

*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**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Белгород – 2024**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова»

Научный руководитель: **Павленко Вячеслав Иванович**  
доктор технических наук, профессор,  
заслуженный изобретатель РФ

Официальные оппоненты: **Федоров Виктор Александрович**  
доктор физико-математических наук,  
профессор, заслуженный деятель науки РФ,  
ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный  
университет им. Г.Р. Державина», профессор  
кафедры теоретической и экспериментальной  
физики

**Ушаков Иван Владимирович,**  
доктор технических наук, доцент,  
ФГАОУ ВО «Национальный исследователь-  
ский технологический университет «МИСИС»,  
заведующий кафедрой физики

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Московский физико-технический  
институт (национальный исследовательский  
университет)

Защита состоится «12» марта 2025 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.276.06 при ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова» по адресу: 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46, ауд. 214.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ им. В. Г. Шухова и на сайте [https://gos\\_att.bstu.ru/dis/Kashibadze](https://gos_att.bstu.ru/dis/Kashibadze)

Автореферат разослан «10» января 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Н.И. Бондаренко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**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 во-

просы, 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 ( $^{60}\text{Co}$ ,  $E=1,25$  МэВ,  $D=200$  кГр,  $P=10$  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  $\text{WO}_3$  и с  $26,5\pm 2,8^\circ$  до  $124,1\pm 4,2^\circ$  для  $\text{WC}$ .

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  $0,9 \text{ м}^3/\text{ч}$ , 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  $\gamma$ -пучке. Прочность при изгибе образцов, наполненных (60 масс. %) модифицированными  $\text{WO}_3$  и  $\text{WC}$ , повышается, соответственно, на 15 % и 20 %. При этом радиационная стойкость фторопластовых композитов возрастает в 45 раз ( $4,5\pm 0,2$  МГр, наполнитель  $\text{WO}_3$ ) и 46 раз ( $5,5\pm 0,2$  МГр, наполнитель  $\text{WC}$ ).

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  $\text{WC}$  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:  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{207}\text{Bi}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{60}\text{Co}$  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  $^{60}\text{Co}$ .

#### **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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность проведения исследований в области

создания полимерных композиционных материалов, обладающих высокими защитными характеристиками от электронного и гамма-излучения, которые могут найти применение для биологической защиты ЛУЭ. Сформулированы цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** рассмотрено применение ЛУЭ в радиационных технологиях, а также требования к радиационной защите электронных ускорителей. По результатам проведенного аналитического обзора показано, что есть необходимость в разработке новых научно-технических решений, направленных на разработку новых высокоэффективных радиационно-защитных материалов для биологической защиты ЛУЭ.

Одним из способов создания эффективной защиты является использование композиционных материалов. Рассмотрены различные типы композиционных материалов, применяемых в радиационной защите ЛУЭ: бетоны, керамические композиты, металло-матричные композиты, а также полимерные композиционные материалы.

Большинство полимеров изначально обладают низкой радиационной стойкостью, но существуют способы и методы 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.

В связи с этим **научной гипотезой исследований** являлась возможность создания радиационно-защитных полимерных композиционных материалов на основе фторопластового связующего (фторопласт-4) и вольфрамсодержащих наполнителей (оксид вольфрама (VI) и карбид вольфрама). Для повышения радиационной стойкости фторопластового композита предложено использовать способ радиационно-термической модификации.

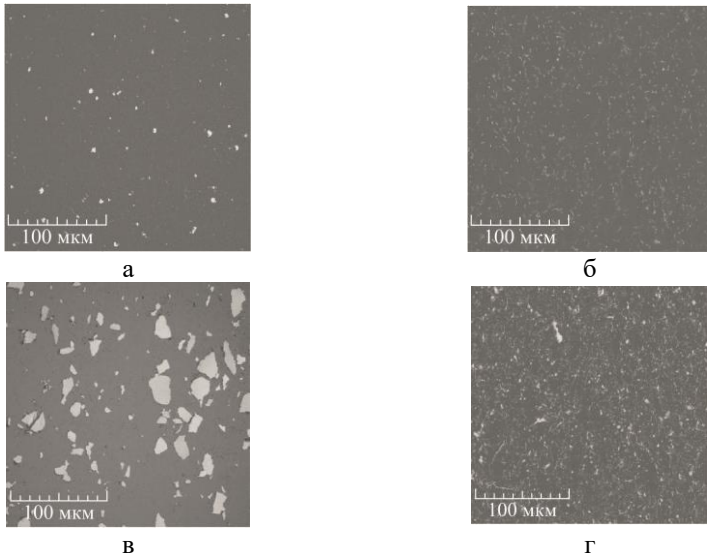
**Во второй главе** представлена характеристика исследуемых материалов, перечислены установки для радиационных испытаний и их схемы, описаны физико-химические методы исследования, используемые в работе. В качестве полимера для композиционного материала применяли политетрафторэтилен (фторопласт-4, Ф-4). В качестве наполнителя использовали оксид вольфрама  $WO_3$ , чистый 99,9 %. Другим наполнителем выбран порошок карбида вольфрама (WC), синтезированный по методу, указанному в Pat. EP 3138932. Для создания гидрофобной оболочки на поверхности химических соединений вольфрама использовали полиметилсилоксановый модификатор – смолу кремнийорганическую К-9 марки "А" ТУ 2228-352-09201208-96. В качестве добавки для композиционного материала использовали коллоидный графит марки С-0 ТУ 23.99.14-007-5382.

**В третьей главе** представлены результаты исследований по разработке технологии изготовления полимерных композиционных материалов для ЛУЭ. Было

проведено модифицирование поверхности наполнителей с целью создания гидрофобной оболочки, которая позволит равномерно распределиться частицам оксида вольфрама и карбида вольфрама во всем объеме композита, значительно снизив агрегацию частиц.

Исходное значение краевого угла смачивания у  $WO_3$  равно  $24,2 \pm 0,4^\circ$ , а у 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  $124,1 \pm 4,2^\circ$ .

Исследована микроскопия синтезированных композитов с использованием немодифицированных и модифицированных наполнителей для подтверждения эффективности модифицирования на распределение  $WO_3$  и WC в полимере и их агрегацию. На рисунке 1 представлены СЭМ-изображения композитов. Темная область на СЭМ-изображениях – это область распределения полимера – фторопласта, а светлая область – наполнители.



**Рисунок 1** – СЭМ-изображения композитов при содержании 60 масс. %  $WO_3$  (а, б) и 60 масс. % WC (в, г): а, в – немодифицированного; б, г – модифицированного

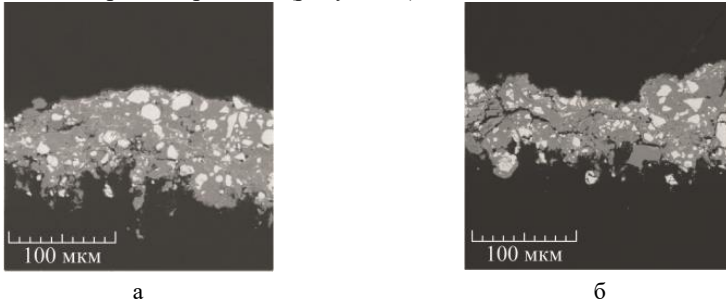
Для обоих типов наполнителей модифицирование значительно способствовало недопущению агрегации частиц и более равномерному распределению по всему объему композитов. Использование криогенного помола при смешивании фторопластового порошка с немодифицированным  $WO_3$  позволило значительно уменьшить размер агрегатов наполнителя с 20-30 до 5-6 мкм. А использование

модифицирования  $WO_3$  практически исключило образование больших агломератов.

Использование криогенного помола при смешивании фторопластового порошка с немодифицированным WC практически не повлияло на размер агрегированных частиц наполнителя. Размеры агломератов частиц порошка WC и размеры агломератов WC в композите составляют до 20 мкм.

Для повышения защиты от механических повреждений и снижения концентрации поглощенной дозы электронов в поверхностном слое композита 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 марки ВСНГН-85.

На рисунке 2 представлены СЭМ-изображения скола композитов с нанесенным защитным покрытием методом детонационного напыления. Толщина покрытия 110-115 мкм. Покрытие плотно прилегает к композиту, содержащему как модифицированный  $WO_3$ , так и модифицированный WC; на всем участке съемки прослеживается граница раздела (рисунк 2).



**Рисунок 2** – СЭМ-изображение скола покрытия, нанесенного на радиационно-защитные композиты, содержащие 60 масс. % модифицированного  $WO_3$  (а) и 60 масс. % модифицированного WC (б)

**Таблица 1** – 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     | $5,38 \pm 0,32$                                          | $15,63 \pm 0,86$                                     |
| С покрытием      | $726,38 \pm 45,11$                                       | $752,12 \pm 36,12$                                   |

Значения микротвердости по Виккерсу при нагрузке 300 г для композитов без покрытия и с защитным покрытием представлены в таблице 1. Создание защитного покрытия на поверхности компози-

тов повышает твердость поверхности в 135 и 48 раз для композита, содержащего  $WO_3$  и  $WC$  соответственно (таблица 1).

Были проведены исследования повышения теплопроводящих свойств радиационно-защитных полимерных композитов путем введения коллоидного графита. На рисунке 3 представлены данные по изменению коэффициента теплопроводности и теплоёмкости чистого фторопласта, а также композитов в зависимости от содержания добавки коллоидного графита и температуры.

Установлено, что варьированием концентрации коллоидного графита можно создавать композиты с заданными теплопроводными свойствами (рисунок 3). Теплопроводность медленно возрастает при содержании коллоидного графита 3-5 масс. % и резко увеличивается, когда содержание коллоидного графита составляет 10 масс. %.

**В четвертой главе** представлены результаты исследования воздействия ускоренных электронов на полимерные композиционные материалы. В таблице 2 представлены расчетные данные по эффективному (среднему) пробегу электронов во фторопласте и радиационно-защитных композитах с  $WO_3$  и  $WC$  в зависимости от начальной кинетической энергии электронов в сравнении с известными аналогами.

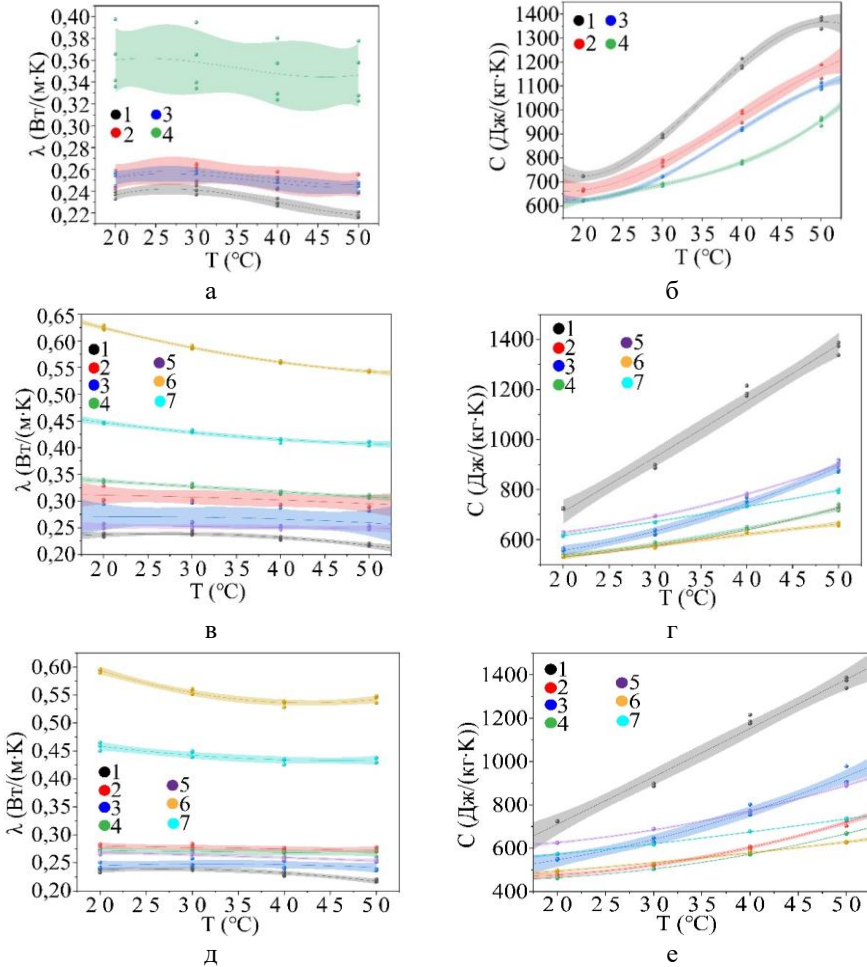
**Таблица 2** – Эффективный пробег электронов в исследуемых материалах и аналогах

| 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 <sup>3</sup> ) | 0,08                              | 0,42  | 0,77   |
| Бетон (плотность 2,3 г/см <sup>3</sup> )  | 0,22                              | 1,28  | 2,44   |

Анализ данных таблицы 2 показал, что средний пробег электронов в разработанных композитах гораздо меньше, чем у традиционно-используемого бетона, но уступает железу (при энергиях 5 МэВ и выше). Однако плотность железа составляет 7,9 г/см<sup>3</sup>, тогда как плотность композитов в 2 и более раз меньше, что определяет преимущества разработанных композитов по энергомассовым характеристикам по сравнению с известными аналогами. Кроме того, основная задача защиты от быстрых электронов сводится к защите от вторичного тормозного рентгеновского излучения, а с увеличением плотности материалакратно возрастает 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 0,5 до 10 МэВ.



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

Были проведены исследования по оценке влияния электронного облучения с энергией 10 МэВ на механические свойства полимерных композиционных материалов. Для образца из чистого фторопласта при облучении дозой в 2 МГр наблюдается уменьшение прочности в 2,8 раз. Для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного оксида и карбида вольфрама, прочность на изгиб после облучения электронами (при той же поглощенной дозе в 2 МГр) уменьшилась в 2,2 и 2,1 раза соответственно.

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 %. Пределы допускаемой основной погрешности прибора по измерению теплопроводности не более 0,5 %. При этом для каждого образца проводилось не менее 10 измерений.

Теплоемкость 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 теплоемкости композитов, а при увеличении поглощенной дозы до 2 МГр наблюдается увеличение их теплоемкости.

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 (по данным РФА) и некоторое распухание полимерной матрицы.

**В пятой главе** представлены результаты исследования воздействия рентгеновского и гамма-излучения на полимерные композиционные материалы. Экспериментальные исследования проводились с использованием радиоизотопных источников  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{207}\text{Bi}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ . В таблице 3 представлены данные по линейному коэффициенту ослабления гамма-квантов в фторопласте и композитах, содержащих  $\text{WO}_3$  и WC, полученные с использованием радиоизотопных источников. Экспериментальные результаты по оценке радиационно-защитных характеристик композитов по отношению к рентгеновскому и гамма-излучению практически совпадают с полученными расчетными данными.

Исследования по радиационной стойкости композитов проводили согласно

ГОСТ 25645.331-91. В работе за радиационную стойкость принимали такое значение поглощенной дозы гамма-излучения, при которой прочность при изгибе образцов снижалась в 2 раза. Радиационную стойкость определяли при стандартных условиях облучения и измерения показателей: гамма-облучение  $^{60}\text{Co}$  с энергией 1,252 МэВ, температура облучения -  $25 \pm 5$  °С, мощность поглощенной дозы - 10 Гр/с.

**Таблица 3** – Экспериментальные значения линейного коэффициента ослабления рентгеновского и  $\gamma$ -излучения в исследуемых композитах и аналогах

| Материал                                      | Линейный коэффициент ослабления рентгеновского и $\gamma$ -излучения, $\mu$ , $\text{см}^{-1}$ |                  |                 |                 |                 |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                               | E=59,5<br>кэВ                                                                                  | E= 88<br>кэВ     | E=0,57<br>МэВ   | E=0,662<br>МэВ  | E=1,252<br>МэВ  |
| Фторопласт                                    | $0,38 \pm 0,04$                                                                                | $0,31 \pm 0,04$  | $0,16 \pm 0,02$ | $0,15 \pm 0,02$ | $0,11 \pm 0,01$ |
| Композит, содержащий 30 масс. % $\text{WO}_3$ | $87,25 \pm 5,13$                                                                               | $23,52 \pm 2,17$ | $0,26 \pm 0,02$ | $0,22 \pm 0,02$ | $0,13 \pm 0,02$ |
| Композит, содержащий 60 масс. % $\text{WO}_3$ | $210,16 \pm 26,14$                                                                             | $58,20 \pm 4,03$ | $0,35 \pm 0,04$ | $0,31 \pm 0,03$ | $0,17 \pm 0,02$ |
| Композит, содержащий 30 масс. % $\text{WC}$   | $132,27 \pm 10,15$                                                                             | $35,1 \pm 3,89$  | $0,34 \pm 0,03$ | $0,30 \pm 0,02$ | $0,20 \pm 0,02$ |
| Композит, содержащий 60 масс. % $\text{WC}$   | $281,60 \pm 16,23$                                                                             | $72,21 \pm 5,45$ | $0,43 \pm 0,05$ | $0,38 \pm 0,04$ | $0,22 \pm 0,02$ |
| Железо (плотность 7,9 г/см $^3$ )             | 8,720                                                                                          | 3,572            | 0,610           | 0,570           | 0,408           |
| Бетон (плотность 2,3 г/см $^3$ )              | 0,596                                                                                          | 0,418            | 0,189           | 0,178           | 0,132           |

При поглощенной дозе до 3 кГр прочность на изгиб чистого фторопласта практически не изменялась, а уменьшение прочности на 50 % наблюдается при поглощенной дозе около  $10 \pm 1$  кГр. Для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного  $\text{WO}_3$ , прочность на изгиб практически не изменяется вплоть до дозы 40 кГр, а уменьшение прочности на 50 % наблюдается при поглощенной дозе около  $100 \pm 8$  кГр, что на порядок превышает радиационную стойкость по сравнению с чистым фторопластом. Для композита, содержащего 60 масс. % модифицированного  $\text{WC}$ , прочность на изгиб не претерпевает изменений до поглощенной дозы 60 кГр, а уменьшение прочности на 50 % зафиксировано при дозе около  $120 \pm 10$  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.

Для увеличения радиационной стойкости разработанных композитов на основе фторопласта с модифицированным  $\text{WO}_3$  и  $\text{WC}$  было проведено радиаци-

онно-термическое модифицирование. 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  $^{60}\text{Co}$ -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).

Радиационно-термическая модификация образцов привела к повышению прочности при изгибе фторопласта на 45 %, композита, содержащего 60 масс. % модифицированного  $\text{WO}_3$ , на 15 % и композита, содержащего 60 масс. % модифицированного  $\text{WC}$ , 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  $\text{WO}_3$ , и композита, содержащего 60 масс. % модифицированного  $\text{WC}$ , соответственно.

Радиационно-термическое модифицирование полимерных композитов с использованием изотопа  $^{60}\text{Co}$  позволило значительно повысить их радиационную стойкость за счет радиационной закалки фторопласта и радиационной сшивки фторопласта с кремнийорганическим покрытием на поверхности вольфрамосодержащих наполнителей по радикальному механизму через образующие парамагнитные центры – кремниевые радикалы  $\sim\text{Si}\cdot$  ( $g=2,001$ ) и пероксидные макро-радикалы  $\sim\text{CFO}_2\cdot$  -типа ( $g=2,038$ ) полимера в спектрах ЭПР.

## 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  $\text{WO}_3$  возрастает с  $24,2 \pm 0,4$  ° до  $127,9 \pm 6,2$  °, а  $\text{WC}$  – с  $26,5 \pm 2,8$  ° до  $124,1 \pm 4,2$  °.

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 по-

лимерных композиционных материалов защитного покрытия многократно увеличивает его микротвердость (твердость по Виккерсу при нагрузке 300 г составляет  $726,38 \pm 45,11$  HV и  $752,12 \pm 36,12$  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 ( $E=10$  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  $\gamma$ -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 кремневыми 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.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*В журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий и международных реферативные базы данных и системы цитирования, рекомендованных ВАК РФ*

1. Павленко, В.И. 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.

2. 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.

3. 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.

4. Павленко, В.И. Воздействие давления прессования на характеристики радиационно-защитных композитов / В.И. Павленко, Д.С. Романюк, **В.В. Кашибадзе**, О.В. Куприяева О.В. // Прикладная механика и техническая физика. – 2024. –

Т. 65, № 3 (385). – С. 107–115.

5. Павленко, В.И. Модификация поверхности полимерных пленок пучком низ-коэнергетических (8.5 кэВ) электронов / В.И. Павленко, С.Н. Домарев, О.Д. Еда-менко, **В.В. Кашибадзе**, А.Ю. Ручий // Журнал технической физики. – 2024. – Т. 94, вып. 10 – С. 1738–1746.

6. Павленко, В.И. Особенности формирования пленок оксида кремния, моди-фицированных наночастицами металла / В.И. Павленко, А.И. Городов, Р.Н. Яст-ребинский, М.С. Лебедев, **В.В. Кашибадзе** // Нанотехнологии в строительстве. – 2023. – Т. 15, № 5. – С. 465–473.

#### *В прочих российских рецензируемых изданиях*

7. Павленко, В.И. Исследования радиационно-защитных свойств многокомпо-нентного композиционного материала с использованием источников  $^{207}\text{Bi}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  / В.И. Павленко, Д.С. Романюк, **В.В. Кашибадзе**, А.Ю. Ручий, Е.В. Форова // Известия вузов. Физика. – 2024. – № 2. – С. 60–69.

8. Павленко, В.И. Исследование параметров адсорбции этилгидросилоксана на поверхности карбида вольфрама / В.И. Павленко, **В.В. Кашибадзе**, Д.С. Рома-нюк, Р.В. Сидельников, С.Н. Домарев // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2022. – № 11. – С. 90–98.

#### *В изданиях, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus*

9. 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 (Web of Science Q1, Scopus Q1).

10. Pavlenko, V.I. A simulation study on neutron radiation shielding in space con-ditions / V.I. Pavlenko, R.V. Sidelnikov, **V.V. Kashibadze**, M.I. Dobynde, D.A. Kartashov, V.A. Shurshakov // Radiation Physics and Chemistry, 2024. – Vol. 215, 111357. (Web of Science Q1, Scopus Q2).

11. **Kashibadze, V.V.** Study of the Effect of Cryogenic Grinding on the Microstruc-ture 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) In-novations and Technologies in Construction. BUILDINTECH BIT 2021. Lecture Notes in Civil Engineering. – 2021. – Vol. 151, P. 268–273.

#### *В сборниках трудов конференций*

12. Домарев, С.Н. Исследование гидрофильности композитного материала / Домарев С.Н., **Кашибадзе В.В.** // XV Всероссийская научно-практическая кон-ференция молодых ученых «РОССИЯ МОЛОДАЯ» 18-21 апреля 2023 г., г. Ке-мерово: сб. тр. – С. 073710.1–073710.7.

13. Сидельников, Р.В. Выбор матрицы для радиационно-защитных компози-ционных 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.

14. 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.

15. Павленко, В.И. 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.

16. 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.

### ***Объекты интеллектуальной собственности***

17. Патент на изобретение РФ № 2782759, МПК G21F 1/10 (2006.01) Композиционный материал для защиты от космической радиации и способ его получения // Павленко В.И., Колобов Ю.Р., Гавриш В.М., Ястребинский Р.Н., Сидельников Р.В., **Кашибадзе В.В.**, Романюк Д.С.; заявитель и патентообладатель: Белгород. гос. технол. ун-т им. В.Г. Шухова, заявка №2022108655, заявлено: 31.03.2022; опубликовано: 02.11.2022; Бюл. № 31.

18. 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.

19. 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.

### **Благодарность**

*Автор выражает благодарность руководителю лаборатории № 9 ИМЕТ РАН (г. Москва) д-ру физ.-мат. наук, проф. Валерию Николаевичу Пименову за оказанную поддержку при испытании разработанного композита на электронном ускорителе.*

**КАШИБАДЗЕ ВИТАЛИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ**

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

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

---

Подписано в печать 24.12.24  
Формат 60×84/16. Усл. печ. л. 1,07. Тираж 100 экз. Заказ № 179\_\_

Отпечатано в БГТУ им. В. Г. Шухова  
308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46