

引用格式: 石勇,陈宝,张龙,等·无铅复合屏蔽材料的研究[J]·安全,2019,40(12):77-81·

无铅复合屏蔽材料的研究

石 勇¹高级工程师 陈 宝¹ 张 龙²高级工程师 于宏燕² 陈 研³

(1·海装驻北京地区第七军事代表室,北京 100176;2·北京市射线应用研究中心,北京 100015;
3·北京富迪创业科技有限公司,北京 101583)

中图分类号:X96;TL77

文献标识码:A

文章编号:1002-3631(2019)12-0077-05

【摘 要】为了解决目前防护X射线的屏蔽材料中广泛使用含铅材料而造成的铅污染,提出了无铅复合屏蔽材料的技术途径。通过对X射线屏蔽机理的分析及铅材料的屏蔽特点,指出了辐射屏蔽材料的改进方向;通过铅污染的途径分析及铅污染对人体健康的影响,提出了铅表面处理、铅复合材料及无铅材料取代等技术手段;通过不同元素屏蔽效果的比较,选取了取代铅屏蔽的元素;通过选取的非铅元素制备了高密度复合屏蔽材料,与现有的含铅复合材料进行了比较,无铅复合屏蔽材料在屏蔽性能、力学性能及安全环保等方面具有明显的优势。

【关键词】铅污染;无铅屏蔽材料;辐射防护

Research of Lead-free Composite Shielding Material

SHI Yong¹ CHEN Bao¹ ZHANG Long² YU Hongyan² CHEN Yan³

(1·The Seventh Military Representative Office, Naval Equipment Department Stationed in Beijing, Beijing 100176, China;

2·Beijing Radiation Application Research Center, Beijing 100015, China;

3·Beijing Fudi Venture Technology Co., Ltd., Beijing 101583, China)

Abstract: In order to solve the lead pollution caused by the widely used lead materials in X-ray shielding, the lead-free composite shielding materials are proposed. Based on the analysis the X-ray shielding mechanism and the shielding characteristics of lead materials, the improvement of radiation shielding materials is pointed out. Through the analysis of lead pollution and the impact of lead pollution on human health, the technical means of lead surface treatment, lead composite materials and lead-free materials replacement are proposed. Through the comparison of shielding effects of different elements, the elements which replaced lead are selected, high density composite shielding materials were prepare from the lead-free elements. Compared with the existing lead-containing composite materials, the lead-free composite shielding materials have obvious advantages in shielding performance, mechanical properties, safety and environmental protection.

Keywords: lead pollution; lead-free shielding materials; radiation protection

0 引言

随着核技术和医学影像技术的发展,X光机、

CT、PET等X射线影像技术已成为现代医学不可缺少的重要组成部分,但X射线对受照医生和病人

作者简介:石勇(1974-),男,浙江诸暨人,博士,高级工程师,主要从事核辐射安全领域的研究。E-mail:13810537591@139.com

通信作者:张龙(1976-),男,河南南阳人,硕士,正高级工程师,主要从事屏蔽材料及辐射防护等相关研究。E-mail:zhanglong_fang@sina.cn

DOI: 10.19737/j.cnki-issn1002-3631-2019-12-014

的机体可能造成辐射损伤。2017年世界卫生组织国际癌症研究机构公布的致癌物清单,就将X射线列为一类致癌物。为了保护医生及病人的生理健康,需要采用对X射线具有良好屏蔽效果的材料作为防护材料。含铅屏蔽材料由于来源广泛、成本相对较低,在历史上已沿用了一百多年,但随着科学的发展,含铅材料的诸多缺点逐步显现,铅对人体的危害极大,对环境污染也比较严重,已不能满足未来社会发展的需要。因此开发新型环保、无毒、长寿命的新型X射线屏蔽材料成为今后的发展趋势^[1-3]。

1 铅的X射线防护机理

1.1 X射线辐射防护机理

X射线的防护是依靠X射线和物质的相互作用,逐步降低其能量强度,直至到达安全剂量以下。X射线与物质相互作用主要有以下三种方式:光电效应、康普顿散射和电子对生成^[4]。

光电效应指当光子能量小于1MeV,可将其全部能量转移到内层电子,使内层电子获得足够的能量逃脱原子核的束缚,发射出的电子成为光电子。光电效应在原子序数大的材料中发生的几率较大,对于屏蔽辐射而言,铅的原子序数为82,是屏蔽低能光子很好的材料。

康普顿散射是指光子与原子的壳层电子发生碰撞,光子的部分能量传递给电子,电子脱离原子核继续移动,使物质产生次级电离和激发。光子被散射,能量降低,还可能继续与其他物质相互作用。康普顿散射和物质的原子序数无关。当光子能量较高,在0.1~5.0MeV时,对于高原子序数的材料,康普顿散射是主要的能量吸收方式。

电子对生成是指能量大于1.02MeV的光子与物质相互作用时,受到重核的强电场作用,一个光子转化为一个正电子和一个负电子。对于高能的光子,产生电子对的几率随原子序数的增加而增加,也随光子能量增加而增加。高能光子与原子序数大的物质相互作用时,主要为电子对生成效应。

综合X射线与物质的三种相互作用,原子序数高的物质对不同能量段的X射线具有较好的屏蔽

效果。

1.2 铅的X射线吸收特点

当X射线能量较低时,与物质主要通过“光电效应”发生作用,对于铅元素存在“弱吸收区”。当X射线的能量为15.8keV时,铅衰减系数达到最大值159.2。随着射线能量的增加,衰减系数逐渐降低,当射线能量为40keV时,衰减系数为13.8;射线能量为80keV时衰减系数降至2.37;当X射线能量增至88keV时,铅的衰减系数升至7。随着射线能量继续增高,衰减系数又逐渐下降。

从以上分析可以看出,当X射线光子的能量在40~80keV之间时,铅对它们的吸收能力较弱,这一能量区为铅的“弱吸收区”,而这一能量区是诊断X射线光子分布最多的能区。为了达到规定的防护效果,需要使用厚度更大的铅进行防护,造成铅防护产品笨重^[1,3]。

2 铅对人体系统的危害

近年来,铅的毒性和对人体的危害得到了社会各界的广泛关注,随着工业技术水平和医学科学水平的发展,人们更加关注铅污染治理和低水平铅暴露的危险性处理问题^[1-2]。

在医疗防护领域,目前铅砖、铅板、铅皮等金属铅还在广泛应用。由于金属铅较软,裸露的铅金属材料在搬运、使用过程中形成的铅灰很容易被吸入人的呼吸系统或消化系统中,而吸附在皮肤或衣服表面的铅灰尘对幼儿也有潜在的危害。研究表明,铅能够影响中枢和外周神经系统、心血管系统、生殖系统、免疫系统的功能,引起胃肠道、肝肾和脑的疾病。儿童和孕妇尤其容易受铅的影响。

2.1 铅对血液系统的危害

铅进入体内后,会被迅速吸收进血液,通过血液循环传输到骨骼和内脏。如果发生铅中毒现象,会严重阻碍人体内的血红素合成,使血红蛋白含量减少、出现机体造血功能减弱,从而导致贫血。由铅引起的贫血现象,儿童比成人表现的更加明显。儿童免疫力相对较弱,在食物中过量摄取铅金属后无法代谢,导致血铅含量增高,血红蛋白减少更加明显,贫血症状也更为严重。

2.2 铅对神经系统的危害

铅对人体神经系统的危害在不同年龄阶段各不相同,对胎儿及儿童的生长发育影响很大。铅很容易进入胎盘,损害胎儿发育中的中枢神经系统。在儿童脑发育早期,铅可抑制神经元的增殖和分化,影响脑的发育。过量摄入铅元素导致铅中毒,对儿童神经系统的影响主要表现在学习能力、理解力下降,语言、智力发育迟缓,甚至会出现多动、易怒等情况。

成年人或是老年人过量摄入铅,则会通过人体循环对神经中枢进行破坏,出现神经退化、认知障碍,甚至出现老年痴呆的现象。一旦出现铅中毒现象,就会对人的智力和行为产生不可逆转的损伤。

2.3 铅对骨骼系统的危害

铅金属还会对人的骨骼生长造成影响。人体内90%以上的铅都堆积在骨骼当中,甚至从胎儿时期就已经开始积蓄。当人处于生长发育阶段,不断增加对铅的摄取和蓄积,人体骨骼内的铅含量会越来越多,对骨骼发育造成严重影响。铅在骨骼中积蓄甚至会替代钙的摄入,骨骼生长缺乏钙元素补充易出现骨质疏松的现象,同时骨骼铅含量过高还会改变体内的激素水平,直接影响维生素D3的水平,间接影响骨骼生长。

2.4 铅对免疫系统的危害

铅在人体内堆积过多会对人体的免疫系统造成破坏,降低人的抵抗力,增加人体罹患重大疾病的几率。铅会造成人体内抗体合成减少,当铅摄入过多时,人体内的淋巴细胞数量会下降,引起人免疫功能下降、抵抗力降低的现象,其降低程度与摄入的铅剂量有关。

持续摄入过量铅元素还会造成免疫细胞记忆功能丧失的现象,引起体液免疫功能损伤,人体的免疫功能大幅下降。此外,还会出现淋巴细胞表面受体减少的现象。淋巴细胞对抗原的免疫应答起到了至关重要的作用,铅暴露会导致抗体分泌减少,当淋巴表面受体减少时,人体的免疫系统出现漏洞,进而导致其免疫力降低。

综上所述,由于铅金属在人们的生产生活中应用广泛,过度摄入铅对人的健康造成极大危害。因此要做好铅污染防治工作,谨慎使用铅金属,通过合理的管控和有效地防治降低铅金属对人体的危害。

3 无铅屏蔽材料的研制

为了减少铅对人体的危害,可采用的技术手段主要包括铅表面处理、含铅复合材料或采用无铅材料替代等方法。

3.1 铅表面处理

为了隔绝金属铅与人体及外界环境的接触,减少铅在使用过程中造成的污染,可对铅金属表面进行处理,包覆聚合物涂层或金属涂层。目前常用的聚合物涂层包括聚酯、环氧树脂等材料,聚合物涂层具有轻便、快捷的特点,但其耐磨性和耐辐照性能较差,长期使用后涂层会遭到破坏,进而造成环境污染。金属涂层主要为金属铝,其耐磨性和耐辐照性能显著优于聚合物材料,能满足辐照环境长期使用的需要。但由于铅较软容易变形,需要较厚的铝涂层才能保证长期使用过程中的完整性和可靠性,造成制作成本过高。^[1]

铅金属表面处理后虽然可部分减少在使用过程中对人体及环境的安全威胁,但在制作及后期回收处理过程中,铅污染仍无法消除,对人体和环境的威胁仍然存在。而且随着环保法规的加强,含铅制品的后期回收处理成本将越来越高。

3.2 含铅复合材料

将金属铅以粉末或颗粒的形式加入到聚合物体系中,形成含铅复合材料,可有效隔绝铅对人体的接触,提高铅制品使用的安全性。如在X光透视领域使用的防辐射围裙就是将金属铅加入到橡胶体系中制成的柔性屏蔽材料。但含铅防辐射围裙在使用过程中,发现围裙表面有铅粉末污染,给接触的医生及病人带来安全威胁^[5]。同时在含铅复合材料的制备及后处理过程中,铅污染无法消除,对人体和环境的威胁仍然存在。

3.3 无铅屏蔽材料

为解决铅对人体及环境的污染威胁,彻底的方法是采用低毒环保、安全可靠的材料替代铅制作屏蔽材料^[6-8]。根据X射线的屏蔽机理,高原子序数的元素具有较高的屏蔽效率。屏蔽材料的密度越高,单位厚度的材料屏蔽效果越好。因此可优选原子序数和密度较高、安全环保的材料替代铅。不同元素K吸收边的对比,见表1。

表1 不同元素的K吸收边
Tab-1 K absorption edge of different elements

序号	元素名称	原子序数	密度(g/cm ³)	K吸收边 (keV)
1	Fe	26	7.87	7.11
2	Cu	29	8.92	8.98
3	W	74	19.3	69.5
4	Os	76	22.61	73.9
5	Pb	82	11.36	88.0
6	Bi	83	9.75	90.5
7	U	92	18.97	115.6

由表1看出,随原子序数提高,K吸收边能量显著增加。金属铀不仅具有较高的K吸收边而且密度显著高于Pb,对X射线的屏蔽效果最好,但金属铀包括贫铀仍具有一定的放射性,给人员安全造成新的威胁,因此难以用在人体防护领域。金属铋的K吸收边略高于铅,但密度稍低,实际防护时需要较大的厚度。金属钨具有和铅相近的K吸收边,而且其密度高出铅将近一倍,综合防护效果较好,但钨的成本极高且来源受限。金属铁、铜来源较为广泛,但其K吸收边远低于铅,需要较大的厚度和重量才能满足屏蔽要求。金属钨的K吸收边低于铅,但其密度较高,而且W在自然环境下性能稳定,是种较为理想的替代铅的屏蔽材料。

进一步比较W和Pb对不同能量段光子的屏蔽效果,如图1。随光子能量升高,钨和铅的屏蔽效率下降,但在多个能段上单位重量的钨具有较好的屏蔽效果。为了更有效的屏蔽能量低于100keV的诊断X射线,可进一步采用不同的元素进行优化组合,相互弥补了单一元素吸收曲线的谷底,以达到最佳吸收效果。此外,这些元素还应当具有化学稳定性好、无毒、对高分子载体材料降解作用低、价格低廉等优点^[9]。

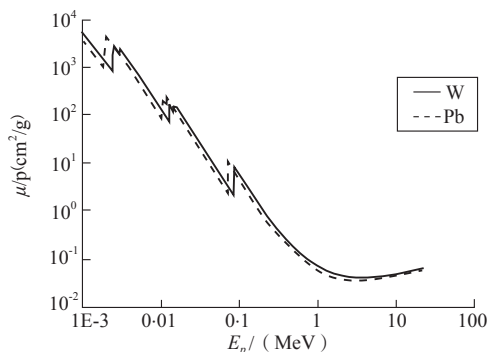


图1 钨和铅的质量减弱系数
Fig-1 Mass weakening coefficient of tungsten and lead

4 无铅复合屏蔽材料的性能

4.1 制备工艺

由于金属钨熔点很高,直接采用熔炼方法制备金属板难度很大且后期难以加工,将钨粉或钨粒加入到聚合物中制备成复合屏蔽材料,不仅制作难度降低,而且不影响屏蔽性能,是一种经济可行的方法,其制备工艺流程,如图2,采用钨粉及其它非铅元素加入到橡塑体系中制备了密度为5.8g/cm³的复合屏蔽材料。

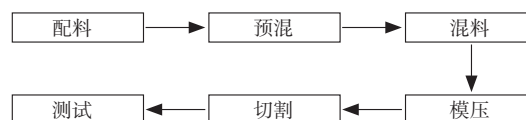


图2 含钨复合屏蔽材料制备工艺流程
Fig-2 Preparation process of tungsten composite shielding material

4.2 性能测试方法

密度:参照GB/T 1033-1-2008《塑料 非泡沫塑料密度的测定 第1部分:浸渍法、液体比重瓶法和滴定法》,试样规格为微粒。

拉伸强度:参照GB/T 1040-2-2006《塑料 拉伸性能的测定 第2部分:模塑和挤塑塑料的试验条件》,试样规格为1A型哑铃型试样,150×80×4mm。

冲击强度:参照GB/T 1043-1-2008《塑料 简支梁冲击性能的测定 第1部分:非仪器化冲击试验》测试材料的简支梁冲击性能,摆锤为3.5V-25J,试样规格为80×10×4mm。

γ 屏蔽系数:参照Q/CYSXY 001-2010 附录B《屏蔽材料 γ 辐射屏蔽系数测量规程》进行,采用 k_γ 表示,屏蔽系数 k_γ 按以下公式计算。

$$k_\gamma = D_0/D$$

式中:

D_0 —无屏蔽材料时探测器在 t 时间内的累积剂量;

D —有屏蔽材料时探测器在 t 时间内的累积剂量。

采用Co-60作为 γ 辐射源,测试的屏蔽系数成为Co-60 γ 屏蔽系数;试样规格为200×200×4mm。

铅当量:参照GBZ/T 147-2002《X射线防护材料衰减性能的测定》,电压为100keV,总过滤为2.5mmAl,试样规格为200×200×4mm。

4.3 性能比较

将制备的含钨复合屏蔽材料与目前常用的密度为 3.42g/cm^3 的含铅复合屏蔽材料进行了比较,见表2。

表2 含铅及含钨复合屏蔽材料性能比较
Tab-2 Performance comparison of composite shielding materials containing lead and tungsten

项目	含铅复合屏蔽材料	含钨复合屏蔽材料
密度 (g/cm^3)	3.42	5.80
拉伸强度(MPa)	12.6	15.1
冲击强度 (kJ/m^2)	4.0	11.7
Co-60 γ 屏蔽系数	1.42	1.73
铅当量 (mm)	0.3	0.5

由表2看出,采用金属钨代替铅的屏蔽材料力学性能、屏蔽性能优于含铅复合屏蔽材料。综合考虑X射线的防护效率、环境安全性、经济性及工艺性

等方面,采用金属钨制备的高密度复合屏蔽材料可取代含铅复合屏蔽材料在医疗等领域的应用。

5 结论

为解决铅防护材料对环境的污染和健康的危害,通过分析选择替代材料,结合进一步的实验确定金属钨可以作为替代材料。

(1)单位质量的金属钨具有更好的整体屏蔽性能,而且无毒环保,来源广泛,是替代金属铅的优选材料。

(2)采用金属钨及其它非铅元素制备的高密度复合屏蔽材料,在屏蔽性能、力学性能、安全性能等方面均优于目前的含铅复合屏蔽材料,具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] Nadin J A, Noorfatin A B, Rafidah Z. Conventional and New Lead-Free Radiation Shielding Materials for Radiation Protection in Nuclear Medicine: a Review[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019,165.
- [2] Cunningham G. Lead Toxicology and Assessment in General Practice[J]. Australian Family Physician, 2007,36(12):1011-1013.
- [3] 李文红,魏宗源,张立群.无铅屏蔽X射线材料的作用机理和技术优势[J].中国医学装备,2008,(1):13-15.
- [4] 李德平,潘自强主编.辐射防护手册[M].北京:原子能出版社,1987:229-242.
- [5] Kevin M B, Jamie M S, Sukbraj S L, et al. Lead Aprons Are a Lead Exposure Hazard[J]. Journal of American College of Radiology, 2017,14(5):641-647.
- [6] J P McCaffrey, H Shen, B Downton, et al. Radiation Attenuation by Lead and Nonlead Materials Used in Radiation Shielding Garments[J]. Medical Physics, 2007,34(2):530-537.
- [7] Kun Y, Wen Y L, Xiao Q D, et al. A New Lead-Free Radiation Shielding Material for Radiotherapy[J]. Radiation Protection Dosimetry, 2009,133(4):256-260.
- [8] 吴荣俊,徐晓辉,戴伟.纳米屏蔽材料研究现状及新型屏蔽材料设计[J].舰船科学技术,2019,41(9):52-56.
- [9] 张雪艳,王忠旭.钨及其合金健康影响的研究进展[J].环境与职业医学,2017,34(5):464-468.

(上接第76页)

- [10] 马池香,刘辉.《安全管理学》案例教学法应用研究[J].中国安全生产科学技术,2012,8(2):158-163.
- [11] 张景钢,张桂英.安全工程特色专业建设研究[J].中国安全生产科学技术,2011,7(2):151-155.
- [12] 宫运华,樊建春,马庆春.安全管理学课程多类型教学方法研究[J].中国安全生产科学技术,2012,8(5):173-177.
- [13] 马有营.安全工程专业《安全人机工程》课程教学模式探索与改革[J].江西建材,2019,(4):208-210.
- [14] 马有营.《安全系统工程》教学内容优化与课程模式改革[J].江西建材,2019,(3):158-159.
- [15] 赵道亮.火灾与爆炸灾害控制课程建设与教学研究[J].中国安全生产科学技术,2011,7(11):82-86.
- [16] 陈芳,王永刚,刘玲莉.基于CDIO的民航安全工程课程体系研究[J].中国安全生产科学技术,2011,7(10):171-175.
- [17] 李华,赵江平,崔晓红.基于抛锚式教学策略的安全管理双语教学实践研究[J].中国安全生产科学技术,2013,9(11):189-192.
- [18] 杨建.新形势下高校《安全学原理》课程教学改革探索与实践[J].教育现代化,2018,5(51):87-88.
- [19] 易灿南,胡鸿,廖可兵,等.基于“三重一高”的工科专业实践教学体系构建与实践——以安全工程专业实践教学为例[J].中国安全生产科学技术,2014,10(2):190-195.
- [20] 张景钢,原征岗,张桂英.安全工程专业英语课程教学探讨[J].中国安全生产科学技术,2010,6(2):181-184.
- [21] 李劲.法律硕士专业研究生课程考核问题探究——成果导向教育理念的运用[J].辽宁工业大学学报(社会科学版),2019,(3):1-3.
- [22] 高燕燕.高职旅游心理学精品课程建设的改革[J].职教论坛,2012,(8):30-31.