

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова»

На правах рукописи



КАШИБАДЗЕ ВИТАЛИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ, НАПОЛНЕННЫЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫМ ОКСИДОМ И КАРБИДОМ ВОЛЬФРАМА, ДЛЯ
РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ ЛИНЕЙНЫХ УСКОРИТЕЛЕЙ
ЭЛЕКТРОНОВ С ЭНЕРГИЕЙ ДО 10 МЭВ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный консультант:
д-р техн. наук, профессор,
Заслуженный изобретатель РФ
В.И. Павленко

Белгород – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ.....	12
1.1 Электромагнитное поле заряда ускоренного электрона, движущегося в вакууме.....	12
1.2 Линейные ускорители электронов (ЛУЭ).....	14
1.3. Применение линейных ускорителей электронов в радиационных технологиях.....	17
1.4 Тип ионизирующих излучений на линейных ускорителях электронов.....	20
1.5 Требования к радиационной защите электронных ускорителей (СанПин 2.6.1.2573-19).....	23
1.6 Радиационная защита линейных ускорителей электронов.....	25
1.6.1 Бетон в радиационной защите линейных ускорителей электронов.....	27
1.6.2 Керамические композиты в радиационной защите линейных ускорителей электронов.....	31
1.6.3 Металло-матричные композиты в радиационной защите линейных ускорителей электронов.....	35
1.6.4 Полимерные композиционные материалы в радиационной защите линейных ускорителей электронов.....	38
1.7 Расчет радиационной защиты линейных ускорителей электронов	42
1.8 Радиационная стойкость полимерных композиционных материалов.....	44
Выводы по главе 1.....	46
2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	48
2.1 Характеристика исследуемых материалов.....	48

2.1.1 Фторопластовая полимерная матрица.....	48
2.1.2 Химические соединения вольфрама.....	48
2.1.3 Полиметилсилоксановый модификатор.....	49
2.1.4 Коллоидный графит.....	50
2.2 Радиационные испытания.....	50
2.3 Физико-химические методы исследования.....	52
Выводы по главе 2.....	54
3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ.....	55
3.1 Модифицирование высокодисперсных наполнителей на основе оксида вольфрама (VI) и карбида вольфрама.....	55
3.2 Технология получения полимерных композиционных материалов..	60
3.3 Газотермическое напыление карбида вольфрама на композиционный материал.....	65
3.4 Физико-механические и теплофизические характеристики полимерных композиционных материалов.....	74
Выводы по главе 3.....	78
4 ВОЗДЕЙСТВИЕ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	80
4.1 Физико-математическое моделирование взаимодействия ускоренных электронов с полимерными композиционными материалами.....	80
4.2 Воздействие электронного облучения на структуру и свойства полимерных композиционных материалов.....	91
Выводы по главе 4.....	100
5 ВОЗДЕЙСТВИЕ ТОРМОЗНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА- ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	102

5.1 Физико-математическое моделирование взаимодействия тормозного рентгеновского и гамма-излучения с полимерными композиционными материалами.....	102
5.2 Экспериментальные радиационно-защитные характеристики полимерных композиционных материалов по отношению к рентгеновскому и гамма-излучению.....	106
5.3 Воздействие гамма-излучения на структуру и теплофизические характеристики полимерных композиционных материалов.....	114
5.4. Радиационная стойкость полимерных композиционных материалов к воздействию гамма-излучения.....	121
5.5 Расчет радиационной защиты от тормозного рентгеновского излучения линейного ускорителя с энергией 10 МэВ.....	127
5.6 Каталог физических констант ослабления фотонного излучения разработанного композита оптимального состава.....	130
5.6.1 Разработанный полимерный композит ФТ-60 WC	131
5.6.2 Бетон	134
Выводы по главе 5.....	136
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	139
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	142
Приложения.....	166
Приложение А. Титульный лист на технические условия на радиационно-защитные полимерные композиционные материалы для защиты от ионизирующего излучения электронного ускорителя.....	167
Приложение Б. Акт о внедрении результатов в учебный процесс.....	168
Приложение В. Акт о лабораторных испытаниях в ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова.....	169

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. При работе линейного ускорителя электронов (ЛУЭ) образуются различные виды ионизирующего излучения, такие как тормозное рентгеновское излучение, электроны высоких энергий и гамма-излучение. Тормозное излучение возникает при столкновении ускоренных электронов с мишенью, при котором теряется кинетическая энергия, а электроны высоких энергий (более 10 МэВ) могут взаимодействовать с другими элементами ускорителя, вызывая генерацию вторичных частиц, включая нейтроны.

В связи с этим важным аспектом для эксплуатации ЛУЭ является обеспечение защиты персонала и оборудования от образованных ионизирующих излучений.

Экранирование, исходя из современных принципов обеспечения радиационной безопасности, является наиболее эффективным способом радиационной защиты от ионизирующих излучений.

Известные радиационно-защитные материалы не обеспечивают требуемых параметров защиты в условиях ограниченного пространства. Основными недостатками использования тяжелых бетонов в качестве радиационной защиты являются относительно быстрое снижение качества и стабильности свойств при эксплуатации, а также технологические трудности при необходимости модернизации конструкции радиационной защиты.

Основной опасностью при эксплуатации ЛУЭ является ионизация материалов, и как следствие, образование тормозного рентгеновского и гамма-излучения. Наиболее перспективным радиационно-защитным экраном для обеспечения радиационной защиты ЛУЭ являются полимерные материалы. Обладая высокими энергомассовыми характеристиками, они наименее подвержены образованию вторичного излучения. На основе полимерной матрицы можно создавать различные композиционные материалы с заданными физико-техническими характеристиками.

Однако основными недостатками полимеров является низкая совместимость с радиационно-защитными наполнителями высокой плотности, а также низкая

теплопроводность, что может привести к перегреву при воздействии высокоэнергетического электронного пучка. Недостаточно изучены вопросы повышения теплофизических свойств полимерных радиационно-защитных композитов и упрочнения их поверхностных слоев. Этими факторами обусловлена актуальность диссертационной работы.

Работа выполнялась в рамках государственного задания Минобрнауки РФ, проект № FZWN-2023-0004 с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Степень разработанности темы. Исходя из известных литературных и патентных данных, как российских, так и зарубежных, недостаточно изучены вопросы, посвященные созданию композиционных материалов с высокими радиационно-защитными характеристиками от электронного, тормозного рентгеновского и гамма-излучения, обладающих повышенными физико-механическими, теплофизическими свойствами и радиационной стойкостью.

Недостаточно данных по модификации высокодисперсных вольфрамсодержащих наполнителей, совместимых с полимерной матрицей, а также данных по улучшению теплофизических свойств полимерных композиционных материалов с высокой микротвердостью поверхности.

Нерешенность указанных проблем ограничивало разработку полимерных композиционных материалов, наполненных модифицированным оксидом и карбидом вольфрама, для защиты от ионизирующего излучения ЛУЭ.

Цель работы: Разработка полимерных композиционных материалов на основе фторопластовой матрицы, наполненной модифицированным оксидом и карбидом вольфрама, для защиты от ионизирующих излучений линейного ускорителя электронов с энергией до 10 МэВ.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

1. Разработка способа модифицирования высокодисперсных оксида и карбида вольфрама для равномерного распределения в полимерных композиционных материалах на основе фторопласта.

2. Разработка технологии получения фторопластовых композиционных материалов, наполненных модифицированным оксидом и карбидом вольфрама.

3. Упрочнение поверхности полимерного композита методом детонационного газотермического напыления карбида вольфрама с никелем.

4. Повышение теплофизических характеристик полимерных композиционных материалов для отведения избыточного тепла и накопленного заряда при электронном облучении.

5. Установление радиационно-защитных свойств полимерных фторопластовых композитов к электронному, тормозному рентгеновскому и гамма-излучению, а также повышение их радиационной стойкости.

Научная новизна. Предложен механизм модифицирования высокодисперсных оксида и карбида вольфрама полиметилсилоксановым олигомером, заключающийся в создании стабильных топохимических связей с поверхностью и образовании гидрофобной органосилоксановой оболочки для равномерного распределения наполнителей в объеме фторопластовой матрицы.

Установлена возможность повышения микротвердости поверхности фторопластовых композитов путем нанесения защитного покрытия на основе карбида вольфрама с металлическим никелем методом детонационного газотермического напыления. Создание высокоплотного слоя WC-Ni толщиной 110-115 мкм способствует снижению концентрации поглощенной дозы электронов в поверхностном слое полимерного композита и повышению его радиационной стойкости.

Предложен способ повышения теплопроводности фторопластовых композитов, заключающийся в добавлении коллоидного графита, обеспечивающего создание теплопроводных сетей, снижающих накопление избыточного тепла и электрического пробоя при электронном облучении.

Установлено, что повышенная радиационная стойкость разработанных фторопластовых композитов, подвергнутых гамма-облучению (^{60}Co , $E=1,25\text{ МэВ}$, $D=200\text{ кГр}$, $P=10\text{ Гр/с}$) обусловлена образованием парамагнитных центров

радикального типа (кремниевых $\text{Si}\cdot$ и пероксидных $\text{CFO}_2\cdot$) с протеканием рекомбинационной реакции между ними по радикальному механизму.

Теоретическая и практическая значимость. Разработан способ модифицирования оксида и карбида вольфрама с использованием кремнийорганического полиметилсилоксанового олигомера (смола К-9 марки «А»). Показано, что растворение олигомера в толуоле и последующая ультразвуковая кавитация (40 кГц, N=1 кВт) в присутствии вольфрамсодержащих наполнителей повышает их краевой угол смачивания с $24,2 \pm 0,4^\circ$ до $127,9 \pm 6,2^\circ$ для WO_3 и с $26,5 \pm 2,8^\circ$ до $124,1 \pm 4,2^\circ$ для WC.

Разработаны составы и технология получения фторопластовых композиционных материалов, наполненных модифицированным оксидом и карбидом вольфрама. Оптимальное содержание модифицированных вольфрамсодержащих наполнителей составляет 60 масс. % (патент РФ № 2782759 на изобретение).

Установлены оптимальные параметры создания защитного покрытия на основе карбида вольфрама с никелем на поверхности композитов методом детонационного газотермического напыления: скорость прохода пушки 2000 мм/мин, расход порошка 1400 г/ч, расход азота для транспортировки порошка 0,9 м³/ч, частота детонации 20 Гц.

Установлен способ повышения теплопроводности композитов путем введения коллоидного графита в количестве от 3 до 10 масс. %. Введение коллоидного графита в количестве 10 масс. % повышает теплопроводность композиционных материалов в 1,5-1,8 раза.

Предложен механизм радиационно-термической модификации фторопластовых композитов в γ -пучке. Прочность при изгибе образцов, наполненных (60 масс. %) модифицированными WO_3 и WC, повышается, соответственно, на 15 % и 20 %. При этом радиационная стойкость фторопластовых композитов возрастает в 45 раз ($4,5 \pm 0,2$ МГр, наполнитель WO_3) и 46 раз ($5,5 \pm 0,2$ МГр, наполнитель WC).

Представлены теоретические результаты расчетов взаимодействия ускоренных электронов, тормозного рентгеновского и гамма-излучения с исследуемыми полимерными композитами.

Радиационно-защитные характеристики для оптимального состава композита с 60 масс. % модифицированного WC оформлены в виде таблиц международного стандарта, которые обеспечивают теоретические расчеты при выполнении инженерных задач радиационной защиты.

Методология и методы исследования. В работе использованы рентгенофазовый (РФА) анализ; метод лазерной дифракции порошка в суспензии; сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), электронно-зондовый микроанализ (ЭЗМ); метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ИК-Фурье спектроскопии, а также проведены испытания на прочность, теплопроводность и теплоемкость образцов.

Защитное покрытие наносилось на поверхность композитов, используя научную установку (рег. № 3552744), включающую устройство высокоскоростного детонационного газотермического напыления (УВДГН).

Облучение композиционных материалов электронами с энергией 10 МэВ проводили на ЛУЭ УЭЛР-10-15-С-60 на предприятии ООО «Теклеор» (г. Калуга). Для облучения электронами с энергией 21 МэВ использовали ускоритель электронов «Микротрон-СТ» (ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, г. Москва). Для оценки радиационно-защитных характеристик использовали радиоизотопные источники: ^{241}Am , ^{109}Cd , ^{207}Bi , ^{137}Cs и ^{60}Co в лаборатории радиационного контроля БГТУ им. В.Г. Шухова.

Для оценки радиационной стойкости композитов проводили гамма-облучение в барьерной геометрии защиты на установке УПГД-2. Источник гамма-излучения ^{60}Co .

Положения, выносимые на защиту:

– способ модифицирования высокодисперсного оксида и карбида вольфрама путем создания гидрофобной оболочки на их поверхности;

- способ создания защитного покрытия на основе карбида вольфрама с никелем на поверхности композитов;
- способ повышения теплопроводности полимерных композитов путем введения в состав коллоидного графита;
- составы, свойства и технологии получения полимерных композитов для радиационной защиты ЛУЭ с энергией до 10 МэВ;
- способ радиационно-термической модификации полимерных композитов;
- радиационная стойкость и радиационно-защитные характеристики полимерных композитов по отношению к электронному, тормозному рентгеновскому и гамма-излучению.

Достоверность результатов работы. Достоверность полученных результатов обусловлена широким комплексом проведенных экспериментальных исследований с использованием современного сертифицированного оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова, использованием аттестованных методик и методов моделирования. Полученные автором результаты не противоречат известным литературным и патентным данным, опубликованным в российских и зарубежных источниках.

Внедрение результатов исследований. Разработаны ТУ «Радиационно-защитные полимерные композиционные материалы для защиты от ионизирующего излучения электронного ускорителя» (ТУ 22.21.42.140-006-02066339-24).

Результаты исследований использованы в учебном процессе при подготовке инженеров по специальности 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики».

Лабораторно-промышленные испытания разработанных материалов проведены на предприятии ООО «Теклеор» (г. Калуга) и в ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова (г. Москва).

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы обсуждались на международных и всероссийских научно-технических конференциях: международной научно-технической конференции молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова (Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2021);

международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы» (Севастополь, Севастопольский государственный университет, 2021); Образование. Наука. Производство. XIII Международный молодежный форум (Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2021); Образование. Наука. Производство. XIV Международный молодежный форум (Белгород, БГТУ им. В.Г. Шухова, 2022); XV Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых «РОССИЯ МОЛОДАЯ» (Кемерово, КузГТУ, 2023).

Публикации. Основные положения работы изложены в 19 научных публикациях, в том числе: 6 работ – в рецензируемых научных изданиях ВАК РФ; 3 работы – в зарубежных изданиях, индексируемых международными библиографическими базами данных Scopus и Web of Science. Получен 1 патент РФ на изобретение № 2782759 и 2 свидетельства о регистрации ноу-хау (№ 20210019, № 20210040).

Личный вклад автора. Результаты физико-математических расчетов и экспериментальных исследований, представленные в диссертационной работе, получены лично автором. Облучение разработанных автором композиционных материалов электронами ($E=10$ МэВ) проводили на ЛУЭ УЭЛР-10-15-С-60 на предприятии ООО «Теклеор» (г. Калуга) и на циклическом ускорителе электронов ($E=21$ МэВ) «Микротрон-СТ» (ИМЕТ РАН им А.А. Байкова, г. Москва) при непосредственном участии автора в анализе полученных результатов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложений. Диссертация содержит 169 страниц машинописного текста, включающего 28 рисунков, 38 таблиц, список литературы из 201 наименования и 3 приложения.

1 ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ

Линейные ускорители электронов (ЛУЭ) представляют собой устройства, способные ускорять электроны до высоких энергий с помощью изменения электрического поля и высокочастотному электромагнитному полю. Благодаря этому процессу электроны с начальным потенциалом 10 кэВ могут быть увеличены до 20 МэВ на расстоянии нескольких метров с помощью высокочастотного линейного ускорителя. Эти ускорители применяются в различных областях, включая лучевую терапию, производство изотопов, контроль качества и неразрушающий анализ [1–5].

При работе ЛУЭ образуются различные виды ионизирующего излучения, такие как тормозное излучение и электроны высоких энергий. Тормозное излучение возникает при столкновении ускоренных электронов с мишенью, при котором теряется кинетическая энергия, а электроны высоких энергий (более 10 МэВ) могут взаимодействовать с другими элементами ускорителя, вызывая генерацию вторичных частиц, включая нейтроны [6].

Таким образом, важным аспектом для эксплуатации ЛУЭ является обеспечение защиты персонала и оборудования от образованных ионизирующих излучений, что возможно путём создания полимерных радиационно-защитных композиционных материалов.

1.1 Электромагнитное поле заряда ускоренного электрона, движущегося в вакууме

Ускоренный электрон порождает вокруг себя электрическое поле, зависящее от его заряда и ускорения, и магнитное поле, определяемое его скоростью и ориентацией относительно направления движения. Также он может взаимодействовать с другими заряженными частицами, вызывая силу Лоренца, она

направлена перпендикулярно движению электрона и зависит от его заряда, ускорения и магнитной индукции среды.

При движении электрона со скоростями, близкими к скорости света, необходимо учитывать релятивистские эффекты, такие как сокращение длины и замедление времени. Также ускоренный электрон обладает спином, спин-орбитальное взаимодействие приводит к появлению дополнительных эффектов, таких как аномальный магнитный момент и эффект Штарка.

Электромагнитное поле ускоренного электрона может взаимодействовать с другими полями, такими как гравитационное поле и поле ядерных сил. Это взаимодействие может приводить к различным эффектам, таким как радиационные потери и аномалии в спектрах элементарных частиц [7].

Таким образом, при движении электрона в электрическом поле с напряжением E на электрон действует сила F_e , нацеленная обратно вектору напряженности. Кроме того, сила Лоренца воздействует на электрон при движении в магнитном поле с индукцией B . В Векторной форме с произвольной ориентацией можно представить в виде $F_m = -e[vB]$, где v будет вектором электрона. Тогда с учётом магнитного и электрического поля $F = -eE - e[vB]$, а поскольку электрон при движении в вакууме не сталкивается с другими частицами, тогда уравнение движения электрона будет иметь следующий вид, формула 1.1:

$$m \frac{dv}{dt} = -eE - e[vB], \quad (1.1)$$

При наличии начальных условий с помощью этой формулы можно вычислить траекторию и скорость электронов в любой точке. Также электрон под действием магнитного поля меняет направление движения, но не скорость по величине.

Тогда энергия свободного электрона с пройденной разностью потенциалов U представлена формулой 1.2:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{mv_0^2}{2} + eU, \quad (1.2)$$

Если расстояние между электродами d , то напряженность поля $E = U/d$. Тогда пусть из электрода, имеющего более низкий потенциал, вылетает электрон с

кинетической энергией W_0 и начальной скоростью v_0 , направленной вдоль силовых линий поля. В таком случае поле ускоряет движение электрона. Сила, действующая на электрон будет равна $F=-eE$, а ускорение электрона можно найти по формуле 1.3:

$$a = \frac{F}{m}, \quad (1.3)$$

Электрон, при движении с прямолинейной траекторией, достигает максимальных значений скорости и кинетической энергии (W) в конечной точке движения. И если начальная скорость электрона равна нулю, формула 1.4:

$$W = \frac{mv^2}{2} = eU, \quad (1.4)$$

Тогда конечная скорость электрона в ускоряющем поле, формула 1.5:

$$v = \sqrt{2 \frac{e}{m} U}, \quad (1.5)$$

А половина суммы начальной и конечной скорости будет средней равноускоренной скоростью электрона в ускоряющем поле [8,9].

1.2 Линейные ускорители электронов (ЛУЭ)

ЛУЭ состоят из электронно-пучкового пистолета (включает катод и анод), создающего электронные пучки; ускорительной трубы; сетки фазового фокусирования, где синхронизирует фазу колебательного магнитного поля с фазой пучка электронов; магнитной линзы для фокусировки пучка; детекторов и измерительных приборов [10]. Рассмотрим основные исторические этапы развития технологии по ускорению электронов (табл. 1.1).

Таблица 1.1 — Исторические этапы развития ускорительной техники [11–16]

Временной период, гг.	Событие
1896-1905	Открытие А. Беккерелем радиоактивности; описание С. Прескоттом бактерицидных эффектов ионизирующих излучений; выдача первых прав на интеллектуальную собственность по обработке продуктов радиацией
1911	После открытия Э. Резерфордом атомного ядра запустились исследования по практическому применению радиации, но энергия и интенсивность пучка была недостаточна, поэтому началась активная разработка ускорителей частиц
Конец 1920-начало 1930	Р. Видероз создал первый ускоритель заряженных частиц (линейный на резонансном ускорении), после чего Э. Лоуренс вместе с М. Ливингстоном построили первый циклический ускоритель
1940е	Использование источников радиации для обработки биологических объектов, а также материалов, первые научные работы по обработке ускоренными электронами с энергией до 10 МэВ
1950е	Активное внедрение радиационной обработки в промышленность, сельскохозяйственную сферу, обширная стерилизация материалов. Обширный рост научных работ по воздействию радиации и регулировке параметров пучка электронов в ускорителях.

В то время как в науке количество ускорителей перестало расти, то в прикладных областях оно растёт на 10-15 % каждый год, основным типом

ускорителей при этом являются ЛУЭ (прямая линия траектория движения электронов) [16,17]. Также существуют циклические ускорители электронов (траектория движения электронов в виде окружности). В отличие от циклических ускорителей, в ЛУЭ частицы проходят ускоряющую структуру однократно [18,19].

Кроме того, ЛУЭ бывают с непрерывным воздействием и импульсным. ЛУЭ непрерывного действия создают равномерные во времени пучки заряженных частиц. Импульсные ускорители, напротив, выдают частицы порциями, или импульсами. Ускорители непрерывного действия обеспечивают более плотные пучки, в то время как импульсные ускорители предлагают более высокие энергии [20–22].

Пример некоторых промышленных ускорителей электронов представлен в таблице 1.2.

Таблица 1.2 — Промышленные ускорители электронов и их характеристики [13,23,24]

Название	Изготовитель	Тип ускорителя	Энергия, МэВ	Максимальная мощность пучка, кВт
Dynamitron	IBA Industrial	высоковольтный	0,5–5	50 – 200
УЭЛР-1-25-Т-001	НИИЯФ МГУ, НПП Торий	непрерывный	1	25
Mevex High power	Mevex	импульсный	10	30
ИЛУ-14	ИЯФ СО РАН	импульсный	7,5, 10	100
УЭЛР 10-15-С-60	НИИЯФ МГУ, НПП Торий	импульсный	5-10	15

Ускорители также делятся на резонансные, где частицы проходят

ускоряющую структуру (чаще всего это СВЧ-резонатор) с высокочастотным электрическим полем и нерезонансные, где пучок ускоряется высоким напряжением, включая индукционные (пучок ускоряется вихревым электрическим полем) и высоковольтные ускорители. С помощью резонансных линейных ускорителей можно получить энергию порядка 20 МэВ, благодаря нерезонансным достигают энергии до 30 МэВ [25–27].

ЛУЭ также разделяют по энергии ускоренных электронов: не более 10 МэВ, больше 10, но меньше 100 МэВ (возникает тормозное излучение и фотонейтроны), превышающие 100 МэВ (энергия фотонейтронов может достигать 50 МэВ и более) [28–31].

1.3 Применение линейных ускорителей электронов в радиационных технологиях

ЛУЭ получили широкое распространение в разных сферах деятельности, в медицине их используют в радиотерапии для облучения злокачественных опухолей; в науке для изучения свойств твёрдых тел и материалов; в промышленности для изготовления изотопов химических элементов [32–35]. Устройства, приемы и методы использования ионизирующего излучения ЛУЭ изучает и совершенствует радиационная технология. Она имеет три основных раздела: радиационно-химическую, радиационно-физическую и радиационно-биологическую.

Радиационно-биологическая подразделяется на:

1) Радиационную стерилизацию медицинских изделий. Используя радиационную стерилизацию (гамма-лучи или электроны 5-10 МэВ), на данный момент, обрабатывают более половины всего объёма произведенных одноразовых медицинских приспособлений. Это обосновано тем, что радиация нейтрализует патогенные организмы, уничтожает микробы. Также радиационную стерилизацию можно использовать для упаковочного материала или фармацевтических препаратов, поэтому все больше внимания уделяется электронному излучению по

сравнению с γ -излучением, так как оно более безопасно. По экономической выгоде данный метод является промежуточным между использованием пара и обработки этиленоксидом [36–38].

2) Радиационная обработка пищевых продуктов. Она позволяет осуществлять строгий контроль за условиями обработки продуктов. С помощью неё удлиняют сроки хранения и стерилизуют мясо и рыбу (30 – 50 кГр), проводят дезинсекцию зерна и фруктов (0,15 – 0,50 кГр), обработку семян растения, ингибирование лука и картофеля (0,05 – 0,15 кГр), это обосновано возможностью радиации убивать и видоизменять клетки растений, фрагментировать ДНК, стимулировать биосинтез клеток. Использование быстрых электронов наиболее экономически целесообразно, но обладает наименьшей проникающей способностью. Множеством исследований доказано отсутствие вредного воздействия на продукты при радиационной обработке [39–41].

Радиационно-химическая делится на:

1) Радиационное модифицирование материалов с целью улучшения их качеств, повышения коммерческой ценности и уменьшения количества нежелательных побочных продуктов. Основными целями радиационного модифицирования являются полимеры, поскольку их высокая молекулярная масса позволяет вызывать значительные изменения даже при малых дозах воздействия. Образование новой сшитой структуры в полимерных материалах подавляет текучесть полимерных цепей. Такое сшивание происходит за счет поглощения энергии излучения полимерным материалом, в котором химические связи разрываются, с последующим образованием свободных радикалов. Эти свободные радикалы в дальнейшем реагируют с образованием новых химических связей. Таким образом, сшитые радиацией полимерные материалы демонстрируют улучшенную термостойкость, сопротивление трению и механические свойства по сравнению с необлученными полимерными материалами. Используется для производства кабелей и проводов с радиационно-сшитой изоляцией (при энергии 0,3-5 МэВ), упрочненных и термоусаживающихся изделий (0,5-3 МэВ) и вулканизации эластомеров (0,8-1 МэВ) [42–45].

2) Радиационная полимеризация. Заключается в полимеризации под действием излучений высокой энергии, таких как альфа-, бета-, гамма-излучение и ускоренные

электроны. Эти излучения создают в мономерах активные центры, которые инициируют реакцию полимеризации. В основном используется для прививочной полимеризации, во время которой образуются активные центры радикальной и ионной природы под влиянием ионизирующего излучения, после чего происходит прививочная полимеризация разных мономеров для создания новых полимерных материалов путём модификации известных промышленных полимеров. Другим вариантом использования является радиационное отверждение покрытий, то есть сополимеризация олигомера и мономера с образованием прочного и нерастворимого трехмерного сшитого полимера под воздействием электронов (преимущественно с энергией ускорителей 0,15-0,4 МэВ), что намного выгоднее и практичнее, чем при использовании ультрафиолетового излучения [46–49].

3) Радиационная деструкция. Это образование молекул меньшей длины под воздействием ионизирующих излучений, для изменения физико-химических свойств. Основными типами излучения являются гамма-излучение и электронный пучок. Молекулярная масса будет стремиться к наиболее вероятному значению, так как при разрушении под воздействием радиации разрыв связи происходит в случайном месте. В отличие от термодеструкции не деполимеризует полимер и не является цепным процессом, хотя под высокими дозами воздействия может вызывать термодеструкцию в полимере. Радиационно-химический выход процесса разрушения пропорционален дозе облучения и молекулярной массе продуктов разрушения. Используется для изменения кристалличности полимеров, снижения пиковой температуры плавления, снижения вязкости бутилкаучака, деструкции целлюлозы и других полисахаридов [50–54].

4) Охрана окружающей среды при помощи ионизирующих излучений. Обработка воды ионизирующим излучением является универсальным методом очистки, в отличие от традиционных методов, кроме того, при излучении с энергией до 3 МэВ не создается радиационного фона. Во время облучения возникают высокоактивные продукты фотолиза и радиоллиза, которые переводят загрязнители в нерастворимую фазу, ускоряется седиментация и коагуляция, устраняется цветность и запах, происходит дезинфекция воды, что исключает необходимость использования химических реактивов. Электронный пучок с

энергией 0,3-0,8 МэВ позволяет удалить 95% SO₂ и 85% NO_x из выбрасываемых газов. Радиационную обработку твердых отходов можно применять для регенерации активированного угля (электронный пучок), обработку медицинских отходов и отходов аэропортов (гамма-излучение), очистки загрязнений почвы (как гамма-излучение, так и электронно-лучевая обработка) [55–57].

Радиационно-физическая технология:

Изменение физических свойств материалов (преимущественно твердых тел) в результате облучения называется радиационно-физической технологией. Изменения, вызванные высокоэнергетическим облучением в полупроводниках и устройствах, характеризуются изменениями их электрофизических свойств: в частности, концентрации, подвижности и времени жизни носителей заряда, свойства облученных материалов меняются в зависимости от дозы облучения, что приводит к различиям в радиационной устойчивости отдельных материалов и устройств, изготовленных из них. Известно, что облучение электронами оказывает существенное влияние на спектрометрические свойства полупроводниковых детекторов на основе CdTe, а также приводит к более раннему возникновению механизма поляризации. Из-за способности направленных электронов повышать температуру взаимодействующих с ними предметов, возможно применять электронные пучки для резки, сварки и плавления. Также данное свойство применяют при синтезе множества материалов, которым для синтеза требуется высокая температура [58–60].

1.4 Тип ионизирующих излучений на линейных ускорителях электронов

Линейный ускоритель — это устройство, использующее рентгеновские лучи, генерируемые путем ускорения электронов высоким напряжением и их столкновения с мишенью; в некоторых случаях используются сами электронные пучки. Мишень играет важную роль в генерации рентгеновских лучей посредством взаимодействия с электронами, а на генерацию рентгеновских лучей влияют такие параметры, как атомный номер, массовое число и толщина составляющих

элементов мишени. Электронные лучи направляемые на высоко- Z материал, называемый преобразователем, генерирует фотоны тормозного излучения. Также в зависимости от пороговой энергии элементов мишени одновременно из мишени и коллиматора могут генерироваться фотонейтроны, побочный продукт фотоядерных реакций. Релаксация атома, ионизованного в высокоэнергетическом состоянии, приводит к эмиссии характеристического рентгеновского излучения. Известно, что в линейных резонансных ускорителях электронов высоких энергий должно наблюдаться ондуляторное излучение электронного пучка, возникающее при взаимодействии электронного пучка с поперечными полями в ускорителе [31,35,61–65]

Существует два основных типа взаимодействия электрона и атомов мишени:

Первый тип характеризуется сохранением кинетической энергии электрона при его взаимодействии с атомом элемента, но при этом происходит изменение направленности движения вплоть до противоположного. Такое взаимодействие называется упругим рассеянием, в процессе которого могут возникать отражённые электроны (составляет примерно треть от общего числа), обладающие меньшей энергией, потерянной при прохождении твёрдого тела.

Дифференциальное сечение упругого рассеяния $d\delta$ электрона можно представить в следующем виде, формула 1.6:

$$d\delta = \frac{Z^2 e^4}{16E^2} \times \frac{d\Omega}{\sin^4(\frac{\theta}{2})} \quad (1.6)$$

где E - кинетическая энергия; $d\Omega$ - телесный угол на атоме с зарядом e ; Z - атомный номер.

Во время неупругого рассеяния траектория электрона изменяется незначительно, но само взаимодействие более интенсивно, чем в упругом. Поэтому может возникнуть образование новых частиц (вторичное излучение). Механизмом потери энергии электронов является ионизационное, преобладающее в области относительно небольших энергий, и радиационное торможение.

Потеря энергии при ионизационном торможении выражается формулой 1.7 [66]:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_u = -\frac{2\pi}{\beta^2} n_e r_0^2 m_e c^2 \left(\ln\left(\frac{m_e c^2 E}{\bar{I}^2}\right) \times \frac{\beta^2}{2(1-\beta^2)} \right) - (2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + 1 - \beta^2 \quad (1.7)$$

где m_e – масса электрона ($m_e c^2 = 511$ кэВ); $\beta = v / c$, где v – скорость электрона и c – скорость света; $\bar{I}$ – средний ионизационный потенциал, $\bar{I} = 13.5 \text{ эВ} \cdot Z$; Z – заряд ядер вещества среды; n_e – плотность электронов в веществе; r_0 – классический радиус электрона ($2,8 \cdot 10^{-13}$ см);

Можно сделать вывод, что плотность материала, из которого сделана мишень, и заряд взаимосвязаны с потерей энергии электроном. В нерелятивистской области минимум потерь достигается при энергии 1,5 МэВ, после этого потери начинают медленно расти с увеличением энергии, выходя на плато, так как при прохождении электрона через среду возникает её поляризация, что ослабляет кулоновское поле релятивистского электрона.

Образование фотонов тормозного излучения порождают утрату электронами энергии [66]:

при $E < m_e c^2 = 511$ кэВ

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад}} = -\frac{16}{3} \times n_e E \frac{Z r_0^2}{137} \quad (1.8)$$

при $1 < E / m_e c^2 < 137 m_e c^2 Z^{1/3}$

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад}} = -n_e E \frac{Z r_0^2}{137} \times \left[4 \ln\left(\frac{2E}{m_e c^2}\right) - \frac{4}{3} \right] \quad (1.9)$$

при $E / m_e c^2 > 137 / Z^{1/3}$

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад}} = -n_e E \frac{Z r_0^2}{137} \times \left[4 \ln\left(\frac{183}{Z^{1/3}}\right) + \frac{2}{9} \right] \quad (1.10)$$

Связь различных видов понижения энергии электронов показана формулой 1.11 [66]:

$$\frac{\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад}}}{\left(\frac{dE}{dx}\right)_u} = \frac{E \times (Z + 1.24)}{610} \quad (1.11)$$

Такое соотношение называется критической энергией.

1.5 Требования к радиационной защите электронных ускорителей (СанПин 2.6.1.2573-19)

Основными документами, регламентирующими уровень воздействия ионизирующего излучения в России, являются:

СанПин 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности» (НРБ - 99/2009) – это документ, который устанавливает основные пределы доз, допустимые уровни воздействия ионизирующего излучения и требования к обеспечению радиационной безопасности для населения и персонала [67];

Федеральный закон «О радиационной безопасности населения» № 3-ФЗ от 09.01.96 г. определяет правовые основы обеспечения радиационной безопасности населения для охраны здоровья людей, а также основные понятия, принципы обеспечения радиационной безопасности [68];

Федеральный закон «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» № 52-ФЗ от 30.03.99 г. направлен на обеспечение санитарно-эпидемиологического благополучия населения [69];

«Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» (ОСПОРБ - 99/2010) СП 2.6.1.2612-10, они устанавливают требования по защите людей от вредного радиационного излучения [70];

Правила Международной комиссии по радиационной защите (МКРЗ) были утверждены в 2007 году. Они включают рекомендации по системе радиационной защиты, основанные на трёх фундаментальных принципах: обоснование (польза должна превышать риск возможного вреда), оптимизация (поддержания минимально возможной дозы облучения) и соблюдение пределов дозы (или нормирование) [71].

Главным нормативным документом регламентирующим радиационную защиту ускорителей электронов является СанПиН 2.6.1.2573-10 "Гигиенические требования к размещению и эксплуатации ускорителей электронов с энергией до 100 МэВ", он разработан с учётом требований НРБ-99/2009 и распространяется на

все типы ускорителей, используемых в радиационной технологии, стерилизации, лучевой терапии и других целях [72].

Они определяют следующие опасности при эксплуатации ускорителей электронов (табл. 1.3)

Таблица 1.3 — Опасности при эксплуатации ускорителей электронов [72]

Радиационные	Физические и химические
пучок ускоренных электронов	тепловыделение
тормозное излучение	озон и окислы азота
фотонейтроны	высокочастотные электромагнитные поля
другие виды радиации	шум
снимаемое радиоактивное загрязнение	токсичные вещества
радиоактивные газы	высокое напряжение
рентгеновское излучение	электрические и магнитные поля
аэрозоли с радиоактивными включениями	незащищенные мобильные элементы

Радиационная защита ускорителя проектируется с целью недопущения превышения установленных НРБ-99/2009 годовых эффективных доз облучения сотрудников и окружающих людей. Такая защита возможна только из материалов с наименьшим образованием вторичного излучения и эффективно защищающих от первичного ионизирующего излучения ускорителей. Для её проектирования необходимо учитывать также характеристики, установленные в документации:

- собственную защиту ускорителя, если таковая имеется и мощность дозы;
- плотность потока электронов и их энергия;
- геометрические размеры поля и направление пучка излучения;
- время работы ускорителя.

Собственная (индивидуальная) защита ускорителя очень важна, поэтому если она представлена в виде съемных блоков, то необходимы блокировки включения ускорителя при неправильной установке, а для снижения тормозного излучения советуется дополнительно использовать облицовку (или экраны) из легких материалов, в случае если основным материалом данной защиты являются тяжелые элементы.

Необходима также конструкторская защита, обеспечивая защиту от радиации помещений ускорителя и примыкающих к ним помещений. Важным элементом является вход в рабочую камеру, он должен находиться в месте с минимально возможным излучением. Кроме того, нужно предусмотреть защиту от высокочастотных и сверхвысокочастотных электромагнитных полей, а также от постоянных электрических и магнитных полей, которые являются неотъемлемой частью ускорителей электронов.

Радиационная защита должна быть обеспечена таким образом, чтобы в 10 см в любой точки от поверхности мощность дозы неиспользуемого рентгеновского излучения не превышала 1 мкЗв/ч [72].

Кроме того, радиационная защита при работе ускорителей электронов должна обеспечиваться основными принципами защиты от ионизирующих явлений:

- защитой временем;
- защитой расстоянием;
- экранированием, по возможности рекомендуется установка защитного экрана между источником радиоактивного излучения и человеком или его здоровыми органами при радиационной терапии.

1.6 Радиационная защита линейных ускорителей электронов

Экранирование, исходя из современных принципов обеспечения радиационной безопасности, является наиболее эффективным способом защиты от радиации в условиях ограниченного пространства и наличия обоснования для работы сотрудников. Для радиационной защиты ЛУЭ интересны следующие виды

экранов: передвижные экраны; экраны, вмонтированные или являющиеся частью строительных конструкций; экраны оборудования; экраны в средствах индивидуальной защиты [73,74].

Кроме того, радиационно-защитные экраны могут быть сделаны из одного (гомогенные) и нескольких слоев (гетерогенные). Использование нескольких слоев позволяет эффективно скомбинировать материалы для защиты от нескольких видов ионизирующего излучения, но может значительно повышать стоимость изделия, усложнять крепление, в некоторых изделиях место соединения слоев является слабым местом, которое понижает прочностные и гидроизоляционные характеристики, также возможно сворачивание слоя внутри конструкции [75].

При создании экранов для защиты от радиации необходимо учитывать, что рабочее пространство в местах использования будет сильно ограничено, поэтому должен учитываться принцип максимальной пользы при минимальной толщине и массе экрана. Что может быть обеспечено правильным выбором материалов, из которых будет создан экран. Требования и свойства, которым должны соответствовать и обладать радиационно-защитные материалы:

- оптимальная плотность для обеспечения защиты от ионизирующих излучений с учётом массы и толщины защиты;

- высокая износостойкость и долговечность, при комплексном воздействии агрессивных факторов;

- обладать высокими физико-механическими, теплофизическими и антикоррозийными характеристиками, например, прочность, микротвердость, термическая стойкость;

- иметь низкую вероятность образования вторичного облучения, отсутствие наведенной радиоактивности.

Поскольку природные односоставные материалы не обладают необходимым комплексом свойств, поэтому в качестве защиты от радиации используют композиционные составы. Для этого используют различные матрицы с радиационно-защитными наполнителями, их грамотное комбинирование и выбор позволяет добиться желаемых свойств [76].

1.6.1 Бетон в радиационной защите линейных ускорителей электронов

Бетон для защиты от радиации является традиционным материалом при условии отсутствия ограничений в массе и размерах защиты. В таких случаях применяют защитные экраны, являющиеся частью строительных конструкций. Для обеспечения радиационной защиты в состав бетона вводятся наполнители, выбранные под конкретное излучение, кроме того, в состав самого цемента входят различные элементы, которые интенсивно поглощают гамма-излучение, в том числе тормозное излучение. Содержание в бетоне воды позволяет ослаблять плотность потоков нейтронов, а также способствует защите от электронов за счёт содержания водорода [77].

Известна композиция радиационно-защитного бетона, который предназначен для защиты от нейтронов и гамма-излучения, за счёт содержания в качестве наполнителя серпентинитовый щебень фракции 5-20 мм 31,0-55,0 масс. % и серпентинитовую гальку 6,0-30,0 масс. %, нужно заметить существование химически связанной воды в составе заполнителя, что в совокупности повышает ослабления нейтронов на 10-12 %. Данный состав содержит 8-10 масс. % оксидов щелочноземельных металлов, которые повышают ослабление гамма- и тормозного излучения. Наличие в композиции элементов с низким атомным номером позволяет эффективно защищать от электронного пучка, а суперпластификатор улучшает удобоукладываемость [78].

Интересен состав бетона для защиты от ионизирующего излучения, у которого в качестве связующего (вяжущего) используется сера 28,7-33,2 масс.%. Поскольку она обладает прекрасными характеристиками по выведению нейтронов, а заполнитель в виде щебня дробленого угля эффективно замедляет нейтроны. Также общий состав масс. %: сера 28,7-33,2; сажа 3,4-5,2; песок 19,3-22,8; щебень дробленого угля 48,2-38,1; керосин 0,4-0,7, позволяет обеспечить снижение плотности (до 1250-1290 кг/м³), что уменьшает вероятность образования вторичного излучения, это важный фактор при воздействии электронов и нейтронов [79]. Подобный серный радиационно-защитный бетон представлен

составом, масс. %: сера - 37,59-37,64; ферроборовый шлак - 61,29-61,37; углеродное волокно (длиной 15-20 мм) - 0,57-0,94; парафин - 0,19-0,41. Отличие этого состава в том, что защиту от нейтронов обеспечивает бор, находящийся в ферроборовом шлаке, он же повышает общую плотность состава до 2240-2260 кг/м³, тем самым увеличивая защиту от гамма-излучения. А поскольку этот шлак состоит полностью из оксидов, то высокое содержание кислорода эффективно защищает от электронного пучка [80].

Поскольку защита от гамма- и рентгеновского излучения основывается на повышении плотности, то возможно использование в бетонных смесях железнорудного концентрата и баритового наполнителя, например, в составе, масс. %: Цемент - 11 – 15; Железнорудный концентрат - 38 – 58; Баритовый наполнитель - 25 – 39; Пластификатор - 0,1 - 0,2; Вода – Остальное. Такой подбор компонентов позволит обеспечить значительное ослабление электромагнитных ионизирующих излучений, в частности коэффициент линейного ослабления (при использовании источника Со-60) у данного состава от 0,19 до 0,23 см⁻¹ [81].

Подобным путём пошли и в другой работе, где в качестве заполнителя для повышения плотности использовали бой железнорудных брикетов разной фракции, который обычно подлежит утилизации. Данный бой также повышает радиационную стойкость бетона, так как увеличивает площадь взаимодействия проникновению радиации. Кроме того, в составе данного заполнителя содержится связанная вода, что повышает защитные свойства от электронов и нейтронов. Плотность этого бетона специально регулируется в пределах 3340-4220 кг/м³ под соответствующие нормы радиационной безопасности, что достигается составом, кг на м³ бетона: цемент не менее М-500 - 500-950; бой железнорудных брикетов - 2020-3500; суперпластификатор С-3 - 2-10; вода - 160-320 [82].

Возможно использование чугунной дробы в качестве радиационно-защитного наполнителя для бетонов. Например, состав, масс. %: портландцемент 13-17; магнетитовый концентрат 10-14; хризолитовый асбест 0,55-0,75; известь 0,5-0,7; пластификатор 0,2-0,3; чугунная дробь 65-73; вода 2,3-2,7, обладает высокими радиационно-защитными характеристиками. Линейный коэффициент ослабления

гамма-излучения при энергии 1173 кэВ составляет $0,18-0,23 \text{ см}^{-1}$, а длина релаксации быстрых нейтронов с энергией больше 2 МэВ равна $10-8,6 \text{ см}$. Если результаты по защите от гамма-излучения объясняются высокой плотностью ($3900-4200 \text{ кг/м}^3$), то весомый вклад в защиту от нейтронов вносит хризолитовый асбест, из-за наличия химически связанной воды, и большого процентного содержания воды в составе [83].

Кроме того, существует фибробетон для защиты от радиации на основе глеттглицеринового цемента, что в первую очередь положительно сказывается на прочности при изгибе и сжатии. Полный состав, масс. %: Технический глицерин - 12,3-12,79; Оксид свинца - 68,55-71,58; Сажа - 1,34-1,42; Стальное волокно - 12, 52-16,2; Вода - 1,61-1,69. Большое содержания PbO и стального волокна в составе обеспечивает высокие параметры по ослаблению ионизирующих электромагнитных излучений, но может вызвать вторичное излучение. Компоненты глицерина, вода и кислород в оксиде свинца придают составу свойства по защите от корпускулярного излучения за счёт низких атомных номеров [84]. В этой же серии работ оставили почти те же компоненты, но заменили стальное волокно свинцовым волокном, что позволило достичь высоких показателей по линейному коэффициенту ослабления гамма-излучения $0,57-0,67 \text{ см}^{-1}$ для 1 МэВ; $0,336-0,397 \text{ см}^{-1}$ для 2 МэВ; $0,338-0,403 \text{ см}^{-1}$ для 3 МэВ. Такие показатели обусловлены высокой средней плотностью $8145-9580 \text{ кг/м}^3$, но нужно заметить, что использование свинца является устаревшим решением, ибо его токсичность перекрывает приносимую им пользу [85]. При использовании глеттглицеринового бетона необходимо учесть его недостатки, в виде трудности контроля за сроками схватывания и высокой скоростью взаимодействия компонентов связующего.

Также создается специальный бетон для ограждающих конструкций защитных сооружений, в том числе для радиационной защиты. Это обеспечивается составом, кг на м^3 бетона: портландцемент – 300; органо-минеральный наномодификатор – 21-36; базальтовый щебень фракции 20-40 мм - 441-491; базальтовый щебень фракции 5-20 мм - 568-618; кварцевый песок - 657-687;

поликарбосилатный гиперпластификатор - 3,9-4,3; вода – 170. Важным в данном составе является тот факт, что один и тот же наполнитель используется в двух фракциях, как наполнитель и заполнитель. Такое решение обеспечивает однородность для химического состава, уменьшение требований к перемешиванию, а также одинаковую плотность по всему объему, что крайне важно для радиационной защиты. Кроме того, большое количество воды положительно влияет на защиту от нейтронов[86].

Для изучения возможности наполняемости радиационно-защитного бетона интересна работа, где содержание цемента всего 10 %, а воды целых 15%. Основную же часть составляют различные наполнители, такие как, %: хромовая руда 20-40; вольфрамит 15-40; гематит 5-20; лимонит 0-10; сульфат бария 0-5; оксид хрома 5. Наполнители подбирались с учётом их высоких полных макроскопических значений поперечного сечения, большое содержание воды для защиты от нейтронов, а оксид хрома для заполнения полостей. Данная совокупность принятых решений позволила обеспечить высокие радиационно-защитные характеристики, например, полное макроскопическое сечение нейтронов у состава $0,85-1,12 \text{ см}^{-1}$ и средняя длина пробега нейтронов 1,22-1,29 мм, в то время как у обычного бетона $0,5 \text{ см}^{-1}$ и 1,37 мм, соответственно. К тому же, важной характеристикой для защиты от нейтронов является процент поглощенной эквивалентной мощности дозы, если у представленного состава результат составил 50,23-57,99 %, то обычный бетон поглотил только 27,38 %. Сравнительный анализ доказал высокие нейтронно-защитные характеристики. По защите от гамма-излучения различные предложенные составы показали нестабильные результаты, по которым был сделан вывод, что процентное содержание хромовой руды и вольфрамита положительно влияют на гамма-защитные характеристики [87].

В связи с таким высоким влиянием на гамма-защитные характеристики WO_3 , особый интерес заключается в исследовании содержания WO_3 на радиационную защиту бетонов. Доказано, что увеличение процентного содержания оксида вольфрама в составе увеличивает линейный коэффициент ослабления гамма-излучения, снижает толщину слоя половинного ослабления и повышает общую

эффективность радиационной защиты приготовленных бетонов. Но нужно заметить, что основную пользу WO_3 приносит при низких энергиях, а с её увеличением влияние оксида вольфрама на радиационно-защитные характеристики снижается. Плотность также повышалась с увеличением содержания оксида вольфрама для всех составов, а прочность на сжатие увеличивалась для всех композиций с пиком у № 4, после чего в последнем составе, с наивысшим содержанием WO_3 , произошло небольшое уменьшение значения по сравнению с пиком [88].

Основными недостатками использования бетона в качестве радиационной защиты являются весьма ограниченные возможности для модификации и придания определённых характеристик для специфических задач, относительно быстрое снижение качества и стабильности свойств при эксплуатации (например, обезвоживание при воздействии радиации), трудности при замене или модификации после установки, так как в основном радиационно-защитный бетон является частью конструкций, а также низкая теплопроводность.

1.6.2 Керамические композиты в радиационной защите линейных ускорителей электронов

Использование керамических композитов для защиты от радиации получает все большее распространение за счёт множества положительных свойств керамической матрицы. Например, известно, что оксид иттрия хорош в защите от гамма-излучения, как и $Er-123$, а керамика из рубина предназначена для защиты от нейтронов. Кроме того, материал с керамической матрицей возможно заполнять радиационно-защитными наполнителями, такими как оксид свинца PbO (полный состав композита $ErBa_2Cu_3O_x$ / оксид свинца), который с увеличением содержания в композите увеличивает плотность, в следствии чего повышается общая эффективность радиационной защиты с 29,93 до 31,51 % (при содержании PbO равной 10% по сравнению с 0%), снижает пористость и значения пропускания

гамма-излучения. Но введение данного наполнителя привело к искажению параметров кристаллической решётки и элементарной ячейки композита [89].

Кроме того, оксид свинца в качестве легирующей добавки целесообразно применять и в керамической системе $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$. Популярность PbO объясняется тем, что соединения свинца остаются эталоном по радиационной защите, но высокая токсичность не позволяет использовать их без вреда для здоровья, в то время как оксид обладает меньшим негативным воздействием на организм человека по сравнению с остальными соединениями. Количество добавки также не превышало 10%, дальнейшее исследование доказывает, что такое содержание оксида свинца оптимально, как и в предыдущей работе. Таким образом линейный коэффициент ослабления гамма-излучения (при 1,25 МэВ) керамическим композитом с 10% содержанием PbO составил $0,230 \text{ см}^{-1}$, что на $0,011 \text{ см}^{-1}$ больше, чем у чистого материала. Расчёт проводился методом Монте-Карло. Влияние добавки на кристаллическую решетку также подтверждено [90].

Также для производства радиационно-защитных керамических композитов возможно использовать отходы богатые кремнезёмом, в данном случае это литейные оболочки, глинезем и магнезия, путём спекания при 1250-1350 °С (что важно для полного превращения кремнезёма), со скоростью нагрева и охлаждения 5 °С/мин, для получения композита кордиерит/муллит/циркон. Было осуществлена добавка Y_2O_3 , которая уплотняет структуру керамики с таким составом, кроме того, за счёт преимуществ Y при фотоэлектрическом поглощении (из-за большей атомной массы) увеличивается способность материала к защите от гамма-излучения. Содержание Y_2O_3 варьировалось от 0 до 9,1 %. Доказано, что линейный коэффициент ослабления гамма-излучения увеличивается при повышении содержания оксида иттрия в составах, а также с увеличением температуры спекания, что связано с превращением кремнезёма в кордиерит. А длина свободного пробега гамма-лучей у материала с наибольшим содержанием Y_2O_3 меньше на 25% по сравнению с составом без добавки, что закономерно из-за увеличения плотности. Подобный результат и для слоя половинного ослабления. Поскольку нейтронное сечение у иттрия (1,28) больше, чем у другим элементов

состава, то с увеличением его содержания повышаются и нейтронно-защитные характеристики [91].

Известна ещё одна работа в этой серии по керамическим композитам кордиерит/муллит/циркон, основанная также на использовании отходов, но в качестве добавки используется не Y_2O_3 , а La_2O_3 . С помощью рентгенофазового анализа показано, что содержания оксид лантана в данной керамике не должно превышать 5 %, в противном случае происходит разложение кордиерита. La_2O_3 повысил радиационно-защитные характеристики кордиерит/муллит/циркон, за счёт улучшения уплотнения из-за образования жидкой фазы муллита во время спекания. Кроме того, ключевым фактором в данной работе является температура спекания 1350 °С, которая позволяет компонентам состава прореагировать до образования кордиерита, обладающего высокими огнеупорными свойствами. Производство керамических композитов кордиерит/муллит/циркон позволит снизить затраты и вред экологии, наблюдаемые при выбрасывании отходов литья на свалки [92].

Интересны работы с титанатом бария, составы на его основе имеют большую диэлектрическую проницаемость и низкие диэлектрические потери, кроме того, они перспективны для использования для защиты от гамма-излучения и нейтронов. Также $BaTiO_3$ (далее ВТО) называют бессвинцовой керамикой. Но при использовании данной матрицы важно правильно подбирать легирующую добавку, ибо известно, что оксид кремния понижает радиационно-защитные характеристики. Поэтому в данной работе проверяют влияние $MnZnFeO$ на гамма-защитные свойства ВТО. Такой выбор обусловлен целым спектром полезных свойств данной добавки, она хорошо поглощает микроволновое излучение, обладает высоким электрическим сопротивлением, при этом безопасна. После внедрения добавки рентгенофазовый анализ показал образование двухфазных керамических композитов, кроме того, увеличение содержания $MnZnFeO$ с 5% до 20% повысило линейный коэффициент ослабления гамма-излучения с 0,480 до 0,546 $см^{-1}$ при энергии 0,662 МэВ и понизило слой половинного ослабления. Но данный материал целесообразно использовать при энергиях до 0,1 МэВ [93].

С помощью керамических композитов также возможно добиться эффективной защиты от рентгеновского излучения, это достигается смешиванием каолина и BaSO_4 . Добавку сульфата бария варьировали от 0 до 50 %. Синтез проводился путём предварительного просеивания порошков, их сушки и смешивания в планетарной мельнице, прессования, прокаливания и спекания при температуре 1300 °C. При такой температуре $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ превращается в муллит $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ или $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. В конечном составе подтверждено наличие орторомбического муллита и структур барита. Установлено, что оптимальное содержание BaSO_4 в составе равняется 10%, если смотреть по толщине эквивалентной свинцу, составляющей 0,34 мм, также продемонстрирована возможность такого состава экранировать рентгеновское излучение с потенциалом рентгеновской трубки 50-120 кВ. Таким образом данный керамический композит обеспечит радиационную безопасность без конструкторских изменений [94].

Существует также глиняная керамика, с содержанием природной глины 5-20 %, всё остальное ZnO . Выбор оксида цинка обусловлен его большой плотностью, составляющей 5,61 г/см³, что оказывает положительное влияние на радиационно-защитные характеристики, кроме того, он повышает электропроводность и придает антимикробные свойства составу. Образцы материала сначала спрессовывались, после чего спекались при температуре 1200 °C. Защита от радиации рассчитывалась с помощью моделирования Монте-Карло, которое генерирует случайные частицы с принудительным их взаимодействием с заданным веществом. Так как увеличение концентрации глины в составе снижают общую плотность, что также негативно сказывается на расчётных защитных характеристиках, например, линейный коэффициент ослабления гамма-излучения уменьшается на 23,15 % и 8,66 % для энергий 0,059 МэВ и 1,252 МэВ, соответственно, при снижении концентрации ZnO с 95 % до 80 % [95].

Необычный материал для поглощения нейтронов представлен керамикой в виде шаровидной гранулы, которая заключена в оболочку из фенолформальдегидной смолы, наполненной соединениями бора или кадмия. Состав самой керамики, %: глинозём 56-60; кремний 30-34; оксид железа 5-8;

примеси не больше 3. Такой материал прост в монтаже и демонтаже, возможности заполнить любые полости для обеспечения радиационной безопасности без необходимости создания специального материала с требуемыми размерами, также возможно использовать для срочного обеспечения защиты от ионизирующих излучений при радиационных авариях [96].

К основным недостаткам использования керамики в качестве радиационной защиты можно отнести тот факт, что большинство керамических композитов эффективно защищают только от низкоэнергетического излучения, а с увеличением энергии вероятность взаимодействия фотонов с керамикой сильно уменьшается. Кроме того, производство данных материалов сложно и дорого из-за требования высоких температур для синтеза композитов. Большинство керамик сами по себе обладают высокой пористостью и небольшой плотностью, что создает необходимость в введение заполнителей и легирующих добавок. К выбору которых нужно подходить очень тщательно, так как некоторые вещества негативно влияют на кристаллическую решетку керамических композитов, тем самым нарушая их целостность.

1.6.3 Металло-матричные композиты в радиационной защите линейных ускорителей электронов

Металло-матричные композиты получили большое распространение в аэрокосмической и транспортной области за счёт высоких физических, химических и механических свойств по сравнению с чистыми металлами, которые могут использоваться в том числе, как конструкторские элементы. Также введение в металлическую матрицу различных добавок может обеспечить высокую электропроводность и износостойкость, возможно регулировать плотность и жёсткость конечного материала. Поэтому интересным направлением использования таких композитов является электронная промышленность, в частности распространено в производстве упаковки важных электрических устройств, например, крышек микропроцессоров [97].

Известен композиционный материал для защиты от радиационного излучения с матрицей из алюминия или алюминиевого сплава Al-Si, состоящий из, масс. %: карбид кремния 5-25; карбид бора 40-60; матрица остальное, либо по второму варианту, масс. %: карбид кремния 5-25; карбид бора 30-59; бор-10 1-10; матрица остальное. Такой состав обусловлен тем, что соединения бора обладают высокими сечениями захвата медленных и тепловых нейтронов, а графит, содержащийся в карбиде кремния, широко известен в качестве замедлителя. Важным аспектом является помол частиц наполнителя до размеров, не превышающих 200 мкм для обеспечения равномерного распределения в композите. При приготовлении состава максимально требуемая температура 900 °С, что значительно меньше, чем при синтезе керамических композитов. По результатам испытаний наивысший показатель по снижению мощности радиоактивного излучения показал композит с 10% содержанием бора-10 и составляет 443,3 мкЗв/ч [98].

Также в матрицу на основе алюминиевого сплава возможно введение соединений гадолиния. Состав сплава, масс. %: Si 8,383; Cu 1,358; Mg 0,603; Mn 0,859; Ti 0,13; Fe 0,367; Zn 0,129; Zr 0,06. Предложено несколько способов внедрения различных соединений гадолиния в данную матрицу, но содержание гадолиния варьировалось 1-10 масс.%. Такое ограничение содержания обусловлено эвтектическим превращением $\text{Ж} \leftrightarrow \text{Al} + \text{Al}_3\text{Gd}$, что ухудшает литейные свойства. Выбор гадолиния обусловлен высокой плотностью и высокими нейтронно-защитными характеристиками, которые в 60 раз превышают подобные у бора. Производилось сравнение по нейтронно-защитным характеристикам полученного композита с 1,5 масс. % гадолиния, с взятым в качестве прототипа алюмоматричным композитом с 25 масс. % карбидом бора. Так коэффициент пропускания нейтронов с энергией 0,025; 0,098 эВ у предложенного состава 0,00015; 0,00014, а у прототипа 0,00035; 0,0074. По полученным результатам можно сделать вывод, что использование соединений гадолиния в алюмоматричных композитах для защиты от нейтронного излучения перспективнее, чем использование B_4C [99].

Для защиты от электронов и гамма-излучения создан металло-матричный композит с дюралевой матрицей, гематитом и оксидом висмута в качестве наполнителей. Такой состав обеспечивает высокие физико-механические характеристики, например, микротвёрдость по Виккерсу составляет 4000 МПа, а прочность на сжатие 790 МПа. Кроме того, исследования в течении 30 суток по водопоглощению показали 0 результат. Дюраль, в качестве матрицы, уменьшает вероятность коррозии, повышает устойчивость к температурам, что важно при воздействии электронов. Высокая плотность (3945 кг/м^3), достигнутая за счёт введения высокоплотных наполнителей, обеспечивает состав радиационной защитой от гамма-излучения при энергиях до 1,2 МэВ с поглощённой дозой до 10 МГр. А значительное содержание кислорода в композите, достигнутое использованием в качестве наполнителей оксидов, позволяет защищать от быстрых электронов с энергией до 6,2 МэВ и поглощённой дозой до 2 МГр [100].

Еще в качестве металлической матрицы для защиты от ионизирующих излучений используется материал Ni-Co-B. Его легируют гексагональным нитридом бора. Данный состав – это усовершенствованная версия предыдущей работы, где металлическую матрицу Ni-B также легировали hBN, которая показала эффективность использования такой добавки для поглощения радиоактивного излучения и повышения тормозной способности. Поэтому были проведены подобные исследования и для композита Ni-Co-B/hBN, облучение проводили источниками Am-241 (альфа-излучение), Sr-90 (бета-излучение), Na-22 (позитроны) и Co-60 (гамма-излучение), при увеличении содержания нитрида бора показатели процентного поглощения составляли: 0,13–3,75; 0,51–2,24; 0,015–1,04; 0,72–8,37, соответственно источникам. Материал показал наибольшую эффективность поглощения для гамма-излучения, в то время как наименьший показатель для источника Na-22. Также доказано, что при легировании переменным током улучшалась тормозная способность, по сравнению с легированием при постоянном токе [101].

Возможной заменой использования алюминия в качестве металлической матрицы в композитах является магний и магний литиевый сплав. Также изучена

возможность их армирования карбидом бора в количестве 10 об.%. Данные действия позволяют уменьшить атомную массу композитов, что понижает вероятность образования вторичных излучений, при этом увеличивая прочность и жёсткость. Использование магний литиевого (14 масс. % лития) сплава увеличивает поглощение низкоэнергетических нейтронов из-за содержания лития. Расчёт радиационного воздействия производился при помощи OLTARIS с кодом 3DHZETRN. Общее снижение эффективного эквивалента дозы композитами, по сравнению с алюминием, при низких плотностях площади не превышает 5 %, а при больших на 10–15 %. Но нужно заметить, что предложенные материалы снижают энергию образованных вторичных частиц, понижая их до биологически менее опасных значений. Останавливающее действие заряженных частиц (S/ρ) максимально у магния 0,494 и минимально у карбида бора 0,471, который также имеет наибольшее значение ядерной фрагментации (σ/A_T) 0,449. Таким образом, выбор магния в качестве матрицы для металлических композитов более перспективен, чем использование алюминия, для защиты от нейтронов [102].

Основными недостатками использования металло-матричных композитов для защиты от радиации является технологические сложности при синтезе, за счёт высоких температур и необходимости проверки на внутренние дефекты, склонность к коррозии, приводящая к потере радиационно-защитных свойств, а также низкая теплопроводность, что особенно недопустимо при взаимодействии с электронным пучком. Кроме того, воздействие радиации может привести к расширению металлических материалов, приводя к незапланированному уменьшению плотности. Также ионизирующее излучение склонно к понижению пластичности металлической матрицы, что негативно влияет на множество важных характеристик.

1.6.4 Полимерные композиционные материалы в радиационной защите линейных ускорителей электронов

Поскольку основной опасностью при эксплуатации ЛУЭ является ионизация

окружающих материалов, и как следствие, образование вторичного излучения, то самой подходящей матрицей для обеспечения радиационной защиты являются полимеры. Обладая маленьким атомным номером элементов, входящих в их состав, они наименее подвержены образованию вторичного излучения и наиболее подходящие для защиты от корпускулярного ионизирующего излучения [103]. Кроме того, полимеры хорошо сочетаются с различными наполнителями, которые могут придавать композитам любые требуемые характеристики, могут производиться в виде сложных форм, а также стойки к коррозии и агрессивным средам.

Для защиты от высокоэнергетического электронного пучка возможно использовать полимерный композит с матрицей из полидиметилсилоксана, заполненного наночастицами оксида висмута и многостенными углеродными нанотрубками. За счёт высокого содержания кислорода в оксиде висмута, который сам по себе обладает высокими радиационно-защитными характеристиками фотонов до 100 кэВ, и низкого атомного номера углерода в нанотрубках обеспечивается высокая степень защиты от электронного пучка. Также нужно заметить, что выбор данного полимера придает композиту прекрасную термическую стабильность, что важно при воздействии электронов, а углеродные нанотрубки способны образовывать сгустки сшивки полимерных цепей. Совокупность предложенных решений позволила обеспечить эффективность затухания электронного пучка с энергией 20 МэВ около 80%, это примерно на 15% больше, чем у предложенного для сравнения алюминия [104].

С целью защиты от рентгеновского и гамма-излучения возможно использовать полиметилметакрилат в качестве полимерной матрицы заполненной Bi_2O_3 с содержанием (10-40 %), такой выбор обусловлен высоким атомным числом висмута. Были проведены экспериментальные исследования и рассчитаны массовые коэффициенты ослабления для энергий от 59 до 1332 кэВ. Показано, что увеличение содержания оксида висмута положительно влияло на рассчитанный коэффициент до энергии 1332 кэВ, при котором большее значение уже у чистого полимера. Но при энергии 662 кэВ композит с 40% содержанием наполнителя

(0,0971) по защитным свойствам был практически эквивалентен свинцу (0,104), и лучше, чем барит и сталь. Интересным является тот факт, что слой половинного ослабления во всем диапазоне энергий уменьшается с увеличением добавки, а чистый ПММА обладает наибольшим рассчитанным значением, несмотря на данные по массовому коэффициенту ослабления [105].

Интересна работа, где полимерный композит, с матрицей в виде ненасыщенной полиэфирной смолы, легировали гематитом 25-100 % от массы связующего. Высокое содержание железа в данном наполнителе, большая плотность, а также широкая распространённость, создают благоприятные условия для его использования в качестве защиты от гамма-излучения. Так для энергии излучения 59,5-1408 кэВ образцы со 100% и 25% легированием обладают массовым коэффициентом ослабления равным 0,5461-0,0537 и 0,3301-0,0551 см² г⁻¹. Таким образом наибольшей эффективностью Fe₂O₃ обладает при низких энергиях, а с увеличением энергии наиболее эффективным является образец с наименьшим легированием. Что делает Fe₂O₃ хорошей и безопасной альтернативой традиционному свинцу для обеспечения защиты от низкоэнергетического гамма-излучения [106]. Подобное исследование для этой же матрицы с такими же энергиями гамма-излучения проведено для легирующих добавок в виде BaTiO₃ и CaWO₄, а также было сравнена их эффективность. Плотность обоих представленных компонентов около 6 г/см³, что важно для защиты от ионизирующего электромагнитного излучения. Экспериментальным и расчётным путём показано улучшение гамма-защитных свойств композитов с увеличением содержания добавок, но легирование 20 % вольфрамом кальция более эффективно, чем титанатом бария с таким же содержанием. Это вероятнее всего связано с более высокими атомными номерами компонентов CaWO₄, в особенности вольфрама [107].

Для улучшения совместимости наполнителя с полимерной матрицей возможного его модифицирование. Так представлена возможность улучшения Bi₂O₃ при помощи кремнийорганической жидкости «Пента-808», добавляя тем самым гидроксильные группы на поверхности оксида. После чего производят

прессование образца, его спекание при температуре 340 °С и при поддержке данной температуры проводят радиационную обработку с помощью источника кобальта-60, что позволяет сшить политетрафторэтиленовую матрицу с наполнителем. Такие параметры синтеза и правильный выбор компонентов позволили достигнуть высоких значений массового коэффициента ослабления гамма-излучения 1,15-1,29 см²/г, а толщина 1,78-1,94 мм позволила поглотить 90 % электронов с энергией 2 МэВ. Кроме того, использование в качестве матрицы политетрафторэтилена обеспечивает композиту огне- и химическую стойкость, а также диэлектрические свойства, что важно при облучении электронами [108].

Также матрицу на основе политетрафторэтилена можно использовать в полимерных композитах, предназначенных для защиты от нейтронов. В качестве наполнителей используются модифицированные Bi_2O_3 ; WC ; B_4C и немодифицированная дробь $\text{TiH}_{1,7}$. Модифицирование наполнителей проводили при помощи жидкости гидрофобизирующей 136-41 для закрепления -ОН групп и придания поверхности гидрофобных свойств. За счёт высокого содержания водорода, углерода и кислорода, имеющих низкие атомные номера, данный композит обладает превосходными нейтронно-защитными характеристиками, например, макроскопическое сечение выведения быстрых нейтронов с энергией $E > 2$ МэВ 0,1331-0,1414 см⁻¹, а сечение выведения тепловых нейтронов с энергией $E < 0,4$ эВ 0,1183-0,1257 см⁻¹. При этом из-за высокой плотности и разнообразного состава наполнителей, полимерный композит обладает и защитой от ионизирующих электромагнитных излучений [109].

Несмотря на высокие нейтронно-защитные характеристики, показанные в предыдущей работе, основной полимерной матрицей для защиты от нейтронов остается полиэтилен, из-за высокого содержания водорода. Так материал из сверхвысокомолекулярного полиэтилена с наночастицами вольфрама и карбида бора (размером не больше 50 нм), обеспечивает коэффициент ослабления нейтронов, равный 2,7-4,3 см⁻¹, благодаря карбиду бора и полимеру. А высокое значение по коэффициенту поглощения рентгеновского излучения

0,44-3,97 см⁻¹, при энергии 122 кэВ, достигнуты благодаря вольфраму с высоким атомным номером (74). Кроме того, данный полимерный композит можно изготовить в виде большинства сложных форм, а использование полиэтилена в виде сверхвысокомолекулярного типа придает ему высокие физико-механические характеристики [110].

Для защиты от рентгеновского излучения важен размер частиц радиационно-защитного наполнителя. Например, доказано, что снижение размера наночастиц наполнителя приводит к увеличению электронной плотности внутри полимерной матрицы, из-за чего повышаются значения линейного и массового коэффициента ослабления рентгеновского излучения. Подобная зависимость наблюдается и для гамма-излучения с низкой энергией, но с увеличением энергии влияние размера частиц на радиационную защиту уменьшается, так как происходит переход от фотоэффекта к комптоновскому рассеянию. Тепловые нейтроны лучше захватываются композитами не с наночастицами наполнителя, а с микрочастицами, поскольку вероятность взаимодействия нейтрона с частицами увеличивается из-за более коротких промежутков между ядрами [111].

Основными недостатками использования полимеров в качестве матрицы для радиационно-защитных композитов является то, что для обеспечения высокой плотности необходимы наполнители в виде тяжелых металлов, которые способны образовывать вторичное излучение. Кроме того, полимерные композиты сложны в утилизации и переработке. Некоторые полимеры обладают низкой теплопроводностью, что может привести к перегреву, например, при воздействии высокоэнергетического электронного пучка.

1.7 Расчет радиационной защиты линейных ускорителей электронов

Чтобы рассчитать радиационную защиты ЛУЭ нужно вычислить в расчетных точках мощности дозы без защиты от радиации. Далее нужно найти требуемые кратности ослабления рассчитанных доз по нормативным документам, после чего выбрать материалы и рассчитать их толщину для обеспечения необходимой

радиационной защиты. Для различных установок могут использоваться разные данные, основными являются: материалы защиты и использованной мишени; максимальная энергия ускоренных электронов E_0 , МэВ; характеристики пучка электронов и режим работы ускорителя.

Для того, чтобы возможное образование незапланированных источников радиации, вызванных появлением тормозной радиации при прохождении заряженных частиц через вещество, было учтено, принимают в расчётах точки, на которые воздействовал электрон, за источники, тогда для выбранной расчётной точки усреднённую мощность дозы излучения, вызванного тормозной радиацией можно представить в виде формулы 1.12, измеряется в микрозиверт в час:

$$P = \frac{P_1(\theta)}{R^2}, \quad (1.12)$$

где, $P_1(\theta)$, находится по техническим данным ускорителя и является средней мощностью дозы на расстоянии 1 м от источника излучения в направлении на расчетную точку, мкЗв·м²/ч; θ - угол между направлением пучка электронов и направлением на расчетную точку; R - расстояние от источника до расчетной точки, м.

При наличии нейтронного излучения рассчитываем среднюю мощность дозы нейтронов за рабочую смену на расстоянии 1 м от мишени по формуле, мкЗв/ч:

$$P_1^H(\theta) = \frac{1,3 \times 10^7 \times Q \times E_0}{R^2 \times K_H \times T_{см}}, \quad (1.13)$$

где $T_{см}$ - продолжительность смены, ч; Q - суммарный заряд ускоренных электронов за смену, Кл; K_H - кратность ослабления мощности дозы нейтронов в конструктивной защите ускорителя.

Тогда количество раз в который должен понизиться уровень излучения при помощи радиационной защиты:

$$K = \frac{P_1(\theta) + P_1^H(\theta)}{R^2 \times P_{пр}}, \quad (1.14)$$

где: $P_{пр}$ - запроектированная мощность дозы, мкЗв/ч;

Тогда эффективная энергия тормозного излучения ($E_{эф}$): для энергии электронов (E_0) $\leq 1,7$ МэВ расчёт ведётся по формуле 1.15; для $1,7 < E_0 \leq 10$ МэВ по формуле 1.16:

$$E_{\text{эф}} = \frac{2}{3} E_0, \quad (1.15)$$

$$E_{\text{эф}} = \frac{E_0}{2}, \quad (1.16)$$

Далее необходим подбор материала, который будет обеспечивать требуемый уровень радиационной защиты, определяемый по рассчитанной K , после чего по данным, указанным в таблицах СП 2.6.1.2573-2010 находим толщину выбранного материала, при которой требуемое снижение будет достигнуто [72].

1.8 Радиационная стойкость полимерных композиционных материалов

Полимерные композиты получили широкое распространение в современном мире, всё больше исследуется возможность их использования в качестве радиационно-защитных материалов. Одним из основных требований, которые выдвигаются к таким составам, является высокая радиационная стойкость выраженная в способности сопротивляться негативному воздействию ионизирующих излучений с сохранением первоначальных свойств. Она оценивается поглощенной дозой излучение, при которой происходит снижение физиком-механических характеристик в два раза. Это происходит по нескольким причинам, например, из-за изменения структурных свойств под воздействием излучения, которое образует свободные радикалы, высвобождает электроны, создает дефекты в кристаллической решётке и производит радиационные превращения элементов. Нужно заметить, что возможно повышение радиационной стойкости полимерных композитов за счёт различных добавок, модификационных изменений поверхности. Но необходимо учитывать, что различные виды ионизирующих излучений по-разному влияют на полимеры.

Так политетрафторэтилен сам по себе обладает низкой радиационной стойкостью, равной примерно 0,01 МГр. Но введение специальных наполнителей, в особенности оксида висмута, и их модифицирование, для придания наполнителям гидрофобной поверхности, повышает данное значение для электронного воздействия с энергией 5 МэВ до 4,8-5,2 МГр, оцениваемое по снижению

прочности на растяжение. Подобного результата улучшения радиационной стойкости политетрафторэтиленовых композитов можно добиться благодаря сшивке матрицы и модифицированного наполнителя, путём радиационного модифицирования гамма-излучением до дозы 0,2 МГр при температуре 340 °С в вакууме. Тогда радиационная стойкость составит 4,7-5 МГр [108,109].

Полиимид обладает самыми высокими значениями радиационной стойкости из всех известных полимеров - равным 100 МГр, благодаря ароматическим циклам, гибкости цепи и силе межмолекулярного взаимодействия. В следствии чего не понадобится осуществлять дополнительные действия по модификации наполнителей и сшивки полимерных связей для увеличения сопротивления радиации. Так всего 25-46 масс. % содержания полиимида в композите обеспечивают радиационную стойкость при воздействии электронов (5 МэВ) равную 32-48 МГр. Кроме того, отсутствие необходимости внедрения специальных добавок и наполнителей, которые будут повышать сопротивление радиации, открывает возможности для придания полимерным композитам требуемых свойств под конкретные задачи [112]. Однако стоимость полиимида очень высока и его не производят в промышленных масштабах, по сравнению, например, с политетрафторэтиленом.

Радиационную стойкость полимеров от гамма-излучения можно увеличивать с помощью армирования многостенными углеродными нанотрубками, которые способны улавливать свободные радикалы в матрице и увеличивают её механические свойства. Это доказано на примере облучения гамма-лучами чистого полиэтилена низкой плотности и полимерного композита на его основе до доз от 50 до 500 кГр. Обнаружено, что увеличение содержания углеродных нанотрубок увеличивало стойкость составов к ионизирующим излучениям по прочности на растяжение и окислительной стабильности. Что также увеличивает и срок службы полимерного композита [113]. Также проведена работа по влиянию введения наночастиц на радиационную стойкость от гамма-излучения мощностью 10 МГр эпоксидной смолы. Подтверждено, что армирование оксидом графена полимерного композита эффективно снижает количество свободных радикалов. Это объясняется

организованной сотовой решёткой и образованием электронного облака в углеродных материалах. В порядке убывания меньшей эффективностью поглощения свободных радикалов обладают углеродные и галлуазитовые нанотрубки, после них следует сажа. Нужно понимать, что свободные радикалы представляют большую опасность для полимерных композитов из-за способности разрушать химические связи, что приводит к нарушению микроструктуры, появлению микродефектов и деградации материала [114].

Таким образом, большинство полимеров изначально обладают низкой радиационной стойкостью, но в данный момент существует множество способов и методов по её увеличению. Основным из них является введение, армирование или легирование специальными радиационно-защитными наполнителями, которые к тому же будут повышать и физико-механические характеристики. Возможно произвести подбор компонентов полимерного композита таким образом, чтобы добавить требуемые свойства в широком диапазоне. Тоже самое возможно с помощью модифицирования, как отдельных элементов, так и состава в целом, в том числе радиационной сшивкой.

Выводы по главе 1

1. Важным аспектом для эксплуатации ЛУЭ является обеспечение защиты персонала и оборудования от образованных ионизирующих излучений, что возможно путём создания радиационно-защитных композиционных материалов.

2. Типы электронных ускорителей различаются в зависимости от характера траекторий ускоренных частиц. Существуют линейные ускорители с прямыми линиями траекторий электронов и циклические ускорители, где траектории электронов напоминают окружности. В отличие от циклических ускорителей, в ЛУЭ частицы проходят ускоряющую структуру однократно.

3. Радиационная защита ускорителя проектируется с целью недопущения превышения установленных НРБ-99/2009 годовых эффективных доз облучения сотрудников и окружающих людей. Такая защита возможна только из материалов

с наименьшим образованием вторичного излучения и эффективно защищающих от первичного ионизирующего излучения ускорителей, например на основе полимеров.

4. Большинство полимеров изначально обладают низкой радиационной стойкостью, но в данный момент существует множество способов и методов по её увеличению. Основным из них является введение, армирование или легирование специальными радиационно-защитными наполнителями, которые к тому же будут повышать и физико-механические характеристики.

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика исследуемых материалов

2.1.1 Фторопластовая полимерная матрица

Фторопласты – это общее название группы фторсодержащих пластмасс со структурной формулой – $(-CF_2-CF_2-)_n$. В России производят несколько видов фторопласта: фторопласт-4 (Ф-4) политетрафторэтилен ПТФЭ; фторопласт-3 (Ф-3) политрифторхлорэтилен и фторопласт-2 (Ф-2) поливинилиденфторид и сополимеры. Из всех видов фторопласта фторопласт-4 обладает наиболее высокой плотностью, термической и химической стойкостью, его наиболее часто используют в промышленности.

В качестве полимера для композиционного материала применяли политетрафторэтилен (фторопласт-4, Ф-4) по ГОСТ 10007-80 «Фторопласт-4. Технические условия» (ООО «Фторопластовые изделия», г. Белгород, Россия). Фторопласт будет играть роль связующего (матрицы) для формирования единого композита. Фторопласт-4 представляет собой пресс-порошок белого цвета, размер частиц 6-20 мкм, плотность 2,2 г/см³, предел прочности при растяжении 230 кгс/см², предел прочности при сжатии 120 кгс/см².

2.1.2 Химические соединения вольфрама

В качестве наполнителя использовали оксид вольфрама WO₃, чистый 99,9 %, ТУ 48-4205-122-2019. Насыпная плотность 2,8 г/см³; потери при прокаливании 0,2 %, размеры частиц от 0,01 до 100 мкм. Массовая доля примесей в оксиде в расчете на W представлена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Массовая доля примесей в WO₃, в расчете на W

Примесь	Массовая доля, %	Примесь	Массовая доля, %	Примесь	Массовая доля, %
Na	<0,001	Cu	0,0003	Mo	0,0014
Mg	0,0003	Zn	0,0003	Cd	0,0003
Al	0,0003	As	0,0003	Sn	0,0003
Si	<0,001	Cr	0,0003	Sb	0,0003
K	<0,001	Fe	0,0005	Ta	0,0003
Ca	0,001	Mn	0,0003	Pb	0,0003
Ti	0,0003	Co	0,0003	Bi	0,0003
V	0,0003	Ni	0,0003	S	0,0008

Другим радиационно-защитным наполнителем был нанопорошок карбида вольфрама (WC), синтезированный по технологии описанной в [115]. Размеры частиц от 10 до 250 нм.

Содержание углерода в соединении 8%. Имеет две кристаллографические модификации: α -WC с гексагональной решёткой (периоды решетки $a = 0,2906$ нм, $c = 0,2839$ нм), пространственная группа $P6m2$. Существует β -WC структура с кубической гранецентрированной решеткой ($a = 0,4220$ нм), пространственная группа $Fm3m$, которая устойчива свыше 2525°C .

2.1.3 Полиметилсилоксановый модификатор

Для создания гидрофобной оболочки на поверхности химических соединений вольфрама использовали полиметилсилоксановый модификатор – смолу кремнийорганическую К-9 марки "А" ТУ 2228-352-09201208-96 (ООО «Суперпласт», г. Москва, Россия). Кремнийорганическая смола К-9 марки «А» представляет собой продукт конденсации метилсилантриола и фенилсилантриола, полученных из соответствующих силанхлоридов. Основные свойства модификатор представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Основные свойства смолы кремнийорганической К-9 марки "А"

Наименование показателя	Значение
Цвет	Бесцветный
Массовая доля летучих веществ, %	0,82
Массовая доля SiO ₂ , %	52,2
Время желатинизации при температуре (200±3)°С	143
рН неводного раствора	6,3
Температура плавления, °С	61

2.1.4 Коллоидный графит

В качестве добавки для композиционного материала использовали коллоидный графит марки С-0 ТУ 23.99.14-007-5382 (ООО «Графит Сервис», Челябинская область, Россия). Коллоидный графит – это одна из форм технического графита. Он представляет собой тонкоизмельченный (размер частиц 1-2 мкм) природный графит в виде высокодисперсного порошка. Характеристики коллоидного графита марки С-0 представлены в таблице 2.3. Удельное объемное электрическое сопротивление коллоидного графита - 4...12 МОм·см, насыпная плотность - 0,61...0,65 г/см³, удельная поверхность (по азоту) - 4...8 м²/г.

Таблица 2.3 – Характеристики коллоидного графита марки С-0

	Наименование показателя		
	Массовая доля золы, %, не более	Массовая доля влаги, %, не более	Остаток на сетке 0063, %, не более
Значение	1	0,5	0,1

2.2 Радиационные испытания

Облучение композиционных материалов электронами проводили на ЛУЭ УЭЛР-10-15-С-60. Ускоритель введен в эксплуатацию в 2017 году на предприятии

ООО «Теклеор» (Индустриальный парк "К-АГРО", Калужская обл.). Основные технические характеристики ЛУЭ УЭЛР-10-15-С-60 представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные технические характеристики ЛУЭ

Наименование параметра	Значение
Е, МэВ	от 7 до 10
Нестабильность энергии, %, не более	4
Средняя мощность пучка, кВт	до 15
Рабочая частота, МГц	2856
Полоса сканирования, см	от 40 до 60

Для облучения композитного материала электронами с более высокой энергией использовали ускоритель «Микротрон-СТ» (ФГБУН «Институт металлургии и материаловедения имени А. А. Байкова РАН», г. Москва). При облучении пучком электронов с энергией 21 МэВ и током пучка 5 мкА образец размещался на расстоянии 11 см от выходного окна ускорителя. Частота повторения импульсов 200 Гц, длительность импульсного воздействия электронного пучка 3 мкс. Облучение проводилось при комнатной температуре в течение 90 мин. Доза облучения составляла 10^{17} эл/см².

Схема облучения композитного материала радиоактивными источниками рентгеновского и γ -излучения представлена на рисунке 2.1.

Испытания на источниках проводились с использованием прибора ДКС-96.

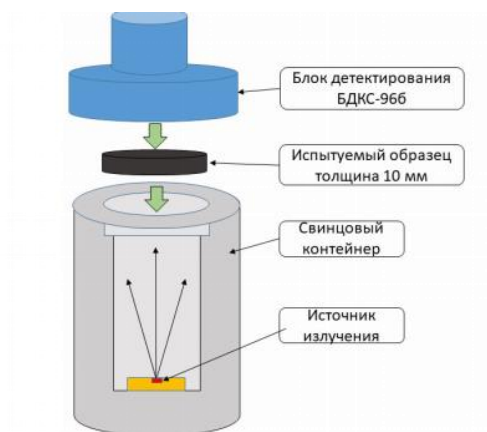


Рисунок 2.1 – Схема испытаний композитного материала к рентгеновскому и гамма-излучению

Прибор оснащен блоками детектирования и стационарным измерительным пультом. В работе использовали блок детектирования БДКС-96б, предназначенный для измерения амбиентного эквивалента дозы и мощности амбиентного эквивалента дозы непрерывного и импульсного рентгеновского и гамма-излучения. Испытания проводились на гамма источниках Bi, Cs, Co с энергиями $E(^{207}\text{Bi}) = 0,570$ МэВ, $E(^{137}\text{Cs}) = 0,662$ МэВ, $E(^{60}\text{Co}) = 1,252$ МэВ, а также на рентгеновских источниках ^{241}Am с $E = 59,5$ кэВ и ^{109}Cd с $E = 88$ кэВ [116]. Исследованию подвергались образцы композиционных материалов толщиной 10 мм.

2.3 Физико-химические методы исследования

Для идентификации кристаллических фаз в исследуемых порошках наполнителей использовали метод рентгенофазового анализа. Рентгенограммы получали на приборе ARL X'TRA (ThermoTechno LLC, Швейцария) с источником $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне углов 2θ от 4 до 64° .

ИК-Фурье спектры исходных и облученных материалов были получены с использованием ИК-спектрофотометра (Brucker), съёмка производилась в области от 4000 см^{-1} до 400 см^{-1} . Для уменьшения воздействия атмосферного воздуха на образцы при транспортировке облученные материалы помещались в герметичные пакеты, из которых удалялась большая часть воздуха. Съёмка производилась в сразу же после изъятия образцов из установки.

Исследуемые образцы исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе TESCAN MIRA 3LMU (TESCAN ORSAY HOLDING, Чехия).

Размеры порошкообразных материалов исследовали на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTec plus (Frisch, Idar-Oberstein, Германия) методом лазерной дифракции в суспензии.

Измерения микротвердости поверхности по Виккерсу проводили на приборе твердомер NEXUS 4504 (INNOVATEST Europe BV, Maastricht, Нидерланды). При измерении микротвердости по Виккерсу использовали метод микроиндентирования для случая многослойного композиционного соединения [117].

Спектры УФ–видимого диапазона для образцов исходных и облученных материалов были получены с использованием спектрофотометра Leki SS1207 (Leki, Finland), съёмка производилась в режиме светопропускания (Tr) в диапазоне длин волн от 360 nm до 1000 nm с шагом в 20 nm. Образцы размещались в 4 позиционном держателе для образцов, крайняя позиция оставалась незаполненной для калибровки (Tr – 100%).

Фотофиксация катодолюминесценции полимерных композитов под пучком электронов и возникших повреждений облученных образцов производилась на CMOS (complementary metal–oxide–semiconductor) матрицу фотоаппарата Sony Alpha α58 (Sony, KHP) с установленным объективом SAM II 18-55 mm (Sony, KHP). Фотофиксация производилась в ручном режиме с одинаковыми параметрами для всех представленных образцов. Катодолюминесценция образцов снималась на длительной выдержке (15 секунд) через смотровое окно камеры для облучения образцов электронно-лучевой установки.

Для проведения теплофизических испытаний использовали компьютерный измеритель теплопроводности и теплоемкости КИТТ-НАНОКОМПОЗИТ (ИП Беляев Ю.И., г. Тула, Россия). Основные технические характеристики прибора представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Технические характеристики прибора КИТТ-НАНОКОМПОЗИТ

Наименование параметра	Значение
Геометрические параметры образцов	диск $\varnothing$ 20 мм, высотой 1-3 мм
Пределы допускаемой основной погрешности	не более 0,5 %
Напряжение питания, частота	220 $\pm$ 22 В, 50 Гц

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре ERS-221 (ФРГ) в среде жидкого азота в X-диапазоне (частота 9,3 ГГц). Мощность микроволнового излучения в резонаторе 200 мВт. Чувствительность спектрометра при времени 1 с составила $3 \cdot 10^{10}$ спин/10⁻⁴ Т.

Для вычисления свободной поверхностной энергии (СПЭ) краевой угол смачивания измерялся методом сидячей капли на приборе DSA 30 (Kruss, Германия). Каждое из представленных результатов является средним 5 параллельных измерений для каждого из образцов, полученных при различных условиях облучения. Дисперсная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии рассчитывались по методу ОВРК с использованием результатов измерений краевого угла смачивания жидкостью поверхности образца полярным и неполярным растворителем которыми были деионизованная вода и диiodометан соответственно.

Выводы по главе 2

1. В качестве полимера для композиционного материала использован политетрафторэтилен (фторопласт-4, Ф-4) по ГОСТ 10007-80 «Фторопласт-4. Технические условия».

2. В качестве радиационно-защитных наполнителей использованы оксид вольфрама WO_3 и карбид вольфрама (WC).

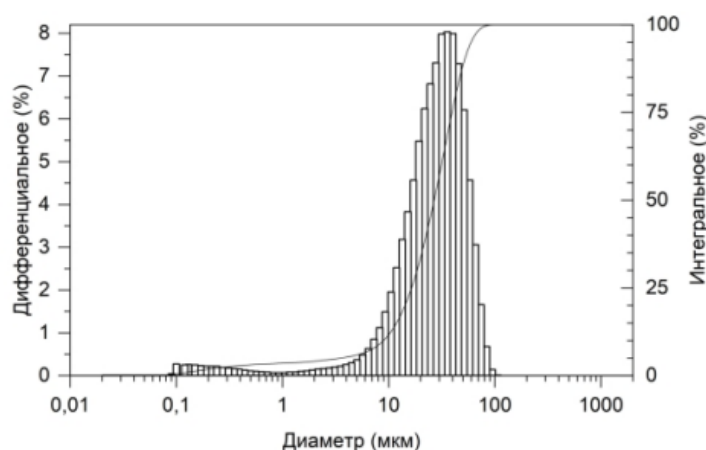
3. Для проведения радиационных испытаний использован ЛУЭ УЭЛР-10-15-С-60, гамма источники с энергиями $E(^{207}Bi) = 0,570$ МэВ, $E(^{137}Cs) = 0,662$ МэВ, $E(^{60}Co) = 1,252$ МэВ, а также рентгеновские источники ^{241}Am с $E = 59,5$ кэВ и ^{109}Cd с $E = 88$ кэВ.

4. Для исследования композиционных материалов использованы технологические, механические, теплофизические, электронно-микроскопические испытания с помощью современных физико-химических методов исследования, включающих РФА, ИК-Фурье спектроскопию, метод ЭПР, сканирующую электронную микроскопию и ряд других инструментальных методов анализа.

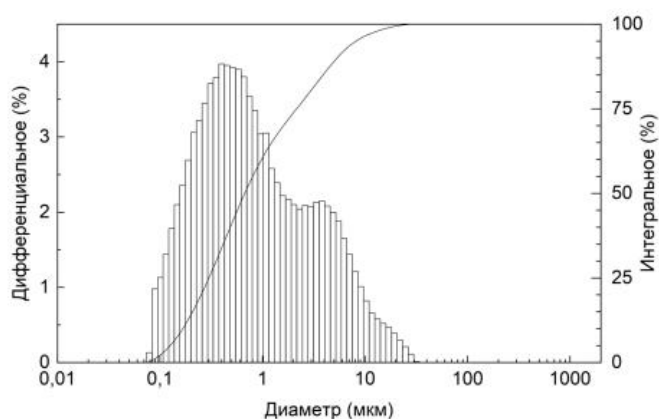
3 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИНЕЙНЫХ УСКОРИТЕЛЕЙ ЭЛЕКТРОНОВ

3.1 Модифицирование высокодисперсных наполнителей на основе оксида вольфрама (VI) и карбида вольфрама

На рисунке 3.1 представлен гранулометрический анализ порошков используемых наполнителей. Анализ данных гранулометрического анализа частиц WO_3 показал, что частицы находятся в диапазоне от 0,01 до 100 мкм, при этом большая часть частиц (60 %) размером от 30 мкм (рис. 3.1,а); модальный диаметр частиц 35,41 мкм, а удельная поверхность $15279 \text{ см}^2/\text{см}^3$ [118].



а



б

Рисунок 3.1 – Фракционный состав порошков наполнителей:

а – оксида вольфрама (VI); б – карбида вольфрама

Частицы карбида вольфрама обладают более высокой дисперсностью и находятся в диапазоне от 10 нм до 30 мкм (рис. 3.1, б). Модальный диаметр частиц 0,47 мкм, а удельная поверхность 130234 см²/см³.

На рисунке 3.2 представлены СЭМ-изображения частиц наполнителей. Анализ микрофотографий частиц WO₃ показал, что частицы имеют различные формы от округлой до кубической. Размер частиц согласно рисунку 3.2, а имеют размеры от 100 до 250 нм. Однако, данные частицы сильно подвержены агрегации, что мы наблюдаем на рисунке 3.2, б. Размеры агрегированных частиц варьируются от 2 до 30 мкм в поперечном разрезе.

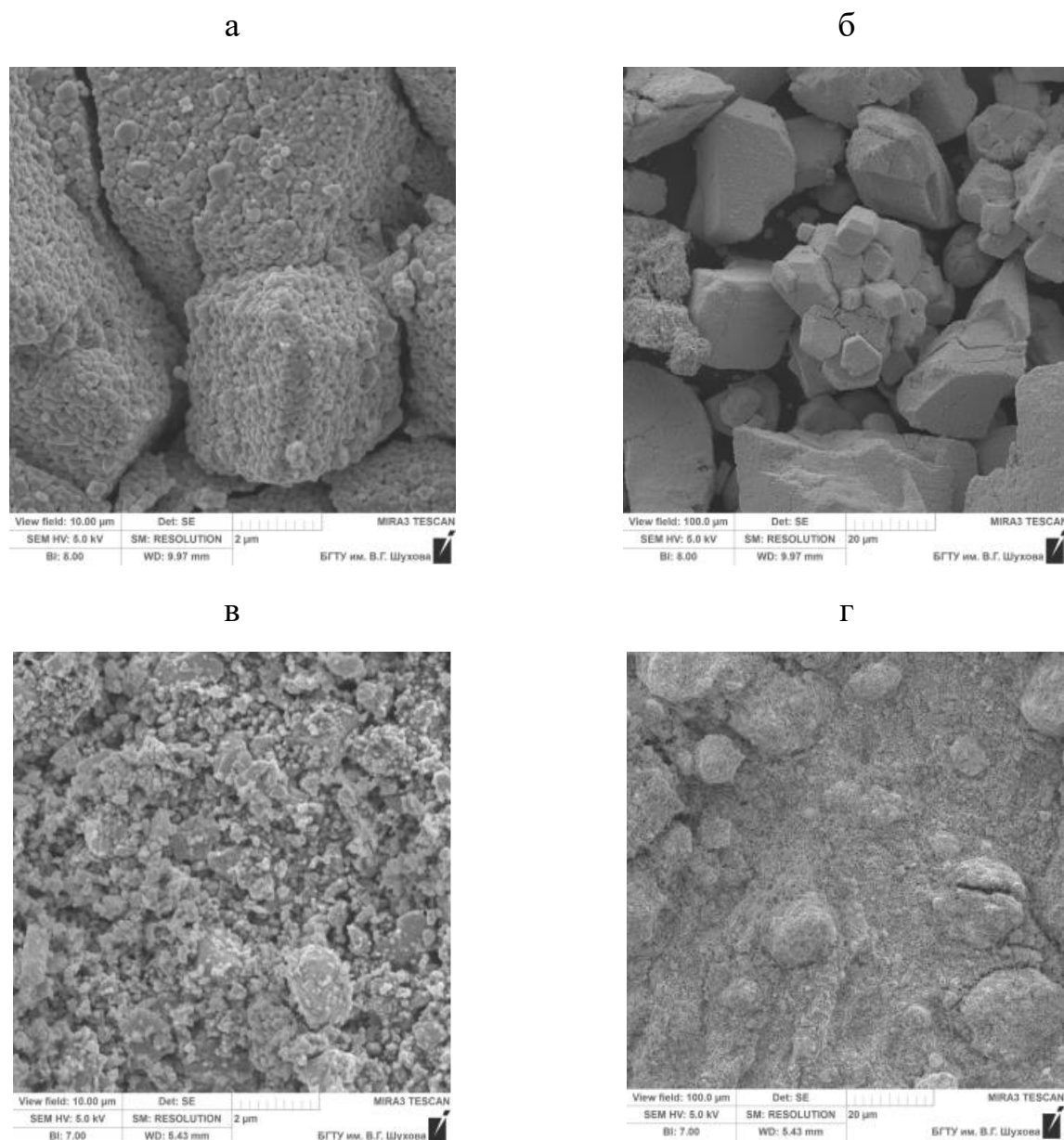
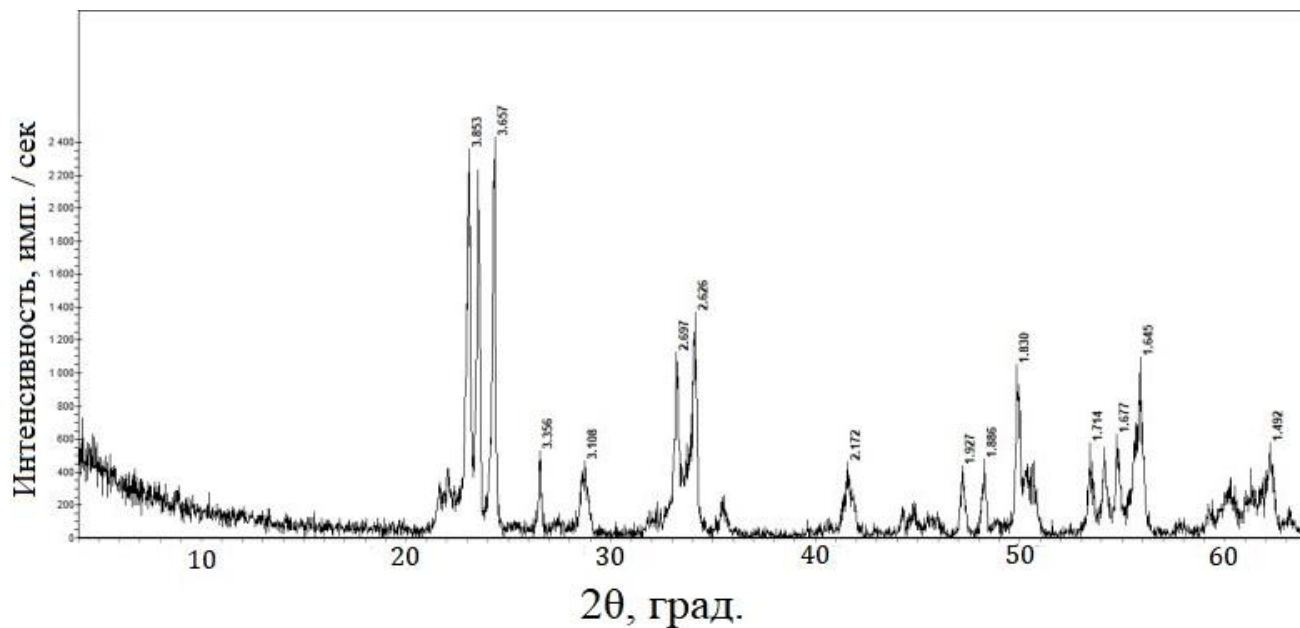


Рисунок 3.2 – СЭМ-изображения порошков наполнителей:

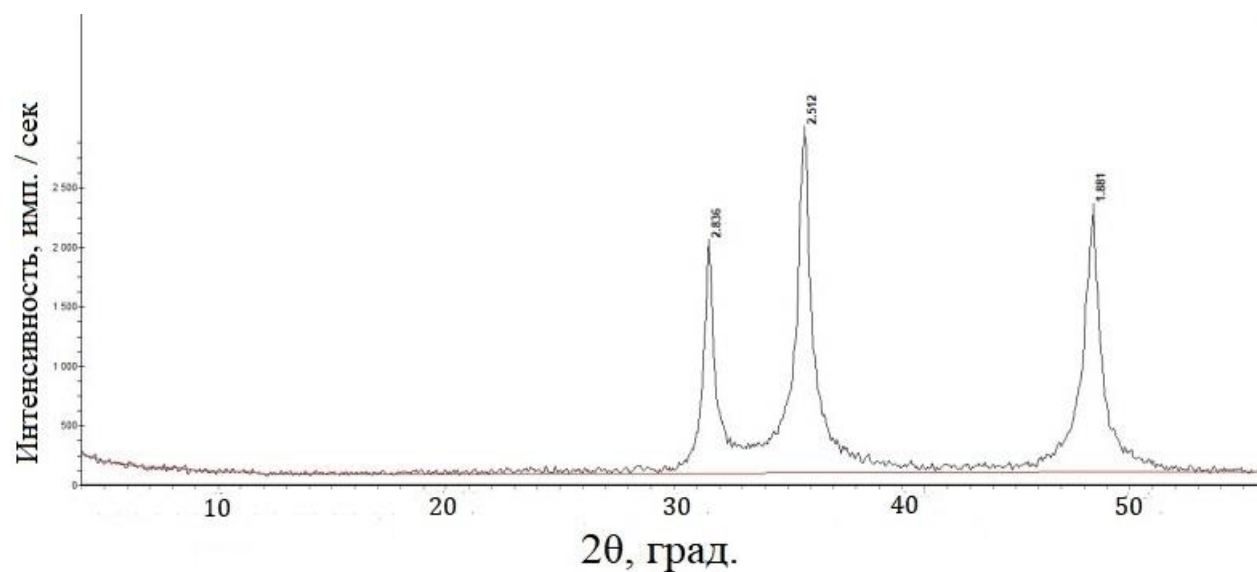
а, б – оксида вольфрама (VI); в, г – карбида вольфрама

Анализ СЭМ-изображений частиц WC показывает их более высокую дисперсность по сравнению с частицами WO_3 . Частицы карбида вольфрама имеют размер от 0.25 мкм до 2 мкм и представляют собой землистую мелкокристаллическую массу (рис. 3.2, в). В отдельных случаях мелкокристаллическая масса агрегирует и достигает размеров в 20 мкм (рис. 3.2, г).

На рисунке 3.3 представлены рентгеновские порошковые дифрактограммы исследуемых наполнителей.



а



б

Рисунок 3.3 – Рентгеновские порошковые дифрактограммы исследуемых наполнителей: а – оксида вольфрама (VI); б – карбида вольфрама

Анализ рентгенограммы исследуемого порошка оксида вольфрама (рис. 3.3, а) показал, что он представляет собой триклинную фазу WO_3 (карточка № 20-1323 в базе PDF2).

Согласно данным РФА (рис. 3.3, б), карбид вольфрама находится в гексагональной модификации, об этом свидетельствуют рефлексы при $31,55^\circ$; $35,75^\circ$; $48,4^\circ$ (карточка № 72-97 в базе PDF2). Дифракционные пики узкие и высокие, значит данный наполнитель однородный и хорошо окристаллизованный.

В связи с значительной агрегацией частиц наполнителей было проведено их модифицирование с целью создания гидрофобной оболочки на поверхности частиц. Создание такой оболочки позволит равномерно распределиться частицам оксида вольфрама и карбида вольфрама во всем объеме композита, значительно снизив агрегацию частиц [119, 120].

Для создания гидрофобной оболочки на поверхности наполнителей использовали смолу К-9 марки "А" (ООО «Суперпласт», г. Москва, Россия). Кремнийорганическая смола К-9 представляет собой продукт конденсации метилсилантриола и фенилсилантриола, полученных из соответствующих силанхлоридов. Для создания модифицирующего раствора смешивали 20 г смолы К-9 марки "А" и 30 г толуола. Растворение происходило в течение 60 мин в УЗ ванне без нагрева. Растворение происходило при частоте ультразвука 40 кГц. При этом получался прозрачный, слегка вязкий раствор. По истечении времени растворения был произведен контроль температуры раствора при помощи термометра лабораторного химического ТЛ-2 №2, значительного повышения температур раствора не обнаружено.

В полученный вязкий раствор вводили 15 г наполнителя и выдерживали в УЗ ванне в течение 90 мин до получения однородной желтой эмульсии. Значительного повышения температур раствора после УЗ-обработки обнаружено не было. Оптимальные параметры концентрации модификатора определяли путем исследования параметров его адсорбции на поверхности наполнителей [121, 122].

Выпаривание толуола происходило в течение суток в естественных условиях под вытяжкой. После чего слипшийся порошок подвергали помолу в шаровой

мельнице в течение 5 мин.

На рисунке 3.4 представлено изображение капли воды на исходных порошках WO_3 и WC, а также модифицированных кремнийорганической смолой К-9. Краевой угол смачивания у исходного WO_3 равен $24,2 \pm 0,4^\circ$, а у исходного WC – $26,5 \pm 2,8^\circ$. После модифицирования значительно меняется гидрофобно-гидрофильный баланс поверхности частиц порошков: из гидрофильных порошков они становятся гидрофобными: краевой угол смачивания у WO_3 возрастает до $127,9 \pm 6,2^\circ$, а у WC до $124,1 \pm 4,2^\circ$. Повышение гидрофобности наполнителей приводит к изменению гидрофобно-гидрофильного баланса композитного материала в целом [123].

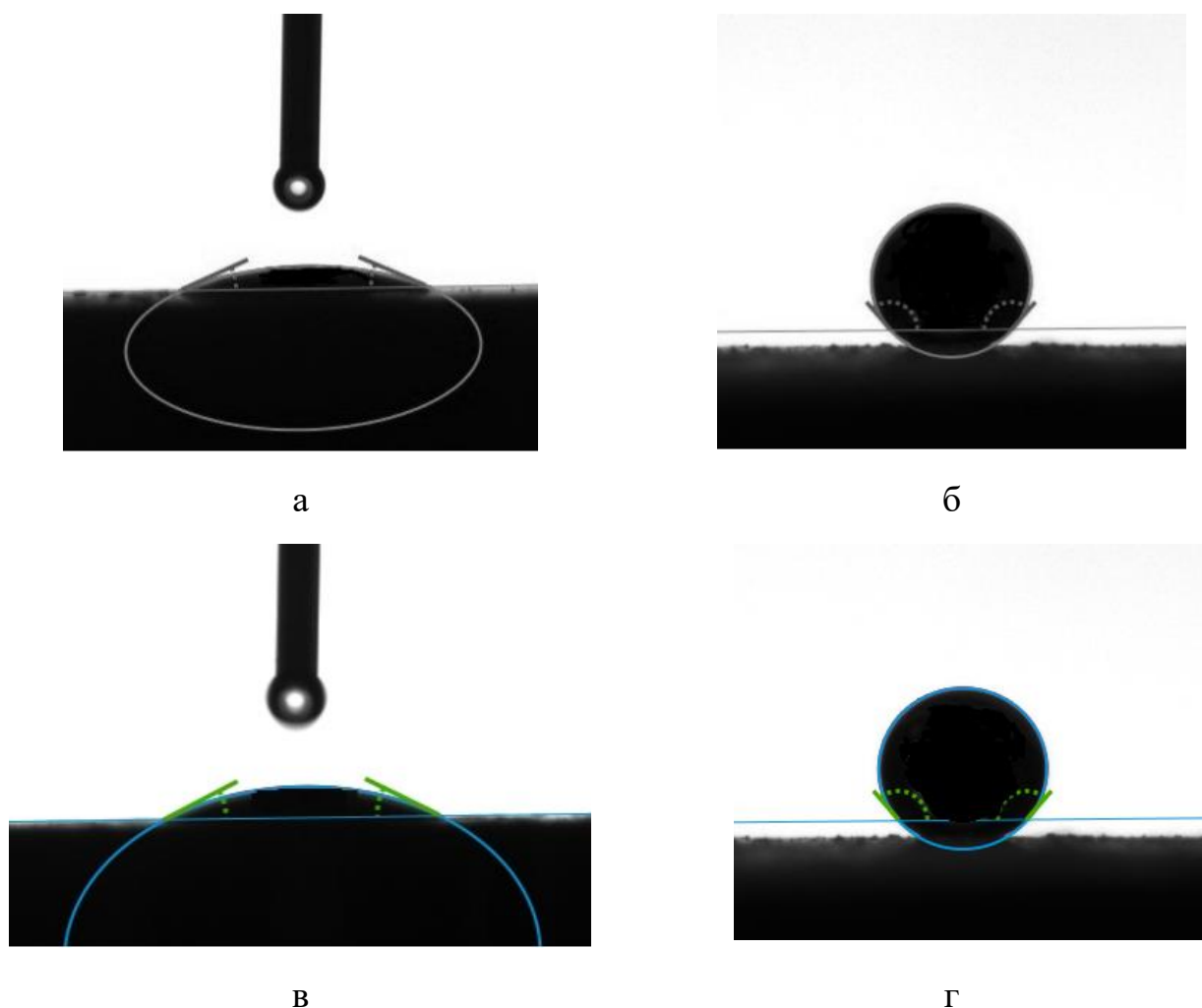


Рисунок 3.4 – Изображение капли воды на исследуемых наполнителях: а,б – оксиде вольфрама (VI); в,г – карбиде вольфрама; а,в – исходных порошках в,г – модифицированных

В результате УЗ-кавитации происходит частичная деструкция кремнийорганического полиметилсилоксанового олигомера (смола К-9 марки «А») с образованием парамагнитных кремниевых центров ($\text{Si}\cdot$). При механоактивации соответствующего модифицированного наполнителя с кремнийорганической оболочкой происходит их химическое взаимодействие с прочной химической фиксацией модификатора на адсорбенте наполнителя с образованием устойчивой гидрофобной оболочки.

3.2 Технология получения полимерных композиционных материалов

Смешение порошков фторопласта и модифицированных наполнителей осуществлялось с использованием криогенного помола. Помол производился в течение 30 мин. с выдержкой температуры ниже $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Криогенное измельчение позволяет перевести пластические тела в хрупкие с помощью глубокого замораживания криогенными жидкостями [124, 125]. Мельница имеет три различных камеры круглой формы первичного, вторичного и финального измельчения. Камеры заполнены стальными шарами диаметром от 5 до 15 мм (рис. 3.5). Вся конструкция закрывается крышкой, через которую в свою очередь подается жидкий азот. Охлаждение образцов производится до нужных температур. В технологическое отверстие 2 подается материал помола. По каналу 1 подается жидкий азот охлаждающий материал. Под номером 4 изображены мелющие тела различного диаметра. На выходе 3 получаем готовый перемолотый материал. Оптимальное время помола для получения однородных полимерных композитов составляло 30 минут при температуре $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ [126, 127].

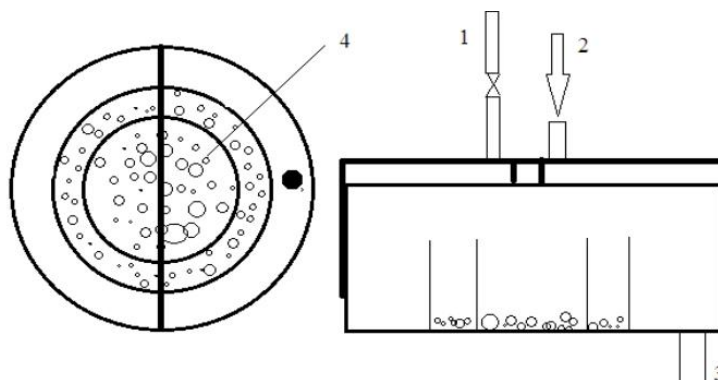


Рисунок 3.5 – Схематический принцип действия криогенной мельницы

Далее гомогенизированную смесь порошков загружали в пресс-форму, нагревали до температуры 280 °С, выдерживали в течение часа и затем прессовали при удельном давлении 80 МПа. Значение давления прессования в 80 МПа является оптимальным для получения композитов с высокими радиационно-защитными характеристиками [128]. Подбор температурного режима прогрева пресс формы, а также материала в ней проводился с помощью моделирования в программе COMSOL Multiphysics 6.0.0.318. Данное моделирование необходимо для понимания достижения необходимой температуры пустой пресс-формы в канале загрузки материала. Температура размягчения композита на фторопластовой матрице и переход в вязко текучее состояние равна 280 С°, что обуславливает температурный режим прогрева пресс-формы. Для разогрева состава композита было практическим путем выведено время, которое составляет 60 мин. Замер температуры пресс формы в печи производили с помощью прибора МЕГЕОН 16450 инфракрасный термометр (пирометр). В первые 2 минуты температура формы возрастает от 0 до 40 С°, дальнейшие показатели линейно возрастают, так на 5 мин. температура уже достигает 70 С°, по достижению 15 мин. температура достигает максимума. После предварительного прогрева пресс формы производится загрузка композитного состава.

После прессования полимерные композиты охлаждались до комнатной температуры и затем подвергались спеканию при температуре 350 °С в течение 3 часов. Спекание фторопластовых композитов приводит к увеличению плотности, уменьшению теплового расширения и увеличению теплопроводности, что связано со структурными изменениями, сопровождающимися интенсификацией адгезионного межфазного взаимодействия [129, 130]. При этом температура спекания должна быть выше температуры плавления кристаллов (327 °С), которая необходима для формирования высокой степени кристалличности (до 90%) фторопластовых образцов. На рисунке 3.6 представлена технологическая схема получения композитов.

Была исследована микроскопия синтезированных композитов с использованием исходных и модифицированных наполнителей для подтверждения

эффективности модифицирования на распределение WO_3 и WC в полимере и их агрегацию.

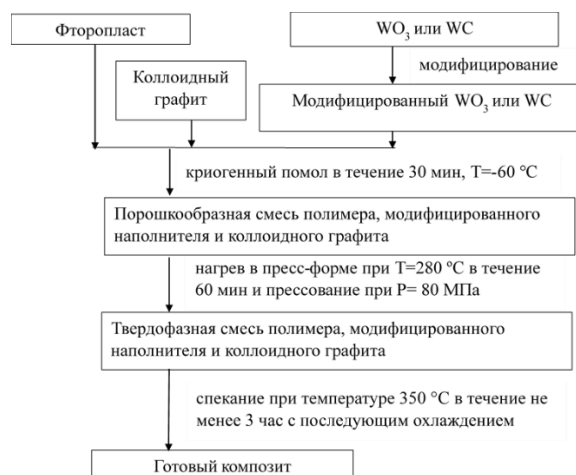


Рисунок 3.6 – Технологическая схема получения полимерных композитов

На рисунке 3.7 и 3.8 представлены СЭМ-изображения композитов с WO_3 (рис. 3.7) и WC (рис. 3.8) при использовании модифицирования и без. Темная область на СЭМ-изображениях – это область распределения полимера – фторопласта, а светлая область – наполнители.

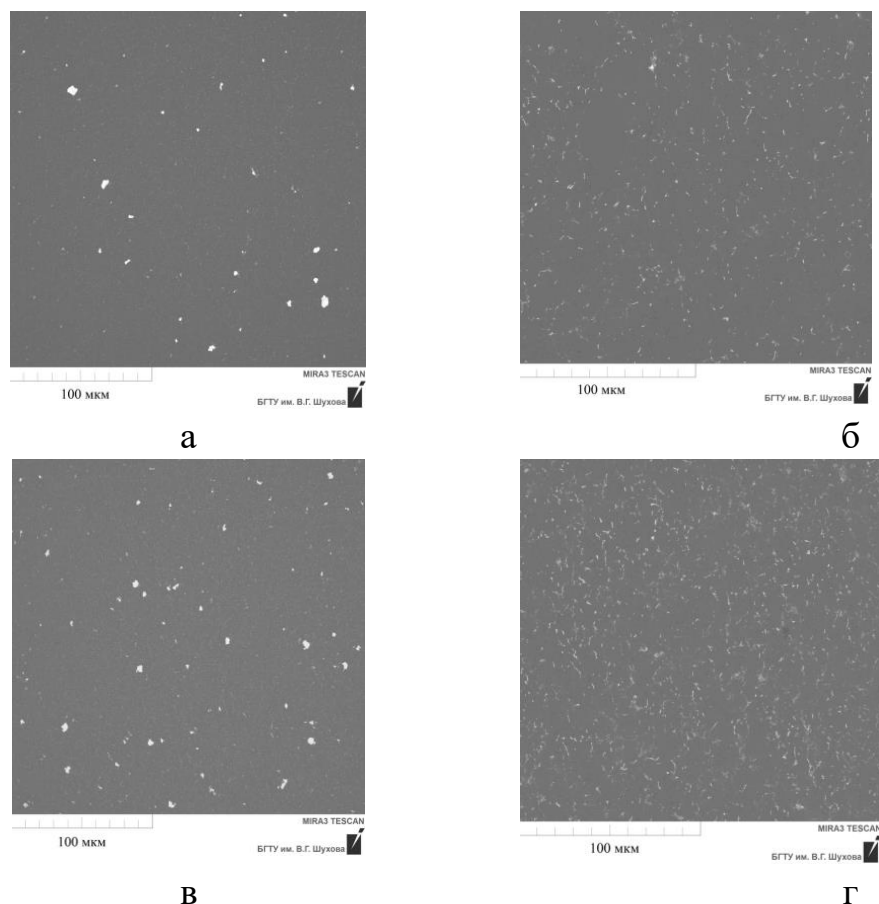


Рисунок 3.7 – СЭМ-изображения композитов при содержании 30 масс. % (а, б) и 60 масс. % WO_3 (в, г): а, в – исходного; б, г – модифицированного

Как для композитов WO_3 , так и для композитов с WC модифицирование способствовало недопущению агрегации частиц и их равномерному распределению по всему объему материала. Использование криогенного помола при смешении фторопластового порошка с немодифицированным WO_3 позволило значительно уменьшить размер агрегатов наполнителя с 20-30 мкм (рис. 3.2, б) до 5-6 мкм (рис. 3.7 а, в). А использование модифицирования WO_3 практически исключило образование больших агломератов.

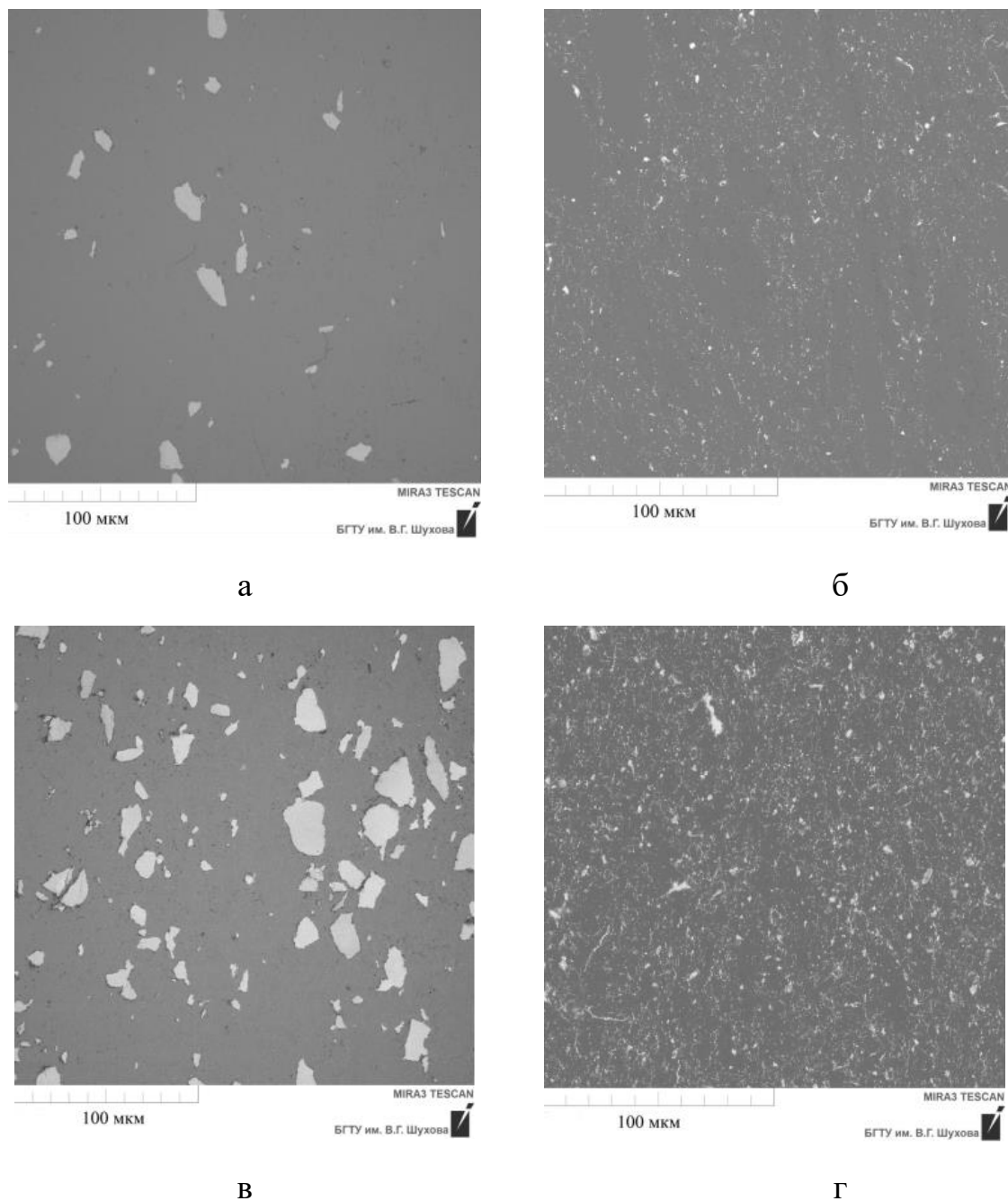


Рисунок 3.8 – СЭМ-изображения композитов при содержании 30 масс. % (а, б) и 60 масс. % WC (в, г): а, в – немодифицированного; б, г – модифицированного

При этом использование криогенного помола при смешении фторопластового порошка с немодифицированным WC практически не повлияло на размер агрегированных частиц наполнителя. Размеры агломератов частиц порошка WC (рис. 3.2, г) и размеры агломератов WC в композите (рис. 3.8 а,в) составляют до 20 мкм. Это вероятнее всего связано с тем, что порошок WC обладает достаточно малым размером частиц, достигая наноразмерного уровня, при этом между частицами начинают действовать силы Ван-дер-Ваальса, которые обладают достаточной энергией и не могут быть разрушены даже при криогенном помоле. А между исходными немодифицированными частицами WO_3 не происходит значительное ван-дер-ваальсово взаимодействие, поэтому агломераты и разрушаются при криогенном помоле.

Отметим, что использование модифицирования позволило исключить агломерацию частиц как порошка WO_3 , так и порошка WC в одинаковой степени, тогда как криогенный помол более эффективен при смешении фторопласта с WO_3 по сравнению с WC.

Плотность полученных композитов с различным содержанием модифицированных WO_3 и WC определяли методом гидростатического взвешивания.

В таблице 3.1 представлены данные по плотности полученных композитов. В таблице 3.1 указана плотность композитов при одинаковом содержании коллоидного графита – 3 масс. %.

Таблица 3.1 – Плотность радиационно-защитных композитов с различным содержанием модифицированных WO_3 и WC

Модифицированный наполнитель	Плотность, г/см ³								
	0	10	20	30	40	50	60	70	80
WO_3	2,05±	2,19±	2,35±	2,55±	2,77±	3,03±	3,35±	3,75±	4,25±
	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02
WC	2,05±	2,23±	2,45±	2,70±	3,02±	3,43±	3,96±	4,68±	5,73±
	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02

Введение наполнителей значительно повышает плотность композитов, так как оксид вольфрама и карбид вольфрама обладают повышенной плотностью 7,16 и 16,63 г/см³ соответственно по сравнению с фторопластом.

3.3 Газотермическое напыление карбида вольфрама на композиционный материал

Для защиты от экстремальных условий воздействия внешних факторов, предотвращения механических деформаций, разрушений материалов и продления срока эксплуатации деталей их обрабатывают специальным износостойким покрытием. Существует множество методов для создания защитного слоя на поверхности детали, одними из самых эффективных считаются газотермические. Газотермические покрытия в результате исследования находят новое применение в различных отраслях промышленности. Их получают в процессе высокотемпературного, газового, струйного распыления материала, преимущественно оксидов металлов или гомогенизированной смеси оксидов металлов, с дальнейшей термической обработкой на высоких температурах. Приобретенный опыт в индустриальной сфере за несколько десятилетий показал, что газотермическое покрытие продлевает эксплуатационный срок обработанной детали в несколько раз [131]. Более того покрытие значительно замедляет или устраняет процессы коррозии, окисления и теплового разрушения верхних слоев детали. Эффективность покрытия идентифицируется структурой, которая определяется выбором состава материала, способом и режимом нанесения [132, 133]. Детонационное напыление является одним из видов газотермической технологии нанесения покрытий. Этот вид активно используется в промышленности для повышения показателя износостойкости и в научной сфере для проведения дополнительных исследований с целью расширения области применения данного метода [134-136]. Этот способ позволяет получать покрытия с плотной микроструктурой и высоким показателем адгезии [134-136]. Было исследовано, что показатель микротвердости покрытой поверхности методом детонационного напыления значительно выше, чем микротвердость деталей,

покрытых методом плазменно-искровым спеканием или методом горячего литья [137]. Его преимуществом представляется явление детонационной волны с высоким показателем скорости 800 – 1000 м/с [138], температурой нагрева газа до 727 – 1177 °С и температурой нагрева продуктов детонации до 3177-4177 °С [139]. В процессе напыления частицы с высокой кинетической энергией будут создавать на поверхности детали слой, характеризующийся сжимающим напряжением, что улучшает прочность сцепления покрытия. Для создания детонационного покрытия в качестве напыляемого материала используют высокодисперсные порошки на основе карбида вольфрама (WC) с примесями других металлов, с приблизительно равным атомным соотношением, которые в процессе нагрева до высоких температур создают конфигурационную энтропию. Уникальным свойством вольфрама (W) является высокая термостойкость (температура плавления составляет 3422°С), его можно применять в качестве защитного материала при очень высоких температурах [140-142]. Еще одной отличительной особенностью вольфрама является то, что для создания высокопрочного защитного покрытия достаточно будет нанести тонкий слой металла, что делает его применение экономически выгодным в сравнении с применением других металлов [143-145]. Первоначальные исследования показали недостаток в использовании чистого состава вольфрама – достаточно высокий показатель остаточной пористости (около 10 – 15 %) [146]. Были проведены длительные исследования с использованием вольфрама и различных добавок, например, хрома (Cr), результаты показывали высокие показатели износостойкости, коррозионной стойкости к воздействию кислот и щелочей [147, 148]. Данные порошки нашли обширное применение в атомной, морской и химической промышленности. Значительными недостатками данной порошкообразной смеси являлись высокая стоимость порошка и негативное экологическое воздействие из-за токсичности шестивалентного оксида хрома (Cr₂O₃). Для снижения массовой составляющей хрома (Cr) в смеси, были проведены исследования о возможности частичной или полной замены его на другой металл. Были изучены возможности замены хрома (Cr) на кобальт (Co) или никель (Ni). Кобальт (Co) был в дефиците в сравнении с никелем (Ni) и к тому же

показатели коррозионной стойкости карбида вольфрама с кобальтом (CHCoW) уступали показателям карбида вольфрама с никелем (WC-Ni) [149, 150]. У состава карбида вольфрама с добавлением никеля (WC-Ni) было отмечено повышение стойкости к окислению, облучению и коррозии, а также исследования показали, что механические свойства порошка с никелем (WC-Ni) не уступают механическим свойствам порошка с хромом (WC-Cr). Более того никель менее токсичен и экономически более выгоден [149,150].

Так как композиты на основе фторопласта являются достаточно мягкими материалами и подвержены механическим повреждениям, то были проведены исследования по созданию защитного износостойкого покрытия на основе карбида вольфрама с добавлением никеля методом детонационного газотермического напыления.

В исследованиях для создания защитного покрытия использовался порошок (WC-Ni) марки ВСНГН-85 (производитель ООО «ТЦ «Техникорд» Россия, г. Москва) номер партии 23.071 (дата изготовления 07.06.2023) со следующим химическим составом, представленном в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Химический состав порошка марки ВСНГН-85

Элементный состав, %						
WC	Ni	B	Si	C	Fe	Cr
81,56	10,6	0,31	0,42	5,12	0,49	1,5

Модальный диаметр частиц порошка составляет 74,75 мкм, а удельная поверхность частиц 5586 см²/ см³.

С помощью метода сканирующей электронной микроскопии изучено распределение соединений металлов на поверхности частиц порошка ВСНГН-85 для детонационного напыления (рис. 3.9).

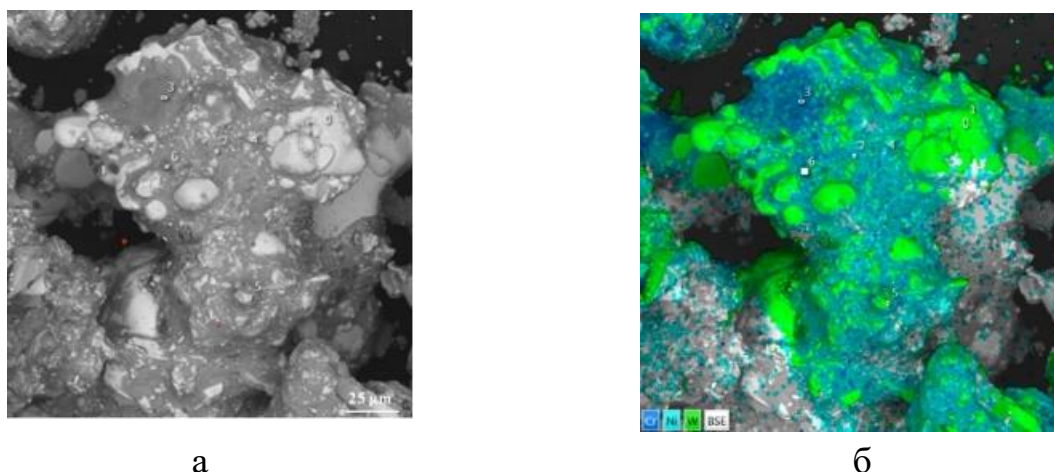


Рисунок 3.9 – СЭМ-изображение частиц порошка ВСНГН-85 для детонационного напыления

Установлено, что частицы порошка ВСНГН-85 для детонационного напыления обладают неправильной формой. Заметно наличие отдельных крупных частиц карбида вольфрама с размером до 20 мкм. Частицы никеля более мелкие и распределены по всему объему. Кроме того, можно отметить большую пористость порошка.

Методом рентгенофазового анализа проводили качественный анализ порошка для детонационного напыления, оценивали его кристаллическое состояние (рис. 3.10).

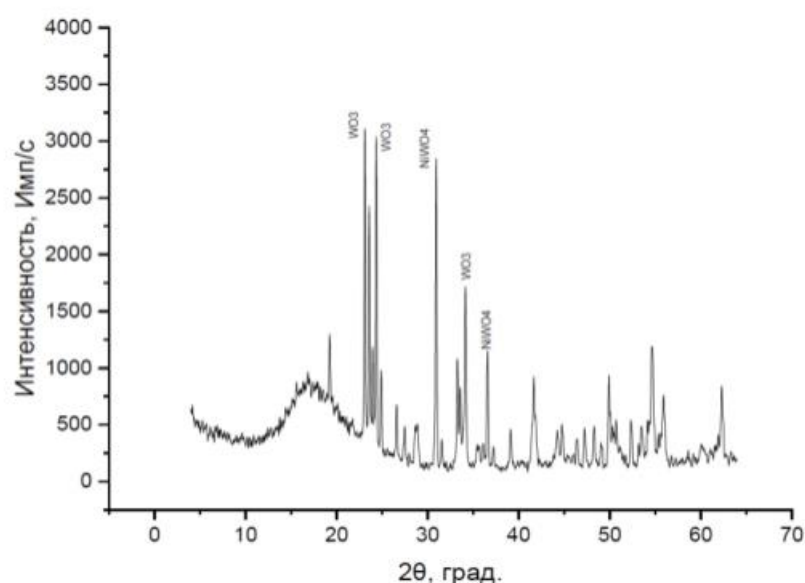


Рисунок 3.10 – Рентгеновская дифрактограмма порошка ВСНГН-85 для детонационного напыления

Соответствие рентгеновских максимумов разных порядков отражения от кристаллографических плоскостей определяли по Международной базе рентгеновских данных PDF-2. На рентгенограмме порошка имеются типичные дифракционные рефлексы для оксида вольфрама WO_3 (дифракционный максимум наблюдается при $d = 3,65 \text{ \AA}$, карточка № 20-1323 в базе PDF2) и вольфрамата никеля $NiWO_4$ (II) (дифракционный максимум наблюдается при $d = 2,889 \text{ \AA}$, карточка № 15-755 в базе PDF2). Острые пики свидетельствуют о кристаллическом состоянии химических соединений.

Защитное покрытие наносилось на поверхность фторопластового композита с радиационно-защитными наполнителями, используя научную установку рег. №3552744 (рисунок 3.11), включающую устройство высокоскоростного детонационного газотермического напыления (УВДГН). Управление технологическим процессом осуществлялось при помощи роботизированного комплекса портального типа IntelMashin LLC (Россия). Установка расположена в Центре высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.



Рисунок 3.11 – Автоматизированный комплекс детонационного нанесения покрытий

Отличительной функцией МКДУ является инициирование ускорения порошка в процессе протекания реакции сгорания продуктов, образующихся в камере. Затем они соединяется перед входом в сопло, где происходит их

взаимодействие с газопорошковым облаком. Газодинамическим синхронизатором в сопло подается газопорошковая струя. Процесс горения из смеси пропан-бутана, кислорода и воздуха инициируется в камере в процессе работы свечи зажигания частотой 20–50 Гц. Такая система дает импульс энергии, от процесса горения, в другие камеры. Она инициирует процесс подачи порошка, протекание реакции горения и впрыск порошка в сопло [151, 152]. Использование азота в качестве транспортировки порошка из питателя в сопло позволяет минимизировать окисление порошка в процессе нанесения покрытия [153]. Параметры установки и условия напыления ВСНГН-85 приведены в таблице 3.3 и таблице 3.4.

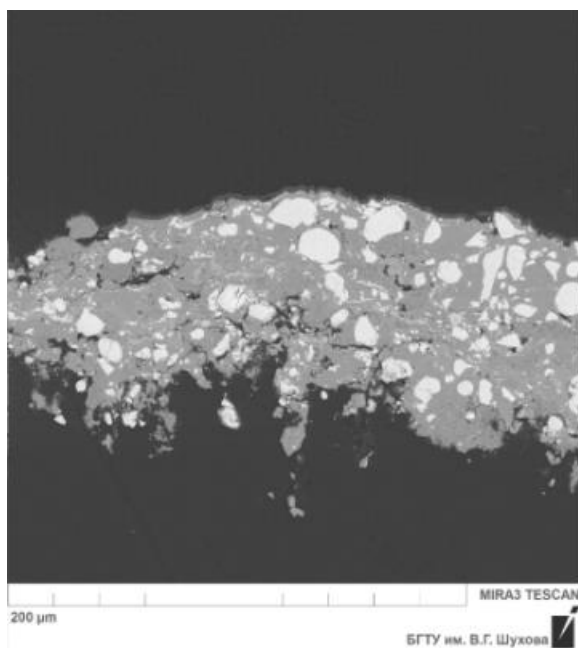
Таблица 3.3 – Основные характеристики автоматизированного комплекса для детонационного нанесения покрытий МКДУ

Вид топливной смеси	Длина ствола, мм	Диаметр ствола, мм	Частота инициирования детонации, Гц	Расстояние от среза сопла до полимерной пластины, мм	Кол-во проходов
кислородно-пропан-бутановая, разбавленная воздухом	300	18	20	100	6

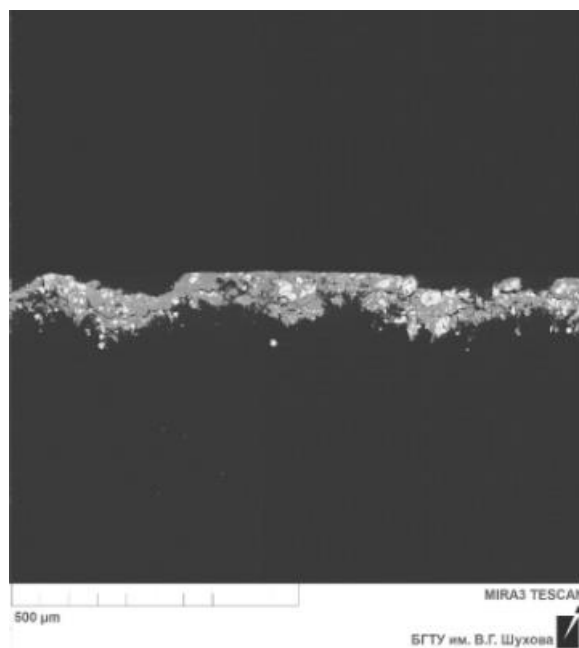
Таблица 3.4 – Параметры нанесения покрытия

Расход компонентов горючей смеси, м ³ /ч			Скорость прохода пушки, мм/мин	Расход порошка, г/ч	Расход азота для транспортировки порошка, м ³ /ч
воздух	кислород	пропан			
1,6/1,4	3,2/3,2	0,72/0,75	2000	1400	0,9

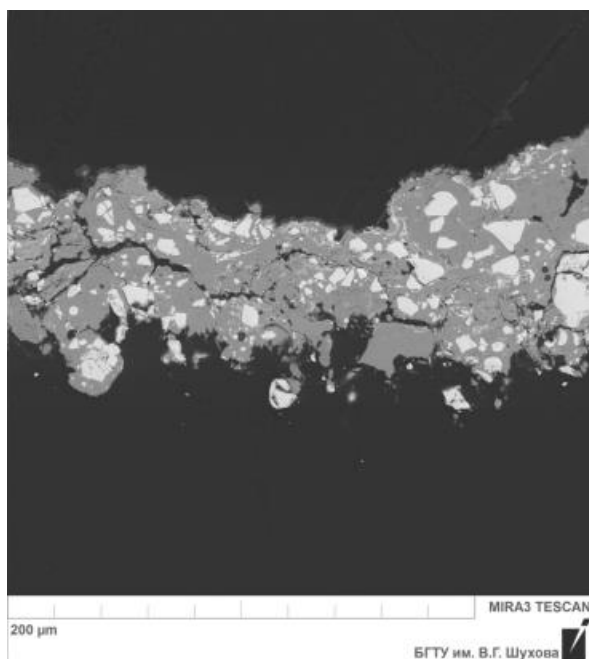
На рисунке 3.12 представлены СЭМ-изображения скола радиационно-защитных композитов с нанесенным защитным покрытием методом детонационного напыления.



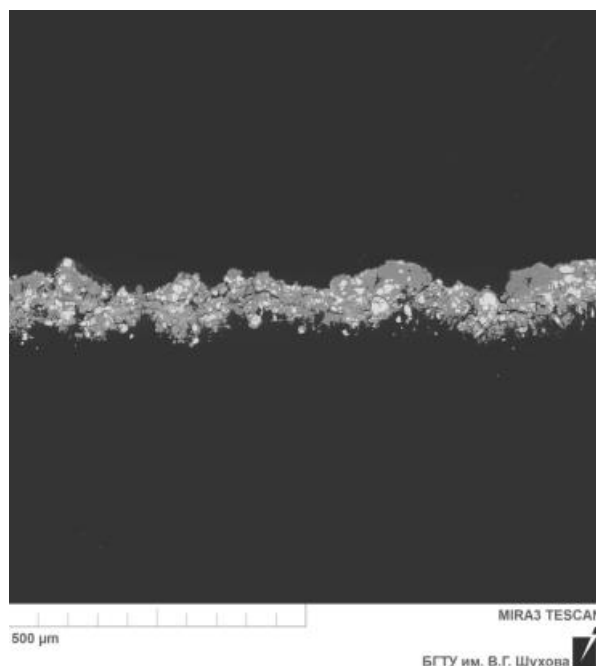
а



б



в



г

Рисунок 3.12 – СЭМ-изображения скола покрытия, нанесенного на радиационно-защитные композиты, содержащие 60 масс. % модифицированного WO_3 (а, б) и 60 масс. % модифицированного WC (в, г)

Полученное покрытие имеет толщину 100-115 мкм (рисунок 3.12). При этом покрытие плотно прилегает к композиту, содержащему как модифицированный WO_3 , так и модифицированный WC; на всем участке съемки прослеживается граница раздела.

На рисунке 3.13 представлена многослойная карта ЭДС полученного защитного покрытия, а в таблице 3.5 представлены данные микроанализа в точках, расположенных на рисунке 3.13. Можно заметить, что распределение химических элементов по всему покрытию достаточно хаотично и неравномерно.

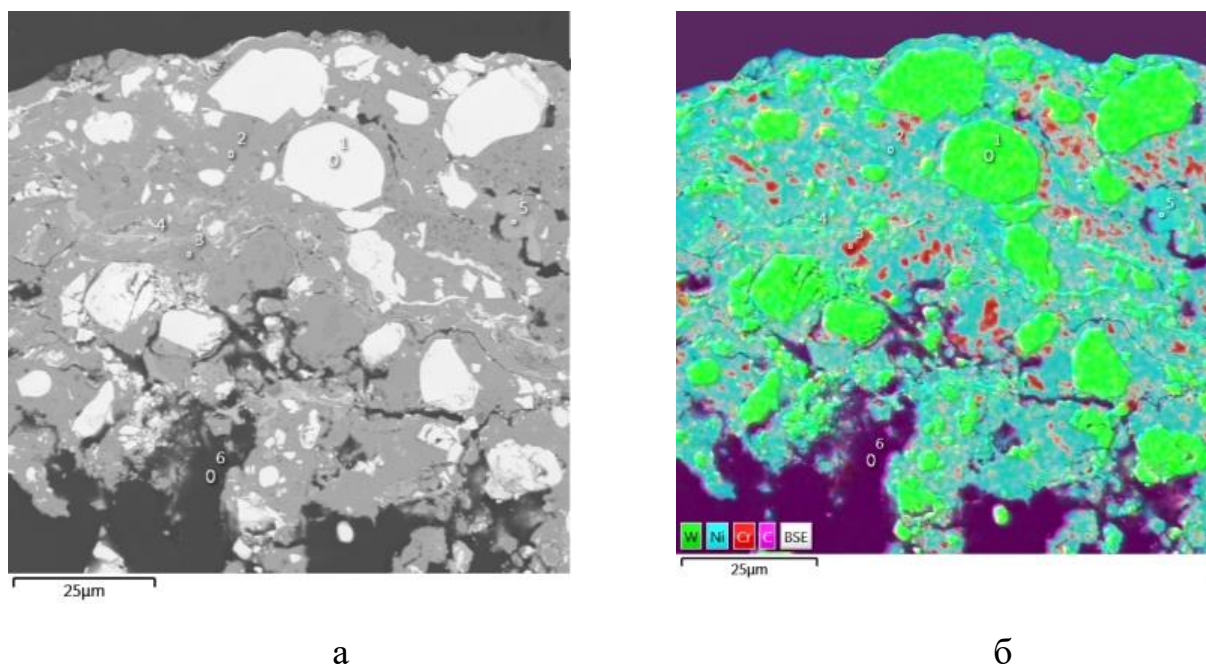


Рисунок 3.13 – СЭМ-изображение скола покрытия (а) и многослойная карта ЭДС этого же участка (б)

Таблица 3.5 – Химический элементный состав в точка на рисунке 3.13

Номер точки на рисунке 3.13	C	N	O	Si	Fe	Ni	W
1	9,54		1,34				89,12
2	6,38			4,29	4,99	79,51	4,83
3	27,74				3,38	15,71	53,17
4	8,54				3,24	49,09	39,13
5	8,38				1,88	74,18	15,56
6	77,51	0,92	21,57				

На рисунке 3.14 показана рентгенограмма полученного защитного покрытия. Рентгенограмма покрытия схожа с рентгенограммой исходного порошка ВСНГН-85. На рентгенограмме покрытия также присутствуют типичные дифракционные рефлексы для оксида вольфрама WO_3 и вольфрамата никеля $NiWO_4$ (II). Однако можно заметить и отличия. В порошке наблюдалось наличие достаточно выраженного аморфного гало при углах $2\theta=17-18^\circ$, а после напыления данный пик практически исчез. Интенсивность других пиков не изменилось. Также не было обнаружено образования новых кристаллических фаз в процессе перехода порошка в покрытие.

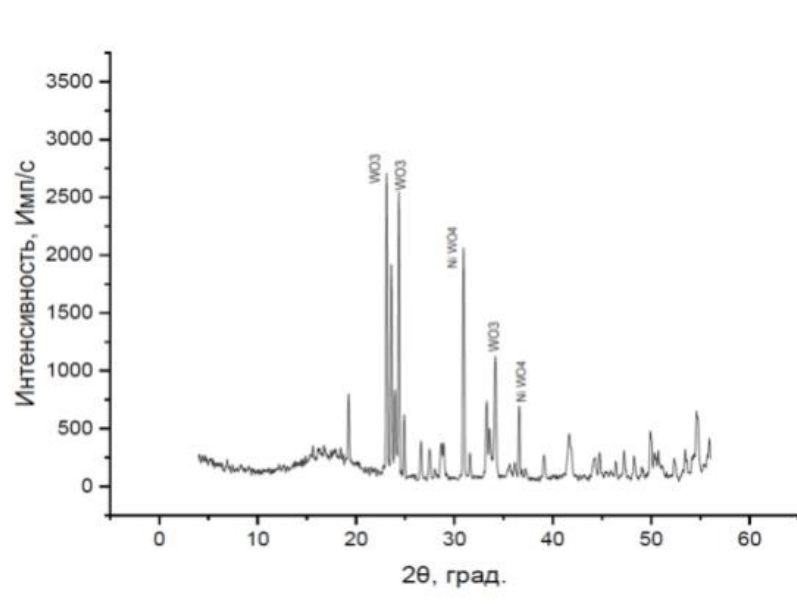


Рисунок 3.14 – Дифрактограмма защитного покрытия на композите

Для определения твердости поверхностного слоя, покрытого материалом ВСНГН-85 радиационно-защитного композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 и композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC , проводились измерения твердости по Виккерсу, регламентирующиеся документом ГОСТ 2999-75. Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Виккерсу. После снятия нагрузки вдавливания измерялись диагонали отпечатка d_0 и d_1 . Расчет производился по формуле:

$$HV = \frac{2 \cdot P \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (3.1)$$

где HV – твёрдость по Виккерсу, P – нагрузка; $d = (d_0 + d_1)/2$, d_0 и d_1 - диагонали отпечатка, мм.

Значения твердости по Виккерсу при нагрузке 300 г для композитов без покрытия и с защитным покрытием представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Значения микротвердости по Виккерсу (при нагрузке 300 г)

Наличие покрытия	Микротвердость по Виккерсу, HV	
	Композит, содержащий 60 масс. % модифицированного WO ₃	Композит, содержащий 60 масс. % модифицированного WC
Без покрытия	5,38±0,32	15,63±0,86
С покрытием	726,38±45,11	752,12±36,12

Чистый фторопласт обладает очень малым значением микротвердости по Виккерсу 3,58±0,15 (при нагрузке 300 г) и относится к мягким материалам. Введение модифицированных наполнителей (WO₃ и WC) в количестве 60 масс. % повышает твердость поверхности в 1,5 и 4,3 раза для композита, содержащего WO₃ и WC соответственно (табл. 3.6). Создание защитного покрытия на поверхности композитов многократно увеличивает его твердость, которая становится сопоставима с твердостью высококонструкционных сплавов (табл. 3.6).

3.4 Физико-механические и теплофизические характеристики полимерных композиционных материалов

Для исследования механических свойств композиционных материалов при воздействии изгибающей нагрузки использовали оборудование РЭМ-100-А-1-1 (ООО «Метротест», Башкортостан, Россия). Применялась стандартная методика ГОСТ Р 57749-2017 (ИСО 17138:2014) для проведения исследований на предел прочности при изгибе. Расстояние между опорами составляло 14 – 15 мм, максимальная нагрузка при проведении эксперимента достигала 598 Н. Прочность при трехточечном изгибе (МПа) вычисляли по формуле:

$$\sigma_{f,m}=3F_m \cdot L/(2bh^2) \quad (3.2)$$

где F_m – максимальная нагрузка, Н; L – расстояние между нижними опорами, мм; b – ширина образца, мм; h – средняя толщина образца, мм.

Были синтезированы образцы композитов, содержащие 30 и 60 масс. % модифицированного порошка оксида вольфрама (VI) или карбида вольфрама. Для повышения теплопроводящих свойств радиационно-защитных полимерных композитов дополнительно в композиты вводили коллоидный графит. При этом содержание коллоидного графита во всех композитах было одинаково 3 масс. %. Также для оценки введения наполнителя в состав композитов были изготовлены образцы из чистого фторопласта для сравнения. На рисунке 3.15 представлены кривые зависимости прочности при изгибе исследуемых композитов в зависимости от степени наполнения. На основании полученных данных была построена кривая регрессии с учетом доверительного интервала в 95 %.

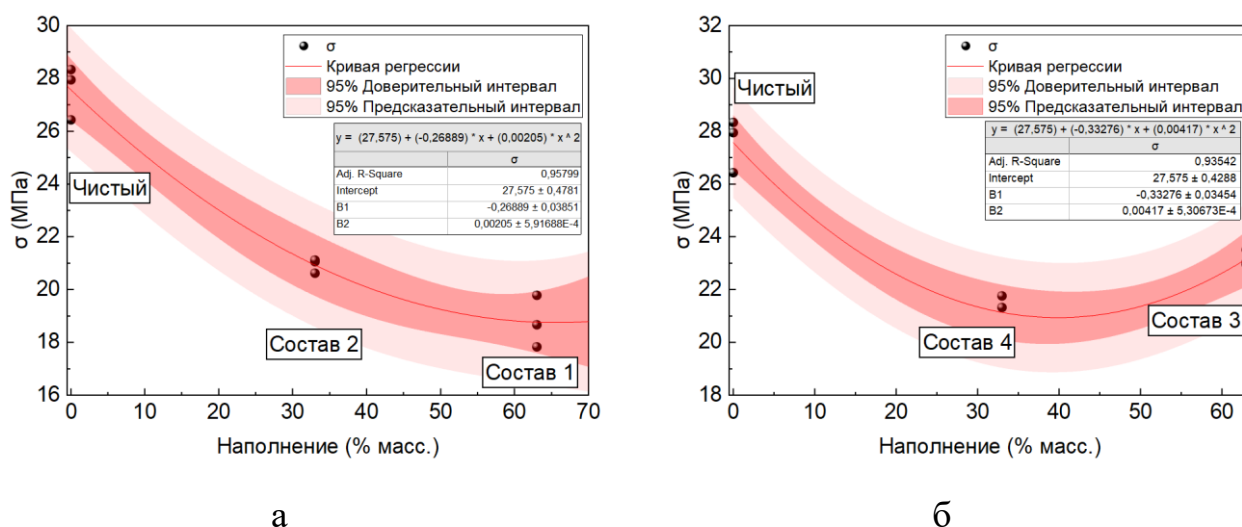


Рисунок 3.15 – Кривые зависимости прочности при изгибе исследуемых композитов в зависимости от степени наполнения: а) модифицированного WO_3 ; б) модифицированного WC

Наибольшей прочностью при изгибе обладают образцы без содержания наполнителя. При увеличении содержания модифицированного оксида вольфрама прочностные характеристики, оцениваемые по прочности при изгибе, значительно снижаются (рис. 3.15 а). Но даже при наполнении 60 масс. % модифицированного оксида вольфрама, композит обладает конструкционными свойствами ($\sigma=18,86$ МПа). При увеличении содержания модифицированного карбида вольфрама до 30

масс. % прочностные характеристики, оцениваемые по прочности при изгибе, снижаются (рис. 3.16 б), а при дальнейшем увеличении (до 60 масс. %) наблюдается незначительное увеличение. Это может быть связано с тем, что при оценке прочности высоконаполненного композита начинает играть роль не только связь полимера с наполнителем, но и прочность самого наполнителя. Так как карбид вольфрама обладает высокими физико-механическими свойствами, то разрушить композит, в котором 60 масс. % твердого порошка становится сложнее, что и повышает прочностные свойства композита в целом.

Были изучены теплофизические характеристики полимерных композиционных материалов в зависимости от температуры. Исследовали такие параметры как теплопроводность и теплоемкость. Температура, при которой проводили измерения варьировалась от 20 до 50 °С с шагом в 10 °С. Теплопроводность – это перенос теплоты от более нагретых частей тела к менее нагретым, обусловленный движением частиц (молекул, атомов, ионов). Теплоёмкость – количество теплоты, поглощаемой (выделяемой) телом в процессе нагревания (охлаждения) на 1 градус температуры (например, кельвин).

Такие параметры как теплоемкость и теплопроводность в полимерных материалах и композитах на их основе в значительной степени зависят от структуры полимера в целом, степени упорядоченности структурных элементов в пределах одной макромолекулы и внутримолекулярной подвижности, а также от вводимого наполнителя. Одним из способов повышения теплопроводности полимеров является введение в них добавки углеродных (графитовых структур) частиц. В данной работе были проведены исследования повышения теплопроводящих свойств радиационно-защитных полимерных композитов путем введения коллоидного графита. На рисунке 3.16 представлены данные по изменению коэффициента теплопроводности и теплоёмкости чистого фторопласта, а также композитов в зависимости от содержания добавки коллоидного графита и температуры.

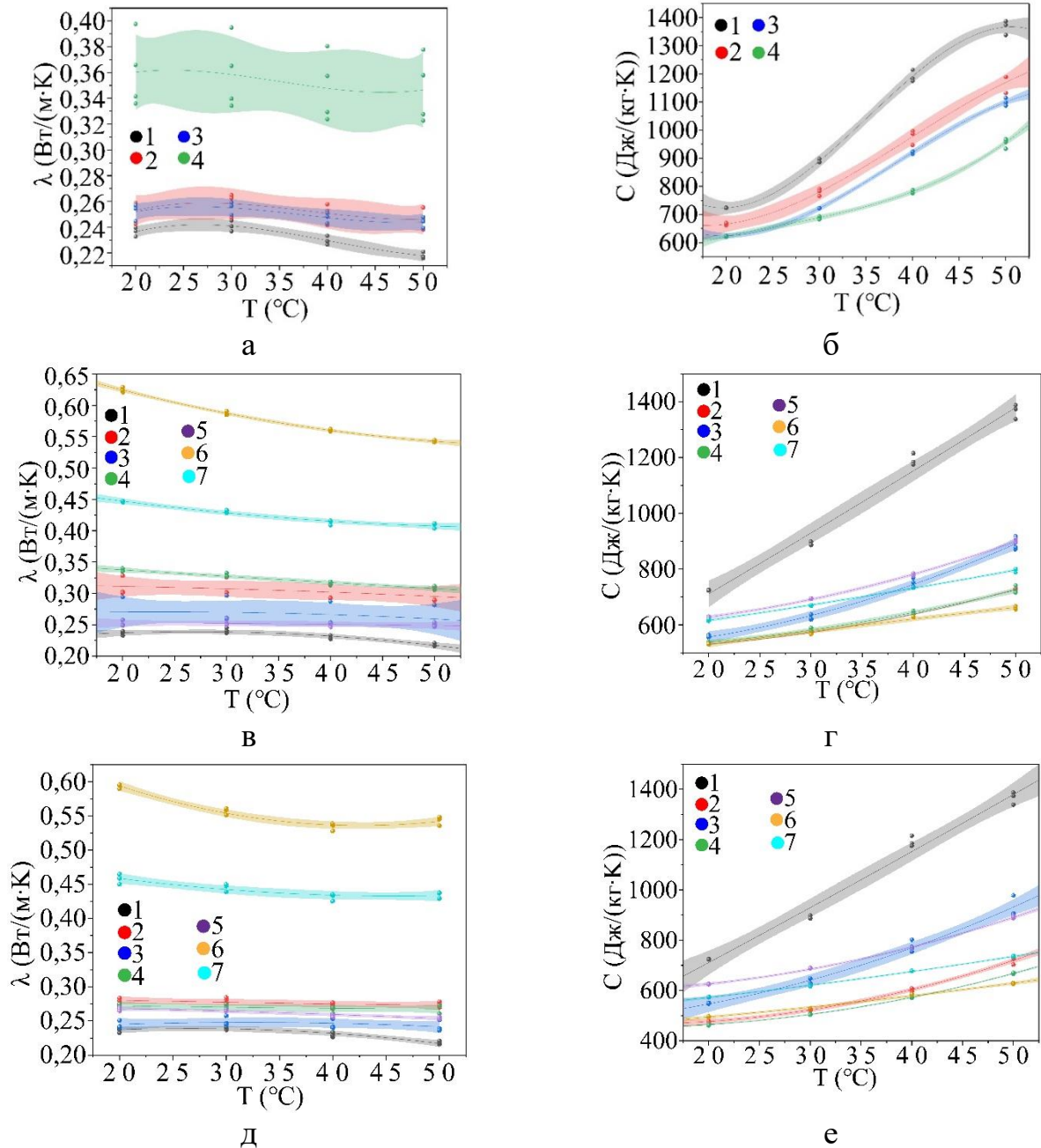


Рисунок 3.16 – Кривые зависимостей коэффициента теплопроводности (а, в, д) и теплоёмкости (б, г, е) фторопласта с коллоидным графитом (а, б: 1 – ФП; 2 – 97% ФП + 3% С; 3 – 95 % ФП + 5% С; 4 – 90% ФП + 10% С), а также композитов с модифицированным WO_3 (в, г: 1 – ФП; 2 – 40 % ФП + 60% WO_3 ; 3 – 70% ФП + 30% WO_3 ; 4 – 37 % ФП + 60 % WO_3 + 3% С; 5 – 67 % ФП + 30% WO_3 + 3% С; 6 – 35 % ФП + 55% WO_3 + 10% С; 7 – 60% ФП + 30 % WO_3 + 10% С) и WC (д, е: 1 – ФП; 2 – 40 % ФП + 60% WC; 3 – 70 % ФП + 30% WC; 4 – 37% ФП + 60 % WC + 3% С; 5 – 67 % ФП + 30% WC + 3% С; 6 – 35 % ФП + 55% WC + 10% С; 7 – 60 % ФП + 30 % WC + 10% С) в зависимости от содержания добавки коллоидного графита и температуры

Анализ данных рисунка 3.16 показал, что добавление коллоидного графита в количестве от 3 до 10 масс.% достаточно сильно изменяет значения коэффициента теплопроводности и теплоёмкости, как для чистого фторопласта, так и для всех композитов. Теплопроводность медленно возрастает при содержании коллоидного графита 3-5 масс. % и резко увеличивается, когда содержание коллоидного графита составляет 10 масс.%. Очевидно, это связано с тем, что частицы коллоидного графита могут занимать достаточный объем во фторопластовой матрице и в композитах, чтобы контактировать друг с другом и образовывать теплопроводные сети при содержании графита более 10 масс. %, а тепловая энергия могла быстро проходить по теплопроводящим сетям.

Аналогичная ситуация наблюдается и со значениями теплоемкости. Значение теплоемкости значительно увеличилось при содержании коллоидного графита в количестве 10 масс. %, тогда как введение 3-5 масс. % незначительно повлияли на исследуемые тепло-физические показатели. Также следует отметить, что температура оказывает влияние как на значения коэффициента теплопроводности, так и на значения теплоемкости композитов. При повышении температуры с 20 до 50 °C наблюдается снижение значения коэффициента теплопроводности всех композитов, а для теплоемкости наблюдается обратная ситуация: повышение температуры приводит к значительному повышению теплоемкости исследуемых образцов.

Выводы по главе 3

1. Предложен способ модифицирования оксида вольфрама (VI) и карбида вольфрама кремнийорганической смолой К-9, которая позволила создать гидрофобную оболочку на поверхности порошков. После модифицирования значительно меняется гидрофобно-гидрофильный баланс поверхности частиц порошков. Значения краевого угла смачивания оксида вольфрама с $24,2 \pm 0,4^\circ$ возрастает до $127,9 \pm 6,2^\circ$, а для карбида вольфрама - с $26,5 \pm 2,8^\circ$ до $124,1 \pm 4,2^\circ$.

2. В результате УЗ-кавитации происходит частичная деструкция кремнийорганического полиметилсилоксанового олигомера (смола К-9 марки «А») с образованием парамагнитных кремниевых центров ($\text{Si}\cdot$). При механоактивации соответствующего модифицированного наполнителя с кремнийорганической оболочкой происходит их химическое взаимодействие с прочной химической фиксацией модификатора на адсорбенте наполнителя с образованием устойчивой гидрофобной оболочки.

3. Разработаны составы и технология синтеза полимерных композиционных материалов на основе фторопластового пресс-порошка и модифицированных оксида вольфрама (VI) или карбида вольфрама с добавкой коллоидного графита.

4. Создано защитное износостойкое покрытие на основе карбида вольфрама с добавлением никеля методом детонационного газотермического напыления, которое многократно увеличивает твердость композитов, которая становится сопоставима с твердостью высококонструкционных сплавов. Значения микротвердости по Виккерсу (при нагрузке 300 г) для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 , без покрытия составляет $5,38 \pm 0,32$ HV, а с покрытием $726,38 \pm 45,11$ HV. Для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC, микротвердость по Виккерсу (при нагрузке 300 г) без покрытия $15,63 \pm 0,86$ HV, а с покрытием $752,12 \pm 36,12$ HV.

5. Разработан способ повышения теплопроводности полимерных композитов путем введения добавки коллоидного графита. Установлено, что варьированием концентрации коллоидного графита можно создавать композиты с заданными теплопроводными свойствами. Теплопроводность медленно возрастает при содержании коллоидного графита 3-5 масс. % и резко увеличивается, когда содержание коллоидного графита составляет 10 масс. %.

4 ВОЗДЕЙСТВИЕ УСКОРЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

4.1 Физико-математическое моделирование взаимодействия ускоренных электронов с полимерными композиционными материалами

Моделирование прохождения электронов с энергий от 0,5 до 10 МэВ через разработанные полимерные радиационно-защитные композиты по методу Монте-Карло проводилось на основании элементного химического состава композитов и их плотности. Заданный диапазон энергий (от 0,5 до 10 МэВ) обусловлен тем, что основная масса прикладных ЛУЭ имеет энергию пучков электронов до 10 МэВ, самым перспективным диапазоном энергий пучка электронов для создания проводящих ускорителей электронов непрерывного действия с высокой мощностью считается 1-5 МэВ [154, 155].

Теоретические расчеты проводились для образца из чистого фторопласта, а также для композитов, содержащих 30 и 60 масс. % WO_3 и WC . Атомарный элементный состав исследуемых материалов представлен в таблице 4.1. При моделировании не учитывали соединения химических веществ от модифицирования и покрытия, нанесенного методом детонационного напыления в силу их малого (менее 1%) вклада и от добавки коллоидного графита.

При прохождении через вещество электроны при низких энергиях ($E < 1$ МэВ) теряют свою энергию преимущественно за счет ионизации. В то время как скорость ионизационных потерь растет логарифмически с увеличением энергии, потери тормозного излучения растут почти линейно (доля всех потерь почти не зависит от энергии) и доминирует над критической энергией на несколько десятков МэВ для большинства материалов [156].

Таблица 4.1 – Атомарный элементный состав исследуемых материалов для моделирования

Материал	Содержание в материале, масс. %			
	W	O	C	F
Фторопласт	0	0	24	76
Композит, содержащий 60 масс. % мод. WO ₃	47,58	12,41	11,89	28,12
Композит, содержащий 30 масс. % мод. WO ₃	23,79	6,21	19,08	50,92
Композит, содержащий 60 масс. % мод. WC	56,34	0	15,54	28,12
Композит, содержащий 30 масс. % мод. WC	28,18	0	20,90	50,92

Ионизационные потери энергии электрона в исследуемых радиационно-защитных композитах вычисляли по следующей формуле [157]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col} = K\rho \frac{Z}{A} \frac{1}{2\beta^2} \left[\ln\left(\frac{m_e c^2 E_k}{I^2} \frac{\beta^2}{2(1-\beta^2)}\right) - \left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2\right) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right)^2 \right] \quad (4.1)$$

где A – атомная масса элемента, Z – атомный номер (порядковый номер элемента в таблице Менделеева), $K = 4\pi r_e^2 m_e c^2 N_A = 0.307 \frac{МэВ}{г/см^2}$, $m_e c^2 = 0,511 МэВ$ -энергия покоя

электрона, $r_e = \frac{e^2}{m_e c^2} = 2,8 \cdot 10^{-13} см$ -классический радиус электрона, $N_A = 6 \cdot 10^{23} \frac{1}{моль}$, ρ

- плотность вещества, I - средний ионизационный потенциал атома вещества

среды, $\beta = \sqrt{1 - \frac{(m_e c^2)^2}{(m_e c^2 + E_k)^2}}$ - Лоренц фактор электрона с кинетической энергией E_k .

Так как рассматриваемые радиационно-защитные композиты представляют собой смесь нескольких атомов разных химических элементов, то необходимо воспользоваться композиционным законом Брэгга: смесь или соединение можно рассматривать как состоящую из тонких слоев чистых элементов в соответствующей пропорции (аддитивность Брэгга). В этом случае потери можно будет найти по следующей формуле:

$$\frac{dE}{dx} = \sum \omega_j \frac{dE}{dx_j} \quad (4.2)$$

где $(dE/dx)_j$ – средняя скорость потери энергии (в МэВ/см) в j-м элементе.

Используя композиционный закона Брэгга (4.2) ионизационные потери энергии электронов были рассчитаны по формулам:

– для фторопласта:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион.}} = \rho_C \frac{Z_C}{A_C} F(E_K, I_C) + \rho_F \frac{Z_F}{A_F} F(E_K, I_F) \quad (4.3)$$

– для композиционного материала с WO_3 :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион.}} = \rho_C \frac{Z_C}{A_C} F(E_k, I_C) + \rho_F \frac{Z_F}{A_F} F(E_k, I_F) + \rho_W \frac{Z_W}{A_W} F(E_k, I_W) + \rho_O \frac{Z_O}{A_O} F(E_k, I_O) \quad (4.4)$$

– для композиционного материала с WC:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион.}} = \rho_C \frac{Z_C}{A_C} F(E_k, I_C) + \rho_F \frac{Z_F}{A_F} F(E_k, I_F) + \rho_W \frac{Z_W}{A_W} F(E_k, I_W) \quad (4.5)$$

$$\text{где } F(E_k, I) = \frac{K}{2\beta^2} \left[\ln \left(\frac{m_e c^2 E_k}{I^2} \frac{\beta^2}{2(1-\beta^2)} \right) - \left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2 \right) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{1-\beta^2} \right)^2 \right]$$

(4.6)

Радиационные потери энергии при прохождении электронов через разработанные радиационно-защитные композиты определяли, используя следующую формулу [157]:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад.}} = \rho \frac{Z^2}{A} \frac{K\alpha}{4\pi} \frac{\varepsilon}{m} G(E_k), \quad (4.7)$$

где $\varepsilon = E_k + m_e c^2$ – полная энергия электрона, $\alpha = \frac{1}{137}$ – постоянная тонкой структуры.

$$G(E_k) = \frac{K\alpha}{4\pi} \frac{\varepsilon}{m} \left[\frac{12\varepsilon^2 + 4m_e^2 c^4}{3\varepsilon p} \ln\left(\frac{\varepsilon + p}{m_e c^2}\right) - \frac{(8\varepsilon + 6p)m^2 c^4}{3\varepsilon p^2} \left(\ln\left(\frac{\varepsilon + p}{m_e c^2}\right)\right)^2 - \frac{4}{3} + \frac{2m^2 c^4}{\varepsilon p} F\left(\frac{2p(\varepsilon + p)}{m^2 c^4}\right) \right]. \quad (4.8)$$

где $F(x) = F\left(\frac{2p(\varepsilon + p)}{m^2 c^4}\right) = \int_0^{\frac{2p(\varepsilon + p)}{m^2 c^4}} \frac{\ln(1+y)}{y} dy$, p – импульс электрона.

Используя композиционный закон Брэгга (формула 4.2), радиационные потери в исследуемых радиационно-защитных композитах вычисляли по следующим формулам:

– для фторопласта:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад.}} = \left(\rho_C \frac{Z_C^2}{A_C} + \rho_F \frac{Z_F^2}{A_F}\right) G(E_k) \quad (4.9)$$

– для композиционного материала с WO_3 :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад.}} = \left(\rho_C \frac{Z_C^2}{A_C} + \rho_F \frac{Z_F^2}{A_F} + \rho_W \frac{Z_W^2}{A_W} + \rho_O \frac{Z_O^2}{A_O}\right) G(E_k) \quad (4.10)$$

– для композиционного материала с WC :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад.}} = \left(\rho_C \frac{Z_C^2}{A_C} + \rho_N \frac{Z_N^2}{A_N} + \rho_O \frac{Z_O^2}{A_O} + \rho_H \frac{Z_H^2}{A_H} + \rho_W \frac{Z_W^2}{A_W}\right) G(E_k) \quad (4.11)$$

Общие (суммарные) потери энергии вычисляли по следующей формуле:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион.}} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад.}} \quad (4.12)$$

На рисунке 4.1 представлены кривые ионизационных и радиационных потерь энергии электрона, а также суммарные потери электрона в фторопласте и композитах, содержащих WO_3 и WC . Для всех рассматриваемых энергий электронов (от 0,5 до 10 МэВ) вклад ионизационных значительно превышает вклад радиационных потерь в суммарные потери электрона, как во фторопласте, так и в композитах, содержащих WO_3 и WC . Наименьшие суммарные потери электрона наблюдаются при моделировании прохождения через чистый фторопласт без наполнителей, а наибольшие – при прохождении через композит, содержащий в качестве наполнителя WC (60 масс. %).

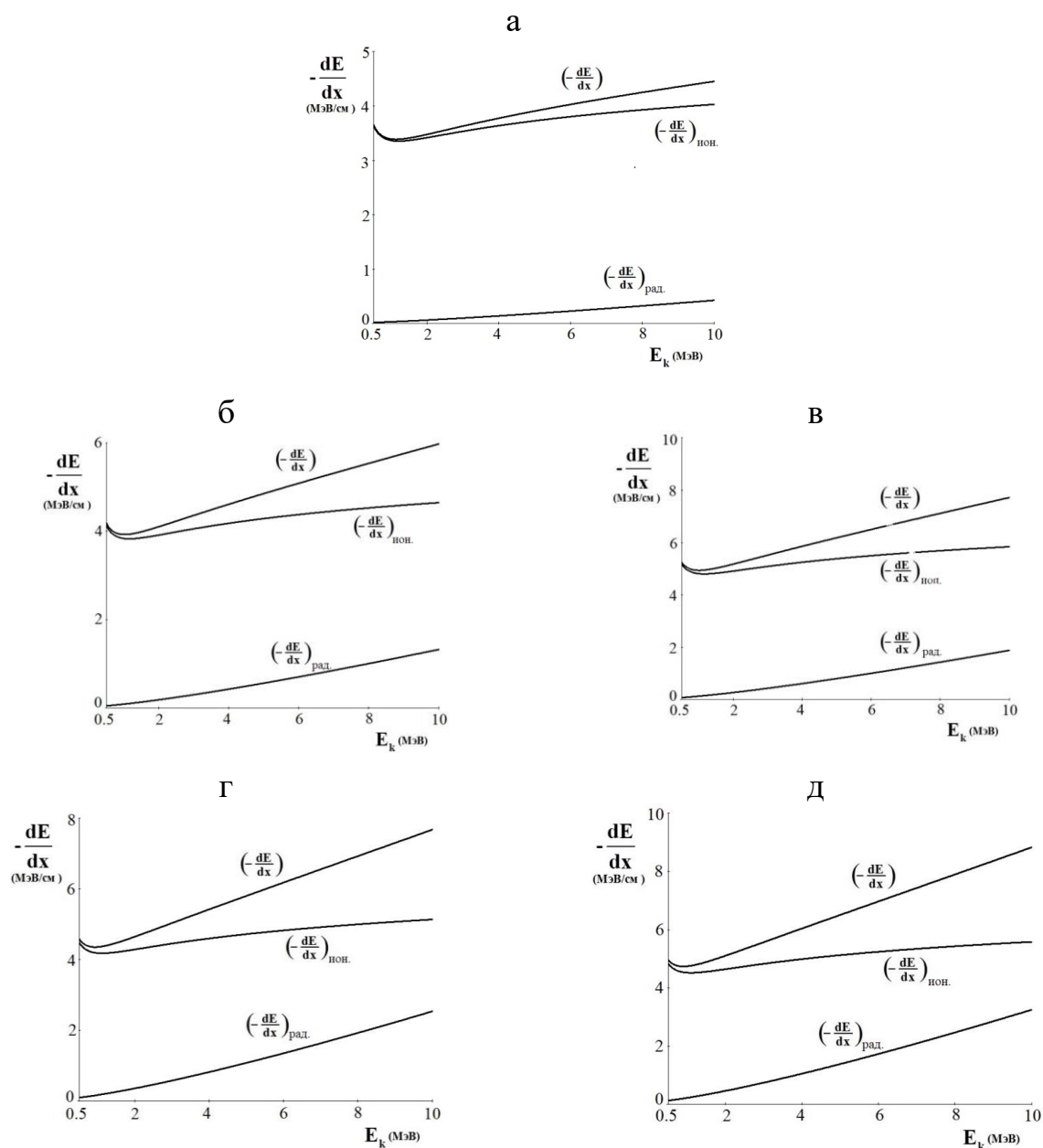


Рисунок 4.1 – Графики зависимости потерь энергии быстрых электронов от начальной E_k в следующих материалах: а - фторопласте; б - композите с 30 масс. % WO_3 , в - композите с 30 масс. % WC , г - композите с 60 масс. % WO_3 , д - композите с 60 масс. % WC

Введение большего содержания наполнителей (WO_3 и WC) от 30 до 60 масс. % в радиационно-защитные композиционные материалы на основе фторопласта приводит к увеличению как ионизационных, так и радиационных потерь быстрых электронов.

Известно, что больший вклад в суммарные потери энергии электрона дают атомы тяжелых элементов, по сравнению с атомами, обладающими малыми

порядковыми номерами в таблице Менделеева [158, 159].

Для изучения взаимодействия электронного пучка с полимерными композитами проводилось компьютерное моделирование методом Монте Карло в программе CASINO (анаграмма от monte CARlo SIMulation of electroN trajectory in sOlid) V2.481 [160]. Данная программа использует табулированные сечения упругих взаимодействий (Мотта) и экспериментально определенные тормозящие силы для расчёта траекторий движения электронов в веществе [161]. Значения, получаемые при расчёте в программе CASINO V2.481, позволяют рассчитать наиболее важные параметры, в числе которых глубина проникновения электронного пучка, объём материала, подвергшегося облучению и распределение плотности энергии, получаемой материалом от пучка электронов [162].

Прохождение первичных электронов через материал сопровождается их рассеянием в образце и постепенной потерей энергии, которая подсчитывается программой. Для подсчёта материал разбивается на элементарные ячейки, количество которых задаётся в настройках программы, а объём вычисляется автоматически исходя из максимальной глубины проникновения электронов в материал.

Размерность, подсчитываемую программой (кэВ), можно разделить на объём элементарной ячейки (нм^3), что позволяет определить распределение плотности энергии, размерность которой в единицах системы СИ будет $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-3}$. Полученная величина справедлива для количества электронов, смоделированных программой, и, если дополнительно разделить плотность энергии на количество электронов, то результирующая величина $\text{Дж}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{ел.}^{-1}$ будет отражать энергию, получаемую материалом образца от одного проходящего через него электрона, что позволяет рассчитывать энергию полученную материалом в точках с различным потоком частиц. Общее количество испускаемых моделируемых частиц электронов в программе составляло 1000. Все электроны начинали свое движение из одной точки, которая располагалась вплотную к материалу. На рисунке 4.2 графически представлены траектории движения электронов в исследуемых материалах, а также изменение их кинетической энергии при движении.

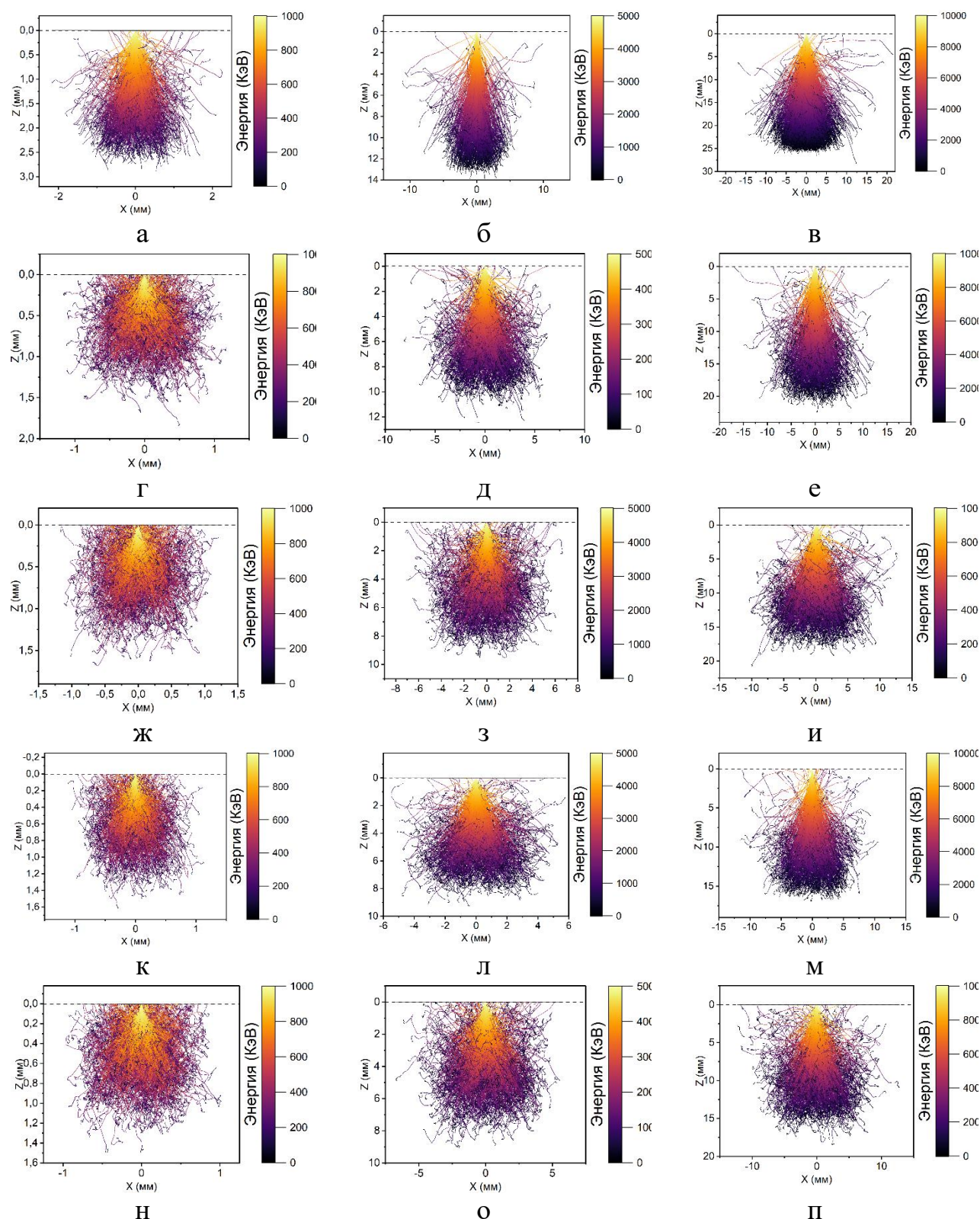


Рисунок 4.2 –Траектории движения электронов, смоделированные в программе CASINO V2.481 в следующих материалах: а, б, в – фторопласте, г, д, е – композите с наполнением 30 масс. % WO_3 ; ж, з, и – композите с наполнением 60 масс. % WO_3 ; к, л, м – композите с наполнением 30 масс. % WC; н, о, п – композите с наполнением 60 масс. % WC; при следующих начальных энергиях электронов: а, г, ж, к, н – 1 МэВ, б, д, з, л, о – 5 МэВ, в, е, и, м, п – 10 МэВ

Абсолютная глубина проникновения электронов во фторопласте и композитах с WO_3 и WC оказывается намного меньше, чем полный путь электронов до торможения, определяемый ионизационными и радиационными потерями. Поэтому вводится понятие эффективный пробег, определяемый минимальной толщиной вещества, измеряемой в направлении исходной скорости пучка и соответствующей полному поглощению электронов.

На рисунке 4.3 представлены кривые, демонстрирующие зависимость эффективного пробега электронов во фторопласте и радиационно-защитных композитах с WO_3 и WC в зависимости от начальной кинетической энергии.

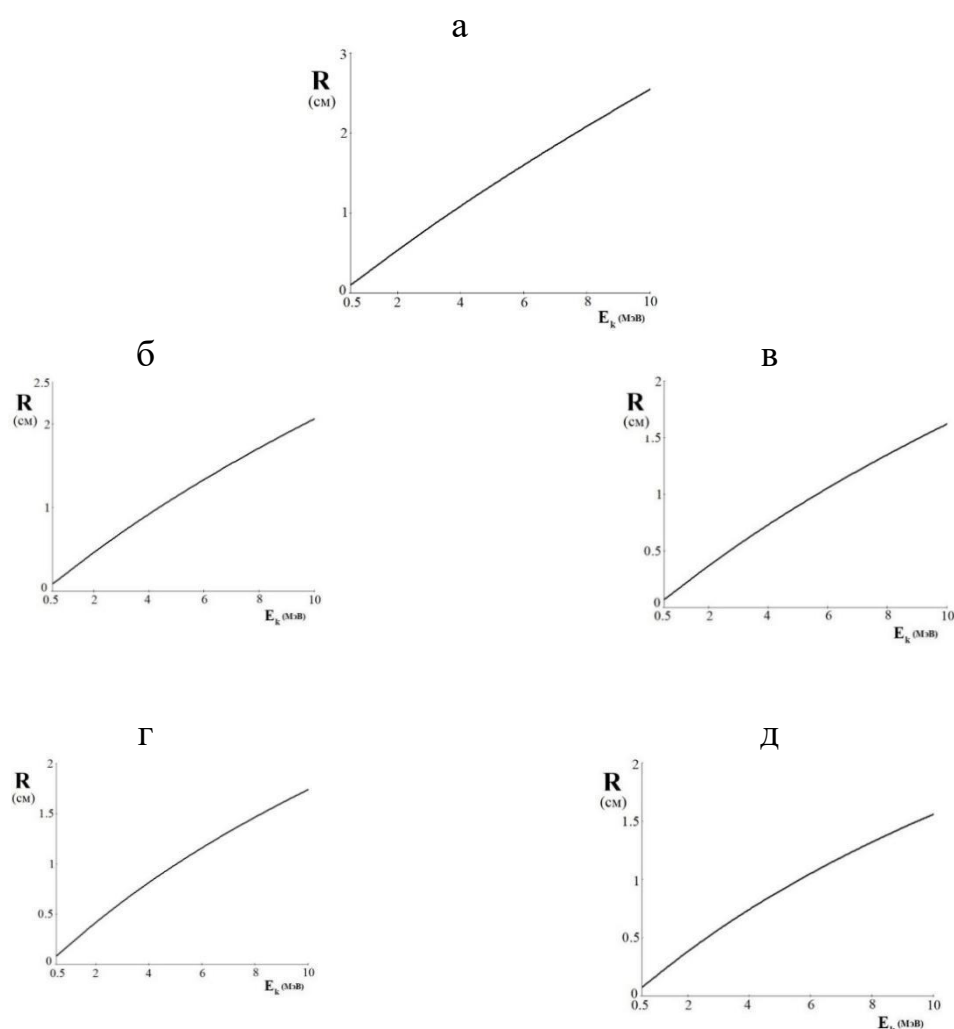


Рисунок 4.3 – Графики зависимости эффективного пробега электронов от начальной E_k в следующих материалах: а - фторопласте; б - композите с 30 масс. % WO_3 , в - композите с 30 масс. % WC , г - композите с 60 масс. % WO_3 , д - композите с 60 масс. % WC

В таблице 4.2 представлены данные по эффективному (среднему) пробегу электронов в фторопласте и радиационно-защитных композитах с WO_3 и WC в зависимости от начальной кинетической энергии электронов в сравнении с известными аналогами. Эффективные пробеги электронов в железе и бетоне находили, используя данные [163].

Таблица 4.2 – Эффективный пробег электронов в исследуемых материалах и аналогах

Материал	Эффективный пробег электронов, см		
	1 МэВ	5 МэВ	10 МэВ
Фторопласт	0,23	1,19	2,88
Композит, содержащий 30 масс. % WO_3	0,07	0,88	1,84
Композит, содержащий 60 масс. % WO_3	0,07	0,65	1,48
Композит, содержащий 30 масс. % WC	0,08	0,68	1,41
Композит, содержащий 60 масс. % WC	0,06	0,57	1,32
Железо (плотность 7,9 г/см ³)	0,08	0,42	0,77
Бетон (плотность 2,3 г/см ³)	0,22	1,28	2,44
КМ-1* (плотность 3,8 г/см ³)	0,16	0,79	—
Полиимидный композит, наполненный силикатом висмута $Bi_{12}SiO_{20}$ (плотность 2,95 г/см ³) [164]	0,23	1,02	—

*Композиционный материал, содержащий высокодисперсные активировано-модифицированные оксиды Fe_2O_3 и Bi_2O_3 , и в качестве связующего дюралюминий [165].

Основными факторами при выборе материалов радиационной защиты являются стоимость и габаритные размеры защиты. При значительно сильном ограничении пространства основной упор делается не на стоимость, а на толщину защиты.

Первоначально для радиационной защиты промышленных ускорителей электронов использовали или бетонную камеру или металлическую стену [166]. Бетон обычно является наиболее подходящим и экономичным, и его следует использовать там, где это возможно. Из него можно отливать заданную форму, и он имеет превосходные механические свойства. В установках лучевой терапии типичные бетонные барьеры могут варьироваться от 60 см (вторичные барьеры) до 2 м (первичные барьеры) из обычного бетона [167]. Ускорители более высокой энергии и мощности могут потребовать значительно большей толщины, но это также очень зависит от расстояний от источника(ов) радиации в жилых помещениях и, следовательно, от размера радиационной комнаты. Там, где пространство ограничено могут быть использованы наполнители из барита или железосодержащие агрегаты, такие как ильменит или магнетит [167].

Анализ данных по эффективному пробегу электронов показал следующее: с увеличением энергии электронов значительно повышается его эффективный пробег (табл. 4.2). Для чистого фторопласта без наполнения при повышении начальной кинетической энергии электронов с 1 до 5 МэВ эффективный пробег электронов увеличивается в 5,17 раз, а при повышении начальной кинетической энергии электронов с 1 до 10 МэВ – в 12,52 раза (табл. 4.2). Для композита с наполнением 30 масс. % WO_3 при повышении начальной кинетической энергии электронов с 1 до 5 МэВ эффективный пробег электронов увеличивается в 12,57 раз, а при повышении начальной кинетической энергии электронов с 1 до 10 МэВ – в 26,28 раза. Для композита с наполнением 60 масс. % WO_3 при повышении начальной кинетической энергии электронов с 1 до 5 МэВ эффективный пробег электронов увеличивается в 9,28 раз, а при повышении начальной кинетической энергии электронов с 1 до 10 МэВ – в 21,14 раза.

Аналогичная ситуация и при наполнении композита карбидом вольфрама. Для композита с наполнением 30 масс. % WC при повышении начальной кинетической энергии электронов с 1 до 5 МэВ эффективный пробег электронов увеличивается в 8,5 раз, а при повышении начальной кинетической энергии электронов с 1 до 10 МэВ – в 17,6 раза. Для композита с наполнением 60 масс. %

WC при повышении начальной кинетической энергии электронов с 1 до 5 МэВ эффективный пробег электронов увеличивается в 9,5 раз, а при повышении начальной кинетической энергии электронов с 1 до 10 МэВ – в 22,0 раза.

Заметно, что наполнение предлагаемыми наполнителями – оксидом вольфрама и карбидом вольфрама значительно снижает эффективный пробег электронов в композитах по сравнению с чистым фторопластом при исходных условиях моделирования. Так, при моделировании прохождения электронов с начальной кинетической энергией 1 МэВ наблюдается уменьшение эффективного пробега электронов на 69,56 % при наполнении 30 масс. % оксида вольфрама и на 65,21 % при наполнении 30 масс. % карбида вольфрама по сравнению с чистым фторопластом. При наибольшей начальной кинетической энергии моделирования в 10 МэВ наблюдается уменьшение эффективного пробега электронов на 48,61 % при наполнении 60 масс. % оксида вольфрама и на 54,16 % при наполнении 60 масс. % карбида вольфрама по сравнению с чистым фторопластом.

Наполнитель WC более эффективно сокращает пробег электрона по сравнению с наполнителем WO_3 (при одинаковой массовой дозировке) в диапазоне энергий от 1 до 10 МэВ. Увеличение массовой дозировки как WO_3 , так и WC в полимерном композите (от 30 до 60 масс. %) снижает эффективный пробег электрона в исследуемом диапазоне энергий электрона.

Таким образом, введение предлагаемых наполнителей значительно снижает эффективный пробег прохождения электронов во всем исследуемом диапазоне энергий электронов. Снижение эффективного пробега электрона позволит значительно сократить толщину радиационной защиты ЛУЭ, что особенно актуально для модернизации уже существующих работающих ускорителей электронов.

Сравнительный анализ среднего пробега электронов в разработанных композитах и существующих аналогах (табл. 4.2), показал, что предлагаемые радиационно-защитные композиты по среднему пробегу электронов превосходят такие материалы как обычный бетон, КМ-1 и полиимидный композит, наполненный силикатом висмута $Bi_{12}SiO_{20}$, уступая лишь железу (при энергиях 5

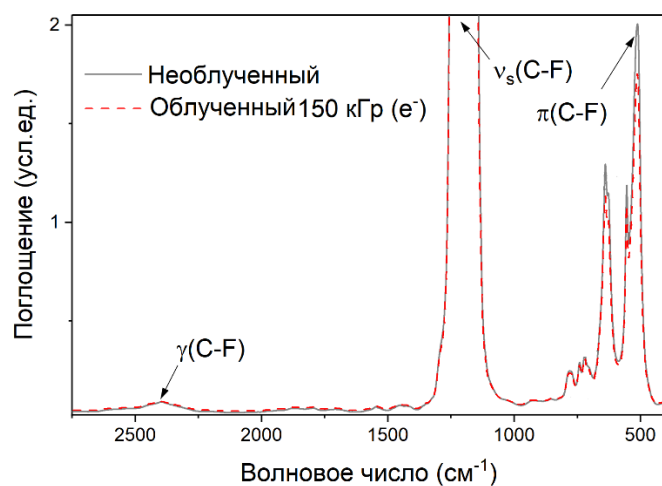
МэВ и больше). Однако, плотность железа составляет $7,9 \text{ г/см}^3$, тогда как плотность композитов в 2 и более раз (в зависимости от состава) меньше. Кроме того, основная задача защиты от быстрых электронов сводится к защите от вторичного тормозного излучения, а с увеличением плотности материала кратно возрастет интенсивность тормозного излучения. Поэтому можно сделать вывод, что разработанные композиты в комплексе превосходят существующие аналоги в части защиты от электронного облучения при рассматриваемых энергиях от 1 до 10 МэВ.

4.2 Воздействие электронного облучения на структуру и свойства полимерных композиционных материалов

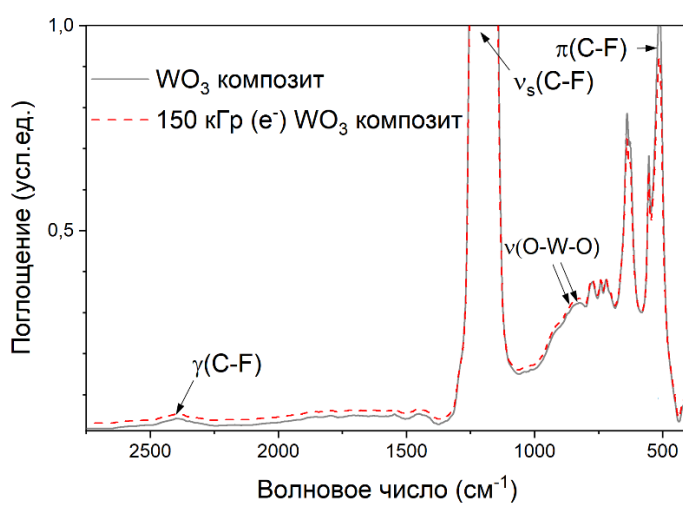
Изучено воздействие ускоренных электронов с энергией 10 МэВ на ИК-Фурье спектры композиционных материалов с 60 масс. % содержанием WO_3 и WC . Для сравнения были изучены ИК-Фурье спектры чистого фторопласта до и после облучения. Исследования проводились с образцами с поглощенной дозой 150 кГр. ИК-Фурье спектры получены в спектральной области $4000\text{--}550 \text{ см}^{-1}$. Для определения функциональных групп образцов использовали метод ослабленного полного отражения. Это один из наиболее точных спектроскопических методов, позволяющий отнести определенные функциональные группы к конкретным областям, где присутствуют характерные полосы поглощения. Инфракрасный (ИК) луч прошел внутрь образца на толщину в несколько мкм, прежде чем отразиться. Все измерения проводились при температуре окружающей среды (22°C).

На рисунке 4.4 представлены ИК-Фурье спектры до и после облучения электронами.

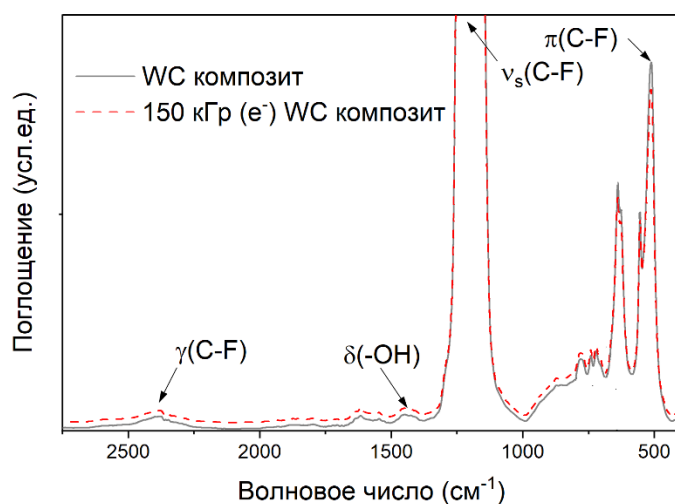
На полученных ИК-Фурье спектрах чистого фторопласта (рис. 4.4а) присутствует малое количество пиков, что связано с простой линейной структурой полимера и наличием только двух типов связей – C-C и C-F . Первая из них не обладает дипольным моментом, в связи с чем имеет очень малую активность по отношению к ИК излучению, и, как следствие, не отражена на ИК-спектрах.



а



б



в

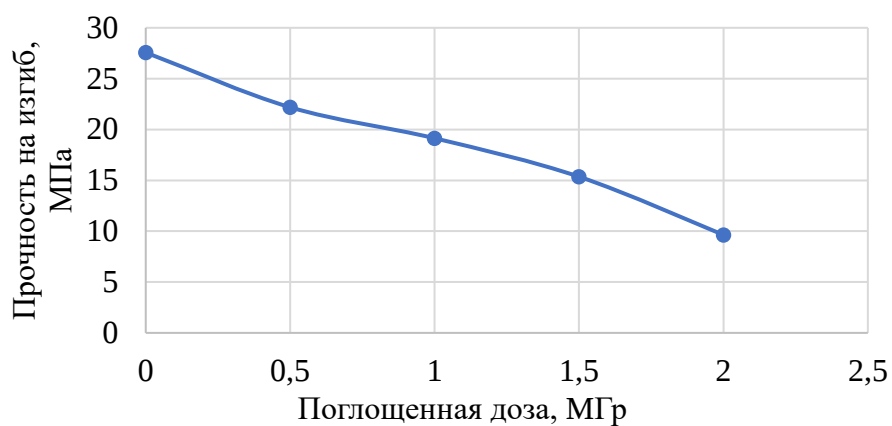
Рисунок 4.4 – ИК-Фурье спектры до и после электронного облучения для следующих материалов: а - фторопласта; б - композита, содержащего 60 масс. % WO_3 ; в - композита, содержащего 60 масс. % WC

У второй связи имеется полоса поглощения в диапазоне от 1250 см^{-1} до 1125 см^{-1} , отвечающая за валентные колебания C-F связи. Также отмечается наличие ряда пиков при 642 см^{-1} , 631 см^{-1} , 558 см^{-1} и 514 см^{-1} , которые отвечают за деформационные колебания C-F связи [168-170].

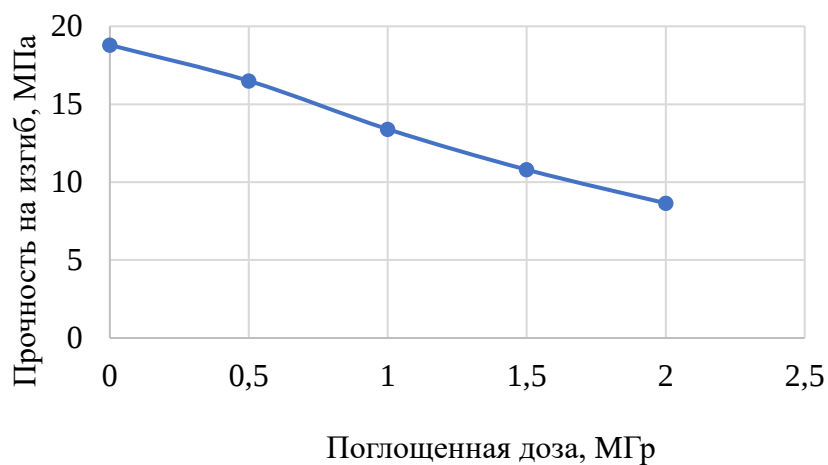
ИК-Фурье спектры композитов на основе фторопласта и WO_3 (или WC) не показали заметного изменения спектров при увеличении содержания наполнителя, что подтверждает отсутствие химической реакции между наполнителем и фторопластом. Положение всех пиков было одинаково при различном содержании наполнителя. Нет ни смещения пиков, ни появления новых пиков, ни исчезновения пиков. После добавления порошков наполнителей изменений структуры фторопластовой матрицы не наблюдалось. Это указывает на то, что взаимодействие полимерной матрицы и наполнителя считается физическим типом взаимодействия, а не химическим взаимодействием. Поэтому далее в работе представлены данные по изменению ИК-Фурье спектров композитов с одним процентным содержанием наполнителя - 60 масс. % WO (или WC).

Облучение электронами чистого фторопласта вызывало изменения интенсивности полос на ИК-Фурье спектре, особенно в диапазоне $525\text{--}800\text{ см}^{-1}$ (рис. 4.4 а). Спектры имели большую интенсивность до облучения образца фторопласта. Полученные результаты по деградации фторопласта под воздействием электронного пучка согласуются с данными, представленными в работе [171]. В случае обоих композитов изменение интенсивности ИК-Фурье спектров было менее заметным (рис. 4.4 б, в). Процесс наполнения вольфрамсодержащими наполнителями сильно коррелировал с изменениями интенсивности полос спектра.

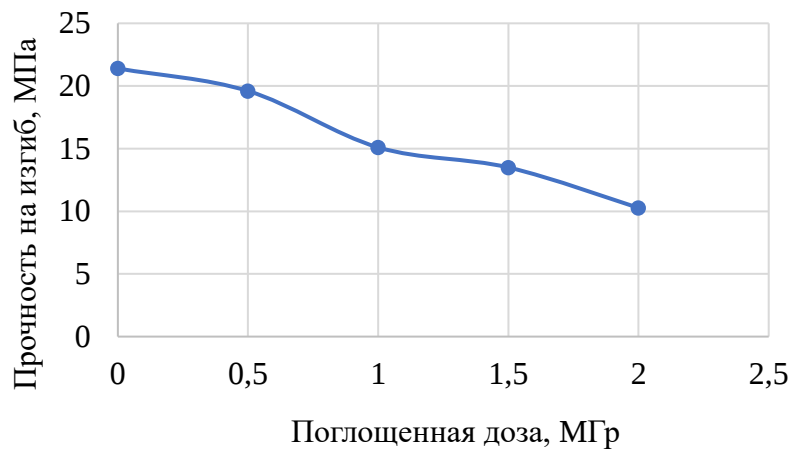
Были проведены исследования по оценке влияния электронного облучения с энергией 10 МэВ на механические свойства полимерных композиционных материалов. Облучению подвергались образцы в виде пластин $2,5 \times 5\text{ см}$ и толщиной 0,5 см. На рисунке 4.5 представлены данные по уменьшению прочностных характеристик фторопласта и композитов с WO_3 и WC (60 масс. %) в зависимости от поглощенной дозы электронов. Для вычисления прочности на изгиб пластины разрезались на балочки размерами $2,5 \times 5 \times 0,5\text{ см}$.



а



б



в

Рисунок 4.5 - Зависимость прочности на изгиб от поглощенной дозы электронов ($E=10$ МэВ) для следующих материалов: а - фторопласта; б - композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 ; в - композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC

Применялась стандартная методика ГОСТ Р 57749-2017 (ИСО 17138:2014) для проведения исследований на предел прочности при изгибе.

По данным рисунка 4.5 наблюдается снижение прочности при изгибе с увеличением поглощенной дозы электронного облучения для всех исследуемых материалов. Это может свидетельствовать о происходящей деструкции материалов, в основном конечно фторопластовой составляющей. Увеличение дозы приводит к усилению деструкции (рис. 4.5), которая у исследуемых материалов приобретает необратимый характер.

Для образца из чистого фторопласта при облучении дозой в 2 МГр наблюдается уменьшение прочности в 2,8 раз. Для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 прочность на изгиб после облучения электронами дозой в 2 МГр составляет 46 % от исходной прочности композита не подвергнутого облучению. А для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC остаточная прочность на изгиб после облучения электронами такой же дозой составляет 48 %.

Особый интерес представляют результаты изменения теплопроводности и теплоемкости разработанных композитов с различным содержанием коллоидного графита при воздействии электронного облучения. В таблице 4.3 представлены данные по теплопроводности и теплоемкости фторопласта с добавкой коллоидного графита до и после облучения в зависимости от температуры измерения.

Таблица 4.3 – Данные по теплопроводности и теплоемкости фторопласта с добавкой коллоидного графита до и после облучения электронами в зависимости от температуры измерения

Доза облучения, МГр	λ , Вт/(м·К)			
	Фторопласт (ФП)	ФП с коллоидным графитом 3%	ФП с коллоидным графитом 5%	ФП с коллоидным графитом 10%
1	2	3	4	5
50 °С				
0	0,2159	0,2552	0,2393	0,3778
0,05	0,2342	0,2764	0,2584	0,4084
1	0,2435	0,2873	0,2694	0,4246

1	2	3	4	5
2	0,2029	0,2432	0,2282	0,3627
40 °C				
0	0,2265	0,2578	0,2430	0,3805
0,05	0,2459	0,2802	0,2644	0,4128
1	0,2555	0,2895	0,2729	0,4284
2	0,2158	0,2459	0,2328	0,3622
30 °C				
0	0,2369	0,2648	0,2494	0,3949
0,05	0,2575	0,2868	0,2706	0,4288
1	0,2656	0,2968	0,2801	0,4438
2	0,2255	0,2534	0,2379	0,3759
20 °C				
0	0,2327	0,2588	0,2447	0,3976
0,05	0,2525	0,2797	0,2665	0,4306
1	0,2613	0,2904	0,2755	0,4481
2	0,2215	0,2477	0,2342	0,3809
C, Дж/(кг·К)				
50 °C				
0	1338	1132	1098	968
0,05	1252	1054	1020	906
1	1127	958	924	819
2	1447	1227	1181	1056
40 °C				
0	1215	947	915	788
0,05	1137	883	852	733
1	1022	798	772	663
2	1314	1029	993	856
30 °C				
0	898	766	722	689
0,05	843	741	673	645
1	758	650	608	584
2	975	831	782	747
20 °C				
0	725	662	624	623
0,05	676	616	583	573
1	609	557	527	515
2	786	719	678	664

Как видно из таблицы 4.3, облучение электронами с энергией 10 МэВ фторопласта-4 до дозы 0,05 и 1 МГр привело к возрастанию значения теплопроводности на ~ 8-9 и ~ 12-13 %, причем характер изменения значения теплопроводности от температуры в диапазоне 20-50 °С для облученного и необлученного фторопласта одинаков. Облучение до дозы 2 МГр привело к противоположному эффекту, наблюдается снижение значения теплопроводности на ~ 4-5 %. Теплоемкость облученного и необлученного фторопласта значительно возрастает с ростом температуры (табл. 4. 3). Облучение малыми дозами 0,05 и 1 МГр привело к снижению теплоемкости фторопласта, а при увеличении поглощенной дозы до 2 МГр наблюдается увеличение теплоемкости. Полученные результаты по изменению теплопроводности и теплоемкости облученного электронами фторопласта согласуются с литературными данными [172].

Возрастание теплопроводности при облучении электронами с энергией 10 МэВ при дозах 0,05-1 МГр объясняется, по-видимому, ростом степени кристалличности в связи с тем, что в процессе радиационной деструкции фрагменты молекул подстраиваются один к другому, образуя небольшие кристаллиты [172]. Количественные данные об увеличении степени кристалличности фторопласта при облучении приведены в работах [173-176]. Поскольку длина свободного пробега фотонов в кристалле выше, то с увеличением степени кристалличности теплопроводность возрастает. Уменьшение теплопроводности при дозе 2 МГр, вероятно вызвано макроструктурными дефектами, изменяющими, в частности, условия распространения фотонов на границах аморфных областей. Характер изменения теплоемкости фторопласта при облучении противоположный наблюдавшемуся для теплопроводности, обусловлен тем, что теплоемкость кристаллической фазы полимера по сравнению с аморфной значительно ниже. Введение коллоидного графита во фторопласт в количестве 3-10 % не повлияло на характер изменения теплопроводности и теплоемкости после облучения электронами. В таблице 4.4 представлены данные по теплопроводности и теплоемкости исследуемых композитов до и после облучения в зависимости от температуры измерения.

Таблица 4.4 – Данные по теплопроводности и теплоемкости композитов с добавкой коллоидного графита до и после облучения электронами в зависимости от температуры измерения

D, МГр	λ , Вт/(м·К)											
	WO ₃ - 60%, C - 0%, ФП - 40%	WO ₃ - 30%, C - 0%, ФП - 70%	WC - 60%, C - 0%, ФП - 40%	WC - 30%, C - 0%, ФП - 70%	WO ₃ - 60%, C - 3%, ФП - 37%	WO ₃ - 30%, C - 3%, ФП - 67%	WC - 60%, C - 3%, ФП - 37%	WC - 30%, C - 3%, ФП - 67%	WO ₃ - 55%, C - 10%, ФП - 35%	WO ₃ - 35%, C - 10%, ФП - 55%	WC - 55%, C - 10%, ФП - 35%	WC - 35%, C - 10%, ФП - 55%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
50 °C												
0	0,2886	0,2815	0,2695	0,2517	0,3056	0,2486	0,2724	0,2556	0,5425	0,4035	0,5357	0,4292
0,05	0,3018	0,2944	0,2818	0,2632	0,3196	0,2600	0,2849	0,2673	0,5674	0,4220	0,5603	0,4489
1	0,3082	0,3006	0,2878	0,2688	0,3263	0,2655	0,2909	0,2729	0,5793	0,4309	0,5721	0,4583
2	0,2779	0,2710	0,2595	0,2423	0,2942	0,2394	0,2623	0,2461	0,5224	0,3885	0,5158	0,4133
40 °C												
0	0,2931	0,2871	0,2676	0,2536	0,3132	0,2478	0,2689	0,2583	0,5588	0,4086	0,5276	0,4252
0,05	0,3068	0,3005	0,2801	0,2655	0,3279	0,2594	0,2815	0,2704	0,5850	0,4278	0,5523	0,4451
1	0,3124	0,3060	0,2852	0,2703	0,3338	0,2641	0,2866	0,2753	0,5956	0,4355	0,5624	0,4532
2	0,2816	0,2759	0,2571	0,2437	0,3009	0,2381	0,2584	0,2482	0,5370	0,3926	0,5070	0,4086
30 °C												
0	0,3016	0,2967	0,2756	0,2575	0,3282	0,2523	0,2733	0,2676	0,5848	0,4283	0,5512	0,4389
0,05	0,3160	0,3109	0,2888	0,2698	0,3439	0,2644	0,2864	0,2804	0,6128	0,4488	0,5776	0,4599
1	0,3218	0,3165	0,2940	0,2747	0,3501	0,2692	0,2916	0,2855	0,6239	0,4569	0,5881	0,4683
2	0,2910	0,2863	0,2659	0,2484	0,3167	0,2434	0,2637	0,2582	0,5643	0,4133	0,5319	0,4235
20 °C												
0	0,3026	0,2942	0,2749	0,2507	0,3361	0,2502	0,2726	0,2699	0,6206	0,445	0,5896	0,4499

0,05	0,3153	0,3065	0,2864	0,2612	0,3502	0,2607	0,2840	0,28123	0,6466	0,4636	0,6143	0,4687
1	0,3216	0,3127	0,2922	0,2664	0,3572	0,2659	0,2897	0,2869	0,6596	0,4730	0,6267	0,4782
2	0,2911	0,2830	0,2644	0,2411	0,3233	0,2406	0,2622	0,2596	0,5970	0,4280	0,5671	0,4328
С, Дж/(кг·К)												
50 °С												
0	725	918	732	978	718	898	666	887	655	789	627	738
0,05	693	877	699	934	686	858	636	847	626	754	599	705
1	632	801	639	853	626	839	581	774	571	688	547	644
2	774	980	781	1044	766	959	711	947	699	842	669	788
40 °С												
0	637	769	604	802	641	777	574	769	627	732	584	678
0,05	607	732	575	764	610	740	547	732	597	697	556	646
1	558	673	529	702	561	680	502	673	549	641	511	593
2	678	818	643	854	682	827	611	818	667	779	621	722
30 °С												
0	573	637	524	648	579	693	507	689	569	668	527	621
0,05	548	610	501	620	554	663	485	660	545	639	504	594
1	500	556	457	566	506	605	443	602	497	583	460	542
2	611	679	559	691	617	739	540	735	607	712	562	662
20 °С												
0	530	563	477	551	535	628	467	626	533	614	494	575
0,05	505	537	455	525	510	599	445	597	508	585	471	548
1	462	490	415	480	466	547	407	545	464	535	430	500
2	563	598	507	585	568	667	496	665	566	652	525	611

Как видно из таблицы 4.4, облучение электронами с энергией 10 МэВ всех исследуемых композитов до дозы 0,05 и 1 МГр привело к возрастанию значения теплопроводности, однако увеличение значений теплопроводности гораздо ниже, чем у фторопласта (на ~4-5 и ~ 6-7 % при дозах 0,05 и 1 МГр соответственно). Характер изменения значения теплопроводности от температуры в диапазоне 20-50 °С для облученных электронами и необлученных композитов одинаков. Облучение всех композитов до дозы 2 МГр привело к противоположному эффекту, наблюдается снижение значения теплопроводности на ~ 3-4 %.

Теплоемкость композитов, как в случае и с чистым фторопластом, облученных и необлученных значительно возрастает с ростом температуры (табл. 4.4). Облучение малыми дозами 0,05 и 1 МГр привело к снижению теплоемкости композитов (на 4-5 и 12-13 % соответственно), а при увеличении поглощенной дозы до 2 МГр наблюдается увеличение их теплоемкости на 6-7 %.

В ИМЕТ РАН (г. Москва) проведены исследования по облучению разработанного композита (фторопласт – 40 масс. %, модифицированный WC– 60 масс. %) на циклическом ускорителе электронов «Микротрон-СТ» с целью определения предельной радиационной устойчивости композита в условиях повышенной энергии ускоренных электронов (21 МэВ, импульс 3 мкс), высокоэнергетического тормозного излучения с активацией материала. Испытания показали стабильность модифицированного наполнителя WC и некоторое распухание полимерной матрицы, что подтверждается результатами РФА. На основании этого можно сделать вывод о том, что разработанные композиты целесообразно использовать для радиационной защиты ЛУЭ с энергией, не превышающей 10 МэВ.

Выводы по главе 4

1. Наполнение фторопластового полимера – оксидом вольфрама и карбидом вольфрама значительно снижает расчетный эффективный пробег электронов в композитах по сравнению с чистым фторопластом при исходных условиях моделирования. При наибольшей начальной кинетической энергии моделирования в 10 МэВ наблюдается уменьшение эффективного пробега электронов на 48,61 %

при наполнении 60 масс. % оксида вольфрама и на 54,16 % при наполнении 60 масс. % карбида вольфрама по сравнению с чистым фторопластом.

2. При облучении электронами с энергией 10 МэВ и дозой в 2 МГр для образца из чистого фторопласта наблюдается уменьшение прочности в 2,8 раз. Для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 прочность на изгиб после облучения электронами дозой в 2 МГр составляет 46 % от исходной прочности композита, не подвергнутого облучению. А для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC остаточная прочность на изгиб после облучения электронами такой же дозой составляет 48 %.

3. Облучение электронами всех исследуемых композитов до дозы 0,05 и 1 МГр привело к возрастанию значения теплопроводности, однако увеличение значений теплопроводности гораздо ниже, чем у фторопласта (на ~4-5 и ~ 6-7 % при дозах 0,05 и 1 МГр соответственно). Характер изменения значения теплопроводности от температуры в диапазоне 20-50 °С для облученных электронами и необлученных композитов одинаков. Облучение всех композитов до дозы 2 МГр привело к противоположному эффекту, наблюдается снижение значения теплопроводности на ~ 3-4 %.

4. Теплостойкость композитов, как в случае и с чистым фторопластом, облученных и необлученных значительно возрастает с ростом температуры. Облучение малыми дозами 0,05 и 1 МГр привело к снижению теплостойкости композитов (на 4-5 и 12-13 % соответственно), а при увеличении поглощенной дозы до 2 МГр наблюдается увеличение их теплостойкости на 6-7 %.

5 ВОЗДЕЙСТВИЕ ТОРМОЗНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО И ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

5.1 Физико-математическое моделирование взаимодействия тормозного рентгеновского и гамма-излучения с полимерными композиционными материалами

В результате торможения ускоренных электронов на атомах твердого тела генерируется тормозное рентгеновское излучение. При движении ускоренных электронов вблизи ядра атома происходит упругое и неупругое рассеяние электронов с излучением фотона (гамма-кванта) по физической схеме (е, гамма) и генерируется наведенная радиоактивность в материале.

Еще одним источником гамма-квантов может служить жесткое тормозное излучение электронов. При этом излучаются гамма-кванты различных энергий вплоть до граничной энергии, которая и генерирует излучение частицы.

При физико-математическом моделировании взаимодействия рентгеновского и гамма-излучения с полимерными композиционными материалами на основе фторопласта с WO_3 и WC учитывали вклад следующих эффектов: фотоэффекта, эффекта Комптона и рождение пар (образование электрон-позитронной пары).

Выражение, описывающее сечения процесса фотоэффекта на атоме можно рассчитать по следующей формуле:

$$\sigma_{\text{fot}} = 4\pi r_e^2 \alpha^4 Z^5 G_f(E), \quad (5.1)$$

$$G_f(E) = \frac{(2+\varepsilon)^{3/2}}{\varepsilon^{7/2}} \left(\frac{4}{3} + (1+\varepsilon) \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} \left(1 - \frac{1}{2(\varepsilon+1)\sqrt{\varepsilon(2+\varepsilon)}} \ln \left(\frac{1+\varepsilon+\sqrt{\varepsilon(2+\varepsilon)}}{1+\varepsilon-\sqrt{\varepsilon(2+\varepsilon)}} \right) \right) \right), \quad (5.2)$$

где $\varepsilon = E/m_e \cdot c^2$, E – энергия гамма-квантов, $m_e \cdot c^2 = 0,511$ МэВ – энергия покоя электрона, $r_e = e^2/m_e \cdot c^2 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ см – классический радиус электрона, $\alpha = 1/137$ – постоянная тонкой структуры.

Так как исследуемые композиты состоят из атомов нескольких элементов то при расчетах использовали Правило Брэгга (композиционный закон Брэгга):

$$S = - (1/\rho) \cdot dE/dx = (1/M) \sum n_i A_i [- (1/\rho) \cdot dE/dx]_i, \quad (5.3)$$

где S – тормозная способность композита, M – молекулярный вес соединения, n_i – количество атомов i -го сорта с атомной массой A_i в единице объёма.

Учитывая композиционный закон Брэгга, коэффициент ослабления потока гамма-квантов за счет вклада фотоэффекта можно рассчитать по следующим формулам:

– для фторопласта:

$$\mu_f = 4\pi r_e^2 \alpha^4 N_A \left(\rho_C \frac{Z_C^5}{A_C} + \rho_F \frac{Z_F^5}{A_F} \right) G_{fot}(E) \quad (5.4)$$

– для композиционного материала с WO_3 :

$$\mu_f = 4\pi r_e^2 \alpha^4 N_A \left(\rho_C \frac{Z_C^5}{A_C} + \rho_F \frac{Z_F^5}{A_F} + \rho_W \frac{Z_W^5}{A_W} + \rho_O \frac{Z_O^5}{A_O} \right) G_{fot}(E) \quad (5.5)$$

– для композиционного материала с WC:

$$\mu_f = 4\pi r_e^2 \alpha^4 N_A \left(\rho_C \frac{Z_C^5}{A_C} + \rho_F \frac{Z_F^5}{A_F} + \rho_W \frac{Z_W^5}{A_W} \right) G_{fot}(E) \quad (5.6)$$

где ρ_i – плотность соответствующего элемента, Z_i – порядковый номер соответствующего элемента в таблице Менделеева, A_i – атомная масса соответствующего элемента, N_A – число Авогадро, равное $6,02 \cdot 10^{23}$.

Выражение, описывающее сечения процесса комптоновского рассеяния гамма-квантов на электроны имеет следующий вид:

$$\sigma_K = 2\pi r_e^2 \left[\frac{1+\varepsilon}{\varepsilon^2} \left(\frac{2(1+\varepsilon)}{1+2\varepsilon} - \frac{\ln(1+2\varepsilon)}{\varepsilon} \right) + \frac{\ln(1+2\varepsilon)}{2\varepsilon} - \frac{1+3\varepsilon}{(1+2\varepsilon)^2} \right] \quad (5.7)$$

Учитывая композиционный закон Брэгга, коэффициент ослабления потока гамма-квантов за счет вклада эффекта Комптона можно рассчитать по следующим формулам:

– для фторопласта:

$$\mu_f = N_A \left(\rho_C \frac{Z_C}{A_C} + \rho_F \frac{Z_F}{A_F} \right) \sigma_K \quad (5.8)$$

– для композиционного материала с WO_3 :

$$\mu_f = N_A \left(\rho_C \frac{Z_C}{A_C} + \rho_F \frac{Z_F}{A_F} + \rho_W \frac{Z_W}{A_W} + \rho_O \frac{Z_O}{A_O} \right) \sigma_K \quad (5.9)$$

– для композиционного материала с WC:

$$\mu_f = N_A \left(\rho_C \frac{Z_C}{A_C} + \rho_F \frac{Z_F}{A_F} + \rho_W \frac{Z_W}{A_W} \right) \sigma_K \quad (5.10)$$

Выражение, описывающее сечения процесса образования электрон-позитронных пар при энергиях γ -квантов в области их энергий $2m_e c^2 < E < 137 m_e c^2 Z^{-1/3}$ имеет вид:

$$\sigma_p = r_e^2 \alpha Z(Z+1) \left[\frac{28}{9} \ln(2\varepsilon) - \frac{218}{27} \right] \quad (5.11)$$

Учитывая композиционный закон Брэгга, коэффициент ослабления потока гамма-квантов за счет эффекта образования электрон-позитронных пар можно рассчитать по следующим формулам:

– для фторопласта:

$$\mu_p = r_e^2 \alpha N_a \left(\frac{\rho_C}{A_C} Z_C (Z_C + 1) + \frac{\rho_F}{A_F} Z_F (Z_F + 1) \right) \cdot \left[\frac{28}{9} \ln(2\varepsilon) - \frac{218}{27} \right] \quad (5.12)$$

– для композиционного материала с WO_3 :

$$\mu_p = r_e^2 \alpha N_a \left(\frac{\rho_C}{A_C} Z_C (Z_C + 1) + \frac{\rho_F}{A_F} Z_F (Z_F + 1) + \frac{\rho_W}{A_W} Z_W (Z_W + 1) + \rho_O \frac{\rho_O}{A_O} Z_O (Z_O + 1) \right) \cdot \left[\frac{28}{9} \ln(2\varepsilon) - \frac{218}{27} \right] \quad (5.13)$$

– для композиционного материала с WC:

$$\mu_p = r_e^2 \alpha N_a \left(\frac{\rho_C}{A_C} Z_C (Z_C + 1) + \frac{\rho_F}{A_F} Z_F (Z_F + 1) + \frac{\rho_W}{A_W} Z_W (Z_W + 1) + \right) \cdot \left[\frac{28}{9} \ln(2\varepsilon) - \frac{218}{27} \right] \quad (5.14)$$

Суммарный коэффициент ослабления гамма-квантов в материалах состоит из суммы коэффициентов ослабления от каждого процесса (фотоэффекта, эффекта Комптона и эффекта рождения пар (образование электрон-позитронной пары):

$$\mu = \mu_f + \mu_k + \mu_p \quad (5.15)$$

На рисунке 5.1 представлены кривые зависимости линейного коэффициента ослабления от энергии гамма-квантов в исследуемых материалах, а также вклад фотоэффекта и эффекта Комптона в суммарный коэффициент ослабления.

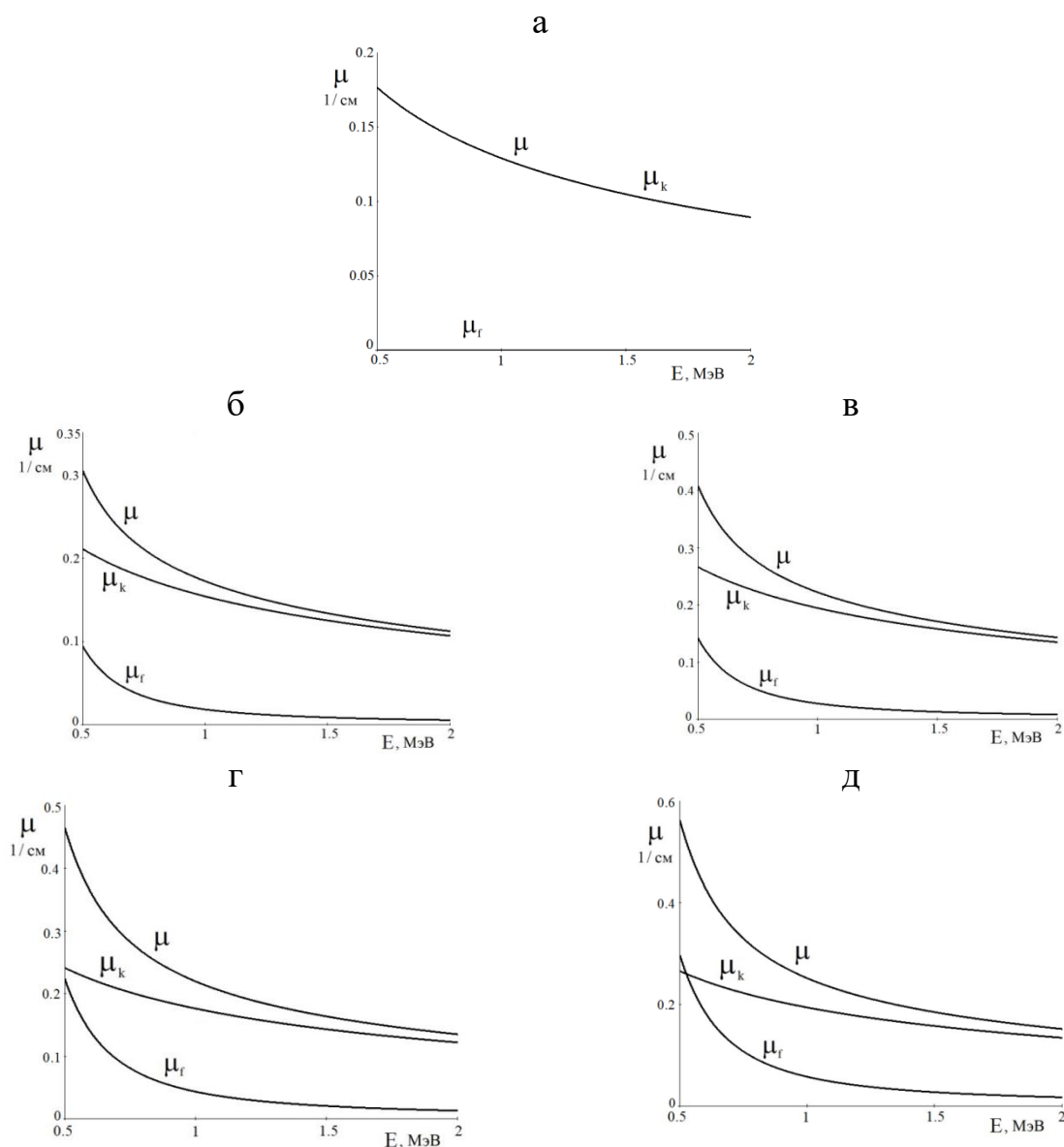


Рисунок 5.1 – Вклад фотоэффекта и эффекта Комптона в суммарный коэффициент ослабления в следующих материалах: а - фторопласте; б - композите с 30 масс. % WO_3 , в - композите с 30 масс. % WC , г - композите с 60 масс. % WO_3 , д - композите с 60 масс. % WC

При рассматриваемых энергиях гамма-квантов эффект образования электронно-позитронных пар очень мал (практически равен 0) и поэтому не отражен на рисунке 5.1. В таблице 5.1 представлены данные по линейному коэффициенту ослабления гамма-квантов в фторопласте и композитах, содержащих WO_3 и WC .

Можно заметить, что для всех исследуемых материалов (фторопласта и композитов с WO_3 и WC) наибольший вклад вносит эффект Комптона, по сравнению с фотоэлектрическим эффектом (рис. 5.1).

Таблица 5.1 – Линейный коэффициент ослабления рентгеновского и γ -излучения в исследуемых материалах

Материал	Линейный коэффициент ослабления рентгеновского и γ -излучения, μ , см^{-1}				
	E=0,0595 МэВ	E= 0,088 МэВ	E=0,570 МэВ	E=0,662 МэВ	E=1,252 МэВ
1	2	3	4	5	6
Фторопласт	0,397	0,327	0,167	0,157	0,115
Композит, содержащий 30 масс. % WO_3	90,44	24,4	0,265	0,232	0,149
Композит, содержащий 60 масс. % WO_3	214,4	57,6	0,385	0,322	0,185
Композит, содержащий 30 масс. % WC	136,5	36,8	0,352	0,304	0,191
Композит, содержащий 60 масс. % WC	285,2	76,6	0,461	0,379	0,211

5.2 Экспериментальные радиационно-защитные характеристики полимерных композиционных материалов по отношению к рентгеновскому и гамма-излучению

В качестве источника рентгеновского излучения использовали изотоп ^{241}Am (период полураспада $T_{1/2}$ 432,1 года; энергия испускаемых фотонов $E=59,5$ кэВ; активность радиоизотопа 4,6 мкКи) и ^{109}Cd (период полураспада $T_{1/2}$ 461,4 года; энергия излучаемых фотонов $E = 88$ кэВ, активность радиоизотопа 15 мкКи).

Радионуклиды ^{241}Am и ^{109}Cd были распределены внутри керамической матрицы, помещённой во вкладыш из вольфрамового сплава (рис. 5.2). Вкладыш с матрицей помещены в капсулу из монель-металла с бериллиевым окном, заваренную при помощи лазерной сварки (рис. 5.2). Дозиметр рентгеновского

излучения ДКР-АТ1103М крепился на штативе и торцом плотно прилегал к поверхности материала. Расстояние от источника до детектора составляло 200 мм.

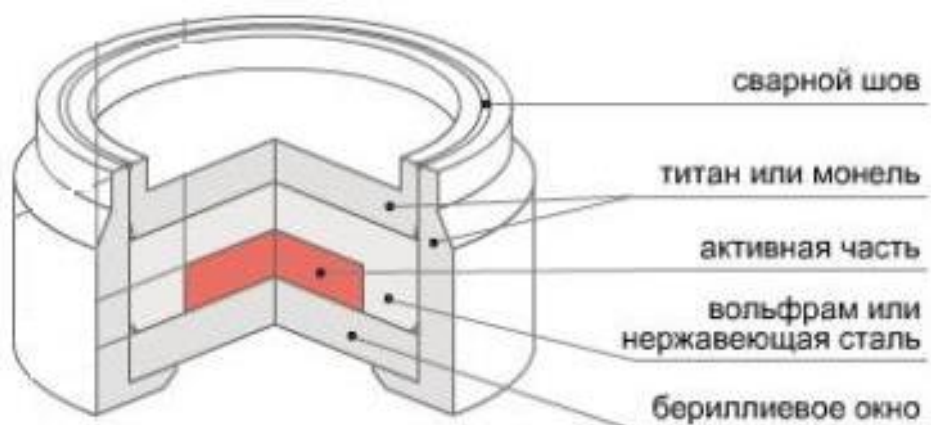


Рисунок 5.2 – Схема размещения источника рентгеновского излучения в керамической матрице

Коэффициенты ослабления пучка K для каждой энергии рентгеновского излучения определяли по формуле:

$$K = I_0 / I \quad (5.16)$$

где I_0 и I - скорости счета детектора без исследуемого композита и с композитом соответственно.

Интенсивность прошедшего излучения (I) подсчитывали в течение 25 мин для каждого образца. Все измерения повторялись пять раз в тех же условиях эксперимента. Толщина образцов для исследования составляла 2 мм.

Определение радиационно-защитных характеристик по отношению к γ -излучению проводили с использованием дозиметра-радиометра ДКС-96 с блоком детектирования БДКС-96б. Вначале измеряли фон, который сохраняется в памяти устройства, далее в свинцовую ёмкость опускали источники γ -излучения, проводили измерение экспозиционной дозы без использования защитного экрана, после чего ёмкость герметично закрывали образцом исследуемого материала толщиной 1 см при помощи специального паза, создавая защитный экран, и далее проводили измерение экспозиционной дозы. В качестве источников использовали: $E(^{207}\text{Bi}) = 0,570$ МэВ с активностью 50 кБк, $E(^{137}\text{Cs}) = 0,662$ МэВ с активностью 9 кБк, $E(^{60}\text{Co}) = 1,252$ МэВ с активностью 100 кБк. Каждый источник выполнен в геометрии ОСГИ 4 и представляет собой диск $\varnothing 25$ мм, в центре которого находится

активное пятно $\varnothing 2,5$ мм радионуклида, герметизированного полимерным материалом с общей толщиной 3 мм. Произведены источники в АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», г. Санкт-Петербург в 2022 году.

Вероятность взаимодействия рентгеновских и гамма-лучей с материалом на единицу длины пути определяется линейным коэффициентом ослабления (μ). Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, при попадании пучка излучения на вещество оно будет ослабляться. Ослабление гамма-излучения можно рассчитать по следующей формуле:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu d} \quad (5.17)$$

где I_0 обозначает начальную интенсивность фотонов; I - интенсивность фотонов, прошедших через образец с толщиной d .

На основании закона ослабления рентгеновских и гамма-лучей можно рассчитать линейный коэффициент ослабления μ [см^{-1}] по формуле:

$$\mu = \frac{\ln \frac{I_0}{I}}{d} \quad (5.18)$$

где, применительно для нашего эксперимента, I_0 – мощность экспозиционной дозы в отсутствии защиты, мкЗв/ч; I – мощность экспозиционной дозы при наличии защиты, мкЗв/ч; d – толщина материала защиты, см.

Более удобным в сравнении с линейным коэффициентом ослабления является массовый коэффициент ослабления μ_m ($\text{см}^2/\text{г}$). Массовый коэффициент ослабления описывает среднее количество взаимодействий, происходящих между падающими фотонами и веществом. Определение массового коэффициента ослабления исследуемых материалов проводили путем деления линейного коэффициента ослабления материала на плотность материала согласно формуле:

$$\mu_m = \mu / \rho \quad (5.19)$$

где ρ – плотность вещества, $\text{г}/\text{см}^3$.

Средняя длина свободного пробега, также известная как длина релаксации (λ), представляет собой среднее расстояние между двумя последовательными взаимодействиями фотонов, при котором интенсивность падающего фотонного пучка уменьшается в $1/e$ раз. Его можно рассчитать, используя значение

коэффициента линейного ослабления, по следующей формуле:

$$\lambda = 1/\mu \quad (5.20)$$

Слой половинного ослабления ($d_{1/2}$ или *HVL*) и слой десятичного ослабления ($d_{1/10}$ или *TVL*) - это термины, обозначающие толщину защитного экрана, которая уменьшит фотонное излучение до половины и одной десятой первоначальной интенсивности соответственно. *HVL* и *TVL* являются важными параметрами, и могут быть вычислены по следующим формулам:

$$d_{1/2} = \frac{\ln 2}{\mu} \quad (5.21)$$

$$d_{1/10} = \frac{\ln 10}{\mu} \quad (5.22)$$

Коэффициент ослабления гамма-излучения (%) вычисляли по формуле:

$$K = (1 - e^{-\mu x}) \cdot 100\% \quad (5.23)$$

В таблице 5.2 представлены рассчитанные радиационно-защитные характеристики.

Таблица 5.2 – Радиационно-защитные характеристики полимерных композиционных материалов по отношению к рентгеновскому и гамма-излучению

Е, МэВ	μ , см ⁻¹	μ_m , см ² /Г	λ	$d_{1/2}$, см	$d_{1/10}$, см	K при толщине 1 см, %
1	2	3	4	5	6	7
Фторопласт						
0,059	0,38±0,04	0,185± 0,019	2,631± 0,235	1,824± 0,196	6,058± 0,638	31,613± 3,236
0,088	0,31±0,04	0,151± 0,019	3,226± 0,362	2,236± 0,216	7,426± 0,826	26,655± 2,786

1	2	3	4	5	6	7
Фторопласт						
0,570	0,16±0,02	0,078± 0,010	6,250± 0,652	4,332± 0,428	14,388± 1,536	14,785± 1,536
0,662	0,15±0,02	0,073± 0,010	6,667± 0,715	4,621± 0,487	15,347± 1,647	13,929± 1,429
1,252	0,11±0,01	0,054± 0,010	9,091± 0,896	6,301± 0,654	20,927± 2,126	10,416± 1,103
Композит, содержащий 30 масс. % WO ₃						
0,059	87,25± 5,13	34,216± 2,012	0,011± 0,01	0,008± 0,001	0,026± 0,003	100
0,088	23,52± 2,17	9,224± 0,851	0,042± 0,004	0,029± 0,003	0,098± 0,008	100
0,570	0,26± 0,02	0,102± 0,008	3,846± 0,423	2,665± 0,274	8,853± 8,936	22,894± 2,314
0,662	0,22± 0,02	0,086± 0,008	4,545± 0,436	3,151± 0,327	10,463± 1,0239	19,748± 2,003
1,252	0,13± 0,02	0,051± 0,008	7,692± 0,785	5,332± 0,584	17,707± 1,820	12,190± 1,230
Композит, содержащий 60 масс. % WO ₃						
0,059	210,16± 26,14	62,734± 7,803	0,005± 0,001	0,003± 0,001	0,011± 0,001	100
0,088	58,20± 4,03	17,373± 1,203	0,017± 0,002	0,013± 0,001	0,039± 0,004	100
0,570	0,35± 0,04	0,104± 0,112	2,857± 0,273	1,980± 0,204	6,577± 0,689	29,531± 3,163
0,662	0,31± 0,03	0,093± 0,009	3,226± 0,309	2,236± 0,263	7,425± 0,791	26,655± 2,789

1	2	3	4	5	6	7
1,252	0,17±0,02	0,051± 0,006	5,882± 0,597	4,077± 0,509	13,541± 1,364	15,633± 1,698
Композит, содержащий 30 масс. % WC						
0,059	132,27± 10,15	48,989± 3,759	0,007± 0,001	0,005± 0,001	0,017± 0,002	100
0,088	35,1±3,89	13,000± 1,441	0,028± 0,003	0,019± 0,002	0,066± 0,007	100
0,570	0,34±0,03	0,126± 0,011	2,941± 0,302	2,038± 0,194	6,770± 0,703	28,823± 2,926
0,662	0,30±0,02	0,111± 0,007	3,333± 0,342	2,310± 0,226	7,673± 0,791	25,918± 2,632
1,252	0,20±0,02	0,074± 0,007	5,000± 0,564	3,466± 0,359	11,510± 1,129	18,126± 1,863
Композит, содержащий 60 масс. % WC						
0,059	281,6± 16,23	71,111± 4,098	0,003± 0,001	0,002± 0,001	0,008± 0,001	100
0,088	72,21± 5,45	18,234± 1,376	0,014± 0,002	0,009± 0,001	0,032± 0,003	100
0,570	0,43±0,05	0,108± 0,013	2,326± 0,268	1,611± 0,186	5,353± 0,563	34,949± 3,469
0,662	0,38±0,04	0,096± 0,010	2,631± 0,243	1,824± 0,204	6,058± 0,641	31,613± 3,241
1,252	0,22±0,02	0,056± 0,005	4,545± 0,459	3,151± 0,329	10,463± 1,111	19,748± 2,069

Таким образом, видна зависимость снижения линейного коэффициента ослабления с увеличением энергии, что соответственно повышает слой половинного ослабления. Также можно увидеть, что все рассчитанные

характеристики для композиционных материалов с WO_3 и WC превосходят таковые у чистого фторопласта. Если для снижения гамма-излучения с энергией 1,252 МэВ на 50 % требуется экран из чистого фторопласта толщиной $6,301 \pm 0,654$ см, то подобный показатель будет достигнут экраном из композиционного материала с WO_3 (60 масс. %) толщиной всего $4,077 \pm 0,509$ см, что более чем 1,5 раза меньше, а для композиционного материала с WC (60 масс. %) потребуется толщина всего $3,151 \pm 0,329$, что в более чем 2 раза меньше, чем у ненаполненного полимера.

Такие высокие показатели радиационно-защитных свойств по отношению к рентгеновскому и гамма-излучению достигнуты за счет выбора вольфрамсодержащих наполнителей с высоким процентным содержанием от 30 до 60 масс. % [177, 178].

Известна работа, где исследуются нанонаполненные полимерные композиционные материалы на основе термопластов для защиты от гамма-излучения [179]. Линейный коэффициент ослабления у данного материал при энергии 0.662 МэВ и плотности $4,5 \text{ г/см}^3$ составляет $0,25 \text{ см}^{-1}$, что на $0,06 \text{ см}^{-1}$ и на $0,13 \text{ см}^{-1}$ меньше, чем у разработанных композитов с содержанием 60 масс. % WO_3 и WC соответственно. Также в этой работе для сравнения представлены линейные коэффициенты ослабления гамма-излучения при энергии 0.662 МэВ полимерных материалов: композиционного материала «Нейтронстоп СО-Pb» («Kovo», Чехия) – смесь полиэтилена с порошковым свинцом, плотность $3,5 \text{ г/см}^3$; «Light-Lead» (США) – смесь свинца в инертном полимере, плотность $3,03 \text{ г/см}^3$; «Lead Blanket» (США) – γ -защитный эластомер с высоким содержанием свинца, плотность $3,45 \text{ г/см}^3$. Коэффициенты ослабления составили 0,22; 0,19; $0,20 \text{ см}^{-1}$, соответственно, что практически на треть меньше, чем у разработанного композиционного материала с содержанием 60 масс. % WO_3 при практически одинаковой плотности [179].

В основном используется сравнение эффективности гамма-защитных свойств через массовый коэффициент ослабления, что представлено в таблице 5.3.

Таким образом с помощью таблицы 5.3 можно сделать вывод, что полученные композиты с WO_3 и WC превосходят современные аналоги по массовому коэффициенту ослабления гамма-излучения. Видно, что композиты на основе полиэтилена значительно проигрывают по данной характеристике.

Таблица 5.3 - Сравнение массового коэффициента ослабления гамма-излучения известных материалов

Материал	Массовый коэффициент ослабления гамма-излучения, $\text{см}^2/\text{г}$ при энергии 0,662 МэВ
Композит, содержащий 60 масс. % WO_3	$0,093 \pm 0,009$
Композит, содержащий 60 масс. % WC	$0,096 \pm 0,010$
Полиэтилен высокой плотности [180]	0,070
40% полиэтилен высокой плотности/объемный оксид цинка [180]	0,065
40% полиэтилена высокой плотности/объемные наночастицы оксида цинка [180]	0,077
Композит полиакриламид/оксид цинка 20% [181]	0,080
Полиэфирные бетоны, наполненные оксихлоридом висмута (10%) [182]	0,079
Полиметилметакрилат с содержанием наполнителя Bi_2O_3 равным 10% [105]	0,081
30 масс. % $\text{nanoGd}_2\text{O}_3$ /10 масс. % В С/60 масс. % ПЭВП [183]	0,062
Железо ($\rho=7,8 \text{ г/см}^3$)	0,073
Свинец ($\rho=11,3 \text{ г/см}^3$)	0,104
Бетон ($\rho=2,35 \text{ г/см}^3$)	0,076

Полученные экспериментальные результаты по линейному коэффициенту ослабления рентгеновского и гамма-излучения исследуемых композитов (табл. 5.2) согласуются с результатами физико-математических расчетов (табл. 5.1) в рассматриваемом диапазоне энергии фотонного излучения.

5.3 Воздействие гамма-излучения на структуру и теплофизические характеристики полимерных композиционных материалов

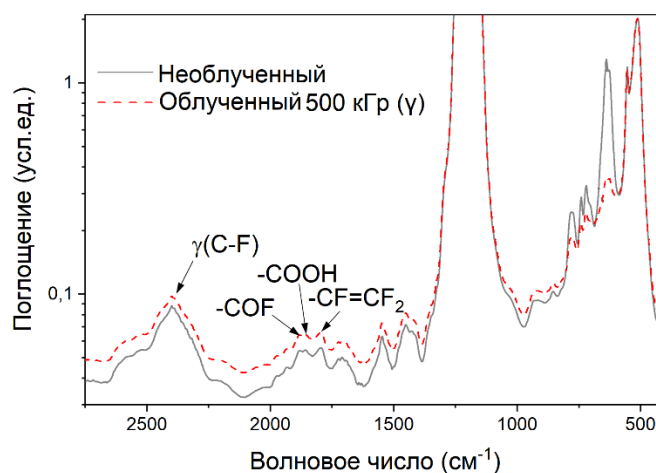
Для оценки воздействия гамма-излучения на структурные изменения композиционных материалов с WO_3 и WC проводили их облучение в барьерной геометрии защиты на установке УПГД-2 (^{60}Co , мощностью дозы от источника 0,021 МГр/ч, поглощенная доза 0,5 МГр).

На рисунке 5.3 представлены ИК-Фурье спектры композитов и чистого фторопласта до и после гамма-облучения.

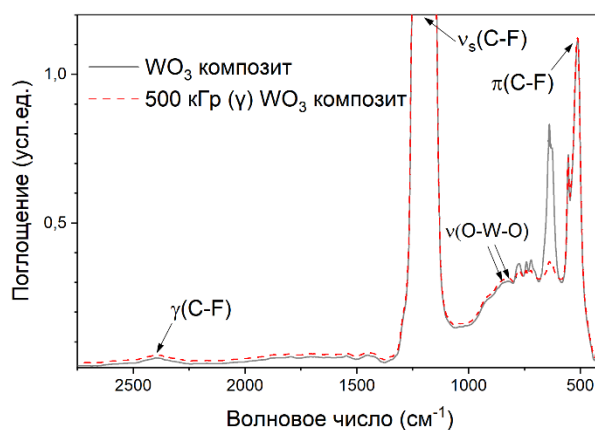
В ИК-Фурье спектрах чистого фторопласта преобладают две полосы: 1199 и 1146 см^{-1} , обусловленные асимметричным и симметричным и $-\text{CF}_2$ растяжением соответственно [184].

Полоса при 2364 см^{-1} может быть отнесена к комбинации двух мод, связанных с основной цепью CF_2 [185]. Ее увеличение в случае облученного образца фторопласта обусловлено разрывом цепи, вызванным гамма-облучением. Внешний вид полосы, расположенной при 1884 см^{-1} относят к группе COF , её образование обусловлено присутствием кислорода при облучении. Также гораздо большее поглощение наблюдалось при 1810 и 1776 см^{-1} в образце облученного фторопласта. Эти полосы связаны со свободным и связанным карбонильным растяжением концевых групп карбоновой кислоты (COOH) соответственно [186].

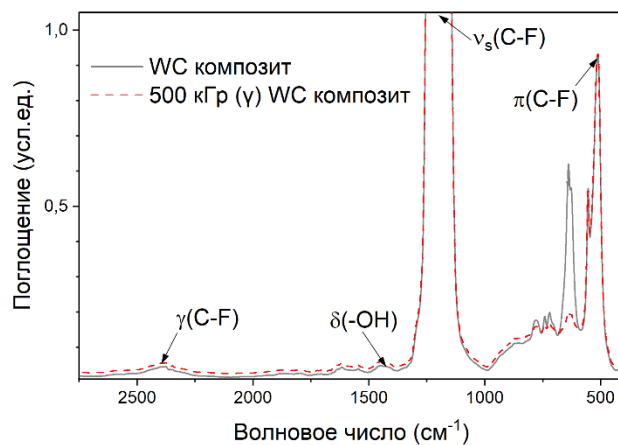
Наличие этих концевых групп указывает на то, что произошли реакции окисления. Наличие влаги во время облучения могло привести к увеличению интенсивности полосы.



а



б



в

Рисунок 5.3 - ИК-Фурье спектры до и после гамма-облучения для следующих материалов: а - фторопласта; б - композита, содержащего 60 масс. % WO_3 ; в - композита, содержащего 60 масс. % WC

Кроме того, двойные связи, отнесенных к полосе при 1792 cm^{-1} ($-\text{CF}=\text{CF}_2$) [187] в необлученном фторопласте, по-видимому, исчезли после облучении. Предполагается, что новая полоса, появляющаяся при 986 cm^{-1} , возникает в

результате разрыва CF_3 [188]. ИК-Фурье спектры показывают, что исходный фторопласт имеет кристаллическую фазу, о чем свидетельствует наличие пиков при 553, 625, 638 см^{-1} , соответствующих CF_2 группе [189]. С другой стороны, влияние облучения проявляется в уменьшении или исчезновении аморфной фазы, обусловленной полосами поглощения в области 700–800 см^{-1} [190].

Полученные результаты по изменению ИК-Фурье спектров фторопласта под воздействием гамма-облучения согласуются с данными, представленными в работе [191].

В случае обоих исследуемых композитов изменение интенсивности ИК-Фурье спектров после гамма-облучения было менее заметным (рис. 5.3 б,в). Процесс наполнения вольфрамсодержащими наполнителями сильно коррелировал с изменениями интенсивности спектра.

Особый интерес представляют результаты изменения теплопроводности и теплоемкости разработанных композитов с различным содержанием коллоидного графита при воздействии гамма-облучения. В таблице 5.4 представлены данные по теплопроводности и теплоемкости фторопласта с добавкой коллоидного графита до и после гамма-облучения в зависимости от температуры измерения. Поглощенная доза в эксперименте составляла 0,5, 1 и 2 МГр.

При облучении фторопласта гамма-квантами до дозы 2 МГр при мощности дозы 0,021 МГр/ч, как и следовало ожидать, наблюдается увеличение теплопроводности на 3-9 % в зависимости от температуры измерения и поглощенной дозы. При поглощенной дозе в 0,05 МГр наблюдается увеличение на 3-4 %, при облучении дозой 1 МГр увеличение на 6-7 % и при облучении дозой в 2 МГр увеличение на 8-9 %.

Изменения значений теплопроводности фторопласта можно объяснить исходя из двухфазной модели полимера. Значение теплопроводности для кристаллической фазы увеличивается с повышением температуры, так как длина свободного пробега фотонов сопоставима с длиной свободного пробега для - аморфной фазы [175]. Поскольку при облучении растет степень кристалличности, то наблюдается и повышение значения теплопроводности.

Таблица 5.4 – Данные по теплопроводности и теплоемкости фторопласта с добавкой коллоидного графита до и после гамма-облучения в зависимости от температуры измерения

Доза облучения, МГр	λ , Вт/(м·К)			
	Фторопласт (ФП)	ФП с коллоидным графитом 3%	ФП с коллоидным графитом 5%	ФП с коллоидным графитом 10%
1	2	3	4	5
50 °С				
0	0,2159	0,2552	0,2393	0,3778
0,05	0,2234	0,2633	0,2474	0,3903
1	0,2293	0,2708	0,2548	0,4027
2	0,2340	0,2771	0,2598	0,4107
40 °С				
0	0,2265	0,2578	0,2430	0,3805
0,05	0,2342	0,2663	0,2515	0,3934
1	0,2410	0,2751	0,2581	0,4037
2	0,2459	0,2797	0,2634	0,4121
30 °С				
0	0,2369	0,2648	0,2494	0,3949
0,05	0,2454	0,2751	0,2583	0,4075
1	0,2521	0,2820	0,2651	0,4194
2	0,2575	0,2878	0,2716	0,4281
20 °С				
0	0,2327	0,2588	0,2447	0,3976
0,05	0,2410	0,2684	0,2539	0,4123
1	0,2482	0,2751	0,2601	0,4230
2	0,2534	0,2807	0,2659	0,4302
C , Дж/(кг·К)				
50 °С				
0	1338	1132	1098	968
0,05	1301	1102	1066	942
1	1279	1076	1046	921
2	1265	1072	1038	912
40 °С				
0	1215	947	915	788
0,05	1182	919	887	767
1	1156	902	875	754
2	1145	893	867	743
30 °С				
0	898	766	722	689

1	2	3	4	5
0,05	871	745	701	679
1	834	733	688	658
2	846	722	684	652
20 °C				
0	725	662	624	613
0,05	705	642	605	596
1	690	631	597	583
2	683	621	588	579

Для значений теплоемкости фторопласта наблюдается их уменьшение после облучения. При облучении дозой в 0,05 МГр уменьшение на 2,5-3 %, при облучении дозой 1 МГр уменьшение на 4-5 % и при облучении дозой в 2 МГр уменьшение на 5-6 %.

Введение коллоидного графита во фторопласт в количестве 3-10 % не повлияло на характер изменения теплопроводности и теплоемкости после гамма-облучения.

В таблице 5.5 представлены данные по теплопроводности и теплоемкости исследуемых композитов до и после гамма-облучения в зависимости от температуры измерения.

Как видно из таблицы 5.5, облучение гамма-квантами с энергией 1,25 МэВ всех исследуемых композитов до дозы 2 МГр привело к возрастанию значения теплопроводности, однако увеличение значений теплопроводности гораздо ниже, чем у фторопласта (на ~2-3, ~ 4-5, ~6-7 % при дозах 0,05, 1 и 2 МГр соответственно). Характер изменения значения теплопроводности от температуры в диапазоне 20-50 °C для облученных гамма-источником и необлученных композитов одинаков.

Теплоемкость композитов, как в случае и с чистым фторопластом, облученных гамма-квантами и необлученных значительно возрастает с ростом температуры (табл. 5.5). Гамма-облучение дозами 0,05, 1 и 2 МГр привело к снижению теплоемкости композитов на ~1-2, ~ 3-4 и ~4-5 % при дозах соответственно.

Таблица 5.5 – Данные по теплопроводности и теплоемкости композитов с добавкой коллоидного графита до и после гамма-облучения в зависимости от температуры измерения

D, МГр	λ , Вт/(м·К)											
	WO ₃ - 60%, С - 0%, ФП - 40%	WO ₃ - 30%, С - 0%, ФП - 70%	WC - 60%, С - 0%, ФП - 40%	WC - 30%, С - 0%, ФП - 70%	WO ₃ - 60%, С - 3%, ФП - 37%	WO ₃ - 30%, С - 3%, ФП - 67%	WC - 60%, С - 3%, ФП - 37%	WC - 30%, С - 3%, ФП - 67%	WO ₃ - 55%, С - 10%, ФП - 35%	WO ₃ - 35%, С - 10%, ФП - 55%	WC - 55%, С - 10%, ФП - 35%	WC - 35%, С - 10%, ФП - 55%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
50 °C												
0	0,2886	0,2815	0,2695	0,2517	0,3056	0,2486	0,2724	0,2556	0,5425	0,4035	0,5357	0,4292
0,05	0,2958	0,2885	0,2762	0,2579	0,3132	0,2548	0,2792	0,2619	0,5560	0,4135	0,5490	0,4399
1	0,3004	0,2930	0,2805	0,2620	0,3181	0,2587	0,2835	0,2660	0,5647	0,4200	0,5576	0,4467
2	0,3067	0,2992	0,2864	0,2675	0,3248	0,2642	0,2895	0,2717	0,5766	0,4289	0,5694	0,4562
40 °C												
0	0,2931	0,2871	0,2676	0,2536	0,3132	0,2478	0,2689	0,2583	0,5588	0,4086	0,5276	0,4252
0,05	0,3001	0,2939	0,2740	0,2596	0,3207	0,2537	0,2753	0,2644	0,5722	0,4184	0,5402	0,4354
1	0,3057	0,2994	0,2791	0,2645	0,3266	0,2584	0,2804	0,2694	0,5828	0,4261	0,5502	0,4434
2	0,3130	0,3066	0,2857	0,2708	0,3344	0,2646	0,2871	0,2758	0,5967	0,4363	0,5634	0,4541
30 °C												
0	0,3016	0,2967	0,2756	0,2575	0,3282	0,2523	0,2733	0,2676	0,5848	0,4283	0,5512	0,4389
0,05	0,3097	0,3047	0,2830	0,2644	0,3370	0,2591	0,2806	0,2748	0,6005	0,4398	0,5660	0,4507
1	0,3148	0,3097	0,2877	0,2688	0,3426	0,2634	0,2853	0,2793	0,6105	0,4471	0,5754	0,4582
2	0,3209	0,3156	0,2932	0,2739	0,3492	0,2684	0,2907	0,2847	0,6222	0,4557	0,5864	0,4669
20 °C												
0	0,3026	0,2942	0,2749	0,2507	0,3361	0,2502	0,2726	0,2699	0,6206	0,445	0,5896	0,4499

0,05	0,3092	0,3006	0,2809	0,2562	0,3434	0,2557	0,2785	0,2758	0,6342	0,4547	0,6025	0,4597
1	0,3150	0,3062	0,2861	0,2609	0,3498	0,2604	0,2837	0,2809	0,6460	0,4632	0,6137	0,4683
2	0,3213	0,3124	0,2919	0,2662	0,3569	0,2657	0,2895	0,2866	0,6590	0,4725	0,6261	0,4777
С, Дж/(кг·К)												
50 °С												
0	725	918	732	978	718	898	666	887	655	789	627	738
0,05	711	900	718	959	704	880	653	870	642	774	615	723
1	699	885	706	943	692	866	642	855	632	761	605	712
2	692	876	699	933	685	857	636	847	625	753	598	704
40 °С												
0	637	769	604	802	641	777	574	769	627	732	584	678
0,05	626	756	594	788	630	764	564	756	616	719	574	666
1	612	739	581	771	616	747	552	739	603	704	561	652
2	607	733	576	765	611	741	547	733	598	698	557	646
30 °С												
0	573	637	524	648	579	693	507	689	569	668	527	621
0,05	564	628	516	638	570	683	499	679	561	658	519	612
1	554	615	506	626	559	670	490	666	550	645	509	600
2	549	610	500	618	524	663	484	658	542	640	503	593
20 °С												
0	530	563	477	551	535	628	467	626	533	614	494	575
0,05	523	556	471	544	528	620	461	618	526	606	488	568
1	512	544	461	532	517	607	451	605	515	593	477	555
2	507	538	456	527	511	600	446	599	510	587	472	549

5.4. Радиационная стойкость полимерных композиционных материалов к воздействию гамма-излучения

Исследования по радиационной стойкости композитов проводили согласно ГОСТ 25645.331-91. Данный стандарт распространяется, в том числе на полимерные материалы, которые планируется использовать в условиях воздействия электронного и гамма-облучения, что соответствует техническому назначению разработанных композитов, а именно – биологической защите ЛУЭ.

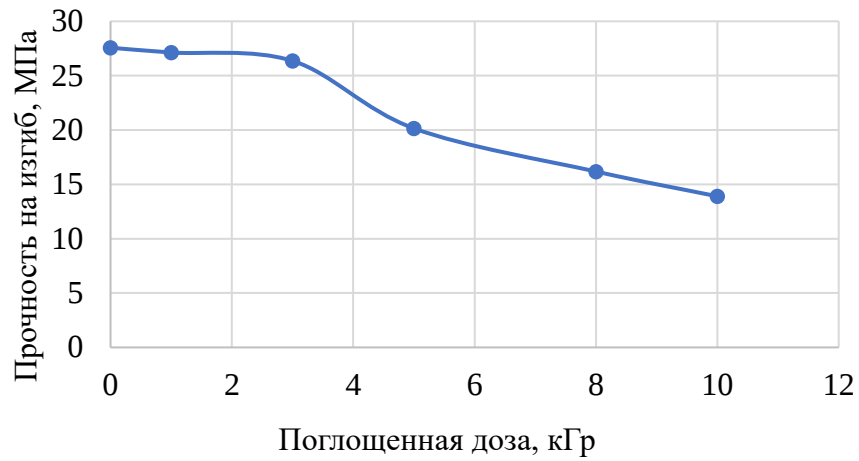
Радиационная стойкость – это способность материала не разрушаться при воздействии на этот материал ионизирующего излучения, то есть до какой поглощенной дозы целостность материала не будет критически нарушена. Для конструкционных материалов силового назначения определяющим характерным показателем радиационной стойкости является прочность при изгибе (МПа), а арбитражный критерий радиационной стойкости составляет -50 %. Таким образом, в работе за радиационную стойкость принимали такое значение поглощенной дозы, при которой прочность при изгибе образцов снижалась в 2 раза.

Предел прочности при изгибе композитов определяли по стандартным методикам согласно ГОСТ ИСО 17138:2014. Нагрузки проводились для испытаний на трехточечный изгиб.

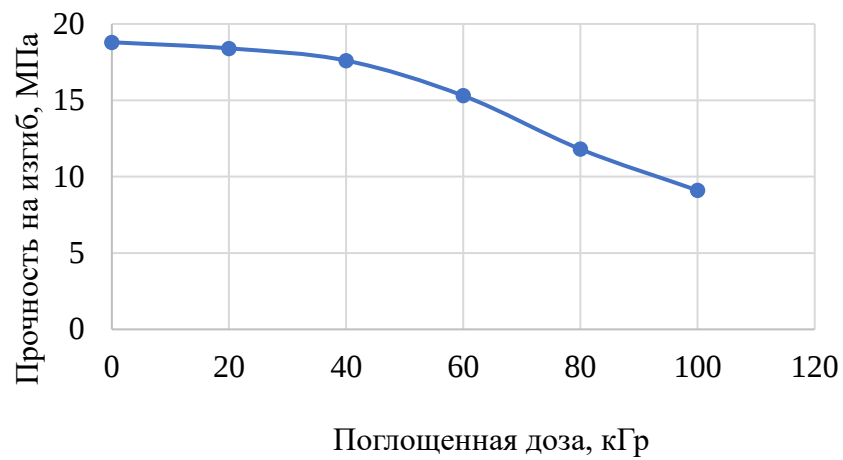
На рисунке 5.4 представлены данные по уменьшению прочностных характеристик фторопласта и композитов с WO_3 и WC (60 масс. %) в зависимости от поглощенной дозы.

Радиационную стойкость определяли при стандартных условиях облучения и измерения показателей:

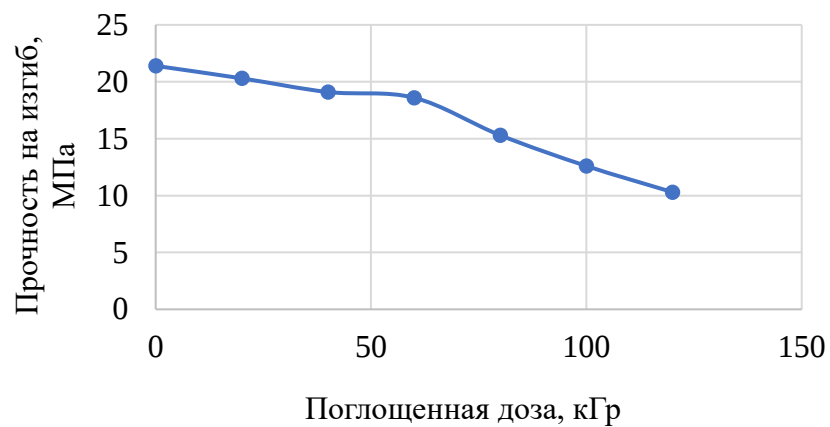
- 1) гамма-облучение с энергией 1,252 МэВ,
- 2) температура облучения гамма-источником - 25 ± 5 °С,
- 3) температура измерения прочности при изгибе - 25 ± 5 °С,
- 4) мощность поглощенной дозы - 10 Гр/с.



а



б



в

Рисунок 5.4 – Зависимость прочности на изгиб от поглощенной дозы для следующих материалов: а - фторопласта; б - композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 ; в - композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC

По данным рисунка 5.4 наблюдается снижение прочности при изгибе с увеличением поглощенной дозы гамма-излучения для всех исследуемых материалов. Это может свидетельствовать о происходящей деструкции материалов, в основном фторопластовой составляющей. Увеличение дозы приводит к усилению деструкции (рис. 5.4), которая у исследуемых материалов приобретает необратимый характер.

Анализ полученных данных на рисунке 5.4 показал, что при поглощенной дозе до 3 кГр прочность на изгиб чистого фторопласта практически не изменялась, а уменьшение прочности на 50 % наблюдается при поглощенной дозе около 10 ± 1 кГр.

Для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 прочность на изгиб практически не изменяется вплоть до дозы 40 кГр (небольшие изменения, скорее связаны с погрешностью измерений), а уменьшение прочности на 50 % наблюдается при поглощенной дозе около 100 ± 8 кГр, что на порядок превышает радиационную стойкость по сравнению с чистым фторопластом.

Для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC прочность на изгиб не претерпевает изменений до поглощенной дозы 60 кГр, а уменьшение прочности на 50 % зафиксировано при дозе около 120 ± 10 кГр, что также более чем на порядок превышает радиационную стойкость по сравнению с чистым фторопластом.

Несмотря на значительное повышение радиационной стойкости фторопласта при введении модифицированных наполнителей, изделия на основе фторопласта обладают пониженной радиационной стойкостью по сравнению с аналогами.

Одним из самых эффективных способов повышения радиационной стойкости изделий из фторопласта является радиационная модификация.

Проведенные исследования в НИФХИ им. Л.Я. Карпова показали, что при воздействии γ -излучения на блочный фторопласт-4 при температурах выше температуры плавления кристаллической фазы ($T_{пл} = 327^\circ\text{C}$) происходит изменение надмолекулярной структуры полимера [192-194], которое приводит к повышению его износостойкости до 10^4 раз и радиационной стойкости. При этом его термо- и

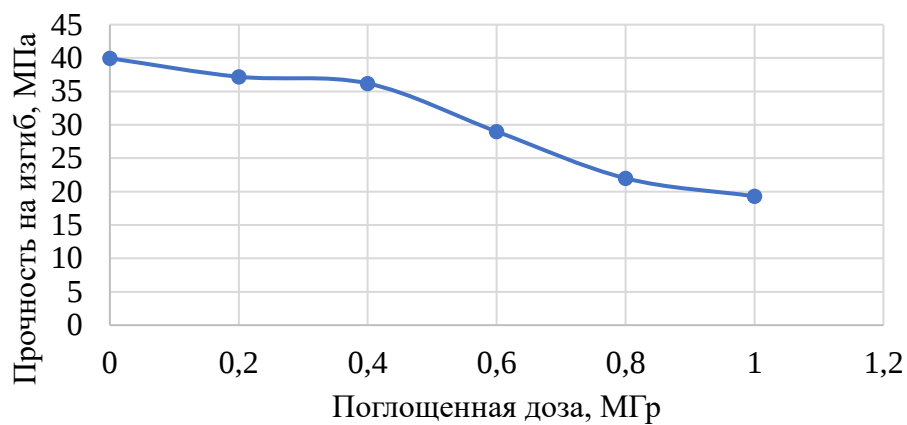
химическая стойкость, электрические и другие свойства практически не изменяются [195,196].

Разработана опытно-промышленная технология получения радиационно-модифицированного блочного фторопласта-4, выпускаемого под торговой маркой «Рафлон», или фторопласт Ф4РМ [197]. Его радиационная стойкость (в вакууме) составляет 3 МГр, тогда как у обычного фторопласта Ф-4 по ГОСТ10007-80 всего 0,01 МГр. Известен способ гамма-модифицирования радиационно-защитного фторопластового композита с оксидом висмута [198]. Величина арбитражного критерия радиационной стойкости для разработанного композита составила 5 МГр, а для композита не прошедшего γ -модифицирование, составила всего 0,1 МГр.

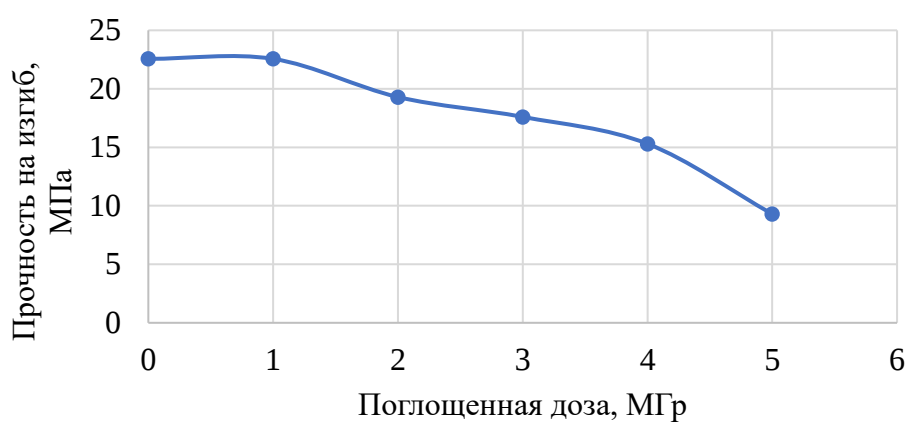
Для увеличения радиационной стойкости разработанных композитов на основе фторопласта с модифицированным WO_3 и WC было проведено радиационно-термическое модифицирование [199]. Для этого из общей схемы получения полимерных композитов исключали спекание при температуре 350 °С в течение не менее 3 ч с последующим охлаждением. Вместо этого сразу после твердофазного компактирования образцы нагревались до температуры 350 °С, заворачивались в каолиновую вату и подвергались облучению на установке УПГД-2 с источником ^{60}Co -мощностью 10 Гр/с до поглощенной дозы 200 кГр. Облучению подвергались образцы толщиной 0,5 см. После набора заданной дозы образец охлаждался жидким азотом (в течение 3 мин).

На рисунке 5.5 представлены данные по уменьшению прочностных характеристик образцов после гамма-облучения, для которых провели радиационно-термическое модифицирование.

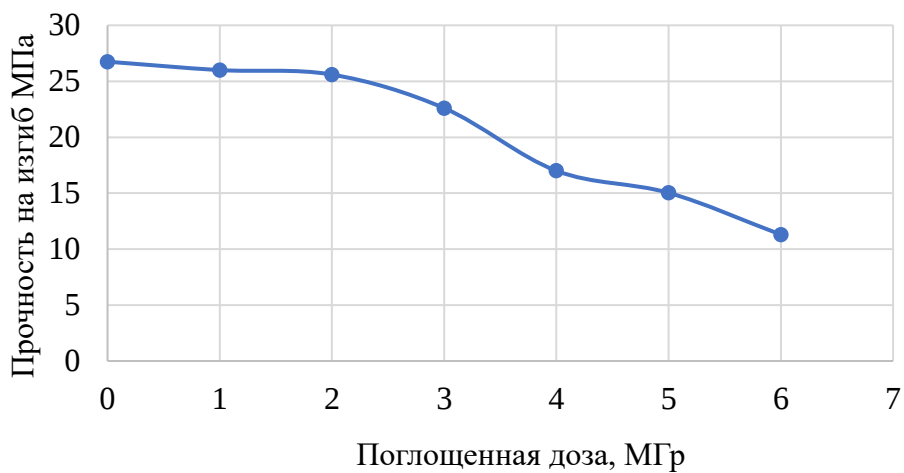
Можно отметить, что радиационно-термическая модификация образцов привела к повышению прочности при изгибе фторопласта на 45 %, композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 на 15 % и композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC на 20 %. При этом радиационная стойкость всех исследуемых образцов возросла многократно.



а



б



в

Рисунок 5.5 – Зависимость прочности на изгиб от поглощенной дозы для следующих радиационно-термически модифицированных материалов: а - фторопласта; б - композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 ; в - композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC

Так, значения радиационной стойкости составили: $1 \pm 0,1$ МГр, $4,5 \pm 0,2$ МГр, $5,5 \pm 0,2$ МГр для фторопласта, композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 и композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC соответственно.

Методом ЭПР зафиксировано образование парамагнитных центров – кремниевых радикалов $\sim Si\cdot$ ($g=2,001$) на кремнийорганическом покрытии вольфрамсодержащих наполнителей и пероксидных макрорадикалов $\sim CFO_2\cdot$ -типа ($g=2,038$) полимера в спектрах ЭПР, что согласуется с данными [200, 201]. На рисунке 5.6 представлен фрагмент ЭПР спектра разработанного композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC, после радиационно-термического модифицирования в γ -пучке ^{60}Co (200 кГр)

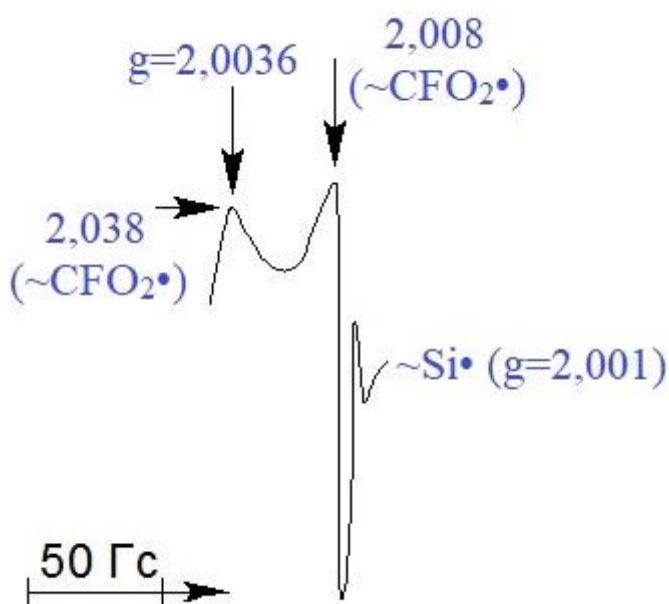
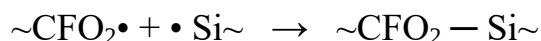


Рисунок 5.6 – Фрагмент ЭПР спектра разработанного композита после радиационно-термического модифицирования в γ -пучке ^{60}Co (200 кГр)

Максимальное содержание указанных радикалов зафиксировано при поглощенной дозе 90 кГр (для $\sim CFO_2\cdot$) и 100 кГр (для $\sim Si\cdot$). Образование парамагнитных радикалов способствует протеканию рекомбинационной реакции

между модифицированными кремнийорганическим олигомером на поверхности вольфрамсодержащих наполнителей и полимером по радикальному механизму:



Что и обеспечивает радиационную сшивку компонентов разработанных композитов и их повышенную радиационную стойкость.

5.5 Расчет радиационной защиты от тормозного рентгеновского излучения линейного ускорителя с энергией 10 МэВ

Расчет радиационной защиты от тормозного рентгеновского излучения ЛУЭ с энергией 10 МэВ проводили по методике, указанной в СанПиН 2.6.1.2573-10 «Гигиенические требования к размещению и эксплуатации ускорителей электронов с энергией до 100 МэВ» [72]. Расчет проводился для ускорителей технологического и научного назначения, работающих в режиме непрерывного излучения (промышленные ускорители).

Расчет радиационной защиты ускорителя электронов включает три этапа:

- расчет мощностей доз в расчетных точках без радиационной защиты,
- определение необходимых кратностей ослабления полученных мощностей доз, с учетом категории помещений,
- расчет толщины радиационной защиты из разработанного полимерного композиционного материала на основе фторопласта, наполненного модифицированным WC (60 масс. %), обеспечивающий необходимую кратность ослабления.

Использовали следующие исходные данные ускорителя:

- максимальная энергия ускоренных электронов $E - 10$ МэВ;
- максимальный ток пучка электронов $J - 1$ мА;
- материал защиты – разработанный полимерный композиционный материал на основе фторопласта, наполненного модифицированным WC (60 масс. %);
- материал мишени – в качестве источника тормозного гамма-излучения будет использована вольфрамовая мишень толщиной 2 мм;

- максимальная мощность дозы тормозного излучения 6,0 Гр/мин;
- поглощенная доза фотонного излучения вне пучка не превышает 0,1 % от поглощенной дозы в пучке на расстоянии 1 м;
- геометрические параметры ускорителя представлены в таблице 5.6:

Таблица 5.6 – Геометрические параметры ускорителя

Максимальный размер поля облучения в плоскости изоцентра	Ø50 см
Расстояние мишень-изоцентр	100 см
Расстояние от изоцентра до пола	124 см
Угол ротации	±185°
Половина угла коллиматора	28°

- режим работы ускорителя представлен в таблице 5.7:

Таблица 5.7 – Режим работы ускорителя

Количество смен	2
Длительность смены, ч	6
Количество рабочих дней в неделю	5
Общее количество рабочих дней в году	250

Для расчётов радиационной защиты принято среднее значение дозовой нагрузки 720 Гр в неделю.

Средняя за смену мощность эквивалентной дозы излучения без защиты на расстоянии 1 м от мишени ускорителя для фотонного излучения определялась по формуле:

$$H_I = (w \cdot 10^6 \cdot W \cdot r^2) / T_{нед} \quad (5.24)$$

где W – рабочая нагрузка, равная произведению средней дозы за 1 процедуру на число процедур облучения в неделю, $W = 720$ Гр/нед.; w – взвешивающий коэффициент для данного вида излучения; r – расстояние от источника излучения до изоцентра, 1 м; $T_{нед} = 60$ ч – продолжительность рабочего времени в неделю (2 смены по 6 ч, 5 рабочих дней);

Средняя за смену мощность дозы тормозного излучения на расстоянии 1 м от мишени ускорителя $1,2 \cdot 10^7$ мкЗв/ч.

Электрон может индуцировать один высокоэнергетический или несколько низкоэнергетических гамма-квантов. Граничная энергия тормозного спектра гамма-квантов равна энергии электрона $E_\gamma(E_{\text{эф}}) \approx E_e$.

Эффективную энергию тормозного излучения ($E_{\text{эф}}$) для энергии электронов $1,7 < E_0 \leq 10$ МэВ вычисляли по формуле:

$$E_{\text{эф}} = \frac{E_0}{2} = \frac{10}{2} = 5 \text{ МэВ}, \quad (5.25)$$

Необходимая толщина защиты от первичного тормозного излучения определялась по необходимой кратности ослабления мощности дозы излучения в защите по формуле:

$$K = H_1 / (R_2 \cdot H_{\text{пр}}) \quad (5.26)$$

где H_1 – средняя за смену мощность дозы на расстоянии 1 м, мкЗв·м²/ч; $H_{\text{пр}}$ – проектная мощность дозы, мкЗв/ч;

Значения проектной мощности дозы определяли по данным, представленным в СанПиН 2.6.1.2573-10 [72], которые рассчитываются исходя из пределов дозы для соответствующих категорий облучаемых лиц. Для помещений, смежных по вертикали и горизонтали с рабочей камерой (процедурной) ускорителя в которых имеются постоянные рабочие места персонала группы Б проектная мощность дозы составляет 1,2 мкЗв/ч.

Кратность ослабления (K) составляет 10^7 . Далее находим толщину материала, которая будет обеспечивать требуемый уровень радиационной защиты в соответствии с кратностью ослабления. Для разработанного полимерного композиционного материала на основе фторопласта, наполненного модифицированным WC (60 масс. %) толщина радиационной защиты составляет 153 см. Для сравнения, толщина радиационной защиты известных аналогов, найденная по данным, указанным в таблицах СП 2.6.1.2573-2010 составляет:

- для бетона (плотность 2,3 г/см³) – 276 см;
- для железа (плотность 7,85 г/см³) – 75,8 см;
- для свинца (плотность 11,3 г/см³) – 39,1 см.

5.6 Каталог физических констант ослабления фотонного излучения разработанного композита оптимального состава

Для получения величин, характеризующих защитные свойства разработанного полимерного композиционного материала на основе фторопласта, наполненного модифицированным WC (60 масс. %) была разработана физико-математическая модель прохождения фотонного излучения в однородной среде. Геометрический блок позволял рассчитывать характеристики излучения для двух случаев: плоский источник мононаправленного излучения, падающего на плоскую мишень и точечный изотропный источник в бесконечной среде. При реализации программы был использован имитационный метод Монте-Карло в применении к моделированию процесса переноса излучения в композите.

Настоящий каталог составлен для величин, характеризующих защитные свойства разработанного полимерного композиционного материала оптимального состава на основе фторопласта, наполненного 60 масс. % модифицированным WC (ФТ-60 WC). Для расчета физических констант ослабления фотонного излучения были использованы наиболее простые аналитические методы инженерных оценок ослабления излучения. Введенные в рамках этих методов характеристики материалов достаточно полно описывают их защитные свойства и широко используются в теоретических методиках различного уровня точности.

Физические константы ослабления фотонного излучения разработанного полимерного композиционного материала приведены в сравнении с обычным бетоном на основе портландцемента плотностью $2,3 \text{ г/см}^3$. Атомарный состав бетона представлен в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Атомарный химический состав бетона для расчета физических констант ослабления фотонного излучения

Элементный атомарный состав, масс. %									
Н	С	О	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe
1,00	0,10	52,34	1,50	1,90	3,25	33,10	1,20	4,30	1,30

Системные физические данные по радиационно-защитным характеристикам разработанного полимерного композита (ФТ-60 WC) оформлены в виде таблиц международного стандарта, по которым выполняются расчеты при выполнении инженерных задач радиационной защиты.

Обозначения, используемые в каталоге:

- $(\mu/\rho)_{BD}$ - полный массовый коэффициент ослабления для некогерентного рассеяния на связанных электронах.
- $(\mu/\rho)_{KN}$ - полный массовый коэффициент ослабления для некогерентного рассеяния на свободных электронах.
- $(\mu/\rho)_k$ - полный массовый коэффициент ослабления для образования пар.
- $(\mu/\rho)_\tau$ - полный массовый коэффициент ослабления образования для фотоэффекта.
- $(\mu/\rho)_t$ - полный массовый коэффициент ослабления узкого пучка.
- $(\mu/\rho)_{t-coh}$ - полный массовый коэффициент ослабления без учета когерентного рассеяния.
- $(\mu/\rho)_a$ - полный массовый коэффициент ослабления для поглощения -квантов.
- $(\mu/\rho)_{en}$ - полный массовый коэффициент ослабления для поглощения энергии - квантов.

5.6.1. Разработанный полимерный композит ФТ-60 WC

Таблица 5.9 – Фотонные сечения

Энергия фотона, МэВ	$(\mu/\rho)_{BD}$	$(\mu/\rho)_{KN}$	$(\mu/\rho)_k$	$(\mu/\rho)_\tau$	$(\mu/\rho)_t$	$(\mu/\rho)_{t-coh}$	$(\mu/\rho)_a$	$(\mu/\rho)_{en}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,01	0,160	0,081	0	54,572	56,25	54,653	57,273	51,15
0,015	0,157	0,096	0	77,291	78,17	77,384	79,072	65,11
0,02	0,151	0,106	0	36,121	36,89	36,228	37,417	35,12
0,03	0,139	0,117	0	12,155	12,69	12,271	12,978	11,27
0,04	0,136	0,122	0	5,547	6,05	5,662	6,123	5,01

1	2	3	4	5	6	7	8	9
0,05	0,132	0,123	0	2,995	3,74	3,118	3,444	3,11
0,06	0,126	0,124	0	1,806	2,02	1,929	2,173	1,46
0,08	0,116	0,122	0	4,196	4,96	4,318	4,471	1,57
1	0,055	0,055	0	0,0072	0,063	0,063	0,064	0,061
1,5	0,047	0,045	0,0009	0,0033	0,052	0,049	0,05004	0,048
2	0,035	0,038	0,00282	0,0020	0,045	0,043	0,04377	0,042
3	0,029	0,030	0,00652	0,0011	0,413	0,038	0,03812	0,035
4	0,024	0,025	0,00964	0,00069	0,039	0,036	0,03581	0,032
5	0,021	0,022	0,01228	0,00051	0,038	0,035	0,03481	0,031
6	0,019	0,019	0,01455	0,00042	0,037	0,034	0,03447	0,029
8	0,014	0,016	0,01837	0,00028	0,036	0,035	0,03471	0,029
10	0,012	0,013	0,02151	0,00021	0,035	0,035	0,03552	0,027

Таблица 5.10 – Перевод дсп в см и г/см²

Энергия фотона, МэВ	дсп в см				дсп в г/см ²			
	1	2	4	8	1	2	4	8
1	4,887	9,773	14,660	19,547	15,588	31,177	46,765	62,354
0,5	2,738	5,476	8,213	10,951	8,734	17,467	26,201	34,934
0,15	0,331	0,661	0,992	1,322	1,055	2,109	3,164	4,218
0,1	0,122	0,244	0,367	0,489	0,390	0,780	1,170	1,559
0,05	0,091	0,182	0,273	0,364	0,290	0,581	0,871	1,161

Таблица 5.11 – Числовые и энергетические альбедо

	Энергия, МэВ				
	1	0,5	0,15	0,1	0,05
Числовые альбедо	0,025	0,033	0,089	0,145	0,003
Энергетические альбедо	0,006	0,0012	0,036	0,115	0,003

Плоский мононаправленный источник, нормально падающий на плоскую защиту

Таблица 5.12 – Числовые и энергетические факторы накопления

Энергия фотона, МэВ	Числовые факторы				Энергетические факторы			
	Толщина, дсп				Толщина, дсп			
	1	2	4	8	1	2	4	8
1	1,326	1,647	2,369	3,346	1,304	1,526	2,252	3,126
0,5	1,215	1,368	1,695	1,962	1,202	1,396	1,720	2,152
0,15	1,163	1,189	1,298	1,412	1,156	1,254	1,306	1,456
0,1	1,123	1,157	1,196	1,273	1,146	1,163	1,216	1,278
0,05	1,004	1,011	1,013	1,021	1,015	1,021	1,025	1,038

Таблица 5.13 – Числовые и энергетические коэффициенты пропускания

Энергия фотона, МэВ	Числовые коэффициенты				Энергетические коэффициенты			
	Толщина, дсп				Толщина, дсп			
	1	2	4	8	1	2	4	8
1	0,512	0,218	0,036	0,001	0,499	0,214	0,034	0,001
0,5	0,456	0,203	0,029	0,001	0,463	0,208	0,028	0,001
0,15	0,425	0,179	0,021	0,001	0,432	0,176	0,019	0,001
0,1	0,413	0,152	0,017	0,009	0,426	0,163	0,018	0,008
0,05	0,360	0,129	0,015	0,006	0,390	0,132	0,016	0,005

Изотопный точечный источник в бесконечной среде

Таблица 5.14 – Энергетические факторы накопления и коэффициенты пропускания

Энергия фотона, МэВ	Факторы накопления				Коэффициенты пропускания			
	Толщина, дсп				Толщина, дсп			
	1	2	4	8	1	2	4	8
1	1,324	1,715	2,406	3,514	0,514	0,285	0,045	0,001
0,5	1,226	1,403	1,728	2,126	0,485	0,225	0,039	0,001
0,15	1,203	1,259	1,517	1,653	0,519	0,186	0,033	0,001
0,1	1,196	1,182	1,156	1,118	0,453	0,176	0,022	0,008
0,05	1,014	1,023	1,038	1,063	0,401	0,136	0,019	0,007

5.6.2. Бетон

Таблица 5.15 – Фотонные сечения

Энергия фотона, МэВ	$(\mu/\rho)_{BD}$	$(\mu/\rho)_{KN}$	$(\mu/\rho)_k$	$(\mu/\rho)_\tau$	$(\mu/\rho)_t$	$(\mu/\rho)_t$ -coh	$(\mu/\rho)_a$	$(\mu/\rho)_{en}$
0,01	0,146	0,121	0	22,722	23,17 2	22,84 4	23,282	22,452
0,015	0,144	0,139	0	6,856	7,013	6,995	7,252	6,234
0,02	0,143	0,149	0	2,879	3,189	3,028	3,198	2,856
0,03	0,142	0,157	0	0,829	1,016	0,987	1,078	0,824
0,04	0,133	0,159	0	0,338	0,517	0,498	0,555	0,426
0,05	0,135	0,159	0	0,168	0,346	0,327	0,365	0,299
0,06	0,132	0,157	0	0,094	0,289	0,251	0,279	0,227
0,08	0,130	0,151	0	0,038	0,190	0,183	0,206	0,163
1	0,065	0,064	0	0,000028	0,069	0,064	0,064	0,054
1,5	0,053	0,052	0,000151	0,000013	0,053	0,052	0,052	0,046
2	0,048	0,044	0,000595	0,000008	0,045	0,045	0,045	0,039
3	0,039	0,035	0,00169	0,000004	0,037	0,037	0,037	0,029
4	0,033	0,029	0,00273	0,000003	0,032	0,031	0,032	0,025
5	0,025	0,025	0,00366	0,000002	0,029	0,028	0,029	0,021
6	0,023	0,022	0,00449	0,000002	0,027	0,026	0,027	0,019
8	0,019	0,018	0,00590	0,000001	0,024	0,024	0,024	0,018
10	0,015	0,016	0,00705	0,000001	0,023	0,023	0,023	0,015

Таблица 5.16 – Перевод дсп в см и г/см²

Энергия фотона, МэВ	дсп в см				дсп в г/см ²			
	1	2	4	8	1	2	4	8
1	6,781	13,562	20,342	27,123	15,596	31,192	46,787	62,383
0,5	4,938	9,876	14,814	19,752	11,357	22,714	34,072	45,429
0,15	3,043	6,085	9,128	12,170	6,998	13,996	20,994	27,992
0,1	2,482	4,963	7,445	9,927	5,708	11,416	17,123	22,831
0,05	1,190	2,380	3,571	4,761	2,737	5,475	8,212	10,950

Таблица 5.17 – Числовые и энергетические альбедо

	Энергия, МэВ				
	1	0,5	0,15	0,1	0,05
Числовые альбедо	0,102	0,110	0,084	0,149	0,003
Энергетические альбедо	0,013	0,012	0,051	0,123	0,003

Плоский мононаправленный источник, нормально падающий на плоскую защиту

Таблица 5.18 – Числовые и энергетические факторы накопления

Энергия фотона, МэВ	Числовые факторы				Энергетические факторы			
	Толщина, дсп				Толщина, дсп			
	1	2	4	8	1	2	4	8
1	1,389	1,689	2,379	3,536	1,352	1,856	2,425	3,547
0,5	1,269	1,396	1,702	2,089	1,223	1,415	1,845	2,369
0,15	1,163	1,216	1,302	1,512	1,142	1,326	1,458	1,856
0,1	1,121	1,192	1,201	1,283	1,166	1,196	1,236	1,299
0,05	1,006	1,016	1,018	1,020	1,025	1,033	1,042	1,049

Таблица 5.19 – Числовые и энергетические коэффициенты пропускания

Энергия фотона, МэВ	Числовые коэффициенты				Энергетические коэффициенты			
	Толщина, дсп				Толщина, дсп			
	1	2	4	8	1	2	4	8
1	0,552	0,311	0,052	0,001	0,541	0,306	0,042	0,001
0,5	0,474	0,224	0,033	0,001	0,452	0,212	0,031	0,001
0,15	0,451	0,183	0,029	0,001	0,446	0,179	0,024	0,001
0,1	0,426	0,162	0,022	0,008	0,412	0,152	0,020	0,008
0,05	0,384	0,136	0,021	0,007	0,379	0,129	0,019	0,006

Изотопный точечный источник в бесконечной среде

Таблица 5.20 – Энергетические факторы накопления и коэффициенты пропускания

Энергия фотона, МэВ	Факторы накопления				Коэффициенты пропускания			
	Толщина, дсп				Толщина, дсп			
	1	2	4	8	1	2	4	8
1	1,335	1,720	2,506	3,741	0,523	0,296	0,046	0,001
0,5	1,239	1,425	1,769	2,237	0,511	0,235	0,044	0,001
0,15	1,217	1,269	1,536	1,689	0,501	0,196	0,036	0,001
0,1	1,205	1,193	1,201	1,184	0,468	0,182	0,026	0,008
0,05	1,016	1,023	1,039	1,074	0,421	0,145	0,022	0,007

Выводы по главе 5

1. Установлены высокие показатели радиационно-защитных свойств разработанных композиционных материалов по отношению к рентгеновскому и гамма-излучению за счет выбора вольфрамсодержащих наполнителей с высоким процентным содержанием от 30 до 60 масс. %. Если для снижения гамма-излучения с энергией 1,252 МэВ на 50 % требуется экран из чистого фторопласта толщиной $6,301 \pm 0,654$ см, то подобный показатель будет достигнут экраном из композиционного материала с WO_3 (60 масс. %) толщиной всего $4,077 \pm 0,509$ см,

что более чем в 1,5 раза меньше, а для композиционного материала с WC (60 масс. %) потребуется толщина всего $3,151 \pm 0,329$, что в более чем в 2 раза меньше, чем у ненаполненного полимера.

2. Облучение гамма-квантами с энергией 1,25 МэВ всех исследуемых композитов до дозы 2 МГр привело к возрастанию значения теплопроводности, однако увеличение значений теплопроводности гораздо ниже, чем у фторопласта (на ~2-3, ~ 4-5, ~6-7 % при дозах 0,05, 1 и 2 МГр соответственно). Характер изменения значения теплопроводности от температуры в диапазоне 20-50 °С для облученных гамма-источником и необлученных композитов одинаков. Теплостойкость композитов, как в случае и с чистым фторопластом, облученных гамма-квантами и необлученных значительно возрастает с ростом температуры. Гамма-облучение дозами 0,05, 1 и 2 МГр привело к снижению теплостойкости композитов на ~1-2, ~ 3-4 и ~4-5 % при дозах соответственно.

3. При поглощенной дозе гамма-излучения до 3 кГр прочность на изгиб чистого фторопласта практически не изменялась, а уменьшение прочности на 50 % наблюдается при поглощенной дозе около 10 ± 1 кГр. Для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 прочность на изгиб практически не изменяется вплоть до дозы 40 кГр (небольшие изменения, скорее связаны с погрешностью измерений), а уменьшение прочности на 50 % наблюдается при поглощенной дозе около 100 ± 8 кГр, что на порядок превышает радиационную стойкость по сравнению с чистым фторопластом. Для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC, прочность на изгиб не претерпевает изменений до поглощенной дозы 60 кГр, а уменьшение прочности на 50 % зафиксировано при дозе около 120 ± 10 кГр, что также более чем на порядок превышает радиационную стойкость по сравнению с чистым фторопластом.

4. Установлена возможность радиационно-термической модификации полимерных композитов в γ -пучке (^{60}Co), что позволило значительно повысить их радиационную стойкость за счет радиационной закалки фторопласта и радиационной сшивки фторопласта с кремнийорганическим покрытием на поверхности вольфрамсодержащих наполнителей по радикальному механизму

через образующие парамагнитные пероксидные макрорадикалы в полимере и кремниевыми радикалами в кремнийорганическом покрытии.

5. Радиационно-термическая модификация образцов привела к повышению прочности при изгибе фторопласта на 45 %, композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 , на 15 % и композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC , на 20 %. При этом радиационная стойкость всех исследуемых образцов возросла многократно. Так, значения радиационной стойкости составили: $1 \pm 0,1$ МГр, $4,5 \pm 0,2$ МГр, $5,5 \pm 0,2$ МГр для фторопласта, композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 , и композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC , соответственно.

6. Системные физические параметры по радиационно-защитным характеристикам разработанного полимерного композита оптимального состава, содержащего 60 масс. % модифицированного карбида вольфрама, оформлены в виде таблиц международного стандарта, по которым обеспечиваются расчеты при выполнении инженерных задач радиационной защиты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования. Разработан способ модифицирования оксида и карбида вольфрама с использованием кремнийорганического полиметилсилоксанового олигомера (смола К-9 марки «А») путем растворения в толуоле и ультразвуковой обработки при частоте 40 кГц ($N=1$ кВт). После модифицирования значительно меняется гидрофобно-гидрофильный баланс поверхности частиц порошков: краевой угол смачивания WO_3 возрастает с $24,2 \pm 0,4^\circ$ до $127,9 \pm 6,2^\circ$, а WC – с $26,5 \pm 2,8^\circ$ до $124,1 \pm 4,2^\circ$.

Разработаны составы композитов с модифицированным оксидом и карбидом вольфрама. Содержание модифицированных наполнителей составляло от 10 до 60 масс. %.

Установлены оптимальные параметры создания защитного покрытия на основе карбида вольфрама с никелем на поверхности композитов методом детонационного газотермического напыления: скорость прохода пушки 2000 мм/мин, расход порошка 1400 г/ч, расход азота для транспортировки порошка $0,9 \text{ м}^3/\text{ч}$, частота детонации 20 Гц. Создание на поверхности радиационно-защитных полимерных композиционных материалов защитного покрытия многократно увеличивает его микротвердость (твердость по Виккерсу при нагрузке 300 г составляет $726,38 \pm 45,11 \text{ HV}$ и $752,12 \pm 36,12 \text{ HV}$ для композита с WO_3 и WC соответственно).

Установлен способ повышения теплопроводности композитов путем введения коллоидного графита в количестве от 3 до 10 масс. %. При введении коллоидного графита в количестве 10 масс. % теплопроводность композиционных материалов повышается в 1,5-1,8 раза.

Наполнение фторопластового полимера вольфрамсодержащими модифицированными соединениями (60 масс. % WO_3 или 60 масс. % WC) снижает расчетный эффективный пробег электронов ($E=10 \text{ МэВ}$) в полимерных композитах на 48-54 %.

Разработанные полимерные композиты обладают значительно более высокими радиационно-защитными характеристиками по отношению к

тормозному рентгеновскому и гамма-излучению (экспериментально при $E=1,252$ МэВ) по сравнению с известными аналогами, применяемыми в ЛУЭ с энергией до 10 МэВ. Толщина радиационной защиты для ЛУЭ ($E=10$ МэВ) при кратности ослабления 10^7 для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC, составляет 153 см, а для применяемых материалов на основе бетона 276 см (СанПиН 2.6.1.2573-10).

Облучение полимерных композитов гамма-излучением с $E=1,252$ МэВ (^{60}Co) способствует возрастанию теплопроводности композитов, что приводит к протеканию дополнительного процесса кристаллизации полимерной матрицы при радиационном воздействии.

Установлена возможность радиационно-термической модификации полимерных композитов в γ -пучке (^{60}Co), что позволило значительно повысить их радиационную стойкость за счет радиационной закалки фторопласта и радиационной сшивки фторопласта с кремнийорганическим покрытием на поверхности вольфрамсодержащих наполнителей по радикальному механизму через образующие парамагнитные пероксидные макрорадикалы в полимере и кремниевыми радикалами в кремнийорганическом покрытии.

Радиационно-термическая модификация образцов привела к повышению прочности при изгибе полимерного композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 , на 15 % и полимерного композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC, на 20 %. При этом радиационная стойкость всех исследуемых образцов возросла многократно. Так, значения радиационной стойкости составили: $4,5 \pm 0,2$ МГр и $5,5 \pm 0,2$ МГр для полимерного композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WO_3 , и полимерного композита, содержащего 60 масс. % модифицированного WC, соответственно.

Выполненный расчет радиационной защиты от тормозного рентгеновского излучения для ЛУЭ ($E=10$ МэВ) показал технико-экономическую и массо-габаритную эффективность разработанного полимерного композита оптимального состава, содержащего 60 масс. % модифицированного карбида вольфрама, по сравнению с традиционным применяемым бетоном.

Представлены теоретические результаты расчетов взаимодействия ускоренных электронов, тормозного рентгеновского и гамма-излучения с исследуемыми полимерными композитами.

Радиационно-защитные характеристики для оптимального состава композита с 60 масс. % модифицированного WC оформлены в виде таблиц международного стандарта, которые обеспечивают расчеты при выполнении инженерных задач радиационной защиты.

Полученные результаты могут быть **рекомендованы** для использования: в производстве – при проектировании радиационной защиты ЛУЭ с энергией 10 МэВ; в учебном процессе – при подготовке аспирантов, обучающихся по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении расширения областей применения полученных радиационно-защитных полимерных композиционных материалов в атомной и космической отрасли.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Superconducting linac for the Rare Isotope Science Project / H. Kim [et al.] // Journal of the Korean Physical Society. – 2015. – Vol. 66. – No. 3. – P. 413–418.
2. Assessment of the basic parameters of the CERN Superconducting Proton Linac / O. Brunner [et al.] // Physical Review Special Topics - Accelerators and Beams. – 2009. – Vol. 12. – No. 7, 070402.
3. Hearing preservation after LINAC radiosurgery and LINAC radiotherapy for vestibular schwannoma / B. Fong [et al.] // Journal of Clinical Neuroscience. – 2012. – Vol. 19. – No. 8. – P. 1065–1070.
4. Adjuvant therapy after resection of brain metastases / J. Broemme [et al.] // Strahlentherapie und Onkologie. – 2013. – Vol. 189. – No. 9. – P. 765–770.
5. Wangler T. RF Linear Accelerators / T. Wangler – Weinheim: Wiley-VCH, 2008. – 450 p. – ISBN 978-3-527-40680-7.
6. Monte Carlo study of photoneutron production in the Varian Clinac 2100C linac / A. Ma [et al.] // J Radioanal Nucl Chem. – 2008. – Vol. 276. – No. 1. – P. 119–123.
7. Савельев, И. В. Курс общей физики: Учеб. Пособие. В 3 т. Т.2. Электричество и магнетизм. Волны. Оптика. / И. В. Савельев. – М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. 496 с.
8. Поносов, С.В. Вакуумная и плазменная электроника: курс лекций / С.В. Поносов. – Тольятти: [б. и.], 2006. – 110 с.
9. Жеребцов, И. П. Основы электроники / И. П. Жеребцов. - 5-е изд., перераб. и доп. - Ленинград : Энергоатомиздат : Ленингр. отд-ние, 1989. – 352 с. – ISBN 5-283-04448-3.
10. Uesaka, M. Electron Linear Accelerators / M. Uesaka, E. Tanabe // Comprehensive Biomedical Physics. Elsevier. – 2014. – P. 1–16.
11. Комар, Е.Г. Ускорители заряженных частиц / Е.Г. Комар. – Москва : Атомиздат, 1964. - 388 с.
12. Чепель Л.В. Применение ускорителей электронов в радиационной химии / Л.В. Чепель. – Москва : Атомиздат, 1975. - 151 с.

13. Electron accelerators design and construction at Lomonosov Moscow State University/ V.Shvedunov [et al.]// Radiation Physics and Chemistry. – 2019. – Vol. 159. – P. 95–100.
14. Научные основы применения радиационных технологий в сельском хозяйстве / Н. И. Санжарова, С.А. Гераськин, Н.Н. Исамов [и др.] ; Всероссийский науч.-исследовательский ин-т сельскохозяйственной радиологии и агроэкологии. - Обнинск : ВНИИСХРАЭ, 2013. – 133 с. – ISBN 978-5-903386-31-4.
15. Абрамов, А.И. История ядерной физики: Учебное пособие. Изд.2-е./ А.И. Абрамов – М.: Ком Книга, 2006. – 232 с. – ISBN 5-484-00270-2.
16. Черняев, А.П. Радиационные технологии. Наука. Народное хозяйство. Медицина/ А.П Черняев. Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. - Москва : Изд-во Московского ун-та, 2019. – 231 с. – ISBN 978-5-19-011409-6.
17. Черняев, А.П. Ускорители в современном мире./ А.П. Черняев. Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова. - Москва : Изд-во Московского ун-та, 2013. – 368 с. – ISBN 978-5-211-05754-8.
18. Yoshida, M. Electron accelerator and beam irradiation system / M.Yoshida, K.Yabuta // Advances in Accelerators and Medical Physics. Elsevier, 2023. – P. 3–22.
19. Линейный ускоритель электронов [текст] : пат. 2392782 Рос. Федерация : МПК H05H 9/04. / Н.В. Андреев, В.М. Белугин, В.М.Пироженко, Н.Е.Розанов; заявители и патентообладатели: Н.В. Андреев, В.М. Белугин, В.М.Пироженко, Н.Е.Розанов; заявка № 2008138418/06, завял.: 29.09.2008; опубл.: 20.06.2010, Бюл. № 17.
20. Femto-second electron pulses from a linear accelerator/ H. Wiedemann [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 1997. – Vol. 248. – P. 374–379.
21. Yurov, D. Continuous-wave electron linacs for science and industry/ D.Yurov, V.I. Shvedunov, A.S. Alimov // Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 3: Fizika, Astronomiya. – 2023. No.1-2023. – P. 2310501–1–2310501–5.
22. Ускоритель электронов [текст] : пат. 128057 Рос. Федерация: МПК H05H 15/00. / А.П.Никитин, А.В.Коннов, Т.В.Милорадова, Е.К.Солдатова;

заявители и патентообладатели: Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-производственное предприятие "Торий"; заявка № 2012112507/07; заявл.: 02.04.2012; опубл.: 10.05.2013, Бюл. № 13.

23. Cleland, M. Industrial applications of electron accelerators/ Cleland M.R. // CAS - CERN Accelerator School: Small Accelerators, Proceedings. – 2006. – P. 383–416.

24. ILU-14 industrial electron linear accelerator with a modular structure/ A. Bryazgin [et al.] // Instruments and Experimental Techniques. – 2011. – Vol. 54. – No.3. – P. 295–311.

25. Accelerator Physics and Engineering/ F.Cole [et al.] // Encyclopedia of Physical Science and Technology. Elsevier. – 2003. – P. 27–53.

26. Кузнецов, С.И. Ускорители заряженных частиц. Курс физики с примерами решения задач: учеб. пособие./ С.И. Кузнецов, Г.Н. Дудкин, В.Н. Забаев; Томск: изд-во Томского политех. ун-та, 2011. – 45 с.

27. Линейный ускоритель электронов [текст] : пат. 2529372 Рос. Федерация : МПК H05H 9/00. / Андреев Н.В., Белугин В.М., Васильев А.Е., Куликова Н.В., Розанов Н.Е.; заявители и патентообладатели: Андреев Н.В., Белугин В.М., Васильев А.Е., Куликова Н.В., Розанов Н.Е.; заявка № 2012141082/07; заявл.: 26.09.2012; опубл.: 10.04.2014, Бюл. № 27.

28. Optimization of a 9 MeV electron accelerator Bremsstrahlung flux for photofission-based assay techniques using PHITS and MCNP6 Monte Carlo codes/ I. Meleshnikovskii [et al.] // Nucl Instrum Methods Phys Res B. – 2020. – Vol. 483. – P. 5–14.

29. Imaging of produced light in water during high energy electron beam irradiations from a medical linear accelerator/ S. Yamamoto [et al.] // Radiat Meas. – 2018. – Vol. 116. – P. 1–9.

30. Masoumi, M. Design and optimization of thermal neutron activation device based on 5 MeV electron linear accelerator/ M. Masoumi, S. Masoudi, F. Rahmani // Nuclear Engineering and Technology. – 2023. – Vol. 55. – No.11. – P. 4246–4251.

31. Evaluation by thickness of a linear accelerator target at 6-20 MeV electron beam in MCNP6/ D. Han [et al.]// Nuclear Engineering and Technology, 2023. – Vol. 55. – No.6. – P. 1994–1998.
32. Enabling ultra-high dose rate electron beams at a clinical linear accelerator for isocentric treatments/ R. Dal Bello [et al.] // Radiotherapy and Oncology. – 2023. – Vol. 187,109822.
33. Jang, J. Electron linear accelerator for medical radionuclide production/ J. Jang // Advances in Accelerators and Medical Physics. Elsevier. – 2023.– P. 281–297.
34. Modification of the 4 MeV electron beam from a linear accelerator for irradiation of small superficial skin tumors/ A. Valve [et al.] // Phys Imaging Radiat Oncol. – 2019. – Vol. 10. – P. 25–28.
35. Fedorchenko, D.V. Photoneutronic aspects of the molybdenum-99 production by means of electron linear accelerators / D.V. Fedorchenko, A. Tsechanski // Nucl Instrum Methods Phys Res B. – 2019. – Vol. 438. – P. 6–13.
36. Алексеенко, П.И. Сильноточный импульсно-периодический ускоритель электронов прямого действия как средство стерилизации медицинских изделий однократного применения / П.И.Алексеенко, В. В. Ростов, П. В. Выходцев, А. В. Штейнле, В.И. Мазин, Е. П.Красножёнов, Л. С.Муштоватова, Т.В. Солодкова, П. С. Постников, К.В. Кутонова, Л.А. Штейнле, А.А. Шатохин // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 2. – С. 48–54.
37. Comparative analysis of the effectiveness of modern methods of sterilization of instruments and the place of gas-dynamic treatment with carbon dioxide / S.D. Arutyunov [et al.] // Rossiiskaya stomatologiya. – 2022. – Vol. 15. – No.1. – P. 12 – 19.
38. Studies on the comparative effectiveness of X-rays, gamma rays and electron beams to inactivate microorganisms at different dose rates in industrial sterilization of medical devices / B. McEvoy [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2023. – Vol. 208, 110915.
39. A high-power electron linear accelerator for food irradiation applications/ R.B. Miller [et al.] // Nucl Instrum Methods Phys Res B. – 2003. – Vol. 211. – No. 4. – P. 562–570.

40. Рогов, И.А. Эффективность метода обработки быстрыми электронами для снижения порчи растительного сырья при хранении и транспортировке / И.А. Рогов, У.Ч. Чоманов, Т.Н. Данильчук// Health, Food & Biotechnology.– 2020. – Т. 2. – № 1. – С. 84–97.
41. Мусина, О. Н. Радиационная обработка ионизирующим излучением продовольственного сырья и пищевых продуктов / О. Н. Мусина, К. Л. Коновалов // Пищевая промышленность. – 2016. – № 8. – С. 46-49.
42. Irradiation methods and dose uniformity in radiation cross-linking of cable and wire insulation/ R. Bäuerlein // Radiation Physics and Chemistry. – 1981. – Vol. 18. – No.5-6. – P. 837–846.
43. Radiation Cross-Linking and Its Application/ C. Zhang [et al.] // Radiation Technology for Advanced Materials. Elsevier. –2019. – P. 75–113.
44. Bleed-out suppression of silicone rubber by electron beam crosslinking/ Y. Ueki [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2022. – Vol. 193, 110002.
45. Electron linear accelerator system for natural rubber vulcanization/ S. Rimjaem [et al.] // Nucl Instrum Methods Phys Res B. – 2017. – Vol. 406. – P. 233–238.
46. Radiation induced graft polymerization of fluorinated monomers onto flax fabrics for the control of hydrophobic and oleophobic properties/ J. Taibi [et al.] // Polymer (Guildf). – 2023. – Vol. 281, 126132.
47. Reusable fibrous adsorbent prepared via Co-radiation induced graft polymerization for iodine adsorption/ F. Ye [et al.] // Ecotoxicol Environ Saf. – 2020. – Vol. 203, 111021.
48. Corrosion-resistant SiO₂-graphene oxide/epoxy coating reinforced by effective electron beam curing/ T. Zhang [et al.] // Prog Org Coat. – 2023. – Vol. 184, 107855.
49. Organic/inorganic nanocomposite coating of bisphenol A diglycidyl ether diacrylate containing silica nanoparticles via electron beam curing process/ V. Kumar [et al.] // Prog Org Coat. – 2013. – Vol. 76. – No. 7–8. – P. 1119–1126.

50. The radiation destruction of crystalline polymers—I. The effect of radiation crosslinking on crystallinities of polyesters/ Z. Yiqun [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 1994. – Vol. 43. – No. 5. – P. 459–462.
51. Ершов, Б.Г. Радиационно-химическая деструкция целлюлозы и других полисахаридов/ Б.Г. Ершов // *Успехи химии*. – 1998. – Т. 67. – № 4. – С. 353–370.
52. Modeling of the destruction process of butyl rubber/ S.G. Tikhomirov [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2019. – Vol. 158. – P. 205–208.
53. Effects of electron-beam irradiation on some structural properties of granulated polymer blends/ M. Żenkiewicz [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*, 2008. – Vol. 77. – № 2. – P. 146–153.
54. Радиационная деструкция поли-L-лактида под воздействием гамма-излучения и потока ускоренных электронов / Л. П. Круль и др. // *Химия высоких энергий*. – 2020. – Т. 54. – № 2. С. 149154.
55. Хамад, А. М. С. Радиационные методы очистки воды / А. М. С. Хамад // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Физика. Математика*. – 2021. – № 3. – С. 2431.
56. Лютова, Ж.Б. Оценка возможности очистки сточных вод от фармацевтических препаратов радиационным методом/ Ж.Б. Лютова, Н.А. Орехова, А.А. Ямщикова, И.В. Юдин // *Известия СПбГТИ (ТУ)*. – 2021. – №58. – С. 2732.
57. Пикаев, А.К. Современное состояние радиационной технологии/ А.К. Пикаев // *Успехи химии*. – 1995. – Т. 64. – № 6. – С. 609–631.
58. Polarization effect of Schottky-barrier CdTe semiconductor detectors after electron irradiation/ K. Sedláčková [et al.] // *Nucl Instrum Methods Phys Res A*. –2022. – Vol. 1027. – P. 166282.
59. Introduction rates of radiation defects in electron irradiated semiconductor crystals of n-Si and n-GaP / H. N. Yeritsyan, A. A. Sahakyan, N. E. Grigoryan [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. –2020. – Vol. 176, 109056.
60. Алимов, А.С. Практическое применение электронных ускорителей/ А.С. Алимов // *Препринт НИИЯФ МГУ*. – 2011. – Т. 13. – С. 1–40.

61. Radioisotope replacement with compact electron linear accelerators/ S.V. Kutsaev [et al.] // Nucl Instrum Methods Phys Res B. – 2023. – Vol. 540. – P. 12–18.
62. Ir-192 radioisotope replacement with a hand-portable 1 MeV Ku-band electron linear accelerator/ S.V. Kutsaev [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2022. – Vol. 179, 110029.
63. Design and testing of a W-MoO₃ target system for electron linac production of ⁹⁹Mo/^{99m}Tc/J. Jang// Nucl Instrum Methods Phys Res A. – 2021. – Vol. 987. – P. 164815.
64. Opanasenko, A.N. The maximum electron energy achievable in conventional resonant linear accelerators/ A.N. Opanasenko // Plasma Physics Reports. – 2000. – Vol. 26. – No.4. – P. 356–359.
65. Источник тормозного излучения [текст] : пат. 2789165 Рос. Федерация : МПК H05H 7/22. / В.Б.Сорокин; заявители и патентообладатели: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Национальный исследовательский Томский политехнический университет” (ФГАОУ ВО НИ ТПУ); заявл.: № 2022110707; заявл.: 19.04.2022; опубл.: 30.01.2023. Бюл. № 4.
66. Ишханов, Б.С. Семинары по физике частиц и атомного ядра [Текст] : [учебное пособие]./ Ишханов Б.С., Степанов М.Е., Третьякова Т.Ю.; Московский гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, Физ. фак., Науч.-исследовательский ин-т ядерной физики им. Д. В. Скобельцына. - Москва : КДУ, 2016. – 291 с. – ISBN 978-5-91304-678-9.
67. СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ – 99 / 2009): утв. гл. гос. санитарным врачом Российской Федерации от 07.07.2009, № 47. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. – 84 с. [Электронный ресурс].
68. Федеральный закон от 09.01.96 г. N 3-ФЗ «О радиационной безопасности населения». [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://base.garant.ru/10108778> (Дата обращения: 20.04.2024), свободный доступ.

69. Федеральный закон от 30.03.99 г. №52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения». [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://base.garant.ru/12115118> (Дата обращения: 20.04.2024), свободный доступ.

70. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ – 99/2010): утв.гл. гос. санитарным врачом Российской Федерации от 26.04.2010, № 40 [Электронный ресурс]. – Режим доступа <https://base.garant.ru/12177986/53f89421bbdaf741eb2d1ecc4ddb4c33/> (Дата обращения: 20.04.2024), свободный доступ.

71. МКРЗ (ICRP). (2012). Нормы радиационной безопасности (НРБ). Вена: Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ). [Электронный ресурс]. – Режим доступа https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1578_R_web.pdf (Дата обращения: 20.04.2024), свободный доступ.

72. СанПин 2.6.1.2573 – 2010. Гигиенические требования к размещению и эксплуатации ускорителей электронов с энергией до 100 МэВ: утв. гл. гос. санитарным врачом Российской Федерации от 18.01.2010 – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. – 39 с. [Электронный ресурс].

73. Промышленная экология: учебное пособие для студентов высших учебных заведений / В.В. Гутнев, В.В. Денисов, И.А. Денисова [и др.]; под ред. В. В. Денисова. - Москва ; Ростов-на-Дону : MapT. – 2007. – 719 с. – ISBN 978-5-241-00781-0.

74. Передвижной экран радиационной защиты [текст] : пат. 2756817 Рос. Федерация: МПК G21F 7/02, A61B 6/10. / П.Лемер; заявители и патентообладатели: Lemer protection anti -x par abbreviation societe lemer rax (FR); заявка № 2019121927; заявл.: 13.12.2017; опублик.: 06.10.2021. Бюл. № 28.

75. Экран для защиты от радиационного излучения [текст] : пат. 156351 Рос. Федерация: МПК G21F 3/04. / Т.А. Артамонова, Г.А. Савченкова, В.П. Савченков; заявители и патентообладатели: Общество с ограниченной

ответственностью “Завод герметизирующих материалов”; заявка № 2015115999/07; заявл.: 27.04.2015; опубл.: 10.11.2015, Бюл. № 31.

76. Сидельников, Р.В. Выбор матрицы для радиационно-защитных композиционных материалов / Р.В. Сидельников, Д.С. Романюк, В.В. Кашибадзе // Образование. Наука. Производство. XIV Международный молодежный форум. Белгород, 2022: сб. тр. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2022. – С. 218-221.

77. Сверхтяжелый бетон для защиты от радиации / Ю. М. Баженов, А. П. Прошин, А. И. Еремкин [и др.] // Строительные материалы. – 2005. – № 8. – С. 6-9.

78. Композиция радиационно-защитного бетона [текст] : пат. 2529031 Рос. Федерация : МПК G21F 1/04, C04B 28/02. / А.П. Пустовгар, В.И. Теличенко, О.О. Егорычев, М.Е. Лейбман, В.Н. Генералов, П.А. Лавданский, А.Д. Веденин; заявители и патентообладатели: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Московский государственный строительный университет” (МГСУ); заявка № 2012158048/04; заявл.: 28.12.2012; опубл.: 27.09.2014, Бюл. № 27.

79. Бетон для защиты от ионизирующего излучения [текст] : пат. 2234477 Рос. Федерация : C04B 28/36, G21F 1/04. / С. А.Болтышев, Е. В. Королев, А. П.Прошин, О. В. Королева; заявители и патентообладатели: Пензенская государственная архитектурно-строительная академия; заявка № 2002110088/03; заявл.: 16.04.2002; опубл.: 20.08.2004, Бюл. № 5.

80. Вяжущее для радиационно-защитных бетонов [текст] : пат.2248634 Рос. Федерация : МПК G21F 1/04, C04B 28/36. / Е.В. Королев, А.П. Прошин, С.А. Болтышев, О.В. Королева, Д.Г. Киселев; заявители и патентообладатели: Пензенская государственная архитектурно-строительная академия; заявка № 2003110493/03; заявл.: 11.04.2003; опубл.: 20.03.2005, Бюл. № 8.

81. Сухая смесь для приготовления неорганического радиационно-защитного композита [текст] : пат. 2172989 Рос. Федерация : МПК G21F 1/ 04. / В.И. Павленко, О.А. Маракин, В.А. Бондаренко, И.П. Шевцов, А.И. Ефимов; заявители и патентообладатели: В.И. Павленко, О.А. Маракин, В.А. Бондаренко; заявка № 97107701/06; заявл.: 12.05.1997; опубл.: 27.08.2001.

82. Композиция для изготовления особо прочного и тяжелого бетона для защиты от радиационного излучения [текст] : пат. 2379246 Рос. Федерация : МПК C04B 28/04, C04B 28/06, G21F 1/04. / Н.В. Свиридов, А.В. Сорокин; заявители и патентообладатели: Н.В. Свиридов, А.В. Сорокин; заявка № 2008141417/03; заявл.: 21.10.2008; опубл.: 20.01.2010, Бюл. № 2.

83. Способ приготовления неорганического материала для радиационной защиты [текст] : пат. 2269832 Рос. Федерация : МПК G21F 1/04. / В.И. Павленко, И.О. Постоваров, С.А. Пономарев, Р.Н. Ястребинский, А.А. Смоликов, С.В. Дегтярев; заявители и патентообладатели: В.И. Павленко, И.О. Постоваров, С.А. Пономарев, Р.Н. Ястребинский, А.А. Смоликов, С.В. Дегтярев; заявка № 2004111828/06; заявл.: 20.04.2004; опубл.: 10.10.2005, Бюл. № 4.

84. Фибробетон для защиты от радиации [текст] : пат. 2197025 Рос. Федерация : МПК G21F 1/04. / А.П. Прошин, А.А. Володин, Е.В. Королев; заявители и патентообладатели: Пензенская государственная архитектурно-строительная академия; заявка № 2000119320/06; заявл.: 19.07.2000; опубл.: 20.01.2003.

85. Композиция для защиты от ионизирующих излучений [текст] : пат. 2197024 Рос. Федерация : МПК G21F 1/04 / А.П. Прошин, А.А. Володин, Е.В. Королев; заявители и патентообладатели: Пензенская государственная архитектурно-строительная академия; заявка № 2000111782/06; заявл.: 2000.05.11; опубл.: 2003.01.20.

86. Специальный бетон для ограждающих конструкций защитных сооружений [текст] : пат. 2685384 Рос. Федерация : МПК C04B 28/04, C04B 14/06, C04B 14/14, G21F 1/00, C04B 111/20. / Р.С. Федюк, П.Г. Козлов, С.Р. Кудряшов, А.В. Мочалов; заявители и патентообладатели: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования “Дальневосточный федеральный университет” (ДВФУ); заявка № 2018113808; заявл.: 17.04.2018; опубл.: 17.04.2019, Бюл. № 11.

87. Aygün, B. Neutron and gamma radiation shielding properties of high-temperature-resistant heavy concretes including chromite and wolframite /B. Aygün // J Radiat Res Appl Sci. – 2019. – Vol. 12. – No.1. – P. 352–359.
88. Al-Ghamdi, H. Performance of newly developed concretes incorporating WO₃ and barite as radiation shielding material/ H. Al-Ghamdi [et al.]// Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – Vol. 19. – P. 4103–4114.
89. ErBaCuO/PbO ceramic composites: Synthesis, physical properties, and radiation shielding performance/ E. Hannachi, K. Mahmoud, Y. Slimani // Ceram Int. – 2022. – Vol. 48. – No.17. – P. 24355–24362.
90. Synthesis of lead oxide doped SmBa₂Cu₃O_y ceramic systems as efficient shields against γ radiations: Structure, radiation attenuating capacities, and optical features/ E. Hannachi, Y. Slimani, K. Mahmoud // Ceram Int. – 2022. – Vol. 48. – No. 21. – P. 31902–31908.
91. Avcıoğlu, C. Waste to shield: Tailoring cordierite/mullite/zircon composites for radiation protection through controlled sintering and Y₂O₃ addition/ C.Avcıoğlu, R.Artır // Nuclear Engineering and Technology. – 2024.
92. Avcıoğlu, C. Utilization of investment casting shell waste in the production of cordierite-mullite-zircon composites for radiation shielding: The influence of La₂O₃ additive/ C.Avcıoğlu, R.Artır // Ceram Int. – 2024. – Vol. 50. – No.3. – P. 4581–4588.
93. Structure and radiation-shielding characteristics of BTO/MnZnFeO ceramic composites/ E. Hannachi [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2023. – Vol. 174, 111132.
94. X-ray shielding behaviour of kaolin derived mullite-barites ceramic/ A. Ripin [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 144. – P. 63–68.
95. Microstructure investigation, Electrical properties, and γ -rays' protection capacity for ZnO doped clay ceramic/K. Mahmoud [et al.] // Applied Radiation and Isotopes. – 2024. – Vol. 206, 111195.
96. Материал для поглощения нейтронов [текст] : пат. 2327238 Рос. Федерация : МПК G21F 1/04. / А.И. Сырцев, С.В. Соколов, А.А. Соколов; заявители и патентообладатели: общество с ограниченной ответственностью

Научно-производственное объединение “Трио-С”; заявка № 2006103688/06; заявл.: 08.02.2006; опубл.: 27.08.2007, Бюл. № 17.

97. Zweben C. Materials: Composites/ C. Zweben // Encyclopedia of Condensed Matter Physics. Elsevier. – 2024. – Vol.5. – P. 333–349.

98. Композиционный материал на основе алюминия (варианты) и изделие из него [текст] : пат. 2698309 Рос. Федерация : МПК G21F 1/08, C22C 1/10, C22C 21/00. / В.Х.Манн, А.Ю. Крохин, Р.О. Вахромов, А.Ю. Градобоев, Д.К. Рябов, Д.О. Иванов; заявители и патентообладатели: общество с ограниченной ответственностью “Объединенная Компания РУСАЛ Инженерно-технологический центр”; заявка № 2018147778; заявл.: 29.12.2018; опубл.: 26.08.2019, Бюл. № 24.

99. Нейтронно-поглощающий алюмоматричный композитный материал, содержащий гадолиний, и способ его получения [текст] : пат. 2679020 Рос. Федерация : МПК C22C 1/02, C22C 21/00, G21F 1/08, C22C 1/05. / А.В. Калмыков, Г.А. Косников, А.С. Эльдарханов, С. Ю. Петрович, Э.Н. Беспалов; заявители и патентообладатели: / А.В. Калмыков, Г.А. Косников, А.С. Эльдарханов, С. Ю. Петрович, Э.Н. Беспалов; заявка № 2017120375; заявл.: 09.06.2017; опубл.: 10.12.2018, Бюл. № 4.

100. Перспективы создания современных высококонструкционных радиационно-защитных металлокомпозитов / П. В. Матюхин, В. И. Павленко, Р. Н. Ястребинский, Ю. М. Бондаренко // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2011. – № 2. – С. 27-29.

101. Usta, M. A study on the textural and radiation attenuation properties of nickel-cobalt-boron-based metal matrix materials/ M.Usta, İ.H. Karahan // Radiation Physics and Chemistry. – 2023. – Vol. 204, 110656.

102. Mitigating space radiation using magnesium(-lithium) and boron carbide composites/ A. O'Connor [et al.] // Acta Astronaut. –2024. – Vol. 216. – P. 37–43.

103. Полимерный композиционный материал для радиационной защиты линейных ускорителей электронов / В.И. Павленко, Г.Г. Бондаренко, В.В. Кашибадзе, С.Н. Домарев // Перспективные материалы. – 2024. – № 7. – С. 42–50.

104. Enhanced electron radiation shielding composite developed by well dispersed fillers in PDMS polymer/ E. Cheraghi [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2023. – Vol. 211, 110994.

105. Alsaab, A.H. Analysis of X-ray and gamma ray shielding performance of prepared polymer micro-composites/ A.H. Alsaab, S. Zeghib // J Radiat Res Appl Sci. – 2023. – Vol. 16. – No. 4, 100708.

106. Gamma-ray attenuation behaviors of hematite doped polymer composites/ M.F. Turhan [et al.] // Progress in Nuclear Energy. – 2020. – Vol. 129, 103504.

107. Gamma-ray attenuation parameters for polymer composites reinforced with BaTiO₃ and CaWO₄ compounds/ F. Akman // Progress in Nuclear Energy. – 2020. – Vol. 121, 103257.

108. Композит для защиты от космической радиации [текст] : пат. 2515493 Рос. Федерация: МПК G21F 1/10. / В.И. Павленко, Д.Г. Тарасов, О.Д. Едаменко, Р.Н. Ястребинский, Н.И. Черкашина; заявители и патентообладатели: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова”; заявка № 2012148234/04; заявл.: 12.11.2012; опубл.: 10.05.2014, Бюл. № 13.

109. Композиционный материал для защиты от космической радиации и способ его получения [текст] : 2782759 Рос. Федерация: МПК G21F 1/10. / В.И. Павленко, Ю.Р. Колобов, В.М. Гавриш, Р.Н. Ястребинский, Р.В. Сидельников, В.В. Кашибадзе, Д.С. Романюк, А. А. Карнаухов; заявители и патентообладатели: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова”; заявка № 2022108655; заявл.: 31.03.2022; опубл.: 02.11.2022, Бюл. № 31.

110. Радиационно-защитный материал на полимерной основе с повышенными рентгенозащитными и нейтронозащитными свойствами [текст] : пат. 2561989 Рос. Федерация : МПК G21F 1/00; G21F 1/08; G21F 1/10; C08K 3/38; C08L 23/06; B82B 1/00. / С.Д. Калошкин, М.В. Горшенков, В.В. Чердынцев, В. Н.

Гульбин, А.А. Бойков; заявители и патентообладатели: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”; заявка № 2014129405/05; заявл.: 17.07.2014; опубл.: 10.09.2015, Бюл. № 25.

111. Radiation shielding polymer composites: Ray-interaction mechanism, structural design, manufacture and biomedical applications/ Q. Chang, S. Guo, X. Zhang // *Mater Des.* – 2023. – Vol. 233, 112253.

112. Полимерный композит для защиты от космической радиации и способ его получения [текст] : пат. 2673336 Рос. Федерация: МПК G21F 1/10. / В.И. Павленко, Ю.В. Лончаков, Ю.А. Дерябин, Н.И. Черкашина, Р.Н. Ястребинский, А.Ю. Дерябин, А.В. Павленко, В.А. Манаев; заявители и патентообладатели: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Белгородский государственный технологический университет им В.Г. Шухова”, ФГБУ “Научно-исследовательский испытательный центр подготовки космонавтов имени Ю.А. Гагарина”; заявка № 2017136496; заявл.: 16.10.2017; опубл.: 26.11.2018, Бюл. № 33.

113. Fabrication and characterization of radiation-resistant LDPE/MWCNT nanocomposites/ C. H. Jung // *Journal of Nuclear Materials.* – 2013. – Vol. 438. – No.1–3. – P. 41–45.

114. Free radical scavenging behavior of multidimensional nanomaterials in γ -irradiated epoxy resin and mechanical and thermal performance of γ -irradiated composites/ Y. Liu [et al.] // *Composites Part C: Open Access.* – 2021. – Vol. 4, 100095.

115. Method and device for obtaining a powder from particles of tungsten or tungsten compounds with a size in the nano-, micron or submicron range [text]: pat.EP 3138932 A1; Publication EP 3138932 A1 20170308 (DE); Application; EP 15002564 A 20150901; Priority EP 15002564 A 20150901

116. Исследования радиационно-защитных свойств многокомпонентного композиционного материала с использованием источников ^{207}Bi , ^{137}Cs , ^{60}Co / В.И.

Павленко, Д.С. Романюк, В.В. Кашибадзе [и др.]// Известия вузов. Физика. – 2024. – №2. – С. 60–69.

117. Ушаков, И.В. Физические закономерности деформирования и разрушения двухслойного композиционного соединения полимер - нанокристаллическая металлическая пленка в условиях локального нагружения пирамидкой Виккерса / И.В. Ушаков, А.Д. Ошоров // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. – 2021. – Том 11. – № 4. – С. 95–107.

118. Сидельников, Р.В. Изучение гранулометрического состава компонентов радиационно-защитного материала / Р.В. Сидельников, Е.П. Клопот, В.В. Кашибадзе // Международная научно-техническая конференция молодых ученых БГТУ им. В.Г. Шухова. Белгород, 2021: сб. тр. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 2810-2814.

119. Модифицирование наполнителя полимерных композитов силикатными системами / В.И. Павленко, В.В. Кашибадзе, Н.И. Бондаренко, Р.В. Сидельников // Сборник материалов международной научно-практической конференции «Перспективные технологии и материалы», г. Севастополь, Севастопольский государственный университет, 06-08 октября 2021 г. – С. 140–143.

120. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 20210040 Способ модифицирования кремнийорганическими структурами минеральных наполнителей/ В.И. Павленко, В.В. Кашибадзе, Романюк Д.С., О.В. Куприева; правообладатель Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова; дата регистрации 13.12.2021 г., срок охраны сведений 10 лет

121. Исследование параметров адсорбции этилгидросилоксана на поверхности карбида вольфрама / В.И. Павленко, В.В. Кашибадзе, Д.С. Романюк [и др.] // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2022. – № 11. – С. 90–98.

122. Павленко, В.И. Особенности формирования пленок оксида кремния, модифицированных наночастицами металла / В.И. Павленко, А.И. Городов, Р.Н. Ястребинский, М.С. Лебедев, В.В. Кашибадзе // Нанотехнологии в строительстве. – 2023. – Т. 15, № 5. – С. 465–473.

123. Домарев, С.Н. Исследование гидрофильности композитного материала / Домарев С.Н., Кашибадзе В.В. // XV Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «РОССИЯ МОЛОДАЯ» 18-21 апреля 2023 г., г. Кемерово: сб. тр. – С. 073710.1–073710.7.

124. Пластические эффекты при разрушении на границе нанокристаллического и кристаллического сплавов при криогенных температурах / А.Д. Ошоров, И.В. Ушаков, И.М. Хозром, И.С. Сафронов // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2024. Том 30. – № 2. – С. 237–250.

125. Physical mechanism of nanocrystalline composite deformation responsible for fracture plastic nature at cryogenic temperatures / J. Qiao, I.V. Ushakov, I.S. Safronov [et al.]// Nanomaterials. – 2024. – Vol. 14 (8), 723.

126. Study of the Effect of Cryogenic Grinding on the Microstructure and Mechanical Properties of Polymer Composites / V.V. Kashibadze, V.V. Sirota, A.I. Gorodov, R.V. Sidelnikov // In: Klyuev S.V., Klyuev A.V., Vatin N.I. (eds) Innovations and Technologies in Construction. BUILDINTECH BIT 2021. Lecture Notes in Civil Engineering. – 2021. – Vol. 151, P. 268–273.

127. Study of the kinetics of gas evolution of a polymer composite under the influence of vacuum and VUV / V.V. Kashibadze, S.V. Zaitsev, D.S. Prochorenkov, E.P. Klopot // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1889, 022008.

128. Павленко, В.И. Воздействие давления прессования на характеристики радиационно-защитных композитов / В.И. Павленко, Д.С. Романюк, В.В. Кашибадзе, О.В. Куприева О.В. // Прикладная механика и техническая физика. – 2024. – Т. 65, № 3 (385). – С. 107–115.

129. A simulation study on neutron radiation shielding in space conditions / V.I. Pavlenko, R.V. Sidelnikov, V.V. Kashibadze [et al.]// Radiation Physics and Chemistry, 2024. – Vol. 215, 111357.

130. Свидетельство о регистрации ноу-хау № 20210019 Способ армирования высоконаполненных полимерных композитов / Павленко В.И., Кашибадзе В.В., Павленко З.В., Куприева О.В., Клопот Е.П., Сидельников Р.В.; правообладатель:

Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова; дата регистрации: 25.05.2021 г.; срок охраны сведений: 10 лет.

131. Application of detonation sputtering in the technology of strengthening parts of power plants/ M. Maulet [et al.]// Bulletin of Shakarim University. Technical Sciences. – 2020. – Vol. 3.– No. 91.– P. 106-111.

132. Enhanced strength and ductility in a spark plasma sintered CoCrCu_{0.5}NiAl_{0.5} high-entropy alloy via a double-step ball milling approach for processing powders/ M. Wang [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 762, 138071.

133. Design and microstructure characterization of FeCoNiAlCu high-entropy alloy coating by plasma cladding: In comparison with thermodynamic calculation/ Z. Cai [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 330. – P. 163-169.

134. Детонационное напыление меди, предварительно обработанной с помощью высокоэнергетических воздействий / А. Е. Чесноков, А. В. Смирнов, И. С. Батраев, Т. М. Видюк // Прикладная механика и техническая физика. – 2020. – Т. 61, № 6(364). – С. 153-159.

135. Упрочнение поверхностного слоя полимерного композита методом детонационного напыления / В.И. Павленко, Д.В. Пушкарская, В.В. Кашибадзе [и др] // Прикладная механика и техническая физика. – DOI 10.15372/PMTF202415484. – EDN JQQGYF.

136. Ульяницкий, В. Ю. Обусловленные наклепом остаточные напряжения в покрытиях, получаемых методом напыления порошкового материала / В. Ю. Ульяницкий, Д. К. Рыбин, А. Ю. Ларичкин // Прикладная механика и техническая физика. – 2023. – Т. 64, № 5(381). – С. 179-193.

137. Properties of atomized AlCoCrFeNi high-entropy alloy powders and their phase-adjustable coatings prepared via plasma spray process/ K. Cheng [et al.] // Applied Surface Science. –2019. – Vol. 478. – P. 478-486.

138. Detonation spraying of titanium and formation of coatings with spraying atmosphere-dependent phase composition / V. Y. Ulianitsky [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2015. – Vol. 261. – P. 174-180.

139. Understanding the microstructural evolution of high entropy alloy coatings manufactured by atmospheric plasma spray processing / Am. Anupam [et al.] // *Applied Surface Science*. –2020. – Vol. 505, 144117.

140. Сидельников, Р.В. Использование вольфрамсодержащего компонента в качестве наполнителя для радиационно-защитных композитов / Р.В. Сидельников, В.В. Кашибадзе, Д.С. Романюк // *Образование. Наука. Производство*. XIII Международный молодежный форум. Белгород, 2021: сб. тр. – Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2021. – С. 1508–1511.

141. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy coatings by detonation spraying/ W. Liao [et al.] // *Intermetallics*. –2021. – Vol. 132, 107138.

142. Influence of microstructure on the wear and corrosion behavior of detonation sprayed $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and plasma sprayed Cr_2O_3 coatings/ P. Babu [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – No. 2. – P. 2351-2357.

143. Hypomethylation-linked activation of PAX2 mediates tamoxifen-stimulated endometrial carcinogenesis/ H. Wu [et al.] // *Nature*. –2006. – Vol. 438. – P. 981-987.

144. Thermal sprayed high-entropy $\text{NiCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{1.5}\text{SiAlTi}_{0.2}$ coating with improved mechanical properties and oxidation resistance/ W. Hsu [et al.] // *Intermetallics*. – 2017. – Vol. 89. – P. 105-110.

145. Влияние микроструктуры свс-порошков карбид титана–нихром на свойства детонационных покрытий / О. П. Солоненко, В. Е. Овчаренко, В. Ю. Ульяницкий [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2016. – № 10. – С. 56-63.

146. Deposition of tungsten coatings by detonation spraying/ D. Rybin [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2021. – Vol. 409, 126943.

147. Ductile to brittle transition in ITER specification tungsten assessed by combined fracture toughness and bending tests analysis/ C. Yin [et al.] // *Materials Science & Engineering A*. – 2019. – Vol. 750. – P. 20-30.

148. Use of tungsten material for the ITER divertor/ T. Hirai [et al.] // *Nuclear Materials and Energy*. – 2016. – Vol. 9. – P. 1-7.

149. Six decades of the hall–Petch effect – a survey of grain-size strengthening studies on pure metals/ Z.C. Cordero [et al.]// International Materials Reviews. – 2016. – Vol. 61. – P. 495-512.

150. Будаев, В. П. Результаты испытаний вольфрамовых мишеней дивертора при мощных плазменно-тепловых нагрузках, ожидаемых в ИТЭР и токамаках реакторного масштаба (обзор) / В. П. Будаев // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Термоядерный синтез. – 2015. – Т. 38, № 4. – С. 5-33.

151. Detonation Technology in Producing Metal–Ceramic Powder Targets for Magnetron Sputtering/ V.V. Sirota [et al.] // Russ. Engin. Res. – 2023. – Vol. 43. – P.735–738.

152. Detonation Application of a Hard Composite Coating to Cutters for Centrifugal Beet Shredders/ V.V. Sirota [et al.]// Russ. Engin. Res. – 2023. – Vol. 43. – P. 1142–1145.

153. Structure and Properties of Coatings Formed by Detonation Spraying of Titanium Powder/ S. Panin [et al.]// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 286, 012025.

154. Юров, Д.С. Линейные ускорители электронов непрерывного действия для научных и прикладных целей/ Д.С. Юров, В.И. Шведун, А.С. Алимов // Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2023. – № 78(1). – С. 2310501-1– 2310501-5.

155. World experience in the application of low-energy electron irradiation in agriculture / O. V. Tkhorik, V. A. Kharlamov, I. V. Polyakova [et al.] // RUDN Journal of Agronomy and Animal Industries. – 2023. – Vol. 18, No. 4. – P. 541-553.

156. Messel H. Electron-photon shower distribution function: Tables for lead, copper, and air absorbers/ H. Messel, D. F. Crawford – Oxford : New York. – 1970. – 1512 p. – ISBN 978-0-08-013374-4.

157. Беспалов, В. И. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом. Учеб. пособие. – 2-е изд. / В.И. Беспалов. – Томск: Изд-во Дельтаплан, 2006. – 368 с. – ISBN 5-98298-130-3.

158. Павленко, В.И. Расчет ионизационных и радиационных энергетических потерь быстрых электронов в полистирольном композите / В.И. Павленко, Г.Г. Бондаренко, Н.И. Черкашина // Перспективные материалы. – 2015. – № 8. С. 5–11.

159. Calculation of the frequency electronic transmission factors at the passage through the polymeric polyimide composite material filled by bismuth silicate / A.V. Pavlenko [et al.] // Problems of Atomic Science and Technology. – 2017. – Vol. 5. – P. 21–26.

160. CASINO V2.42—A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users/ D. Drouin [et al.] // Scanning. – 2007. – Vol. 29. – P. 92–101.

161. CASINO: A new monte carlo code in C language for electron beam interaction —part I: Description of the program/ P. Hovington [et al.] //Scanning. – 1997. – Vol. 19 (1) – P. 1–14.

162. Павленко, В.И. Модификация поверхности полимерных пленок пучком низкоэнергетических (8.5 кэВ) электронов / В.И. Павленко, С.Н. Домарев, О.Д. Едаменко, В.В. Кашибадзе, А.Ю. Ручий // Журнал технической физики. – 2024. – Т. 94, вып. 10 – С. 1738–1746.

163. Berge, M. J. Stopping-power and range tables for electrons, protons, and helium ions/ M. J. Berger and S. M. Seltzer – [S.l.]: NIST Physics Laboratory. – 1998 - 176 p.

164. Cherkashina, N.I., Radiation shielding properties of polyimide composite materials/ N.I. Cherkashina, V.I. Pavlenko, A.V. Noskov // Radiation Physics and Chemistry. – 2019. – Vol. 159. – P. 111-117.

165. Самойлова, Ю.М. Композиционный материал на основе алюминиевого сплава, наполненного высокодисперсными модифицированными оксидами железа и висмута: дис. ... канд. тех. наук : 05.23.05/ Самойлова Юлия Михайловна; науч. рук. П.В. Матюхин; БГТУ им. В.Г. Шухова. – Белгород, 2015. – 153 с.

166. Краюшкин, В.В. Технико-экономическая оценка радиационной защиты промышленных ускорителей электронов/ В. В. Краюшкин, П.А. Орленко, А. В.

Ларичев // Техничко-экономическая оценка радиационной защиты промышленных ускорителей электронов // Атомная энергия, 1986. – Т. 61, №3. – С. 218-219.

167. Radiological safety aspects of the operation of electron linear accelerators international atomic energy agency. – Vienna: International Atomic Energy Agency. – 1979. – No. 188. – 338 p.

168. Electron beam induced surface modifications of PET film/ A. El-Saftawy [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 2014. – Vol.102. P. 96–102.

169. Radiation Induced Conductivity Of Space Used Polymers Under High Energy Electron Irradiation/ T. Paulmier [et al.] // IEEE Transactions on Plasma Science. –2015. – Vol. 43.– No.9. – P.2907–2914.

170. FTIR and FT-Raman Spectroscopic Study on Polymer Based High Pressure Digestion Vessels/ J. Mihaly [et al.]// Croatica Chemica Acta CCACAA. – 2006. – Vol.79. – No.3. P. 497 – 501.

171. Novel Organic Material Induced by Electron Beam Irradiation for Medical Application/ A. Barylski [et al.] // Polymers. – 2020. - Vol.12.– No.2, 306.

172. Брискман, Б.А. Влияние электронного облучения на теплофизические характеристики политетрафторэтилена/ Б.А. Брискман, А.И. Купчишин, К.Б. Тлебаев // Атомная энергия, 1996. – Т. 80, № 2. С. 126-129.

173. Thermal conductivity of polytetrafluoroethylene/K.-L. Hsu, D. Kline, J. Tomlinson// Journal of Applied Polymer Science. –1965. – Vol.9. – No.11. P. 3567-3574.

174. Licht, W. Heat capacity of irradiated PTFE/ W. Licht, D. Kline // Journal of Polymer Science. –1964. – Vol.2.– No.2. P. 4673-4680.

175. Брискман, Б.А. Теплофизические свойства облученных полимеров/ Б.А. Брискман //Успехи химии, 1983. – Т. 52, № 5. – С. 830-853.

176. Брискман Б.А. Теплофизические свойства облученных полимеров/ Б.А. Брискман // Итоги науки и техники. Серия Химия и технология высокомолекулярных соединений, 1988. – Т. 25, С. 136-194.

177. Павленко, В.И. Влияние протонного и гамма-излучения на полимерный композит / В.И. Павленко, А.В. Носков, Р.В. Сидельников, В.А. Шуршаков, В.В.

Кашибадзе, А.Ю. Ручий // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66, вып. 1. – С. 131-141.

178. Павленко, В.И. Защитные свойства многокомпонентного материала при облучении электронами с энергией 5 MeV и гамма-излучением с энергией от 0.570 до 1.252 MeV / В.И. Павленко, Р.В. Сидельников, В.В. Кашибадзе, Д.С. Романюк, А.Ю. Ручий, С.Н. Домарев // Журнал технической физики. – 2024. – Т. 94, вып. 5. – С. 762–770.

179. Нанонаполненные полимерные композиционные радиационно-защитные материалы авиационно-космического назначения / О. Д. Едаменко, Р. Н. Ястребинский, И. В. Соколенко, А. В. Ястребинская // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. – С. 128.

180. Investigation of γ -ray attenuation coefficients, effective atomic number and electron density for ZnO/HDPE composite/Z. Alsayed [et al.]// Physica Scripta. – 2020. – Vol. 95. – No.8, 085301.

181. Nasehi, F. Evaluation of X and gamma-rays attenuation parameters for polyacrylamide and ZnO composites as light shielding materials using MCNP and X-COM simulation/F. Nasehi, M. Ismail //Nucl Med Radiat Ther. – 2019 – Vol.10. – No.2, 1000404.

182. Preparation and characterization of bismuth-filled high-density polyethylene composites for gamma-ray shielding/ K. M. Sheela [et al.] //Radiation Protection and Environment. – 2019. – Vol. 42. No.4. – P. 180 -186.

183. Surface modified-gadolinium/boron/polyethylene composite with high shielding performance for neutron and gamma-ray/ Z. Huo [et al.] //Nuclear Materials and Energy. – 2021. – Vol. 29,101095.

184. Chemical structure and physical properties of radiation-induced crosslinking of polytetrafluoroethylene/ A. Oshima [et al.] //Radiation Physics and Chemistry. – 2001. – Vol. 62. – No.1. – P. 39-45.

185. Lappan, U. Changes in the chemical structure of polytetrafluoroethylene induced by electron beam irradiation in the molten state/U. Lappan, U. Geißler, K. Lunkwitz//Radiation Physics and Chemistry. – 2000. – Vol. 59. – No.3. – P. C. 317-322.

186. Number-average molecular weight of radiation-degraded poly(tetrafluoroethylene). An end group analysis based on solid-state NMR and IR spectroscopy/ U. Lappan [et al.] // Polymer. 2002. – Vol. 43. – No.16. – P.4325-4330.

187. Galante, A. M. S. Study on application of PTFE, FEP and PFA fluoropolymers on radiation dosimetry/ A. M. S. Galante, O. L. Galante, L. L. Campos //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2010. – Vol. 619. – No.1-3. – P. 177-180.

188. Lappan, U. Modification of polytetrafluoroethylene by electron beam irradiation in various atmospheres/ U. Lappan, U. Geißler, K. Lunkwitz //Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 1999. – Vol. 151. – No.1-4. – P. 222-226.

189. AF fluoropolymer for optical use: spectroscopic and surface energystudies; comparison with other fluoropolymers/ G. Legeay [et al.] //European polymer journal. – 1998. – Vol. 34. – No.10. – P.1457-1465.

190. Fisher, W. K. Effect of ionizing radiation on the chemical composition, crystalline content and structure, and flow properties of polytetrafluoroethylene/W. K. Fisher, J. C. Corelli //Journal of Polymer science: Polymer chemistry edition. – 1981. – Vol. 19. – No.10. – P. 2465-2493.

191. Saidi-Amroun N., Mouaci S., Mezouar A., Saidi M., Griseri V., Teyssèdre G. Analysis of the Gamma Irradiation Effect on PTFE Films by FTIR and DSC/ N. Saidi-Amroun, S. Mouaci, A. Mezouar, M. Saidi, V. Griseri and G. Teyssèdre // IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP 2018), Cancun, Mexico, Oct 2018, P.430-433.

192. Morphology of polytetrafluoroethylene before and after irradiation/ S.A. Khatipov [et al.]//Radiation Physics and Chemistry. – 2012. – Vol. 81. –P. 256–263.

193. Effect of PTFE irradiation above the melting point on it's porosity/ S.A. Khatipov [et al.] //Radiation Physics and Chemistry. – 2012. – Vol. 81. –P. 273–277.

194. Double melting in polytetrafluoroethylene irradiation above its melting point/ S. A. Serov [et al.] //Nuclear Instruments and methods in physics research. – 2012. – Vol. 271. – P. 92–95.

195. Хатилов, С.А. Создание нового антифрикционного и уплотнительного материала на основе радиационно-модифицированного политетрафторэтилена/ С.А. Хатилов, А.Н. Алексеевич // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – №3 – С. 89-97.

196. Хатилов, С.А. Радиационно-модифицированный политетрафторэтилен: структура и свойства/ С.А. Хатилов, Е.М. Конова, А.Н. Алексеевич// Российский химический журнал. – 2008. – Т. 52. – №5 – С. 64-72.

197. Применение структурно-модифицированного фторопласта «Рафлон» при изготовлении сверхширокополосных антенных обтекателей/ Л. Иванова, А. Беданов, Б. Бештов, С. Хатилов // Современная электроника.– 2011. – №. 6. – С. 10-12.

198. Гамма-модифицирование радиационно-защитного фторопластового композита авиационно-космического назначения / В. И. Павленко, Г. Г. Бондаренко, Д. Г. Тарасов, О. Д. Едаменко // Перспективные материалы. – 2013. – № 1. – С. 13-18.

199. Pavlenko, V.I. Radiation-thermal modification of fluoroplastic composite and evaluation of its radiation-protective characteristics / V.I. Pavlenko, V.V. Kashibadze, A.V. Noskov, R.V. Sidelnikov, D.A. Ryzhikh, S.V. Serebryakov // Materials Chemistry and Physics. – 2025. – Vol. 330, 130162. Available online 16 November 2024.

200. Тарасов, Дмитрий Геннадьевич. Радиационная стойкость фторопластового композита к ионизирующему излучению в условиях магнитосферных возмущений : диссертация ... кандидата технических наук : 01.04.07 / Тарасов Дмитрий Геннадьевич; [Место защиты: Белгород. гос. нац. исслед. ун-т].- Белгород, 2012.- 147 с.

201. Gray, R.C. An ESCA study of organosilicon compounds / R.C. Gray, J.C. Carver, D.M. Hercules // Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. – 1976. – Vol. 8. – Is. 5. – P. 343–357.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Титульный лист на технические условия на радиационно-защитные полимерные
композиционные материалы для защиты от ионизирующего излучения
электронного ускорителя

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

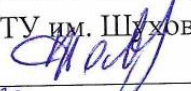
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

ОКПД2 22.21.42.140



«УТВЕРЖДАЮ»

Директор по научной и
инновационной деятельности
БГТУ им. Шухова


Т.М. Давыденко
«27» 05 2024 г.

РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ
ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО УСКОРИТЕЛЯ
ТУ 22.21.42.140-006-02066339-24

Вводятся впервые

Дата введения в действие 27.05.2024 г.

РАЗРАБОТАНО

Зав. каф. теоретической и
прикладной химии
БГТУ им. Шухова,
д.т.н., профессор

 В.И. Павленко

Аспирант кафедры теоретической и
прикладной БГТУ им. Шухова,

 В.В. Кашибадзе

БЕЛГОРОД
2024

Акт о внедрении результатов в учебный процесс

УТВЕРЖДАЮ
Первый проректор
ВГТУ им. В.Г. Шухова,
т.н., профессор
Е.И. Евтушенко
2024 г.



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы Кашибадзе В.В.
«Полимерные композиты, наполненные модифицированным оксидом и карбидом
вольфрама, для радиационной защиты линейных ускорителей электронов с энергией
до 10 МэВ» в учебный процесс

Теоретические и экспериментальные результаты исследований, полученные при выполнении кандидатской диссертационной работы Кашибадзе Виталия Валерьевича «Полимерные композиты, наполненные модифицированным оксидом и карбидом вольфрама, для радиационной защиты линейных ускорителей электронов с энергией до 10 МэВ», а также сформированная на их основе база знаний используются в учебном процессе:

– подготовки студентов по специальности 18.05.02 «Химическая технология материалов современной энергетики» (специализация «Ядерная и радиационная безопасность на объектах использования ядерной энергии») в виде ряда лекций по дисциплинам «Основы радиационной безопасности» и «Технология основных материалов современной энергетики».

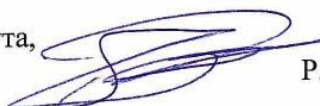
Для проведения лабораторных и практических занятий по соответствующим дисциплинам подготовлена учебно-методическая литература, для чтения лекций в рамках теоретических курсов разработаны учебные пособия.

Заместитель заведующего кафедрой
«Теоретическая и прикладная
химия», доктор технических наук, доцент



А.Н. Володченко

Директор Химико-технологического института,
доктор технических наук, доцент



Р.Н. Ястребинский

Акт о лабораторных испытаниях в ИМЕТ РАН им А.А. Байкова

АКТ
О ЛАБОРАТОРНЫХ ИСПЫТАНИЯХ

Мы, нижеподписавшиеся, в лице зав. лаб. «Воздействие излучений на металлы» (лаб. №9) ФГБУН ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова д.ф.-м.н. Пименова В.Н., старшего научного сотрудника этой лаборатории к.ф.-м.н. Товтина В.И. и аспиранта ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (БГТУ им. В.Г. Шухова) Кашибадзе В.В. составили настоящий акт в том, что тестируемый материал (в виде цилиндра диаметром 30 мм и высотой 7 мм) полимерного композита, разработанного в рамках кандидатской диссертации по теме: «Полимерные композиты, наполненные модифицированным оксидом и карбидом вольфрама для радиационной защиты линейных ускорителей электронов с энергией до 10 МэВ», был испытан в «Лаборатории воздействия излучений на металлы» ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова в условиях облучения на циклическом ускорителе электронов «Микротрон-СТ». При облучении энергия ускоренных электронов составляла $E = 21$ МэВ, длительность импульсного воздействия электронного пучка $t_{\text{имп}} = 3$ мкс, частота повторения импульсов 200 Гц, ток пучка $I = 5$ мкА, общее время облучения $t = 1,5$ часа. Доза облучения составила $D = 1 \cdot 10^{17}$ эл/см².

В результате проведенных испытаний образец под влиянием реализованного радиационно-термического воздействия и нагрева зоны облучения визуально несколько распух и после извлечения его из зоны облучения частично распался на отдельные фрагменты. Данная ситуация, как показали последующие исследования, не повлияла на состояние кристаллической фазы полимерного композита.

Испытания радиационной стойкости кристаллической фазы облученных фрагментов исследуемого композиционного материала, проведенные в БГТУ им. В.Г. Шухова, показали, что рассматриваемая фаза при радиационном воздействии электронов на полимерный композит в вышеуказанном режиме облучения оказалась стабильной и не перешла в аморфное состояние.

Зав. лаб. 9 ИМЕТ РАН д.ф.-м.н.

Пименов В.Н.

С.н.с. лаб. №9 ИМЕТ РАН к.ф.-м.н.

Товтин В.И.

Аспирант БГТУ им. В.Г. Шухова

Кашибадзе В.В.

Подписи Пименова В.Н. и Товтина В.И. заверяю.

Ученый секретарь ИМЕТ РАН

