

新型 X/γ 光子屏蔽用碳纤维增强聚酰亚胺基 复合材料的设计及其性能

朱 峰^{1,2} 方 方¹ 汤晓斌² 王 鹏² 陈飞达²

1 (成都理工大学核技术与自动化工程学院 成都 610059)

2 (南京航空航天大学核科学与工程系 南京 210016)

摘要 随着核技术应用的快速发展,对 X/γ 光子屏蔽材料提出了功能和结构一体化的要求。针对这种需求,设计了一种新型碳纤维增强聚酰亚胺基复合材料。基于 Monte Carlo N-Particle Transport Code System(MCNP)模拟了不同 PbO 含量复合材料的屏蔽性能,根据模拟结果和制备工艺设计了材料并制备,对制备的材料测试了其屏蔽性能、力学性能以及耐辐照性能。通过光子屏蔽实验和力学性能实验发现,该复合材料具有良好的光子屏蔽性能,其在 4.80 mm 厚度时光子透射率为 54.13%,同时材料的弯曲强度和拉伸强度在 1.2 mm 厚度时达到了 263 MPa 和 369 MPa,在 90 kGy 辐照后拉伸强度保持率为 83.47%,因此该材料在医用及 γ 射线探伤等工业上有较大的应用潜力。

关键词 复合材料,光子屏蔽,透射率,拉伸强度,弯曲强度,弹性模量

中图分类号 TL77

随着核技术应用的日益广泛,对射线屏蔽材料及其防护性能的要求越来越高。主要表现为要求所研制的射线屏蔽材料不仅具有良好的综合屏蔽效果,而且还应具有力学性能好、易于加工、生产成本低等优点。诸多单一材料或复合材料难以同时兼顾功能和结构一体化的要求,严重限制了其在屏蔽系统中的应用^[1]。

近年来,针对发展功能和结构一体化屏蔽材料的需求,国内外对此已进行了大量的研究,很多新型屏蔽材料得到了广泛的应用。其中几种主要类型的屏蔽复合材料有屏蔽混凝土、钨镍合金以及活性 Bi₂O₃/橡胶复合材料等。但屏蔽混凝土配料繁多、性质各异,达到所需的屏蔽性能所使用的重量大;活性 Bi₂O₃/橡胶复合材料^[2]等聚合物基复合材料虽然屏蔽性能良好,但是力学性能差,无法满足实际应用中结构强度的要求;钨镍合金虽然同时具有良好的屏蔽性能和力学性能,但是较高的成本限制了其广泛的应用。

树脂基复合材料性能由增强纤维、树脂基体以及两相界面共同决定,具有强度高、重量轻等特点,在工业生产中已得到成熟应用^[3-5]。本文在树脂基复合材料基础上加入 PbO 作为第三相功能填料,制备

了一种新型碳纤维/PbO/聚酰亚胺树脂复合 X/γ 光子屏蔽材料,并针对这种新型复合材料的光子屏蔽性能和耐辐照性能进行实验测试以检验其性能。

1 光子屏蔽材料设计

1.1 材料组成设计

X 射线、γ 射线等光子与物质原子作用发生光电效应的概率可用光电效应截面(σ_{ph})描述。在实验中发现 σ_{ph} 与原子序数 Z 和 $h\nu$ 的关系接近于:

$$\sigma_{ph} \propto Z^n / (h\nu)^m \quad (1)$$

式中, σ_{ph} 定义为光电效应截面; Z 为原子序数; $h\nu$ 为光子的能量; m 为能量指数。

原子序数越大的元素原子,其光电效应的截面越大^[6]。PbO 是常见的 Pb 的氧化物,其中 Pb 具有较大的原子序数,对光子有较大的吸收截面,是很好的光子吸收体;同时 PbO 颗粒价格便宜,熔点达到 888°C,密度为 9.53 g·cm⁻³。因此,选择 PbO 作为光子屏蔽复合材料的填料。

聚酰亚胺是一种以酰亚胺环为特征结构的聚合物。热固性聚酰亚胺是综合性能最佳的有机高分子

高等学校博士学科点专项科研基金(20123218120028)、江苏省科技支撑计划项目(1006-KFA13176-01)、中央高校基本科研业务费专项(kfj120121)资助

第一作者:朱峰,男,1987年出生,2009年毕业于西南交通大学,现为成都理工大学在读硕士研究生,专业:核能与核技术工程

收稿日期:2013-07-05,修回日期:2013-07-24

材料之一, 耐高温达 400°C 以上, 具有优良的机械性能, 未加填料的聚酰亚胺材料拉伸强度在 100 MPa 以上; 同时, 还具有良好的耐辐照性能, 其薄膜在 5×10^7 Gy 快电子辐照后强度保持率为 90%。碳纤维高强度, 耐热性好, 抗热冲击性好, 弹性模量高, 是制备高性能树脂基复合材料最常用的增强纤维^[7]。基于以上分析, 选择聚酰亚胺树脂作为基体, 碳纤维为增强相, 加入 PbO 作为第三相功能填料, 制备了一种具有 X/γ 光子屏蔽功能的新型碳纤维/PbO/聚酰亚胺树脂复合材料。

1.2 PbO 功能填料含量对屏蔽性能影响

采用蒙特卡罗程序 MCNP 计算, 通过模拟加入不同体积分数 PbO 填料的光子屏蔽性能来确定最佳的 PbO 体积分数。各组试样原料配比如表 1 所示, 表中 PbO 含量以体积分数表示。

根据聚酰亚胺树脂、PbO、碳纤维布的分子式以及质量比可以计算出各组试样中各元素重量占总重的百分比, 如表 2 所示。

表 1 复合材料原料配比
Table 1 Composite materials ratio.

氧化铅体积分数 Volume fraction of lead oxide	配比方案 Matching program
0% PbO	$m(\text{聚酰亚胺树脂 polyimide resin}):m(\text{碳纤维布 CFRP})=2:1$
5% PbO	$m(\text{聚酰亚胺树脂 polyimide resin}):m(\text{碳纤维布 CFRP}):m(\text{氧化铅 lead oxide})=2:1:0.36$
10% PbO	$m(\text{聚酰亚胺树脂 polyimide resin}):m(\text{碳纤维布 CFRP}):m(\text{氧化铅 lead oxide})=2:1:0.76$
15% PbO	$m(\text{聚酰亚胺树脂 polyimide resin}):m(\text{碳纤维布 CFRP}):m(\text{氧化铅 lead oxide})=2:1:1.20$
20% PbO	$m(\text{聚酰亚胺树脂 polyimide resin}):m(\text{碳纤维布 CFRP}):m(\text{氧化铅 lead oxide})=2:1:1.70$

表 2 试样中各元素质量百分比(%)
Table 2 Percentage by mass of each element in sample(%).

氧化铅体积分数 Volume fraction of lead oxide	H	N	O	C	Pb
0% PbO	0.88	2.44	6.98	89.70	0
5% PbO	0.78	2.18	6.99	80.13	9.92
10% PbO	0.70	1.95	7.00	71.64	18.71
15% PbO	0.60	1.80	7.01	64.10	26.50
20% PbO	0.56	1.56	7.02	57.23	33.63

用蒙特卡罗程序 MCNP 模拟不同 PbO 体积分数、不同厚度、不同射线能量照射下的光子透射情况, 所得光子透射率情况如图 1 所示。由图可知,

光子透射率受到 PbO 含量、屏蔽材料厚度以及射线强度的影响。随着 PbO 含量的增加, 材料屏蔽性能明显提高。

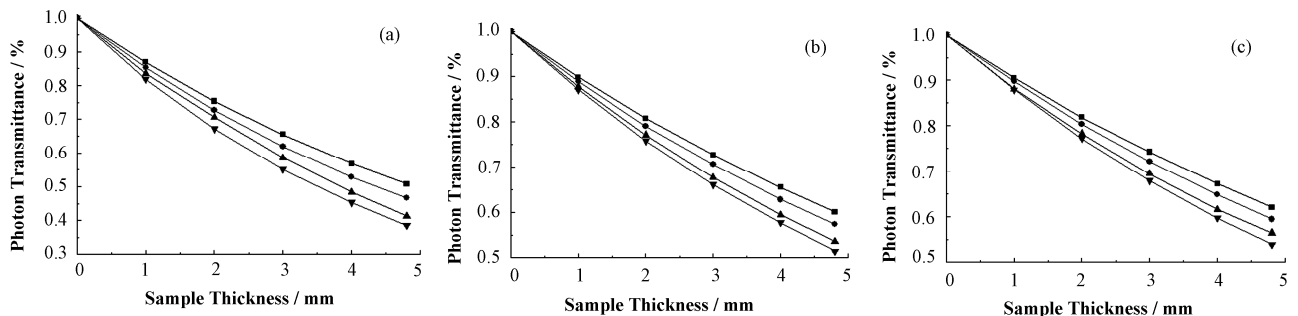


图 1 不同 PbO 含量、不同试样厚度、不同射线能量下的光子透射率
(a) ^{137}Cs (全能峰能量 0.662 MeV), (b) ^{60}Co (全能峰能量 1.17 MeV), (c) ^{60}Co (全能峰能量 1.33 MeV)
PbO 体积分数: ■ 5%, ● 10%, ▲ 15%, ▼ 20%

Fig.1 Photon transmittance with different PbO content, energy and thickness.
(a) ^{137}Cs (almighty peak energy 0.662 MeV), (b) ^{60}Co (almighty peak energy 1.17 MeV), (c) ^{60}Co (almighty peak energy 1.33 MeV)
volume fraction of PbO: ■ 5%, ● 10%, ▲ 15%, ▼ 20%

表 3 给出 PbO 体积分数 20% 的样品组计算所得的光子透射率。经过统计可以看出，光子的透射率受到试样厚度和射线能量的影响。一方面随着试样

厚度的增加而减小，另一方面随射线能量的增加呈现增大的趋势。在统计体积分数为 5%、10%、15% 的样品组时也可以发现同样的现象。

表 3 PbO 体积分数 20% 的样品光子透射率
Table 3 Volume fraction of 20% PbO photon transmittance of sample.

试样厚度 Sample thickness / cm	射线能量 Ray energy / MeV		
	0.662	1.17	1.33
0	1	1	1
1	0.818	0.871	0.879
2	0.672	0.758	0.772
3	0.551	0.661	0.679
4	0.453	0.577	0.597
4.8	0.386	0.515	0.539

通过 MCNP 模拟计算得出的结论是，复合材料中 PbO 的含量越多屏蔽性能越好。但实际上，由于 PbO 颗粒不溶于丙酮，会形成 PbO 颗粒的悬浮液，大于 15% 体积分数的悬浮液出现明显的颗粒沉淀现象，在试样制备过程中严重影响 PbO 颗粒在复合材料中的分布均匀度，进而影响复合材料的性能稳定性。因制备工艺所限，最后选择 15% 作为复合材料中 PbO 的体积分数。

2 材料制备与性能测试

2.1 材料制备

2.1.1 使用的原材料和仪器设备

PAN 基碳纤维布，PbO 粉末，热固性聚酰亚胺树脂，热压机，丙酮，300 mL 烧杯，玻璃棒，电子秤(称量精度 0.01 g)。

2.1.2 制备方法与工艺

裁剪一定大小的碳纤维布 6 张，称重为 74.58 g，铺放平整。在干净的 300 mL 烧杯中加入 30 g 丙酮作为溶剂，再往烧杯中加入 37.29 g 聚酰亚胺树脂，使用玻璃棒在加热条件下搅拌使聚酰亚胺充分溶解于丙酮中。称重 PbO 粉末 162.17 g 加入烧杯，并用玻璃棒充分搅拌，使 PbO 粒子均匀分散在丙酮溶液中，最后进行手糊刷胶。

将悬浮液均匀涂刷后的碳纤维布放入涂有脱模剂的模具中，然后将模具放入热压机，升温至 90℃，预热 1 h，不施加压力，使混合后的碳纤维布中的丙酮挥发完全，防止在热压过程中，因丙酮挥发引起材料表面出现气泡，影响材料表面光洁度和力学性能。

预热结束后，升温至 160℃，施加压力 3 MPa，保温保压 1 h。然后升温至 230℃，施加压力 3 MPa，保温保压 1 h，后随炉冷却脱模，即可得到复合材料

模压件。得到的复合材料板厚度为 1.20 mm。

2.2 光子屏蔽性能研究

实验使用的放射源为 ^{137}Cs 和 ^{60}Co ，试样为 50 mm×80 mm 的复合材料板，使用多块复合材料板叠加的方式增减测试试样的厚度，探测设备为 NaI 闪烁探测器。探测设备连接示意图如图 2 所示。

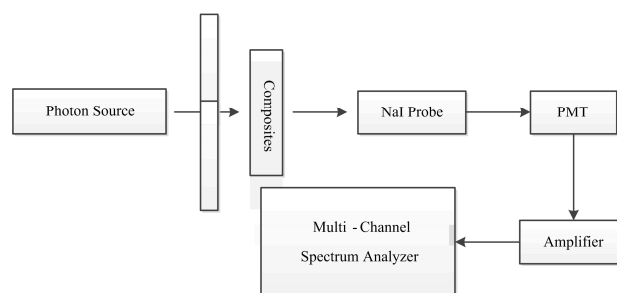


图 2 屏蔽性能测试探测设备示意图
Fig.2 Schematic of shielding performance test detection devices.

实验中取 ^{60}Co 的 1.17 MeV、1.33 MeV 和 ^{137}Cs 的 0.662 MeV 全能峰作为观察对象。通过收集到的通过不同厚度屏蔽材料后的光子计数及无样品时的光子计数计算出光子的透射率。实验测得光子透射率如图 3。

由图 3 可知，该复合材料在 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 射线照射下，光子的透射率随着材料厚度的增加而减小，表明光子的屏蔽性能随着材料厚度的增加而增强。同时，各组样品的光子透射率随着光子入射能量的增大而增大。当全能峰能量为 0.662 MeV 时，4.80 mm 厚度的试样光子透射率为 54.13%；而全能峰能量在 1.17 MeV 和 1.33 MeV 时，4.80 mm 厚度的试样光子透射率分别增加至 63.88% 和 65.26%。在其他厚度的实验也可以发现类似现象的发生。由此可知，

对于 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 此类不同能量的光子射线来说, 本文研发的新型复合材料对于能量较低的入射光子屏蔽性能更好。

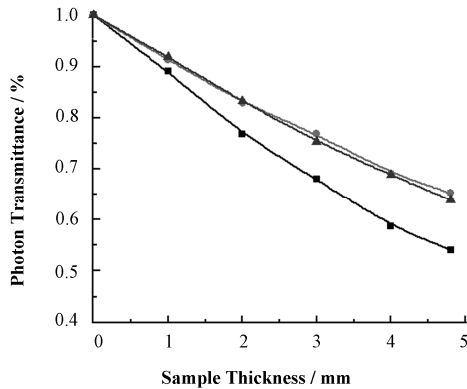


图 3 复合材料光子透射率

- ^{137}Cs (全能峰能量 0.662 MeV), ● ^{60}Co (全能峰能量 1.33 MeV), ▲ ^{60}Co (全能峰能量 1.17 MeV)
- Fig.3 Photon transmittance of composite.
- ^{137}Cs (almighty peak energy 0.66 MeV), ● ^{60}Co (almighty peak energy 1.33 MeV), ▲ ^{60}Co (almighty peak energy 1.17 MeV)

2.3 PbO 对材料力学性能的影响

使用 Leo1520vp 型扫描电镜观察到复合材料中 PbO 颗粒呈片状, 粒径大小为 $20\ \mu\text{m}$, 表面形貌如图 4 所示。

实验使用设备为 DBL-XS-10t 型拉力试验机, 依照各向同性和正交各向异性纤维增强复合材料拉伸性能的测定方法(GB/T1447-2005)测试复合材料试样的拉伸强度; 依照弯曲力学性能(三点弯曲)试验方法(GB/T1449-2005)测试复合材料试样的弯

曲强度。拉伸强度测试试样使用 DSM251 型哑铃型制样机制作的标准哑铃型试样; 弯曲性能测试试样采用弯曲性能测试标准试样。

加入 15%PbO 填料和未加入 PbO 填料的复合材料力学性能变化如表 4 所示, 表中 PbO 含量以体积分数表示。从表 4 可以看出, 加入 PbO 之后, 复合材料的力学的性能有一定程度的下降。

加入 15%PbO 填料和未加入 PbO 填料的复合材料弯曲和拉伸应力应变曲线如图 5 所示。图 5(a)中, 未加入 PbO 的复合材料应力应变曲线在弹性阶段在加入了 PbO 的复合材料之上, 塑性阶段前者比后者具有更大的变形量, 因此, 前者具有更好的弯曲强度和断裂挠度。图 5(b)中, 未加入 PbO 的复合材料应力应变曲线一直高于加入了 PbO 的复合材料, 表现出更高的拉伸强度和变形量。其原因在于, 加入 PbO 导致基体与碳纤维间结合性下降, 使单层纤维布受力达到极值时, 应力无法及时通过基体分散到其他单层, 造成某层纤维布过早断裂, 使得复合材料的力学性能下降^[7,8]。因此, 除了考虑制备工艺的限制之外, 对复合材料的力学性能和屏蔽性能的综合考虑可以得出 PbO 的含量并非越高越好的结论, 这也是本文选择 15%作为 PbO 含量的另外一个原因。虽然力学性能有一定程度的下降, 但是强度仍然大于屏蔽混凝土和活性 Bi_2O_3 /橡胶复合材料; 与钨镍合金相比, 虽然力学性能稍差, 但能够在较低成本下满足性能和结构一体化对材料本身力学性能的要求。

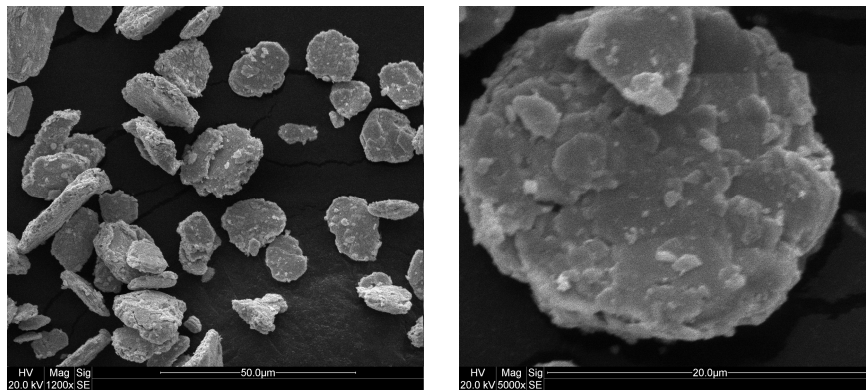


图 4 不同倍率下的 PbO 颗粒微观形貌
Fig.4 PbO particle morphology under different magnifications.

表 4 材料力学性能变化
Table 4 Changes of mechanical properties in materials.

	弯曲强度 / MPa Flexural strength	弯曲弹性模量 / MPa Flexural modulus	拉伸强度 / MPa Tensile strength	拉伸弹性模量 / MPa Tensile modulus
未加入 PbO 填料 No PbO filler	260	26 000	373	56 641
加入 15%PbO 填料 Add 15% PbO fillers	238	24 000	369	41 862

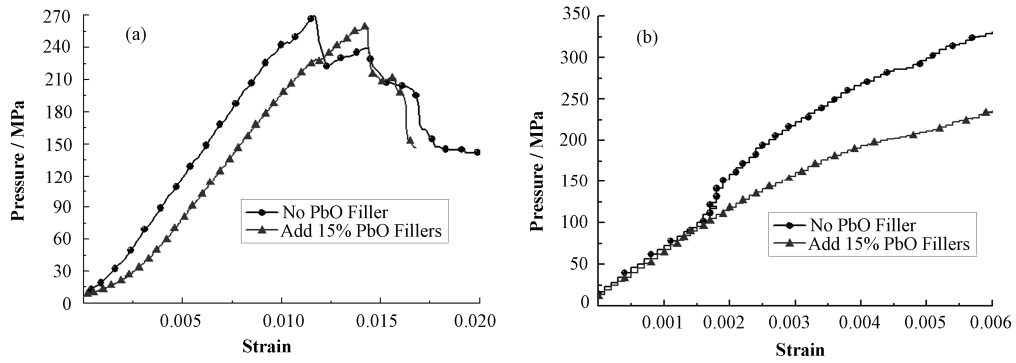


图 5 弯曲(a)和拉伸(b)应力应变曲线
Fig.5 Bending (a) and tensile (b) stress strain curve.

2.4 耐辐照损伤性能的研究

辐照实验中对试样的辐照剂量分别是 0 kGy、30 kGy、60 kGy、90 kGy、120 kGy。拉伸和弯曲测

试试样的制作及测试标准按上述标准进行。

15%PbO 复合材料辐照前后，拉伸和弯曲试验所得结果如图 6 所示。

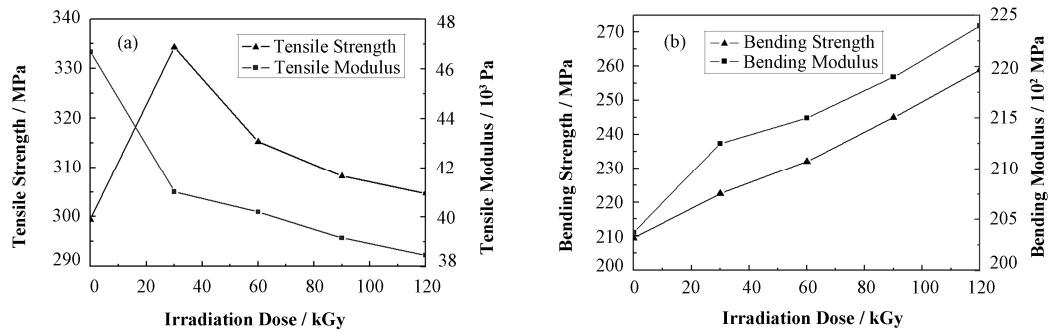


图 6 辐照前后复合材料拉伸强度和模量(a)以及弯曲强度和弯曲模量(b)变化
Fig.6 Changes of irradiated composite tensile strength and modulus (a) and the bend strength and bending modulus (b).

图 6(a)描述的是在不同辐射剂量辐照后，测试试样拉伸性能的变化趋势。由图可知，试样拉伸性能呈现先增大然后减小的趋势。这是由于复合材料受到辐照后表面产生交联和断链综合作用所导致。材料受到辐照后自由基发生交联和韧化，使树脂基体发生一定程度的后固化，同时基体受到辐照影响的区域成为一体网络结构，导致材料拉伸强度提高；随着辐照剂量的增加，断链效应逐渐占据优势，辐照引起局部化学键断键和分子链断链，使得树脂基体的分子量减少，界面脱粘程度发生变化，从而导致强度降低。当辐照剂量增加到一定程度后，交联和断链效应逐渐平衡，从而材料的拉伸强度降低速率变缓^[9-12]。图 6(b)中，辐照后复合材料的弯曲强度和弯曲模量随辐照剂量增加。其原因在于辐照后，复合材料的硬度、脆性增加，从而导致弯曲强度和模量增大。其原因是多方面的，除了前述的受辐照发生交联或断链反应之外，排布方式和层数也有一定影响。

3 结语

通过对新型 PbO/碳纤维增强聚酰亚胺基复合材料的屏蔽性能和耐辐照损伤性能的研究发现，该复合材料具有良好的光子屏蔽性能和较高的力学性能，远高于铅硼聚乙烯。进一步讨论 PbO 含量对光子屏蔽性能影响以及辐照对材料力学性能影响规律发现，增大 PbO 含量对提升材料光子屏蔽效果作用显著，但过大的 PbO 含量会严重影响复合材料的力学性能，使之不满足性能/结构一体化的要求。辐照前，随着复合材料厚度的增加，碳纤维增强聚酰亚胺基复合材料的拉伸强度和弯曲强度增强。辐照后，复合材料的拉伸强度随辐照剂量的增加呈现先增大后减小的趋势。复合材料的弯曲强度和弯曲模量随辐照剂量增大。若能通过空气氧化法和硝酸氧化法等方法对碳纤维进行表面处理，该复合材料的力学性能还有极大提升潜力。综合考虑该材料的光子屏蔽性能、承受载荷及耐高温特性，其在医用及 γ 射线探伤等工农业上有较大的应用潜力。

参考文献

- 1 陈飞达, 汤晓斌. 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**: 703–707
CHEN Feida, TANG Xiaobin. Preparation and neutron shielding performance of new type fiber reinforced polymer matrix composite[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2012, **46**: 703–707
- 2 魏霞, 周元林. 活性 Bi₂O₃/橡胶复合材料的制备及 γ 射线辐射防护性能研究[J]. 动能材料, 2013, **2**(44): 216–220
WEI Xia, ZHOU Yuanlin. Activity Bi₂O₃/rubber composites and γ-ray radiation protective properties[J]. Kinetic Energy Materials, 2013, **2**(44): 216–220
- 3 宋艳江, 王晓东. 碳纤维增强热塑性聚酰亚胺及其复合材料[J]. 材料科学与工程学报, 2007, **25**(3): 363–366
SONG Yanjiang, WANG Xiaodong. Carbon fiber reinforced thermoplastic polyimide and composite materials[J]. Materials Science and Engineering, 2007, **25**(3): 363–366
- 4 黄棋尤. 聚酰亚胺性能及其改性研究[J]. 国外塑料, 2003, (6): 19–24
HUANG Qiyu. Especially polyimide performance and modification[J]. Foreign Plastic, 2003, (6): 19–24
- 5 虞鑫海, 胡志强. 新型聚酰亚胺的合成及其性能[J]. 绝缘材料通讯, 2008, **30**(5): 28–31
YU Xinhai, HU Zhiqiang. The new synthesis and properties of polyimide[J]. Insulating Material Communications, 2008, **30**(5): 28–31
- 6 陈伯显, 张智. 核辐射物理及探测学[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2011: 165–184
CHEN Boxian, ZHANG Zhi. Nuclear radiation physics and detection science[M]. Harbin: Harbin Engineering University Press, 2011: 165–184
- 7 王鹏, 汤晓斌, 陈飞达, 等. 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[J]. 核技术, 2013, **36**(1): 010205
WANG Peng, TANG Xiaobin, CHEN Feida, *et al.* Mechanical performance optimization of neutron shielding material based on short carbon fiber reinforced B₄C/epoxy resin[J]. Nuclear Techniques, 2013, **36**(1): 010205
- 8 张建可, 冀勇夫. 粒子辐照对碳纤维复合材料力学性能影响[J]. 中国空间科学技术, 1998, **18**(1): 56–60
ZHANG Jianke, JI Yongfu. Particle irradiation on mechanical properties of carbon fiber composite material impact[J]. Chinese Space Science and Technology, 1998, **18**(1): 56–60
- 9 秦伟, 王洋. 碳纤维复合材料电子质子综合辐照损伤研究[J]. 材料热处理学报, 2009, **30**(2): 25–27
QIN Wei, WANG Yang. Carbon fiber composite integrated electron proton irradiation damage studies[J]. Materials Science and Technology, 2009, **30**(2): 25–27
- 10 Seehra S, Benton D, Rosen J, *et al.* Effects of space environmental condition on graphite epoxy composites[C]. 29th National SAMPE Symposium, 1984: 157–168
- 11 Hufenbach W, Andrich M, Langkamp A. Fabrication technology and material characterization of carbon fiber[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2006, **175**(1): 218–224
- 12 Bowles D E, Tompkins S S, Sykes G F. Electron radiation effects on the thermal expansion of graphite resin composites[J]. Journal of Spacecraft and Rockets, 1986, **23**(6): 625–629

Design and performance of new type carbon fiber reinforced polyimide-based composites for X/γ photon shielding

ZHU Feng^{1,2} FANG Fang¹ TANG Xiaobin² WANG Peng² CHEN Feida²

1(Nuclear Technology and Automation Engineering College, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

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

Abstract Background: With the rapid development of radiation technology, demands of functional and structural integration have been put forward for the photon shielding material. **Purpose:** To meet this need, a new type of carbon fiber reinforced polyimide composite has been designed and tested. **Methods:** Shielding properties of composite materials of different PbO contents are modeled based on MCNP. According to the simulation results, shielding material is designed and prepared. And its shielding properties, mechanical properties as well as radiation-resistant properties are tested. **Results:** Through photon shield experiment and mechanical performance experiment, the composite material has good shielding performance for photons. Its photon transmission rate at thickness of 4.80-mm is 54.13% for ¹³⁷Cs (662 keV) gamma-ray, bend strength and stretch strength at 1.2-mm thickness can reach 263 MPa and 369 MPa, respectively. After 90-kGy irradiation, the stretch strength can retain 83.47% of its performance. **Conclusion:** Therefore, the material possesses great application potential in medicine and industry such as gamma ray flaw detection.

Key words Composite, Photon shield, Transmittance, Tensile strength, Bending strength, Modulus

CLC TL77