

# 粘结碳化硼材料中子屏蔽性能及制备工艺研究

柯于斌<sup>1</sup>, 陶举洲<sup>1</sup>, 张翔<sup>2</sup>, 王凌倩<sup>1</sup>

(1. 中国科学院高能物理研究所, 北京 100049; 2. 清华大学工程物理系, 北京 100084)

**摘要:** 中子准直器在中国散裂中子源(CSNS)的谱仪上起着限制束流截面与发散度的作用, 准直器的结构设计通过在中子飞行管上间隔设置  $B_4C$  阻挡块可以起到阻挡、吸收屏蔽杂散中子的作用, 为此研制了粘结碳化硼中子阻挡块, 并对其成型工艺进行了研究, 确定了成型最佳粉体尺寸、粘结剂含量和固化温度. 对该中子屏蔽材料的中子衰减系数计算结果表明, 波长为  $0.1 \times 10^{-10}$ 、 $1 \times 10^{-10}$  和  $15 \times 10^{-10}$  m 中子通过该材料的线性衰减系数分别为 3.42、30.4 和 449.9  $cm^{-1}$ . 力学冲击和热重实验结果也表明该材料符合在 CSNS 谱仪中子束线屏蔽使用中的性能要求.

**关键词:** 中子屏蔽材料; 环氧树脂; 粘结碳化硼块; 中子准直器; 中国散裂中子源

**中图分类号:** TB321

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1005-0299(2013)06-0029-05

## Research on neutron shielding property and preparation process of bonded $B_4C$ materials

KE Yu-bin<sup>1</sup>, TAO Ju-zhou<sup>1</sup>, ZHANG Xiang<sup>2</sup>, WANG Ling-qian<sup>1</sup>

(1. Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China;

2. Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** Neutron Collimators used in Chinese Spallation Neutron Source (CSNS) are critical beamline components in controlling neutron beam cross section and divergence. Typical neutron collimators consist of series of  $B_4C$  blocks fixed inside a vacuum flying tube that stop and absorb the undesired neutrons. In this work, a bonded  $B_4C$ -epoxy composite was developed and factors of the preparation process including  $B_4C$  powder size, epoxy content and curing temperature were studied and optimized for its application in neutron instrumentation. It is estimated that linear attenuation coefficients of  $0.1 \times 10^{-10}$ ,  $1 \times 10^{-10}$  and  $15 \times 10^{-10}$  m wavelength neutrons in this material are about 3.42, 30.4 and 449.9  $cm^{-1}$  respectively. Mechanical impact and thermal-gravimetric experiments tested and verified its applicability for neutron beamline applications.

**Key words:** neutron shielding materials; epoxy resin; bonded  $B_4C$  Blocks; neutron collimator; CSNS

在建的 CSNS 装置是国内迄今为止最大的大型科学装置和基础研究平台, 主要由加速器、靶站和谱仪组成. 经加速器加速后的高能质子轰击重金属钨靶产生的高能中子被慢化后得到高通量的热中子并通过导管到达靶站周围的各台谱仪<sup>[1]</sup>. 测量中子脉冲打在样品上产生的散射讯号, 可获

得样品物质结构与运动模式信息. CSNS 计划建造的中子谱仪共有 20 台, 在建的一期 3 台谱仪, 分别是小角散射仪(SANS)、高通量粉末衍射仪(HIPD)和多功能反射仪(MR)<sup>[2]</sup>. 谱仪的分辨率与中子束的截面积和发散度有关, 为获得高分辨率和高信噪比, 需对中子束进行准直. 中子准直主要采用阻挡吸收的方式挡掉束流四周及侧壁多次散射和斜入射的中子, 只让需要的中心中子束通过. 设计上通过在准直器不同位置放置具有高 neutron 吸收截面的阻挡块, 并进行合理的结构布置和光路设计达到准直、过滤杂散中子的作用, 获得去

收稿日期: 2012-10-26.

基金项目: 中国科学院百人计划择优支持项目“脉冲中子散射关键技术及应用研究”.

作者简介: 柯于斌(1984-), 男, 助理研究员, 硕士;

陶举洲(1973-), 男, 研究员.

通信作者: 陶举洲, E-mail: taoj@ihep.ac.cn.

除掉背底、高度准直的中子束。因此,需要研究一种具有大热中子吸收截面、低散射背底,同时又尽可能地减小阻挡块厚度,成本低廉、制备工艺简单、易于大规模生产的中子屏蔽吸收材料。

图1为SANS谱仪的一段中子准直器结构设计图,在飞行管中每间隔一段距离嵌入一块中空的 $B_4C$ 阻挡块吸收杂散中子,中子束斑和散射角由首尾两 $B_4C$ 块决定。一般选用烧结 $B_4C$ 材料,但该材料工艺过程复杂,设备要求极高,成本昂贵。所以对于中间部位相对要求不高的阻挡块可采用低H含量的粘结碳化硼材料替代。

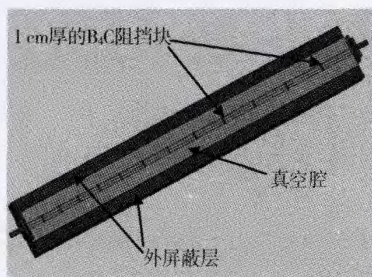


图1 CSNS小角谱仪准直器结构

本文着重研究了粘结剂、碳化硼粒度、温度等关键工艺参数对粘结碳化硼块体材料的力学和中子屏蔽性能的影响规律。

## 1 实验

### 1.1 中子屏蔽材料的选择

中子屏蔽材料的选择分为两种情况:1)对于超热中子和快中子,特别是MeV能级的中子需要高散射密度材料(如Pb、Fe、W等)、富氢材料和吸收材料三者结合来进行屏蔽。快中子由高散射密度材料散射和富氢材料慢化损失大部分能量而转化成热中子,最后被中子吸收截面大的材料吸收掉。2)对热中子和能量更低的冷中子的屏蔽则比较简单,只需选择中子吸收截面较大的材料来吸收<sup>[3]</sup>。常见中子吸收截面较大的元素主要有<sup>3</sup>He、<sup>6</sup>Li、<sup>155</sup>Gd、<sup>157</sup>Gd、<sup>113</sup>Cd和<sup>10</sup>B等,其中吸收截面高于<sup>10</sup>B的只有Gd(钆)、Sm(钐)、Eu(铕)。但Sm(钐)、Eu(铕)的制备工艺复杂,价格十分昂贵,而Gd(钆)的使用寿命很短<sup>[4]</sup>。<sup>113</sup>Cd具有大热中子吸收截面和良好的机械性能,是一种优异的中子吸收材料<sup>[5]</sup>,然而加工时形成的Cd气体或其氧化物粉末对人体是剧毒物质,Cd的使用受到了限制<sup>[6-7]</sup>。因此,工艺相对简单而且价廉的<sup>10</sup>B元素无疑成为中子屏蔽材料的最佳选择,<sup>10</sup>B的天然富集度在质量分数20%左右。在各类含硼材

料中碳化硼( $B_4C$ )的B质量分数高达0.7828,中子俘获截面高、吸收能谱宽、抗腐蚀性能优良,吸收中子后没有强的 $\gamma$ 射线二次辐射(约0.5 MeV),易于防护<sup>[8]</sup>,被作为中子屏蔽吸收材料广泛应用于核工业领域。

实验选用牡丹江金刚钻厂生产的99%纯度的 $B_4C$ 粉体材料。

### 1.2 环氧树脂的选择

目前工业应用最为广泛的环氧树脂主要是双酚A型,表1列出了常用的双酚A型环氧树脂的牌号和性能<sup>[9-10]</sup>,在进行具体型号选择时需要根据不同的用途选择合适的粘度。例如,块体连结时需要选用较高粘度的环氧,浇注因需要浆料具有一定的流动性和充模能力,环氧粘度不能过大。

表1 双酚A型环氧树脂的牌号与性质<sup>[6]</sup>

新牌号	粘度@25℃/(Pa·s)	软化点/℃	环氧值
E-55	6~8		0.55~0.56
E-51	10~16		0.48~0.54
E-44	20~40		0.41~0.47
E-42		21~27	0.38~0.45
E-35		20~35	0.30~0.40
E-31		40~55	0.23~0.38
E-20		64~76	0.18~0.22
E-14		78~85	0.10~0.18
E-12		85~95	0.10~0.18
E-06		110~135	0.04~0.07
E-03		135~155	0.02~0.04
E-01	30~40		0.01~0.03

实验中的成型工艺类似于浇注工艺,为保证足够的粘结强度需要有一定的粘度,但粘度太大则流动性不好,难以成型,而且内部空气无法排出会导致产生大量气泡。因此,选用中等粘度的E-44或E-51进行坯体成型。

本实验中选用E-51型环氧树脂,对应为壳牌的Shell-828通用型环氧树脂,固化剂选用壳牌的EPIKURE3274型(或3030型),两者使用的质量比为100:40。为保证较低的H元素含量,成型坯体仅采用质量分数5%的环氧粘结剂(H质量分数仅为4%)来成型,坯体中 $B_4C$ 粉体质量分数为95%。

### 1.3 对<sup>252</sup>Cf中子源的屏蔽效率的测试方法

为检测粘结 $B_4C$ 屏蔽块对中子的屏蔽效率,在<sup>252</sup>Cf源上采用图2所示的实验装置对所制备的粘结 $B_4C$ 块的中子屏蔽性能进行了检测。其中探测器为外加自制屏蔽管的<sup>3</sup>He管探测器,经前置放大器与中子计数器连接。实验中计数器记录5 min内探测器所接收到的中子计数,所得中子通量数据皆为所测得的三组数据的平均值。



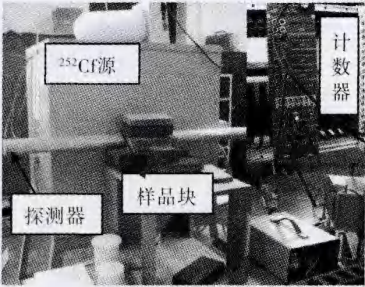


图2 中子实验装置整体图

1.4 其他性能测试方法

实验中采用粘结成型工艺制备了质量分数5%和8%的环氧粘结剂的不同粒度(500 μm、1 mm和混合粒度)B<sub>4</sub>C粉体的成型坯体。采用GB 1033—86中规定的浸渍法对成型体的密度进行了测试,测试前用薄塑料保鲜膜将成型块体表面平整的封住以免水进入坯体孔隙中;按照GB/T 2571—1995标准和要求对制备的100 mm×10 mm×10 mm条状成型体进行了简支梁式摆锤冲击实验,以测试其抗冲击性能;通过测试不同温度(20、40、60、80、100 ℃)下坯体的质量变化来表征成型体的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 粘结碳化硼块制备工艺研究

2.1.1 粉体尺寸的确定

确定成型粉体尺寸时应考虑两方面因素:1)由于粗颗粒成型时各颗粒间形成的空隙较大,所得制品孔隙率较高;2)细颗粒具有的表面积要大很多,粘结成型时粘结剂要布满粉体表面消耗的量会大量增加,粒度很细的粉体采用质量分数5%的粘结剂无法实现坯体成型。实验中获得既能满足粘结剂质量分数5%的成型要求,又具有相对较大致密度的成型B<sub>4</sub>C粉体尺寸为100~1 000 μm。本文选取500 μm和1 mm粒径的B<sub>4</sub>C成型体进行了对比,其中采用500 μm粒度所制得的典型成型坯体如图3所示,成型体表面平整,满足精度要求,而且较为致密不易掉渣。

成型体的基本物理化学参数见表2和表3。由表2可知,500 μm块体的密度相对较高,通过冲击强度和 neutron 屏蔽效率测试实验发现它具有更好的力学性能和 neutron 屏蔽效率。这主要是因为致密度的提高减小了成型体的孔隙率,改善了力学性能;同时也使得同样面积内B原子的密度增大,中子通过时被阻挡吸收的几率增大,可有效地提高屏蔽效率(密度与屏蔽效率符合指数关系)。

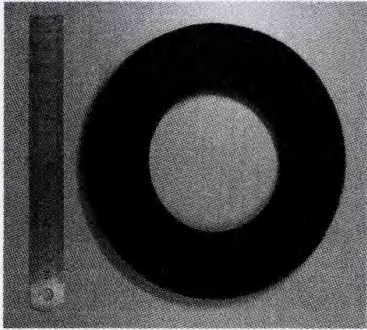


图3 含质量分数5%粘结剂500 μm B<sub>4</sub>C成型体

表2 CSNS 准直器用粘结 B<sub>4</sub>C 块密度

粒径	密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	
	质量分数5%环氧	质量分数8%环氧
500 μm	1.67	1.69
1 mm	1.65	1.66
10:90 混合粒度	1.70	1.92
500 μm 加压	1.71	1.76
10:90 混合粒度加压	1.77	1.98

表3 CSNS 准直器用粘结 B<sub>4</sub>C 块化学成分(质量分数/%)

材料	H	B	C	O
5% 环氧	0.4	74.3	23.4	1.9
8% 环氧	0.6	72.0	24.5	3.0

Scott 采用直径3.18 mm钢球对粉体堆积密度进行了研究<sup>[11]</sup>。其最密填充实验表明,直径相同的等大球堆积时,致密填充的立方密堆和六方密堆能得到74.05%的致密度。现实中无论怎么连续振动等大球的填充物,致密度还是小于63.1%,而等大球的不规则填充时也仅能得到63.7%的致密度。

为了获得更高的致密度,采用混合粒径的B<sub>4</sub>C粉体进行成型。有研究表明<sup>[11]</sup>,当采用质量分数70%的粗颗粒+质量分数30%的细颗粒时就可以获得最大颗粒堆积密度,因为细颗粒会填入粗颗粒的间隙中。实验中采用质量分数30%、粒径为22.8 μm+质量分数70%、粒径为500 μm的B<sub>4</sub>C粉体成型时发现,由于需要粘结的粉体表面积大量增加,质量分数5%的粘结剂不能满足涂满所有粉体表面的要求,制品性能下降,强度变低,易于掉粉。要满足质量分数5%的低环氧含量,进行粉体粒度级配时,很细粉体(如22.8 μm)的含量不能太多,实验中完成了采用质量分数5%环氧粘结剂进行质量分数10%、22.8 μm+质量分数90%、500 μm混合粉体的粘结成型,所测成型体剖面的扫描电镜(SEM)形貌如图4所示。



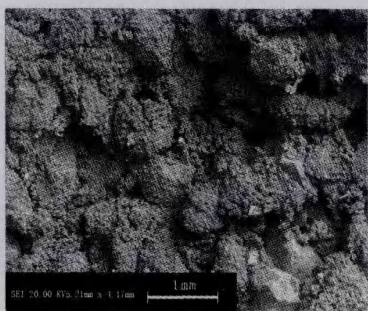


图4 22.8  $\mu\text{m}$  + 500  $\mu\text{m}$  混合粒度成型体的 SEM 剖面图

由图4可看出,坯体中的细颗粒不仅被黏附在大颗粒的表面,而且确实进入到了粗颗粒的孔隙中,从而提高致密度,如表2中密度提高到了 $1.70\text{ g/cm}^3$ 。尤其是粘结剂质量分数为8%时,克服了粘结性能差的缺点,使坯体密度高达 $1.92\text{ g/cm}^3$ 。这使得块体的力学性能得到改善,也有利于中子屏蔽效率的提高。

### 2.1.2 环氧的固化工艺研究和加压

常用的环氧固化剂为多胺类固化剂,与环氧树脂发生反应时,胺基中的活泼氢(N-H)与环氧基发生醚化反应,并最终生成了三维网状结构使得坯体凝胶固化<sup>[12]</sup>,获得一定的强度。对于树脂固化反应,当要达到某一固化度时有两种途径:延长低温下的反应时间;提高反应温度<sup>[13]</sup>。所选树脂交联反应在室温进行的典型固化时间为8 h,为缩短反应时间,提高制品生产效率,将样品填入模具后置于90℃的鼓风干燥箱中,反应速率提高,制品的固化成型时间缩短到2 h。

此外,为减小气孔率、提高制品致密度,实验中还在成型体表面加载22 kg的铅砖进行加压成型。由表2中数据可以看出,加压使得坯体密度增大,从而有利于力学性能和中子屏蔽效率的改善。

## 2.2 物理及力学性能分析

### 2.2.1 中子屏蔽效率

实验中测得的几种不同 $\text{B}_4\text{C}$ 粘结成型体对 $^{252}\text{Cf}$ 源的屏蔽效率如表4所示。分析表中数据可以看出,来自 $^{252}\text{Cf}$ 源平均能量为2 MeV的中子通过1 cm左右厚度的粘结 $\text{B}_4\text{C}$ 块体后,中子通量大大幅度降低,大量中子被成型体所屏蔽吸收,增加厚度可提高对中子的屏蔽效率。含质量分数8%粘结剂的块体因粘结性能更好,同时部分粘结剂会填充到孔隙中,制品更为致密,虽然B含量相对降低,但仍然具有很好的屏蔽性能。

CSNS各谱仪使用的中子波长大致范围 $0.1 \times 10^{-10} \sim 15 \times 10^{-10}\text{ m}$ ,例如SANS: $0.9 \times 10^{-10} \sim$

$14 \times 10^{-10}\text{ m}$ ;HIPD: $0.3 \times 10^{-10} \sim 5.3 \times 10^{-10}\text{ m}$ ;MR: $0.5 \times 10^{-10} \sim 10 \times 10^{-10}\text{ m}$ <sup>[1]</sup>。准直器 $\text{B}_4\text{C}$ 阻挡块需屏蔽吸收掉的中子也主要为热中子和冷中子,粘结 $\text{B}_4\text{C}$ 阻挡块对 $0.1 \times 10^{-10}$ 、 $1 \times 10^{-10}$ 和 $15 \times 10^{-10}\text{ m}$ 中子的衰减系数计算结果表明(中子截面数据来源于Point2004(ENDF/B-6)数据库<sup>[14]</sup>),粘结 $\text{B}_4\text{C}$ 块体对 $0.1 \times 10^{-10}$ 、 $1 \times 10^{-10}$ 和 $15 \times 10^{-10}\text{ m}$ 中子的线性衰减系数分别在3.4、30.4和449.9  $\text{cm}^{-1}$ 左右,这表明入射到块体上杂散热中子绝大部分都被 $\text{B}_4\text{C}$ 阻挡块吸收掉,达到了很好的屏蔽效果,该材料完全可满足CSNS谱仪准直器屏蔽需求。

表4 粒度500  $\mu\text{m}$ 、不同厚度的粘结 $\text{B}_4\text{C}$ 块对 $^{252}\text{Cf}$ 源快中子屏蔽性能

粘结剂质量分数/%	厚度/mm	中子通量/(个/5 min)
5	0	6 663
	11.21	3 725
	15.13	2 905
	26.34	2 706
8	10.58	3 650
	14.85	3 621
	25.43	3 041

### 2.2.2 力学性能

对成型体的冲击实验结果如表5所示,从粒度上看,500  $\mu\text{m}$ 抗冲击性能更佳;从环氧含量来看,加入质量分数8%粘结剂的块体由于其致密度的提高(见表2密度对比)具有更高的抗冲击强度,但H元素含量较大时,慢化作用显著<sup>[15]</sup>( $^1\text{H}$ 与中子质量相等,具有最大的非弹性散射效应),会将散裂源产生的快中子慢化为热中子而使得杂散中子本底增高,影响中子散射谱仪的信噪比。此外,考虑到坯体工作环境基本不受力,仅需采用粘接或机械固定安装在准直器中,只要不掉渣就可以满足实际应用需求。因此,仍然采用质量分数5%的粘结剂来完成坯体成型。

表5 粘结 $\text{B}_4\text{C}$ 块冲击力学性能

粒径	粘结剂质量分数/%	冲击破坏吸收功/J	抗冲击强度/( $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )
500 $\mu\text{m}$	5	0.18	0.72
	8	0.20	0.77
	5,加压	0.26	1.02
1 mm	5	0.12	0.56
	8	0.24	0.73
10:90混合粒度	5	0.22	0.82
	8	0.33	1.36
	5,加压	0.30	1.11

另外,从表5数据可以看出,成型时加压和采用混合粒度粉体皆有利于成型体抗冲击弯曲强度的提高.采用混合粒度粉体并加压成型时,抗冲击强度会得到大幅提高.

此外,通过热重实验测试了温度变化对材料质量的影响,从而对材料在使用过程中环境温度变化情况下的热稳定性进行表征.图5为实验重复测得的4件500  $\mu\text{m}$  粒度、质量分数5%环氧粘结碳化硼块(1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>)的热质量变化趋势.

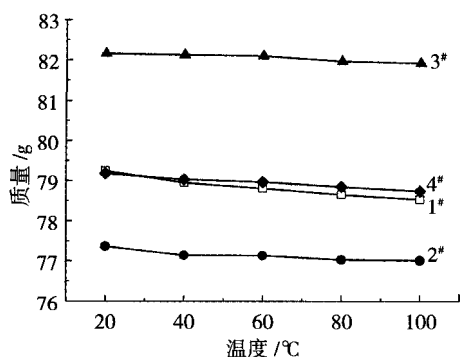


图5 粘结B<sub>4</sub>C块热质量变化趋势图

由图5可知,当粘结碳化硼块体以恒定升温速率(4  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )升温过程中,其热质量损失很小,热质量损失系数为0.03%~0.15%.由于CSNS各谱仪准直器工作环境在室温,所以此种粘结碳化硼块体材料的热稳定性符合工程要求.

### 3 结 论

1)采用粘结成型工艺研制了一种可用于中子谱仪准直器阻挡块的碳化硼屏蔽吸收材料.

2)实验确定了碳化硼粘结成型的最佳工艺参数:B<sub>4</sub>C粉体粒径在100~1 000  $\mu\text{m}$ 、质量分数5%的环氧粘结剂含量和90  $^{\circ}\text{C}$ 下加热、加压固化2 h,采用混合粒度粉体和进行加压成型均有利于坯体性能的提高.

3)对<sup>252</sup>Cf源的中子屏蔽实验测试了该材料对平均能量在2 MeV快中子的屏蔽性能.对其中子衰减系数的计算结果表明,1 cm厚的该材料可以吸收屏蔽掉绝大部分的杂散热中子.

4)冲击和热重实验测试也都证实了该材料的力学性能和热稳定性满足CSNS谱仪准直器的工程应用要求.

### 参考文献:

[1] CSNS Team. Physics Design and Technology Development of CSNS Target Station and Instruments [R]. Beijing: Second CSNS International Neutron Technolo-

gy Advisory Committee, 2010(4):115-153.

- [2] 王芳卫,贾学军,梁天骄,等. 散裂中子源靶站谱仪的物理设计[J]. 物理,2008,37(6):449-453.  
WANG Fang-wei, JIA Xue-jun, LIANG Tian-jiao, et al. Physical design of the target station and spectrometers for a spallation neutron source [J]. PHYSICS, 2008, 37(6):449-453.
- [3] DIANOUX A J, LANDER G. Neutron Data Booklet [M]. Grenoble: Institute Laue-Langevin, 2003: 186-200.
- [4] 王零森,方寅初,吴芳,等. 碳化硼在吸收材料中的地位及其与核应用有关的基本性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2000,5(2):113-119.  
WANG Ling-sen, FANG Ying-chu, WU Fang, et al. The position of boron carbide in neutron absorbing materials and its properties relation to nuclear applications [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2000, 5(2):113-119.
- [5] ABREFAH R G, SOGBADJI R B M, AMPOMAH-AMOKO E, et al. Comparison of the effects of cadmium-shielded and boron carbide-shielded irradiation channel of the Ghana Research Reactor-1[J]. Nuclear Engineering and Design, 2011, 241(8): 3017-3020.
- [6] ZHANG Peng, LI Yu-li, WANG Wen-xian et al. The design, fabrication and properties of B<sub>4</sub>C/Al neutron absorbers [J]. Journal of Nuclear Materials, 2013, 437(1/2/3):350-358.
- [7] REIS L S, PARDO P E, CAMARGOS A S, et al. Mineral element and heavy metal poisoning in animals [J]. Journal of Medicine and Medical Sciences, 2010,12(1) 560-579.
- [8] 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):67-70.
- [9] 周强. 环氧树脂及其助剂合成、生产、改性和应用新工艺新技术与技术标准规范实用手册[M]. 北京:北方工业出版社,2007: 80-90.
- [10] 胡玉明. 环氧固化剂及添加剂[M]. 北京:化学工业出版社,2011.
- [11] 李世普. 特种陶瓷工艺学[M]. 武汉:武汉理工大学出版社,1990.
- [12] 蔡晓霞. 微波作用下双酚-A型环氧树脂固化行为的研究[D]. 北京:北京化工大学,2004.
- [13] 曾秀妮,段跃新. 840S 环氧树脂体系固化反应特性[J]. 复合材料学报,2007,24(3):100-104.  
ZENG Xiuni, DUAN Yuexin. Curing Reaction Characteristics of 840S Epoxy Resin [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3):100-104.
- [14] Point2004 (ENDF/B-6): <http://www.nndc.bnl.gov/point2011/K293.6/zaget.htm>.
- [15] TAYLOR A D, BROOME T A, PICTON D J. Neutron beam shielding at ISIS [C]//Proceedings of the 9th Meeting of the International Collaboration on Advanced Neutron Sources. Switzerland: Villigen,1986: 519-524.

(编辑 程利冬)