

УДК 691.175.5/.8
DOI: 10.15372/PMTF202315373

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ ПРЕССОВАНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИТОВ

В. И. Павленко, Д. С. Романюк, В. В. Кашибадзе, О. В. Куприева

Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова,
Белгород, Россия

E-mails: belpavlenko@mail.ru, romanyuk.dmitrij.98@bk.ru,
vitaliy.kashibadze@mail.ru, kuprieva85@mail.ru

Представлены результаты исследования влияния давления прессования на характеристики радиационно-защитных композитов на основе полиэтилена и карбида бора B_4C . С использованием программного моделирования выбран температурный диапазон нагрева пресс-формы заданного размера. Экспериментальным путем определено необходимое время выдержки композита, выявлены дефекты, возникающие при различных отклонениях от оптимальных температурных параметров. Представлены результаты испытаний на прочность образцов при различных режимах давления прессования, найдена величина оптимального давления. Получен композит со следующими механическими характеристиками при оптимальном режиме прессования: плотность $(1,09 \pm 0,01)$ г/см³, предел прочности на изгиб $(5,72 \pm 0,18)$ МПа, скорость звука в композите $(2050,00 \pm 0,01)$ м/с.

Ключевые слова: защитный композит, карбид бора B_4C , механические характеристики, горячее прессование

Введение. Перспективными материалами, используемыми для радиационной защиты, являются полимерные композиты, характеризующиеся малым весом, простотой обработки и химической инертностью [1, 2]. Современные композиты содержат различные полимерные матрицы, каждая из которых имеет преимущества и недостатки.

В зависимости от типа ионизирующего излучения требуются различные составы композитов. Так, полиэтилен используется для замедления быстрых нейтронов вследствие большой концентрации водорода в его составе, а также образования поперечных сечений, которые могут взаимодействовать с этими нейтронами. Для поглощения тепловых нейтронов используются углеродные и борсодержащие вещества, например карбид бора B_4C [3, 4]. Защитные свойства полиэтилена при гамма-излучении можно улучшить, введя в матрицу порошки тяжелых металлов и их соединения, такие как оксид висмута Bi_2O_3 , оксид кадмия Cd_2O , оксид свинца PbO и др. [5–8].

Радиационно-защитные характеристики зависят не только от состава композита, но и от технологии их производства.

Основными методами изготовления полимерных композитных материалов являются литье под давлением, компрессионное формование, экструзия, горячее прессование

Работа выполнена в рамках федеральной программы поддержки университетов “Приоритет 2030” с использованием оборудования Центра высоких технологий Белгородского государственного технологического университета.

и др. [9–11]. Один из наиболее перспективных методов — горячее прессование — представляет собой пластическое деформирование материала при одновременном воздействии на него температуры и давления с последующей фиксацией формы изделия. Прессование композитов проводится в пресс-формах, конфигурация полости которых соответствует конфигурации будущего изделия. Несмотря на сложность, этот метод является оптимальным, так как полученные с его помощью композиты имеют высокую плотность, однородность и, соответственно, улучшенные механические характеристики. Кроме того, данный метод может быть использован для получения не только полимерных композиционных материалов, но и металлокерамических [12].

Недостатком метода горячего прессования является необходимость подбора температурных режимов, давления прессования и длительности температурной выдержки. Суммарность данных факторов влияет на механические и функциональные характеристики создаваемых образцов [13, 14]. Требования к качеству композитных радиационно-защитных материалов очень высоки. При наличии в композитном материале значительного количества пустот, а также дефектных структур частицы нейтронов и гамма-лучи проходят через материал без потери энергии, что ухудшает его радиационно-защитные свойства.

Таким образом, необходимы разработка оптимальных режимов компактирования и исследование механических свойств образцов.

В настоящей работе представлены данные о воздействии давления прессования на характеристики радиационно-защитных композитов на основе полиэтилена и карбида бора B_4C . Такие композиты должны обеспечить замедление быстрых нейтронов путем превращения их в тепловые, а затем поглощение тепловых нейтронов.

1. Используемые материалы и методы. Для синтеза материала использовался порошок полиэтилена высокого давления (ПВД) марки 15303-003 (размер частиц $120 \div 180 \text{ мкм}$, степень чистоты более 99 %, плотность $900 \div 930 \text{ кг}/\text{м}^3$, температура плавления $100 \div 115 \text{ }^\circ\text{C}$) (ООО “Казаньоргсинтез”), в качестве наполнителя — карбид бора B_4C марки F2500 (степень чистоты 99,8 %, плотность $2,52 \text{ г}/\text{см}^3$, модальный диаметр частиц $57,64 \text{ мкм}$, удельная площадь поверхности частиц $2957 \text{ см}^2/\text{см}^3$ (ООО “Платина”, г. Королев).

Введение в композит карбида бора B_4C (объемная доля ПВД — 89 %, B_4C — 11 %) должно уменьшить плотность потока тепловых нейтронов по толщине слоя полимера. В работе [15] рекомендуется использовать в составе композита карбид бора B_4C с объемной долей 3–30 %.

Порошки ПВД и B_4C в заданных пропорциях смешивались в шаровой мельнице в течение 30 мин для достижения их равномерного распределения по объему. Для получения композитов использовалась стальная пресс-форма, конфигурация и размеры которой представлены на рис. 1. Применение данной пресс-формы позволяет получать образцы в виде пластин длиной 50 мм и шириной 25 мм. При этом высоту готовой пластины можно варьировать в зависимости от массы загружаемого порошка.

Прогрев пресс-формы и формование композитов проводились при температуре $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Для получения образцов материала толщиной 10 мм из защитного композита использовалась навеска массой $12,80 \div 12,96 \text{ г}$. Оптимальное давление прессования для данной навески подбиралось опытным путем. Процесс получения композитов проводился в следующей последовательности:

1. Загрузка пресс-формы в печь.
2. Предварительный нагрев пресс-формы до температуры $150 \text{ }^\circ\text{C}$.
3. Загрузка композитного материала в канал пресс-формы.

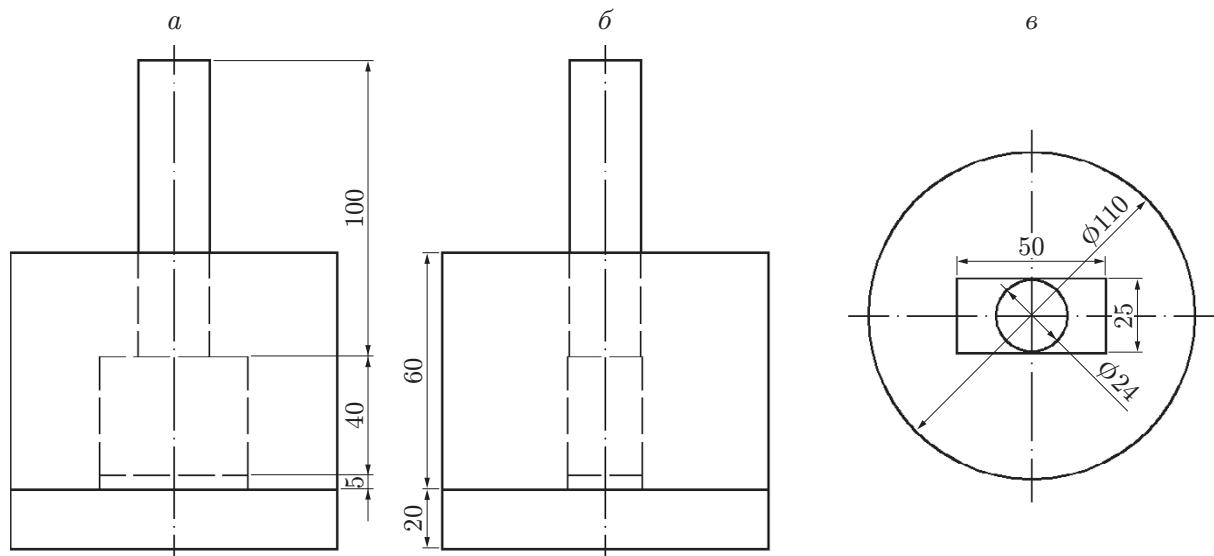


Рис. 1. Изображения и геометрические размеры пресс-формы:
а — вид спереди, б — вид сбоку, в — вид сверху

4. Нагрев материала в пресс-форме с выдержкой в течение 60 мин.

5. Прессование композитного материала, выдержка под давлением до достижения комнатной температуры.

6. Извлечение готового композита.

Температурный режим для прогрева пресс-формы и материала в ней определялся с помощью моделирования в программе COMSOL Multiphysics 6.0.0.318. Результаты моделирования нагрева канала загрузки приведены на рис. 2.

Температура размягчения композита на полиэтиленовой матрице равна 150 °С. При этом значении происходит ее переход в вязкотекучее состояние, что определяет температурный режим прогрева пресс-формы. В экспериментах было определено время нагрева композита, которое составило 60 мин. В течение первых 2 мин температура формы возрастает до 40 °С, в момент времени $t = 5$ мин составляет 70 °С, а через 15 мин достигает максимального значения, равного 150 °С. После предварительного прогрева пресс-формы проводится загрузка композита.

При проведении исследования использовался сканирующий электронный микроскоп Tescan MIRA четвертого поколения с катодом Шоттки, позволяющий получать высококачественные изображения поверхностей материала и проводить тест элементного состава.

Испытания на изгиб проводились на испытательной универсальной машине РЭМ-100. Предел прочности при изгибе определялся по стандартным методикам согласно ГОСТ Р 57749-2017 (ISO 17138:2014). Нагружения проводились для испытаний на трехточечный изгиб.

Плотность образцов вычислялась с использованием их линейных размеров. Масса образца измерялась с помощью аналитических весов DA-224С. Контроль температуры пресс-формы осуществлялся с использованием инфракрасного термометра (пирометра) МЕГЕОН 16450. Для проведения дефектоскопии использовался прибор Пульсар-1.2. Геометрические параметры образцов измерялись с помощью электронного штангенциркуля ШЦЦ-І-250.

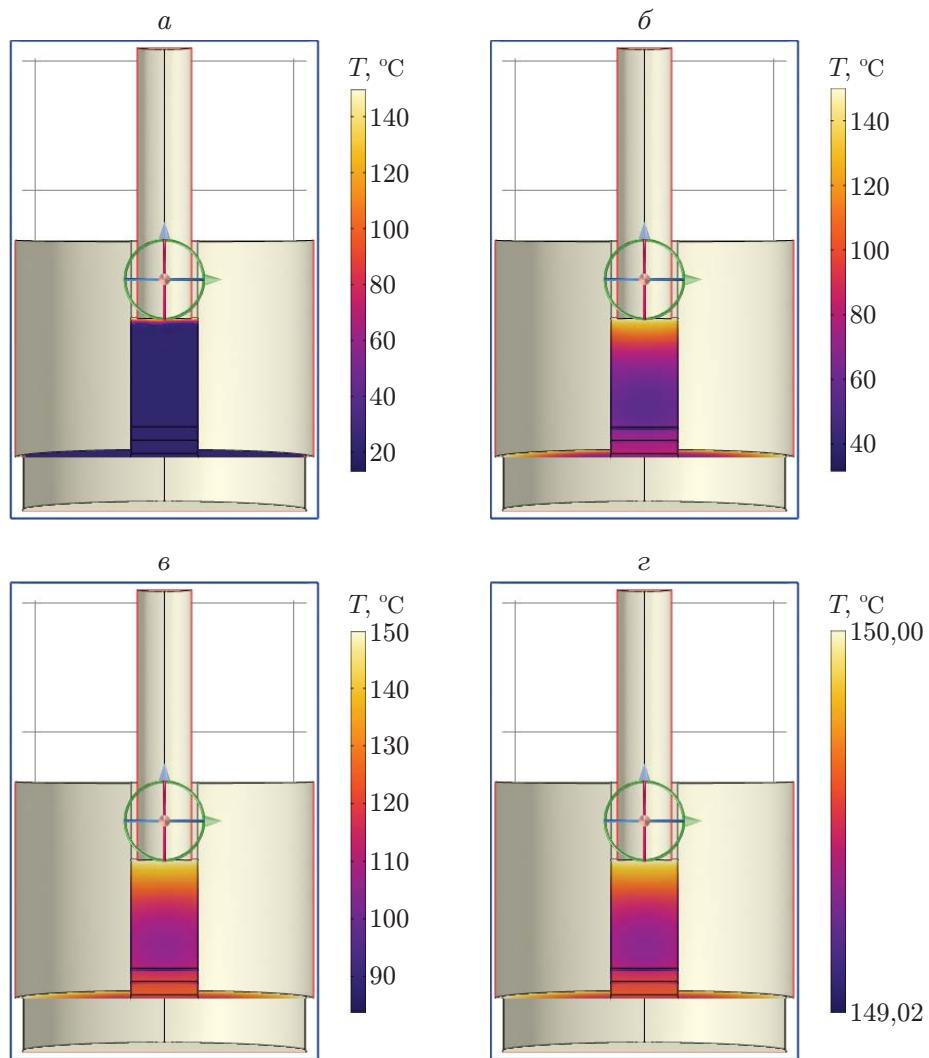


Рис. 2. Распределение температуры в пустой пресс-форме в различные моменты времени:

a — $t = 2$ мин, *б* — $t = 5$ мин, *в* — $t = 10$ мин, *г* — $t = 15$ мин

2. Определение механических свойств композитного материала. Образцы из ПВД и композиты, полученные при различных режимах прессования, были испытаны на изгиб. Полученные данные о прочностных характеристиках приведены на рис. 3. Фотографии испытываемого на изгиб образца композита, полученного при давлении 20 МПа, представлены на рис. 4.

Анализ полученных данных показал, что при минимальном давлении прессования 2 МПа предел прочности на изгиб образца композиционного материала равен $(1,10 \pm 0,17)$ МПа, для образца ПВД данное значение равно $(2,25 \pm 0,18)$ МПа. При увеличении давления до 20 МПа прочность композитного образца возрастает, аналогичные изменения происходят для образца ПВД. При данном значении давления прессования прочность композита составляет $(5,72 \pm 0,18)$ МПа, прочность ПВД — $(11,42 \pm 0,25)$ МПа. При дальнейшем увеличении давления прессования прочность композитного материала увеличивается незначительно и при давлении 40 МПа равна $(6,34 \pm 0,25)$ МПа. При увеличении давления прессования до 30 МПа прочность ПВД продолжает увеличиваться, при давлении, боль-

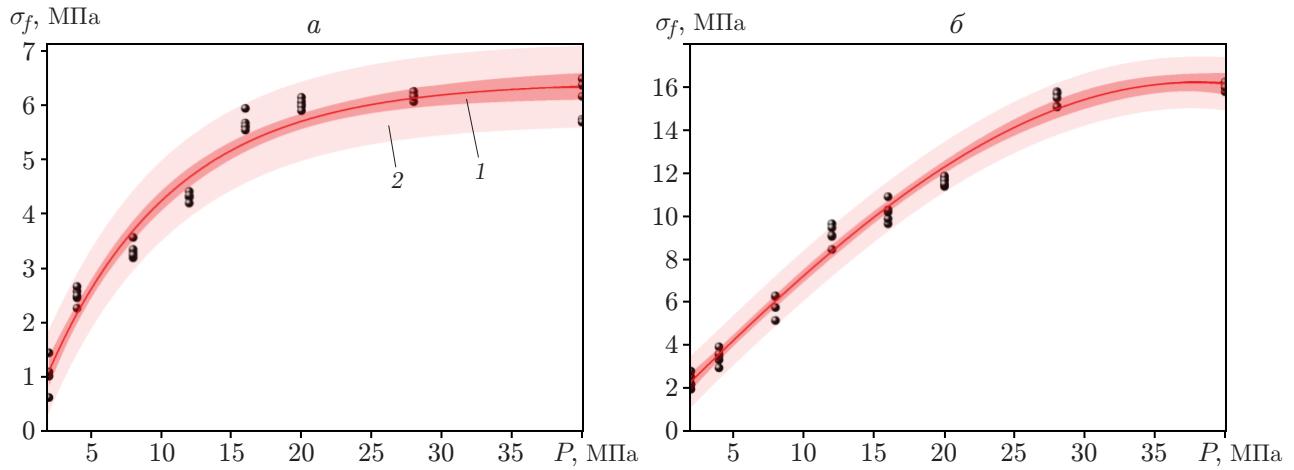


Рис. 3. Зависимость предела прочности на изгиб от давления прессования при формировании образцов:

a — композиционный материал, *б* — ПВД; точки — экспериментальные данные, линия — аппроксимация экспериментальных данных $y = A_1 e^{-x/t_1} + y_0$ ($A_1 = -6,63 \pm 0,21$, $t_1 = 9,01 \pm 0,78$, $y_0 = 6,42 \pm 0,14$); 1 — доверительный интервал 95 %, 2 — предсказательный интервал 95 %

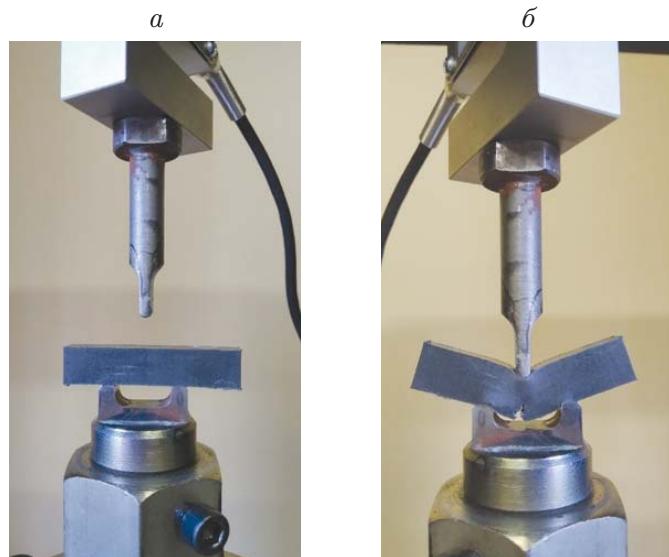


Рис. 4. Фотографии испытываемого на изгиб образца композита, полученного при давлении 20 МПа:

a — исходный образец, *б* — образец после испытания

Плотность образцов, полученных при $L = (4,9 \pm 0,1)$ см, $B = (2,45 \pm 0,10)$ см и различных режимах прессования

Образец	P , МПа	H , см	m , г	ρ , г/см ³
1	2	$1,06 \pm 0,10$	$12,85 \pm 0,01$	$1,01 \pm 0,01$
2	4	$1,05 \pm 0,10$	$12,79 \pm 0,01$	$1,10 \pm 0,01$
3	8	$1,03 \pm 0,10$	$12,84 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,01$
4	12	$1,02 \pm 0,10$	$12,91 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$
5	16	$1,00 \pm 0,10$	$12,96 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$
6	20	$0,99 \pm 0,10$	$12,87 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$
7	28	$0,98 \pm 0,10$	$12,84 \pm 0,01$	$1,09 \pm 0,01$
8	40	$0,98 \pm 0,10$	$12,85 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$

шем 30 МПа, увеличение прочности несущественно. Максимальное значение прочности ПВД, равное $(16,20 \pm 0,28)$ МПа, достигается при давлении прессования 40 МПа.

Теоретически рассчитанная плотность рассматриваемого композита составляет $(1,103 \pm 0,010)$ г/см³. Плотность полученных образцов вычислена с использованием указанных в таблице линейных размеров. В таблице приведены значения плотности, массы и геометрические размеры образцов, полученных при различных режимах прессования в зависимости от давления.

При изменении давления прессования с 2 до 20 МПа плотность образца изменяется прямо пропорционально. Различие плотностей объясняется наличием в образцах воздушных пор. Для получения теоретической плотности образцов достаточно использовать давление прессования $P = 20$ МПа, при дальнейшем увеличении давления увеличения плотности образцов практически не происходит, что свидетельствует о достижении оптимального давления для формования образцов.

На рис. 5 показаны фотографии образцов композитов, полученных при давлении $P = 20$ МПа. На представленных фотографиях видна мелкозернистая структура (светлые области), которая нормально распределена по поверхности материала, а также нитевидные включения полиэтилена (см. рис. 5, а). При большем увеличении заметны пластинчатые участки полиэтилена и включения B_4C (см. рис. 5, б). Некоторые частицы агрегируются, в структуре имеются небольшие полости, образовавшиеся вследствие выделения газов, однако трещины в материале отсутствуют. На рис. 5, в, г наблюдается равномерно распределенная слоистая структура, без дефектов и полостей, что позволяет сделать вывод о равномерном распределении карбида бора по толщине материала.

На рис. 6 приведены зависимости скорости звука в материале от давления и температуры формования образцов. Для измерения использовался прибор Пульсар-1.2, предназначенный для выявления микротрещин, воздушных полостей и других дефектных структур как на поверхности образцов, так и внутри них. При измерении скорости звука в материале в зависимости от температуры композитные материалы прессовались при давлении $P = 20$ МПа. При измерении скорости звука в материале в зависимости от давления температура прессования составляла 150 °С.

При начальной температуре 125 °С спекание композита было неполным, о чем свидетельствует наименьшая скорость звука в материале $v = (1732,00 \pm 0,01)$ м/с. При повышении температуры до 140 °С значительного увеличения скорости звука не происходило, поскольку частицы полиэтилена не переходили в вязкотекучее состояние. Однако при дальнейшем повышении температуры до 145 °С (граница текучести) наблюдаются значительное увеличение скорости звука и переход материала в вязкотекучее состояние. При температуре 150 °С скорость звука в материале является максимальной, что свидетель-

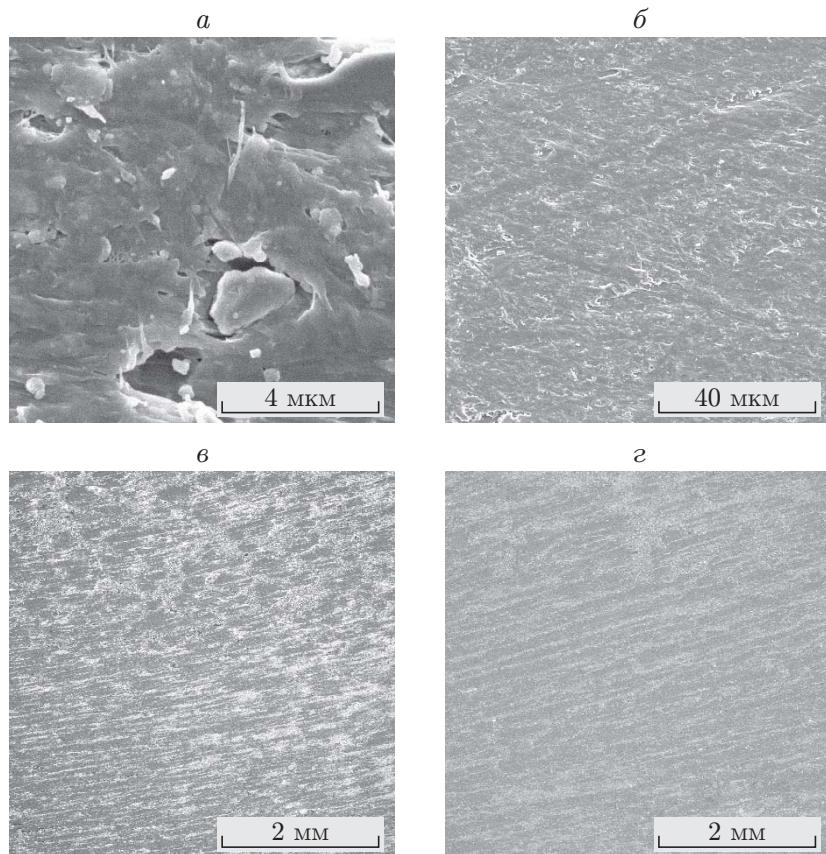


Рис. 5. Фотографии поверхности композита, полученного при давлении 20 МПа, в различном масштабе:
 a — 4 мкм, δ — 40 мкм, ϵ — 2 мм (шлиф поверхности), ε — 2 мм (сечение композита)

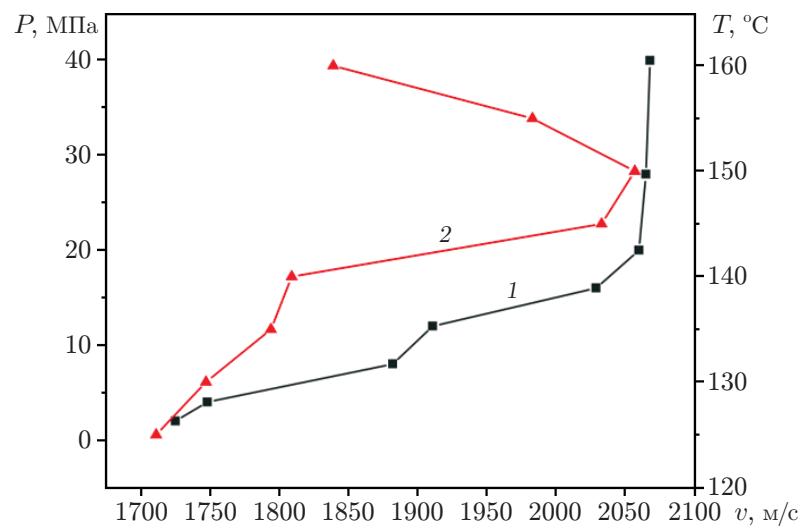


Рис. 6. Зависимости скорости звука v в материале от давления P (1) и температуры T (2) прессования

ствует о достижении предельной температуры. При повышении температуры до 160 °C происходит резкое уменьшение скорости звука, обусловленное тем, что при $T > 150$ °C полиэтилен начинает выделять газы H₂, CO₂, H₂O, CO и т. д., в результате чего внутри композита образуются полости.

3. Выводы. В работе проведен анализ различных режимов прессования композитного материала ПВД — карбид бора. При испытании на изгиб установлено, что оптимальное давление прессования составляет 20 МПа, так как при изменении давления прессования от 2 до 20 МПа плотность образца изменяется прямо пропорционально. Для получения теоретического значения плотности достаточно использовать давление прессования $P = 20$ МПа. При повышении давления с 20 до 40 МПа прочность практически не увеличивается. Установлено, что оптимальными параметрами для синтеза полимерного композита являются давление прессования $P = 20$ МПа и время выдержки $t = 60$ мин при температуре $T = 150$ °C. При таких значениях параметров композит имеет следующие механические характеристики: плотность — $(1,09 \pm 0,01)$ г/см³, предел прочности на изгиб — $(5,72 \pm 0,18)$ МПа, скорость звука — $(2050,00 \pm 0,01)$ м/с. Использование данной технологии позволит создать композит с равномерным распределением частиц в матрице, без дефектов и пустот, что улучшит его радиационно-защитные характеристики при воздействии нейтронов и гамма-излучения.

ЛИТЕРАТУРА

- Cherkashina N. I., Pavlenko V. I., Noskov A. V., et al. Gamma radiation attenuation characteristics of polyimide composite with WO₂ // Progr. Nuclear Energy. 2021. V. 137. 103795. DOI: 10.1016/j.pnucene.2021.103795.
- More C. V., Alsayed Z., Badawi M. S., et al. Polymeric composite materials for radiation shielding: a review // Environ. Chem. Lett. 2021. V. 19. P. 2057–2090. DOI: 10.1007/s10311-021-01189-9.
- Li X., Wu J., Tang C., et al. High temperature resistant polyimide/boron carbide composites for neutron radiation shielding // Composites. B. Engng. 2019. V. 159. P. 355–361. DOI: 10.1016/j.compositesb.2018.10.003.
- Клиников С. В., Косарев В. Ф., Шикалов В. С., Видюк Т. М. Оптимизация процесса получения методом холодного газодинамического напыления нейtronопоглощающих композитных (Al + B₄C) покрытий // ПМТФ. 2022. Т. 63, № 2. С. 117–128. DOI: 10.15372/PMTF20220211.
- Alyaa H. A., Erdem S., Kawa M. K., et al. Investigation of gamma ray attenuation features of bismuth oxide nano powder reinforced high-density polyethylene matrix composites // Radiat. Phys. Chem. 2020. V. 168. 108537. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108537.
- Veiskarami A., Sardari D., Malekie S., et al. Evaluation of dosimetric characteristics of a ternary nanocomposite based on High Density Polyethylene/Bismuth Oxide/Graphene Oxide for gamma-rays // Sci. Rep. 2022. V. 12. 18798. DOI: 10.1038/s41598-022-23605-y.
- El-Khatib A. M., Abbas M. I., Elzaher M. A., et al. Gamma attenuation coefficients of nano cadmium oxide/high density polyethylene composites // Sci. Rep. 2019. V. 9. 16012. DOI: 10.1038/s41598-019-52220-7.
- Mahmoud M. E., El-Khatib A. M., Badawi M. S., et al. Fabrication, characterization and gamma rays shielding properties of nano and micro lead oxide-dispersed-high density polyethylene composites // Radiat. Phys. Chem. 2018. V. 145. P. 160–173. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2017.10.017.

9. **Андреева М. Д., Пушкарева С. А., Петров М. С., Антохин Т. А.** Изготовление изделий из ПКМ методами литья и компрессионного формирования // Вестн. Науч.-произв. об-ния “Техномаш”. 2018. Т. 3, № 7. С. 78–85.
10. **Колосова А. С., Сокольская М. К., Виткарова И. А. и др.** Современные методы получения полимерных композиционных материалов и изделий из них // Междунар. журн. прикл. и фундам. исслед. 2018. Т. 8. С. 123–129.
11. **Wang Q. B., Jia D. L., Pei X. H., et al.** Mechanical performance of graphene_x/poly(ether ketone ketone) composite sheets by hot pressing // Sci. Rep. 2022. V. 12. 4114. DOI: 10.1038/s41598-022-08221-0.
12. **Чесноков А. Е., Филиппов А. А.** Исследование физических свойств металлокерамических компактов TiC–NiCr, полученных методом горячего прессования // ПМТФ. 2022. Т. 63, № 2. С. 175–181. DOI: 10.15372/PMTF20220216.
13. **Venugopal J., Dhanasakkavarathi B., Surakasi R., et al.** Effect on compression molding parameters in mechanical properties of MWCNT/glass fiber/epoxy composites // Adv. Polymer Technol. 2022. V. 2022. 9295407. DOI: 10.1155/2022/9295407.
14. **Yallew T. B., Kassegn E., Aregawi S.** Study on effect of process parameters on tensile properties of compression molded natural fiber reinforced polymer composites // SN Appl. Sci. 2020. V. 2. 338. DOI: 10.1007/s42452-020-2101-0.
15. **Zahir U., Tariq Y., Muhammad S., et al.** On the physical, chemical, and neutron shielding properties of polyethylene/boron carbide composites // Radiat. Phys. Chem. 2020. V. 166. 108450. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108450.

Поступила в редакцию 1/IX 2023 г.,
после доработки — 31/X 2023 г.
Принята к публикации 27/XI 2023 г.