования эксперимента путем реализации плана Кона, с количеством опытов 9. Обработка и анализ экспериментальных данных проводились с помощью ЭВМ.

В третьей главе приведены научное обоснование и экспериментальные исследования по разработке эластичных самоклеящихся радиационно-защитных покрытий.

Радиационно-защитные свойства определяются усредненным химическим составом и плотностью материала. Усредненные параметры плотности и коэффициента линейного ослабления композита могут быть определены в первом приближении по правилу «смесей». Плотность композита будет определяться следующим выражением:

$$\rho_k = \rho_m (V_m - V_n) + \rho_n V_n, \quad (1)$$

где ρ_k – плотность композита;

ρ_m – плотность матрицы;

V_M – объемное содержание матрицы;

V_n – объемное содержание воздушных включений (пор);

ρ_n – плотность наполнителя;

V_n – объемное содержание наполнителя.

Коэффициент линейного ослабления композита можно рассчитать с помощью выражения

$$\mu_k = \mu_M V_M + \mu_n V_n, \quad (2)$$

где μ_k – коэффициент линейного ослабления композита;

μ_M – коэффициент линейного ослабления матрицы;

V_M – объемное содержание матрицы;

μ_n – коэффициент линейного ослабления наполнителя;

V_n – объемное содержание наполнителя, %.

Линейный коэффициент ослабления зависит от плотности вещества и порядковых номеров химических элементов, из которых оно состоит.

Учитывая, что радиационно-защитные покрытия имеют большую массу, количество наполнителя в них будет лимитироваться адгезионной прочностью. Известно, что прочность композита с увеличением количества наполнителя изменяется экстремально. До определенного количества наполнителя она увеличивается, а затем уменьшается. Эта зависимость имеет следующий вид:

$$\sigma_k = \sigma_m - \sigma_m v + 4,8\sigma_s v^{2/3}, \quad (3)$$

где σ_k – прочность композита, МПа;

σ_m – прочность матрицы, МПа;

σ_s – поверхностная прочность пленочной матрицы, Н/м;

v – количество наполнителя.

Величина наполнителя v_0 , соответствующая экстремуму, определяется следующим выражением:

$$v_0 = 32,8(\sigma_s / \sigma_m)^3, \quad (4)$$

Максимальное значение прочности будет наблюдаться при количестве наполнителя v_0 .

Количество наполнителя будет определяться, с одной стороны, адгезионной прочностью, а с другой – радиационно-защитными свойствами. Зависимости адгезионной прочности и коэффициента линейного ослабления излучения от количества наполнителя, рассчитанные по формулам (2) и (3), представлены на рисунке 1.

По данным, приведенным на рисунке 1, получаем, что оптимальная область количества наполнителя находится в пределах 0,45–0,55.

Состав вязкой матрицы включает связующее из этиленпропиленового каучука, пластификатор, адгезионную и технологическую добавки. Выбор этиленпропиленового каучука обусловлен его высокой радиационной стойкостью, стойкостью к озонному и тепловому старению, к действию концентрированных кислот и щелочей, повышенной стойкостью к набуханию. Для размягчения каучука используется индустриальное масло И-40, а в качестве адгезионной

добавки, обеспечивающей липкость, – смола АФФС.

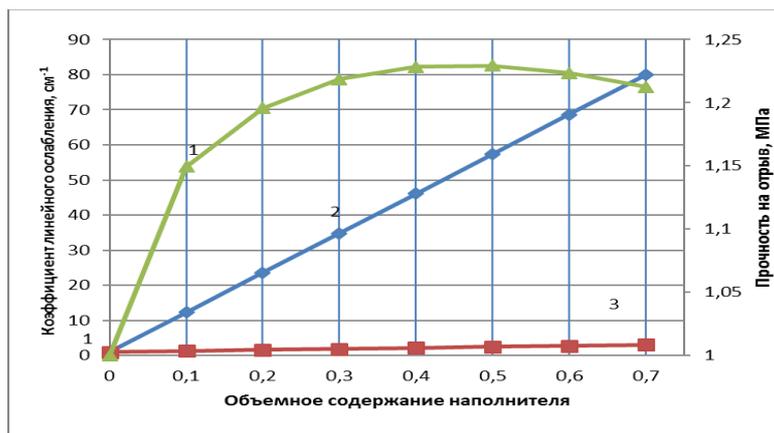


Рисунок 1 – Зависимость адгезионной прочности (1) и коэффициента линейного ослабления излучения (2 – для энергии 0,059 МэВ; 3 – для энергии 0,661 МэВ) от количества наполнителя

Для установления необходимого количества этих компонентов в составе матрицы использовали метод математического планирования эксперимента. В качестве первого фактора (X_1) приняли количество масла, которое варьировалось в следующих пределах: 100, 140, 180 мас. ч., вторым фактором (X_2) было количество смолы, которое варьировалось в пределах 40, 60, 80 мас. ч. Критерием оптимизации служила прочность связи вязкой матрицы с металлом при отслаивании. При этом количество каучука принято 50 мас. ч., микробарита – 1 422 мас. ч.

В результате обработки результатов эксперимента получено следующее уравнение регрессии:

$$Y = 4650 - 135 X_1 + 462,5 X_2 - 4395 X_1^2 - 586,25 X_1 X_2 - 2962,5 X_2^2 + 538,75 X_1^2 X_2 - 753,75 X_1 X_2^2 + 4131,25 X_1^2 X_2^2. \quad (5)$$

Из полученного уравнения видно, что увеличение количества масла снижает прочность связи вязкой матрицы с металлом при отслаивании.

По полученному уравнению регрессии построены графики. Результаты исследований приведены на рисунках 2, 3.

Из данных, приведенных на рисунках, получаем, что оптимальное содержание масла в составе составляет 140 мас. ч., а смолы – 60 мас. ч. Увеличение количества масла более 140 мас. ч. приводит к снижению прочности связи радиационно-защитного материала с металлом при отслаивании (рисунок 2). Повышение количества смолы более 60 мас. ч. приводит к миграции масла. В результате этого происходит снижение прочности связи радиационно-защитного материала с металлом при отслаивании (рисунок 3).

На прочность связи радиационно-защитного материала с металлом при отслаивании влияет количество наполнителя. В качестве наполнителя радиационно-защитного материала использовали микробарит (рисунок 4) и вольфрам (рисунок 5).

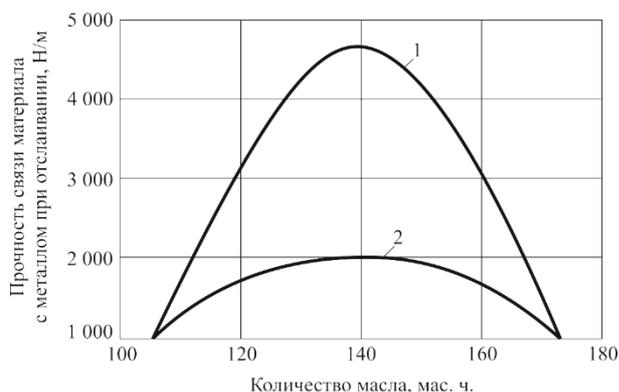


Рисунок 2 – Влияние количества масла на прочность связи радиационно-защитного материала с металлом при отслаивании при содержании смолы 60 мас. ч.: 1– СКЭПТ (Япония); 2 – СКЭПТ (Россия)

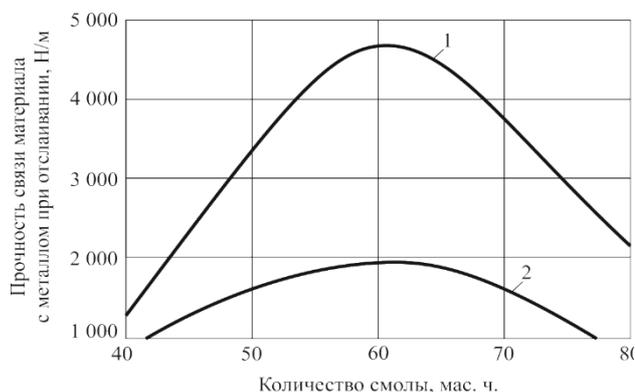


Рисунок 3 – Влияние количества смолы на прочность связи радиационно-защитного материала с металлом при отслаивании при содержании масла 140 мас. ч.: 1– СКЭПТ (Япония); 2 – СКЭПТ (Россия)

Из данных, приведенных на рисунках, получаем, что до объемного содержания наполнителя 52 % адгезионная прочность растет и достигает максимального значения. Дальнейшее увеличение количества наполнителя в вязкой матрице приводит к резкому снижению адгезионной прочности. В связи с этим для сохранения адгезионной прочности в вязкую матрицу необходимо добавлять наполнитель в объеме 52 % (рисунок 4). При содержании в вязкой матрице порошка вольфрама более 46 % адгезионная прочность начинает снижаться, но при его количестве 50 % она составляет 1 000 Н/м при требуемом показателе не менее 600 Н/м. Поэтому для сохранения радиационно-защитных свойств материала содержание порошка вольфрама необходимо принимать не более 50 % (рисунок 5).

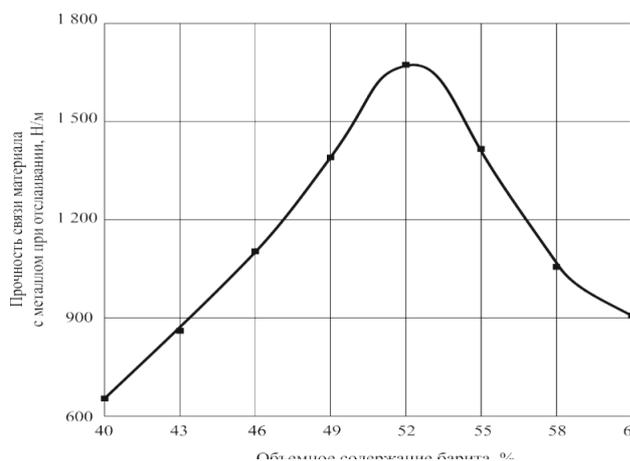


Рисунок 4 – Влияние количества микробарита на прочность связи радиационно-защитного материала с металлом при отслаивании

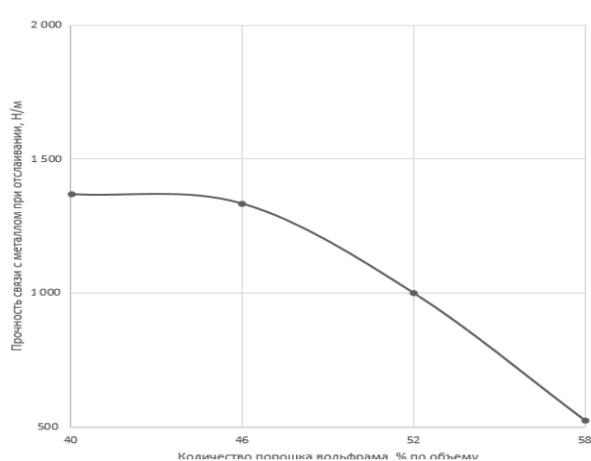


Рисунок 5 – Влияние количества порошка вольфрама на прочность связи радиационно-защитного материала с металлом при отслаивании

Как следует из теоретического обоснования, защитные свойства материала зависят от количества поглотителя, его порядкового номера и атомной массы. В связи с этим проведены исследования по влиянию

количества наполнителя на линейный коэффициент ослабления излучения. В качестве наполнителя был взят микробарит. Количество его в матрице изменялось от 30 до 70 % (см. рисунки 6, 7).

Полученные результаты показывают (см. рисунки 6, 7), что с увеличением содержания наполнителя увеличивается линейный коэффициент ослабления. Из этого следует, что для получения материала с высокими защитными свойствами необходимо в состав вводить наполнитель в количестве 50–70 % по объему. Для сохранения клеящих свойств покрытия количество наполнителя необходимо принимать 50 % по объему.

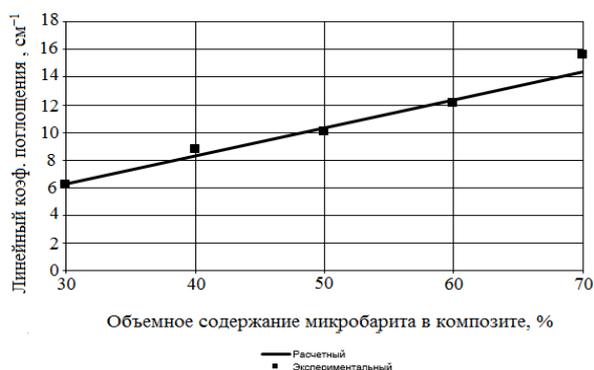


Рисунок 6 – Изменение линейного коэффициента поглощения радиационно-защитного материала при $E=0,059$ МэВ в зависимости от объемного содержания микробарита

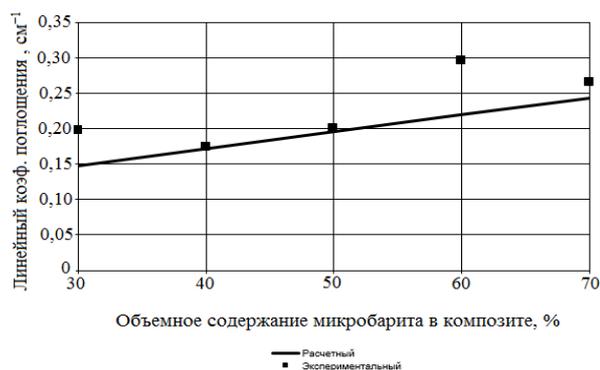


Рисунок 7 – Изменение линейного коэффициента поглощения радиационно-защитного материала при $E=0,661$ МэВ в зависимости от объемного содержания микробарита

Для установления влияния порядкового номера и атомной массы вещества поглотителя были изготовлены образцы с содержанием различного вида наполнителя 50 % по объему (см. таблицу 1).

Таблица 1 – Результаты испытания образцов с различными видами наполнителя

Характеристика		Маркировка образца			
		СМ4Ж5 (железо) пор. N 26 а. м. 55,847	СМ4Б5 (барит) пор. N 56 а. м. 137,33	СМ4В5 (вольфрам) пор. N 74 а. м. 183,85	СМ4С5 (свинец) пор. N 82 а. м. 207,19
Плотность образца, г/см ³		3,08	2,56	4,04	5,15
Толщина образца, мм		5,1	5,1	5,0	4,7
Линейный коэффициент поглощения,	59 кэВ	2,243	10,06	12,774	14,7

см ⁻¹ при энергии	661 кэВ	0,263	0,201	0,486	0,51
------------------------------	---------	-------	-------	-------	------

Из таблицы 1 видно, что, применяя соответствующий наполнитель и вводя его в состав в определенном количестве, можно получать материалы с высокими радиационно-защитными свойствами.

Важным показателем радиационно-защитных свойств материалов является кратность ослабления излучения. Проведенные исследования разрабатываемых материалов показали, что при энергии облучения 59 кэВ для защиты достаточны материалы толщиной 3,5 мм. При этом количество гамма-квантов, прошедших через материал, составляет 0–0,5 %. Это наблюдается при всех видах наполнителей. Поэтому на малых энергиях облучения целесообразнее использовать микробарит, так как он дешевле других наполнителей.

При высокой энергии облучения (661 кэВ) кратность ослабления увеличивается с увеличением толщины материала. Половинное ослабление излучения обеспечивается при толщине 15 мм при использовании в качестве наполнителя оксида свинца и вольфрама технического 50 % по объему, 28 мм при использовании в качестве наполнителя оксида железа 50 % по объему и 35 мм при использовании в качестве наполнителя микробарита 50 % по объему. Таким образом, на высоких энергиях микробарит малоэффективен.

Анализ результатов показал хорошую сходимость теоретических расчетов с экспериментом. Это свидетельствует о правильности теоретического обоснования.

Технологический режим изготовления радиационно-защитных покрытий состоит из двух операций: смешение – приготовление смеси и экструдирование – изготовление из полученной смеси радиационно-защитных покрытий.

Процесс приготовления смеси относится к простому перемешиванию, которое заключается в равномерном распределении частиц наполнителя в матрице. Компоненты смеси не вступают между собой в химическое взаимодействие. Поэтому в процессе перемешивания происходит растворение гранул этиленпропиленового каучука в индустриальном масле с образованием концентрированного раствора, затем благодаря физическому перемешиванию, происходит смешение этого раствора со смолой АФФС с образованием вязкой смеси, которая представляет собой гетерогенную систему. Однородность системы во многом зависит от скорости и продолжительности перемешивания. От однородности системы зависит адгезионная прочность.

Качество смеси при различной продолжительности перемешивания оценивали с помощью микроскопии (рисунок 8а-г).

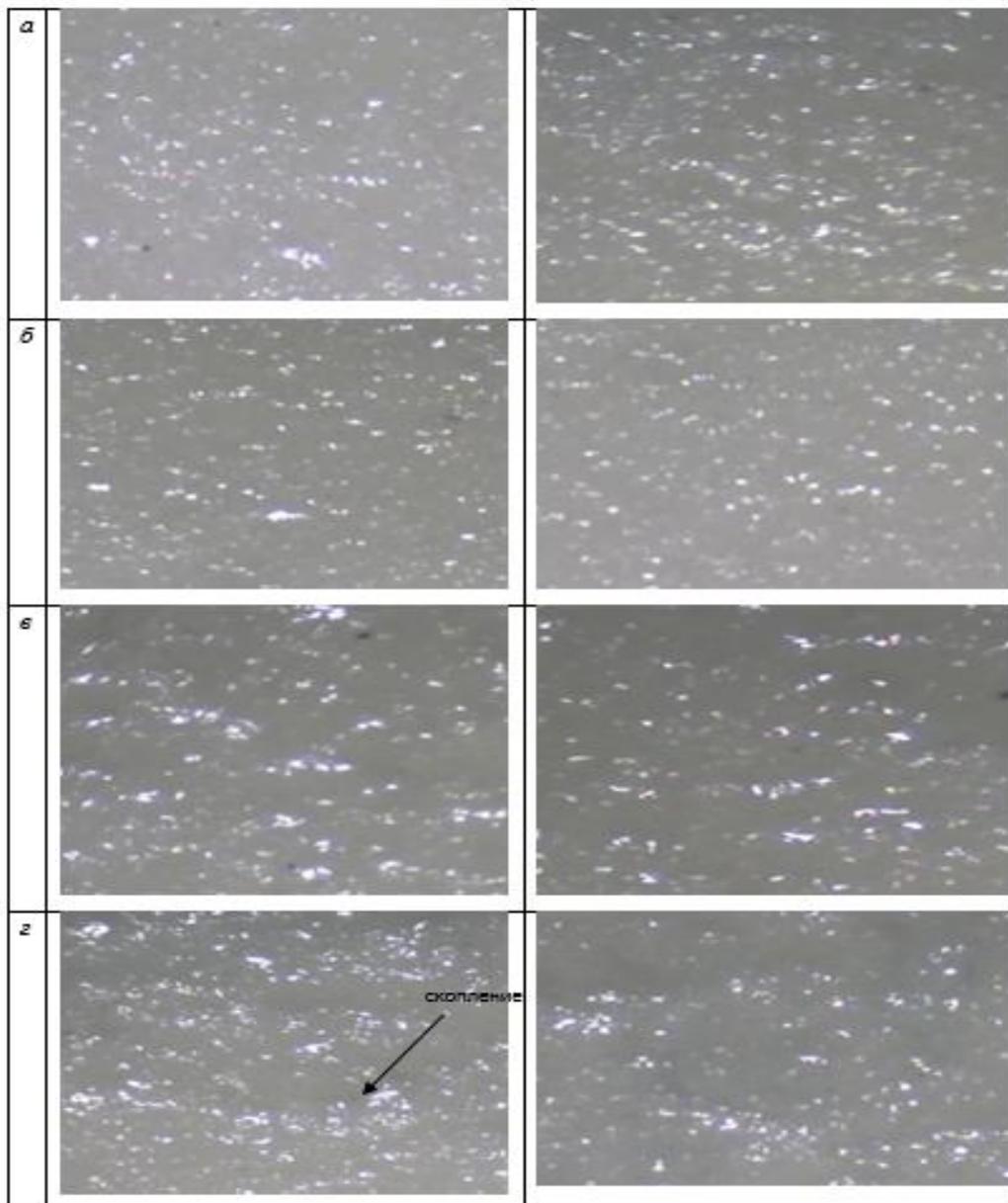


Рисунок 8 – Структура образца при продолжительности перемешивания:
а – 40 мин; *б* – 1 ч; *в* – 1,5 ч; *г* – 2 ч

При продолжительности перемешивания 1 ч распределение наполнителя более равномерное (рисунок 8*б*). При перемешивании 40 мин в структуре материала присутствуют агрегаты сложной формы (рисунок 8*а*). Перемешивание смеси в течение 1,5 ч приводит к тому, что в структуре материала образуется больше крупных частиц и рыхлых агрегатов (рисунок 8*в*), а при перемешивании в течение 2 ч появляется больше частиц мелкодисперсной фракции, формирующих рыхлые агрегаты и образующих смешанные агрегаты (рисунок 8*г*). Таким образом качественная смесь получается при перемешивании 1 час.

Кроме этого, качество смеси оценивали по изменению адгезионной прочности от продолжительности перемешивания (рисунок 9)

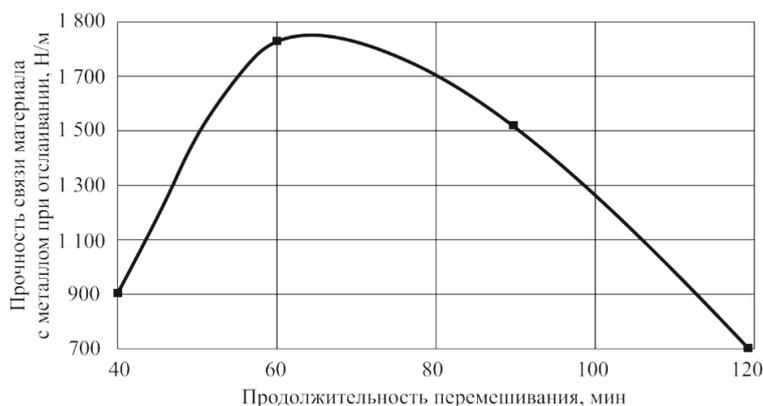


Рисунок 9 – Влияние продолжительности перемешивания смеси на адгезионную прочность радиационно-защитных покрытий с металлом при отслаивании

Как видно из данных на рисунке наибольшей адгезионной прочностью материал обладает при продолжительности перемешивания 1 час.

Структуру полученного радиационно-защитного материала исследовали с помощью атомно-силовой микроскопии (рисунок 10). На АСМ-изображениях в фазовом контрасте видно, что агрегаты (быстрее это конгломераты – механическая смесь разнородных компонентов) размером около 11 мкм имеют сложную форму и состав. Крупные частицы светлого цвета (размером около 5 мкм) в них рыхло связаны; мелкодисперсный наполнитель размером около 2 мкм располагается преимущественно в порах и на периферии.

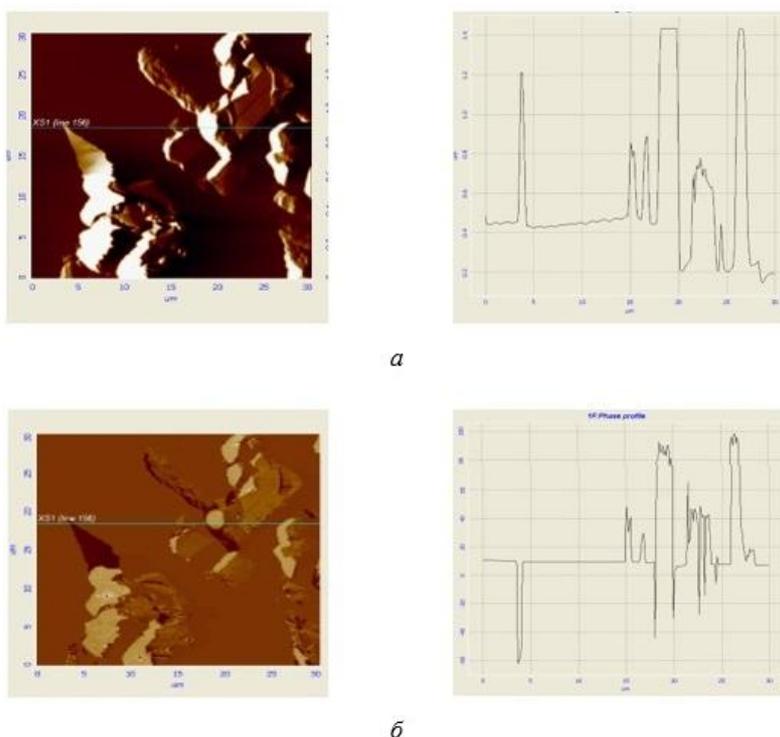


Рисунок 10 – АСМ-скан баритового образца с крупными конгломератами, с профилем сечения, 30x30 мкм: а - топография, max высота – 1.435 мкм; перепад – 1.296 мкм; б – фазовый контраст, max – 98°; min – (- 61°)

Анализ АСМ-изображений баритового и вольфрамового образцов в режиме «фазы» позволил сделать вывод, что материалы содержат четыре фазы включений: а) светлые крупные частицы - отдельная фаза (каучук); б) мелкие белые включения - отдельная фаза (каучук); в) вытянутые черные агрегаты - отдельная фаза, агрегаты мелких частиц в мягкой оболочке (наполнитель в матрице); г) крупные многофазные агрегаты – смесь сложного состава (конгломераты).

Таким образом, исследования состояния образцов в режимах топографии и фазового контраста показали, что структура материала представляет собой механическую смесь, представляющую собой конгломераты.

Из полученной смеси радиационно-защитные покрытия изготавливали методом экструзии. Для этого использовали экструзионно-выдувной агрегат «Chodos». Установлено, что оптимальной для экструзии является температура (70 ± 10) °С. При больших температурах материал становится слишком мягким, что негативно влияет на геометрические размеры ленты. Температура меньше 60 °С не рекомендуется, так как это ниже минимальной температуры переработки материала.

Частоту вращения шнека рекомендуется устанавливать не более 15 об/мин.

В четвертой главе приведены результаты испытаний радиационно-защитных покрытий на химическую и радиационную стойкость и определение физико-механических свойств.

Из физико-механических свойств радиационно-защитных покрытий наиболее важным является адгезионная прочность. Установлено, что на адгезионную прочность влияет вид наполнителя. Выявлено, что радиационно-защитные покрытия имеют высокую адгезионную прочность со сталью, дюралюминием, стеклом и бетоном. При нанесении радиационно-защитного покрытия на сложную поверхность не должно образовываться трещин. В связи с этим радиационно-защитные покрытия испытывают на гибкость. Проведенные испытания показали, что у всех видов радиационно-защитных покрытий трещины не образовывались.

Испытания радиационно-защитного покрытия показали, что покрытие обладает химической стойкостью к воде, 1%-му мыльному раствору, перекиси водорода и фенолу, т.е. к основным дезактиваторам.

Для оценки радиационной стойкости образцов использовались качественный и количественный методы измерения. Количественный метод заключается в измерении линейных коэффициентов поглощения после облучения на ускорителе ЭПГ-10 и сравнении их со значениями до облучения. Линейный коэффициент поглощения до облучения у баритового покрытия имел значение при энергии 59 кэВ $\mu = 10,06 \text{ см}^{-1}$, при энергии 661 кэВ $\mu = 0,201 \text{ см}^{-1}$, а у вольфрамового при энергии 59 кэВ $\mu = 22,2 \text{ см}^{-1}$, при энергии 661 кэВ $\mu = 0,76 \text{ см}^{-1}$. После облучения коэффициенты линейного поглощения гамма-квантов практически не изменились (значения находятся в пределах статистической ошибки).

Оценка качества структуры образцов в исходном состоянии (до облучения) и после облучения (3 000 с) была проведена методами оптической и атомно-силовой микроскопии (рисунки 8 – 10).

Вторичных агрегатов сложных форм меньше. В целом структура образца более гомогенна и менее дефектна.

После облучения на ускорителе ЭПГ-10 проведены экспериментальные исследования структур образцов с целью оценки степени изменения материала (рисунок 11*а-г*). Установлено, что форма образцов не изменилась.

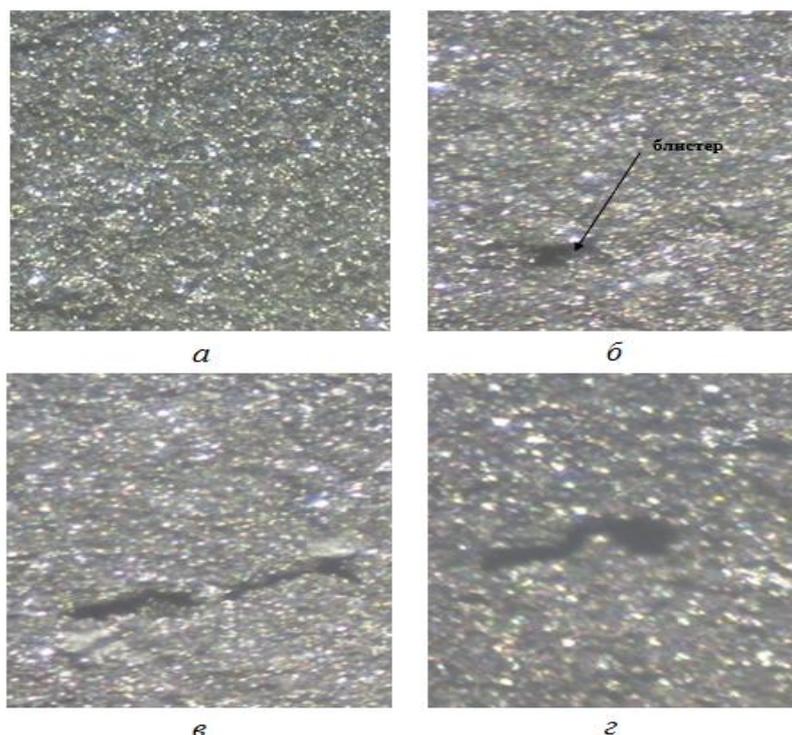


Рисунок 11 – Микроструктура поверхности образца: *а* – зона 1; *б* – зона 2; *в* – зона 3; *г* – зона 4 ($\times 200$)

После облучения анализ структуры по зонам показал следующее:

Зона 1. Наполнитель распределен равномерно, имеются единичные скопления мелкодисперсного наполнителя, мелкие поры (рисунок 11*а*).

Зона 2. Появление вскрытых блистеров (газовые полости) свидетельствует о начале небольшой деструкции полимерной матрицы (рисунок 11*б*).

Зона 3. Наблюдаются протяженные трещины, больше пор и крупных агрегатов (рисунок 11*в*).

Зона 4. Крупные поры сливаются с трещинами (рисунок 11*г*), появляются агрегаты в пленке / капсуле; усиливается порообразование, которое приводит к образованию областей с поровыми каналами. Эти дефекты образовались после поглощения дозы $2,62 \cdot 10^7$ Гр (пороговое значение 10^5 Гр).

В пятой главе разработана технологическая схема производства радиационно-защитных покрытий (рисунок 12).

Разработанная технологическая схема использована при выпуске опытных образцов в ООО «ВятГУ Голд Про» г. Киров.

Опытные образцы, изготовленные по разработанной технологии, по своим свойствам соответствуют лабораторным.

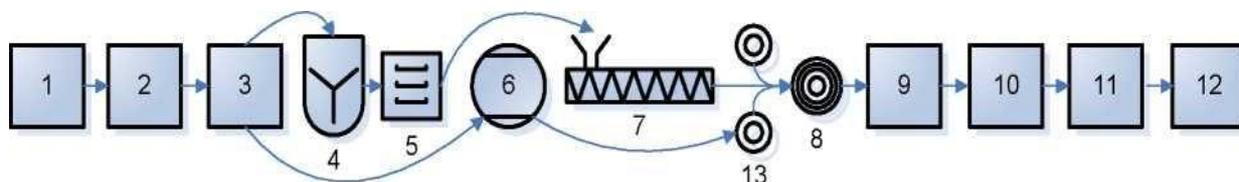


Рисунок 12 – Принципиальная технологическая схема производства радиационно-защитных покрытий: 1 – склад сырья и вспомогательных материалов; 2 – входной контроль сырья и вспомогательных материалов; 3 – подготовка исходных материалов; 4 – смешение; 5 – подготовка полимерной композиции перед экструдированием; 6 – вырубка заготовок; 7 – экструдирование; 8 – намоточное устройство; 9 – вырубка деталей; 10 – приемка готовой продукции; 11 – упаковка; 12 – склад готовой продукции; 13 – размоточное устройство с антиадгезионным материалом

Сделано сравнение основных конкурентных свойств разрабатываемых материалов с лучшими отечественными и зарубежными аналогами.

На энергии 59 кэВ опытные микробаритосодержащие образцы, изготовленные по разработанной технологии на производственной линии индустриального партнера, по радиационно-защитным свойствам превосходят зарубежные аналоги на 17–36 %, а отечественные на 30–150 %. По стоимости опытные образцы в 66,9–109,2 раза дешевле зарубежных аналогов и в 2,23–3,5 раза дешевле отечественных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно-обоснованные технические и технологические решения создания эластичных радиационно-защитных покрытий, имеющие существенное значение для развития страны.

Итоги выполненного исследования

1. Обосновано получение эффективного самоклеящегося радиационно-защитного покрытия для защиты от гамма-излучения с требуемыми техническими характеристиками. Созданы радиационно-защитные покрытия с линейным коэффициентом ослабления излучения $10,06 - 12,8 \text{ см}^{-1}$ при энергии 59 кэВ и $0,201 - 0,486 \text{ см}^{-1}$ при энергии 661кэВ, имеющие высокую кратность ослабления излучения, обладающие высокой радиационной стойкостью. При поглощенной дозе облучения $2,62 \cdot 10^7 \text{ Гр}$ произошло несущественное изменение структуры, не оказывающее влияние на радиационно-защитные свойства покрытия.

2. Выявлено, что перспективным для получения эластичных

самоклеящихся радиационно-защитных материалов является этиленпропилендиеновый мономер, обладающий высокой стойкостью к гамма-излучению и наиболее пригодный для формирования композитных материалов и покрытий на их основе.

3. Установлены экспериментально-статистические зависимости коэффициента линейного ослабления излучения, плотности и прочности от вида и свойств компонентов, входящих в состав композита.

4. С применением математических методов планирования эксперимента разработана вязкая эластичная матрица, обладающая самоклеящимися свойствами, для радиационно-защитных покрытий, содержащая в своем составе СКЭПТ 20 % по массе, индустриальное масло 56 % по массе, смола АФФС 24 % по массе.

5. Установлено, что при малых энергиях облучения в качестве наполнителя наиболее эффективно применение микробарита, при этом для сохранения клеящих свойств матрицы содержание микробарита в ней должно быть не более 52 %.

6. Выявлены оптимальные режимы получения липкой части в композиции, объединяющей отдельные компоненты в общую структуру. Установлено, что перемешивание компонентов должно производиться в разогретом до 60–65 °С смесителе в течение 1 ч. Загрузка всех компонентов в работающий смеситель должна производиться последовательно в четыре стадии по 25 % от общего количества.

7. Проведено сравнение результатов теоретических расчетов линейного коэффициента ослабления излучения с экспериментально полученными значениями. Установлена высокая корреляция сходимости теоретических результатов с экспериментальными.

8. Выявлено, что баритовые радиационно-защитные покрытия обладают повышенной химической стойкостью к воде, 1%-му мыльному раствору, перекиси водорода и фенолу.

9. Изучено поведение разработанных радиационно-защитных материалов при облучении протонами в течение 30, 300 и 3 000 с. Выявлено, что при поглощенной дозе облучения $2,62 \cdot 10^7$ Гр линейный коэффициент ослабления излучения практически не изменился, произошло незначительное изменение структуры. Установлено, что разработанные покрытия по радиационной стойкости относятся к II группе.

10. Разработана технологическая схема производства радиационно-защитных покрытий. Выпущены опытные образцы радиационно-защитных покрытий ООО «ВятГУ Голд Про». Показано, что по разработанным технологическим режимам можно изготавливать материалы со свойствами, аналогичными лабораторным образцам.

11. Установлено, что разработанный материал по радиационно-защитным свойствам превосходит зарубежные аналоги на 17–36 %, а отечественные на 30–150 %. По стоимости опытные образцы в 66,9–109,2 раза дешевле зарубежных аналогов и в 2,23–3,5 раза дешевле отечественных.

Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы

Сформированы научные подходы по управлению радиационно-защитными и физико-механическими свойствами самоклеящихся радиационно-защитных покрытий, которые позволяют сформулировать рекомендации и наметить перспективы дальнейшей разработки темы диссертационного исследования.

Применение определенных компонентов при формировании материалов после оптимизации их структуры и свойств позволит создавать новые радиационно-защитные композиты и покрытия различного назначения.

На основе разработанной вязкой матрицы в перспективе можно создавать материалы для защиты от бета-излучения и тепловых нейтронов. Перспективным также является получение зависимостей стойкости материала от воздействия озона и нейтронов.

Основные публикации по теме диссертации:

Публикации в изданиях, рекомендованных Перечнем ВАК Минобрнауки РФ:

1. Химическая стойкость самоклеящихся эластичных радиационно-защитных материалов / В. Д. Черкасов, Ю. В. Юркин, М. А. Вохмяхин, В. О. Пильщиков // Вестн. ПГТУ. – 2020. – № 1. – С. 16–26.

2. Самоклеящиеся радиационно-защитные покрытия / В. Д. Черкасов, Ю. В. Юркин, В. В. Авдонин, В. О. Пильщиков // Регион. архитектура и стр-во. – 2020. – № 4 (41). – С. 20–26.

3. Эластичная самоклеящаяся матрица для радиационно-защитного покрытия / В. Д. Черкасов, Ю. В. Юркин, В. В. Авдонин, В. О. Пильщиков // Приволж. науч. журн. – 2020. – № 1 (53). – С. 133–139.

Публикации в изданиях, индексируемых в международной реферативной базе данных и системе цитирования Scopus:

4. Research of radiation resistance of polymer composite materials / V. D. Cherkasov, V. V. Avdonin, Y. V. Yurkin [et al.] // Materials Physics and Mechanics. – 2020. – Vol. 44. – P. 433–438.

5. Results of the surface morphology study of elastic self-adhesive radiation shielding coatings by atomic force microscopy / M. E. Buzoverya, Y. P. Scherbak, V. D. Cherkasov [et al.] // Materials Physics and Mechanics. – 2021. – Vol. 47. № 1. – P. 117–122.

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ:

6. Проектирование составов самоклеящихся эластичных радиационно-защитных покрытий для защиты строительных конструкций / В. Д. Черкасов, Ю. В. Юркин, В. В. Авдонин, А. А. Чудинов, В. О. Пильщиков // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ RU 2021615615, 09.04.2021. Заявка № 2021614695 от 05.04.2021.