

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201800270** (13) **A2**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.11.30

(51) Int. Cl. **G21F 1/00** (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2018.05.23

(54) КОНСТРУКЦИОННАЯ ТЕРМОСТОЙКАЯ БОРОСОДЕРЖАЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ И СПОСОБ ЕЁ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(31) **2017118228**

(32) **2017.05.25**

(33) **RU**

(71) Заявитель:
**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ АВТОМАТИКИ ИМ.
Н.Л. ДУХОВА" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Брагин Сергей Иванович, Копылов
Сергей Иванович, Шоленинов
Сергей Эдуардович, Злочевский
Гарольд Давидович, Панкова Татьяна
Николаевна (RU)**

(57) Изобретение относится к области композиционных материалов, содержащих карбид бора, и предназначено для изготовления конструктивных элементов изделий для защиты от тепловых нейтронов. Техническим результатом композиции является повышение защиты от тепловых нейтронов и возможность создания конструктивных элементов изделий с высокой механической прочностью и работающих в широком диапазоне температур. Техническим результатом способа является снижение трудоемкости изготовления композиции и повышение её качества. Технический результат достигается за счет того, что конструкционная термостойкая боросодержащая композиция состоит из фенолоформальдегидной смолы новолачного типа, гексаметилентетрамина и карбида бора в следующем соотношении, мас. %: фенолоформальдегидная смола - 20-28; гексаметилентетрамин - 1,8-2,8; карбид бора - остальное. Технический результат достигается также за счет применения способа изготовления конструкционной термостойкой боросодержащей композиции, характеризующегося тем, что в стакан помещают порошки фенолоформальдегидной смолы, гексаметилентетрамина, карбида бора и шары из фторопласта диаметром 16-20 мм, стакан размещают в установку планетарного типа и в течение не менее 15 мин смешивают до гомогенного состояния компоненты при соотношении скоростей вращения диска и стакана 2:1, при этом диск вращается по часовой, а стакан против часовой стрелки, затем приготовленную композицию помещают в пресс-форму с учетом объема изделия и прессуют в течение не менее 15 мин при температуре 175-185°C под давлением, обеспечивающим фиксирование заданного объема композиции, пресс-форму с композицией охлаждают вне прессы до температуры не более 100°C и производят выпрессовывание готового изделия из композиции.

A2

201800270

201800270

A2

Конструкционная термостойкая боросодержащая композиция и способ её изготовления

МПК G21F 1/00

Изобретение относится к области композиционных материалов, содержащих карбид бора, и предназначено для изготовления конструктивных элементов изделий для защиты от тепловых нейтронов.

Известна полимерная композиция для радиационной защиты электронных приборов. Данная композиция содержит полимерное связующее, литий и бор в качестве экранирующих наполнителей в составе соединения тетрагидридобората лития капсулированного при следующем соотношении ингредиентов, % масс.: тетрагидридоборат лития – не более 5; полиэтилен и/или полипропилен – остальное. Все компоненты предлагаемой полимерной композиции были подвергнуты смешению и отверждению по заданному технологическому циклу. Первоначально брали порошкообразный полипропилен и смешивали с порошком капсулированного тетрагидридобората лития в течение 1 часа. Полученную смесь в среде, исключаяющей взаимодействие с агрессивными атмосферными факторами, подвергали формованию под давлением при повышенной температуре. Патент на изобретение RU 2530002, МПК G21F 1/10, G21F 1/08, 16.11.2014.

Недостатками данной композиции являются: низкая эффективность экранирования относительно H_2O , равная 0,88, невозможность изготовления конструктивных деталей сложной геометрической формы, низкая термостойкость композиции, определяемая температурой плавления полипропилена, которая не превышает 160–165 °С.

Известна боросодержащая композиция, применяемая для биологической защиты от нейтронных излучений. Патент на изобретение RU 2196788, МПК C08J 3/20, C08L 23/12, C08K 3/20, C08K 3/38, 20.01.2003.

Боросодержащая композиция содержит полиолефиновый полимер (полипропилен) в качестве связующего и борный ангидрид при следующем соотношении ингредиентов, % масс.: борный ангидрид – 15, полипропилен – 85. Гранулы борного ангидрида перед смешиванием подвергали измельчению до порошкообразного состояния дисперсностью 400 мкм, смешивали с полипропиленом в барабанном смесителе в течении 2–3 ч, а затем экструдировали при температуре 200–220 °С в пресс-форму и прессовали при удельном давлении 400–500 кг/см². Недостатками данной композиции низкая теплостойкость композиции, определяемая температурой плавления полипропилена, которая не превышает 160–165 °С, а также гигроскопичность композиции, составляющая 0,1%. Недостатком способа изготовления является необходимость предварительного дробления ангидрида бора до дисперсности 400 мкм, возможность попадания частиц материала барабанного смесителя в состав композиции и сложность обеспечения высокой точности геометрических размеров заготовки.

Задачей изобретений является создание композиции с повышенной теплостойкостью и термостойкостью, отсутствием гигроскопичности, нерастворимой в агрессивных средах, обеспечивающей ослабление фона по тепловым нейтронам и изготовление конструктивных элементов изделий с высокой механической прочностью и работающих в широком диапазоне температур.

Техническим результатом композиции является повышение защиты от тепловых нейтронов и возможность создания конструктивных элементов изделий с высокой механической прочностью и работающих в широком диапазоне температур.

Техническим результатом способа является снижение трудоемкости изготовления композиции и повышение её качества.

Технический результат достигается за счет того, что конструкционная термостойкая боросодержащая композиция состоит из

фенолоформальдегидной смолы новолачного типа, гексаметиленetetрамина и карбида бора в следующем соотношении, % масс.:

фенолоформальдегидная смола	20–28;
гексаметилентетрамин	1,8–2,8;
карбид бора	остальное.

Технический результат достигается также за счет применения способа изготовления конструкционной термостойкой боросодержащей композиции, характеризующийся тем, что в стакан помещают порошки компонентов в указанной выше пропорции и шары из фторопласта диаметром 16–20 мм, стакан помещают в установку планетарного типа и смешивают компоненты до гомогенного состояния в течение не менее 15 минут при соотношении скоростей вращения диска и стакана 2:1, при этом диск вращается по часовой, а стакан против часовой стрелки.

На фиг. 1 представлена расчетная модель эффективности защиты от тепловых нейтронов полученной композиции материала.

На фиг. 2 представлена зависимость коэффициента ослабления от толщины фильтра: кривая А – по числу тепловых нейтронов, кривая Б – по числу событий в сцинтилляторе.

На фиг. 3 представлен пример фильтра, изготовленного из полученной композиции.

Для изготовления боросодержащей композиции берётся 20–28 массовых частей порошка новолачной фенолоформальдегидной смолы, 1,8–2,8 массовых частей гексаметилентетрамина, остальное – порошок карбида бора с размером зерна 14–40 мкм (зернистость М14-М40 согласно ГОСТ 3647-80). Затем компоненты гомогенно смешиваются в установке планетарного типа в течение 15 мин при соотношении скоростей вращения диска и стакана с компонентами композиции 2:1 и вращением диска по часовой, а стакана – против часовой стрелки. Для гарантированного качественного перемешивания составных частей композиции используются

шары из фторопласта диаметром 16–20 мм: использование шаров из фторопласта при перемешивании полностью исключает попадание материала стаканов установки в композицию.

Фильтры из полученной композиции изготавливаются прессованием. Полученную смесь загружают в пресс-форму с учётом объема прессуемого изделия и прессуют на вертикальном прессе под давлением, обеспечивающим фиксирование заданного объёма изделия при нагреве пресс-формы до 175–185 °С и выдержке при данной температуре не менее 15 мин. Далее пресс-форму с композицией охлаждают до температуры не более 100 °С вне пресса и производят выпрессовывание готового изделия из композиции.

Для изготовления диска из предлагаемой композиции диаметром 52 мм с допуском на диаметр 0,190 мм и толщиной 3 мм с допуском на толщину - 0,06 мм брали компоненты в соответствии с таблицей с учётом объёма изделия, помещали в стакан планетарной машины вместе с шарами из фторопласта диаметром 20 мм, смешивали до гомогенного состояния при соотношении скоростей вращения диска и стакана планетарной машины 2:1 в течение 15 мин; затем полученную смесь загрузили в пресс-форму, установили пресс-форму на пресс, нагрели пресс-форму до 180 °С и прессовали 15 минут, затем сняли давление пресса, охладили пресс-форму при нормальных климатических условиях до температуры 100 °С и выпрессовали диск (фиг. 3). Геометрические размеры диска из композиции находились в пределах полей допусков на размеры.

Результаты механических испытаний образцов приведены в таблице. Твёрдость по Роквеллу определялась на твердомере ТК-2М шариком диаметром 5 мм при нагрузке 588 Н. Прочность на сжатие определялась на образцах из предлагаемой композиции диаметром 20 мм на испытательной машине МИРС.

№ п/п	Состав композиции, масс. %	Состояние поверхности	Твёрдость по Роквеллу, HRB	Прочность на сжатие, МПа
1	Фенолоформальдегидная смола - 18 гексаметиленetetрамин - 1,6 карбид бора (M20) - 80,4	Трещины	92,1	20,7
2	Фенолоформальдегидная смола - 20 Гексаметиленetetрамин - 1,8 карбид бора (M20) - 78,2	Без видимых дефектов	89,0	32,6
3	Фенолоформальдегидная смола - 24 Гексаметиленetetрамин - 2,3 карбид бора (M20) - 73,7	Без видимых дефектов	86,4	39,8
4	Фенолоформальдегидная смола - 28 Гексаметиленetetрамин - 2,8 карбид бора (M20) - 69,2	Без видимых дефектов	85,5	31,8
5	Фенолоформальдегидная смола - 30 Гексаметиленetetрамин - 3,0 карбид бора (M20) - 67	Пористость	62,3	24,5

Анализ результатов испытаний показывает, что для изготовления изделий из предлагаемой композиции с высокими механическими свойствами без дефектов оптимальными являются соотношения компонентов композиции, указанные в примерах 2–4. Увеличение количества фенолформальдегидной смолы приводит к образованию пористости изделия и, как следствие, снижению его прочностных свойств. Увеличение карбида

бора приводит к недостатку количества фенолформальдегидной смолы, необходимой для его смачивания, что приводит к появлению трещин в изделии из композиции и снижению прочностных свойств.

Эффективность защиты от тепловых нейтронов полученной композиции проверяли расчетным способом. Расчёт проводили при условиях, обеспечивающих наименьший коэффициент ослабления, а именно (фиг. 1):

- спектр нейтронов соответствует допустимой максимальной температуре;
- поток тепловых нейтронов падает перпендикулярно поверхности экрана из предлагаемой композиции.

Предполагали, что поток тепловых нейтронов имеет максвелловское распределение (средняя энергия 38,3 мэВ),

$$\frac{dN}{dE} = C / \sqrt{E} \cdot \exp\left(-\frac{E}{a}\right),$$

где E – энергия нейтрона,

C – нормировочная константа для выполнения условия;

a = 38,3 мэВ.

$$\int_0^{\infty} \frac{dN}{dE} dE = 0$$

Предполагали, что импульс на детекторе производится при неупругих взаимодействиях нейтронов $\int \frac{dN}{dE} \cdot dE$ с материалом детектора. В тепловой области сечение неупругих взаимодействий пропорционально E^{-0,5}, поэтому в расчете приняли, что количество импульсов детектора пропорционально, что было определено как поток через поверхность с дозовым коэффициентом, равным E^{-0,5}.

В результате расчета методом Монте-Карло была получена зависимость коэффициента ослабления от толщины фильтра (фиг. 2).

В результате проведенного расчета и испытаний можно сделать вывод, что экран из предлагаемой композиции обеспечивает ослабление фона по

тепловым нейтронам в 3000 раз при толщине 3 мм при объемной плотности бора 1667 мг/см^3 , эффективность экранирования относительно H_2O составляет 2122.

Предлагаемая композиция отличается высокой теплостойкостью до $300\text{-}350 \text{ }^\circ\text{C}$, способностью выдерживать локальный нагрев до $700 \text{ }^\circ\text{C}$, нерастворимостью в агрессивных средах, отсутствием гигроскопичности.

Теплостойкость проверяли, поместив диски из предлагаемой композиции в термокамеру и нагрев их до температуры $350 \text{ }^\circ\text{C}$. После выдержки дисков в течение 1 часа не произошло потери формы и изменения геометрических размеров дисков из предлагаемой композиции.

Предлагаемая композиция с заявляемым диапазоном массовых соотношений компонентов обеспечивает возможность изготовления конструктивных элементов изделий с высокой точностью геометрических размеров, высокой механической прочностью и работающих в широком диапазоне температур.

Прессование с учётом объёма готового изделия, а также изготовление изделия из композиции предложенным способом позволяют снизить трудоемкость изготовления за счет отсутствия необходимости предварительного дробления карбида бора, повысить качество приготавливаемой смеси за счет использования шаров из фторопласта. Прессование по объёму, а не по давлению позволяет получать детали различной сложности с высокой точностью геометрических размеров не хуже 11 квалитета согласно ГОСТ 25346-89, которые можно в дальнейшем подвергать механической обработке.

Формула изобретения

1. Конструкционная термостойкая боросодержащая композиция, состоящая из фенолоформальдегидной смолы новолачного типа, гексаметиленetetрамин и карбида бора в следующем соотношении, % масс.:

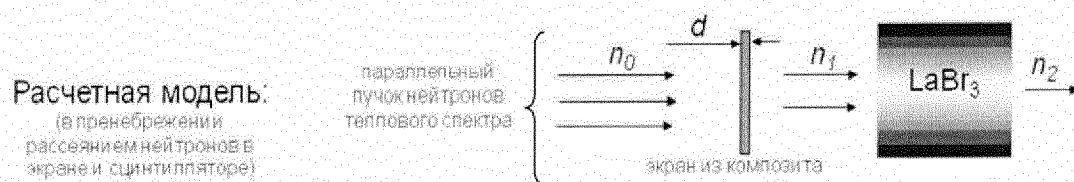
фенолоформальдегидная смола	20–28;
гексаметилентетрамин	1,8–2,8;
карбид бора	остальное.

2. Способ изготовления конструкционной термостойкой боросодержащей композиции, характеризующийся тем, что в стакан помещают шары из фторопласта диаметром 16–20 мм и порошки компонентов в следующем соотношении, % масс.:

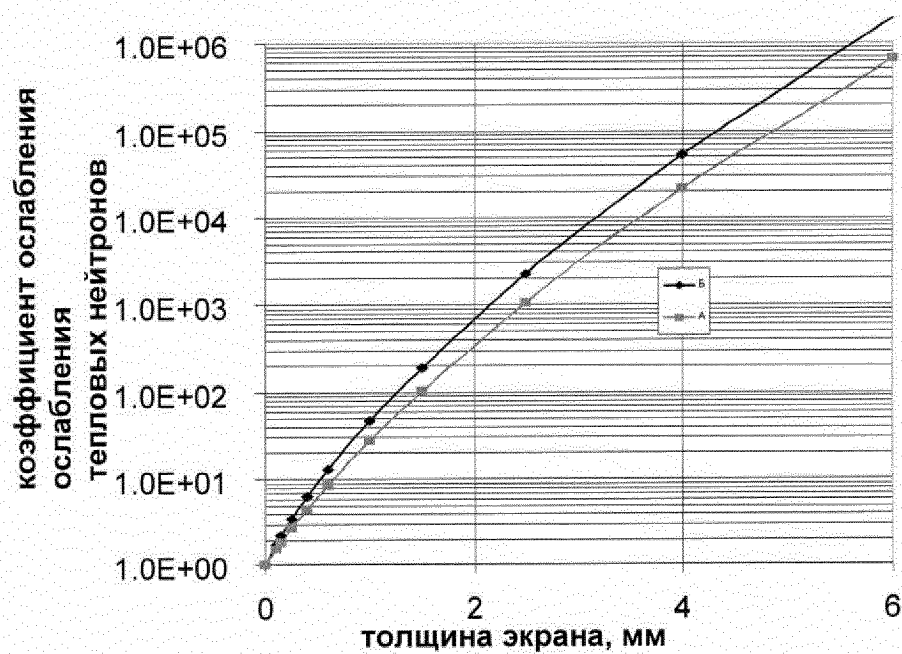
фенолоформальдегидная смола	20–28;
гексаметилентетрамин	1,8–2,8;
карбид бора: порошок с размером зерна 14–40 мкм	остальное.

стакан помещают в установку планетарного типа, смешивают компоненты до гомогенного состояния в течение не менее 15 минут при соотношении скоростей вращения диска и стакана 2:1, при этом диск вращается по часовой, а стакан против часовой стрелки.

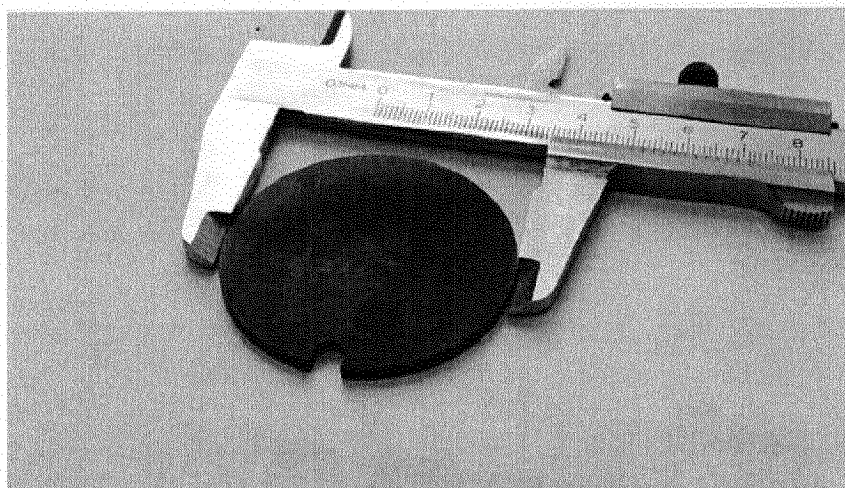
Конструкционная термостойкая боросодержащая композиция и способ её изготовления



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3