

新型柔性中子屏蔽复合材料研制及性能研究

柴 浩, 汤晓斌, 陈飞达, 陈 达

(南京航空航天大学 核科学与工程系, 江苏 南京 210016)

摘要: 为满足形状复杂核设备外围防护以及辐射防护服对于柔性中子屏蔽材料的需求, 研制了一种新型 $B_4C/SEBS$ 中子屏蔽复合材料, 重点研究了不同 B_4C 含量对 $SEBS$ 基复合材料力学性能、热学性能及中子屏蔽性能的影响。实验结果表明, 复合材料拉伸强度、扯断伸长率均随着 B_4C 含量的增加而减小; 增加 B_4C 含量, 复合材料撕裂强度呈现出先增大后减小的趋势, 而复合材料邵氏硬度则不断增大; 该材料热导率随着 B_4C 含量的增加而不断升高; 利用镅-铍中子源进行材料中子屏蔽测试, 同厚度材料中子屏蔽性能随着 B_4C 含量的增加而不断提高。综合考虑该新型柔性中子屏蔽材料良好的中子屏蔽性能、抗撕裂性能及柔韧性能等特性, 其在形状复杂核设备外围防护及辐射防护服领域具有较大的应用前景。

关键词: 柔性中子屏蔽材料; 拉伸强度; 扯断伸长率; 撕裂强度; 邵氏硬度; 热导率

中图分类号: X34

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2014)S0-0839-06

doi: 10.7538/yzk.2014.48.S0.0839

Preparation and Performance of New Type Flexible Neutron Shielding Composite

CHAI Hao, TANG Xiao-bin, CHEN Fei-da, CHEN Da

(Department of Nuclear Science and Engineering,

Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract: To satisfy requirements for flexible neutron shielding composite of complex shape of nuclear equipment outer protection and radiation protection clothing, a new type $B_4C/SEBS$ flexible neutron shielding composite was prepared. The effect of the mechanical properties, thermal properties and neutron shielding performance of $SEBS$ composites with different B_4C contents was studied. The experimental results show that the tensile strength and elongation at break of composite materials decrease with the increase of B_4C content. With the increase of B_4C content, the tearing strength of composites increases first and then decreases, while the Shore hardness of composites increases. The thermal conductivity of the composite materials increases with the rise of B_4C content. The neutron shielding performance was tested by using americium-berylli-

收稿日期: 2014-05-29; 修回日期: 2014-07-25

基金项目: 国防基础科研项目资助(B2520133007); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目(20123218120028); 江苏省产学研联合创新资金资助项目(BY2014003-04); 江苏省普通高校研究生科研创新计划资助项目(SJZZ-0040); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

作者简介: 柴 浩(1988—), 男, 江苏盱眙人, 硕士研究生, 材料工程专业

um neutron source, and with the same thickness of the material, the more content of B_4C , the better of neutron shielding performance. Considering the excellent neutron shielding performance, tear strength and flexible of the composite, it has a large potential application in the protective material of complex shape of nuclear equipment and neutron shielding clothing.

Key words: flexible neutron shielding material; tensile strength; elongation at break; tear strength; Shore hardness; heat conductivity

中子在核电、中子照相、活化分析及放射治疗等领域应用广泛,中子应用过程中的辐射屏蔽问题受到人们的普遍关注,对中子进行有效的屏蔽必不可少^[1]。陈飞达等^[2]研制的纤维增强环氧树脂基复合材料具有很好的力学性能与中子屏蔽性能;王鹏等^[3]研制的短切碳纤维增强 B_4C /环氧树脂基中子屏蔽材料具有优异的力学性能;Shin 等^[4]研制出的 BN/高密度聚乙烯复合材料具有良好的中子屏蔽性能;Hayashi 等^[5]研究的新型氢硼化镉/氢化镉中子屏蔽材料同样具有很好的中子屏蔽性能;Singh 等^[6]研制的铋硼硅酸盐玻璃具有良好的中子及 γ 射线屏蔽性能;李刚等^[7]研究了 B_4C/Al 中子吸收材料具有很好的力学性能与慢中子衰减性能;柳伟钧等^[8]介绍的铅硼聚乙烯中子防护纤维具有优良的综合屏蔽性能及力学性能。但聚合物基、金属基中子屏蔽材料及中子屏蔽玻璃柔韧性差,中子防护纤维柔性好但屏蔽性能相对较弱,尤其是在纤维层较薄的情况下。所以,聚合物基、金属基中子屏蔽材料以及中子屏蔽玻璃难以满足形状复杂核设备部件外围防护对于柔软防护材料的需求,中子防护纤维也不是研发具有质量轻、强度高、屏蔽性能强等性能防护服的理想材料。因此,需研发一种既具有优良中子屏蔽性能同时具有良好柔韧性能的新型材料来满足使用需求。

近几年,树脂基柔性中子辐射屏蔽复合材料研究已见报道,Sukegawa 等^[9]以氨基聚合物树脂添加 B_4C 粉末研制出具有柔韧性能的中子屏蔽材料;付明等^[10]以 SBR 橡胶为基体制备柔性屏蔽材料。与中子防护纤维相比,树脂基柔性中子辐射屏蔽复合材料具有中子屏蔽性能优异、加工工艺相对简单、设备要求不高、生产成本低等优点,其良好的柔韧性能满足形状复杂核设备部件外围防护对于柔软防护材料的

需求,其还是理想的中子防护服材料。

本文以 SEBS 热塑性弹性体为基体材料, B_4C 为功能填料,制备一种新型柔性 B_4C /SEBS 热塑性弹性体复合材料,并通过材料力学、热学性能测试及中子屏蔽实验研究不同 B_4C 含量对该材料性能的影响。

1 中子屏蔽材料设计

材料对中子的屏蔽作用分为快中子慢化和慢中子吸收两个过程。快中子与重核元素如铁、钨等发生非弹性散射,或与轻核元素如氢等发生弹性散射,能很快损失能量变为慢中子;硼、锂、稀土元素具有较大慢中子吸收截面,是很好的慢中子吸收体^[11]。 B_4C 是常见的中子吸收体,其工业级粉末颗粒价格便宜,其中 ^{10}B 的热中子微观吸收截面为 $3.837 \times 10^{-21} \text{ cm}^2$,且吸收中子后没有较强的 γ 射线二次辐射,易于防护。因此, B_4C 常被使用作为中子屏蔽材料功能填料。

H 的散射截面最大,中子每次碰撞 H 原子后能量损失最大,从而对中子起到慢化吸收作用。含 H 量较大的天然乳胶、改性聚乙烯、热塑性弹性体、聚氨酯以及一些氨基聚合物等高分子材料都是良好的中子慢化材料,同时也都具有一定的柔韧性能。SEBS 热塑性弹性体的 H 元素含量高,环保无毒,已在多个领域得到广泛应用。低硬度 SEBS 热塑性弹性体加工性能好,柔韧性能极佳,是良好的柔性中子屏蔽基体材料。基于以上分析,选择低硬度 SEBS 热塑性弹性体作为基体, B_4C 粉末为功能填料,制备了一种新型柔性 B_4C /SEBS 热塑性弹性体复合中子屏蔽材料。

2 材料与方法

2.1 原料与成型工艺

90% 纯度 B_4C 颗粒,国药集团化学试剂有

限公司,颗粒尺寸为 $50\sim 100\ \mu\text{m}$; 注塑级 SEBS 热塑性弹性体,美国科腾公司。

SEBS 基中子屏蔽材料配比列于表 1,按表 1 所列的原料配比方案制备出 5 组样品。图 1 为样品成型工艺流程,具体成型工艺如下:取一定质量的 SEBS 热塑性弹性体原料放入烘箱中 $80\ ^\circ\text{C}$ 烘干 30 min,然后与相应质量 B_4C 粉末一起加入混炼机 $190\ ^\circ\text{C}$ 混炼 40 min,充分混合的 SEBS 基复合材料加入注塑机 $220\ ^\circ\text{C}$ 注入模具,模具冷却到 $120\ ^\circ\text{C}$ 以下,起模即得到样品,如图 2 所示。样品制备过程的工艺控制要点是各段加热温度、混炼时间、注塑机挤出速度、模

压压力、起模温度及各因素之间的匹配。

表 1 SEBS 基中子屏蔽材料配比

Table 1 Proportion of SEBS matrix neutron shielding material

材料分组	原料配比方案
1	100%SEBS
2	70%SEBS+30% B_4C
3	60%SEBS+40% B_4C
4	50%SEBS+50% B_4C
5	40%SEBS+60% B_4C

注:SEBS、 B_4C 含量以质量分数表示

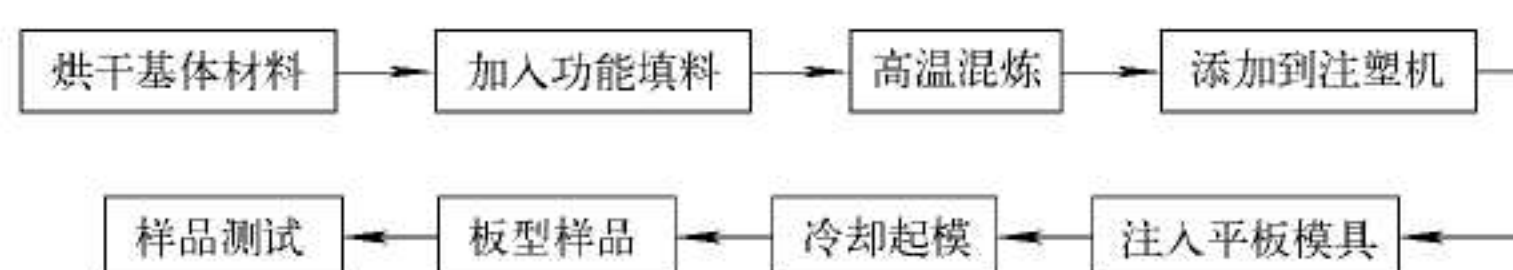


图 1 样品成型工艺流程

Fig. 1 Flow chart of specimen forming process

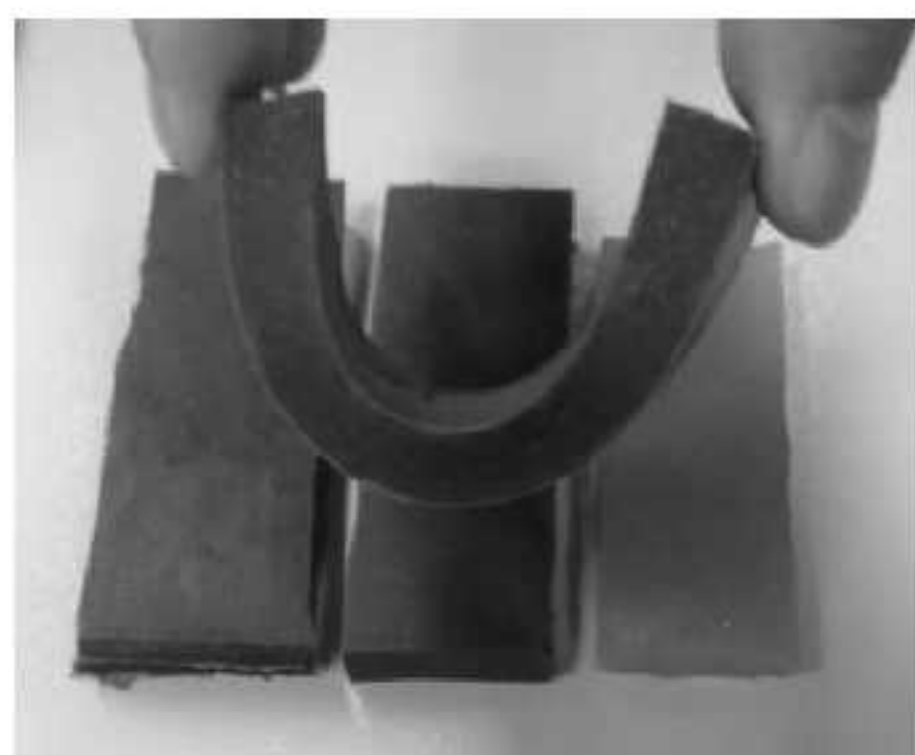


图 2 SEBS/ B_4C 复合材料

Fig. 2 SEBS/ B_4C composite

2.2 分析测试

材料拉伸试验根据 GB/T 528—2009 标准,在 ETM105D 万能电子试验机上进行;材料撕裂强度试验根据 GB/T 529—2008 标准,在 ETM105D 万能电子试验机上进行;材料邵氏硬度测试根据 GB/T 531.1—2008 标准,利用邵氏 A 硬度计测试;材料热导率试验根据 GB/T 11205—2009 标准,在 DRL-III 型热导率仪上进行。材料中子屏蔽性能测试利用 Am-Be 中子源进行,测试示意图如图 3 所示,中子源活度 $1.11\times 10^{10}\text{Bq}$,置于边长 85 cm 的石蜡箱中,前

段有 3 cm 厚的铅板。箱源面向探测器一端有深 13 cm,半径 5.5 cm 的开口。探测器采用 ^3He 正比计数管,计数管半径 1.25 cm,长 56 cm,放置于距源 30 cm 处,且正对箱源开口。计数管外层依次包裹有聚乙烯慢化层、碳化硼屏蔽层。测试样品置于源与计数管之间,紧贴计数管。

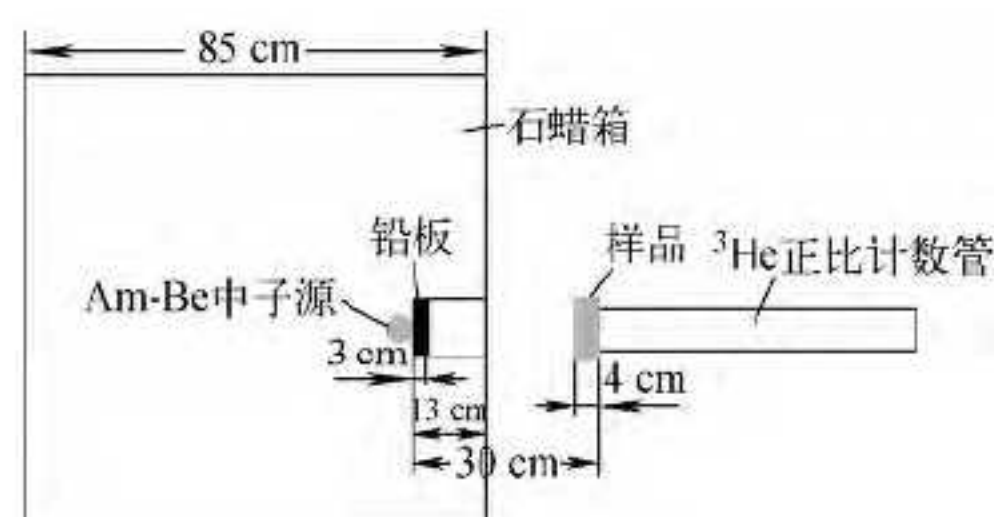


图 3 复合材料中子屏蔽性能测试示意图

Fig. 3 Schematic diagram of neutron shielding performance test of composite materials

3 结果与讨论

3.1 B_4C 含量对材料拉伸强度与扯断伸长率的影响

不同 B_4C 含量的复合材料在室温下的拉伸强度与扯断伸长率如图 4 所示。未加入 B_4C

粉末时的复合材料拉伸强度为 1.33 MPa, 随着 B_4C 含量的增加, 复合材料拉伸强度呈明显下降趋势。当 B_4C 含量达到 60% 时, 复合材料拉伸强度仅有 0.42 MPa。未加入 B_4C 的 SEBS 基体材料扯断伸长率可达到 1230%, 随着 B_4C 含量的增加, 复合材料扯断伸长率不断降低, 当 B_4C 含量达到 60% 时, 复合材料扯断伸长率降到 642%, 但依然具有良好的延伸率。

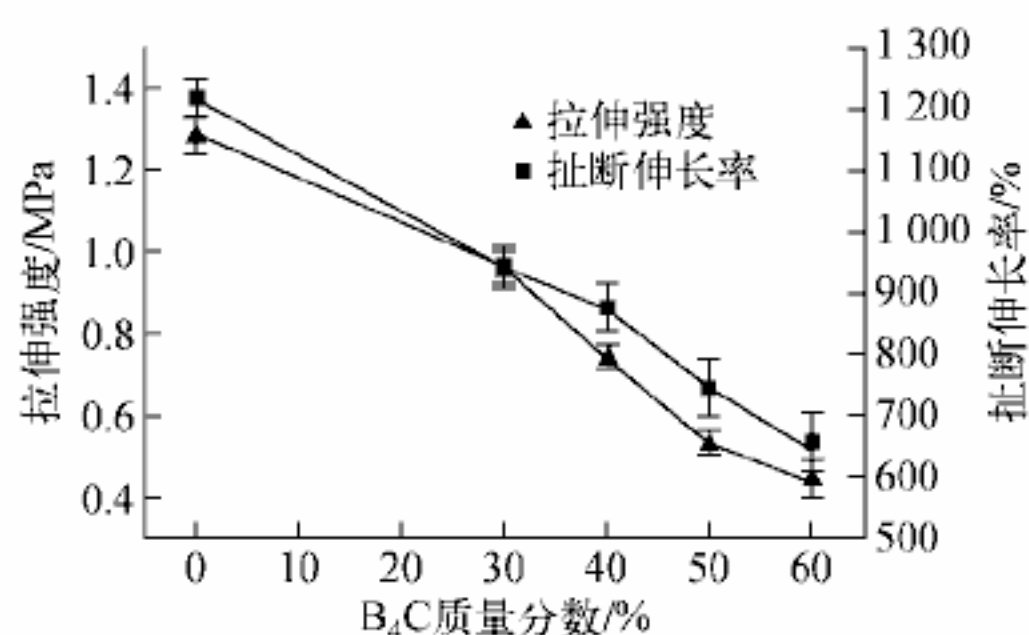


图4 不同 B_4C 含量复合材料的拉伸强度与扯断伸长率

Fig. 4 Tensile strength and elongation at break of composite with different B_4C contents

复合材料拉伸性能与 SEBS 热塑性弹性体基体的含量有关, 当 SEBS 基体材料添加 B_4C 粉末后, 由于 B_4C 颗粒的存在会在基体材料中形成应力集中, 在一定程度上增加了 SEBS 基体材料的缺陷数, 从而导致基体材料拉伸强度减小, 扯断伸长率降低。随着 B_4C 含量的增加, 基体材料缺陷数逐渐增加, 拉伸性能不断下降。

3.2 B_4C 含量对材料撕裂强度与硬度的影响

撕裂强度是衡量橡胶、弹性体材料抵抗破坏能力的特性指标之一, 邵氏硬度用于表征软塑料、弹性体、橡胶材料的硬度。不同 B_4C 含量的复合材料在室温下的撕裂强度与邵氏硬度如图 5 所示。未加入 B_4C 粉末时的复合材料的撕裂强度为 3.29 kN/m, 随着 B_4C 的加入, 复合材料撕裂强度显著提升, 当 B_4C 填料含量达到 30% 时, 复合材料撕裂强度达到 6.52 kN/m, 直到 B_4C 填料含量达到 50% 时, 复合材料撕裂强度处于稳定状态, 但是 B_4C 填料含量达到 60% 时, 复合材料撕裂强度减小到 5.64 kN/m。本文研究的柔性复合材料硬度低, 柔韧性良好,

所以使用邵氏 A 硬度计测试表征复合材料硬度。SEBS 热塑性弹性体基体材料邵氏硬度为 10 HA, 随着 B_4C 的加入, 复合材料邵氏硬度逐渐提升。但是当 B_4C 的含量达到 60% 时, 复合材料邵氏硬度仅有 25 HA, 仍具备良好的柔软性。

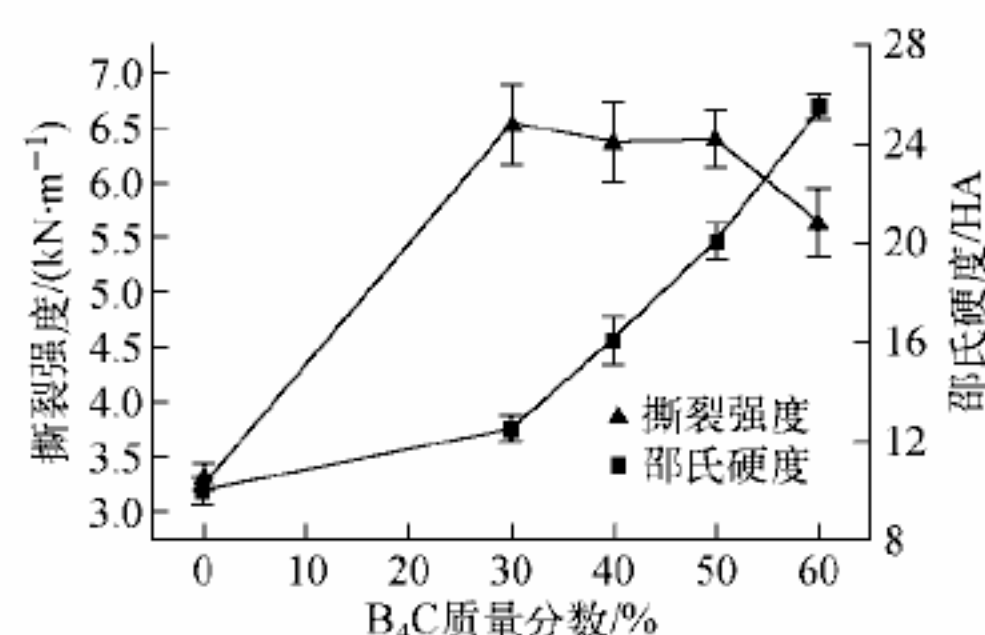


图5 不同 B_4C 含量复合材料的撕裂强度与邵氏硬度

Fig. 5 Tear strength and Shore hardness of composite with different B_4C contents

复合材料撕裂强度与其抵抗裂纹扩展能力有关, 由于 B_4C 填料颗粒与 SEBS 热塑性弹性体基体材料形成结合良好的界面, 在一定程度上阻碍了裂纹的增长, 从而提高了复合材料的撕裂强度。但 B_4C 填料含量过高又存在颗粒分散不均匀及容易形成团聚物等问题, 这样既容易形成应力集中也会破坏复合材料中基体的连续结构, 导致复合材料撕裂强度降低。复合材料邵氏硬度与填料的硬度和含量有关, 本文研究的复合材料其 SEBS 基体硬度较低, 但 B_4C 粉末颗粒硬度较大, 所以随着 B_4C 颗粒的加入复合材料硬度逐渐提高。

3.3 B_4C 含量对材料热导率的影响

复合材料在不同 B_4C 含量时的热导率如图 6 所示。SEBS 热塑性弹性体基体材料热导率为 0.21 W/(m·K), 随着 B_4C 含量的增加, 复合材料导热性能逐渐升高。当 B_4C 含量从 30% 增加到 50% 时, 复合材料热导率以线性增长, 而随着 B_4C 含量的进一步增加, 复合材料热导率增长速度也进一步加大, 当 B_4C 含量达到 60% 时, 复合材料热导率增大到 0.557 W/(m·K)。

复合材料热导率与填料自身的导热性能、填料含量及其在基体材料中的分布情况有关。

当 B_4C 含量较少时,分散在基体材料中的 B_4C 颗粒之间距离较大,此时在基体材料中形成导热通道与导热网络较少。随着 B_4C 含量的增加, B_4C 颗粒之间相互靠近,开始有更多的接触和相互作用,从而在体系中形成较多的导热通道与导热网络结构,复合材料热导率也随之增加。

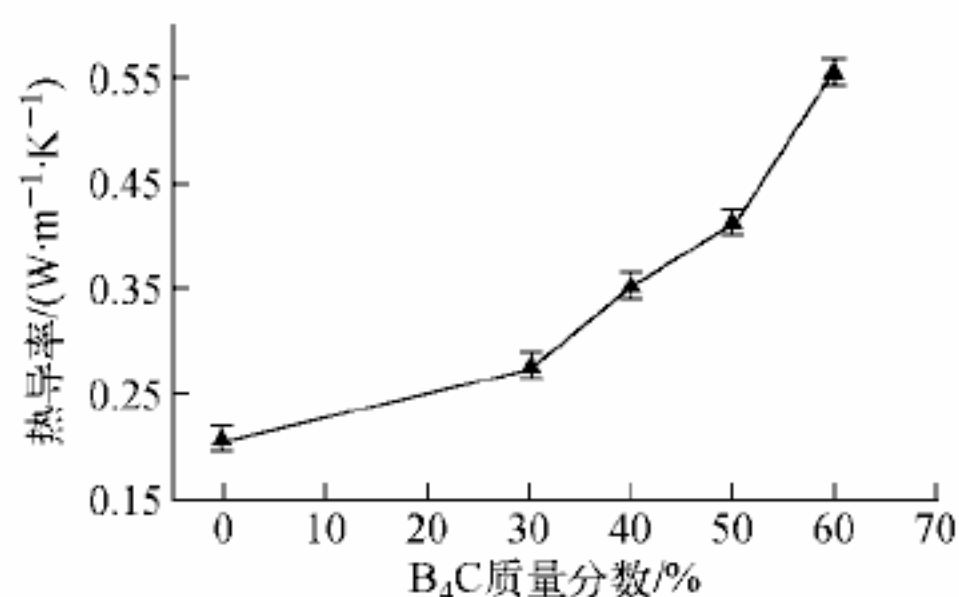


图6 不同 B_4C 含量复合材料的热导率

Fig. 6 Thermal conductivity of composite with different B_4C contents

3.4 B_4C 含量对材料中子屏蔽性能的影响

进行中子屏蔽性能测试的样品尺寸为 $10\text{ cm} \times 10\text{ cm} \times 4\text{ cm}$,不同 B_4C 含量的复合材料中子屏蔽性能如图7所示。未加 B_4C 的 SEBS 基体材料中子屏蔽性能最差,4 cm 厚的样品中子透射率为 67.5%。随着复合材料中 B_4C 含量的增加,中子透射率逐渐下降,当 B_4C 含量为 50% 时,复合材料样品中子透射率为 21.6%,而当 B_4C 含量为 60% 时,复合材料样品中子透射率仅为 19.2%。由此可见,在 B_4C 含量大于 50% 时,复合材料具有良好的中子屏蔽性能。相同厚度的样品,随着 B_4C 含量的增

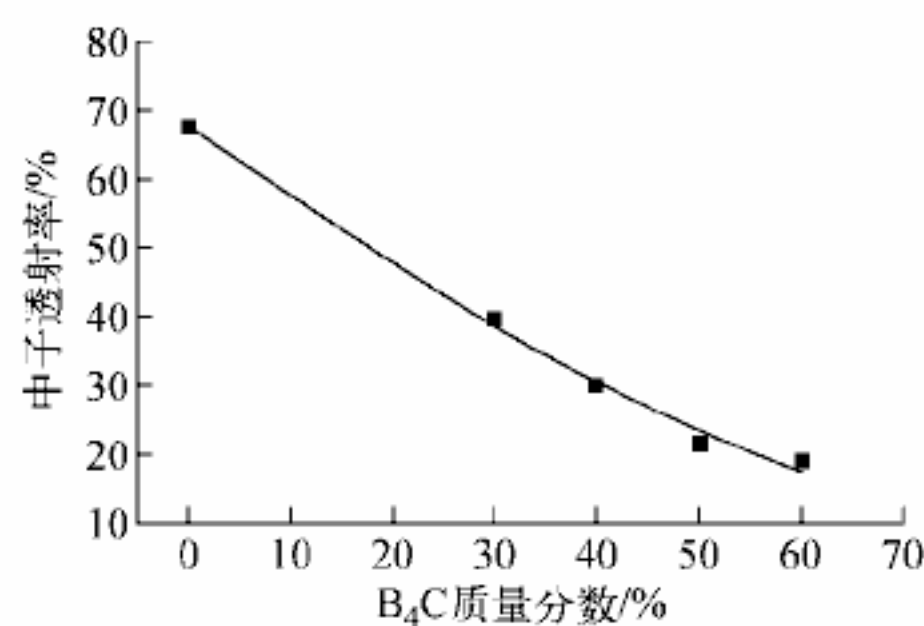


图7 不同 B_4C 含量复合材料的中子屏蔽性能

Fig. 7 Neutron shielding performance of composite with different B_4C contents

加,中子透射率随之减小,这表明 B_4C 含量增加,复合材料对中子的屏蔽效果得到加强。根据中子源的情况,合理选择 B_4C 含量以及最佳的屏蔽材料厚度,有助于避免浪费。

4 结论

本文研制了一种新型柔性 B_4C /SEBS 热塑性弹性体中子屏蔽材料。通过力学、热学性能测试及中子屏蔽实验,发现该复合材料具有良好的柔韧性能,同时具备较好的中子屏蔽性能。进一步讨论 B_4C 含量对复合材料力学、导热性能及中子屏蔽性能的影响规律发现,由于 B_4C 颗粒的存在会在基体材料中形成应力集中,在一定程度上增加了 SEBS 基体材料的缺陷数,复合材料拉伸强度、扯断伸长率均随着 B_4C 含量的增加而减小;填料颗粒与 SEBS 基体材料形成结合良好的界面,从而阻碍了裂纹的增长,但填料过多又会形成团聚物,破坏了复合材料中基体的连续结构,导致复合材料撕裂强度降低,因此,复合材料撕裂强度随着 B_4C 含量增加呈现出先增大后减小的趋势,而由于 B_4C 填料硬度大,复合材料的邵氏硬度会随着 B_4C 含量增加不断增大;由于 B_4C 填料与基体材料形成导热通道和导热网络,复合材料热导率随着 B_4C 含量的增加而不断升高;利用镅-铍中子源进行材料中子屏蔽测试,发现该复合材料中子屏蔽性能良好,4 cm 厚样品屏蔽后中子透射率仅为 19.2%。

综合考虑该新型柔性中子屏蔽材料良好的中子屏蔽性能、抗撕裂性能及柔韧性能等特性,其在形状复杂核设备外围防护及辐射防护服领域具有较大的应用前景。

参考文献

- [1] 王志伦, 窦海英. 中子辐射防护[J]. 中国个体防护装备, 2006(5): 23-29.
WANG Zhilun, DOU Haiying. Neutron radiation protection [J]. China Personal Protective Equipment, 2006(5): 23-29 (in Chinese).
- [2] 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(增刊): 703-707.
CHEN Feida, TANG Xiaobin, WANG Peng, et al. Preparation and neutron shielding perform-

- ance of new type fiber reinforced polymer matrix composites [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2012, 46(Suppl.): 703-707(in Chinese).
- [3] 王鹏, 汤晓斌, 陈飞达, 等. 短切碳纤维增强 B_4C /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): 1-6.
- WANG Peng, TANG Xiaobin, CHEN Feida, et al. Mechanical performance optimization of neutron shielding material based on short carbon fiber reinforced B_4C /epoxy resin[J]. Nuclear Techniques, 2013, 36(1): 1-6(in Chinese).
- [4] SHIN Jiwook, LEE Jangwoo, YU Seunggun, et al. Polyethylene/boron-containing composites for radiation shielding [J]. Thermochimica Acta, 2014, 585(1): 5-9.
- [5] HAYASHI T, TOBITA K, NAKAMORI Y, et al. Advanced neutron shielding material using zirconium borohydride and zirconium hydride[J]. Journal of Nuclear Materials, 2009, 386(1): 119-121.
- [6] SINGH V P, BADIGER N M, CHANTHIMA N, et al. Evaluation of gamma-ray exposure buildup factors and neutron shielding for bismuth borosilicate glasses [J]. Radiation Physics and Chemistry, 2014, 98(1): 14-21.
- [7] 李刚, 简敏, 王美玲, 等. 反应堆乏燃料贮运用中子吸收材料的研究进展[J]. 材料导报, 2011, 25(7): 110-113.
- LI Gang, JIAN Min, WANG Meiling, et al. Research progress in neutron absorbers materials for reactor spent fuel storage and transportation applications[J]. Materials Review, 2011, 25(7): 110-113(in Chinese).
- [8] 柳伟钧, 王强华. 防中子辐射纤维及复合材料的开发[J]. 玻璃钢/复合材料, 2012, 4(S1): 266-268.
- LIU Weijun, WANG Qianghua. Development of anti-neutron radiation fibers and composites[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 2012, 4(S1): 266-268(in Chinese).
- [9] SUKEGAWA A M, ANAYAMA Y, OKUNO K, et al. Flexible heat resistant neutron shielding resin[J]. Journal of Nuclear Materials, 2011, 417(1): 850-853.
- [10] 付明, 王勇, 李芳. SBR 橡胶基柔性屏蔽材料制备工艺研究[J]. 核动力工程, 2013, 34(6): 165-168.
- FU Ming, WANG Yong, LI Fang. Preparation of SBR rubber based flexible shield material[J]. Nuclear Power Engineering, 2013, 34(6): 165-168(in Chinese).
- [11] 丁大钊, 叶春堂, 赵志祥, 等. 中子物理学: 原理、方法与应用[M]. 北京: 原子能出版社, 2006.