

## 中子屏蔽材料的制备与性能研究

刘志远,朱亚君,谭伟民,李文凯,倪维良

(中海油常州涂料化工研究院有限公司,江苏常州 213016)

**摘要:**研究了中子屏蔽材料的制备工艺,通过对环氧树脂和固化剂种类、氢氧化铝粒径和用量以及碳化硼用量的选择,制备了一种体系黏度低、氢元素含量高且具有优异的机械性能和中子屏蔽性能的中子屏蔽材料。

**关键词:**环氧树脂;中子屏蔽材料;碳化硼;低黏度;高氢含量

**中图分类号:**TQ 637.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-4312(2016)02-0018-04

### Preparation and Properties of Neutron Shielding Material

Liu Zhiyuan, Zhu Yajun, Tan Weiming, Li Wenkai, Ni Weiliang

(CNOOC Changzhou Paint and Coatings Industry Research Institute

Co., Ltd., Changzhou, Jiangsu 213016, China)

**Abstract:** The synthesis technology of neutron shielding material was investigated. Through the choice of epoxy resin, curing agent, aluminum hydroxide content and particle size thereof and boron carbide content, a neutron shielding material is prepared, showing a low viscosity, high hydrogen content, excellent mechanical properties and neutron shielding performance.

**Key Words:** epoxy resin; neutron shielding; boron carbide; low viscosity; high hydrogen content

根据我国核电中长期发展规划,到 2020 年,核电运行装机容量争取达到 4 000 万 kW。在核电项目建设的同时,同步建设中低放射性废物处置场,以适应核电发展不断增加的中低放射性废物的处理的需要。核电站乏燃料具有强放射性,必须考虑辐射防护问题,特别是中子射线,由于中子射线具有能量大、穿透能力强等特点,对它的防护就显得尤为重要。中子屏蔽材料<sup>[1-4]</sup>的应用得到了极大的关注,其主要用于核电站中核反应堆和易受中子辐射污染的建筑、装置和设备等部位的防护。中子屏蔽材料的研制在一些发达国家均有开展。

环氧树脂作为三大通用热固性树脂之一,以其优异的粘结性、良好的化学稳定性、耐腐蚀性和电绝缘

性,广泛应用于涂料、粘合剂和复合材料等各个领域<sup>[5]</sup>。另外环氧树脂是含氢量高的碳氢化合物,对快中子有良好的减弱能力,特别是环氧树脂对核辐射有较强的耐受力,在长期核辐射条件下,其物理机械性能相当稳定<sup>[6]</sup>。

随着核技术及工业的发展,人们发现碳化硼具有较高的热中子吸收能力。这是因为其含有<sup>10</sup>B<sup>[7-8]</sup>,<sup>10</sup>B是天然硼同位素的 2 种稳定同位素之一,其对热中子的吸收截面是作为中子防护材料混凝土的 50 多倍,因此碳化硼具有很强的吸收中子能力,主要应用于核电站中子射线的防护与屏蔽。

本研究考察了环氧树脂、固化剂、氢氧化铝和碳化硼等原材料对中子屏蔽材料制备的影响,以及所制

作者简介:刘志远(1982—),男,硕士,工程师,主要从事防腐涂料的研究。



备的中子屏蔽材料的性能。以环氧树脂为基体的新型中子屏蔽材料,具有较低的体系黏度,适合于浇注各种异型材,同时也可以作为涂料进行应用。作为涂料时,当碳化硼含量大于 30%,漆膜厚度大于 300  $\mu\text{m}$  时涂膜可以有效屏蔽中子射线<sup>[3]</sup>,并具有较高的氢元素含量,能够有效地将中子减速,同时材料具有优异的机械性能和中子屏蔽性能。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

环氧树脂(YDF-170):工业级,南亚环氧树脂(昆山)有限公司;单环氧化合物(AGE):工业级,安徽新远化工有限公司;固化剂:工业级,美国 CVC 特种化学品公司;氢氧化铝:工业级,郑州市正大铝业有限公司;碳化硼:核级,牡丹江金钢钻碳化硼有限公司。

### 1.2 制备方法

在材料制备过程中,高速分散会产生大量的气泡,在材料固化后就会产生大量的孔洞,严重影响材料的中子屏蔽性能。为了抑制孔洞的产生,实验采用真空分散的方法制备中子屏蔽材料。

将树脂、氢氧化铝和碳化硼加入到真空搅拌缸中,闭合真空搅拌缸,开启搅拌,抽真空,搅拌 30 min,停止搅拌,打开放空阀,至常压。加入适量的固化剂,闭合真空搅拌缸,抽真空,开启搅拌,搅拌 10 min 后停止搅拌,放空至常压,出料,常温固化。

### 1.3 中子屏蔽性能

将混合均匀的中子屏蔽材料注入厚度为 1 cm 的长方体模具中,固化后脱模,制备用于检测中子屏蔽性能的样板。

选用 49-2 游泳池式反应堆的热柱进行试验,选用锡皮卷的筒引出直径 1 cm 的热中子束,其他中子用 1.2 mm 锡皮屏蔽。测量装置使用  $^3\text{He}$  正比计数管,根据热中子穿过样品前后的计数,计算屏蔽材料对热中子的吸收率,如图 1 所示。

49-2 堆是一个额定功率 3 500 MW 的游泳池式反应堆,采用轻水冷却、轻水慢化,具有垂直方向、水平方向、堆内、堆外的不同尺寸的实验生产孔道。其热柱由堆芯一侧引出,为直径 150 mm 的水平方向的圆柱孔道。热柱主要依靠石墨箱慢化中子,大体积的

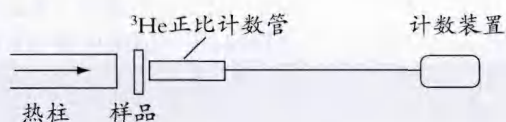


图 1 试验示意图

Fig.1 Test sketch

石墨箱能把所有中子都慢化到 1 eV 能量以下,使热柱孔道内的中子全是热中子,热中子的能谱遵从麦克斯韦—玻尔兹曼分布,其最可几的能量是 0.025 3 eV。热柱纵深 2 900 mm。反应堆满功率情况下,底端(2 900 mm 处)热中子注量率是  $10.56 \times 10^{10} \text{ 个} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,1 900 mm 处热中子注量率是  $3.5 \times 10^9 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ,外端口(0 mm 处)屏蔽性能测试时放置试样位置的中子注量率是  $2.9 \times 10^7 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

### 1.4 其他性能表征

按 GB 1033—1986 中规定的浸渍法测定密度;按 GB/T 2794—2013 测定体系黏度;按元素分析仪方法 JY/T 017—1996 测定氢元素含量;按 GB/T 1040.1—2004 塑料拉伸性能的测定第 1 部分测定拉伸强度和延伸率;按 GB/T 1041—2008 塑料压缩性能的测定法测定压缩强度。以 170  $^{\circ}\text{C}$  下 7 d 后样品的质量损失情况考察其耐热性;体系放热用 DSC 进行表征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 环氧树脂体系的研究

双酚 F 型环氧树脂是由苯酚和甲醛在酸性催化下反应生成双酚 F,再与环氧氯丙烷缩聚反应制得。它与双酚 A 型环氧树脂性能相当,反应速度稍慢,黏度只有双酚 A 型环氧树脂的 1/3,更适合作为中子屏蔽材料用树脂组分,本实验采用双酚 F 型环氧树脂。

为了进一步降低体系的黏度,并且提高体系的氢元素含量,体系内需要引入活性稀释剂(一种单环氧化合物),但低相对分子质量的活性稀释剂在材料固化后,热稳定性较差。本试验选用了长碳链的活性稀释剂 AGE,兼顾了体系黏度、耐热性的平衡,并且有效提高了氢元素含量。AGE 用量对体系性能的影响见表 1。

由表 1 可见,AGE 添加量为环氧树脂 30% 时,体系黏度适中,耐热性良好,氢元素含量也相对较高。



表 1 AGE 用量对体系性能的影响  
Table 1 Effect of AGE content on the system performance

项目	$m(\text{AGE}):m(\text{双酚 F})$				
	1:10	2:10	3:10	4:10	5:10
黏度(25℃)/(mPa·s)	2 400	1 500	800	500	300
耐热性 <sup>(1)</sup>	好	好	良	快速失质量	快速失质量
氢含量 <sup>(2)</sup> /%	6.68	7.17	7.59	7.95	8.26

注:(1)—耐热性为树脂与四乙烯五胺按照  $n(\text{环氧基}):n(\text{胺基})=1:1$  混合固化后测试的耐热性;(2)—氢元素含量为 AGE 和环氧树脂混合后所含氢元素百分比。

## 2.2 胺固化剂的选择

胺固化剂对中子屏蔽材料的黏度、固化速度、固化时的放热量、产品耐热性、氢含量等性能均有决定性的影响。对于浇注异型材,产品可能一次性浇注料几百千克,材料中心的热量难以及时散发,容易引起链式反应,导致反应速度过快;用于涂料时,由于涂层较薄,固化时间较长,易使表面吸潮发粘。因此必须选择黏度低、反应速度合适、放热量较小的胺固化剂,同时能提高材料中的氢元素含量。

实验选择了三乙烯四胺、四乙烯五胺和异佛尔酮二胺 3 种胺分别与环氧树脂体系(AGE 与双酚 F 环氧树脂质量比为 3:10)配合进行了对比试验,结果见表 2。

由表 2 可见,采用三乙烯四胺作为固化剂时,固化时间短,使用期太短;采用异佛尔酮二胺作为固化剂时,固化时间长,容易使氢氧化铝和碳化硼产生沉降,导致材料的不均匀性;采用四乙烯五胺作为固化

表 2 3 种不同的胺对材料性能的影响

Table 2 Effects of three different curing agents on the properties of materials

项目	胺类型		
	三乙烯四胺	四乙烯五胺	异佛尔酮二胺
固化速度 <sup>(1)</sup> /min	30	45	120
体系放热	大	适中	小
氢元素含量/%	8.04	8.07	8.44
耐热性 <sup>(2)</sup>	良	良	优

注:(1)—30℃,不能流动的时间;(2)—将树脂与胺按  $n(\text{环氧基}):n(\text{胺基})=1:1$  混合固化后所测得的耐热性。

剂时,涂料固化速度适中,同时其他性能相对均衡,实验最终采用四乙烯五胺为体系的固化剂。

## 2.3 氢氧化铝粒径和用量的研究

氢氧化铝在中子屏蔽材料中作为阻燃剂和密度调节剂使用,其粒径和用量对体系黏度、密度、防火性能的影响见表 3。

表 3 氢氧化铝的粒径和用量对体系性能的影响

Table 3 Effects of aluminum hydroxide particle size and content on properties of the system

项目	氢氧化铝用量 <sup>(1)</sup> /%														
	120 目					320 目					1 000 目				
	100	125	150	175	200	100	125	150	175	200	100	125	150	175	200
黏度(25℃)/(mPa·s)	4 100	5 300	6 100	8 500	14 500	5 400	6 500	9 200	13 500	22 000	9 100	13 200	18 900	23 400	
沉降程度	大	大	大	大	适中	大	大	适中	小	小	适中	小	小	小	小
体系密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.41	1.53	1.64	1.75	1.84	1.41	1.53	1.63	1.75	1.83	1.41	1.52	1.63	1.74	1.83

注:(1)—以树脂质量计。

由表 3 可见,选择 320 目的氢氧化铝,用量为树脂用量的 150%时,体系的整体性能达到最优。对此用量时的样品进行 SEM 测试(图 2),从图中可见氢氧化铝在体系中分散比较均匀,同时可见体系内几乎不存在孔洞(由高速分散产生的气泡)。

## 2.4 碳化硼的用量对中子屏蔽材料中子屏蔽性能的影响

材料的中子屏蔽能力与碳化硼的含量有着密切的关系,实验制备了碳化硼含量不同的 5 种中子屏蔽材料样板(厚度为 1 cm),分别进行了中子屏蔽性能的测试,结果见图 3 所示(中子屏蔽能力计算值为放





图2 材料的SEM图  
Fig.2 SEM of the material

入样板后和放入前中子计数的比值)。

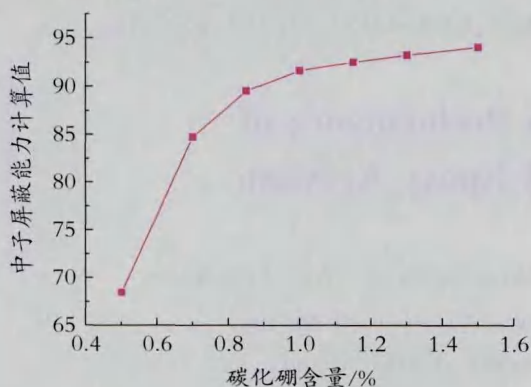


图3 碳化硼的用量对中子屏蔽材料中子屏蔽性能的影响  
Fig.3 Effects of boron carbide content on the neutron shielding performance of the material

由图3可见,随着碳化硼含量的增多,材料的中子屏蔽能力迅速上升;继续增加碳化硼的含量,中子屏蔽能力上升的趋势变缓。综合考虑,对于厚度为1 cm的中子屏蔽材料,碳化硼的添加量大于1%时,就能够屏蔽90%以上的中子,能起到较好的屏蔽中子的效果。

## 2.5 中子屏蔽材料其他性能测试

将所制得的中子屏蔽材料进行密度和各种力学性能检测,结果如表4所示。

## 3 结 语

(1)研究了AGE的添加量对材料性能的影响,AGE添加量为双酚F型环氧树脂用量的30%时,体系黏度适中,耐热性良好,氢元素含量相对较高。

表4 材料性能检验结果

Table 4 Test results of material properties

检测项目	检验结果
拉伸强度/MPa	30.33
延伸率/%	0.96
压缩强度/MPa	221.06
压缩屈服强度/MPa	82.81
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.664

(2)通过试验最终选择了四乙烯五胺作为固化剂,固化后的产品性能较为均衡。

(3)考察了氢氧化铝的粒径和添加量对体系性能的影响,最终选择320目的氢氧化铝,用量为树脂用量的150%时,其在体系中能够均匀分散,体系的整体性能达到最优。

(4)考察了碳化硼的添加量对材料中子屏蔽性能的影响,综合考虑,对于厚度为1 cm的中子屏蔽材料,碳化硼的添加量大于1%时,就能够屏蔽90%以上的中子,起到较好的屏蔽中子的效果。

## 参考文献

- [1] 王鹏,汤晓斌,陈飞达,等.短切碳纤维增强B<sub>4</sub>C/环氧树脂基中子屏蔽材料的力学性能优化研究[J].核技术,2013,36(1):31-36.
- [2] 李哲夫,薛向欣.含硼矿物及环氧树脂复合材料的中子屏蔽性能[J].原子能科学技术,2011,45(2):223-229.
- [3] 黄益平,冯惠生,梁璐,等.含碳化硼的吸收和屏蔽中子辐射涂料的研究[J].天津大学学报,2011,44(7):639-644.
- [4] 陈飞达,汤晓斌,王鹏,等.新型纤维增强环氧树脂基复合材料研制及其中子屏蔽性能研究[J].核技术,2012,46(B09):703-707.
- [5] 周成飞.高分子辐射材料的研究进展[J].化工新型材料,2003,31(9):19-21.
- [6] 陈平,刘胜平.环氧树脂[M].北京:化学工业出版社,1999.
- [7] 唐国宏,张兴华,陈昌麒.碳化硼超硬材料综述[J].材料导报,1994(4):69-72.
- [8] 官文元,张毅先,钟国材.稳定同位素<sup>10</sup>B的开发进展[J].辽宁化工,1998,27(1):27-29.

收稿日期 2016-01-06(修改稿)