

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ Fe/TiB₂, W/TiB₂, Fe/B₄C И W/B₄C ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ

Григорьева Т.Ф.¹, Ковалева С.А.², Киселева Т.Ю.³, Удалова Т.А.¹,
Восмериков С.В.¹, Девяткина Е.Т.¹, Витязь П.А.², Ляхов Н.З.¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
grig@solid.nsc.ru

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Физический факультет, Москва, Россия

Известно, что материалы радиационной защиты в стационарных условиях, таких, как атомные электростанции, хранилища радиоактивных веществ и отходов, разработаны и используются с середины прошлого века. Это тяжелые бетоны, металлы (вольфрам, свинец, сталь) и псевдосплавы (вольфрам с железом и никелем). В настоящее время активно разрабатываются пластичные полимерные материалы, особенно в средствах индивидуальной защиты человека.

Полимеры в чистом виде могут быть использованы только для замедления быстрых и промежуточных нейтронов при упругом рассеянии.

Использование высокодисперсных наполнителей для полимерных материалов позволяет решать проблемы эффективности защиты от многофакторного ионизирующего излучения.

В составе материалов, применяемых для защиты от нейтронного и γ -излучения, необходимо присутствие легких элементов для замедления быстрых и промежуточных нейтронов при упругом рассеянии (водородсодержащие вещества, графит, карбид бора), тяжелых элементов с большой атомной массой для замедления быстрых нейтронов в процессе неупругого рассеяния и ослабления от захватного γ -излучения (вольфрам, железо, молибден, цирконий, титан и др.), элементов с высоким эффективным сечением поглощения тепловых нейтронов (бор и его соединения).

Перспективным подходом, сочетающим получение высокодисперсных порошков различных материалов и синтез наноструктурных композитов, является метод механохимического синтеза. В условиях интенсивных ударно-сдвиговых деформаций в материалах реализуются процессы перемешивания, диспергирования с формированием большой контактной поверхности, а также физико-химические процессы взаимодействия, что способствует изменению структурного состояния материала и формированию композитной структуры.

Цель этой работы – механохимическое получение композитов Fe/TiB₂, W/TiB₂, Fe/B₄C и W/B₄C для наполнения полимеров, используемых в радиационной защите от нейтронного и γ -излучений.

В работе использовали порошки железа карбонильного, вольфрама, диборида титана TiB₂ и карбида бора B₄C.

Высокодисперсные порошки композитов получали механической активацией (МА) смесей исходных порошков в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением, в атмосфере аргона. Объем барабана 250 см³, диаметр шаров 5 мм, загрузка 200 г, навеска обрабатываемого образца 10 г, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин.

Рентгенографические исследования выполнены на дифрактометре D8 Advance (Германия) с характеристическим излучением CuK α ₁ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Расчет и уточнение профильных и структурных параметров проведены с использованием ПО TOPAS.

Морфологические характеристики механокомпозитов получены с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ): высокого разрешения OXFORD INSTRUMENT (Англия) и Hitachi TM 1000.

Термоаналитические исследования выполнены на термоанализаторе синхронном STA 449 F/1/1 JUPITER (Netzsch, Германия) в динамическом режиме в атмосфере Ar.

Механокомпозиты Fe/TiB₂ и W/TiB₂. Механическая активация смесей Fe + TiB₂ и W + TiB₂ (масс. отн. = 50:50 вес. %) в течение 2 мин приводит к резкому уменьшению размеров кристаллитов борида титана с 3000 до ~100 нм, однако его кристаллическая структура сохраняется (рис. 1, а, б). Рентгеноструктурный анализ показал, что при активации в течение 2 мин в смесях формируются только механокомпозиты Fe/TiB₂ и W/TiB₂. В смеси с Fe параметры решеток компонентов смеси заметно увеличиваются по сравнению с исходными, что может быть обусловлено высокими значениями

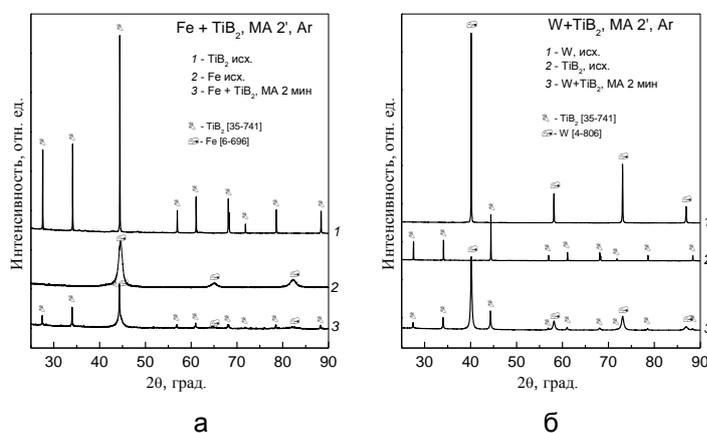


Рисунок 1 - Дифрактограммы механокомпозитов Fe/TiB₂ (а) и W/TiB₂ (б); МА 2 мин, Ar

микронапряжений, связанных с формированием дефектного состояния на поверхности частиц. В смеси с W параметры решеток компонентов смеси практически не изменяются по сравнению с параметрами исходных компонентов (Таблица 1).

Таблица 1 - Состав и структурные характеристики исходного TiB₂ и смесей Fe + TiB₂ и W + TiB₂, активированных в течение 2 мин.

№ п/п	Химический состав	Фазовый состав	Кристаллич. структура	Параметры решетки, нм
1	TiB ₂ исх.	TiB ₂	P6/mmm	a=0.3031, c=0.3229
2	Fe исх.	Fe	Im-3m	a=0.2867
3	W исх.	W	Im-3m	a=0.3164
4	Fe+TiB ₂ , МА 2 мин	TiB ₂ Fe	P63/mmc Im-3m	a=0.3038, c=0.3237 a=0.2879
5	W+TiB ₂ , МА 2 мин	TiB ₂ W	P6/mmm Im-3m	a=b=0.3030, c=0.3227 a=0.3165

По данным электронно-микроскопического исследования, в смеси порошков TiB₂ с Fe, активированной в течение 2 мин, наблюдаются частицы композитов Fe/TiB₂ с размерами от 1 до 20 мкм, состоящие из более мелких частиц. В смеси диборида титана с вольфрамом присутствуют частицы композитов W/TiB₂, представляющие собой агломераты (от ~0.5 до 15 мкм), состоящие из первичных частиц овально-сферической формы с размерами ~1 мкм.

Механокомпозиты Fe/B₄C и W/B₄C. В результате механической активации смесей Fe + B₄C и W + B₄C (масс. отн. = 50:50 вес.%) в течение 2 мин уменьшаются размеры кристаллитов карбида бора, при этом его кристаллическая структура не изменяется (рис. 2, а, б).

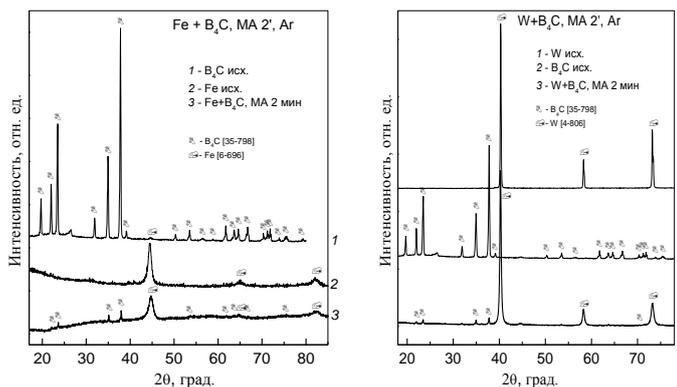


Рисунок 2 - Дифрактограммы механокомпозитов Fe/B₄C (а) и W/B₄C (б); МА 2 мин, Ar

В смеси карбида бора с железом при механической активации происходит химическое взаимодействие, в результате которого, кроме механокомпозитов Fe/B₄C, формируются карбиды бора сложного состава. В смеси W + B₄C формируется только механокомпозит W/B₄C. Параметры решеток Fe и W в активированных смесях Fe + B₄C и W + B₄C практически не изменяются по сравнению с параметрами исходных компонентов (Таблица 2).

Таблица 2 - Состав и структурные характеристики исходного B₄C и смесей Fe + B₄C и W + B₄C, активированных в течение 2 мин.

№ п/п	Химический состав	Фазовый состав	Кристаллич. структура	Параметры решетки, нм
1	B ₄ C исх.	C ₁ B ₄ C _{1.48} B _{13.77}	R-3m R-3m	a=0.5628, c=1.211 a=0.565, c=1.2157
2	Fe-B ₄ C, МА 2 мин	C ₃₆ B _{11.4} Fe	R-3m Im-3m	a=0.5589, c=1.1991 a=0.2866
3	W-B ₄ C, МА 2 мин	C ₁ B ₄ W	R-3m Im-3m	a=0.5601, c=1.2080 a=0.31645

Электронно-микроскопический анализ смеси порошков B₄C с Fe, активированной в течение 2 мин, показал, что композиты Fe/B₄C представляют собой агломераты с размерами от ~0.5 до 50 мкм, их поверхности рельефны, т.к. состоят из более мелких частиц (~0.5 мкм). В активированной смеси B₄C с W формируются композитные частицы W/B₄C с размерами от ~0,5 до 30 мкм, являющиеся агломератами, состоящими из первичных частиц, по форме близких к овально-сферической (~1 мкм), поверхности частиц рельефны.

Все композиты, полученные в этой работе механохимическим методом, при нагревании до ~770 К не претерпевают каких-либо изменений.

Таким образом, механической активацией в шаровой планетарной мельнице сформированы высокодисперсные композиты Fe/TiB₂, W/TiB₂, Fe/B₄C и W/B₄C, которые могут быть использованы для создания полимерных композиционных материалов радиационной защиты от нейтронного и γ-излучений.

Работа выполнена в рамках совместного проекта БРФФИ-РФФИ при финансовой поддержке гранта БРФФИ №Т18Р-187 и гранта РФФИ № 18-53-00029.