

微米板 Sm_2O_3 填料增强HDPE复合材料的制备及中子和伽马辐射屏蔽性能

鲁义东^{1,2}, 霍志鹏¹, 张宏¹, 钟国强¹

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院等离子体物理研究所, 合肥 230031;

2. 中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 合肥 230026)

摘要 分别采用合成的 Sm_2O_3 (Sm_2O_3 -I)填料与商用 Sm_2O_3 (Sm_2O_3 -II)填料制备了 Sm_2O_3 /碳化硼(B_4C)/高密度聚乙烯(HDPE)复合材料,并用于中子和伽马辐射屏蔽.X射线衍射(XRD)结果表明, Sm_2O_3 -I填料属于立方晶系、体心立方晶格、 $1a\bar{3}(206)$ 空间群;而 Sm_2O_3 -II填料中存在两种物相,一种为单斜晶系、简单单斜格子、 $C2/m(12)$ 空间群,另一种为立方晶系、体心立方晶格、 $1a\bar{3}(206)$ 空间群.场发射扫描电子显微镜(FESEM)和比表面积分析结果表明, Sm_2O_3 -I填料微观形貌为带狭缝的微米板结构,其Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积(S_{BET})为 $5.15\text{ m}^2/\text{g}$; Sm_2O_3 -II填料中存在由两种物相导致的板状团聚体与无特定形貌团聚体两种微观形貌,其 S_{BET} 为 $2.47\text{ m}^2/\text{g}$.合成的微米板 Sm_2O_3 -I/ B_4C /HDPE复合材料的熔融温度(T_m)和屈服应力(σ_y)分别为 $140.6\text{ }^\circ\text{C}$ 和 22.6 MPa ,优于商用 Sm_2O_3 -II/ B_4C /HDPE复合材料.中子和伽马辐射屏蔽测试结果表明,尺寸均一且具有高BET比表面积的微米板 Sm_2O_3 -I填料可提高复合材料的中子和伽马辐射屏蔽性能.厚度为 15 cm 的 $10\%\text{Sm}_2\text{O}_3$ -I/ $20\%\text{B}_4\text{C}$ / $70\%\text{HDPE}$ (质量分数)复合材料对 ^{252}Cf 中子源的中子屏蔽率达 98.4% ,对 ^{137}Cs 伽马源的伽马辐射屏蔽率达 71.7% ,均高于采用商用 Sm_2O_3 -II作为填料的复合材料.

关键词 Sm_2O_3 ; 复合材料; 中子; 伽马; 辐射屏蔽

中图分类号 O614; TL344

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240142

Preparation of Micron Plate Sm_2O_3 Fillers Reinforced High-density Polyethylene Composites for Neutron and Gamma Radiation Shielding

LU Yidong^{1,2}, HUO Zhipeng^{1*}, ZHANG Hong¹, ZHONG Guoqiang¹

(1. Institute of Plasma Physics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. Science Island Branch, Graduate School of University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract Samarium oxide (Sm_2O_3)/boron carbide (B_4C)/high-density polyethylene (HDPE) composites are respectively prepared by using synthesized Sm_2O_3 fillers (Sm_2O_3 -I) and commercial Sm_2O_3 fillers (Sm_2O_3 -II) for neutron and gamma radiation shielding. The X-ray diffraction (XRD) patterns reveal that the phase of Sm_2O_3 -I fillers

收稿日期: 2024-03-25. 网络首发日期: 2024-05-23.

联系人简介: 霍志鹏, 男, 博士, 副研究员, 主要从事辐射防护及辐射屏蔽材料方面的研究. E-mail: zhipeng.hu@ipp.ac.cn

基金项目: 安徽省生态环境科研项目(批准号: 2023hb0017)、安徽省高校协同创新项目(批准号: GXXT-2022-001)、聚变堆主机关键系统综合研究设施项目(批准号: 2018-000052-73-01-001228)和合肥综合性国家科学中心能源研究院(安徽省能源实验室)项目(批准号: 21KZL401, 21KHH105, 21KZS205, 24JYZL01, 24JYJB01)资助.

Supported by the Anhui Province Ecological Environment Research Project, China(No.2023hb0017), the University Synergy Innovation Program of Anhui Province, China(No.GXXT-2022-001), the Comprehensive Research Facility for Fusion Technology Program of China(No.2018-000052-73-01-001228) and the Programs of Institute of Energy, Hefei Comprehensive National Science Center, China(Nos.21KZL401, 21KHH105, 21KZS205, 24JYZL01, 24JYJB01).

is a cubic crystal system, body-centered cubic lattices, and its space group is $Ia\bar{3}(206)$. However, Sm_2O_3 -II fillers have two phases. One is a monoclinic crystal system, simple monoclinic lattices, and its space is $C2/m(12)$. The other one is a cubic crystal system, body-centered cubic lattices, and the space group is $Ia\bar{3}(206)$. Field emission scanning electron microscopy (FESEM) and specific surface area analyses reveal that the micromorphology of Sm_2O_3 -I fillers is micron plate with silt and its Brunauer-Emmett-Teller (BET) specific surface area (S_{BET}) is $5.15 \text{ m}^2/\text{g}$, while irregularly shaped Sm_2O_3 -II fillers have two kinds of micromorphology caused by the two phases of Sm_2O_3 -II fillers, which are plate-like agglomeration and agglomeration without specific shape, and the S_{BET} of Sm_2O_3 -II fillers is $2.47 \text{ m}^2/\text{g}$. The melting temperature (T_{p}) and yield strength (σ_{y}) of the synthesized Sm_2O_3 -I/ B_4C /HDPE composites are respectively 140.6°C and 22.6 MPa , which are better than the commercial Sm_2O_3 -II/ B_4C /HDPE composites. The neutron and gamma radiation shielding tests reveal that the synthesized Sm_2O_3 fillers with even size and high BET-specific surface area can improve the neutron and gamma radiation shielding performance of composites. 10% Sm_2O_3 -I/20% B_4C /70%HDPE (mass fraction) with a thickness of 15 cm has a neutron radiation shielding rate of 98.4% under the ^{252}Cf neutron source and a gamma radiation shielding rate of 71.7% under ^{137}Cs gamma source.

Keywords Sm_2O_3 ; Composite material; Neutron; Gamma; Radiation shielding

由于煤和石油等化石能源不可再生, 清洁能源被大量开发与广泛利用. 核能是一种环境友好且消耗低的清洁能源, 但核反应产生的高能中子和伽马射线易引起人体的生殖系统和DNA损伤, 并诱发癌症以及组织损伤凋零等问题^[1-5]. 因此, 在核设施中, 中子和伽马辐射屏蔽材料必不可少.

经过几十年的发展, 中子和伽马辐射屏蔽材料的研究已取得了长足进展. 研究人员开发了不同基体的中子和伽马辐射屏蔽材料, 如金属基材料(包括铅基、铝基和铅/氧化铅/铊/铋等复合材料)^[6,7]、聚合物复合材料^[8,9]、玻璃复合材料^[10,11]、混凝土^[12]和硼/氧化硼复合材料(包括碳化硼、氮化硼和硼酸等)^[13,14]. 采用混凝土和金属基材料等常规材料制造的核设施辐射防护装置具有体积大和质量重的缺点^[15], 限制了其在载人航天器^[16]和移动式核设施等特殊设施上的应用. 与混凝土和金属基材料相比, 高分子材料具有轻质和易加工等优点. 因此, 高分子聚合物基屏蔽材料在人造航天器和移动屏蔽设施等领域备受关注.

聚乙烯作为一种典型的富氢材料, 具有轻质、易加工和中子衰减能力强的优点, 被广泛用于辐射屏蔽领域. 轻核元素C, H和O可与入射中子发生弹性散射, 对入射中子具有良好的慢化效果. 研究表明, 碳化硼(B_4C)材料具有较高的热中子吸收截面^[17], 发生热中子俘获反应所产生的次级伽马射线能量较弱^[18], 因此被广泛用于中子吸收剂. 高原子序数材料[如铅(Pb)等]具有较高的伽马辐射屏蔽能力, 易与入射伽马光子发生光电效应和康普顿散射等相互作用, 从而衰减并吸收伽马光子^[19,20], 因而被广泛用作伽马光子吸收剂. 但重金属元素Pb具有生物毒性^[21,22], 因此, 开发无毒且环境友好的伽马辐射屏蔽填料以代替Pb意义重大. 高原子序数的稀土元素钐(Sm)具有热中子吸收截面^[23], 可吸收中子和伽马射线, 有望替代Pb成为中子和伽马射线双功能吸收剂. 目前, 对于中子和伽马辐射屏蔽材料的研究均集中于填料种类和组分比例的调整优化, 对于填料微观形貌与尺寸的研究较少. 研究表明, Bi_2WO_6 , CdO和PbO等具有高比表面积的功能填料可增大填料与辐射粒子的相互作用概率, 对复合屏蔽材料的屏蔽性能有积极作用^[24,25]. 此外, 稀土基填料的微观形貌与复合屏蔽材料的辐射屏蔽性能、热稳定性和力学性能之间的关系研究鲜见报道.

本文以六水合硝酸钐和尿素为原料, 采用均相沉淀法合成了具有微米板形貌和高比表面积的 Sm_2O_3 (Sm_2O_3 -I)填料, 分别采用合成的 Sm_2O_3 (Sm_2O_3 -I)填料与商用 Sm_2O_3 (Sm_2O_3 -II)填料制备了 Sm_2O_3 / B_4C /高密度聚乙烯(HDPE)复合材料, 研究了两种 Sm_2O_3 填料对复合材料的中子和伽马辐射屏蔽性能的影响. 采用X射线衍射(XRD)和场发射扫描电子显微镜(FESEM)等手段表征了两种 Sm_2O_3 填料的物相、微观形貌和Brunauer-Emmett-Teller(BET)比表面积(S_{BET}), 并进一步研究了两种 Sm_2O_3 填料的尺寸和比表面积等参数对复合材料的热稳定性、机械性能和辐射屏蔽性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HDPE(型号为HHW5502LW),中国石化茂名石油化工有限公司; B₄C, 粒径为2~3 μm、尿素(Urea)、六水合硝酸钐[Sm(NO₃)₃·6H₂O]和商用氧化钐,上海麦克林生化科技股份有限公司; 乙醇(C₂H₅OH), 国药集团化学试剂有限公司. 所用试剂均为分析纯. 超纯水使用YK-RO-B型舒活泉超纯水机制备.

MSK-SFM-3-II型双罐高速三维摆震球磨机,合肥科晶材料技术有限公司; QE-70E型微型密炼机和R32212017型热压机,武汉启恩科技发展有限公司; PC-180型破碎机,苏州斯铂格智能自动化科技有限公司; TTR-III型X射线衍射仪(XRD),日本理学株式会社; SIGMA型场发射扫描电子显微镜(FESEM),德国卡尔蔡司股份公司; AZtecOne&X-act型X射线能谱仪(EDS),英国牛津仪器公司; TristarII3020型比表面积和孔径分析仪,美国麦克仪器公司; Q2000型差示扫描量热仪(DSC)和Q5000IR型热重分析仪(TGA),美国TA公司; LX-D-2型邵氏硬度计,东莞三量精密量仪有限公司; MDJ-1200T型固体密度计,上海一忻科学仪器有限公司; Instron3367型电子万能材料试验机,英国英斯特朗公司; 中子屏蔽装置由聚乙烯准直屏蔽筒、²⁵²Cf中子源和SmartREM型高灵敏中子探测器(美国福祿克公司)组成, ²⁵²Cf中子源的平均中子能量为2.35 MeV,中子活度为6×10⁷ Bq,高灵敏度中子探测器的测量范围为10 nSv/h~100 mSv/h,灵敏度为0.74 cps/(μSv·h⁻¹); 伽马屏蔽装置由铅准直屏蔽筒、¹³⁷Cs伽马源和FHZ672E-10型便携式辐射探测器(美国赛默飞世尔公司)组成, ¹³⁷Cs伽马源的平均伽马光子能量为0.662 MeV,伽马光子活度为3.7×10⁴ Bq,便携式辐射探测器的测量范围为1 nSv/h~100 μSv/h,灵敏度为2000 s⁻¹/(μSv·h⁻¹).

1.2 Sm₂O₃填料的合成

采用均相沉淀法合成Sm₂O₃填料,合成反应如式(1)~式(3)所示.称取0.4445 g(0.01 mol) Sm(NO₃)₃·6H₂O和3.0030 g(0.05 mol)尿素,置于1000 mL锥形瓶中,加入800 mL超纯水后放入集热式恒温加热磁力搅拌器中,于85 °C恒温油浴反应3 h,得到反应产物悬浊液;待悬浊液冷却至室温后,将其转移至离心管中,以8000 r/min的速率离心4 min,离心3~5次,每次离心后交替使用超纯水和乙醇清洗沉淀物,至离心管中的上层液澄清透明;将离心产物于60 °C恒温干燥6 h,然后转移至石英舟并放入管式炉中,在800 °C和空气气氛下加热2 h,得到Sm₂O₃填料,记为Sm₂O₃-I.



1.3 Sm₂O₃/B₄C/HDPE复合板材的制备

本课题组^[26]前期制备的复合材料中Gd₂O₃, B₄C和HDPE的优化质量比为1:2:7,而Gd₂O₃与Sm₂O₃均为稀土氧化物且稀土元素原子序数相近,均具有较高的热中子和伽马光子吸收性能,因此,本文制备的Sm₂O₃/B₄C/HDPE复合板材中Sm₂O₃, B₄C和HDPE的质量比选用1:2:7, B₄C/HDPE复合板材中B₄C与HDPE的质量比选用3:7.使用球磨机对计量比的Sm₂O₃填料、B₄C和HDPE以800 r/min的速率混合球磨10 min,使3种(或2种)材料粉末充分混合.将混合均匀的粉末转移至微型密炼机中,于190 °C熔融混合10 min,将冷却后的密炼产物转移至已配置3 mm孔径筛网的破碎机中进行破碎.最后,将破碎颗粒转移至热压机模具中,并放入热压机中进行热压.热压流程分为以下3个步骤:(1)将装有破碎原料的热压机模具在200 °C和0 MPa下保持15 min;(2)将温度提高至220 °C,压力提高至30 MPa,保温保压30 min;(3)将温度进一步提高至240 °C,压力提高至50 MPa,保温保压80 min.最后,通过冷却、减压和脱模等操作得到复合板材,分别记为10%Sm₂O₃-I/20%B₄C/70%HDPE, 10%Sm₂O₃-II/20%B₄C/70%HDPE和30%B₄C/70%HDPE.

1.4 Sm_2O_3 填料和 $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{B}_4\text{C}/\text{HDPE}$ 复合板材的表征与测试

采用X射线衍射仪($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154056\text{ nm}$), 在 $2\theta=10^\circ\sim70^\circ$ 下测试得到 Sm_2O_3 材料的XRD谱图, 确定了 Sm_2O_3 材料的物相组成. 采用FESEM在加速电压为20 kV和放大倍数为 $1\times 10^4\sim 8\times 10^4$ 下, 观察 Sm_2O_3 样品的微观形貌与结构. 采用X射线能谱仪($\text{Mn K}\alpha$)进行分析元素, 分辨率为127 eV, 元素分析范围为 $^4\text{Be}\sim^{94}\text{Pu}$. 样品于300 °C真空干燥12 h后, 采用比表面积和孔径分析仪, 在氮气气氛下对样品进行吸附-脱附测试和BET比表面积分析. 热重分析使用 Al_2O_3 坩埚, 于氮气气氛下测试, 测试温度为20~700 °C, 升温速率为10 °C/min. DSC分析使用Al样品盘, 在氮气气氛下测试, 测试温度为30~250 °C, 升温速率为10 °C/min. 邵氏硬度测试时, 将样品置于硬度计水平样品台上, 将压头处的钢针垂直压入样品中, 与样品表面垂直贴合, 记录此时硬度计的读数. 进行5次平行实验, 结果取平均值, 得到样品的邵氏硬度值. 采用电子万能材料试验机进行力学拉伸测试, 制备的拉伸样品规格为GBT1040. 2-20061BA型, 拉伸速率为5 mm/min.

中子屏蔽性能测试装置由聚乙烯准直屏蔽筒、Cf-252中子源和高灵敏中子探测器组成, 该装置示意图和实物图分别如图1(A)和(C)所示. 中子屏蔽测试的过程如下: (1) 使用高灵敏中子探测器测量未加载Cf-252中子源和待测屏蔽材料时环境的中子剂量率读数, 记为 I_{n0} ; (2) 将待测屏蔽材料紧贴聚乙烯准直屏蔽筒出射孔处, 记录未加载Cf-252中子源以及加载待测屏蔽材料时的中子剂量率读数, 记为 I_{nb} ; (3) 撤掉聚乙烯准直屏蔽筒出射孔处的待测屏蔽材料, 并将Cf-252中子源放入聚乙烯准直屏蔽筒内距出射口30 cm处, 记录高灵敏中子探测器当前的中子剂量率读数, 该读数减去 I_{n0} , 得到入射中子剂量率, 记为 I_{n0} ; (4) 在紧贴聚乙烯准直屏蔽筒出射孔处放置屏蔽材料, 记录加载Cf-252中子源和待测屏蔽材料时中子探测器的中子剂量率读数, 该读数减去 I_{nb} , 得到经过屏蔽材料衰减后的中子剂量率, 记为 I_n . 每组测试重复10次, 结果取平均值(单位为mSv/h).

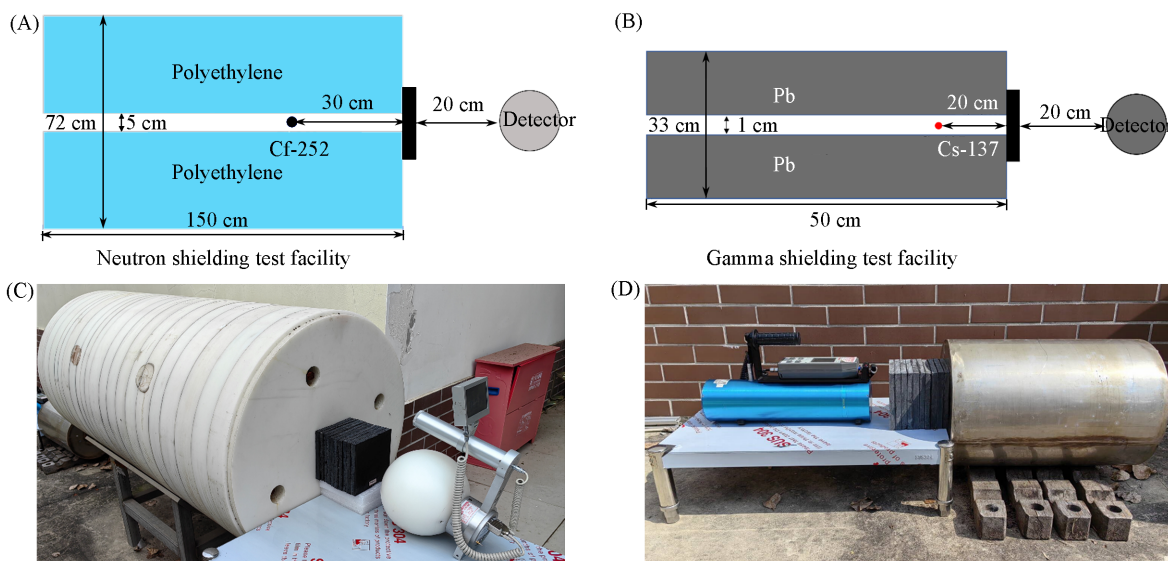


Fig. 1 Schematic diagrams(A, B) and the photos(C, D) of neutron(A, C) and gamma(B, D) radiation shielding test devices

伽马射线屏蔽性能测试装置由铅准直屏蔽筒、Cs-137伽马源和便携式辐射探测器组成, 该装置示意图和实物图分别如图1(B)和(D)所示. 伽马射线屏蔽测试的过程如下: (1) 使用便携式辐射探测器测量未加载Cs-137伽马源和待测屏蔽材料时环境中的伽马剂量率读数, 记为 I_{y0} ; (2) 将屏蔽材料紧贴铅准直屏蔽筒出射孔处, 记录未加载Cs-137伽马源以及加载待测屏蔽材料时的伽马剂量率读数, 记为 I_{yb} ; (3) 撤掉铅准直屏蔽筒出射孔处的待测屏蔽材料, 并将Cs-137伽马源放入铅准直屏蔽筒内距出射口20 cm处, 使用便携式辐射探测器测量当前的伽马剂量率读数, 该读数减去 I_{y0} , 得到入射伽马剂量率, 记为 I_{y0} ; (4) 在紧贴铅准直屏蔽筒出射孔处放上屏蔽材料, 记录放置Cs-137伽马源和待测屏蔽材料时伽马剂量率读数, 该读数减去 I_{yb} , 得到经过屏蔽材料衰减后的伽马剂量率, 记为 I_y . 每组测试重复

10次,结果取平均值(单位为mSv/h).

1.5 计算方法

采用Scherrer方程^[27]计算Sm₂O₃粉末的晶粒尺寸(D , nm),如下式所示:

$$D = k\lambda / (\beta \cos\theta) \quad (4)$$

式中: k 为定值0.89; β (rad)为衍射单峰半高宽; θ (°)为衍射半角.

中子屏蔽率(S_n , %)是表征材料中子吸收程度的物理量,由下式^[28]描述:

$$S_n = (1 - I_n/I_{n0}) \times 100\% \quad (5)$$

伽马屏蔽率(S_γ , %)是表征材料伽马吸收程度的物理量,由下式^[28]描述:

$$S_\gamma = (1 - I_\gamma/I_{\gamma0}) \times 100\% \quad (6)$$

由于中子的散射特性,入射中子束可视为多能宽束.其通过屏蔽材料的能量衰减规律符合修正的Beer-Lambert公式^[29]:

$$I = BI_{n0}e^{-\Sigma d} \quad (7)$$

式中: Σ (cm⁻¹)为屏蔽材料宏观中子总截面; d (cm)为屏蔽材料厚度; B 为累积因子;在宽束条件下 $B > 1$.

由于伽马射线的光子散射很小,因此,入射伽马射线可看作单能窄束,其通过材料的能量衰减规律符合Beer-Lambert公式^[29]:

$$I = I_{\gamma0}e^{-\mu d} \quad (8)$$

式中: μ (cm⁻¹)为材料对伽马射线的线性衰减系数; d (cm)为屏蔽材料的厚度.

质量衰减系数 μ_m (cm²/g)表示单位质量的物质对伽马射线的衰减程度,与线性衰减系数相比,消除了材料密度的影响,由下式^[30]描述:

$$\mu_m = \mu/\rho \quad (9)$$

式中: ρ (g/cm³)为屏蔽材料的密度.

半值层(HVL, cm)是指将入射伽马射线强度降低至初始值的一半时所需屏蔽材料的厚度,其公式^[31]为

$$HVL = \ln 2/\mu \quad (10)$$

在中子和伽马辐射屏蔽测试实验中,使用上述公式拟合或计算屏蔽材料的中子和伽马射线的衰减参数.

2 结果与讨论

2.1 Sm₂O₃填料和Sm₂O₃/B₄C/HDPE复合材料的结构表征

合成的Sm₂O₃填料(Sm₂O₃-I)和商用Sm₂O₃填料(Sm₂O₃-II)的XRD谱图如图2所示. Sm₂O₃-I填料的衍射峰与标准PDF卡片(JCPDS: 43-1029)相吻合且无杂峰,表明Sm₂O₃-I填料属于立方晶系、体心立方格子、 $Ia\bar{3}(206)$ 空间群. Sm₂O₃-II填料的衍射峰与标准PDF卡片(JCPDS: 43-1030和JCPDS: 42-1461)相吻合且无杂峰,表明Sm₂O₃-II填料为两种物相的混合体系,主体物相为单斜晶系、简单单斜格子、 $C2/m(12)$ 空间群,杂质相为立方晶系、体心立方格子、 $Ia\bar{3}(206)$ 空间群.采用Scherrer公式(式4)分别计算Sm₂O₃-I填料和Sm₂O₃-II填料的晶粒尺寸,由Sm₂O₃-I填料(222), (400), (440)和(622)晶面对应衍射峰数据算得的晶粒尺寸分别为26.41, 27.05,

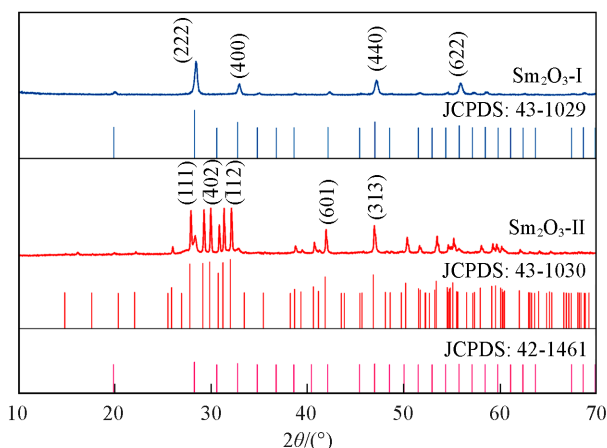


Fig. 2 XRD patterns of Sm₂O₃-I and Sm₂O₃-II fillers

25.07和25.64 nm; 由 Sm_2O_3 -II填料(111), ($\bar{4}02$), ($\bar{1}12$), (601)和(313)晶面对应的衍射峰数据算得的晶粒尺寸分别为86.15, 82.18, 90.87, 79.41和70.82 nm. 可见, 合成的 Sm_2O_3 -I填料的晶粒尺寸明显小于商用 Sm_2O_3 -II填料, 而较小的晶粒尺寸有利于获得较高的比表面积^[32].

Sm_2O_3 -I和 Sm_2O_3 -II填料的SEM照片如图3所示. Sm_2O_3 -I填料的微观形貌为微米板状, 尺寸为0.5~1.0 μm ; 而 Sm_2O_3 -II填料呈两种不规则微观形貌, 一种为板状团聚体, 另一种为无特定形貌的团聚体, 尺寸为3~5 μm , 且存在大量团簇.

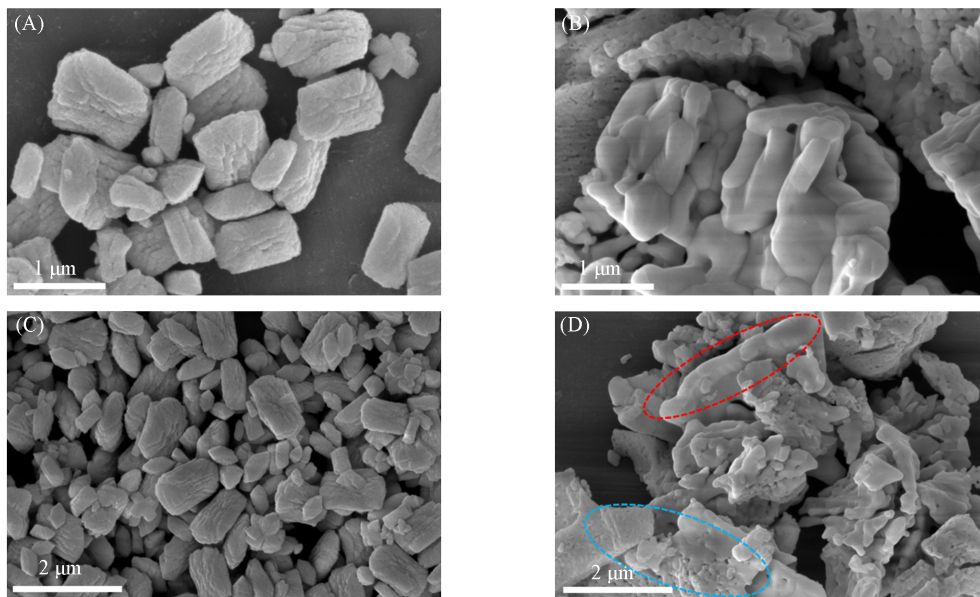


Fig. 3 SEM images of Sm_2O_3 -I (A, C) and Sm_2O_3 -II (B, D) fillers

图4为 Sm_2O_3 -I和 Sm_2O_3 -II填料的EDS谱图. 由图4可见, Sm_2O_3 -I和 Sm_2O_3 -II填料中均含有Sm和O元素, 且Sm和O的原子比均为41:59, 符合 Sm_2O_3 分子中Sm和O的标准原子比4:6, 表明两种 Sm_2O_3 填料的纯度较高且无杂质.

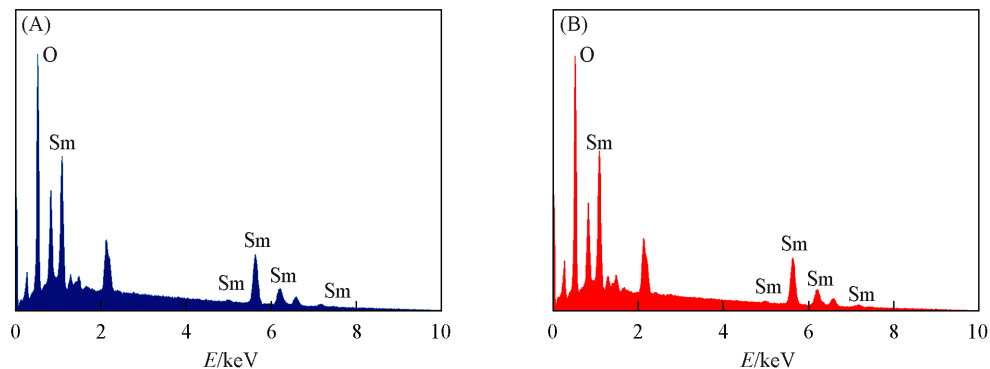


Fig. 4 EDS spectra of Sm_2O_3 -I(A) and Sm_2O_3 -II(B) fillers

图5为 Sm_2O_3 -I和 Sm_2O_3 -II填料的 N_2 吸附-脱附等温线和孔径分布图. 根据国际纯粹与应用化学联合会公布的分类, Sm_2O_3 -I和 Sm_2O_3 -II的 N_2 吸附-脱附等温线均属于IV型, 回滞环均为 H_3 型^[33], H_3 型回滞环常见于层状堆叠的带狭缝的微米板或大孔材料的 N_2 吸附-脱附等温线中^[34]. 比表面积测试结果与SEM照片吻合, 表明 Sm_2O_3 -I填料为带狭缝的微米板结构材料, Sm_2O_3 -II填料为形貌不规则的大孔材料. Sm_2O_3 -I和 Sm_2O_3 -II填料的 S_{BET} 分别为5.15和2.47 m^2/g , BJH脱附孔体积分别为0.036和0.021 cm^3/g , BJH脱附孔径分别为20.69和34.21 nm. 实验结果表明, 合成的 Sm_2O_3 -I比商用 Sm_2O_3 -II填料具有更高的比表面积和更多的介孔.

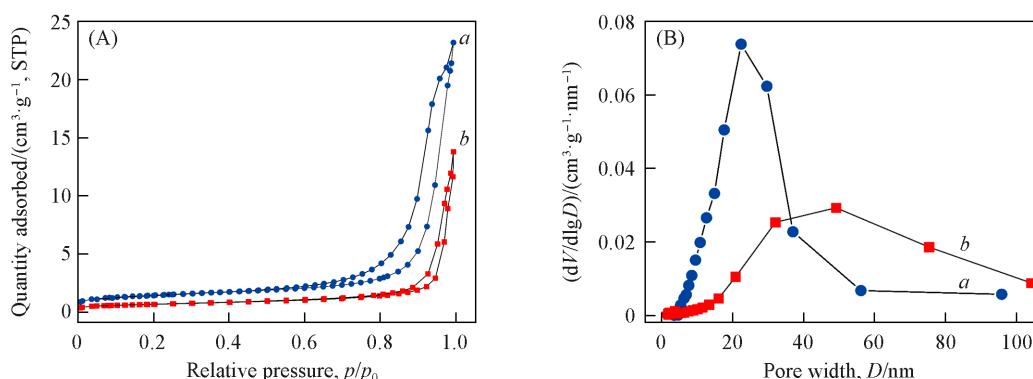


Fig. 5 N_2 adsorption-desorption isotherms(A) and pore size distributions(B) of Sm_2O_3 -I(a) and Sm_2O_3 -II(b) fillers

复合材料中填料的尺寸及其分布的均匀性对复合材料的热稳定性和力学性能具有显著影响^[35,36]. 图 6 (A) 和 (B) 分别为 Sm_2O_3 -I/ B_4C /HDPE 和 Sm_2O_3 -II/ B_4C /HDPE 复合材料的断面 SEM 照片. 可见, Sm_2O_3 -I/ B_4C /HDPE 复合材料中的 Sm_2O_3 -I 填料分布均匀, 微观形貌仍为微米板状; 而 Sm_2O_3 -II/ B_4C /HDPE 复合材料中的 Sm_2O_3 -II 填料分布不均匀, 微观形貌为不规则的聚集体. 由图 6 可知, 与商用不规则形貌的 Sm_2O_3 -II 相比, 具有特定形貌且尺寸均一的微米板 Sm_2O_3 -I 填料在复合材料基体内部具有更好的分散性, 且尺寸更均匀.

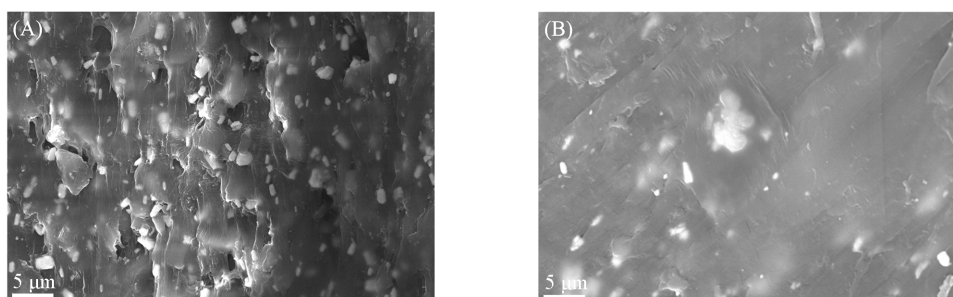


Fig. 6 SEM images of fracture surface of Sm_2O_3 -I/ B_4C /HDPE(A) and Sm_2O_3 -II/ B_4C /HDPE composites(B)

2.2 热稳定性

图 7 (A) 为 HDPE, 30% B_4C /70%HDPE, 10% Sm_2O_3 -I/20% B_4C /70%HDPE 和 10% Sm_2O_3 -II/20% B_4C /70%HDPE 的 TGA 曲线图. 表 1 列出了 4 种屏蔽材料的初始分解温度 ($T_{5\%}$) 和半分解温度 ($T_{50\%}$). 由图 7 (A) 可见, 4 种屏蔽材料的热分解过程均属于单步分解过程. 由表 1 可见, HDPE, 30% B_4C /70%HDPE, 10% Sm_2O_3 -I/20% B_4C /70%HDPE 和 10% Sm_2O_3 -II/20% B_4C /70%HDPE 的 $T_{5\%}$ 分别为 449.1, 444.1, 447.5 和 444.7 $^{\circ}C$, 与 HDPE 相比, 复合材料的 $T_{5\%}$ 略有降低, 这是由于使用高能球磨机对 B_4C , Sm_2O_3 和 HDPE 粉末进行混合球磨使 HDPE 基体的大分子链断裂, 复合材料的分子量减小, 从而导致其 $T_{5\%}$ 降低^[37]. 从 440 $^{\circ}C$ 升温至 500 $^{\circ}C$ 时, 材料的热分解速率迅速增大, 这是由于 HDPE 基体中的大分子碳长链断裂, 同时分解生成的大分子产物再次分解, 从而导致热分解速率增大.

图 7 (B) 为 HDPE, 30% B_4C /70%HDPE, 10% Sm_2O_3 -I/20% B_4C /70%HDPE 和 10% Sm_2O_3 -II/20% B_4C /70%HDPE 的 DSC 曲线图, 初始熔融温度 (T_{onset}) 为 DSC 曲线吸热峰最大斜率处的切线与基线延长线交点处的温度, T_p 为 DSC 曲线吸热峰最高点的熔融温度. 表 1 列出了 3 种复合材料和 HDPE 基体材料的 T_p 和 T_{onset} 值. HDPE, 30% B_4C /70%HDPE, 10% Sm_2O_3 -I/20% B_4C /70%HDPE 和 10% Sm_2O_3 -II/20% B_4C /70%HDPE 的 T_{onset} 值分别为 119.3, 120.4, 123.8 和 123.1 $^{\circ}C$, T_p 值分别为 131.3, 136.5, 140.6 和 139.7 $^{\circ}C$. 功能填料增强复合材料的 T_p 和 T_{onset} 均高于纯 HDPE 基体材料, 这是由于填料 (Sm_2O_3 和 B_4C) 可在 HDPE 基体中产生大量限制位点, 从而降低了基体中分子链的迁移率和 C—C 键的热振动^[38]. 此外, 与 30% B_4C /70%HDPE 复合材料相比, 10% Sm_2O_3 /20% B_4C /70%HDPE 复合材料的 T_p 和 T_{onset} 更高, 这是由于 Sm_2O_3 填

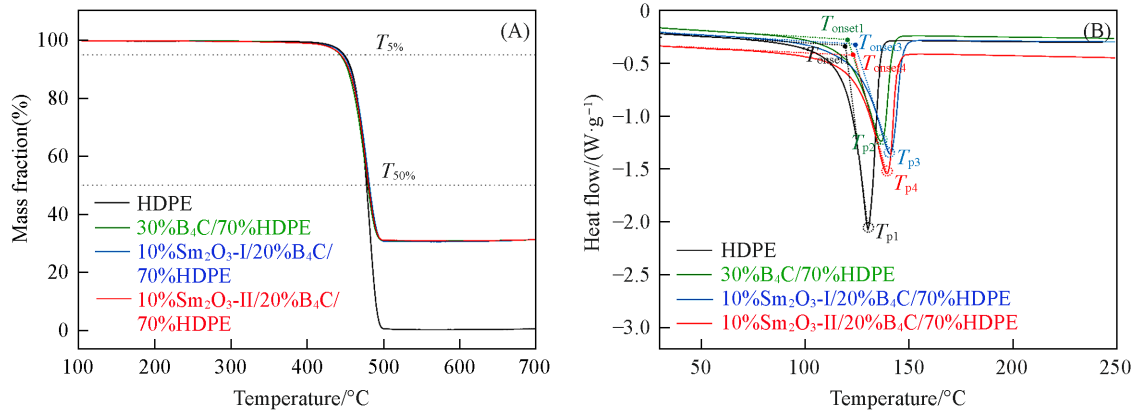


Fig. 7 TGA(A) and DSC(B) curves of composite materials and pure HDPE material

T_{onset1} , T_{onset2} , T_{onset3} and T_{onset4} represent the initial melting temperatures of HDPE, 30%B₄C/70%HDPE, 10%Sm₂O₃-I/20%B₄C/70%HDPE and 10%Sm₂O₃-II/20%B₄C/70%HDPE composites, respectively; T_{p1} , T_{p2} , T_{p3} and T_{p4} represent the peak temperature of the endothermic peaks of HDPE, 30%B₄C/70%HDPE, 10%Sm₂O₃-I/20%B₄C/70%HDPE and 10%Sm₂O₃-II/20%B₄C/70%HDPE composites, respectively.

Table 1 Thermal stability parameters of composite materials and pure HDPE material

Material	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$
HDPE	449.1	477.1	119.3	131.3
30%B ₄ C/70%HDPE	444.1	478.5	120.4	136.5
10%Sm ₂ O ₃ -I/20%B ₄ C/70%HDPE	447.5	482.5	123.8	140.6
10%Sm ₂ O ₃ -II/20%B ₄ C/70%HDPE	444.7	479.3	123.1	139.7

料表面含有羟基^[39],与HDPE基体的相容性更强^[40].值得注意的是,与商用氧化钐(Sm₂O₃-II)相比,合成的氧化钐(Sm₂O₃-I)填料具有特定的形貌、更为均一的尺寸和较高的比表面积,可与HDPE基体材料之间产生较多的限制位点,从而降低HDPE基体中分子链的迁移率^[38],因此,10%Sm₂O₃-I/20%B₄C/70%HDPE复合材料的热分解温度和熔融温度均高于10%Sm₂O₃-II/20%B₄C/70%HDPE复合材料.

2.3 机械性能

图8(A)为HDPE和复合材料的邵氏硬度图.由图8(A)和表2可见,3种复合材料的硬度均高于纯HDPE材料,这是由于刚性填料(Sm₂O₃和B₄C)与HDPE基体之间存在的强相互作用可提高复合材料的交联密度^[41],从而增强了复合材料的邵氏硬度.此外,在所有样品中,B₄C/HDPE材料的邵氏硬度最高,这是因为B₄C比Sm₂O₃的硬度大.实验结果表明,填料Sm₂O₃和B₄C的加入可提高HDPE基体的邵氏

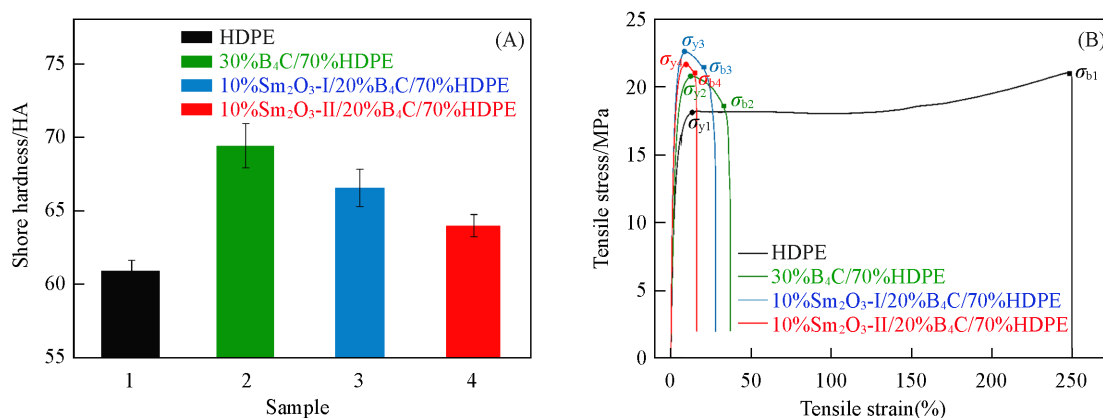


Fig. 8 Shore hardness(A) and stress-strain(B) curves of composite materials and pure HDPE material

σ_{y1} , σ_{y2} , σ_{y3} and σ_{y4} represent the yield stress of HDPE, 30%B₄C/70%HDPE, 10%Sm₂O₃-I/20%B₄C/70%HDPE and 10%Sm₂O₃-II/20%B₄C/70%HDPE composites, respectively; σ_{b1} , σ_{b2} , σ_{b3} and σ_{b4} represent the tensile stress of HDPE, 30%B₄C/70%HDPE, 10%Sm₂O₃-I/20%B₄C/70%HDPE and 10%Sm₂O₃-II/20%B₄C/70%HDPE composites, respectively.

Table 2 Mechanical parameters of composite materials and pure HDPE material

Material	Shore hardness/HD	Young's modulus/MPa	Yield stress, σ_y /MPa	Tensile stress, σ_b /MPa	Elongation at break (%)
HDPE	60.9 ± 0.74	747.9	18.1	21.1	249.8
30%B ₄ C/70%HDPE	69.4 ± 1.51	1026.6	20.7	18.6	36.9
10%Sm ₂ O ₃ -I/20%B ₄ C/70%HDPE	66.6 ± 1.31	1109.1	22.6	21.5	27.9
10%Sm ₂ O ₃ -II/20%B ₄ C/70%HDPE	64.0 ± 0.76	1232.5	21.6	20.9	16.2

硬度, Sm₂O₃-I/B₄C/HDPE 复合材料的邵氏硬度高于 Sm₂O₃-II/B₄C/HDPE 复合材料, 这是由于 Sm₂O₃-I 的比表面积比 Sm₂O₃-II 大, Sm₂O₃-I 与 HDPE 基体结合可产生更大的交联密度所致^[42].

图 8(B) 为 HDPE, B₄C/HDPE, Sm₂O₃-I/B₄C/HDPE 和 Sm₂O₃-II/B₄C/HDPE 的应力-应变曲线图. 屈服应力(σ_y)是材料永久形变的应力点, 用于评价材料的塑性和韧性. 由图 8(B) 和表 2 可见, 填料增强 HDPE 复合材料的屈服应力和杨氏模量均高于 HDPE. 这是由于 Sm₂O₃ 和 B₄C 可抑制 HDPE 分子链的迁移率, 从而提高复合材料的力学性能^[43]. HDPE 是一种典型的热塑性材料, 具有优良的韧性和断裂伸长率; 而填料增强复合材料中的填料(Sm₂O₃ 和 B₄C)限制了 HDPE 基体分子链的运动, 从而降低了复合材料的韧性和断裂伸长率. 值得注意的是, 在所有样品中, Sm₂O₃-I/B₄C/HDPE 复合材料的屈服应力(22.6 MPa)最高, 这是因为 Sm₂O₃-I 填料具有较高的 BET 比表面积和均匀的粒径, 在 HDPE 基体中提供了更多的限制位点.

2.4 中子和伽马辐射屏蔽性能

图 9(A) 和 (B) 分别示出了厚度为 1.5 cm 的 HDPE, B₄C/HDPE, Sm₂O₃-I/B₄C/HDPE 和 Sm₂O₃-II/B₄C/HDPE 对 ²⁵²Cf 中子源辐射的中子透过率和对 ¹³⁷Cs 伽马源辐射的伽马透过率. 由于 Sm₂O₃ 填料具有较高的比表面积和中子吸收截面, 图 9(A) 中所有 Sm₂O₃/B₄C/HDPE 复合材料的中子透射率均低于 B₄C/HDPE 复合材料和 HDPE. 此外, 由于高原子序数的 Sm 元素具有良好的伽马射线吸收能力, 图 9(B) 中所有 Sm₂O₃/B₄C/HDPE 复合材料的伽马射线透过率均低于 B₄C/HDPE 复合材料和 HDPE. 此外, 与商用 Sm₂O₃-II 填料相比, 合成的带狭缝的微米板 Sm₂O₃-I 填料具有更高的比表面积, 颗粒尺寸更均一, 在复合材料基体内部的分散性更好, 因此, 其与入射中子和伽马射线发生相互作用的几率更大, 更有利于提高复合材料的辐射屏蔽性能. 在 4 种辐射屏蔽材料中, Sm₂O₃-I/B₄C/HDPE 复合材料具有最佳的中子和伽马辐射屏蔽性能, 1.5 cm 厚度的复合材料可达到 48.8% 的中子屏蔽率和 13.4% 的伽马辐射屏蔽率. 实验结果表明, 与商用不规则形貌的大孔 Sm₂O₃-II 材料相比, 合成的具有微米板形貌和高比表面积的 Sm₂O₃-I 填料更有利于提高复合材料的辐射屏蔽性能.

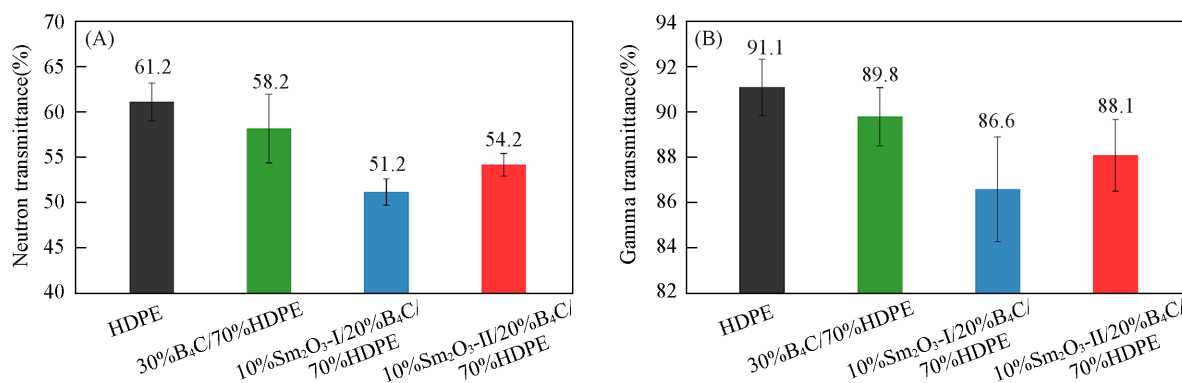


Fig. 9 Neutron transmittances of different composites with a thickness of 1.5 cm under the ²⁵²Cf neutron source(A) and the ¹³⁷Cs gamma source(B)

图 10 为 4 种屏蔽材料的中子和伽马射线衰减曲线, 入射中子和伽马光子穿过屏蔽材料的能量衰减规律符合比尔-朗伯定律. 由图 10 可知, 采用具有高比表面积微米板形貌 Sm₂O₃-I 填料的复合材料具有最佳的中子和伽马辐射屏蔽性能. 通过计算得到的 4 种材料的中子和伽马辐射屏蔽参数列于表 3, 中子

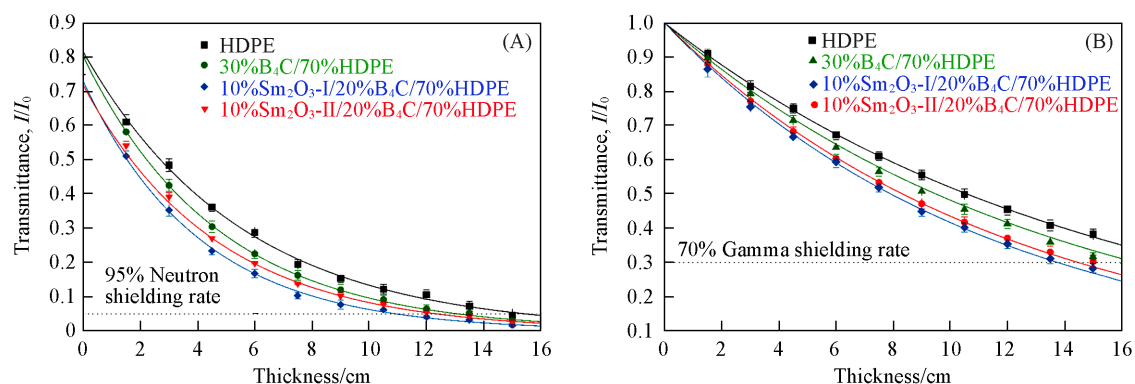


Fig. 10 Neutron flux attenuations(A) and gamma flux attenuations(B) curves for different materials

Table 3 Neutron and gamma radiation shielding parameters of different materials

Material	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$S_{95\%,n}/\text{cm}$	Σ/cm^{-1}	$S_{70\%,\gamma}/\text{cm}$	μ/cm^{-1}	$\mu_m/(\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1})$	HVL/cm
HDPE	0.941	15.4	0.181	17.5	0.065	0.069	10.6
30%B ₄ C/70%HDPE	1.164	13.1	0.212	15.4	0.076	0.065	9.1
10%Sm ₂ O ₃ -I/20%B ₄ C/70%HDPE	1.217	11.2	0.246	13.7	0.086	0.071	8.0
10%Sm ₂ O ₃ -II/20%B ₄ C/70%HDPE	1.201	12.3	0.222	14.3	0.084	0.070	8.3

总宏观截面(Σ)由式(7)计算得到. 由图10(A)和表3可知, 在²⁵²Cf中子源辐射条件下, 厚度为15 cm的10%Sm₂O₃-I/20%B₄C/70%HDPE复合材料的中子屏蔽率为98.4%, Σ 值为0.25 cm⁻¹. 线性衰减系数(μ)、质量衰减系数(μ_m)和半值层(HVL)分别由式(8)~(10)计算得到. 由图10(B)和表3可知, 在¹³⁷Cs伽马源辐射下, 厚度为15 cm的10%Sm₂O₃-I/20%B₄C/70%HDPE复合材料的伽马辐射屏蔽率为71.7%, 其 μ , μ_m 和HVL值分别为0.086 cm⁻¹, 0.071 cm²/g和8.0 cm.

3 结 论

合成了一种具有高比表面积和狭缝微米板结构的Sm₂O₃填料, 并与商用不规则形貌的Sm₂O₃填料进行了对比, 研究了填料微观形貌参数对伽马复合屏蔽材料的热稳定性、机械性能以及中子和伽马辐射屏蔽性能的影响. 结果表明, 合成的具有高比表面积和微米板形貌的Sm₂O₃填料更有利于提高复合材料的中子和伽马辐射屏蔽性能. 合成的Sm₂O₃-I填料属于立方晶系、体心立方晶格、Ia $\bar{3}$ (206)空间群, 是具有狭缝的微米板结构的介孔材料; 商用Sm₂O₃-II填料属于两种物相的混合体系, 为不规则形貌的大孔填料. 与商用Sm₂O₃-II填料相比, 合成的Sm₂O₃-I填料的比表面积更高且尺寸更均一, 其与HDPE基体结合后, HDPE分子链的限制位点更多, 从而使复合材料的热稳定性和机械性能均得到提高. 中子和伽马辐射屏蔽测试结果表明, 与商用Sm₂O₃-II填料相比, 合成的微米板Sm₂O₃-I填料在复合材料基体内部的分散性更好, 提高了复合材料的中子和伽马辐射屏蔽率. 厚度为15 cm的Sm₂O₃-I/B₄C/HDPE复合材料对²⁵²Cf中子源的中子辐射屏蔽率达98.4%, 对¹³⁷Cs伽马源的伽马辐射屏蔽率达71.7%.

参 考 文 献

- [1] Lad J., Rusin A., Seymour C., Mothersill C., *Environ. Res.*, **2019**, *175*, 84—99
- [2] Maisin J. R., Gerber G. B., Vankerkom J., Wambersie A., *Radiat. Res.*, **1996**, *146*(4), 453—460
- [3] Goud S. N., Feola J. M., Maruyama Y., *Int. J. Radiat. Biol.*, **1987**, *52*(5), 755—760
- [4] Watson G. E., Pocock D. A., Papworth D., Lorimore S. A., Wright E. G., *Int. J. Radiat. Biol.*, **2001**, *77*(4), 409—417
- [5] Fu K. F., Peng R. Y., Gao Y. B., Wang D. W., Chen H. Y., Wu X. H., Yang Y., Hu W. H., Ma J. J., *Chin. J. Radiol. Med. Prot.*, **2004**, *24*(6), 530—533(付凯飞, 彭瑞云, 高亚兵, 王德文, 陈浩宇, 吴小红, 杨怡, 胡文华, 马俊杰. 中华放射医学与防护杂志, **2004**, *24*(6), 530—533)
- [6] Saad M., AlMohiy H., Alshihri A. A., Alelyani M., Shalaby R. M., *Radiat. Eff. Defects Solids*, **2023**, *178*(5/6), 751—767
- [7] Tishkevich D. I., Rotkovich A. A., German S. A., Zhaludkevich A. L., Vershinina T. N., Bondaruk A. A., Razanau I. U., Dong M., Sayyed M. I., Leonchik S. V., Zubar T., Silibin M. V., Trukhanov S. V., Trukhanov A. V., *RSC Adv.*, **2023**, *13*(35), 24491—24498

- [8] Okafor C. E., Okonkwo U. C., Okokpujie I. P., *J. Mater. Sci.*, **2021**, 56(20), 11631—11655
- [9] Bijanu A., Arya R., Agrawal V., Tomar A. S., Gowri V. S., Sanghi S. K., Mishra D., Salammal S. T., *J. Polym. Res.*, **2021**, 28(10), 392
- [10] Sayyed M. I., Lakshminarayana G., *J. Non. Cryst. Solids*, **2018**, 487, 53—59
- [11] Alfryyan N., Alrowaili Z. A., Alomairy S., Nabil I. M., Al-Buriah M. S., *Silicon*, **2023**, 15(18), 8031—8043
- [12] Kurudirek M., *Nucl. Eng. Des.*, **2014**, 280, 440—448
- [13] Wu Y., Cao Y., Wu Y., Li D., *Materials*, **2020**, 13(10), 2314
- [14] Dong M., Zhou S., Xue X., Feng X., Sayyed M. I., Khandaker M. U., Bradley D. A., *Radiat. Phys. Chem.*, **2021**, 188, 109601
- [15] Nambiar S., Yeow J. T. W., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, 4(11), 5717—5726
- [16] Jamali F., Mortazavi S. M. J., Kardan M., Mosleh-Shirazi M. A., Sina S., Rahpeyma J., *Kerntechnik*, **2017**, 82(6), 648—652
- [17] Li X., Wu J., Tang C., He Z., Yuan P., Sun Y., Lau W. M., Zhang K., Mei J., Huang Y., *Compos. Part B: Eng.*, **2019**, 159, 355—361
- [18] Adeli R., Shirmardi S. P., Ahmadi S. J., *Radiat. Phys. Chem.*, **2016**, 127, 140—146
- [19] Singh V. P., Badiger N. M., *Ann. Nucl. Energy*, **2014**, 64, 301—310
- [20] Wu Y., Zhang Q. P., Zhou D., Zhou Y. L., Zheng J., *J. Alloys Compd.*, **2017**, 727, 1027—1035
- [21] Kim H. C., Jang T. W., Chae H. J., Choi W. J., Ha M. N., Ye B. J., Kim B. G., Jeon M. J., Kim S. Y., Hong Y. S., *Ann. Occup. Environ. Med.*, **2015**, 27, 30
- [22] Kumar A., Kumar A., Cabral-Pinto M., Chaturvedi A., Shabnam A. A., Subrahmanyam G., Mondal R., Gupta D. K., Malyan S. K., Kumar S. S., Khan S. A., Yadav K. K., *Int. J. Environ. Res. Public Health*, **2020**, 17, 2179
- [23] Toyen D., Paopun Y., Changjan D., Wimolmala E., Mahathanabodee S., Pianpanit T., Anekratmontree T., Saenboonruang K., *Polymers*, **2021**, 13(19), 3390
- [24] El-Khatib A. M., Hamada M. S., Alabsy M. T., Youssef Y. M., Elzaher M. A., Badawi M. S., Fayed-Hassan M., Kopatch Y. N., Ruskov I. N., Abbas M. I., *Radiat. Phys. Chem.*, **2021**, 180, 109245
- [25] Mahmoud M. E., El-Khatib A. M., El-Sharkawy R. M., Rashad A. R., Badawi M. S., Gepreel M. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(31), 47812
- [26] Huo Z., Zhao S., Zhong G., Zhang H., Hu L., *Nucl. Mater. Energy*, **2021**, 29, 101095
- [27] Sharma G., Chawla P., Lochab S. P., Singh N., *Bull. Mater. Sci.*, **2011**, 34, 673
- [28] Zhang P., Li J., Wang W. X., Tan X., Xie L., Guo F. Y., *Vacuum*, **2019**, 162, 92—100
- [29] Abutalib M. M., Yahia I. S., *Mater. Sci. Eng. C*, **2017**, 78, 1093—1100
- [30] Hegazy H. H., Al-Buriah M. S., Alresheedi F., El-Agawany F. I., Sriwunkum C., Neffati R., Rammah Y. S., *Ceram. Int.*, **2021**, 47(2), 2772—2780
- [31] Boukhris I., Kebaili I., Al-Buriah M. S., Alalawi A., Abouhaswa A. S., Tonguc B., *Ceram. Int.*, **2020**, 46(15), 24435—24442
- [32] Landau O., Rothschild A., *Sensor. Actuat. B: Chem.*, **2012**, 171/172, 118—126
- [33] Namli S., Guven O., Simsek F. N., Gradišek A., Sumnu G., Yener M. E., Oztop M., *Int. J. Biol. Macromol.*, **2023**, 250, 126123
- [34] Kruk M., Jaroniec M., *Chem. Mater.*, **2001**, 13(10), 3169—3183
- [35] Ratanawilait T., Nakawitrot K., Deachsrinan A., Homkhiew C., *Fiber. Polym.*, **2014**, 15(10), 2160—2168
- [36] Shah A. R., Prabhakar M. N., Wang H., Song J. I., *Polym. Compos.*, **2016**, 39(7), 2420—2430
- [37] Yang W., Xu J., Niu L., Ma B., Kang C., *J. Vinyl. Addit. Technol.*, **2019**, 25(1), 91—97
- [38] Mishra T. K., Kumar A., Verma V., Pandey K. N., Kumar V., *Compos. Sci. Technol.*, **2012**, 72(13), 1627—1631
- [39] Ilsemann J., Murshed M. M., Gesing T. M., Kopyscinski J., Bäumer M., *Catal. Sci. Technol.*, **2021**, 11(12), 4098—4114
- [40] Bandyopadhyay S., De P. P., Tripathy D. K., De S. K., *Polymer*, **1996**, 37(2), 353—357
- [41] Elkhouly H. I., Rushdi M. A., Abdel-Magied R. K., *Mater. Res. Express*, **2020**, 7(2), 025101
- [42] Intiya W., Thepsuwan U., Sirisinha C., Sae-Oui P., *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, **2017**, 19(2), 774—781
- [43] An N., Zhu Y., Wang X., Li Y., Liu J., Fang X., Lu Z., Yang B., Sun J., *CCS Chemistry*, **2023**, 5(10), 2312—2323

(Ed.: X, K, N, M)