

# 含钆聚酰亚胺中子屏蔽材料的制备及性能分析

冯宇钦<sup>1,2</sup>, 柳伟平<sup>1\*</sup>, 郑明杰<sup>1,2</sup>, 李孝晨<sup>1</sup>

(1. 中国科学院合肥物质科学研究院核能安全技术研究所, 安徽 合肥 230031;

2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026)

**摘要:**通过硅烷偶联剂对氧化钆( $Gd_2O_3$ )进行表面改性处理制备了改性氧化钆(M-Gd $_2O_3$ );采用水热法合成了 Gd-MOF [ $Gd_4(1,2,4,5-BTEC)_3$ ];将聚酰亚胺(PI)分别与  $Gd_2O_3$ 、M-Gd $_2O_3$ 、Gd-MOF 耦合制备了  $Gd_2O_3/PI$ 、M-Gd $_2O_3/PI$ 、Gd-MOF/PI 3 种复合屏蔽材料。通过 SEM、EDS、FT-IR、TGA 对复合屏蔽材料进行表征,结果表明,成功实现了 M-Gd $_2O_3$  与 Gd-MOF 的合成;在钆质量分数为 4% 时,3 种复合屏蔽材料的  $T_{50\%}$  均在 500℃ 以上;随着钆质量分数的进一步提高,3 种复合屏蔽材料的热稳定性均出现不同程度的下降。拉伸试验结果表明,在钆质量分数为 4% 时,3 种复合屏蔽材料的断裂强度相较于纯 PI 有不同程度的提升。通过现场实验测量和 SuperMC 模拟研究了复合材料的热中子屏蔽性能,Gd 质量分数为 4% 的 Gd-MOF 具有高屏蔽性能、高耐热性。

**关键词:**氧化钆;金属-有机框架材料;聚酰亚胺;复合材料;辐射屏蔽

**中图分类号:**TL75+2.3

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2023)12-0174-07

**DOI:**10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.12.032

## Synthesis and performance analysis of Gd-containing PI composites for neutron shielding

FENG Yu-qin<sup>1,2</sup>, LIU Wei-ping<sup>1\*</sup>, ZHENG Ming-jie<sup>1,2</sup>, LI Xiao-chen<sup>1</sup>

(1. Institute of Nuclear Energy Safety Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** Modified gadolinium oxide ( $Gd_2O_3$ ) is prepared through modifying the surface of gadolinium oxide ( $Gd_2O_3$ ) by silane coupling agent. Gd-MOF ( $Gd_4(1,2,4,5-BTEC)_3$ ) is synthesized via hydrothermal method.  $Gd_2O_3/PI$ , M-Gd $_2O_3/PI$  and Gd-MOF/PI composite shielding materials are prepared by coupling polyimide (PI) with  $Gd_2O_3$ , M-Gd $_2O_3$ , and Gd-MOF, respectively. These materials are characterized by means of SEM, EDS, FT-IR and TGA. It is verified by the results that M-Gd $_2O_3$  and Gd-MOF are successfully synthesized. At a gadolinium mass fraction of 4%, the  $T_{50\%}$  of these three materials are all above 500℃. With the further increase of the gadolinium mass fraction, the thermal stability of these three materials decreases to different degrees. The tensile test shows that at a gadolinium mass fraction of 4%, the breaking strength of all three composite shielding materials are higher than pure PI. The shielding properties of these composite shielding materials for thermal neutron are investigated through field experimental measurements and SuperMC simulation. Meanwhile, Gd-MOF with a Gd mass fraction of 4% exhibits high shielding performance and high heat resistance.

**Key words:** gadolinium oxide; metal organic framework; polyimide; composites; radiation shielding

小型反应堆已成为当今核电领域的研发重点,有望解决偏远地区、海岛等地的电力供应问题。然而小型反应堆小型化、模块化、固有安全的设计理念对屏蔽系统提出了很高的要求。传统核电站所用的屏蔽系统材料为混凝土、铅板等,这类材料具有密度大、体积大的特点,难以满足小型反应堆的空间和质量要求。因此寻找新型的屏蔽材料是小型反应堆应解决的重要问题<sup>[1-2]</sup>。

常见的小型反应堆复合屏蔽材料有聚合物基复合屏蔽材料、金属基复合屏蔽材料、陶瓷基复合屏蔽材料与玻璃基复合屏蔽材料。金属基复合屏蔽材料具有优良的耐热性、高韧性和抗辐照性能,但是无机填料的固溶度难以提高,并且过量的填料会严重降低基体的力学性能。陶瓷材料在稳定性、耐高温、抗辐照方面表现优异,但是脆性太高导致难以加工。玻璃材料对可见光透明,但屏蔽性能较低<sup>[3-4]</sup>。聚

收稿日期:2023-02-21;修回日期:2023-10-19

基金项目:国家重点研发计划“小型氦气冷却移动式固体核反应堆全范围安全分析技术研究”(2020YFB1901900)

作者简介:冯宇钦(1996-),男,硕士生,研究方向为中子屏蔽材料,fyq15349811217@mail.ustc.edu.cn;柳伟平(1982-),男,硕士,高级工程师,研究方向为核材料与核化工,通讯联系人,weiping.liu@inest.cas.cn。

合物基复合屏蔽材料一般是以有机高分子为基体,以具有辐射防护功能的粉末作为增强填料,具有质量轻、体积小、易加工的优点。因此在空间和机动性受限的情况下,聚合物屏蔽材料是人们的首选<sup>[5-7]</sup>。

目前聚合物屏蔽材料也面临一些问题,最严重的是熔点低、耐热性不理想。常见的聚合物基体有聚乙烯、环氧树脂、橡胶等。这些聚合物的熔点一般都较低,所以他们的使用温度也较低。含硼聚乙烯的使用温度在 150℃ 以内,环氧树脂的使用温度在 300℃ 以内<sup>[8-12]</sup>。解决这一问题的最好方法就是寻找耐热性好的聚合物基体。聚酰亚胺具有高的耐热性、高的力学性能,其热分解温度可达 300℃ 以上<sup>[13-14]</sup>。

聚合物屏蔽材料常见的无机填料有硼(<sup>10</sup>B)、钆(Gd)等,<sup>10</sup>B 的热中子吸收截面较高,而且在天然硼中约有 20% 的 <sup>10</sup>B,一些含 B 化合物如碳化硼(B<sub>4</sub>C)、硼酸(H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>)、氧化硼(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等作为热中子吸收功能填料已被广泛应用<sup>[15-18]</sup>。近几年来,一些稀土元素成为新型的中子吸收剂,其中使用较广的是钆,钆的热中子吸收截面远高于硼,故屏蔽效果也是远高于硼<sup>[19-21]</sup>。

为了提高无机填料钆与聚合物基体的相容性,一般会将钆元素提前处理,常见的办法为用硅烷偶联剂改性钆或合成 Gd-MOF<sup>[22-23]</sup>。2 种方法会使得制备出来的复合材料有不同性能的优劣。因此笔者制备了 3 种不同质量分数的含钆元素复合屏蔽材料 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI、M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI、Gd-MOF/PI<sup>[24]</sup>。同时,对所研制的 3 种材料分别进行了中子屏蔽性能、热稳定性能、力学性能实验。

## 1 实验部分

### 1.1 材料

纳米氧化钆(Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, <50 nm, 99.8%)、乙烯基三甲氧基硅烷(C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>Si, 96.0%)、氢氧化钠(NaOH, 98%)、六水氯化钆(H<sub>12</sub>Cl<sub>3</sub>GdO<sub>6</sub>, 99.9%)、均苯四甲酸二酐(C<sub>10</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, 99%)、N,N-二甲基乙酰胺(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>NO, 99.8%)、三乙胺(C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N, 99.0%),阿拉丁生产;聚酰亚胺溶液(PI, 25%),益通塑化有限公司生产。

### 1.2 实验流程

M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的制备:先将 2 g 纳米 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 20 mL 去离子水混合,同时将氢氧化钠片加入去离子水中配置氢氧化钠溶液。并用氢氧化钠溶液将氧

化钆水溶液的 pH 调制至 10,再将调制后的水溶液进行超声分散。20 min 后将溶液移至 100 mL 的三口烧瓶中。取 0.2 mL 的乙烯基三甲氧基硅烷溶于 20 mL 的无水乙醇,将混合液缓慢滴入 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水溶液中。接着升温至 75℃ 并搅拌 2 h,搅拌完成后进行抽滤,取出滤饼,对滤饼真空干燥 24 h,即可得到 M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末。

Gd-MOF 的制备:将 10 mmol 的六水氯化钆与 7.5 mmol 的 PMDA 溶解在 100 mL DMAC 中,得到混合液。对混合液搅拌并逐滴加入三乙胺,生成絮状悬浮液。将溶液移至水热反应釜中,在 120℃ 下加热 12 h,进行抽滤,取出滤饼。对滤饼真空干燥脱水 24 h,得到 Gd-MOF。最后将 Gd-MOF 研磨,得到 Gd-MOF 粉末<sup>[25]</sup>。

含钆复合材料的制备:将无机填料与 PI 混合制备复合材料,具体流程如图 1 所示。称取对应的含钆无机填料并加入 DMAC 溶液制备混合液,取 PI 加入三口烧瓶里,并将制备的含钆无机填料混合液加入三口烧瓶里。在氩气气氛下对溶液进行搅拌,先 500 r/min 搅拌 0.5 h,再以 100 r/min 搅拌 2 h,通过抽真空消除溶液中的气泡。气泡消除后用涂膜器涂膜,涂膜厚度设定为 2 mm,最后将薄膜放入智能马弗炉高温干燥,加热程序设置为:80℃ 加热 2 h、100℃ 加热 3 h、150℃ 加热 4 h、200℃ 加热 2 h、250℃ 加热 1 h、330℃ 加热 1 h,加热完成后,自然冷却至室温后得含钆复合材料。

### 1.3 材料测试

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Nicoli 8700);电子显微镜(SEM, GenimiSEM500, Carl Zeiss Microscopy Ltd);能量色散 X 射线光谱仪(EDS, Zeiss Auriga Compact);热重分析仪(TGA, TGAQ5000IR)。

### 1.4 计算方法

中子屏蔽率  $S$  是表征材料吸收中子的物理量,其计算式为<sup>[26]</sup>:

$$S = [(I - I_0)/I_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: $I_0$  为探测器在没有材料覆盖时检测器的读数; $I$  为探测器材料覆盖时检测器的中子读数。

线性衰减系数( $\mu$ )表示屏蔽材料每单位厚度对中子的吸收程度,其计算式为<sup>[26]</sup>:

$$\mu = (\ln I_0 - \ln I)/d \quad (2)$$

其中: $d$  为屏蔽材料厚度。

中子衰减试验中数据拟合曲线的公式<sup>[4]</sup>:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (3)$$

其中: $x$  为材料厚度。

半值层厚度(HVL)是指将射线强度降低到初始辐射值的一半所需的屏蔽材料厚度,其计算式为<sup>[27]</sup>:

$$HVL = \ln 2/\mu \quad (4)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构与形貌表征

对 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 Gd<sub>4</sub>(1,2,4,5-BTEC)<sub>3</sub> 进行 SEM 与 EDS 分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,3 种粉末填料的粒径均为纳米级。由图 1(a)、图 1(d)可知,Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为纳米级块状结构,宽约 50 nm。纳米 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的光谱表明未经处理的材料中仅包含元素 Gd 与 O。由图 1(b)、图 1(e)可知,M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒之间的界面并没有像 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 那样明显,这是因为硅烷偶联剂分子中的有机官能团引起的<sup>[28]</sup>。同时其光谱显示中的 C、Si 元素来自硅烷偶联剂,Gd、O 元素来自氧化钆。由图 1(c)、图 1(f)可知,Gd<sub>4</sub>(1,2,4,5-BTEC)<sub>3</sub> 为纳米级块状形貌且易于发生堆积。其光谱显示 C、O、Gd、Cl 包含在 MOF 材料中,其中 O 与 Gd 来自 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,C 与 Cl 来自六水氯化钆与均苯四甲酸二酐。

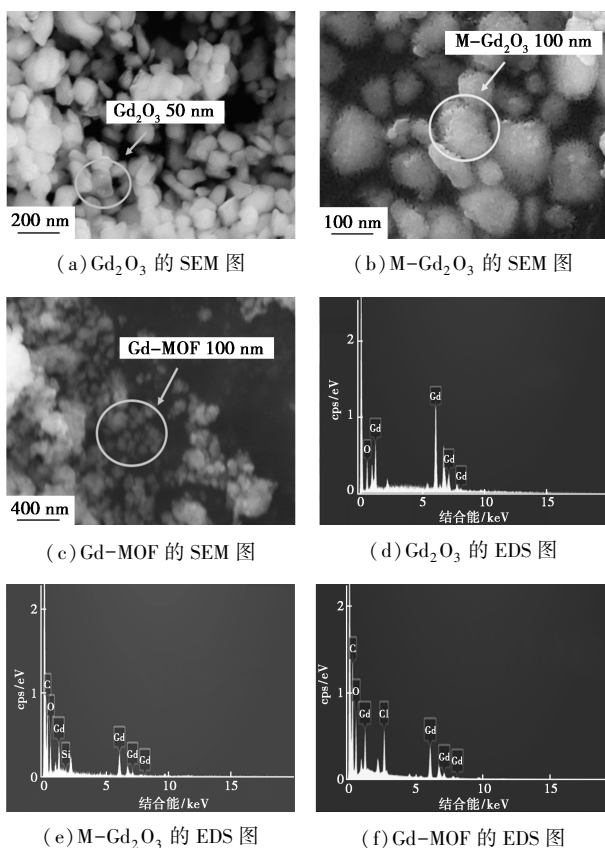
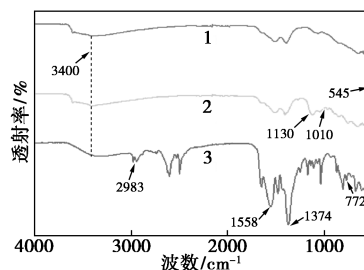


图 1 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd-MOF 的 SEM 图及 EDS 图

对 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末、Gd-MOF 粉末

进行红外测试,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Gd-MOF 粉末均在 3 400 cm<sup>-1</sup> 和 545 cm<sup>-1</sup> 左右出现峰值,这是 Gd—O 的拉伸震动峰,Gd—O 是氧化钆的特征峰<sup>[29]</sup>。M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 红外曲线在 1 010、1 130 cm<sup>-1</sup> 有吸收峰,1 010 cm<sup>-1</sup> 的吸收峰为 Si—O 键的伸缩振动,而 1 130 cm<sup>-1</sup> 为硅烷偶联剂与氧化钆结合后形成了 Si—O—Gd 键,因为 Gd 离子是吸电子基团会导致峰的蓝移。Gd-MOF 在 772、1 374、1 558 cm<sup>-1</sup> 和 1 558 cm<sup>-1</sup> 处的特征峰分别是平面外的=C—H 芳族拉伸、对称羧酸盐拉伸。2 982 cm<sup>-1</sup> 为 C—H 拉伸振动<sup>[30]</sup>。红外测试显示,成功制备了此 3 种化合物。



1—Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—Gd-MOF

图 2 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Gd-MOF 的红外光谱

### 2.2 中子屏蔽性能

反应堆屏蔽系统中快中子从产生到被吸收的主要过程中可以分为 2 个阶段:第 1 阶段快中子与轻元素发生弹性碰撞,其能量会迅速降低到热中子水平;第 2 阶段热中子被钆通过辐射俘获反应吸收热中子。为了模拟实际反应堆中的中子屏蔽情况,本实验采用了快中子源产生快中子,经慢化层慢化为热中子后被样品吸收。中子辐射屏蔽试验设备的示意图如图 3 所示。本实验中,加速器中子源产生的是单能快中子,因此需要在准直器前预设慢化体,将其慢化至热中子,然后通过准直器的热中子照射样品。加速器靶头处产生的中子经过慢化体慢化后,通过准直器形成平行中子束。平行中子束穿过样品后,与转换屏作用产生可见荧光,荧光经反射镜反射进入 CCD 相机形成图像。中子照相形成的图像灰度的差异反映了热中子的透射率的不同。对图像进行像素灰度的平均值计算,以获取不同样品中子成像灰度测量值。测试样品与一个用于对比的 0.2 cm 厚的隔(Cd)片紧贴转换屏放置。中子照相成像图中灰度的差异反映热中子的透射率不同,假设无样品热中子透射率为 1,Cd 由于具有极高的热中子吸收能力,其热中子透射率可设为全吸收,取值

为 0。其他样品透射率则处于 0~1 之间。实验中不同样品的热中子透射比计算式为:

$$I_0/I = (GS_s - GS_C)/(GS_B - GS_C) \quad (5)$$

其中: $\eta$  为热中子透射比; $GS_s$  为样品的平均灰度值; $GS_C$  为 0.2 cm 镅片平均灰度值; $GS_B$  为底片平均灰度值。

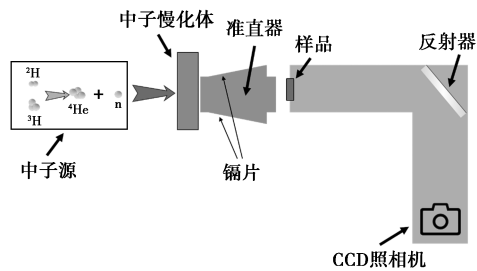


图 3 中子屏蔽实验示意图

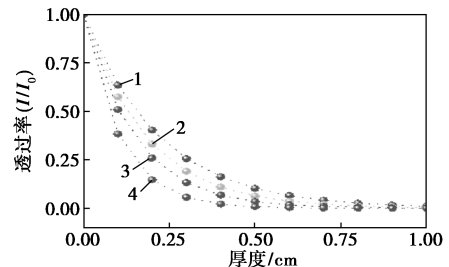
不同复合材料不同质量分数的中子通过率与线性衰减系数如表 1 所示。当线性衰减系数大于 6.9 时,即表示材料在 1 cm 厚时,可以屏蔽 99.9% 的热中子。在钆质量分数为 4% 时,只有 Gd-MOF/PI 的线性衰减系数大于 6.9,而其他 2 种材料则需要质量分数 12% 以上才有可能达到。

表 1 不同复合材料的屏蔽参数

复合材料	$I/I_0$	HVL/cm	$\mu/\text{cm}^{-1}$
4% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PI	0.903	0.238	2.91
8% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PI	0.875	0.182	3.81
12% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PI	0.786	0.101	6.88
16% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PI	0.758	0.088	7.91
4% M-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PI	0.824	0.153	4.54
8% M-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PI	0.853	0.125	5.53
12% M-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PI	0.790	0.103	6.73
16% M-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PI	0.715	0.072	9.58
4% Gd-MOF/PI	0.784	0.100	6.95
8% Gd-MOF/PI	0.764	0.090	7.69
12% Gd-MOF/PI	0.765	0.091	7.65
16% Gd-MOF/PI	0.672	0.061	11.35

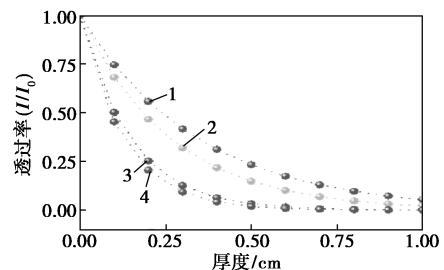
根据实验测量中子通量衰减数据与式(3)可以求得复合材料不同厚度的中子通量衰减结果。不同复合材料的中子衰减曲线及 4% Gd 的 3 种复合材料的对比图如图 4 所示。从图 4(a)~图 4(c)中可以看出,随着钆质量分数的提升,屏蔽效果也逐渐提升。从图 4(d)中可以看出,Gd-MOF/PI 的屏蔽效果远好于其他 2 种材料。由 SuperMC 软件计算不同

质量分数 Gd-MOF/PI 的中子衰减曲线如图 5 所示。从图 5 中可以看出,通过对比实验数据与模拟数据可以发现,材料的实验屏蔽效率、线性衰减系数  $\mu$  均小于模拟结果,这是因为使用 SuperMC 模型模



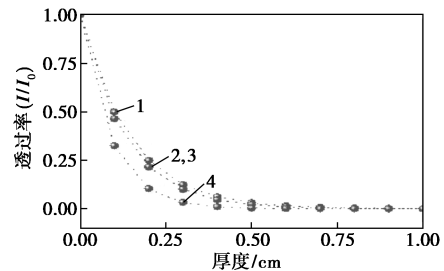
1—4% M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 2—8% M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI;  
3—12% M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 4—16% M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI

(a) M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI



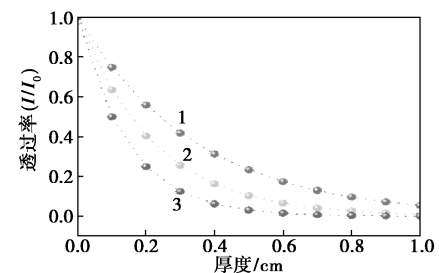
1—4% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 2—8% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI;  
3—12% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 4—16% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI

(b) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI



1—4% Gd-MOF/PI; 2—8% Gd-MOF/PI;  
3—12% Gd-MOF/PI; 4—16% Gd-MOF/PI

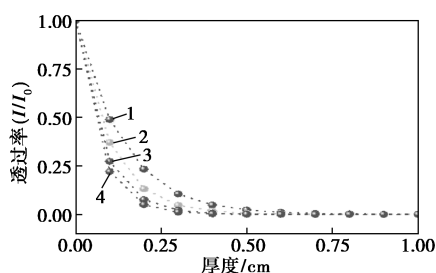
(c) Gd-MOF/PI



1—4% M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 2—4% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 3—4% Gd-MOF/PI

(d) 4% Gd 的 3 种复合材料

图 4 不同 Gd 质量分数的复合材料及 4% Gd 的 3 种复合材料的中子衰减曲线



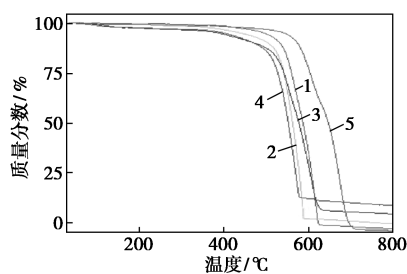
1—4% Gd-MOF/PI; 2—8% Gd-MOF/PI;  
3—12% Gd-MOF/PI; 4—16% Gd-MOF/PI

图 5 模拟不同质量分数 Gd-MOF/PI 的中子衰减曲线

拟屏蔽材料的单元分布是绝对均匀的,而在实验室中不可能实现填料的均匀分布,此外,SuperMC 模拟无法模拟填料的粒径、表面改性和 MOF 合成的差异。综上所述,3 种复合材料随着 Gd 质量分数的提升,屏蔽效果均有提高。在相同 Gd 质量分数下 Gd-MOF/PI 的屏蔽效果最好,其次是 M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI,最后为 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI。

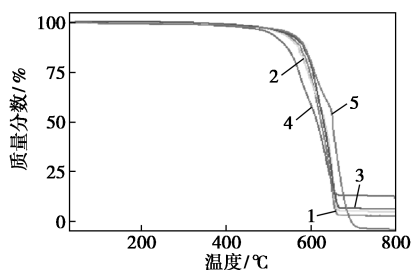
### 2.3 热稳定性

不同钆质量分数复合材料的 TGA 曲线如图 6 所示。温度范围为 50~800℃,加热速率为 10℃/min。当实验温度低于 300℃ 时,所有试样均保持良好的热稳定性,且所有 TG 曲线都表示单步降解过程,表明 PI 基体中的填料颗粒为均匀分布<sup>[31]</sup>。



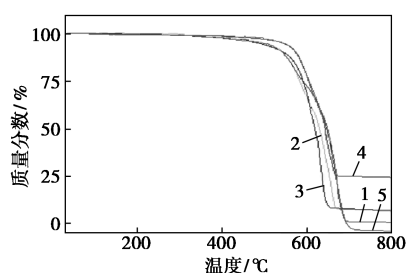
1—4% Gd-MOF/PI; 2—8% Gd-MOF/PI;  
3—12% Gd-MOF/PI; 4—16% Gd-MOF/PI; 5—PI

(a) M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI



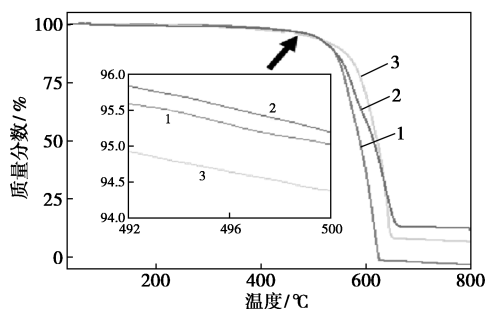
1—4% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 2—8% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI;  
3—12% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 4—16% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 5—PI

(b) Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI



1—4% M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 2—8% M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI;  
3—12% M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 4—16% M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 5—PI

(c) Gd-MOF/PI



1—4% Gd-MOF/PI; 2—12% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI; 3—16% M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI

(d) 3 种复合材料

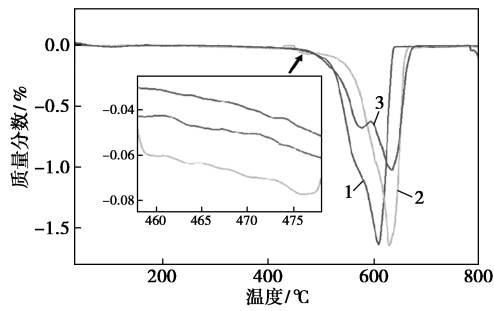
图 6 不同 Gd 质量分数的复合材料及相同屏蔽能力下 3 种复合材料的 TGA 曲线

由于 4% Gd-MOF 屏蔽能力已经强于 12% 的 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI 与 M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI,且 3 种复合材料的热稳定性随着钆质量分数的提升均有不同程度的下降,因此比较 4% Gd-MOF 与其他 12% 的钆质量分数的 2 种复合材料的热稳定性是必要的。4% Gd-MOF/PI、12% Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI 和 12% M-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI 的热分解温度如表 2 所示。从表 2 中可以看出,当质量损耗为 5% 时,Gd-MOF/PI 的温度为 500℃,Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI 的温度为 500℃,改性 Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/PI 的温度为 489℃,每种材料的热分解温度在 480℃ 以上,即使核设施的热交换系统失去功能,也可以在高温下服役数小时<sup>[32]</sup>。

表 2 不同复合材料的热分解温度

复合材料	T <sub>5%</sub> /℃	T <sub>10%</sub> /℃
4% Gd-MOF/PI	500	534
12% Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PI	500	533
12% M-Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PI	489	547

图 6(d) 的 DTG-T 曲线如图 7 所示。从图 7 中可以看出,3 种复合材料有类似的规律,当温度在 450℃ 以内,3 种复合材料的失重速率极低;当温度超过 450℃ 时,复合材料的失重速率会急剧增加。因此 Gd-PI 材料可在 300℃ 服役。



1—4%  $Gd_2O_3/PI$ ; 2—12%  $M-Gd_2O_3/PI$ ; 3—12%  $Gd_2O_3/PI$

图 7 复合材料的  $DTG-T$  曲线

## 2.4 力学性能

对复合材料进行室温拉伸性能测试,复合材料的断裂强度如表 3 所示。从表 3 中可以看出,与纯 PI 相比,低质量分数的复合材料拉伸强度均得到改善。纯 PI 的断裂强度为 30.98 MPa。在钆质量分数为 4% 下,相较于纯 PI,  $Gd_2O_3/PI$  提高了 15.78%, 改性  $Gd_2O_3/PI$  提高了 4.76%,  $Gd-MOF/PI$  提高了 4.99%。这是因为采用的无机填料均为纳米级填料,纳米颗粒具有更有效的应力传递机制<sup>[33]</sup>,随着钆质量分数的增加,3 种复合材料拉伸强度均出现了不同程度的降低,这是因为过多的填料更容易产生团聚现象,增加材料内部的应力集中效应<sup>[34]</sup>。

表 3 不同复合材料的断裂强度

复合材料	断裂强度/ MPa	复合材料	断裂强度/ MPa
4% $Gd_2O_3/PI$	35.87	16% $M-Gd_2O_3/PI$	25.69
8% $Gd_2O_3/PI$	34.79	4% $Gd-MOF/PI$	32.53
12% $Gd_2O_3/PI$	29.12	8% $Gd-MOF/PI$	22.29
16% $Gd_2O_3/PI$	26.91	12% $Gd-MOF/PI$	16.86
4% $M-Gd_2O_3/PI$	32.46	16% $Gd-MOF/PI$	13.76
8% $M-Gd_2O_3/PI$	32.10	PI	30.98
12% $M-Gd_2O_3/PI$	28.07		

同时复合材料的断裂强度有着和热稳定性类似的结果,随着质量分数的升高,复合材料的断裂强度逐步降低。相同屏蔽性能的 4%  $Gd-MOF/PI$ 、12%  $Gd_2O_3/PI$  和 12%  $M-Gd_2O_3/PI$  的断裂强度对比,可知 4%  $Gd-MOF/PI$  具有最高的断裂强度。

## 3 结论

成功制备了 3 种中子屏蔽的复合材料,通过对其屏蔽及热力学性质的研究,得出以下结论:

(1) 中子屏蔽测试试验表明:在 1 cm 厚度时热

中子衰减不小于 1 000 倍,  $Gd-MOF$  仅需 4% 的钆质量分数即可达到,与模拟结果相吻合,而其他 2 种复合材料需要质量分数 12% 以上才能达到。

(2) 拉伸试验表明:在钆质量分数为 4% 下,相较于纯 PI,  $Gd_2O_3/PI$  断裂强度提高了 15.78%,  $M-Gd_2O_3/PI$  提高了 4.76%,  $Gd-MOF/PI$  提高了 4.99%。

(3) TGA 曲线表明,3 种复合材料在 Gd 质量分数为 4% 下的  $T(5\%)$  均在 500°C 以上。研究在相同屏蔽能力条件下的热稳定性性能,对比了 4%  $Gd-MOF/PI$ 、12%  $M-Gd_2O_3/PI$  和 12%  $Gd_2O_3/PI$ ,结果表明,4%  $Gd-MOF/PI$  与 12%  $Gd_2O_3/PI$  具有 500°C 的热分解温度,12%  $M-Gd_2O_3/PI$  的热分解温度为 489°C。另外,  $DTG-T$  曲线表明,在 450°C 以下,3 种材料的热分解速率很低。而当温度上升到 450°C 以上时,复合材料的热分解速率会急剧增加。

综合分析, Gd 质量分数 4% 的  $Gd-MOF/PI$  具有在 1 cm 厚度下屏蔽 99.9% 的热中子能力,拥有比其他 2 种复合材料更好的热稳定与力学性能。具有高屏蔽性能、高耐热性的特点,是小型反应堆屏蔽系统的优良候选材料。

## 参考文献

- [1] Issa S A M, Tekin H O, Elsamani R, *et al.* Radiation shielding and mechanical properties of  $Al_2O_3-Na_2O-B_2O_3-Bi_2O_3$  glasses using MCNPX Monte Carlo code [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 223: 209-219.
- [2] Labouriau A, Robison T, Shonrock C, *et al.* Boron filled siloxane polymers for radiation shielding [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 144: 288-294.
- [3] Carella E, Hernández T, Moreno B, *et al.* Electrical behaviour of ceramic breeder blankets in pebble form after  $\gamma$ -radiation [J]. *Nuclear Materials and Energy*, 2015, 3-4: 1-5.
- [4] Zhang P, Li Y, Wang W, *et al.* The design, fabrication and properties of  $B_4C/Al$  neutron absorbers [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 437(1-3): 350-358.
- [5] 赵盛, 霍志鹏, 钟国强, 等. 中子及伽马射线复合屏蔽材料的研究进展 [J]. *功能材料*, 2021, 52(3): 3001-3015.
- [6] Mahmoud M E, El-Khatib A M, Badawi M S, *et al.* Recycled high-density polyethylene plastics added with lead oxide nanoparticles as sustainable radiation shielding materials [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 176: 276-287.
- [7] Orim G, Wis A A, Keskin M A, *et al.* Physical, mechanical and neutron shielding properties of h-BN/ $Gd_2O_3$ /HDPE ternary nanocomposites [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 144: 434-443.
- [8] Shin J W, Lee J, Yu S, *et al.* Polyethylene/boron-containing composites for radiation shielding [J]. *Thermochimica Acta*, 2014, 585: 5-9.

- [9] Harrison C, Weaver S, Bertelsen C, *et al.* Polyethylene/boron nitride composites for space radiation shielding [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109(4): 2529–2538.
- [10] Duan Y H, Sun Y, Peng M J, *et al.* Mechanical and shielding properties of an As-cast new Pb-B shielding composite materials [J]. *Advanced Materials Research*, 2010, 150–151: 56–63.
- [11] Soltani Z, Beigzadeh A, Ziaie F, *et al.* Effect of particle size and percentages of Boron carbide on the thermal neutron radiation shielding properties of HDPE/B<sub>4</sub>C composite: Experimental and simulation studies [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2016, 127: 182–187.
- [12] Zhang X, Yang M, Zhang X, *et al.* Enhancing the neutron shielding ability of polyethylene composites with an alternating multi-layered structure [J]. *Composites Science and Technology*, 2017, 150: 16–23.
- [13] Irina Gouzman, Eitan Grossman, *et al.* Advances in polyimide-based materials for space applications [J]. *Advanced Materials*, 2019, 31: 1807738.
- [14] Yi C, Li W, Shi S, *et al.* High-temperature-resistant and colorless polyimide: Preparations, properties, and applications [J]. *Solar Energy*, 2020, 195: 340–354.
- [15] More C V, Alsayed Z, Badawi M S, *et al.* Polymeric composite materials for radiation shielding: A review [J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, 19(3): 2057–2090.
- [16] Nagaraja N, Manjunatha H C, Seenappa L, *et al.* Radiation shielding properties of silicon polymers [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, 171: 108723.
- [17] Fereiduni E, Ghasemi A, Elbestawi M, *et al.* Laser powder bed fusion processability of Ti-6Al-4V powder decorated by B<sub>4</sub>C particles [J]. *Materials Letters*, 2021, 296: 129923.
- [18] Chen H S, Wang W X, Li Y L, *et al.* The design, microstructure and tensile properties of B<sub>4</sub>C particulate reinforced 6061Al neutron absorber composites [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 632: 23–29.
- [19] Seenappa L, Manjunatha H C, Chandrika B M, *et al.* Gamma, X-ray and neutron interaction parameters of Mg-Gd-Y-Zn-Zr alloys [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 150: 199–206.
- [20] Zhang P, Jia C, Li J, *et al.* Shielding composites for neutron and gamma-radiation with Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@W core-shell structured particles [J]. *Materials Letters*, 2020, 276: 128082.
- [21] Galahom A A. Investigation of different burnable absorbers effects on the neutronic characteristics of PWR assembly [J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2016, 94: 22–31.
- [22] Huo Z, Zhao S, Zhong G, *et al.* Surface modified-gadolinium/boron/polyethylene composite with high shielding performance for neutron and gamma-ray [J]. *Nuclear Materials and Energy*, 2021, 29: 101095.
- [23] Hu C, Zhai Y T, Song L L, *et al.* Structure-thermal activity relationship in a novel polymer/MOF-based neutron-shielding material [J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(4): 1418–1427.
- [24] 盛选禹 雒晓卫 傅激扬. 反应堆主泵抗震强度的三维实体模型计算 [J]. *核动力工程*, 2005, (5): 471–474.
- [25] Xue Z, Jiang J, Ma M, *et al.* Gadolinium-based metal-organic framework as an efficient and heterogeneous catalyst to activate epoxides for cycloaddition of CO<sub>2</sub> and alcoholysis [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(3): 2623–2631.
- [26] Akkurt I, Kilincarslan S, Basyigit C. The photon attenuation coefficients of barite, marble and limra [J]. *Annals of Nuclear Energy*, 2004, 31(5): 577–582.
- [27] Harrison R M. Tissue-air ratios and scatter-air ratios for diagnostic radiology (1–4 mm Al HVL) [J]. *Phys Med Biol*, 1983, 28(1): 1–18.
- [28] Huo Z, Zhao S, Zhong G, *et al.* Surface modified-gadolinium/boron/polyethylene composite with high shielding performance for neutron and gamma-ray [J]. *Nuclear Materials and Energy*, 2021, 29: 101095.
- [29] Zhu Q, Zhou H, Song Y, *et al.* Modification and investigation of silica particles as a foam stabilizer [J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2017, 24(2): 208–215.
- [30] Hu C, Zhai Y T, Song L L, *et al.* Structure-thermal activity relationship in a novel polymer/MOF-based neutron-shielding material [J]. *Polymer Composites*, 2020, 41(4): 1418–1427.
- [31] Uddin Z, Yasin T, Shafiq M. Development of novel silane modified boric acid/high density polyethylene composites for radiation shielding applications [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2022, 192: 109909.
- [32] Li X, Wu J, Tang C, *et al.* High temperature resistant polyimide/boron carbide composites for neutron radiation shielding [J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 159: 355–361.
- [33] Lee M K, Lee J K, Kim J W, *et al.* Properties of B<sub>4</sub>C-PbO-Al(OH)<sub>3</sub>-epoxy nanocomposite prepared by ultrasonic dispersion approach for high temperature neutron shields [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 445(1–3): 63–71.
- [34] Kim J, Lee B, Uhm Y R, *et al.* Enhancement of thermal neutron attenuation of nano-B<sub>4</sub>C, -BN dispersed neutron shielding polymer nanocomposites [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 453(1–3): 48–53. ■