



核辐射防护材料的研究进展

李善荣, 陆恒玉, 陶刚, 俸洪舜, 孙乐华

(中国化工集团曙光橡胶工业研究设计院有限公司, 广西 桂林 541004)

摘要: 本文系统地阐述了国内外核辐射防护材料的研究进展和核辐射防护材料的发展趋势。

关键词: 核辐射; 屏蔽; 防护; 复合材料; 特性

1 引言

随着各学科技术的迅猛发展, 学科之间的相互交叉利用备受关注。核技术也正广泛应用于国防、生产、生活等各个领域, 为人类社会文明进步做出伟大贡献。当世界能源问题日益严峻, 核能作为绿色能源已发展成为不可或缺的能源, 但是伴随着几起重大的核泄漏事件, 致使人们“谈核色变”。核技术的广泛应用在给人类带来巨大效益的同时, 也增加了人们接触各种辐射的机会以及受到辐射危害的影响。核技术的发展与人们的生活密切相关, 工业探伤、灭菌消毒、辐照加工、医学诊断与治疗、空间探测、成影技术等都极大地推动着人类社会的进步^[1]。但高能射线对人体造成不可逆的损伤和对环境、设施的破坏逐渐被人们所了解, 防护工作是安全运行的保障, 尤其对一些复杂环境的防护更需要研究一种新型高效的柔性辐射屏蔽材料, 以最大限度地降低射线的危害。

我国是核能大国, 已经投入商业运行的核电机组多达 30 台, 在建机组数目世界第一。为新型

绿色能源的健康发展, 中国势不可挡, 但是也离不开我国所具备的各项核心技术, 中国核电是继高铁之后中国高端制造业走出去的第二张名片。核能的安全运行是核能利用的基础, 核电安全的核心内容之一就是辐射防护和屏蔽材料设计; 对于我国筹备的空间站计划, 空间辐射复杂多变, 辐照产生的破坏将引起毁灭性灾难, 因此对航天器的辐射屏蔽提出了更高的要求, 不仅要兼顾混合场的屏蔽性能, 还需要控制比重, 满足机械性能和热力学性能等相关要求。辐射屏蔽材料与人们的生活也息息相关, 在放射医疗中, 要考虑患者正常组织避免遭受辐射, 考虑大量从事放射性工作的人员, 发展安全性更高、无毒无害和轻便舒适的个人防护装备, 以保证人们的健康安全。辐射防护材料的研制对其它领域学科的发展也具有巨大的推动作用, 各个国家也在此领域投入大量的资金和科研力量。

在一些异形的复杂结构、个人防护装备和空间电子元器件中, 需要的屏蔽材料不仅具有单一的射线屏蔽效果, 对能量分布广, 通量大, 以及各种伽马中子混合场的屏蔽, 还要有易交联成型、质地轻、柔韧性好、密封性好、抗老化能力强、耐腐蚀等优点的材料, 相对一些传统材料而言,

作者简介: 李善荣(1985-), 女, 广西桂林人, 工程师, 主要从事橡胶制品配方研究工作。

要求设计更合理, 环保无害等。

2 国内外核防护材料的研究现状

辐射防护材料的研究具有重要的民用价值和军事意义, 随着核技术带来的不可估量的效益, 作为高新技术, 世界各国以战略地位投入大量资金和科研力量。正由于其特殊性, 各国对该方面的核心技术都采取技术封锁和保密措施, 公开报道相对较少。我国从上个世纪五十年代开始对辐射防护材料的研究, 通过研究人员的不懈努力, 防核辐射的混凝土、特种防辐射合金材料、防核辐射玻璃、个人防护的纤维材料等许多方面取得开创性成果, 让核技术在其它领域的发展协同互补, 为我国对核资源的开发和应用提供了安全保障。相对其它核辐射而言, γ 射线与中子的防护更加困难, 也是近年来国内外学者对辐射防护内容研究的重点, 并取得一些进展, 尤其在福岛核事件后, 新型的辐射防护材料有了许多新的成果, 总体趋势为: 材料生产过程低能环保; 易成型加工; 具有较高的屏蔽性能, 可满足多类型屏蔽要求; 还具有成本低廉、良好的使用性能和抗老化性能。

2.1 X/ γ 射线防护材料

根据射线与物质的相互作用和原理, 传统的防护材料铅具有较高的原子序数和密度, 也是最早用于屏蔽光子的材料, 并且现在还在大面积使用。由于其力学性能较差, 存在吸收弱区等不足, 所以需要通过各种途径来改善其性能, 新型的合金、结构、形貌等材料不断涌现。近些年来, 屏蔽材料也针对性地以如下金属合金材料、高分子复合材料、有机玻璃和混凝土等几类为主, 以满足核电、放射医疗、航空电子、辐照加工等核技术运用领域的辐射防护。

金属合金辐射防护材料大多要求既能满足射线的屏蔽, 还要作为结构工程件承载受力的作用, 因此在高强度的辐照下, 易出现腐蚀、裂纹、空穴等引起构件失效从而导致事故发生。哈尔滨工业大学耿林等^[2]对金属基辐射防护材料进行了研究, 通过将含有防护元素的金属氧化物和金属盐与单质粉末冶金的方法成型, 得到的复合材料力学性能和屏蔽性能都比金属单质有明显提高。McCaffrey 等^[3]用钨取代铅制备了铅合金和非铅合金的医用 X 射线辐射防护服材料, 研究分析对比了 Pb、Pb/橡胶、Pb/聚氯乙烯 (PVC)、W/橡胶、Sn-Ba/聚合物对不同能量 X 射线的屏蔽率和铅当量, 并利用 EGSnrc 软件进行模拟。在 60–120KeV 低能量的射线屏蔽中, 由于铅的吸收弱区, 含其它 Sn-Ba 成分的要优于 Pb, 并以此制备了三种以两种金属为基料的双层非铅合金材料, 其中包括 Sb/W、Sb/Bi、Ba/Bi 非铅合金。经过屏蔽性能测试发现, 低原子系数的金属在高原子系数之前的组合使得材料屏蔽性能更好, 并且在相同的质量衰减系数情况下, 非铅合金要比铅合金的质量减少 25%。针对一些复杂环境和使用要求, 新的结构和制备方法也运用到防护材料的研制过程中。Chen 等^[4]研制了一种伽马射线屏蔽的新型超轻泡沫材料, 分析了闭孔钢基体与铝基体复合泡沫金属相对铝合金的屏蔽性能以及开孔泡沫金属填充第二相的屏蔽性能, 并用 XCom 软件进行模拟, 发现泡沫金属比合金的屏蔽性能好, 而且质地更轻。对于本身具有特殊性能的非晶材料, 通过添加屏蔽性能优异的元素, 充分发挥材料的性能, 钟鹏等^[5]研究了稀土 Sm 微合金化对 Cu 基非晶合金结构与热稳定性的影响, 对 662KeV 能量的屏蔽性能介于金属 Pb 和 Al 之间, 达到功能结构一体化, 具

有潜在的应用价值。

高分子复合材料一般以具有屏蔽元素的粒子作为填料, 高分子聚合物作为基体的复合材料, 这样的材料具有比重小, 易加工, 满足各种性能要求等突出优点, 逐渐成为辐射防护材料研究的热点。北京化工大学刘力课题组对稀土/高分子基复合材料在射线屏蔽应用中做了大量研究; 高稀土含量的复合高分子屏蔽材料对热中子具有良好的吸收能力; 并对稀土/高分子基材料的工艺性能以及耐老化等性能进行探讨。张瑜等通过 γ 辐照接枝的化学合成方法成功将氧化铅与丙烯酸反应生成的丙烯酸铅添加到环氧树脂中, 不仅具有良好的屏蔽性能, 还使得两相聚合物体系分散成海岛结构, 材料表现出更高的韧性和强度。张红旭等利用吸收边互补原理利用软件模拟对屏蔽的金属粒子的筛选与设计, 然后与环氧树脂进行复合, 制备了不同含量配比, 单层与多层的复合屏蔽材料, 并通过添加碳纳米管对其复合材料进行改性修饰, 使得综合性能得以提高。Jaewoo 等研究了通过球磨的方法将纳米的钨粉被聚乙烯包覆, 使之与乙烯丙烯聚合物复合成型的屏蔽材料, 对比微纳米尺寸对不同射线能量的屏蔽性能, 发现纳米级别的在一定能量区域要表现得更好, 并用 MCNP 对其进行模拟得到相似的效果。Azman 等通过添加 2%~10%Vol 的 WO_3 到环氧树脂中来改善对诊断医疗 X 射线的屏蔽性能, WO_3 含量增加到 6% 时, 将恶化材料的力学性能; 还研究了 WO_3 的纳微米尺度对材料在 10~20KeV 时微米的屏蔽性能较纳米的屏蔽性能更好, 而在 20~40KeV 时则表现相同的性能, 但纳米复合材料表现出更优异的力学性能。Chang 等研究了钨粉改性热固性环氧树脂对高能量 ^{60}Co 的屏蔽性能以及辐照老化对材料力学性

能和内部交联分解作用的影响。研究表明, 用含有辐射防护功能的微粉作为填料与高分子材料复合, 具有质地轻、易加工、性能优异等特点, 应用广泛。

屏蔽玻璃要求具有高透光性, 在可视化操作带有放射性的设备中应用广泛, Kirdsiri 等发现, Bi_2O_3 具有与铅接近的屏蔽效果且屏蔽能量范围更宽。利用铋、铅和钡的氧化物制备了辐射防护玻璃材料, 还利用 Win XCom 软件研究了 Bi_2O_3 -PbO-BaO 玻璃体系对 662keV γ 射线的屏蔽效果。Sharma 等将氧化铋和其他一些粉体如 BaO、PbO、 SiO_2 共同加入到硼酸盐玻璃中, 利用氧化铋对 γ 射线的屏蔽能力制备出一种新型透明陶瓷玻璃, 该透明陶瓷对核辐射具有良好的屏蔽效果。在 Singh 制备的 PbO-BaO- B_2O_3 防护玻璃材料中, 防护性能随着铅盐和铋盐的含量增加而提高, 屏蔽效果要比相同厚度的混凝土等材料要好。国内对辐射防护有机玻璃也有相关研究, 张兴祥等发现与普通有机玻璃相比, 含铅、硼、钡的有机玻璃板材分别对相应的 X、 γ 射线、热中子和裂变中子具有良好的屏蔽性能, 还系统地研究了含有 2.5%~10% 质量分数的稀土钒有机钒玻璃性能的影响。结果表明, 有机钒玻璃是一种性能优良的新材料, 不但具有很强的耐腐蚀性、热稳定性和 X、 γ 射线及热中子辐射屏蔽性能, 而且具有良好的耐辐照老化和透光性能。

2.2 中子防护材料

中子屏蔽作用其实就是对快中子进行减速和对慢中子进行吸收, 重金属原子可以慢化快中子。由于中子的质量接近于质子, 所以, 含氢元素较高的水、烯烃聚合物、石蜡等截面大的材料都能使快中子有效慢化和吸收, 含锂和含硼的化合物、

稀土元素等物质也能有效吸收快中子慢化下来的热中子；中子与物质相互作用时，与光子电子一样也发生非弹性散射，但是伴随产生 γ 射线，许多裂变中子源裂变过程也伴随 γ 射线的发射，对中子的防护实际上是 $n-\gamma$ 混合场射粒子的屏蔽。

Sukegawa 等以氨基聚合物树脂为基体添加 B_4C 粉末制备出具有可反复折叠的柔性中子屏蔽材料，不仅中子防护效果好，还能耐 200°C 高温。Kim 等人制备了一种含有纳米 B_2O_3 粒子的聚乙烯醇防护材料，通过对比，含有微米 B_2O_3 的聚乙烯醇材料对热中子的防护性能显得更为优异，通过不同球磨工艺，得到不同 BN 纳米管形态，可获得不同的防护效果。在伊朗，Adeli 等研究了不同微米尺寸的 B_4C 对低粘度的环氧树脂复合材料的中子屏蔽性能。结果表明，小尺寸的填料能提高 50% 的屏蔽性能，并且通过加入氢氧化铝阻燃剂和 WO_3 伽马屏蔽材料，其对热中子慢化和混场屏蔽具有明显效果。在国内也有许多对中子防护的研究，曹晓舟等将用硅烷偶联剂 KH-550 处理的氧化钆与高分子量聚乙烯快速球磨之后采用热压工艺制备出一种分散均匀、具有较高拉伸强度和硬度的氧化钆/聚乙烯复合材料，能有效慢化和吸收中子。郭鹏等^[6]也制备出用于中子屏蔽的碳化硼/超高分子量聚乙烯(UHMWPE)复合材料，并研究了热压温度、硅烷偶联剂添加量、碳化硼含量对材料的冲击强度、弯曲强度等性能的影响。王鹏等人通过添加不同长度的短碳纤维改善碳化硼环氧树脂基材料的性能，这种材料在防护中子的同时还有效提高了材料的力学性能。

2.3 柔性核辐射防护材料

近年来，由于柔性屏蔽材料具有柔韧性、比重小，可以任意弯曲、反复折叠、剪裁和使用方

便等特点，特别在一些设备无法处理的孔洞和缝隙处，起到环境密封和辐射保护的双重效果以及个人防护等，其应用受到广泛关注。其中近些年来研究较多的是以具有核辐射防护功能的微粒作为填料，以聚合物作为基体的复合材料为研究方向，朝着无毒无害的和谐方向发展^[7]。

我国核动力研究院也致力于研究在核电复杂射线场中运用的柔性防护材料，其中包括一种无硫橡胶。付明等通过混炼工艺研究了一种丁苯橡胶基柔性屏蔽材料，利用合理的多组分添加剂来改善胶料的理化性能。这种材料不仅可以任意变形，柔软性好，还有良好屏蔽性能和结构适应性，且加工简单。但是这种材料还是添加传统的铅，胶料粘度大，混炼不良，极易出现分散不均匀，可塑性大小不一，高温硫化易焦烧等。Szajerski 等研究了 Bi-W-Gd-Sb 体系重金属元素添加到天然橡胶的最优化。针对 CT 能量下的弹性屏蔽材料，发现在 55-70KeV 能量下，添加少量的稀土 Gd 和 Sb 要比纯的 Bi 和 W 的屏蔽效果优异。Huang 等研究了 $PbWO_4$ 增强三元乙丙橡胶复合材料的制备与性能，探讨了材料在 0-200K Gy 照射下的抗辐射老化性能变化和 KH-570 硅烷偶联剂对粉体的影响。周元林等制备了两种不同形貌的纳米钨酸铅填料填充天然橡胶的辐射防护材料，该材料具有良好的屏蔽性能，通过表面修饰大大提高了使用性能，减少了铅的含量，比铅填充胶具有更高的安全性能。Azeez 等分别用铁颗粒、铁粉和钢渣等废弃材料填充天然橡胶制备了无铅屏蔽材料，虽然这种材料可以直接混合，但表面粗糙，且屏蔽性能不高。Dodoo-Amoo 等利用 K 边吸收区不含铅的稀土和钨改性氯丁橡胶，得到了性能良好的防护橡胶手套。Chai 等制备了一种具有阻燃性能的碳化硼

中子屏蔽柔性硅橡胶复合材料,但是这种材料用于粘结封装材料的成型工艺相对苛刻,对一些小孔缝隙处渗透不了,防护能力受限。上述柔性材料大多采用功能填料改性高分子材料和掺入复合纺织纤维等,防护性能还有待提高。

3 结束语

在传统的辐射防护理论中,辐射屏蔽材料对射线的防护效果与材料的微观结构无关,仅取决于射线种类、能量以及防护材料的组成元素和密度等,国内外许多防护材料也是基于上述理论设计的,但是近些年来,随着新型材料不断发展,发现微纳米粒子对材料内部电子云分布、小尺寸效应、晶体周期性边界条件发生异常、粒子空间排布等影响将导致声、光、电磁、热力学等物理性质发生变化,对材料整体屏蔽效果具有一定影响。美国 RST 公司利用钽元素对聚合物进行掺杂改性,使得聚合物的电子云结构类似高原子系数的金属元素,利用电子共振效应来吸收射线能量,材料没有生物毒性,但价格昂贵,且技术封锁。Emmanuel 等用石墨纤维纵向横向分布、排布分层空间结构增强的聚乙烯来研究对屏蔽材料性能的影响,使得材料具有出众的力学性能和屏蔽效果。Vishwanath 等研究发现,高系数的原子能对高能量的光子具有更大的质量衰减系数和累积效应,低系数的原子反之,将高原子系数的元素和低原

子系数的元素混合能更换等效原子系数从而消除累积效应。

参考文献:

- [1] 杨福家,王炎森,陆福全.原子核物理[M].上海,复旦大学出版社, 2002.194-219.
- [2] G H Fan, L Geng, G S Wang, et al. A novel radiation protection material: Ba PbO₃/Al composite[J]. Materials & Design, 2009, 30(3): 862-866.
- [3] McCaffrey J P, Shen H, Downton B, et al. Radiation attenuation by lead and non-lead materials used in radiation shielding garments. [J]. Medical Physics, 2007, 34(2): 530-537.
- [4] Chen S, Bourham M, Rabiei A. Novel light-weight materials for shielding gamma ray[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2014, 96(3): 27-37.
- [5] 钟鹏,刘超卓,王殿生,等. Cu-Zr-Al-Sm 非晶合金的 γ 射线屏蔽性能研究[J]. 核技术, 2015, 38(1): 29-33.
- [6] 郭鹏,董利民,王晨,等. 用于中子屏蔽的碳化硼/超高分子量聚乙烯复合材料研究[J]. 材料工程, 2010, (s2): 337-340.
- [7] 张瑜,戴耀东,常树全等. 聚丙烯酸铅辐射防护材料的制备及性能研究[J]. 物理学报, 2009, 58(9): 6604-6608.