

Разработка радиационно-защитного композиционного материала космического назначения на основе стекломатрицы

Соколенко И.В.

Белгородский государственный технологический университет имени В.Г.Шухова,

ул. Костюкова, 46, г. Белгород, 308012, Россия

e-mail: sokol_iggor@mail.ru

Аннотация

Были исследованы возможности создания высокоэффективного радиационно-защитного материала космического назначения. Разработаны состав и технология композиционного материала совершенно нового типа, представляющего собой свинецборосиликатную стекломатрицу, армированную модифицированным нанотрубчатым хризотилом. Полученный композит обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с полимерными аналогами.

Ключевые слова: космический аппарат, ядерная энергетическая установка, радиационная защита, композиционный материал, эффективность.

Введение

Перспектива длительных межпланетных космических полетов (к примеру, полеты на Марс) предполагает тщательное изучение ряда проблем, с которыми

столкнулась космическая промышленность. В частности, речь идет о поиске гораздо более эффективных энергетических и двигательных установок, по сравнению с используемыми топливными реактивными двигателями и солнечными батареями. На данный момент одним из наиболее перспективных решений данной проблемы рассматривается использование на космических летательных аппаратах (КЛА) ядерных энергетических установок [1].

Очевидно, что в данном случае к внешнему излучению космического пространства прибавится излучение самого реактора, представляющее собой в основном нейтронную и фотонную радиацию, которая не может эффективно поглощаться конструкционными материалами обшивки корабля ввиду действующих массовых ограничений. В связи с этим, для обеспечения необходимой радиационной защиты персонала, а также электронного оборудования, между реакторным и жилым отсеками КЛА требуется установка дополнительных радиационно-защитных конструкций.

К разрабатываемым радиационно-защитным материалам космического назначения предъявляется комплекс требований, обусловленных спецификой их использования в космических условиях:

- повышенные значения эффективности защиты при одновременном снижении массы конструкции;
- высокие механическая, электрическая прочность;
- высокая радиационная стойкость к различным видам излучений;
- высокие термо- и температуростойкость.

В качестве радиационной защиты КЛА применялись системы на основе гидрида лития, к недостаткам которых можно отнести нестабильность и сложность обслуживания, а также высокую массу. Последний недостаток относится и к защите от гамма-излучения на основе сплавов тяжелых металлов. В качестве альтернативы рассматривалось применение композиционных материалов на основе полиолефинов, однако ввиду низкой радиационной стойкости и нестабильности в интервале температур от -150 до $+150^{\circ}\text{C}$ они не удовлетворяют требованиям эксплуатации.

Целью данной работы является разработка радиационно-защитного материала, в высокой степени или полностью удовлетворяющего указанным требованиям и способного обеспечить необходимые теньевую и круговую защиту жилых отсеков КЛА.

Методика получения композита и исследования его свойств

В качестве материала, обладающего необходимыми эксплуатационными характеристиками, был предложен стеклокристаллический композиционный материал на основе неорганической матрицы из свинецборосиликатного стекла, армированной модифицированным нанотрубчатым хризотилом. Для получения композита использовались: свинецборосиликатное стекло специально разработанного состава, нанотрубчатый хризотил, модифицированный путем введения в его структуру вольфрамата свинца PbWO_4 согласно [2], а также нанокристаллический PbWO_4 , полученный в работе [3].

Модифицированный нанотрубчатый хризотил исследовался при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на приборе ДРОН-3, растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе MIRA3 TESCAN, энерго-дисперсионного анализа (ЭДА) для определения морфологии, фазового и химического состава.

Для сваренного стекла определялись плотность методом гидростатического взвешивания, микротвердость по методу Виккерса на приборе ПМТ-3, а также удельная поверхность после помола стекла на приборе Sorbi-MS.

Нанокристаллический $PbWO_4$ изучался при помощи РФА и РЭМ для определения фазового и гранулометрического состава, также определялась удельная поверхность материала.

Получение образцов композита заключалось в тщательном перемешивании исходных компонентов в заданной пропорции, подпрессовке полученной смеси в пресс-форме, выдержке при заданной температуре с последующим горячим прессованием. Плотность готовых образцов определялась при помощи измерения их массы и объема с использованием лабораторных весов и штангенциркуля. Предел прочности при сжатии определялся при помощи гидравлического пресса. При помощи РФА определялся фазовый состав материала после термообработки. Температуростойкость определялась путем выдержки образца в муфельной печи при заданной температуре под нагрузкой. С помощью РЭМ исследовался свежий скол композита для определения его структуры. На данный момент ведутся работы по определению коэффициентов ослабления гамма- и нейтронного излучения на полученном материале.

Разработка состава и технологии изготовления композита

В ходе разработки состава материала было предложено использовать в качестве наполнителей полученные ранее модифицированный нанотрубчатый хризотил и нанокристаллический PbWO_4 , а в качестве матрицы – стекло на основе оксидов свинца и бора. Такое нестандартное решение в области выбора матрицы обосновано тем, что данная матрица может выполнять в композите не только связующую функцию, но также может нести комплексную защитную нагрузку от фотонной и нейтронной радиации, за счет высокого содержания свинца и бора. Также подобный материал будет иметь гораздо более высокую радиационную стойкость, по сравнению с полимерными композитами.

Для определения исходного состава стекломатрицы была выбрана система $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Данная система имеет точку эвтектики при составе 84,4% PbO , 11,2% B_2O_3 , 4,4% SiO_2 , температура в данной точке 484°C . Соответственно температура размягчения полученного стекла будет находиться в пределах $400\text{-}500^\circ\text{C}$, что благоприятствует сочетанию данного стекла с хризотилом, который начинает разлагаться при температурах выше 500°C .

Выбор оптимального состава проводился экспериментально, путем наварки и определения температурного интервала размягчения, плотности, прочности, КТР стекла в различных точках диаграммы, относительно близких к точке эвтектики. В результате был выбран состав: 83,5% PbO , 12,5% B_2O_3 , 4% SiO_2 , плотность которого $6,58 \text{ г/см}^3$. Однако данный состав все еще обладал невысокими механическими

характеристиками. Для повышения прочности, твердости и снижения КТР часть PbO была заменена на ZnO. Также для повышения прочности и радиационной стойкости в состав был введен CeO₂. После ряда экспериментов был выбран окончательный состав стекломатрицы, который приведен в табл. 1. Плотность стекла немного снизилась до 6,38 г/см³, однако микротвердость возросла более чем на 30% и составила около 400 HV, резко снизились хрупкость, КТР, повысилась прочность. На температуру начала размягчения данные изменения состава практически не повлияли.

Таблица 1

Состав свинецборосиликатной стекломатрицы

Содержание, мас. %					
PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	ZnO	PbO ₂	CeO ₂
78,5	13,2	4,2	3,1	0,4	0,6

Тем не менее, несмотря на высокую плотность, использование полученного стекла в чистом виде в качестве радиационно-защитного материала, тем более для космических нужд, затруднено тем, что оно имеет сравнительно низкие прочность, твердость и термостойкость. Для повышения механических и термических характеристик материала необходимо его дополнительно армировать.

Чтобы изготовить стеклокомпозит, после наварки стекло дробилось и размалывалось, сперва в вибромельнице в течение 10 мин, а под конец в фарфоровой ступке. Удельная поверхность полученного стеклопорошка превышала 3500 см²/г.

В качестве армирующего наполнителя было решено использовать нанотрубчатый хризотил, модифицированный путем заполнения нанотрубок вольфрамом свинца $PbWO_4$ в количестве до 30 мас. % [2] для повышения его радиационно-защитных характеристик (рис. 1). Использование хризотила обусловлено высокими показателями его прочностных, термических характеристик, радиационной стойкости.

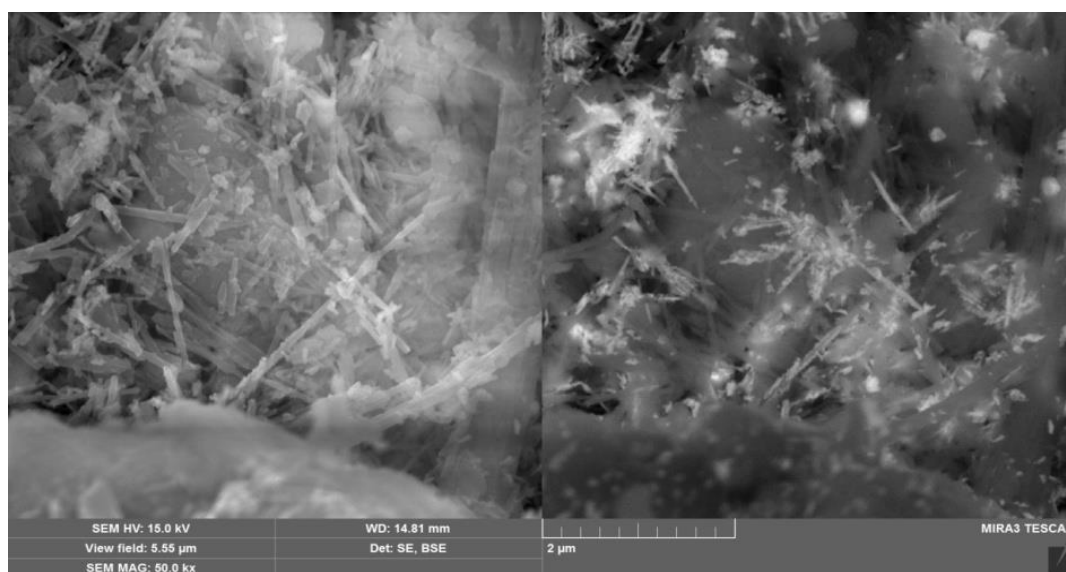


Рис. 1. Микрофотография нанотрубчатого хризотила, модифицированного путем заполнения нанотрубок вольфрамом свинца $PbWO_4$

Использование синтезированного нанокристаллического $PbWO_4$ со средним размером частиц ок. 50 нм (рис. 2) в качестве дополнительного функционального наполнителя обусловлено его весьма высокими показателями защиты от фотонной радиации за счет высокой плотности $8,4 \text{ г/см}^3$ и нанодисперсности [4, 5]. Полученный материал полностью закристаллизован и имеет структуру шеелита.

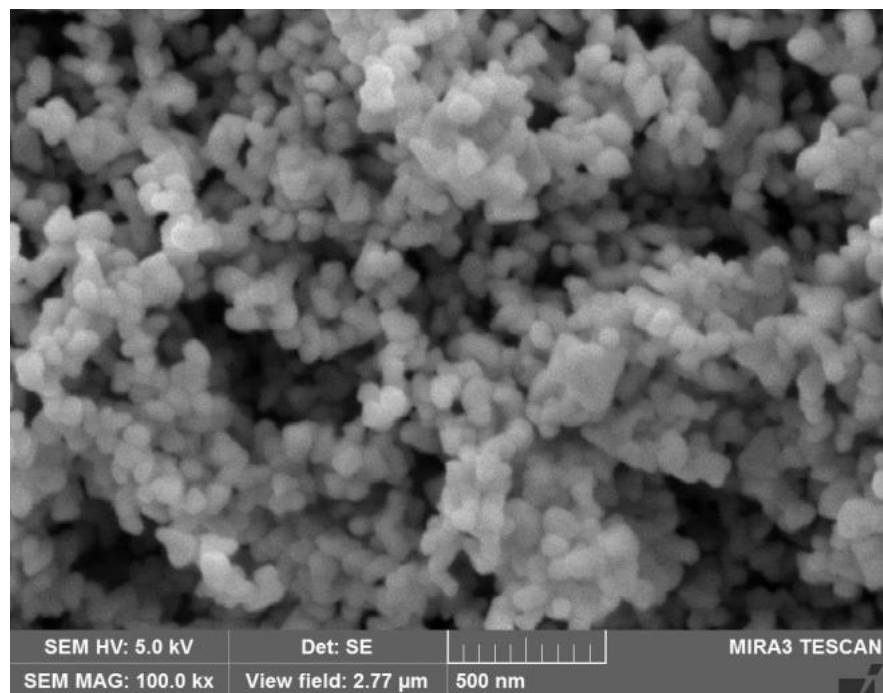


Рис. 2. Микрофотография нанокристаллического PbWO_4

Теоретически вместо PbWO_4 возможно использование различных радиационно-защитных компонентов, к примеру, дробь гидрида титана TiH_2 для повышения защитных характеристик материала от нейтронной радиации [6]. Также для повышения прочности можно дополнительно армировать композит тонкой металлической проволокой.

Для изготовления образцов полученные стеклопорошок, хризотил и нанокристаллический PbWO_4 смешивались в определенной пропорции и тщательно гомогенизировались в фарфоровой ступке при добавлении изобутанола. Полученная смесь запрессовывалась в пресс-форме при давлении 80 МПа, пресс-форма ставилась в муфельную печь и выдерживалась при 430-450°C в течение 30 мин.

После выдержки смесь быстро прессовалась при давлении 80 МПа, далее производилось охлаждение пресс-формы и выпрессовка полученного образца.

Результаты и их обсуждение

В ходе экспериментов выяснилось, что для достижения наибольшей плотности и прочности композита в его состав необходимо вводить не менее 50-70 % стекла, а содержание хризотила не должно превышать 15-20 %, так как при большем его содержании плотность композита резко падает.

Оценочный химический состав полученного стеклокомпозита представлен в табл. 2:

Таблица 2

Химический состав стеклокомпозита

Содержание, мас. %									
О	Pb	W	B	Si	Mg	Zn	Fe	Ce	H
20,1- 22,6	54,4- 61,1	2,4- 15,9	2,1- 3,3	3,0- 4,3	2,5- 3,6	1,2- 2,0	0,3- 0,4	0,24- 0,4	0,1- 0,2

На рис. 3 представлена микрофотография стеклокомпозита на сколе. Как видно, нанотрубчатый хризотил находится в композите в недеформированном состоянии, несмотря на высокую агрессивность расплавов свинцовых стекол, что подтверждает правильность выбранного режима термообработки.

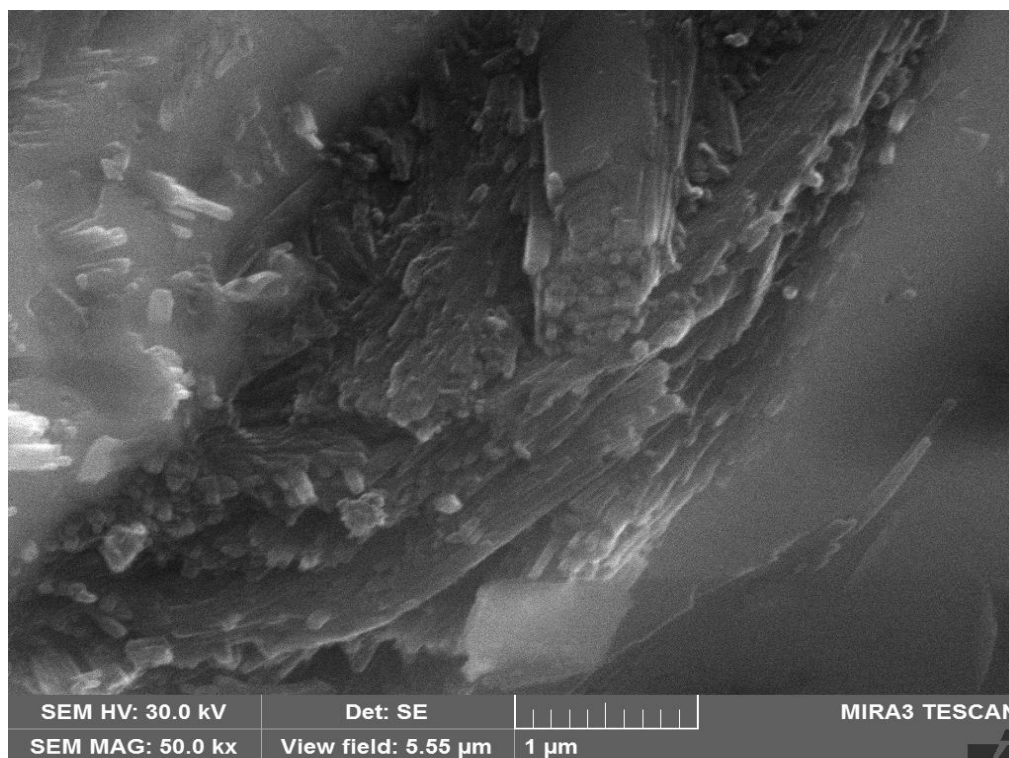


Рис. 3. Микрофотография стеклокомпозита на сколе

Результаты РФА подтверждают, что в результате термообработки образования новых кристаллических фаз в сколько-нибудь значительной степени не наблюдается. Однако на рентгенограмме не наблюдается и пиков, соответствующих хризотилу, ввиду малого его содержания и невысокой интенсивности его пиков.

Плотность полученных образцов композита составила 5,5-6 г/см³, что значительно превышает показатели большинства аналогичных материалов на полимерной матрице. Предел прочности при сжатии для образцов различного состава составил 200-300 МПа, при повышении содержания PbWO₄ прочность снижается. Температуростойкость материала составляет около 400°C, определяется температурой начала размягчения стекломатрицы, при увеличении содержания

наполнителей возрастает. Также материал обладает высокой устойчивостью к истиранию.

Радиационно-защитные свойства композита определяются как высокой плотностью, так и высоким содержанием широкого спектра тяжелых и легких элементов [7]. На данный момент ведутся работы по определению конкретных значений коэффициентов ослабления фотонной и нейтронной радиации. При этом, в зависимости от конкретной задачи, имеется возможность варьировать уровень защиты материала от различных видов излучения ввиду легкости изменения его химического состава.

Таким образом, полученный стеклокомпозит обладает рядом преимуществ перед аналогами на полимерной матрице:

- ❖ Предельная температура эксплуатации: 400°С (против 200-250°С у полимерных композитов);
- ❖ Повышенные радиационно-защитные свойства за счет высокой плотности: 5,5-6 г/см³;
- ❖ Предел прочности при сжатии – до 300 МПа;
- ❖ Высокая устойчивость к воздействию атомарного кислорода и микрометеоритных частиц;
- ❖ Радиационная стойкость – на несколько порядков выше, чем у полимеров;
- ❖ Сравнительно невысокая себестоимость – 250-300 руб/кг.

Последний пункт говорит о том, что данный композит можно с успехом использовать не только на космических аппаратах, но его применение также может распространяться на судовые, портативные, специальные ядерные энергетические установки и т.д.

Из возможных недостатков следует отметить низкую химстойкость, а также меньшую, чем у полимеров, устойчивость к динамическим нагрузкам. Однако по остальным показателям представленный материал серьезно превосходит полимерные аналоги.

Выводы

В ходе проведенной работы были разработаны состав и технология радиационно-защитного композиционного материала нового типа на основе свинецборосиликатной стекломатрицы, армированной модифицированным нанотрубчатым хризотилом. Изучение механических, термических, защитных и прочих свойств полученного композита показало его значительное преимущество перед полимерными аналогами по многим пунктам. При этом материал обладает сравнительно невысокой себестоимостью и может с успехом применяться не только в космосе, но и в более широких масштабах, на различных судовых и наземных ядерных установках.

Библиографический список

1. Основные тенденции развития космонавтики в России // Claw.ru: Космическая энциклопедия. URL: <http://kosmos.claw.ru/shared/424.html> (дата обращения 5.08.2013).
2. Pavlenko, V.I., Naumova L.N., Sokolenko I.V. Modification of Nanotube Chrysotile by Introducing Heavy Metal Compounds into its Structure. World Applied Sciences Journal, 2013, Vol. 24, no. 11, pp. 1489-1495.
3. Соколенко И. В. Получение нанокристаллических неорганических соединений на примере $PbWO_4$ // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2014. № 4. С. 138-142.
4. Артемьев В.А. Об ослаблении рентгеновского излучения ультрадисперсными средами // Письма в Журнал Технической Физики. 1997. Т. 23. № 6. С. 5-9.
5. Гульбин В.Н. Разработка композиционных материалов, модифицированных нанопорошками, для радиационной защиты в атомной энергетике // Ядерная физика и инжиниринг. 2011. Т.2. № 3. С. 272-286.
6. Павленко В.И., Бондаренко Г.Г., Куприева О.В., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И. Модифицирование поверхности гидрида титана боросиликатом натрия // Перспективные материалы. 2014. № 6. С. 19-24.
7. Машкович В. П., Кудрявцева А. В. Защита от ионизирующих излучений: справочник. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 496 с.