

УДК 678.5.046:621.039.7

А. Ю. Андрианов, С. А. Божко, А. В. Кулик, Д. А. Орлянский, А. Ф. Санин

ОТРАБОТКА МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Представлено результати відпрацювання чотирьох методів відкритого формування дисперсно-наповнених епоксидних композитів, призначених для розробки засобів ізоляції радіоактивних матеріалів. Досліджено рівномірність розподілення важкої фракції наповнювача в епоксидному зв'язувачі на мікро- та макрорівні. Запропоновано методи формування зразків композиту для подальших досліджень його експлуатаційних властивостей.

***Ключові слова:** епоксидний композит, метод формування, дисперсний наповнювач, рівномірність розподілення*

Введение

Камнем преткновения для развития атомной энергетики является не только сложность обеспечения высокой степени защиты от возможных аварий и катастроф, но и неизбежные проблемы, связанные с возникновением в результате эксплуатации значительных объемов радиоактивных отходов и отработанного ядерного топлива. По данным МАГАТЭ ядерный реактор мощностью 1000 МВт вырабатывает каждый год около 27 тон высокоактивных, 300 т среднеактивных и 450 низкоактивных радиоактивных отходов [1]. Данная проблема является причиной необходимости разработки высокоэффективных средств обращения с радиоактивными материалами, которые могут быть как отходами, так и полезными топливными ресурсами. Для обращения с радиоактивными материалами существует несколько стратегий, и все они включают контейнеризацию как один из обязательных этапов. Контейнеры для изоляции радиоактивных материалов сочетают в себе совокупность эксплуатационных свойств, которые очень сложно реализовать с помощью одного конструкционного материала. Поэтому для разработки высокоэффективных контейнеров авторами совместно с сотрудниками ННЦ “Харьковский физико-технический институт” была предложена концепция создания нового гетерогенного конструкционного материала в рамках проекта украинско-технологического центра.

Материал представляет собою интеграцию двух композитов: многослойного полиметаллического, состоящего из совокупности микрослоев различных металлов в определенном порядке, обеспечивающего высокую степень ослабления потока гамма-излучения, и полимерного, содержащего высокодисперсный наполнитель на основе тяжелых металлов. Данный материал сочетает в себе высокую степень защиты от гамма-излучения при низкой плотности, а также высокую интегральную прочность и коррозионную стойкость.

Данная публикация посвящена экспериментальной отработке процессов формирования образцов одного из компонентов гетерогенного конструкцион-

© Андрианов Артем Юрійович, науковий співробітник Дніпропетровського національного університету імені Олеся Гончара, доцент, кандидат технічних наук, Санін Анатолій Федорович, професор, доктор технічних наук; Божко Сергій Анатолійович, доцент, кандидат технічних наук; Кулик Олексій Володимирович, доцент, кандидат технічних наук; Орлянский Дмитро Олександрович, студент, співробітники того ж інституту.

ного материала, а именно полимерного композиционного материала (ПКМ), состоящего из дисперсно-наполненного эпоксидного связующего, армированного стеклотканью. Отличие данного материала от известных стеклопластиков заключается в высокой степени наполнения связующего высокодисперсным наполнителем и низким объемным содержанием армирующего компонента, что позволяет фактически отнести данный материал к упрочняемым полимерным покрытиям. Основная цель выполненных работ заключалась в выборе методов получения ПКМ, обеспечивающих наиболее равномерное распределение дисперсного наполнителя и соответственно наибольшие защитные свойства, заключающиеся в максимальном ослаблении потока гамма-излучения.

Выбор методов формообразования

При выборе методов формообразования ПКМ был проведен детальный анализ существующих методов изготовления армированных полимерных материалов. Кроме обеспечения необходимых свойств и структуры материала в основе выбора методов формообразования учитывались два аспекта: возможность его реализации в условиях интеграции ПКМ с многослойным полимерно-металлическим пакетом, а также возможность изготовления изделий в виде емкости.

К рассмотрению принимались открытые методы получения ПКМ, а также их комбинации (рис. 1). Открытыми методами формируют материалы и изделия, одна из поверхностей которых контактирует с жесткой поверхностью формы, а вторая остается свободной или формируется при незначительных давлениях. Выбор данных методов обусловлен необходимостью соединения ПКМ с другим компонентом конструкционного материала.

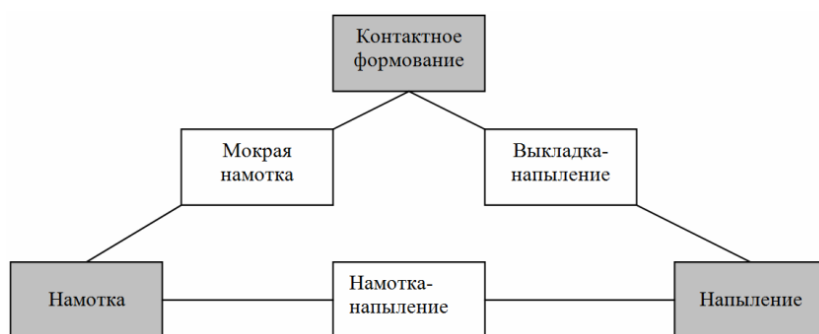


Рис. 1. Открытые методы формообразования армированных ПКМ

Преимущества и недостатки методов широко описаны в литературе, поэтому остановимся на организационных аспектах реализации процессов обработки формирования ПКМ. Наиболее производительным методом, позволяющим получить практически готовые изделия, является намотка. Метод позволяет изготавливать изделия в форме тел вращения и реализуем при необходимости объединения ПКМ с другим компонентом конструкционного материала, используемого в качестве оправки. Однако отработка методов намотки рациональна в условиях организации производства готовых изделий, а задача в работе заключалась в получении опытных образцов материала для анализа одного из основных его свойств — степени ослабления гамма-излучения. В

связи с этим рассматривали способы формирования образцов ПКМ (табл. 1), которые можно использовать в процессе намотки конкретных изделий.

Методология

Приведенные в табл. 1 способы обрабатывали в лабораторных условиях с целью определения равномерности распределения наполнителя по поверхности ПКМ. Сущность метода заключалась в изготовлении однослойного образца ПКМ с использованием фирменной эпоксидной смолы (ТУ У 23981176.015–2008) и наполнителя на основе порошков вольфрама и мела с общим содержанием в связующем 32%.

Таблица 1

Краткое описание способов формирования ПКМ

Способ	Описание	Сравнительная оценка		
		по производи- тельности	по трудо- емкости	по стои- мости обо- рудования
Контактный	нанесение предварительно подготовленной неотвержденной эпоксидной композиции с наполнителем на стеклоткань вручную	низкая	высокая	низкая
Распылением	распыление эпоксидной композиции с наполнителем по поверхности стеклоткани послойно с добавлением растворителя для обеспечения необходимой вязкости	высокая	средняя	средняя
Насыпкой	насыпка наполнителя на стеклоткань, пропитанную эпоксидной композицией	средняя	низкая	высокая
Пропитыванием	пропитка стеклоткани смесью наполнителя в растворителе с последующим нанесением слоя связующего контактным способом	средняя	высокая	низкая

После полимеризации ПКМ, которую выполняли при комнатной температуре на протяжении 7 суток, его разделяли на 12 образцов, для каждого из которых определяли массу. Количество наполнителя в каждом образце определяли взвешиванием остатков после выжигания органической составляющей (связующего). Выжигание образцов выполняли в муфельной печи при температуре не менее, чем 600 °С на протяжении 20 мин. Массовую долю наполнителя определяли по формуле:

$$m_f = \frac{m_r - m_g}{m_s} \cdot 100\%,$$

где m_r — вес образца после выжигания за вычетом веса тигля; m_g — вес стеклоткани; m_s — вес образца до выжигания.

Эпоксидную композицию изготавливали смешиванием в пластиковой емкости при комнатной температуре расчетных количеств исходных компонентов связующего с погрешностью взвешивания не более 0,5%. Компоненты перемешивали шпателем на протяжении 2–3 мин до получения однородной массы с выдержкой в течении 5–10 мин для удаления пузырьков воздуха. В полученную композицию вводили расчетное количество наполнителя и перемешивали на протяжении 5–10 мин, пока струя полученной смеси, стекающей со шпателя, не становилась однородной и без сгустков.

ПКМ изготавливали так, чтобы его толщина позволяла проанализировать на макроскопическом уровне равномерность распределения наполнителя по поверхности методом рентгеновской денситометрии. Для анализа образцов ПКМ использовали рентгеновский аппарат РУП-120, рентгеновскую пленку марки KODAK и денситометр на базе микроамперметра М95. Вместе с образцами использовались наборы свинцовых эквивалентов с шагом 50 мкм и 125 мкм. При определении оптической плотности каждый образец делили на 10 равных частей, по которому определяли среднее значение оптической плотности.

Исследование равномерности распределения тяжелых частиц вольфрама проводили также с помощью оптического микроскопа.

Контактное формование выполняли с помощью общепринятых инструментов (валик, кисть, шпатель) выливанием подготовленной смеси на поверхность стеклоткани, которая укладывалась на жесткую металлическую форму. На рабочую поверхность формы наносили слой полиэтиленовой пленки с целью исключения адгезии смеси к форме (для стыков в качестве антиадгезива использовали технический вазелин).

Изготовление ПКМ распылением смеси выполняли сжатым воздухом с применением краскораспылителя типа СО-71А, сопло которого подбирали экспериментально. Нанесение выполняли на поверхность стеклоткани, которую укладывали на жесткую металлическую форму. Равномерность нанесения смеси по поверхности стеклоткани в значительной степени определялась навыками исполнителя. В смесь добавляли растворитель в количестве 5–10% для уменьшения ее вязкости.

Формирование насыпкой выполняли на лабораторной установке для пропитки стеклоткани, которую дооборудовали виброситом с храповым механизмом для регулирования подачи наполнителя на поверхность стеклоткани. В данном случае использовали препрег без наполнителя. Для фиксации наполнителя дополнительно наносили слой связующего, не содержащий наполнитель.

Формирование ПКМ путем пропитывания производили в два этапа. На первом этапе стеклоткань пропитывали в лабораторной центрифуге со смесью наполнителя и растворителя, а на втором — на пропитанную стеклоткань наносили связующее без наполнителя. Содержание наполнителя определяли степенью его адсорбции тканью.

Результаты

Наименьшее расхождение в содержании наполнителя в образцах наблюдали при их формировании пропитыванием (табл. 2), однако и содержание его в связующем было также наименьшим 8,8%. Частицы наполнителя осаждались на поверхности волокон стеклоткани, что приводило к их локализации в отдельных местах (согласно узору ткани), которая повышает ее контрастность на

рентгеновском снимке (рис. 2). Это является основной причиной уменьшения сплошности материала. Наименьшее расхождение (6,9%) в содержании наполнителя было получено в образцах контактным формованием. С помощью рентгеновской денситометрии было установлено, что наиболее равномерную оптическую плотность имеют именно образцы, которые изготовлены контактным методом (рис. 2).

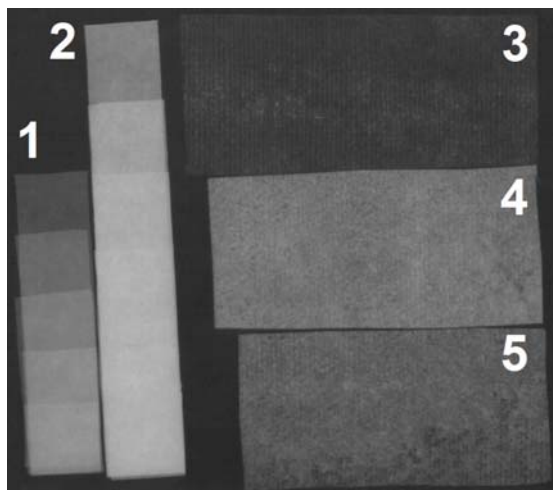


Рис. 2. Рентгеновский снимок (86 кВ, 60 мА, 0,25'') образцов ПКМ: 1, 2 — свинцовые эквиваленты 50 и 125 мкм; 3 — образец, полученный пропиткой; 4 — образец, полученный контактным методом, 5 — образец, полученный распылением

Таблица 2

Содержание наполнителя в образцах ПКМ, изготовленных разными способами

Способ изготовления ПКМ	Содержание наполнителя в связующем (весовое), %			
	минимальное	максимальное	среднее	расхождение
Контактным методом	26,5	33,4	31,9	6,9
Распылением	25,3	34,1	31,8	8,8
Насыпкой	25,8	34,8	30,6	9,0
Пропитыванием	5,5	10,0	8,8	4,5

Равномерность распределения наполнителя по поверхности стеклоткани была обусловлена больше технологией подготовки смеси, чем методом формирования образца. Адгезия смеси со стеклотканью, которая определяет прочность композиции, в значительной степени зависит от ее вязкости, уменьшение которой может привести к быстрой седиментации наполнителя.

Формирование насыпкой, даже с учетом большого расхождения (9,0%), является достаточно технологичным методом, который не сложно воссоздать в промышленных условиях, что было реализовано при изготовлении стеклопластиковых контейнеров на предприятии “ПО Южный машиностроительный завод им. А. М. Макарова”. Важным недостатком мето-

да, однако, является отклонение от заданной концепции структуры ПКМ на основе высокодисперсных наполнителей, для которых сложно исключить контактное сближение частиц наполнителя, что важно с точки зрения обеспечения наибольших радиационно-защитных свойств материала [2]. В процессе отработки методики изготовления композита с помощью данного метода рационально рассмотреть вариант предварительного внесения наполнителя в связующее при изготовлении препрега.

Равномерность распределения наполнителя при распылении в наибольшей степени зависит от самой технологии. При ручном распылении расхождение достигло значительной величины 8,8%. Возможной причиной этого является то, что распыление выполнялось таким образом, чтобы струя смеси не выходила за границы образца. Это вызывало краевой эффект, при котором приграничные зоны стеклоткани недополучили смеси (толщина образца на периферии стеклоткани значительно меньше, чем в середине). Дефицит смеси по границе образцов хорошо наблюдается на приведенном рентгеновском снимке. Для дальнейшей отработки этого метода необходимо: откорректировать состав смеси по содержанию и типу растворителя, обеспечить автоматическую подачу форсунки вдоль поверхности для получения одинаковой толщины нанесения, доработать конструкцию форсунки с целью распыления смеси высокой вязкости.

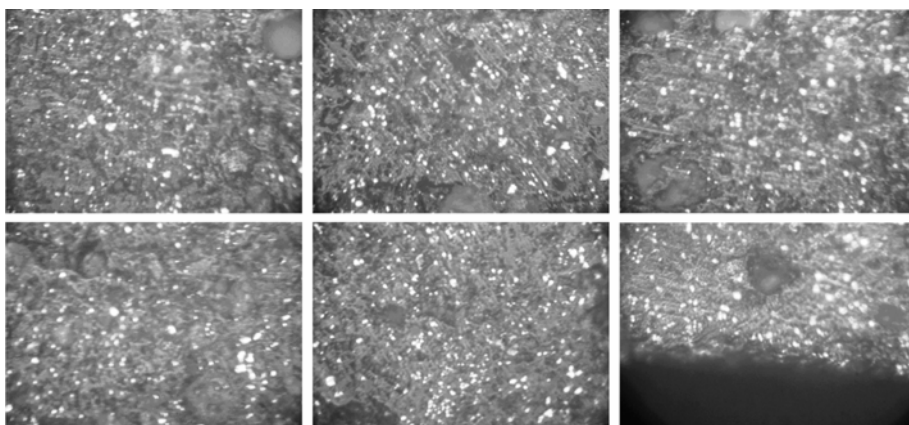


Рис. 3. Несколько полей зрения $K = 300$ для образцов с 48-процентным объемным содержанием наполнителя из порошка вольфрама и железного сурика в сечении, совпадающем с направлением осаждения тяжелых частиц (на правом нижнем поле представлено "дно" образца)

Для качественной оценки процессов седиментации и коагуляции дисперсного наполнителя были подготовлены шлифы эпоксидных образцов, наполненных смесью порошков вольфрама и железного сурика. Микроскопический анализ образцов в сечении, совпадающим с направлением осаждения частиц под действием силы тяжести, не выявил значительного скопления частиц на дне образцов (рис. 3). Таким образом, используемые составы с заданным содержанием дисперсного наполнителя и вязкостью связующего, позволяющим обычным смешиванием обеспечить достаточно высокую равномерность распределения частиц наиболее тяжелой фракции.

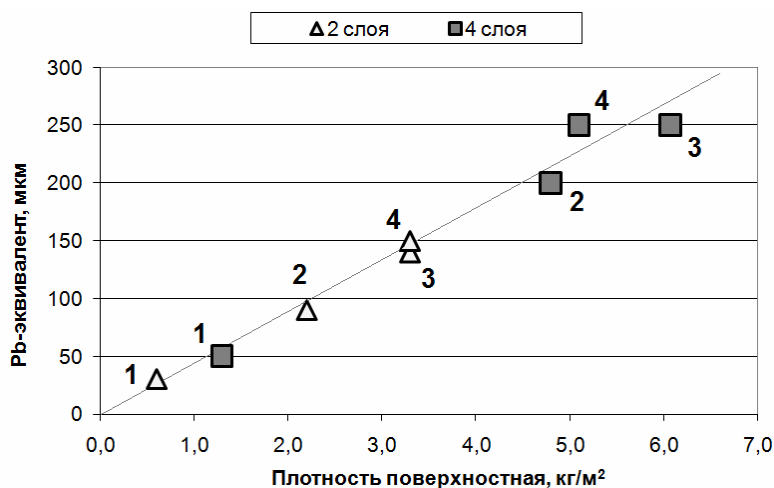


Рис. 4. Залежність свинцевого еквівалента, визначеного за допомогою оптичної денситометрії рентгеновських знімків (86 кВ, 60 мА, 0,25''), від поверхньої щільності зразків, отриманих різними методами: 1 — пропиткой; 2 — распылением; 3 — насыпкой; 4 — контактним формованием

По результатам визначення оптичної щільності зразків, виготовлених різними методами в декілька шарів, встановлено, що лінійна залежність захисних властивостей матеріалу (свинцевий еквівалент) від вмісту наповнювача (поверхня щільність) зберігається (рис. 4).

Выводы

Було встановлено, що найбільша рівномірність розподілу епоксидної суміші з високодисперсним наповнювачем, включаючи порошок вольфрама, на поверхні стеклоткани досягається методами контактної формувальності і распылення. Об'ємне розподілення частинок вольфрама на мікроуровні забезпечується звичайним механічним змішуванням наповнювача з епоксидним зв'язуючим, при цьому процесів седиментації і коагуляції частинок вольфрама не виявляється. Необхідна ступінь захисту від гамма-випромінювання досягається шляхом збільшення кількості шарів в ПКМ: збільшення свинцевого еквівалента в рентгеновському діапазоні пропорційно кількості шарів.

Для виготовлення ПКМ були рекомендовані різні методи в залежності від організації виробництва і призначення самих зразків ПКМ. Так, для досліджень радіаційно-захисних властивостей ПКМ зразки невеликих розмірів виготовляли методом контактної формувальності. Для випробування експлуатаційних властивостей ПКМ зразки значущих габаритних розмірів раціонально виготовляти методом распылення. Всі вказані методи вимагають попередньої підготовки суміші епоксидного зв'язуючого з наповнювачем, компоненти якого попередньо змішуються до внесення в зв'язуюче.

При організації виробництва ПКМ або виробів з нього в вигляді ємкостей необхідно розглянути варіанти отримання зразків високотехнологічним методом намотки, який можна комбінувати з методом насыпки або распылення.

Представлены результаты отработки четырех методов открытого формирования дисперсно-наполненных эпоксидных композитов, предназначенных для разработки средств изоляции радиоактивных материалов. Исследована равномерность распределения тяжелой фракции наполнителя в эпоксидном связующем на микро- и макроуровне. Предложены методы формирования образцов композита для последующих исследований эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: *эпоксидный композит, метод формирования, дисперсный наполнитель, равномерность распределения*

Results of experimental working-out of four manufacturing methods of disperse-filled epoxy composites for containment of radioactive materials are presented. Uniformity of filler's heavy fraction in epoxy pitch in micro and macro level is investigated. Methods of manufacture of composite's specimens are recommended for further research of its operating properties.

Keywords: *epoxy composite, formation method, dispersed filler, uniformity of distribution.*

1. *Choosing the nuclear power option: factors to be considered.* – Vienna: International Atomic Energy Agency, 1998. – 73 p.
2. *Андреанов А. Ю. Оценка прироста радиационно-защитных свойств композитов на основе полидисперсных наполнителей / А. Ю. Андреанов, Е. А. Джур, Ю. А. Крикун // ВАНТ, серия Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2007. – № 2. – С. 220–225.*