

УДК 678.5:621.039.7:539.6

**СОЕДИНЕНИЕ РАЗНОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
КОНТЕЙНЕРА ДЛЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

А. Ю. Андрианов, А. В. Кулик, Д. А. Орлянский

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, г. Днепропетровск

Разработана методика процесса соединения дисперсно-наполненного эпоксидного композита и многослойного металлического пакета, являющихся компонентами конструкционного материала для изготовления средств изоляции радиоактивных отходов. Соединение основано на адгезионном сцеплении эпоксидного связующего композита с поверхностью внешнего стального или алюминиевого слоя многослойного пакета. Отработана методика экспериментального определения прочности адгезионного соединения на сдвиг. Установлена зависимость прочности соединения от количества дисперсного наполнителя в адгезиве.

Ключевые слова: контейнеризация радиоактивных отходов, конструкционный материал, адгезионное соединение, методика соединения, прочность соединения.

Введение. Повышение требований к обеспечению безопасной и надежной изоляции радиоактивных отходов создает необходимость в исследовании и разработке новых контейнерных материалов с повышенными эксплуатационными свойствами, такими как коррозионная стойкость, герметичность, удельная по массе механическая прочность и радиационная защита. Учитывая сложность обеспечения всех свойств одним гомогенным материалом, в последнее время уделяют значительное внимание композиционным материалам с гетерогенной структурой. Одним из таких материалов является конструкционный материал, разрабатываемый в рамках проекта Научно-технологического центра в Украине, сотрудниками Днепропетровского национального университета имени Олеся Гончара и Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт».

Конструкционный материал (КМ) представляет собой комбинацию двух разнородных композитов. Первый из них представляет многослойный пакет (МП), состоящий из металлов с разным атомным номером. Сочетание разных металлов в определенном порядке позволяет повысить альбедо гамма-квантов, и таким образом, уменьшить интенсивность гамма-излучения после прохождения слоя пакета. Вторым материалом относится к широко используемым в ракетно-космической технике армированным полимерным композитам (ПК), включающим высокодисперсные наполнители на основе тяжелых металлов, которые позволяют увеличить коэффициент ослабления гамма-излучения.

Постановка задачи. Разработка метода и технологии соединения указанных компонентов является одной из основных задач, возникших в процессе формирования КМ. Решение поставленной задачи осуществлялось в четыре этапа: выбор и обоснование метода соединения; формирование соединения; экспериментальная отработка методики испытаний соединения; оптимизация параметров соединения. Целью данной публикации является краткое описание результатов и хода работы первых трех этапов решения поставленной задачи.

Выбор и обоснование метода соединения. Для решения поставленной задачи был проведен анализ существующих методов получения гетерогенных материалов: физических, сопровождаемых изменением физического состояния одного из соединяемых компонентов; химических, получаемых в результате химических реакций; механических, при которых не происходит физико-химических превращений, а также их сочетаний. Примеры формирования гетерогенных материалов путем совмещения металлов и полимеров приведены в табл. 1. Кроме того, рассматривались два технологических подхода соединения компонентов КМ: независимое формирование компонентов с последующим соединением; формирование одного из компонентов на поверхности другого компонента. Одновременное формирование компонентов не рассматривалось ввиду сложности совместного обеспечения разнородных физических условий, необходимых при их получении.

Таблица 1

Примеры методов формирования гетерогенных материалов на основе металлов и полимеров

Механические	Физические	Химические
соединение крепежными элементами	выпаривание, осаждение	восстановление
	пайка, сваривание	разложение
соединение путем изменения формы	электролиз, фотолиз, радиолит	
	адгезия (футерование, напыление, выкладка)	

При выборе метода соединения в первую очередь учитывается необходимость обеспечения следующих параметров: герметичность стыка; инертность структуры и свойств компонентов по отношению

к технологическим условиям процесса соединения; многовариантность возможных конструкций; технологичность.

Анализ рассмотренных методов соединения разнородных материалов в условиях различных технологических подходов позволяет выделить их основные недостатки: использование крепежных элементов нарушают сплошность компонентов и снижают степень герметичности соединения; соединение путем изменения формы компонентов ограничивает альтернативные конструкции конечного изделия; использование ряда физико-химических методов (таких как выпаривание, осаждение, восстановление, разложение) в большинстве случаев рационально только для однородных материалов, в тоже время компоненты конструкционного материала являются гетерогенными; электролиз, фотолиз, радиолит характеризуются низкой технологичностью (которая не в последнюю очередь заключается в использовании специфического оборудования); пайка и сварка являются причиной возникновения остаточных напряжений в материалах вследствие температурных воздействий, особенно при значительных различиях в коэффициентах теплового расширения; адгезионные соединения характеризуются относительно невысокой прочностью по сравнению с другими методами соединения.

В процессе определения условий эксплуатации разрабатываемого КМ установлено, что наибольшая его эффективность проявляется при совместном использовании с традиционными конструкционными материалами, что в свою очередь позволяет объединить в одной структуре механические свойства одних материалов (прочность) и физико-химические свойства других (ослабление гамма-излучения, коррозионная стойкость).

Таким образом, адгезионный метод соединения реализуется при объединении рассматриваемых компонентов КМ со следующими преимуществами: возможность соединения гетерогенных материалов, высокая герметичность, снижение веса за счет отсутствия механических креплений, повышение прочности при увеличении площади соединяемых поверхностей, создание многослойных конструкций.

Целесообразность использования данного метода также подтверждается наличием высоких адгезионных свойств связующего полимерного компонента КМ, в качестве которого используется эпоксидная смола. Анализ различных связующих, используемых для изготовления адгезивов, согласно литературе [1] показывает, что эпоксидная смола при высокой адгезии к металлам сохраняет высокую стойкость к воздействию различных веществ, что важно с точки зрения обеспечения атмосферной стойкости (табл. 2).

Таблица 2

Десятибалльная оценка стойкости эпоксидных смол к химически активным веществам по сравнению с другими видами связующих

Связующее	Адгезия к металлам	Стойкость к воздействию				Стоимость
		воды	растворителей	щелочей	кислот	
Эпоксидное	8	8	9	9	8	7
Полиэфирное	2	7	6	1	6	4
Силиконовое	7	10	7	6	10	6
Полиуретановое	10	7	8	4	4	9

В процессе обоснования выбранного для исследования метода соединения установлено также, что эксплуатация адгезионных соединений эпоксидных композиций оправдывает себя даже в условиях высокого радиационного облучения. Эпоксидное покрытие на корпусе контейнера для долгосрочного хранения отработанного ядерного топлива после длительной эксплуатации в течение 14 лет в условиях значительного перепада температур от -28,9°C до +37,8°C практически не имеет никаких повреждений за исключением отшелушивания в нескольких местах [2]. По другим данным [3] экспериментально установлено, что свойства эпоксидных клеев практически не изменяются при облучении дозами до 100 кГр.

Экономия затрат при реализации адгезионного соединения заключается в отсутствии необходимости использования специального оборудования высокой стоимости или дефицитности. Также нет значительных затрат на энергоносителях, особенно в условиях использования адгезионных веществ, отверждение которых осуществляется в условиях комнатных температур и нет необходимости в использовании печей, вакуумных камер, автоклавов и т.п. Технологический процесс создания адгезионного соединения несложный и включает следующие операции: подготовка поверхности субстрата; подготовка адгезива (смешение исходных компонентов, добавление модификаторов); формирование адгезива на поверхности субстрата; монтаж соединения; отверждение адгезива.

Сравнивая адгезионный метод соединения с другими методами важно отметить следующие аспекты, подтверждающие целесообразность его использования: отсутствие короблений, изменения цвета, коррозии или ухудшения качества склеиваемых компонентов, вследствие действия других факторов негативного воздействия; сокращение затрат на технологическое оснащение, включая снижение объема механических работ; возможность совместного использования с другими методами соединения или способами, позволяющими усилить прочность и качество соединения.

Формирование адгезионного соединения. При формировании адгезионного соединения наиболее рациональным признан подход, основанный на независимом изготовлении МП с последующим фор-

мированием ПК на его поверхности. Это позволяет использовать связующее полимерного композита в качестве адгезива соединения.

Реализация данного подхода фактически предопределяет ПК по своему целевому назначению, структуре, технологии формирования к высокоармированным композитным покрытиям, которые в последнее время широко используются в специальном строительстве. Этот вид материалов представляет собой химически-стойкие покрытия, упрочняемые одним или двумя слоями стеклоткани. Они применяются как в виде самостоятельных антикоррозийных покрытий, которые используются в условиях действия агрессивной среды, так и с целью образования непроницаемого слоя в комбинированных защитных покрытиях. Армированные покрытия имеют большую механическую прочность и стойкость к абразивному износу по сравнению с лакокрасочными покрытиями, что позволяет значительно увеличить их ресурс особенно в условиях радиационного и атмосферного воздействия. Это достигается, прежде всего, увеличением толщины покрытия (до 1 см) по сравнению с другими покрытиями в десятки раз, что положительно также влияет на ослабление гамма-излучения. Обеспечение защитных свойств покрытия значительно повышает степень целесообразности их использования в средствах изоляции радиоактивных отходов.

Причисление ПК к высокоармированным композитным покрытиям позволяет сократить номенклатуру технологических методов формирования КМ. Основную роль в обеспечении прочности сцепления компонентов КМ играет состав эпоксидной композиции, используемой в соединении в качестве адгезива и в составе ПК в качестве связующего.

Для получения максимальной прочности соединения к адгезиву предъявляется ряд требований, наиболее важными из которых для выбранной структуры КМ следует считать минимальное расхождение в коэффициентах теплового расширения адгезива и субстрата, а также высокую технологичность: удовлетворительная вязкость, возможность холодного отверждения, высокая жизнеспособность, полимеризация с минимальной усадкой и без выделения катализаторов коррозии. Большая часть из указанных технологических параметров обеспечивается правильным выбором марки эпоксидной смолы и модифицирующих добавок.

Одна из основных сложностей, возникших в процессе формирования соединения, заключается в сильном различии теплофизических свойств компонентов КМ. Согласно оптимальной структуре КМ, обеспечивающей максимальное альbedo гамма-квантов, контактирующий с полимером слой МП должен включать элементы с большим атомным номером, для которых характерны низкие значения коэффициента теплового расширения (КТР) порядка 10^{-6} K^{-1} . В тоже время эпоксидная смола без наполнителя характеризуется высокими значениями КТР порядка 10^{-4} K^{-1} . Согласование коэффициентов теплового расширения соединяемых слоев достигается двумя способами. Первый заключается в использовании переходного элемента в зоне контакта – слоя металла или сплава с наименьшими значениями КТР порядка 10^{-5} K^{-1} , второй – во внесении повышенного содержания наполнителя в эпоксидное связующее для снижения КТР адгезива до значений субстрата. Технология формирования МП (по методу PVD – физического осаждения из плазменной фазы или VHR – горячей прокатки в вакууме) позволяет создавать многослойные композиты практически из любых металлов или сплавов, поэтому в качестве переходных слоев КМ рассматриваются такие распространенные в промышленности металлические материалы как сталь и алюминий.

В процессе экспериментального исследования прочности адгезионного соединения в зависимости от различного наполнения используются две марки эпоксидной смолы: распространенная модифицированная смола КДА-2 по ТУ 6-05-1380-76 с отвердителем ТЭТА и более технологичная смола Эпофлекс-09 по ТУ У 23981176.015-2008, включающая кроме смолы и фирменный отвердитель. В качестве наполнителей кроме высокодисперсного порошка вольфрама, обеспечивающего поглощение гамма-излучения, дополнительно рассматривается ряд доступных минеральных и неорганических порошков, таких как тальк (влияющий на тиксотропные свойства композита), силикат (прочность), железный сурик (электрические и теплофизические свойства), каолин и мел (теплофизические свойства). Эти же порошки также играют важную роль в обеспечении равномерного распределения тяжелого вольфрама в объеме эпоксидного композита. Для образцов адгезивов, рассматриваемых в данной публикации, используются наполнители смеси порошков вольфрама с мелом или с каолином, при объемном содержании вольфрама в наполнителе 45%.

Методология экспериментальной отработки процесса формирования КМ путем адгезионного соединения его компонентов заключается в выполнении относительно несложных приемов, легко воспроизводимых в производственных условиях с использованием внелабораторного оборудования (табл. 3).

Для определения комплексной прочности соединения необходимо проанализировать прочность сцепления адгезива, состоящего из эпоксидной композиции с наполнителем различного состава и содержания, с компонентами КМ: субстратом (переходной материал между МП и ПК – сталь или алюминий), армирующим компонентом (стеклоткань), связующим ПК (эпоксидная композиция с наполнителем). Экспериментально прочность сцепления адгезива по двум последним вариантам не отработывалась, поскольку анализ адгезии эпоксидных связующих и армирующих стеклянных наполнителей играет основную роль при оценке прочности КМ и широко проанализирован в соответствующей литературе. Адгезионная же прочность эпоксидных композиций схожего состава практически соответствует когезионной.

В качестве субстрата используется конструкционная сталь, что связано с более сложными условиями эксплуатации соединения по сравнению с использованием в качестве субстрата алюминия, который имеет более близкое к адгезиву значение КТР. Кроме того, выбранный вариант более точно соответствует области применения разрабатываемого КМ, использование которого наиболее рационально совместно с существующими материалами для изоляции радиоактивных отходов (сталь и/или бетон).

Таблица 3

Технологические приемы формирования ПК на поверхности МП

Этапы	Приемы
Подготовка субстрата и компонентов адгезива	Подготовка поверхности субстрата ПК зачисткой металлической щеткой, шлифованием наждачной бумагой и обезжириванием промышленными растворителями с последующей сушкой в печи
	Изготовление наполнителя путем механического смешения в заданных пропорциях исходных компонентов по отработанному режиму
Изготовление адгезива	Механическое смешение компонентов эпоксидной композиции (смоляная часть, отвердитель, растворитель) до нужной вязкости
	Внесение в подготовленную смесь адгезива наполнителя с последующим механическим смешением по отработанному режиму
Соединение ПК с МП	Формирование слоя адгезива на поверхности субстрата методом распыления (для крупногабаритных образцов), контактным методом с помощью кисти и валика (для малогабаритных образцов) с последующей выдержкой в нормальных условиях для предварительного отверждения (схватывания)
Формирование ПК	Послойное нанесение композиции на поверхности сформированного слоя адгезива методом распыления (для крупногабаритных образцов), контактным методом с помощью кисти и валика (для малогабаритных образцов)
	Промежуточная выкладка армирующего компонента ПК с последующим выглаживанием с помощью валика
	Окончательное отверждение сформированных слоев в нормальных условиях в течение заданного времени (не менее 7 суток)

Экспериментальная отработка соединения на прочность. В основу исследования адгезионной прочности эпоксидного адгезива со стальным субстратом положена методика, которая основана на стандартном методе определения прочности клеевого соединения при сдвиге по ГОСТ 14759-69 [4], соответствующему международному стандарту ISO 4587-79. Метод позволяет определить статическую прочность при сдвиге клеевых соединений листовых металлов, путем определения величины разрушающего усилия при растяжении образцов стали, склеенными внахлест, с приложением усилий, смещающих одну пластинку образца относительно другой. Металлические пластинки для изготовления образцов изготавливаются из стали 3 по размерам, заданным в стандарте. Для испытаний используется разрывная машина FM-1000 (Германия).

Методика изготовления образцов должна определяться методом формообразования ПК (напылением). Однако данный способ является нерациональным при изготовлении образцов с малой контактной площадью ~300 мм², а контактное нанесение вручную позволяет значительно упростить процесс подготовки образцов для испытаний. Для упрощения технологии изготовления образцов проведена экспериментальная отработка двух методов нанесения адгезионной смеси: контактным методом (с использованием кисти) и напылением. В последнем случае лишний объем смеси снимается с краев образца тканью.

Адгезионная смесь изготавливается двух составов: 1) смола КДА-2 (отвердитель ТЭТА), наполнитель на основе вольфрама и мела (содержимое наполнителя 32%); 2) смола Эпофлекс-09, наполнитель тот же. Согласно полученным результатам испытаний значительного расхождения между прочностью образцов, изготовленными разными методами за пределами погрешности не наблюдается (рис. 1). В связи с этим дальнейшие испытания проводятся на образцах, в которых адгезионная смесь наносится контактным методом.

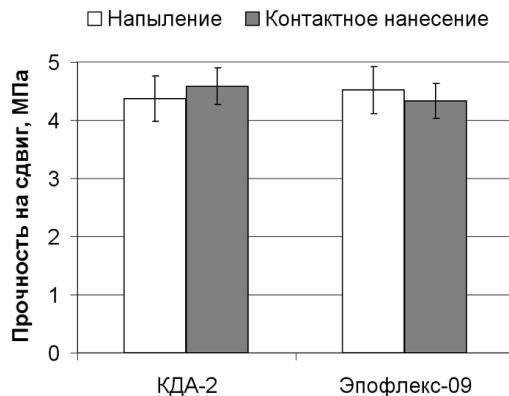


Рис. 1. Прочность образцов, изготовленных разными методами

Формирование адгезионных соединений с использованием эпоксидных композиций осуществляется без приложения нагрузки. Однако соединение может испытывать контактные давления, вызванные условиями формирования последующих слоев ПК. В процессе отработки методики испытаний возникает необходимость в сравнении прочности адгезионных соединений, сформированных под давлением с малыми нагрузками, вызванными весом слоев армирующей стеклоткани, давлением валика при выглаживании и другими технологическими процессами. В результате исследования адгезивов с содержанием наполнителя 48% из порошков вольфрама и мела установлено, что для малых нагрузок зависимость между величиной давления и прочностью соединения отсутствуют (рис. 2). При увеличении нагрузки на

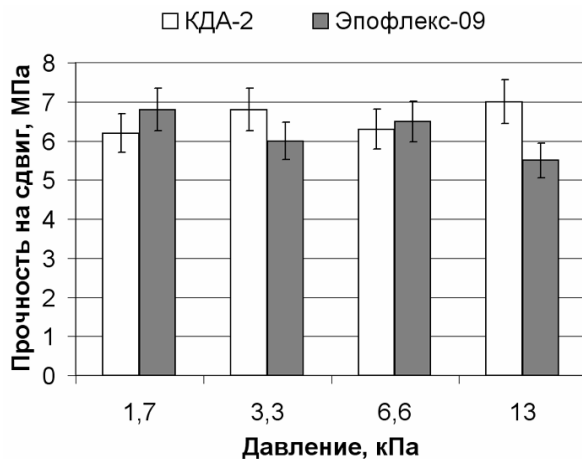


Рис. 2. Прочность образцов, склеенных под давлением

образцы наблюдается вытеснение адгезионной композиции, что также мало влияет на прочность соединения. Таким образом, все последующие образцы формируются при незначительном давлении (до 35 г/см²), прилагаемом с целью удержания верхней пластинки субстрата в необходимом положении при склеивании.

При изготовлении экспериментальной партии образцов контролируется также толщина нанесения адгезива. Для большинства образцов она не выходит за пределы 150-220 мкм. При рассмотрении 20 образцов с адгезивом одного состава (смола эпофлекс-09 с 48%-м содержанием наполнителя из порошков вольфрама и мела) в определенном диапазоне толщин зависимости между их величинами и адгезионной прочностью не выявлено (рис. 3). В дальнейших исследованиях влияние толщины на прочность соединения не рассматривается.

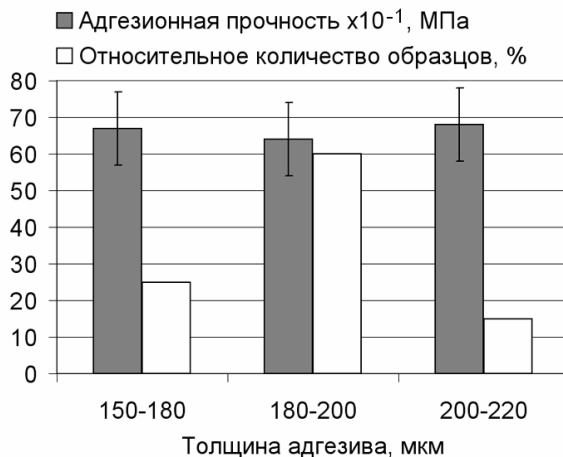


Рис. 3. Прочность образцов с адгезивом разной толщины

При отработке методики испытания анализируется влияние малых дефектов, характерных для адгезионного соединения: возникновение пустот как в объеме адгезива, так и на его границе (особенно по уголкам пластинок) вследствие усадки или подтекания адгезива, а также в результате несоответствия формы пластинок заданному стандарту. Такие дефекты приводят или к возникновению внутренних напряжений, или к возникновению непрочностей. Следует отметить, что даже незначительные дефекты, например, такие как непроклеи пластинок по углу пластинки площадью не более 2×2 мм приводят к значительному падению адгезионной прочности, не смотря на незначительное уменьшение контактной площади соединения с 300 мм² до 256 мм².

На рис. 4 приведены результаты адгезионной прочности для 18 образцов одного состава (смола КДА-2 и наполнитель из порошков вольфрама и каолина), но с разным содержанием наполнителя. Два

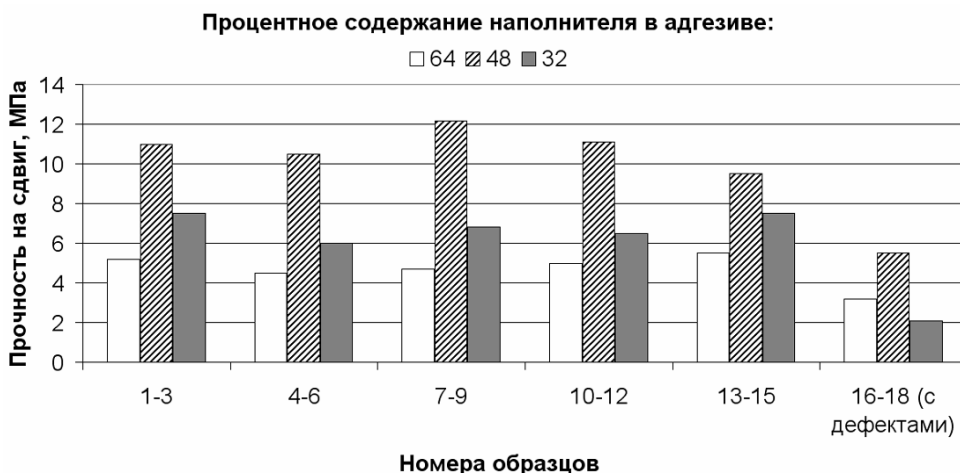


Рис. 4. Влияние дефектов на адгезионную прочность образцов с разным содержанием наполнителя в адгезиве

образца №16 и №17 имеют дефект подтекания адгезива с содержанием наполнителя 48% и 64%, образец №18 (содержание наполнителя в адгезиве 32%) – непрочней шириной не более 0,5 мм по стороне образца длиной 20 мм. Результаты адгезионной прочности при выполнении дальнейших исследований, направленных на оптимизацию соединения, учитываются только для тех образцов, в которых не было подобных дефектов.

Наличие экстремума на диаграмме (рис. 4) также наблюдается в работе [5], связанной с исследованием адгезионной прочности эпоксидных модифицированных смол (состав и марка смолы не приводится), наполненных порошками электропроводящих металлов. Однако в [5] экстремум наблюдается при содержании наполнителя в пределах 30-35% и по абсолютному значению прочность на сдвиг составляет порядка 16 МПа; при повышенном содержании наполнителя 40-60% наблюдается снижение прочности на сдвиг адгезива до 3-8 МПа.

Следует отметить, что для адгезива на основе смолы эпофлекс-09 с наполнителями разного состава экстремальной зависимости прочности на сдвиг от количества наполнителя, характерной для смолы КДА-2, не зафиксировано (рис. 5). Полученный результат, а также более высокая технологичность смолы

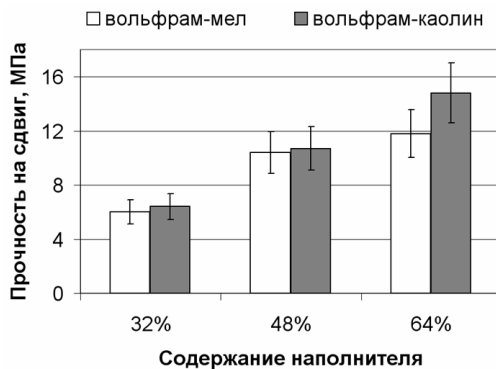


Рис. 5. Зависимость адгезионной прочности соединения на основе смолы эпофлекс-09 от содержания наполнителя двух составов

эпофлекс-09 стало основной причиной ее преимущественного использования при изготовлении образцов, используемых для дальнейшей оптимизации адгезионного соединения.

Выводы. В ходе выполнения работ по созданию нового радиационно-защитного КМ решена задача по соединению его компонентов, состоящих из разнородных гетерогенных материалов. Соединение компонентов КМ осуществляется за счет адгезии связующего ПК к поверхности МП, что предопределяет методику изготовления КМ: МП изготавливается отдельно, после чего на его поверхности формируются слои ПК. Прочность соединения на сдвиг в процессе отработки методики соединения составляет 10-14 МПа в зависимости от состава и содержания адгезива на основе эпоксидной композиции и двухкомпонентного высокодисперсного наполнителя, что является достаточным для обеспечения структурной прочности КМ. Дальнейшие работы по созданию КМ должны быть направлены на оптимизацию состава адгезива, которая позволит обеспечить стабильные показатели прочности соединения с учетом влияния различных факторов, включающих технологические условия формирования соединения и температурные воздействия.

РЕЗЮМЕ

Розроблена методика процесу з'єднання дисперсно-наповненого епоксидного композита та багатошарового металевго пакету, які є частиною конструкційного матеріалу для виготовлення засобів ізоляції радіоактивних відходів. З'єднання засновано на адгезійному зчепленні епоксидного зв'язуючого композиту з поверхнею зовнішнього сталюого або алюмінієвого шару багатошарового пакету. Відпрацьована методика експериментального визначення міцності адгезійного з'єднання на зсув.

Ключові слова: контейнеризація радіоактивних відходів, конструкційний матеріал, адгезійне з'єднання, методика з'єднання, міцність з'єднання.

SUMMARY

The method of joining process of epoxy composite containing dispersed powders with multilayered metallic pack is developed. These components are integral parts of structural material of container for radioactive waste. Joining of components is based on adhesion of binder of epoxy composite with steel or aluminium layer of multilayered pack. The method of experimental determination of shearing strength of adhesive joint is worked-out. Dependence between shearing strength and content of dispersed filler in adhesive is defined.

Keywords: containment of radioactive waste, constructional material, adhesive joint, method of joint, strength of joint.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Ковачич Л. Склеивание металлов и пластмасс / Л. Ковачич; [пер. со словацк. И.В. Холодова]. – М.: Химия, 1985. – 240 с.
2. Understanding and managing ageing of material in spent fuel storage facilities: Technical reports series No. 443 – Vienna: International Atomic Energy Agency, 2006. – 107 p.
3. Радиационная стойкость некоторых полимеров и эпоксидных клеев / С. Н. Гладких, В. В. Голиков, Г. Д. Кекелидзе и др. – Дубна: Издат. отдел Объед. инст-та ядерн. исслед., 2001. – 6 с.
4. Клеи. Метод определения прочности при сдвиге: ГОСТ 14759-69. – [Введ. 1970-01-01]. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 13 с. – (Государственный стандарт Союза ССР)
5. Пещерова Т. Н. Технология формирования и повышения прочности клеевых соединений деталей машиностроительных конструкций: автореф. дис. на соискание степени канд. техн. наук: спец. 05.02.08 «Технология машиностроения» / Т. Н. Пещерова. – Москва, 2007. – 26 с.

Поступила в редакцию 15.04.2010 г.