

短切碳纤维增强 B₄C/环氧树脂基中子屏蔽材料的力学性能优化研究

王 鹏 汤晓斌 陈飞达 陈 达

(南京航空航天大学核科学与工程系 南京 210016)

摘要 为满足工程应用领域对中子屏蔽材料力学性能的要求,采用短切碳纤维增强方法对传统的含 B₄C 中子屏蔽材料进行了改良,研制出的新型 B₄C/环氧树脂基中子屏蔽材料具有良好的力学性能和屏蔽性能。重点研究了短切碳纤维含量、长度及表面处理工艺对碳纤维增强环氧树脂屏蔽材料力学性能的影响,结果表明,含 10wt% B₄C 的碳纤维增强环氧树脂材料中树脂与纤维质量之比为 5:1 时,材料的拉伸强度最佳;当纤维长度为 3–10 mm 时,对材料拉伸性能影响较小;选用硅烷偶联剂 KH-550 进行纤维表面处理,能有效提高材料 20% 的拉伸性能。利用铷-铍中子源对含 10wt% B₄C 碳纤维增强环氧树脂材料与含硼聚丙烯材料进行中子屏蔽比较实验,实验结果证明,该新型中子屏蔽材料能够满足中子屏蔽要求,具有良好的力学性能和广阔的应用前景。

关键词 中子屏蔽材料,短切碳纤维,偶联剂,复合材料

中图分类号 TL344

随着核电、核动力船舶、无损检测、放射治疗等产业的快速发展,放射性核素与射线装置广泛应用于工业、医疗、科研等多个领域,放射性物质造成的辐射伤害越来越被人们所认知^[1]。作为电离辐射屏蔽重要课题之一的中子屏蔽材料研发,近年来取得了积极的进展^[2,3]。林宣也等^[4]用硼化物与环氧树脂制成的中子屏蔽材料具有很好的耐热性与中子屏蔽性能。李哲夫等^[5]用敞开式常压浇注工艺制成硼铁矿/环氧树脂中子屏蔽材料,该材料对光子同样有良好的屏蔽效果。黄益平等^[6]将碳化硼与环氧树脂制成中子屏蔽涂料,可用于屏蔽体外表面的处理。相对于含硼聚乙烯基材料,含硼环氧树脂基屏蔽材料具有良好的耐热性与抗老化性,但材料的力学性能仍然较差,无法满足实际工程应用中作为独立结构体材料的要求。

近几年,纤维复合材料的快速发展,使得多种高性能纤维进入工程应用领域,其中碳纤维的使用显得尤为重要^[7]。碳纤维具有强度大、模量高、重量轻等优点,工业利用碳纤维增强材料力学性能已成为主流,而碳纤维复合材料的制备工艺也已日趋成熟^[8]。短切碳纤维增强树脂基复合材料工艺简单,对胶液树脂可通过挤塑成型与热压成型等方式进行

加工,设备要求不高,生产成本低^[9]。

本研究利用碳纤维高强度、高模量特点,改进含硼环氧树脂材料的力学性能。通过模塑热压法来制造 10wt% B₄C 碳纤维增强环氧树脂基中子屏蔽材料,着重优化材料的拉伸性能,为制备力学性能更高、屏蔽性能优良的中子屏蔽材料提供新思路。

1 材料与方法

中子屏蔽材料通常由中子慢化体与中子吸收体构成。聚乙烯、环氧树脂与水等轻质材料都是良好的中子慢化体,这些低原子序数材料通过原子核与中子的相互碰撞可有效地使快中子慢化为热中子。硼元素具有较高的热中子吸收截面(750 b),是有效的中子吸收材料。本文选取 B₄C/环氧树脂基材料作为力学性能优化研究对象。

1.1 原料的选择

实验选取国药集团化学试剂有限公司提供的 B₄C 作为中子吸收体(粒径为 3–8 μm,工业级)。选用含氧量较高的双酚 A 型 JEh-010 环氧树脂作为基体材料,改性酸酐 JH-0611 与咪唑 JH-0511 作为固化剂与促进剂(常熟佳发化学有限责任公司生产)。

中央高校基本科研业务费专项(kfj120121、kfj120110110)和 2012 年度江苏省科技支撑计划(工业)项目(BE2012107)资助

第一作者:王鹏,男,1988 年出生,南京航空航天大学材料科学与技术学院核科学与工程系,主要从事电离辐射防护新材料研究工作

通讯作者:陈达, chenda@nuaa.edu.cn

收稿日期:2012-08-27,修回日期:2012-11-20

偶联剂为硅烷偶联剂 KH-550、KH-560、KH-151 与钛酸酯偶联剂 KR-TTS。选取南通跻虎公司生产的短切碳纤维作为纤维增强体材料,短切碳纤维的长度在 3–10 mm(单丝纤维的直径为 7 μm 左右)。

1.2 材料的制备工艺

将短切碳纤维用不同偶联剂处理后烘干备用,用电子天平(± 0.02 g)称出所用物料质量。改性酸酐

与咪唑搅拌混合后冷却至室温,再加入到双酚 A 环氧树脂中混合均匀。在混合后的树脂中加入 B_4C 粉末,再加入偶联处理后的短切碳纤维搅拌 15 min,倒入模具中热压成型。热压条件为温度 80°C 、压力 5 MPa,持续加热 60 min 后升温至 120°C 、压力 5 MPa,继续加热 60 min 后,随炉冷却至室温。样品编号及样品各组分分配比、样品表征如表 1 所示。

表 1 样品组分配比及表征
Table 1 Composition and characterization of samples.

样品 Sample	碳纤维 /g Carbon fiber	双酚 A 树脂 /g Resin	咪唑 /g Imidazole	改性酸酐 /g Anhydride	B_4C /g Boron carbide	总质量 /g Total mass	密度 / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ Density
A	5	38.65	7.7	38.65	10	100	1.215
B	10	36.35	7.3	36.35	10	100	1.138
C	15	34.1	6.8	34.1	10	100	1.285
D	20	31.8	6.4	31.8	10	100	1.308
E	25	29.55	5.9	29.55	10	100	1.138

1.3 材料的力学实验

利用电子万能试验机(中国新三思,型号:WDW-100 精度: $\pm 0.5\%$)对 B_4C 含量为 10% 的碳纤维增强中子屏蔽材料进行力学实验。对不同纤维含量(5%、10%、15%、20%和 25%)与不同纤维长度(3、5 和 10 mm)的中子屏蔽材料力学进行重点研究。最后通过不同偶联剂对纤维表面处理,研究了不同偶联剂对材料力学性能影响。

将热压后的板材裁成 $15\text{ mm}\times 250\text{ mm}(\pm 2\text{ mm})$ 的试样(国标 GB-T1447 标样),对材料的拉伸性能进行测试。为测定纤维表面偶联状况及偶联效果,将偶联后的碳纤维做傅里叶红外分析并对样品断口进行扫描电镜观察。

1.4 材料的屏蔽性能测试

对含硼聚丙烯屏蔽材料与碳纤维增强含硼环氧

树脂基屏蔽材料进行中子屏蔽测试。利用镅-铍中子源与 ^3He 中子探测器进行中子屏蔽实验。使用的镅-铍中子源活度为 1.11×10^{10} Bq,置于边长为 85 cm 的石蜡箱中,源箱面向探测器一端有一深 13 cm,半径 5 cm 的准直口。 ^3He 中子计数管(半径为 1.25 cm)置于距源 26 cm 处,正对源箱开口,计数管外层依次包裹有聚乙烯慢化层、碳化硼屏蔽层。 ^3He 中子计数管最佳电压为 1300 V,连接示意图如图 1 所示。中子与 ^3He 发生核反应产生脉冲信号,信号经前置放大器传输到主放大器中,再通过单道滤去噪声,最后传输至定标器中记录中子数目。实验时将制好的屏蔽板材切割成 $8\text{ cm}\times 5\text{ cm}(\pm 1\text{ cm})$ 的片材试样,共 5 cm($\pm 0.2\text{ mm}$)厚,分为五次,前四次每次增加 0.9 cm($\pm 0.1\text{ cm}$),最后一次为 1.5 cm($\pm 0.1\text{ cm}$),记录实验数据。

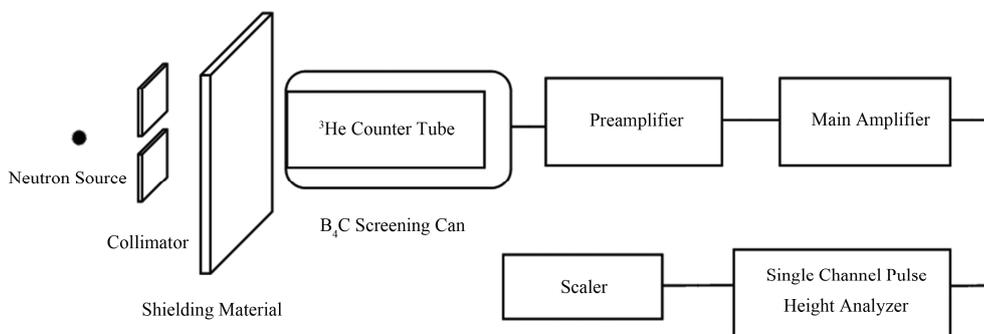


图 1 探测设备连接示意图
Fig.1 The diagram of connection of detecting equipment.

2 结果与分析

2.1 不同纤维含量、长度对材料力学性能的影响

在树脂材料中加入纤维, 适中的纤维含量与长度能有效提高复合材料的力学性能。不同纤维含量与长度的力学拉伸试验结果如图 2 所示。

由图 2(a), 随着纤维含量的增加, 材料的拉伸强度没有持续增大, 含 15wt%碳纤维的中子屏蔽材料的力学性能最佳。原因为材料中的纤维含量过少,

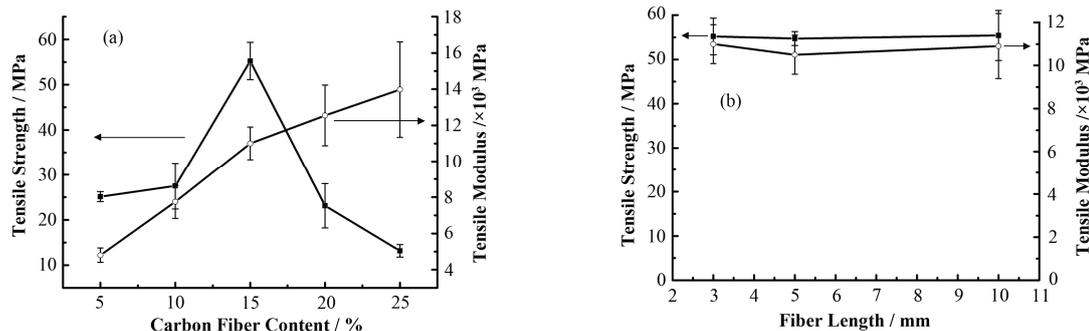


图 2 不同纤维含量(a)和长度(b)样品的拉伸性能曲线

Fig.2 Curves of tensile test of samples with different fiber content (a) and length (b).

图 2(a)中所示材料拉伸模量随纤维加入量而增大, 这是由于纤维与基体间界面对材料的影响, 碳纤维的模量比环氧树脂大得多, 根据混合定则公式(1)所示:

$$E = E_f \times V_f + E_m \times V_m \quad (1)$$

式中, E_f 、 E_m 为纤维、基体的弹性模量; V_f 、 V_m 为纤维、基体的体积分数。材料中纤维的含量越高, 材料的弹性模量越大。而界面也对材料的模量有很大的影响, 因此中子屏蔽材料的拉伸模量随纤维含量而增大。

由图 2(b), 纤维的长度对中子屏蔽材料的拉伸性能影响较小, 这是由于纤维的长度超过了临界长度, 将不会对拉伸强度有所提高。根据纤维的极限长度 L_0 所示:

$$L_0 = \frac{d \times \sigma_f}{2\tau} \quad (2)$$

式中, τ 为界面粘结强度; σ_f 为纤维的最大拉伸强度; d 为纤维的直径。计算得到纤维的极限长度在 1 mm 以下, 而实验用碳纤维在 3–10 mm, 超过了纤维的极限长度。因此在 3–10 mm, 无效纤维长度不

不能有效地承载应力, 应力集中在少量的纤维上, 引起应力集中, 使材料发生断裂。材料中纤维含量较高, 一方面树脂不能有效地将纤维粘接, 纤维与基体间出现裂纹而发生脱离, 并影响临近纤维与基体间的粘接。另一方面影响树脂与纤维混合的均匀性, 造成更多的缺陷, 从而导致力学性能的下降, 所以中子屏蔽材料的拉伸强度随纤维含量的提高先增后减。

会对材料的拉伸性能有所贡献。

2.2 不同偶联剂对力学性能的影响

偶联剂是一种具有特殊结构的有机化合物。其分子中同时具有能与无机和无机材料结合的反应性基团。为改善纤维与基体间的粘合性, 常用偶联剂进行纤维表面的预处理。傅里叶红外分析是确定物料表面是否存在偶联剂的主要技术手段。本研究对偶联处理前后的碳纤维进行红外扫描对照, 分析图谱如图 3 所示。

由图 3(a), 1000–1200 处与 2750–2960 处峰位明显提高, 这是由于 Si-O 键与 C-H 键的伸缩振动所造成, 表明在碳纤维表面存在硅烷偶联剂。由图 3(b), 加入偶联剂后的红外图谱中在 1095 处显著增强了 C-O-C 键的特征峰, 1215 附近出现了 Ti-O-C 的弯曲振动峰, 且在 2750–2960 处 C-H 键吸收峰明显增高, 证明经过偶联处理的碳纤维表面存在酞酸酯偶联剂。

偶联剂的使用在材料力学性能方面有明显的改进, 由表 2, 用硅烷偶联剂处理后的材料拉伸强度比未经处理的材料强度提高 20%。含 10wt% B₄C 的碳纤维增强环氧树脂由于硅烷偶联剂的加入, 使纤维与树脂的浸润性与连接性有明显的改善, 有效地阻止了裂纹的扩展, 使拉伸强度有所提高。而经钛

酸酯偶联剂处理的碳纤维增强含硼环氧树脂材料，由于偶联剂的加入，反使拉伸强度有小幅下降。这

是由于经钛酸酯处理后的纤维，亲无机基团与碳纤维结合性能不佳而引起拉伸强度的降低。

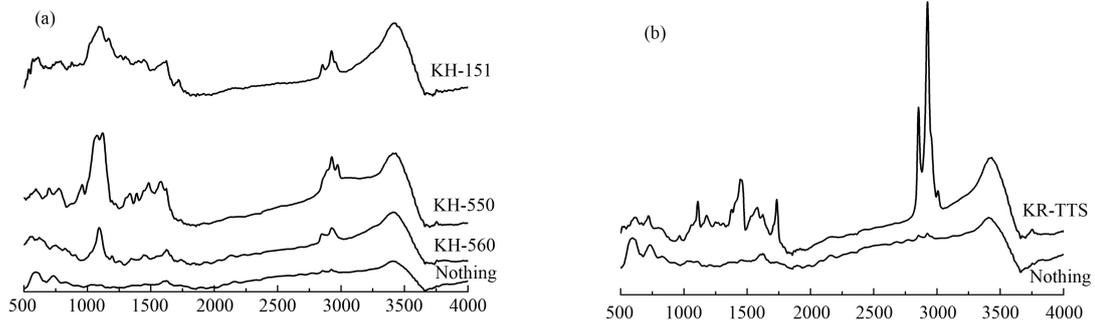


图 3 偶联前后傅里叶红外图谱
Fig.3 FTIR spectrums of carbon fiber.

表 2 不同偶联剂处理后的力学测试结果

Table 2 Results of mechanical test of samples with different coupling agent.

样品 Sample	偶联剂 Coupling agent	拉伸强度 Tensile strength / MPa	拉伸模量 Tensile modulus / MPa
C000	—	43.900	9382.26
C550	KH-550	55.205	11867.25
C560	KH-560	48.798	12003.99
C151	KH-151	49.044	12851.52
CTTS	KS-TTS	38.974	10939.75

材料因偶联剂的加入，使拉伸模量有所提升。由于使用偶联剂处理纤维表面，使表面性质发生变化，纤维表面性能影响材料的拉伸模量。表 2 显示，使用硅烷偶联剂 KH-550 处理后的碳纤维增强含硼环氧树脂基材料具有最优的力学性能。

2.3 材料断裂面的 SEM 图分析

在纤维复合材料拉伸试验后，对断口进行扫描电子显微镜观察，通过观察基体表面形貌可推知断裂类型，观察纤维表面及纤维拔出长度，能够推知纤维与基体的连接情况。本研究利用扫描电镜对断裂后中子屏蔽材料进行观察，得到 SEM 照片如图 4 所示。

图 4(a)、(c)、(e)与(b)、(d)、(f)分别为未经偶联剂处理的碳纤维与偶联剂处理后的碳纤维增强 10wt% B₄C 环氧树脂材料的断口形貌。由图 4(a)、(c)、(e)，纤维表面洁净无粘连，有一定的纤维拔出，表示纤维对基体有一定加强作用，但纤维表面无树脂粘连痕迹，表明纤维与树脂界面粘结性能差。图 4(b)、(d)、(f)为经硅烷偶联剂处理后的碳纤维含硼环氧树脂复合材料，纤维表面有物质包覆，为基体残留絮状物，表明纤维与基体连接紧密，偶联效果良好，有效的增强了中子屏蔽材料的力学性能。

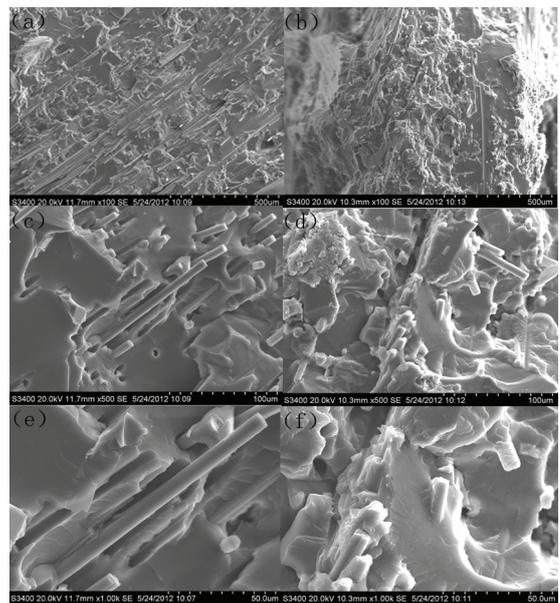


图 4 有无偶联剂材料断面的 SEM 照片

Fig.4 The SEM photos of fracture surface.

The right side photos are samples with coupling agent, the left side photos are samples without coupling agent

2.4 材料屏蔽性能测试

在中子屏蔽实验中，一般使用中子的透射率来表示中子屏蔽材料的屏蔽性能。中子透射率的计算公式：

$$\eta = \frac{I_n}{I_0} = B \times e^{-\Sigma \cdot d} \quad (3)$$

式中, η 为中子透射率, B 为累积因子(修正因子), Σ 为材料的中子宏观截面, d 为材料的厚度。 B 和 Σ 与中子屏蔽材料内各组分含量、种类以及材料的密度有关, 图 5 为碳纤维增强 10wt% B₄C 环氧树脂屏蔽材料与含硼聚丙烯材料的中子屏蔽实验对比结果。

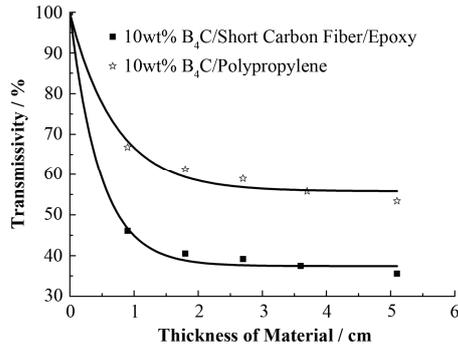


图 5 含 10wt% B₄C 碳纤维增强树脂基材料与含 10wt% B₄C 聚丙烯的屏蔽实验结果对比

Fig.5 Result of shielding experiment that 10wt% B₄C/carbon fiber/reinforced polymer matrix material and 10wt% B₄C/polypropylene.

在材料厚度、放射源相同的条件下屏蔽性能与材料本身屏蔽材料中含硼量与含氢量有关。由图 5, 相同厚度下含 10wt% B₄C 碳纤维增强树脂基材料(密度 1.285 g/cm³)比含 10wt% B₄C 聚丙烯(密度 0.73 g/cm³)有更低的中子透过率, 但质量相对增大, 对中子具有较好的屏蔽性能。

3 结语

对不同碳纤维长度、含量的 10wt% B₄C 短切碳纤维增强环氧树脂屏蔽材料进行拉伸测试。结果表明, 碳纤维的含量对拉伸性能有较大的影响, 拉伸强度随纤维的含量先增后减, 15wt% 纤维含量中子屏蔽材料的拉伸强度最佳, 而拉伸模量随碳纤维含量的提高而持续增大。碳纤维长度超过应力载荷的最大极限长度后, 对拉伸性能影响较小, 因此工程实际应用中可选取纤维长度为 3–10 mm 的短切碳纤维作为增强纤维。

通过对不同偶联剂处理的碳纤维增强 B₄C 环氧树脂进行拉伸测试, 证明选取适当的偶联剂对碳纤维进行预处理, 在一定程度上能够提高材料的力学性能。对碳纤维增强 10wt% B₄C 环氧树脂而言, 使用硅烷偶联剂 KH-550 处理短切碳纤维能够获得最

佳效果, 比未经偶联处理的屏蔽材料拉伸强度提高了 20%, 有效地改进了碳纤维增强 B₄C 环氧树脂的力学性能。

碳纤维增强含硼环氧树脂基屏蔽材料不仅拥有突出的力学性能, 且具有良好的屏蔽性能。在相同厚度下, 碳纤维增强含硼环氧树脂屏蔽材料比传统的含硼聚丙烯材料拥有更低的中子透射率, 能够满足工程应用中的屏蔽要求, 具有广阔的应用空间。

参考文献

- 1 Maurice Tubian. Radiation risks in perspective: radiation-induced cancer among cancer risk[J]. Radiation and Environmental Biophysics, 2000, **39**: 3–16
- 2 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, **09**: 67–70
ZHANG Qirong, TANG Changliang, CHEN Xiaoyuan, *et al.* Study on preparation of composite plates with neutron shielding function[J]. Chemical Engineer, 2009, **09**: 67–70
- 3 CAO Xiaozhou, XUE Xiangxin, JIANG Tao, *et al.* Mechanical properties of UHMWPE/Sm₂O₃ composite shielding material[J]. Journal of Rare Earths, 2010, **28**: 482–484
- 4 林宣也. 中子屏蔽材料用组合物、屏蔽材料、容器[P]. 中国专利: CN1914693, 2007-02-14
LIN Xuanye. Composite, material and container for neutron shielding[P]. China Patent: CN1914693, 2007-02-14
- 5 李哲夫, 薛向欣, 姜涛. 含硼铁精矿粉/环氧树脂复合材料射线屏蔽性能研究[J]. 功能材料, 2010, **11**: 1892–1895
LI Zhefu, XUE Xiangxin, JIANG Tao. Study on shielding properties of boron-containing iron ore concentrate power/epoxy composite[J]. Journal of Functional Materials, 2010, **11**: 1892–1895
- 6 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, **7**: 639–644
HUANG Yiping, FENG Huisheng, LIANG Lu, *et al.* Boron carbide containing paint absorbing and shielding neutron radiation[J]. Journal of Tianjin University, 2011, **7**: 639–644
- 7 苏航, 郑水蓉, 孙曼灵. 纤维增强环氧树脂基复合材料的研究进展[J]. 热固性树脂, 2011, **7**: 54–57
SU Hang, ZHENG Shuirong, SUN Manling. Research progress of fiber reinforced epoxy resin composites[J]. Thermosetting Resin, 2011, **7**: 54–57

- 8 Soo-Jin Parka, Mun-Han Kima, Jae-Rock Leea, *et al.* 2000, **8**: 287–291
Effect of fiber–polymer interactions on fracture toughness behavior of carbon fiber-reinforced epoxy matrix composites[J]. Journal of Colloid and Interface Science,
- 9 Cevdet Kaynaka, Ozgur Orguna, Teoman Tincera. Matrix and interface modification of short carbon fiber-reinforced epoxy[J]. Polymer Testing, 2005, **6**: 455–462

Mechanical performance optimization of neutron shielding material based on short carbon fiber reinforced B₄C/epoxy resin

WANG Peng TANG Xiaobin CHEN Feida CHEN Da

(Department of Nuclear Science and Engineering, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract To satisfy engineering requirements for mechanics performance of neutron shielding material, short carbon fiber was used to reinforce the traditional containing B₄C neutron shielding material and effects of fiber content, length and surface treatment to mechanics performance of material was discussed. Based on Americium-Beryllium neutron source, material's neutron shielding performance was tested. The result of experiment prove that tensile strength of material which the quality ratio of resin and fiber is 5:1 is comparatively excellent for 10wt% B₄C of carbon fiber reinforced epoxy resin. The tensile properties of material change little with the fiber length ranged from 3–10 mm. The treatment of fiber surface with silane coupling agent KH-550 can increase the tensile properties of materials by 20% compared with the untreated of that. A result of shielding experiment that the novel neutron shielding material can satisfy the neutron shielding requirements can be obtained by comparing with B₄C/polypropylene materials. The material has good mechanical properties and wide application prospect.

Key words Neutron shielding material, Short carbon fiber, Coupling agent, Composite

CLC TL344