

中子屏蔽材料研究现状

韩毅,陈法国,于伟跃,沈华亚

(中国辐射防护研究院,太原 030006)

摘要 为进一步制备屏蔽效果好、密度小、无毒性、物理性能优良的新型防中子辐射材料,综述了中子屏蔽中常用的防护材料以及开发现状,对它们的屏蔽性能进行了对比分析,提出了中子屏蔽材料的发展方向,为辐射防护材料的选用及新型辐射屏蔽材料的开发提供了参考。

关键词 中子 屏蔽材料 屏蔽性能

中图分类号: TL344

文献标识码: A

Investigation of the Research Status of Neutron Shielding Materials

HAN Yi, CHEN Faguo, YU Weiyue, SHEN Huaya

(China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006)

Abstract In order to develop radiation shielding materials which are low density, nontoxic, and with good mechanical properties, the situations of common and newly developed neutron shielding materials are summarized and their shielding properties are compared. In the end, the primary directions in the advances of shielding materials are summarized and this will give references for application of shielding materials and researching and developing late-model neutron shielding materials.

Key words neutron, shielding materials, shielding properties

辐射屏蔽要面对各种射线如不同能量的中子、 γ 射线、二次 γ 射线及其它带电粒子。其中中子是一种不带电的粒子,中子穿过物质时主要会与靶物质的原子核相互作用,其本身具较电子与 γ 射线更强的穿透力,对人体造成的伤害比起同等吸收剂量下的电子、 γ 、X射线更大。

近年来,核能和核技术的应用达到了迅猛发展。传统的中子屏蔽材料已无法完全满足核动力舰船或可移动式放射源的防护要求,如铅有毒,对中子屏蔽效果差;混凝土体积大且难以移动;硼元素的热中子吸收性能会随着与中子反应而递减等。因此,为了满足由此带来的挑战,研发无毒性、密度小、屏蔽效果好、物理性能优良的新型防辐射材料已成为材料研发的重要方面。本工作将对传统和新型中子屏蔽材料的中子屏蔽性能、组分、密度、力学性能等性质做总结 and 对比分析,为辐射防护中选用屏蔽材料提供参考,并对新型屏蔽材料的开发给出研究方向与指引。

1 中子屏蔽材料研究现状

国内外目前所使用的中子屏蔽材料大致可分为:(1)传统中子屏蔽材料:(a)小原子序数的元素所组成的简单化合物,如水、石蜡、聚乙烯等;(b)金属材料如各类不锈钢、钨、铜等;(c)复合混凝土,如含硼水泥、含聚乙烯水泥等。(2)新型中子屏蔽材料:(a)高分子化合物、以及稀土高分子材料等;(b)纤维织物、经表面处理技术处理过的屏蔽材料等;(c)纳米材料。

早期,中子屏蔽材料以一些合金或原子序数小的元素所组成的简单化合物为主。如不锈钢、钨、铜等金属和水、石蜡、聚乙烯、聚丙烯等含氢量较高的简单非金属材料,它们是优良的快中子慢化材料。而含锂元素和含硼元素的化合物则是优良的慢中子吸收材料,如溴化锂、氟化锂、氢氧化锂、氧化硼、硼酸和碳化硼等。更进一步的简单化合物类中子屏蔽材料有含硼聚丙烯、铅硼聚乙烯等。含硼高分子聚合物有稳定的物理性能和良好的可加工型,对快中子和热中子的屏蔽性能明显。另外,水泥材料因成本低,可就地取材,材料成分可调性大,屏蔽性能和结构性能均较好而被广泛应用。目前,常用的防中子辐射水泥有含硼水泥和含聚乙烯水泥等。随着工业的发展,新兴的耐辐射材料主要有高分子化合物、纤维织物、经表面处理技术处理过的屏蔽材料、稀土高分子材料以及纳米材料等。

在传统的中子屏蔽材料中,高硼钢兼有较大的快中子慢化性能、热中子吸收性能、 γ 射线屏蔽性能以及优良的物理性质,是辐射防护中用量最大的材料之一。含硼量超过0.10%以上的钢称作高硼钢,含硼不锈钢作为中子吸收材料,目前研究得比较成熟。含硼1%~2%高硼钢已作为核反应堆的热中子屏蔽、控制棒以及核废料的存储架的制作材料。在核废料的处理方面,目前比较热门的材料是含硼0.5%~0.7%的304钢,其中硼分布均匀,具有良好的延展性和足够的抗腐蚀性能,是核废料架的结构材料与快中子慢化、热中子吸收材料。在 ^{10}B 含量相同的情况下,中子透射率随着中子能

量的增大而升高。可见 ^{10}B 对热中子的吸收效果是很明显的,但钢中的 ^{10}B 会形成脆性连续的网状硼化物,这将显著降低高硼耐磨铸钢的韧性,因此,如何改善或消除硼化物的网状结构,获得均匀细小弥散分布的硼化物对促进高硼耐磨材料的实际应用具有非常重要的意义,这也是目前高硼钢研究的重点。在这方面,国内外已经做了很多工作^[1,2]。美国学者 Edward A. Loria 和 Hugh S. Isaacs 对高硼钢中含硼量对不锈钢性能的影响进行了详细的研究。还着重研究了热加工工艺对高硼钢物性的影响,并通过比较在不同的轧制温度和加热温度下硼钢的物理性质,得到了较为理想的热加工工艺。

材料的表面处理技术因能兼顾材料的热力学性能与屏蔽性能而被应用到耐辐射屏蔽材料的后期加工处理上。如果把梯度功能材料(FGM)的设计理论应用到表面处理技术,则可制备热应力缓和型梯度功能材料,很好地解决基材与涂层材料由于热物理性能差异而导致的涂层结合强度下降。这一优势对于热喷涂法制备屏蔽涂层尤为明显。在高分子屏蔽材料的开发上,国内外已经做了很多工作,如 Mulazim 等合成了 $^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 聚酰亚胺复合材料,研究表明:材料的阻热系数会随着 $^{10}\text{B}_2\text{O}_3$ 含量的提高而提高,同时复合材料中 ^{10}B 的含量及分散度是影响热中子屏蔽性能的重要因素。Kuru-direk 等研究了 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ThF}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Th}(\text{OH})_4$ 和 PbNO_3 等一系列以 Pb、Th、U 为组分的化合物,发现这些复合材料快中子反应截面大,可以作为良好的高能 γ 射线和快中子吸收材料。另外耐辐射稀土高分子屏蔽材料也逐渐被开发,如刘力等研究发现含硼类复合材料虽然具有良好的屏蔽中子的能力,但硼会与中子发生如下反应而逐渐减少,屏蔽性能依反应进行而递减:



由此提出研制含稀土元素的复合材料,并从理论上推断,高分子含稀土元素的复合材料应是屏蔽中子辐射的优秀材料^[3]。

在辐射屏蔽纤维织物的开发上,美日和欧洲一些发达国家把防中子纤维作为高科技项目,成功研制出了将硼、锂及其化合物分散在高分子材料如聚乙烯、聚酯、聚酰胺而纺制成防中子辐射纤维。如日本东丽公司将锂和硼的化合物粉末与聚乙烯树脂共聚后,采用熔融皮芯复合纺丝工艺研制了防中子辐射纤维材料。由于纤维中锂或硼化合物的含量高达纤维重量的 30%,因而具有较好的中子防护效果,可加工成机织物和非织造布,定重为 430 g/m^2 的机织物的热中子屏蔽率可达 40%,常用于医院放疗室内医生和病人的防护^[4]。同时,国外学者也发现,为了能够很好地吸收热中子的同时,增强纤维织物快中子的分出截面,可添加具有快中子慢化能力及慢中子吸收能力的重核元素,加工成新型纤维织物材料。该材料以其质量轻、氢元素含量高而引起了研发工作者的关注,同时,合理的加工工艺设计是防中子纤维织物满足屏蔽要求和物理性能要求的重要手段。如可采用金属纤维与普通纤维按一定比例混纺,经特殊工艺处理使之充分均匀混合而制成的金属纤维混纺织物。该类型有不锈

钢纤维、金属镀层纤维(在金属纤维表面涂一层塑料后制成的纤维)和涂覆金属纤维(镀铝、镀锌、镀铜、镀镍、镀银的聚酯纤维、玻璃纤维等)。还有相关研究人员开始尝试添加铜系等金属元素,以弥补铅氧化物有毒这一缺陷^[4]。

纳米材料具有的表面与界面效应、小尺寸效应和量子尺寸效应对提高材料中子吸收效果及热力学性能等有很好的提升作用,国内外已经在纳米屏蔽材料的制备和应用方面有了许多成功的案例,为未来中子屏蔽材料的研发提供了一个很有前途的发展方向,也为传统中子屏蔽层的设计提供了一个重要指引方面。例如 Joseph W. Hanafin 与 Leo Bobek, Thomas Regan 联合开发了在环氧树脂中添加纳米级硼粉末作为中子屏蔽材料^[5]; Jaewoo Kim 与 Young Rang Uhm 在高密度聚乙烯中添加了碳化硼、氮化硼纳米粉末作为新型中子防护材料等^[6]。另外,对于一些具有特殊性质的中子屏蔽材料也在不断开发中,例如 Vishwanath P. Singh 与 Chanthima 等开发的铋硅酸盐类透明屏蔽材料^[7]; Elbio Calzada 等开发的可重复利用的辐射屏蔽材料^[8]; Vishwanath P. Singh 与 Abu Zayed 等研究了高温超导体在核聚变反应堆中的屏蔽问题等^[9]。

随着核能开发的进步,对屏蔽材料的性能提出了更多的要求,总体来说,屏蔽材料开发时要考虑以下几个主要的原则或要求:首先,屏蔽材料必须满足基本辐射屏蔽要求,即对中子和 γ 射线具有良好的慢化吸收或屏蔽效果;其次,屏蔽材料要有较好的物理机械性能以满足使用;再次,材料在使用过程中要保持良好的结构完整性,尤其对于不可更换的一次性安装的结构材料;最后,还必须考虑材料的活化及热积累和二次 γ 射线的产生。当然,屏蔽吸收复合材料的造价、制备工艺的难易以及所制备需要的原材料的可获得性也是必须要考虑的。

基于上述要求,移动式核反应堆的屏蔽吸收材料应该质地轻、体积小、耐高温、耐辐照。因此,对已有和正在开发的中子材料的屏蔽性能和物理性质,如衰减规律或密度等做简单的对比总结是有很必要的。

2 中能中子屏蔽材料

2.1 金属材料

辐射防护中典型的合金材料及其快中子(2~12 MeV)分出截面如表 1 所示。表 1 中:CS-516 为 516 碳钢;SS-403 为 403 不锈钢;SS-410 为 410 不锈钢;IL-500 为耐热镍铬铁合金;SS-316 为 316 不锈钢;SS-316L 为 316L 不锈钢;SS-304L 为 304L 不锈钢;MN-400 为蒙乃尔铜镍合金;CN 为白铜。从表 1 可知,金属在中子能量为 2~12 MeV 内几乎是恒定的,对于该能区的中子,SS-316 拥有最好的屏蔽效果。SS-316 快中子分出截面最大的原因是 SS-316 的低原子序数元素 Si 的含量最高。可以得出,屏蔽物质中低 Z 元素的含量和不同的密度对中子的屏蔽效果起着重要的作用。另外,钨对快中子有着良好的慢化功能,快中子穿过 10 cm 厚的钨板时可被屏蔽掉 93%,但是钨材料造价较高,必要时可以用铜来替代^[10]。

表 1 不同种类金属快中子分出截面

Table 1 The neutron removal cross section of different type of metals

金属名称	CS-516	SS-403	SS-410	IL-500	SS-316	SS-316L	SS-304L	MN-400	CN
密度/(g·cm ⁻³)	8.10	7.80	7.75	8.47	8.00	8.00	8.03	8.83	8.93
截面/cm ⁻¹	0.1741	0.1670	0.1661	0.1660	0.2107	0.1669	0.1694	0.1676	0.1680

2.2 简单含硼化合物

2.2.1 硼聚乙烯和铅硼聚乙烯

实验用中子源采用²⁴¹Am-Be(平均能量约为 5MeV),硼聚乙烯中碳化硼质量分数为 40%,密度为 1.22 g/cm³;铅硼聚乙烯中铅质量分数为 80%,碳化硼质量分数为 1%,密度为 3.6 g/cm³。两种材料的²⁴¹Am-Be 测试的中子透射率见表 2 和表 3^[11]。40%的硼聚乙烯对²⁴¹Am-Be 源中子的屏蔽性能明显优于铅硼聚乙烯。这是因为硼聚乙烯与铅硼聚乙烯对中子的屏蔽效果主要来源于聚乙烯中 H 元素对快中子的慢

化以及 B 元素对热中子的吸收。而硼聚乙烯中 B₄C 质量分数为 40%,铅硼聚乙烯的 B₄C 质量分数仅为 1%;另一方面,铅硼聚乙烯中铅的质量分数为 80%,但是重金属铅对快中子的慢化效果在同等质量的情况下是远远不如 H 元素的。因此,在相同质量厚度的情况下,硼聚乙烯相比起铅硼聚乙烯含有更多的 B₄C 与 H 元素,从而对快中子的慢化和热中子的吸收效果更好。值得注意的是,铅硼聚乙烯材料对 γ 射线也有一定的屏蔽效果,而硼聚乙烯对 γ 射线几乎没有防护效果,在中子与 γ 混合辐射场中,铅硼聚乙烯具有更大优势。

表 2 铅硼聚乙烯和硼聚乙烯的中子透射率

Table 2 Tested value for neutron shielding performance of lead-boron polyethylene and boron polyethylene

铅硼聚乙烯	质量厚度/(g·mm ⁻²)	7.69	15.4	37.7	53.1	74.3	112	147	221	368
	中子源透射率/%	96.8	92.6	82.9	77.0	68.0	58.7	49.8	36.2	21.2
硼聚乙烯	质量厚度/(g·mm ⁻²)	2.93	5.86	12.9	18.8	24.8	37.7	48.8	73.6	98.3
	中子源透射率/%	94.7	90.7	80.1	73.5	66.1	55.2	47.5	33.7	24.5

2.2.2 碳化硼和碳化硼-碳化硅化合物

碳化硼和碳化硼-碳化硅化合物的中子宏观吸收截面和半值层厚度如表 3 所示,实验用的中子源是 Pu-Be 源(平均能量约为 5 MeV)。随着碳化硅含量的上升,中子宏观吸收截面减小,半值层厚度增大,中子吸收性能下降,需要一提的是,碳化硅含量的上升会增强化合物的 γ 射线屏蔽效果,因此在 γ 和中子混合辐射场中,碳化硼-碳化硅是值得考虑的屏蔽材料^[12]。

中子屏蔽材料。另外,金属基体的硼化物具有更优良的力学性能和热塑性。下面选取几种代表性的含硼高分子材料做性能分析。

表 3 中子宏观吸收截面和半值层厚度

Table 3 The linear attenuation coefficients and total macroscopic cross-sections of the pure boron carbide and boron carbide-silicon carbide composite materials

材料种类	中子宏观吸收截面/cm ⁻¹	半值层厚度/cm
纯碳化硼	0.440±0.022	1.575±0.079
含 20%碳化硅的碳化硼	0.403±0.022	1.720±0.094
含 30%碳化硅的碳化硼	0.348±0.026	1.992±0.149
含 40%碳化硅的碳化硼	0.324±0.017	2.139±0.112

2.3 新型含硼高分子材料

新型含硼高分子材料种类繁多,包括硼硅酸铋、含碳化硼高密度聚乙烯、纤维增强环氧树脂基复合材料、高密度铝基碳化硼等^[7,13-15],主要是在通过在基体中添加硼的方式来制成中子防护材料,硼的添加主要有两种方式,一种是直接添加硼元素,另一种是通过添加碳化硼的方式来加硼。材料的性能,如力学性能,热塑性,密度等主要取决于基体的选择与硼含量,在一些有特殊功能需求的场合可以通过选择合适的基体来满足使用要求,如硼硅酸铋玻璃是一种理想的透明

2.3.1 硼硅酸铋玻璃

硼硅酸铋玻璃材料组分为:(50-x)SiO₂:15B₂O₃:2Al₂O₃:10CaO:23Na₂O:xBi₂O₃,其中系数 x 分别取 0%、5%、10%、15%、20%(摩尔分数)。该材料快中子分出截面在 2~12 MeV 几乎是恒定的,其屏蔽性能如图 1 所示。虽然中子吸收性能不如碳化硼等材料,但相比起普通玻璃和其他透明材料,含 20%(摩尔分数)Bi₂O₃ 的硼硅酸铋玻璃是一种理想的透明中子屏蔽材料,具有较大的快中子分出截面,可用在一些特殊的辐射防护场合^[7]。

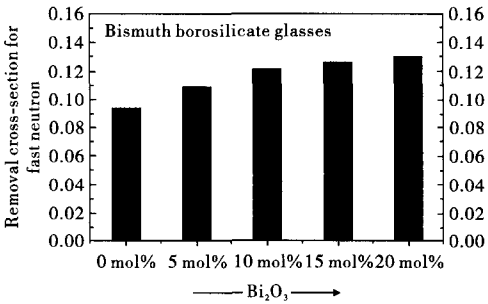


图 1 硼硅酸铋玻璃快中子分出截面
Fig. 1 The fast neutron removal cross section for bismuth borosilicate glasses

2.3.2 含碳化硼高密度聚乙烯(HDPE)

分别选用碳化硼含量为 0%、10%、25%、45% 的 HDPE,当中子能量为 4 MeV 时,透射率测试结果如表 4 所示。可以

看出,HDPE 本身具有一定的中子屏蔽效果,这与它本身含有大量的 H、C 等低原子量元素有关;随着配方设计中 B_4C 含量的提高,屏蔽板材的厚度在 10 mm 左右的范围内,对中子的衰减几乎随着其厚度呈指数直线下降,这是由于 B_4C 中

的 B 对热中子的强吸收在此范围内起主导作用;之后超热中子的穿透随着屏蔽板材的厚度变化而衰减不太明显,曲线趋于平滑。在 B_4C 含量为 10% 时,屏蔽板材厚度一般在 10~15 mm 就可以与 0.5 mm 厚的镉相比拟了^[13]。

表 4 不同碳化硼含量的 HDPE 中子透射率

Table 4 Measurement data of neutron shielding of composite plates

板材厚度/mm	24	20	16	12	8	4
碳化硼含量 0%	9.10%	10.1%	11.5%	13.7%	19.1%	35.1%
碳化硼含量 10%	0.323%	0.399%	0.532%	0.875%	2.58%	10.5%
碳化硼含量 25%	0.156%	0.191%	0.270%	0.367%	0.685%	2.90%
碳化硼含量 45%	0.0920%	0.108%	0.137%	0.187%	0.310%	0.867%

2.3.3 高密度铝基碳化硼

碳化硼含量 15%,融合在铝基中,中子能量 2 MeV 的中子透射率如图 2 所示,可以看出高密度铝基碳化硼材料具有一定的中子屏蔽效果,但相比其他高分子中子屏蔽材料还有差距^[15],但其热塑性与力学性能较有机基体硼化物有明显优势。

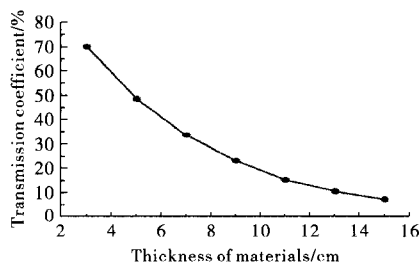


图 2 高密度铝基碳化硼中子透射率

Fig. 2 The relationship between thickness of B_4C/Al composite and transmission coefficient

早期的中能中子防护材料以简单化合物如水、聚乙烯等以及高硼钢等重金属材料为主,但随着核能和核技术应用的进一步发展,对屏蔽材料也提出了越来越多的要求:(1)密度小,质量轻,同时具有较大的中子慢化和吸收截面;(2)具有适宜的结构和强度;(3)能够成型制作异性体、适于组装;(4)堆积密度要大,即单位体积内的原子数量要尽可能多等。

因此,开发兼有优良物理性能与屏蔽性能的高分子材料成为中能中子屏蔽材料的重要方向,其中,由于碳化硼具有良好的快中子慢化与热中子吸收能力而被广泛应用于材料的合成中。另外,一些可以具有特定功能的屏蔽材料,如透明材料等,也逐渐在开发应用中。

3 热中子屏蔽材料

3.1 高硼钢

含不同浓度 ^{10}B 的高硼钢对热中子的透射率如图 3 所示(其中:■为 0%(质量分数)B;●为 0.25%(质量分数)B;▲为 1.13%(质量分数)B;★为 2.0%(质量分数)B)。在入射中子能量相同的情况下,中子透射率随着 ^{10}B 的增加而降低;在 ^{10}B 含量相同的情况下,中子透射率随着中子能量的增大而升高。可见 ^{10}B 对热中子的吸收效果是很明显的,但钢中的 ^{10}B

会形成脆性连续的网状硼化物,这将显著降低高硼耐磨铸钢的韧性,因此,如何改善或消除硼化物的网状结构,获得均匀细小弥散分布的硼化物对促进高硼耐磨材料的实际应用具有非常重要的意义,这也是目前高硼钢研究的重点。在这方面,国内外已经做了很多工作^[1,2]。

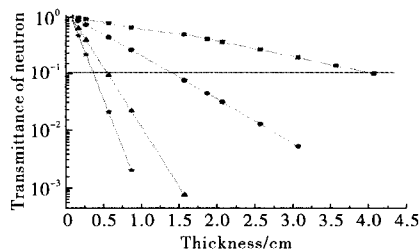


图 3 不同浓度含硼钢对 0.025 eV 中子的屏蔽

Fig. 3 Attenuation of thermal neutrons at 0.025 eV in steel containing different boron contents

3.2 混凝土

硼和聚乙烯有较大的中子吸收截面,因此含硼和含聚乙烯的水泥已被开发并应用于中子防护。因为硼会降低水泥的耐压强度,不利于施工,因此硼含量不超过 5%。通过对比分析得出,随着硼含量的增加,混合水泥的热中子吸收截面有很大的提升;同时因为聚乙烯的中子弹性碰撞截面较大,随着聚乙烯含量的增加,混合水泥对超热中子及高能中子的屏蔽效果有明显增强,而增加聚乙烯含量的同时,除了能提高水泥的中子防护性能,还能减轻水泥密度;另外,在混凝土中加入聚乙烯后,可以显著减少经中子照射后水泥中产生的长寿命放射性核素的比重,同时也有效降低了经中子辐照后混凝土产生的总放射性:经过中子能量为 1 keV 的照射后,相比起普通混凝土,30 cm 厚的混凝土降低了 90.3%^[16-18]。

3.3 高分子化合物

用于热中子屏蔽的高分子化合物有很多,主要以高分子含硼化合物为主,例如含碳癸硼烷聚酯。含碳癸硼烷聚酯是北航蔡益波等合成的新型中子屏蔽材料,将硼溶解在丙酮中,根据丙酮混合液中含硼量的不同分为 4 种样品,并分别测试其热中子(0.025 eV)屏蔽效果,结果见表 5,表明含碳癸硼烷聚酯具有较好的中子屏蔽效果^[19]。

3.4 纤维织物

美日和欧洲一些发达国家把防中子纤维作为高科技项

目,成功研制出了将硼、锂及其化合物分散在 高分子材料如 聚乙烯、聚酯、聚酰胺而纺制成防中子辐射纤维,其对热中子 的屏蔽效果如表 6 所示,可以看出纤维织物具有良好的热中 子防护效果。

表 5 不同样品的热中子线性衰减系数

Table 5 The slow neutron shielding date of samples

含硼量/%	0	0.8	1.6	3.2	6.4
中子透射率/%	100	92.09	87.50	80.93	76.03
衰减系数/cm ⁻¹	0	0.41	0.67	1.06	1.37

表 6 纤维织物的屏蔽效果

Table 6 The neutron shielding performance of fiber fabric

研制单位	加工方法	织物厚度/mm	中子透射率/%
日本大赛璐化 工株式会社	高温喷射纺丝	41	0.5
日本东丽公司	熔融复合纺丝	12.6	1.5
天津工业大学	湿法纺丝	11.9	0.4

3.5 纳米材料

添加纳米级碳化硼或氮化硼的聚合物是一种性能优异 的中子防护材料,从力学性能的角度看,聚合体基质中微米 尺寸的填充物的作用类似于杂质,会降低材料的力学性能。 随着微米级及以上尺寸的 B₄C/BN 的含量增加,含 B₄C/BN 的高密度聚乙烯(HDPE)的拉伸强度和弯曲强度都会下降。 然而,含纳米级 B₄C/BN 的 HDPE 拉伸强度和弯曲强度反而 会增大,这是因为纳米微粒在聚合物链之间建立了网状联 系,而微米级颗粒因为有着稳定的表面能,不会在聚合物链 之间建立这种联系。

从中子屏蔽性能的角度看,含纳米级 B₄C/BN 的 HDPE 优于同样条件下含有微米级 B₄C/BN 的 HDPE;另外,在同 样的条件下,随着¹⁰B 面密度的增大,屏蔽性能也越好;而在 同样的条件下,含有 BN 颗粒的 HDPE 屏蔽性能优于含有 B₄C 颗粒的 HDPE,热中子(0.025 eV)透射率随着含 B₄C 和 BN 的 HDPE 中 B 元素面密度的变化曲线如图 4 所示^[6]。

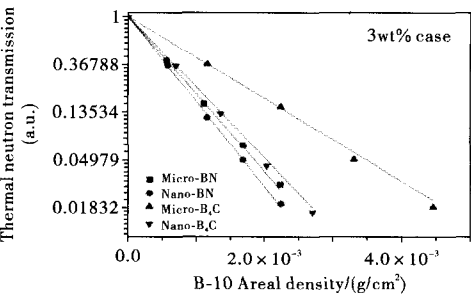


图 4 3%纳米级和微米级 B₄C/BN 的 HDPE 中子透射率
Fig. 4 Thermal neutron transmission for 3.0 wt% micro- and nano-B₄C/HDPE and BN/HDPE composites

纳米材料的开发为辐射防护材料的屏蔽性能与物理性 能的提升提供了新的发展空间,如在含硼聚合物屏蔽材料 中,在基体中添加纳米级 B₄C/BN 颗粒的聚合物,其中子吸

收截面和物理性能都优于同等微米级 B₄C/BN 含量下的聚 合物。

4 结束语

本文综述了中子屏蔽材料的研究现状,并总结对比分析 了中子防护材料的力学性能、热塑性、密度和屏蔽性能等。 可以看出,对于传统的中子屏蔽材料,在合金材料中,SS-316 对于能量为 2~12 MeV 的中子拥有最好的屏蔽效果;在混凝 土中加入适量的硼和聚乙烯可以有效的增强热中子吸收性 能,并减少经中子照射后水泥中产生的长寿命放射性核素的 比重,同时也有效降低了经中子辐照后混凝土的总放射性。

在新型中子屏蔽材料开发中,含碳化硼、氮化硼、硼及碳 纤维等的复合型辐射屏蔽材料是新型辐射屏蔽材料开发的 主要方向之一。其主要中子吸收性能由屏蔽材料中 B 元素 的含量决定,而中子的慢化效果和材料的物理性能则取决于 基体的选择。高分子基体因其含有大量的 H 元素而具有较 好的中子慢化性能,金属基体则具有较好的力学性能和热塑 性,另外,金属基体的含 B 材料对 γ 射线也具有一定的屏蔽 效果,是对复合辐射场进行辐射防护的理想材料。

在 高 分 子 化 合 物 的 开 发 上,碳 化 硼 和 硼 等 因 其 有 着 较 大 的 中 子 吸 收 截 面 而 被 广 泛 的 用 于 中 子 屏 蔽 材 料 的 合 成 制 备 中,其中以纤维增强环氧树脂基复合材料和含碳化硼高密度 聚乙烯具有最好的中能中子屏蔽效果,这与硼较大的热中子 吸收截面及纤维增强环氧树脂和密度聚乙烯含有大量的 H 等低原子序数的元素有关,但同时需要考虑,硼的添加会降 低材料的抗压强度等物理性质,在进行材料研制的时候需要 综合加以考虑;同时碳化硅虽然中子吸收截面相比硼、碳化 硼较差,但其有一定的 γ 射线屏蔽作用,可以考虑作为混合 辐射场的屏蔽材料。当然,在选用辐射屏蔽材料时,除了要 考虑射线的屏蔽性能,材料的热力学性能与力学性能和一些 特殊的物理性能也是需要考量的因素,如透明屏蔽材料硼硅 酸铍玻璃等。

纤维织物虽然存在制作设备复杂,投资大,拉伸强度低, 断裂伸长率大等缺点,但纤维织物的柔韧性和易于加工的性质 使其成为制备人体防护装备不可或缺的材料,如制备全身 式、马甲式或围裙式辐射防护服或特殊部位辐射防护服等。 另外,随着工艺的不断发 展,结合表面处理技术、纳米技术以 及与新型高分子化合物相 结合的纤维织物将成为材 料发展的一个重要方向。

综合以上分析,可以看出,在中子的辐射防护工作中,¹⁰B 具有较大的中子吸收截面且二次发射的 γ 射线能量较低,因 此,材料工艺虽然在不断进步,但没有改变的是,硼元素在其 中一直占有非常重要的地位。不同的是,随着核工业对屏蔽 材料性能要求的复杂化和多样化,科研人员对含硼化合物的 基体做了许多研究与尝试,包括高分子基体含硼化合物,金 属基体含硼化合物等;另外,纳米材料因其有着特殊的小尺 寸效应、表面与界面效应和量子尺寸效应等而被人们关注。

参考文献

1 魏强,林杨波,王毅,等. 含硼钢对慢中子衰减性能的蒙特卡

- 罗模拟[J]. 核技术, 2010, 33(5): 367
- 2 董占武, 魏世忠, 张国贵, 等. 高碳硼钢的组织 and 性能研究[J]. 铸造技术, 2008, 29(11): 1481
 - 3 刘力. 稀土/高分子复合材料的研究进展[J]. 功能材料, 2013(10): 56
 - 4 梁威, 杨青芳, 马爱洁. 防辐射纤维及材料的研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料, 2005(5): 51
 - 5 Joseph W Hanafi, William Grant. Boron fiber shielding properties [EB/OL]. 2011, www.Sciencedirect.com
 - 6 Jaewoo Kim, Byung-Chul lee, Young Rang Uhm, et al. Enhancement of thermal neutron attenuation of nano-B₄C₂-BN dispersed neutron shielding polymer nanocomposites[J]. J Nuclear Mater, 2014, 45(3): 48
 - 7 Vishwanath P Singh, Badiger N M, et al. Evaluation of gamma-ray exposure buildup factors and neutron shielding for bismuth borosilicate glasses[J]. Radiation Phys Chem, 2014, 98: 14
 - 8 Elbio Calzada, Florian Grunauer. Reusable shielding material for neutron- and gamma-radiation[J]. Nuclear Instruments Methods Phys Res A, 2011, 65(1): 77
 - 9 Vishwanath P Singh, Zayed Mohammad Saliquir Rahman. Radiation shielding effectiveness of newly developed superconductors [J]. Radiation Physics Chem, 2015, 106: 175
 - 10 Vishwanath P Singh, Badiger N M. Gamma ray and neutron

shielding properties of some alloy materials[J]. Annals Nuclear Energy, 2014, 64: 301

- 11 李圆圆, 朱常桂, 代胜平, 等. 硼聚乙烯与铅硼聚乙烯屏蔽性能测试与模拟分析[J]. 辐射防护, 2013, 33(1): 26
- 12 Bulent Buyuk, Beril Tugrul A. Gamma and neutron attenuation behaviours of boron carbide-silicon carbide composites [J]. Annals of Nuclear Energy, 2014, 71: 46
- 13 张启戎, 唐常良, 陈晓媛, 等. 中子屏蔽复合材料板材研制及性能研究[J]. 化学工程师, 2009, 168(9): 67
- 14 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]. 原子能科学技术, 2012, 46(增): 703
- 15 戴春娟, 刘希琴, 刘子利. 高密度 B₄C/Al 中子屏蔽材料的蒙特卡罗模拟[J]. 核技术, 2013, 36(3): 1
- 16 徐军, 康清, 沈志强. 核防护用水泥基中子屏蔽材料的研究进展[J]. 材料开发与应用, 2011, 26(5): 92
- 17 田健, 朱兵兵, 汪洋, 等. 防辐射水泥的现状与发展趋势[J]. 环境工程, 2014(7): 119
- 18 Park S J, Jang J G, Lee H K. Computational investigation of the neutron shielding and activation characteristics of boroated concrete with polyethylene aggregate[J]. J Nuclear Mater, 2014, 45(2): 205
- 19 蔡益波, 陈功, 杨继萍, 等. 抗中子辐射新型含碳硼烷聚酯的研究[J]. 功能材料, 2014, 45(9): 9096

(上接第 445 页)

后升高的趋势。这是因为 Na₂O+K₂O 的加入, 降低了起始烧结温度, 扩大了烧结温度范围, 从而有利于气泡的排除, 减少气孔率。但当加入量过大时, 由于 Na⁺ 和 K⁺ 的作用, 使玻璃结构变得松散, 从而降低了体积密度, 吸水率也随之升高。随 CaF₂ 含量的增加, 微晶玻璃体积密度逐渐增大, 吸水率逐渐降低, 说明 CaF₂ 有利于微晶玻璃的烧结致密化。此外, 掺加复合助熔剂的微晶玻璃试样比掺加同质量分数的单一助熔剂的试样的体积密度要大, 吸水率要低, 这说明复合助熔剂更有利于微晶玻璃的烧结致密化。

2.3.2 助熔剂对微晶玻璃耐酸性的影响

随 Na₂O+K₂O 质量分数的增加, 微晶玻璃的耐酸性先变好后变差。这是由于 Na₂O+K₂O 的加入使微晶玻璃试样致密度提高、孔隙率降低, 同时促进了耐酸腐蚀的主晶相透辉石的析出, 从而提高了耐酸性能。但加入量过大时, 又不利于微晶玻璃的烧结过程, 使试样疏松、孔隙率提高, 进而使得耐酸性能降低。随 CaF₂ 质量分数的增加, 微晶玻璃耐酸性能逐步提高, 这是因为 CaF₂ 含量增加时有利于烧结过程的进行, 从而使试样更加致密、孔隙率更低, 这在一定程度上增加了试样的抗腐蚀能力。此外, 复合助熔剂的加入极大地提高了微晶玻璃试样耐酸性。说明复合助熔剂对微晶玻璃整体性能的提高是极为有利的。

并促进微晶玻璃理化性能的提高, 复合助熔剂的加入对烧结、析晶和理化性能的影响更加显著。

(2) 助熔剂的加入不会改变微晶玻璃的晶相种类, 但会影响主晶相析晶的剧烈程度。当复合掺加助熔剂时, 主晶相析晶最为剧烈。

参考文献

- 1 吕长征, 彭康, 杨华明. 尾矿制备微晶玻璃的研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2014, 33(9): 2238
- 2 程金树, 李宏, 汤李纓, 等. 微晶玻璃[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1
- 3 吴玉敏, 王占涛, 罗青宏, 等. Al₂O₃ 对 Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃烧结和性能的影响[J]. 材料导报, 2013, 27(专辑 22): 324
- 4 何峰, 谢峻林, 王怀德, 等. CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃烧结过程研究[J]. 中国建材科技, 1997, 6(6): 24
- 5 程金树, 肖子凡, 谢俊. K₂O、MgO 对 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系微晶玻璃烧结及晶化的影响[C]// 中国硅酸盐学会玻璃分会 2009 年全国玻璃科学技术年会论文集. 武汉, 2009: 179
- 6 刘军, 欧洋, 徐长伟, 等. 助熔剂对一次烧结法制取建筑微晶玻璃烧结性的影响[J]. 沈阳建筑大学学报: 自然科学版, 2008, 24(3): 435

3 结论

(1) 助熔剂的加入有利于铜尾矿微晶玻璃的烧结和析晶,