

含 Gd 环境友好型射线柔性综合屏蔽体研究

王博宇^{1,2,3}, 郭晓林^{1,2,3}, 原林^{1,2,3}, 李天来⁴, 仇天祎^{1,2,3}, 方青龙^{1,2,3}, 王晓娟^{1,2,3},
王琦^{2,5}, 刘洋^{1,2,3}

(1. 西安工程大学, 陕西 西安 710048)

(2. 射线柔性防护技术陕西省高校工程研究中心, 陕西 西安 710048)

(3. 西安市核防护纺织装备技术重点实验室, 陕西 西安 710048)

(4. 陕西省疾病预防控制中心, 陕西 西安 710054)

(5. 中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: 针对核辐射 n- γ 混合场, 研制了一种以 Gd 为核心屏蔽元素, 聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SEBS) 为基体的环境友好型射线柔性综合屏蔽体。结果表明 Gd₂O₃ 粉末呈颗粒状均匀分布, 在基体中有良好的分散性; X 射线衍射和红外光谱结果表明 Gd₂O₃ 和基体本质上属于物理机械混合, 不涉及化学键变化; γ 射线和热中子屏蔽性能验证表明, 随着 Gd 面密度的提高, γ 射线和热中子透射率遵从指数衰减规律; 当 Gd 面密度为 0.0184~0.2913 g/cm² 时, 39、59 和 122 keV γ 射线透射率为 83.73%~11.48%, 75.43%~2.73% 和 93.03%~51.64%; 当 Gd 面密度为 0.0189~0.0709 g/cm² 时, 0.2 cm 厚材料中子透射率为 45.74%~35.78%。该射线柔性综合屏蔽体具有绿色环保、生产节能、综合防护、柔性可塑、可回收使用等特点, 有效弥补了传统防护材料的弊端, 在未来舰船生物屏蔽、核医学诊疗、安全检测等领域具有潜在应用价值。

关键词: Gd; 中子; γ 射线; 柔性材料; 辐射防护

中图分类号: TB34

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2024)02-0537-09

现阶段, 传统的 X/ γ 射线屏蔽材料以铅 (Pb) 为主要填料, 但 Pb 具有生物毒性, 同时在 40~88 keV 之间存在弱吸收区^[1]; 传统的基体材料以非环保的橡胶材质为主, 给功能防护材料退役的后处置带来了很大负担。在核反应堆、核潜艇、核电、乏燃料后处置等应用领域, 辐射场同时存在中子、 γ 射线等, 因此需要一种射线综合防护体同时屏蔽中子和 γ 射线。钆-硼-聚乙烯^[2-3]是一种良好的综合射线屏蔽体材料, 适用于核辐射 n- γ 混合场的屏蔽, 但面对核潜艇的生物防护、防核装甲车的内部防护、核设施异形复杂结构射线防护、特殊电子元器件射线防护等日益复杂多样的辐射环境, 需要开发柔性的射线综合屏蔽材料。

在功能粒子方面, 高原子序数 (Z) 材料的核外电子数多, 具有不同能量的电子层分布, 提高了 X/ γ 射线屏蔽效率, 因此高 Z 元素钆 (Gd) 具备潜在的 X/ γ 射线屏蔽能力。其同位素 ¹⁵⁵Gd (60 790 b) 和 ¹⁵⁷Gd (253 200 b) 具备很高的热中子吸收截面^[4], 天然 Gd 的等效热中子吸收截面约是天然硼 (B) 的 60 倍^[4-5]。因此, Gd 同时具

备屏蔽 X/ γ 射线和热中子的综合防护能力。Gd 元素在自然界通常以氧化钆 (Gd₂O₃) 的形式存在, 同时具有无毒、污染小等特性, 因此实验中多采用 Gd₂O₃ 作为填料。综上, 在核辐射混合场中 Gd 有望成为替代传统有毒 Pb 材料, 成为用于屏蔽 γ 射线和中子的有效途径之一。

在基体选择方面, 热塑性弹性体具有绿色环保、生产节能、循环利用和柔性可塑等特质而被广泛关注^[6-7]。与传统硫化橡胶相比, 热塑性弹性体的工业生产流程缩短了 1/4, 节约能耗达 25%~40%, 效率提高了 10~20 倍, 堪称橡胶工业的又一次技术革命^[8]。聚苯乙烯-乙烯-丁二烯-苯乙烯 (SEBS) 是一种典型的热塑性弹性体, SEBS 中嵌段相互交联呈网状结构, 赋予了它高弹性, 同时具备传统橡胶的性能和软质塑料的工艺加工性能。SEBS 能够多次加工和回收利用, 节约了合成高分子材料所需的各类资源, 减少了环境污染和材料退役后的回收问题。鉴于此, SEBS 有望成为一种潜在的柔性射线屏蔽基体材料^[9]。目前国内已有研究者^[10-11]成功制备了 B₄C/SEBS 复合材料, 并将其用于热中子屏蔽。但该材料无法对低

收稿日期: 2023-06-02

基金项目: 陕西省科技计划自然基础研究项目 (2022JM-054); 陕西省自然科学基金基础研究计划项目 (2023-JC-YB-827); 陕西省教育厅重点科研计划项目 (22JY023)

作者简介: 王博宇, 男, 1982 年生, 博士, 教授, 西安工程大学, 陕西 西安 710048, 电话: 029-83116363, E-mail: wangby@xpu.edu.cn

能光子进行屏蔽，而 Gd_2O_3 相比于 B_4C 不仅拥有更高的热中子吸收截面，还能防护低能 γ 射线，本研究弥补了 $B_4C/SEBS$ 材料屏蔽性能方面研究的不足，对于 $n-\gamma$ 混合场辐射屏蔽研究有着较强的参考意义。

基于上述分析，以核辐射混合场射线综合防护为应用背景，在充分考虑生态环保、经济实效、柔性可塑、可回收重复使用等特性的基础上，以 Gd 作为核心功能元素、以 $SEBS$ 为基体研制环境友好型柔性射线综合屏蔽体。通过扫描电镜、红外图谱分析、X 射线衍射分析和屏蔽性能验证对综合屏蔽体进行深入研究。

1 实验

氧化钆 (Gd_2O_3) 粉末，纯度 99.9%，粒度 1~10 μm ，国药集团化学试剂有限公司；聚苯乙烯-嵌段-聚（乙烯-丁烯）-嵌段-聚苯乙烯，KRATON 公司；硬度调节剂石蜡油，纯度 99.9%，济南鲁盈化工有限公司；二氧化硅 (SiO_2) 粉末，纯度 99.9%，粒度约 10 μm ，国药集团化学试剂有限公司。

将烘干处理 (50 $^{\circ}C$, 300 min) 的 $SEBS$ 与硬度调节剂（石蜡油、 SiO_2 粉末）在机械搅拌器中混合搅拌 720 min，形成均匀稳定的混合体系；再将 $SEBS$ 混合物与未作处理的 Gd_2O_3 粉末在密炼机中熔融共混，得到复合母料，共混温度 180 $^{\circ}C$ ，共混时间 15 min；冷却至室温，将密炼机得到的母料转移到 12 cm \times 12 cm \times 0.2 cm 的金属模具内热压，以 10 MPa 压力和 170 $^{\circ}C$ 热压 3 min 制得防护样品，冷却脱模后备用。实验流程如图 1 所示。

经冷却脱模的柔性屏蔽体 (12 cm \times 12 cm \times 0.2 cm) 样品如图 2 所示，其拥有优异的柔韧性，可进行拉伸和多次折叠。因此该柔性屏蔽体可适用于复杂形状结构的防护，同时还可作为一种潜在的防护服材料，应用于未来的核医学领域^[12]。

采用带有能量分散分光仪 (EDS) 的扫描电子显微镜 (SEM) 对材料的表面微观结构和元素分布进行表征。

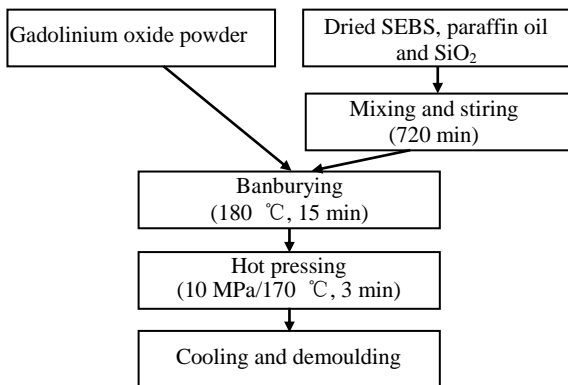


图 1 实验样品制备流程

Fig.1 Experimental preparation process of samples



图 2 $Gd_2O_3/SEBS$ 柔性材料实物图

Fig.2 Pictures of $Gd_2O_3/SEBS$ flexible materials

仪器型号 JSM-7500F-JEOL，加速电压 200 V~30 kV。采用傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 检测材料一定范围内分子结构的变化，仪器型号 Nicolet 6700，检测波数范围 400~3600 cm^{-1} 。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对材料的物相结构进行表征，仪器型号 Rigaku D/Max-III C，Cu 靶，工作电压 40 kV，工作电流 50 mA，在 10 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$ 范围内以 0.02 % 的步长、2 %/min 的扫描速度慢扫。

2 模拟及验证

蒙特卡罗方法 (Monte Carlo, MC) 又称随机抽样技巧或统计试验方法，在实际应用中以概率和统计理论方法为基础，对随机变量进行模拟计算。蒙特卡罗方法广泛应用于核物理粒子运输^[13]领域，如材料的屏蔽性能计算^[14]、核数据敏感性分析^[15]、粒子运输的深穿透问题^[16]等。MCNP (Monte Carlo N-Particle Transport Code) 是由美国洛斯阿拉莫斯国家实验室 (Los Alamos National Laboratory) 研发的一种基于蒙特卡罗粒子运输程序^[17]。它拥有多种粒子运输模式：中子、光子、中子-光子耦合和中子-光子-电子耦合等。利用 MCNP 研究 Gd 面密度变化对材料的 γ 射线和热中子透射率的影响。

XCOM 程序^[18]由 Berger 和 Hubbell 研发，可用于模拟原子序数 100 以下的元素及这些元素所组成的化合物和混合物的光子质量衰减系数^[19-20]。利用 XCOM 程序模拟光子在 1~250 keV 下 Gd_2O_3 的质量衰减系数。

2.1 γ 射线屏蔽性能

在 MCNP 中建立 γ 射线屏蔽性能模拟验证模型具体方法为：以坐标原点为中心建立半径为 50 cm 的圆球模型，圆球内部为模拟空间，是粒子的有效活动区域；圆球外部为无效区域，粒子越过圆球会直接湮灭，不计入粒子总数。射线源 (黄色小球) 位于圆球圆心处；准直孔半径为 0.5 cm；铅准直和铅屏蔽分别通过两块 10 cm \times 5 cm \times 5 cm 的铅板 (灰色) 实现；探测器 (橙色) 位于样品 (红色) 5 cm 处；选用 F2 探测器。建立的模型如图 3 所示。

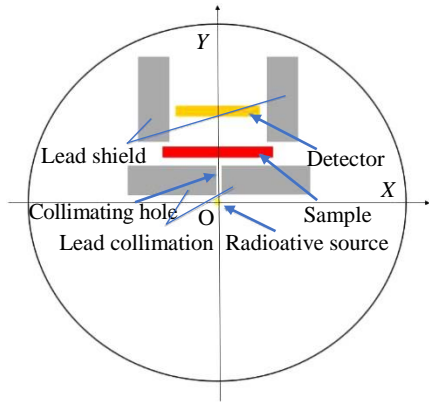


图 3 γ 射线屏蔽性能模拟验证模型

Fig.3 Simulation verification model of γ ray shielding

材料的 γ 射线屏蔽性能采用透射率及其它参数进行描述^[20], 透射率根据式 (1) 计算:

$$\eta = N/N_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为 γ 射线透射率; N 为射线源经屏蔽样品后的粒子计数; N_0 为空靶时的粒子计数。

材料的线性衰减系数、质量衰减系数和半值层^[2]通过式 (2) ~ (4) 计算:

$$\mu = (\ln N_0 - \ln N)/d \quad (2)$$

$$\mu_m = \mu/\rho \quad (3)$$

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

式 (2) ~ (4) 中: μ 为线性衰减系数, 单位为 cm^{-1} , d 为材料的厚度, 单位为 cm ; μ_m 为质量衰减系数, 单位为 cm^2/g , ρ 为材料的密度, 单位为 g/cm^3 ; HVL 为半值层, 单位为 cm 。

γ 射线屏蔽性能实验验证中, 使用高纯锗探测器 (HPGE) 测量 γ 射线能谱; 屏蔽系统以铅 (图 4 灰色部分) 为主要屏蔽材料; 时间 3000~100 00 s; 统计误差控制小于 1%; 射线源为 ^{241}Am (59 keV) 和 ^{152}Eu (39 和 122 keV)。常用的 γ 射线源 ^{137}Cs 和 ^{60}Co 衰变后的产生的 γ 射线特征峰较为单一, 且主要为中高能射线 (^{137}Cs : 662 keV; ^{60}Co : 1173 和 1332 keV)^[21], 穿透能

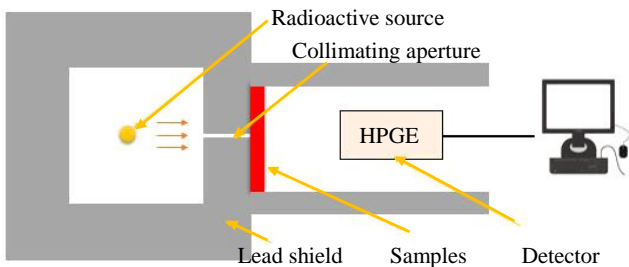


图 4 γ 射线屏蔽实验验证示意图

Fig.4 Schematic diagram of experimental γ ray shielding

力强, 不适合本研究中较薄的实验样品。而 ^{152}Eu 衰变后产生的 γ 射线能量选择范围广 (122~1530 keV), 含有大量可供选择中低能射线^[22], 在核物理实验中有着广泛应用; ^{241}Am 衰变后放出低能 (59.5 keV) 的 γ 射线, 与 Gd_2O_3 的 K 吸收边 (50.24 keV) 相近。因此采用 ^{241}Am (59 keV) 和 ^{152}Eu (39 和 122 keV) 作为射线源, γ 射线屏蔽性能验证示意图如图 4 所示。

2.2 热中子屏蔽性能

通过 MCNP 建立热中子屏蔽性能验证模型: 以样品为原点, 建立 X-Y 坐标系。样品左侧 5 cm 处放置中子源 (黄色小球), 四周用铅板 (灰色) 进行屏蔽; 样品右侧 5 cm 处放置探测器, 探测面 (蓝色) 的半径为 25 cm, 模拟中以探测面的接收到的粒子数作为结果; 样品 (红色) 位于坐标系原点, 尺寸参照实际样品大小 ($12 \text{ cm} \times 12 \text{ cm} \times 0.2 \text{ cm}$); 选用 F1 探测器。建立的模型如图 5 所示。

热中子屏蔽性能的实验验证是在中子吸收材料检测设备上完成的^[23], 主要包括中子源、慢化系统、探测阵列和屏蔽系统等。射线源为 3 个 ^{252}Cf 源; 慢化系统包括聚乙烯、铋反射层及钨屏蔽体; 探测阵列由十片锂玻璃组成; 屏蔽系统由外围的重晶石和铁组成。中子检测设备如图 6 所示。通过统计放置屏蔽材料样品前后的粒子数, 计算热中子透射率。

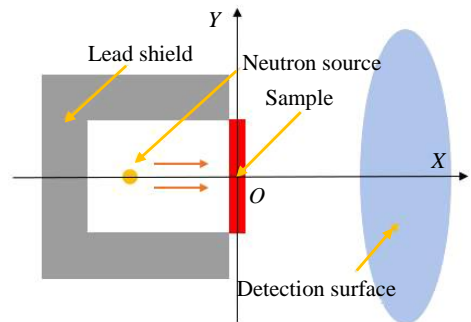


图 5 热中子屏蔽性能模拟验证模型

Fig.5 Simulation verification model of thermal neutron shielding

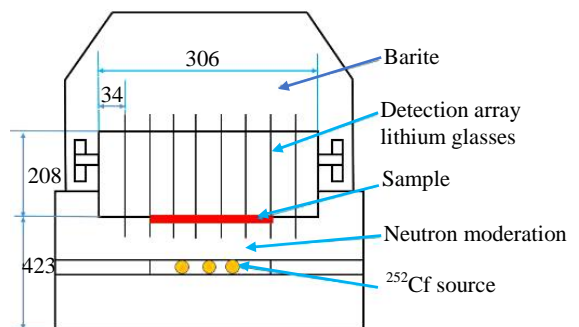


图 6 热中子屏蔽实验验证示意图

Fig.6 Schematic diagram of experimental thermal neutron shielding

3 微观结构研究

3.1 微观表面形貌

图 7 为掺杂质量分数为 10% 和 50%Gd₂O₃ 的 Gd₂O₃/SEBS 样品 SEM 照片。图 7a 中白色点状物为掺杂的 Gd₂O₃ 颗粒，深色部分为 SEBS 基体。Gd₂O₃ 主要是以粉体颗粒的形式均匀分散在基体材料中，粒度约为 3~5 μm。10%Gd₂O₃ 材料中 Gd₂O₃ 含量较低，提高了材料空缺率，使光子散射自由程增大，对材料的屏蔽性能可能会造成一定的影响。图 7b 中随着 Gd₂O₃ 掺杂比例的提高，颗粒状的 Gd₂O₃ 分布更加密集，但没有出现明显的团聚现象。这表明 SEBS 基体和硬度调节剂的使用改善了 Gd₂O₃ 颗粒与 SEBS 基体之间的界面结合性，在一

定程度上实现了“相容”共混，因此功能粒子的分散性变得更好。Gd₂O₃ 颗粒和基体之间能观察到清晰的界面，表现出良好的界面结合性。在 50% 掺杂比例下，功能粒子分布相较于 10% 更加均匀，从而减少了光子散射自由程，对于材料整体的屏蔽性能有很大的改善作用。

图 8a 为 10%Gd₂O₃ 样品的 EDS 图谱，表明材料中的元素除了 Gd、O 和 C，还含有少量的 Si、Na、Ca 和 S 元素。Gd₂O₃/SEBS 的原子含量如表 1 所示，其中的 Si、Na、Ca 和 S 元素来源于硬度调节剂。Gd 和 O 的含量随着掺杂比例的提高而增加，其它元素的含量基本保持不变。图 8b~8e 的 C、Gd 和 O 元素分散相对均匀，表明 Gd₂O₃ 已经成功掺入 SEBS 基体中，且元素分散性良好。

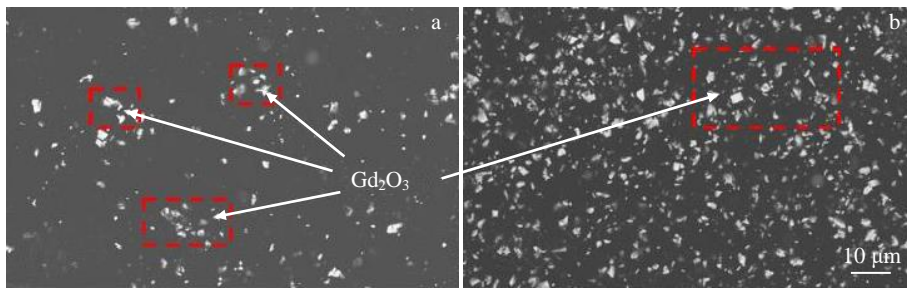


图 7 10%和 50%Gd₂O₃ 样品材料表面形貌

Fig.7 SEM surface morphologies of Gd₂O₃/SEBS with Gd₂O₃ content of 10% (a) and 50% (b)

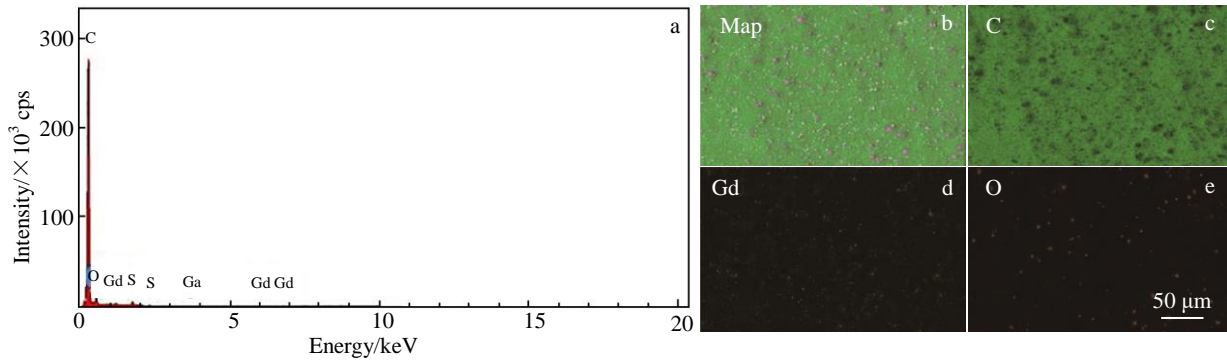


图 8 10%Gd₂O₃ 样品 EDS 能谱和 EDS 元素面分布

Fig.8 EDS spectra (a), SEM image (b), and element mappings (c-e) of 10%Gd₂O₃ sample

表 1 Gd₂O₃/SEBS 元素含量

Table 1 Element concentrations of Gd₂O₃/SEBS (at%)

Element	10%Gd ₂ O ₃	50%Gd ₂ O ₃
C	97.42	89.96
O	0.57	4.67
Na	0.23	0.24
Si	0.65	0.59
S	0.08	0.11
Ca	0.10	0.09
Gd	0.59	4.33

3.2 分子结构

图 9 为 10% 和 50%Gd₂O₃ 掺杂比样品的 FTIR 图谱。SEBS 的官能团 (-CH₃-、-CH₂-、-CH-和=CH-) 分别位于 2955、2920 和 2852、1458 和 1377、722 和 700 cm⁻¹。随着 Gd₂O₃ 掺杂比例的提高，SEBS 的吸收峰没有发生红移或者蓝移，表明 Gd₂O₃ 的掺杂对 SEBS 的晶体结构没有影响，Gd₂O₃ 和 SEBS 只是简单的物理混合，未发生化学反应形成化学键。

3.3 物相结构

图 10 为 10% 和 50%Gd₂O₃ 掺杂比样品的 XRD 图谱。

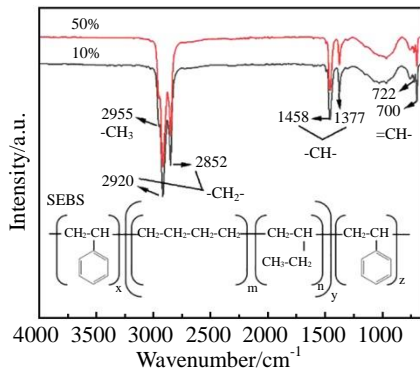


图 9 10%和 50%Gd₂O₃ 样品红外图谱

Fig.9 FTIR spectra of 10% and 50%Gd₂O₃ samples

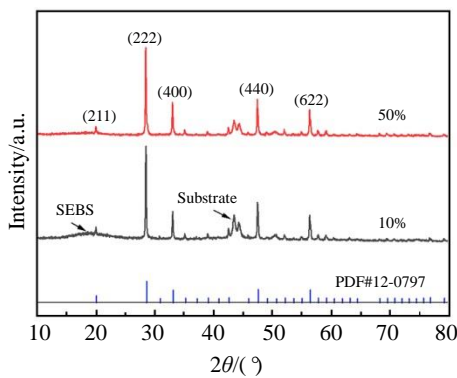


图 10 10%和 50%Gd₂O₃ 样品 XRD 图谱

Fig.10 XRD patterns of 10% and 50%Gd₂O₃ samples

与 Gd₂O₃ (PDF#12-0797) 标准卡片比较, 存在对应的 (211)、(222)、(400)、(440) 和 (622) 衍射峰。衍射峰匹配度高, 峰形尖锐, 表明材料整体结晶度良好, 18°附近的漫化峰对应非晶态的 SEBS 基体, 44°附近的衍射峰对应测试中使用的不锈钢样品底托。XRD 图谱反映的衍射峰基本上是由 SEBS 和 Gd₂O₃ 的叠加产生, 且 Gd₂O₃ 掺杂比例的提高没有改变原有的衍射峰, 表明 Gd₂O₃ 的掺杂对 SEBS 的晶体结构没有影响, 与 FTIR 图谱的结论相符。

4 综合屏蔽性能分析

通过计算材料的屏蔽性能参数, 验证复合材料中 Gd 的面密度与材料的屏蔽性能间的关系。材料中 Gd 的面密度通过公式 (5) 进行计算:

$$\omega = m/S \tag{5}$$

式中, ω 为 Gd 的面密度, 单位为 g/cm²; m 为样品中 Gd 的质量, 单位为 g; S 为屏蔽材料的面积, 单位为 cm²。

材料中 Gd 的面密度是通过增加 Gd₂O₃ 的掺杂比例进行调节的。当材料中 Gd 面密度一定的条件下, γ 射线和中子透射率基本为定值, 因此制备材料时可根据 Gd 的

面密度和 Gd₂O₃ 的掺杂比, 灵活地调整材料厚度。图 11 中给出了厚度为 0.2 和 0.4 cm 材料中, Gd 面密度和 Gd₂O₃ 掺杂比例的关系。随着 Gd₂O₃ 的掺杂比例的提高, Gd 面密度随之增大, 在 Gd 面密度一定的情况下, 0.2 cm 的材料对应更大的掺杂比例, 当 Gd 面密度为 0.2913 g/cm² 时, 0.2 和 0.4 cm 对应的掺杂比例分别为 67.32% 和 47.86%。

4.1 γ 射线屏蔽性能

γ 射线实验屏蔽测试结果通过指数衰减进行拟合, 如公式 (6) 所示:

$$y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1} \tag{6}$$

式中, y 为透射率; x 为 Gd 的面密度, 单位为 g/cm²; A_1 , t_1 和 y_0 为拟合参数。在 39、59 和 122 keV 下的 3 组实验透射率随 Gd 面密度的关系由式 (6) 拟合, 结果如式 (7) ~ (9) 所示。

$$y = 0.94812e^{-x/0.12723} + 0.01687 \tag{7}$$

$$R^2 = 0.99973$$

$$y = 0.94749e^{-x/0.08455} - 0.00667 \tag{8}$$

$$R^2 = 0.99967$$

$$y = 0.78696e^{-x/0.34275} + 0.18156 \tag{9}$$

$$R^2 = 0.99930$$

根据式 (1) 计算材料在不同 Gd 面密度下, 模拟和实验的 γ 射线透射率, 结果如表 2 所示。图 12 为 39、59 和 122 keV 下的实验拟合和模拟的 γ 射线透射率, 实验与拟合结果相符, 表明 γ 射线吸收符合指数衰减规律; 随着 Gd 面密度的提高, γ 射线透射率降低, 模拟与实验结果趋势相吻合。图 12 中当面密度为 0.2913 g/cm², 能量为 59 keV 时, 透射率为 2.73%; 39、59 keV 能量下的透射率低于 122 keV, 这是由于 Gd 对低能 γ 射线的屏蔽能力更优。

图 13 为利用 XCOM 程序计算的 Gd₂O₃ 在光子能量 1~250 keV 内的质量衰减系数。在 50.24 keV 处出现了一个强吸收峰 (K 层吸收边), 而在其左侧存在一个弱吸收区 (黑色框线), 39 keV 位于该弱吸收区内, 因此 39 keV

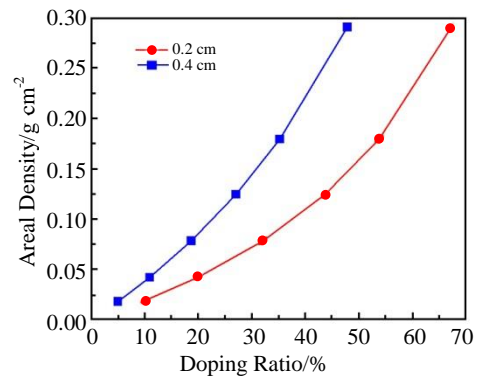


图 11 Gd 面密度和 Gd₂O₃ 掺杂比例关系

Fig.11 Relationships between Gd areal density and Gd₂O₃ doping ratio

表 2 γ 射线实验和模拟透射率结果

Table 2 Simulation and experimental results of γ ray transmittances

	Energy/keV	Areal density/g cm ⁻²					
		0.0184	0.0426	0.0787	0.1251	0.1800	0.2913
Simulation	39	81.64%	69.79%	56.45%	43.31%	31.65%	17.04%
	59	83.20%	68.88%	51.99%	36.36%	23.77%	9.81%
	122	93.76%	89.58%	84.32%	78.68%	72.43%	61.16%
Experiment	39	83.73%	69.46%	52.79%	37.62%	24.15%	11.48%
	59	75.43%	56.62%	37.16%	20.80%	9.99%	2.73%
	122	93.03%	87.50%	80.32%	72.75%	65.16%	51.64%

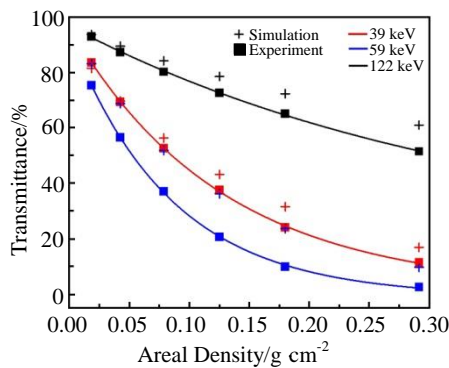


图 12 Gd₂O₃/SEBS 材料 γ 射线透射率

Fig.12 γ ray transmittances of Gd₂O₃/SEBS materials

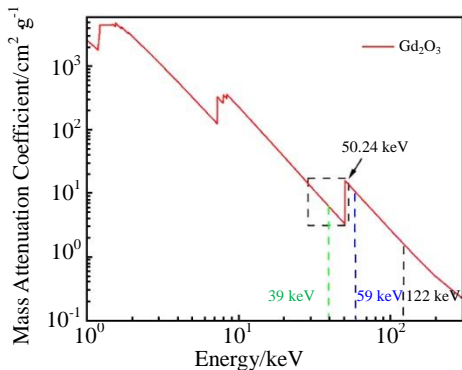


图 13 Gd₂O₃ 质量衰减系数

Fig.13 Mass attenuation coefficients of Gd₂O₃

能量下的 γ 射线透射率高于 59 keV；122 keV 能量下的质量衰减系数相较于 39 和 59 keV 更小，因此屏蔽性能不如低能的 39 和 59 keV。

根据式 (10) 计算模拟和实验结果的绝对误差。

$$\Delta = |\eta - \eta_0| \times 100\% \quad (10)$$

式 (10) 中， η 为模拟透射率， η_0 为实验透射率。不同 Gd 面密度下各能量的计算结果如表 3 所示。误差的产生可能是由于模拟条件无法与真实的实验环境完全一致；同时 Gd₂O₃ 在吸收 γ 射线会产生韧致辐射，需考虑累积因子对结果的影响^[24-25]。通过 MCNP 模拟对预测实验结

果趋势具有指导意义，在实际验证前可根据辐射防护的需求进行模拟预测，再根据模拟结果调整实验方案，能够达到节约时间和控制成本的目的。

根据式 (2) ~ (4) 计算厚度 0.2 cm、不同 Gd 面密度下在 3 种能量 (39、59 和 122 keV) 下的材料线性衰减系数、质量衰减系数及半值层，结果如表 4 所示。在 γ 射线屏蔽性能验证中，当 Gd 面密度为 0.0184~0.2913 g/cm² 时，Gd₂O₃ 的掺杂比例为 9.57%~67.32%；0.2 cm 的材料在 39、59 和 122 keV 下 γ 射线透射率为 83.73~11.48%，75.43%~2.73% 和 93.09%~51.64%；线性衰减系数为 0.8877~10.8241 cm⁻¹，1.4101~17.9884 cm⁻¹，0.3611~3.3044 cm⁻¹；质量衰减系数为 0.9237~5.0030 cm²/g，1.4673~8.3145 cm²/g，0.3757~1.5274 cm²/g；半值层为 0.7808~0.0640 cm，0.4916~0.0385 cm，1.9196~0.2098 cm。

课题组前期制备了钨铋和氧化钨铋掺杂的弹性体橡胶^[26]，以钨铋和氧化钨铋面密度为 0.1781 g/cm² 时为例，59 keV 下 γ 射线透射率为 46.78% 和 53.00%，122 keV 下 γ 射线透射率为 58.35% 和 63.91%。而 Gd₂O₃/SEBS 中 Gd 在相近的面密度值下，对 59 和 122 keV 的 γ 射线透射率为 9.99% 和 65.16%。可见 Gd₂O₃/SEBS 对 59 keV 的 γ 射线吸收效应较强，这是由于 Gd₂O₃ 的 K 吸收边在 50.24 keV 附近 (图 13)；对 122 keV 的 γ 射线透射率则略高于钨铋或氧化钨铋掺杂的弹性体橡胶。

4.2 热中子屏蔽性能

由于中子源 ²⁵²Cf 含有不同能量的中子^[26]，在中子

表 3 γ 射线模拟与实验透射率误差

Table 3 Errors between simulation and experimental transmittances of γ rays (%)

Areal density/g cm ⁻²	Energy/keV		
	39	59	122
0.0184	2.09	7.77	0.73
0.0426	0.32	12.25	2.08
0.0787	3.65	14.84	3.99
0.1251	5.69	15.56	5.93
0.1800	7.51	13.78	7.26
0.2913	5.57	7.07	9.52

表 4 0.2 cm 厚度下不同 Gd 面密度对不同能量 γ 射线屏蔽性能参数

Table 4 Shielding parameters of different Gd areal densities for different energies of γ rays at 0.2 cm thickness

Areal density/g cm ⁻²	Doping ratio/%	Transmittance/%	Energy/keV	μ/cm^{-1}	$\mu_{mv}/cm^2 g^{-1}$	HVL/cm
0.0184	9.57	83.73	39	0.8877	0.9237	0.7808
		75.43	59	1.4101	1.4673	0.4916
		93.03	122	0.3611	0.3757	1.9196
0.0426	19.93	69.46	39	1.8220	1.7068	0.3804
		56.62	59	2.8436	2.6638	0.2438
		87.50	122	0.6677	0.6254	1.0381
0.0787	32.07	52.79	39	3.1938	2.6036	0.2170
		37.16	59	4.9500	4.0352	0.1400
		80.32	122	1.0952	0.8929	0.6329
0.1251	43.70	37.62	39	4.8875	3.4152	0.1418
		20.80	59	7.8512	5.4862	0.0883
		72.75	122	1.5910	1.1117	0.4357
0.1800	53.78	24.15	39	7.1040	4.2471	0.0976
		9.99	59	11.5166	6.8851	0.0602
		65.16	122	2.1413	1.2801	0.3237
0.2913	67.32	11.48	39	10.8241	5.0030	0.0640
		2.73	59	17.9884	8.3145	0.0385
		51.64	122	3.3044	1.5274	0.2098

屏蔽性能模拟中, 采用 2 组 5 种不同的能量组合来模拟中子源的能谱。经计算, Gd₂O₃/SEBS 材料在 0~2.5 eV 能量范围内, 热中子透射率随能量增大而增大; 当能量大于 2.5 eV 时, 热中子透射率变化趋于平缓。因此模拟中采用 0.025、0.05、0.1、0.25 和 2.5 eV 5 种能量混合的中子源, 能量分数如表 5 所示。通过两次模拟, 使模拟透射率逐渐趋近实验值, 最终获得中子源能量分数的参考范围。

中子屏蔽性能实验结果也可根据式 (6) 进行拟合, 结果如式 (11) 所示:

$$y = 0.23137e^{-x/0.02819} + 0.33701 \quad (11)$$

$$R^2 = 0.99499$$

表 6 为不同 Gd 面密度下材料对热中子的实验和模拟透射率数据。图 14 为 Gd 面密度与实验和模拟的热中子透射率关系曲线, 二者趋势相近。拟合与实验结果吻合较好, 表明热中子吸收同样符合指数衰减规律。

图 14 中随着 Gd 面密度提高, 热中子透射率逐渐降低。当 Gd 的面密度为 0.0189 g/cm² 时, 材料的热中子透射率为 45.74%; 而当 Gd 的面密度提高到 0.0709 g/cm²

表 5 模拟中子源能量分布

Table 5 Energy distribution of simulated neutron source (%)

Energy/eV	Simulation 1	Simulation 2
0.025	20	35
0.050	18	15
0.100	15	10
0.250	22	5
2.500	25	35

表 6 热中子实验和模拟透射率结果

Table 6 Experimental and simulated transmittances of thermal neutron (%)

Areal density/g cm ⁻²	Simulation transmittance 1	Simulation transmittance 2	Experiment transmittance
0.0189	48.13	43.40	45.74
0.0304	43.33	40.27	41.57
0.0424	39.30	38.28	38.93
0.0486	38.03	37.76	38.08
0.0534	36.04	37.11	36.97
0.0595	35.11	36.81	36.20
0.0709	33.59	36.41	35.78

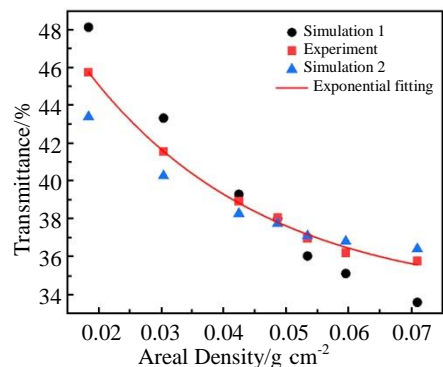


图 14 Gd₂O₃/SEBS 材料热中子透射率

Fig.14 Thermal neutron transmittances of Gd₂O₃/SEBS materials

时, 透射率降为 35.78%。随着 Gd 面密度提高, 热中子透射率的降低趋势趋于平缓, 这是由于出现了中子吸收饱和现象。中子源中不仅含有热中子 (能量 0.025 eV)、

表 7 0.2 cm 厚度下材料不同 Gd 面密度的热中子屏蔽性能参数

Table 7 Thermal neutron shielding performance parameters of samples with 0.2 cm in thickness under different Gd areal densities

Areal density/g cm ⁻²	Doping ratio/%	Transmittance/%	μ/cm^{-1}	$\mu_{\text{m}}/\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$	HVL/cm
0.0189	9.56	45.74	3.9109	4.0697	0.1772
0.0304	14.97	41.57	4.3893	4.3297	0.1579
0.0424	19.88	38.93	4.7174	4.4216	0.1469
0.0486	22.21	38.08	4.8281	4.4125	0.1436
0.0534	23.93	36.97	4.9756	4.4616	0.1393
0.0595	26.05	36.20	5.0804	4.4481	0.1364
0.0709	29.74	35.78	5.1396	4.3097	0.1349

高热中子（能量约 0.2 eV）和慢中子（0.025~100 eV）；还存在部分能量较高的中能中子（100~100 keV）与快中子（能量 > 100 keV）。中高能中子的屏蔽需要通过碳、氢等元素的慢化，才能被 Gd 吸收。Gd 对中、高能中子的吸收截面远低于热中子，因此热中子透射率随 Gd 面密度提高而趋近平缓。

根据式（2）~（4）计算厚度 0.2 cm，不同 Gd 面密度材料的线性衰减系数、质量衰减系数及半值层，结果如表 7 所示。课题组前期制备了 B₄C/SEBS 材料^[11]，当 ¹⁰B 面密度为 2.1873~17.6314 mg/cm² 时，约 0.2 cm 厚的材料对中子（平均能量约 0.25 eV）透射率为 71.31%~32.43%。已报道的其它材料如钐/硼/聚乙烯^[2]，1.5 cm 厚的中子（平均能量 1.17 MeV）屏蔽率为 1.66%；0.5 cm 厚的钨/钐/天然橡胶材料^[27]对中子（能量小于 0.5 keV）屏蔽率为 88.2%。对于本研究中 Gd₂O₃/SEBS 材料，当 Gd 面密度为 0.0189~0.0709 g/cm² 时，材料中子透射率为 45.78%~35.78%，且同时具备屏蔽低能 γ 射线的的能力。在热中子屏蔽性能验证中，当 Gd 面密度为 0.0189~0.0709 g/cm² 时，Gd₂O₃ 掺杂比例为 9.56%~29.74%；0.2 cm 的材料中子透射率为 45.78%~35.78%；线性衰减系数为 3.9109~5.1396 cm⁻¹；质量衰减系数为 4.0697~4.4616 cm²/g；半值层为 0.1772~0.1349 cm。

5 结 论

1) 屏蔽功能粒子 Gd₂O₃ 和基体 SEBS 实现了相容共混，屏蔽功能粒子在基体中均匀分布，有效地解决了传统柔性核辐射屏蔽材料功能粒子在基体中的团聚问题。 γ 射线、中子透射率模拟和实验结果趋势相吻合，表明运用 MCNP 模拟对实验具有指导意义，可根据辐射防护的要求简化设计过程，得到最佳设计方案。

2) 在 γ 射线屏蔽性能验证中，当 Gd 面密度为 0.0184~0.2913 g/cm² 时，Gd₂O₃ 的掺杂比例为 9.57%~67.32%；0.2 cm 的材料对 39、59 和 122 keV γ 射线透射率为 83.73~11.48%，75.43%~2.73% 和 93.09%~51.64%；线性衰减系数为 0.8877~10.8241 cm⁻¹，1.4101~17.9884 cm⁻¹，

0.3611~3.3044 cm⁻¹；质量衰减系数为 0.9237~5.0030 cm²/g，1.4673~8.3145 cm²/g，0.3757~1.5274 cm²/g；半值层为 0.7808~0.0640 cm，0.4916~0.0385 cm，1.9196~0.2098 cm。

3) 在热中子屏蔽性能验证中，当 Gd 面密度为 0.0189~0.0709 g/cm² 时，Gd₂O₃ 掺杂比例为 9.56%~29.74%；0.2 cm 的材料中子透射率为 45.78%~35.78%；线性衰减系数为 3.9109~5.1396 cm⁻¹；质量衰减系数为 4.0697~4.4616 cm²/g；半值层为 0.1772~0.1349 cm。

致 谢：感谢为本研究提供技术支持与指导的中国原子能科学研究院、西安交通大学核工程计算物理实验室（Nuclear Engineering Computational Physics Laboratory, NECP）和中国工程物理研究院的专家。

参考文献 References

- [1] Gu Chunyan(谷春燕), Sun Kuan(孙 宽), Zhang Yufang(张玉芳) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(9): 2633
- [2] Zhao Sheng(赵 盛), Huo Zhipeng(霍志鹏), Zhong Guoqiang(钟国强) et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*(高等学校化学学报)[J], 2022, 43(6): 39
- [3] G Özde İrim Ş, Alchekhw Wis A, Aker Keskin M et al. *Radiation Physics and Chemistry*[J], 2018, 144: 435
- [4] Xu Tianhan(徐天寒), Zhang Ye(张 叶), Dai Yaodong(戴耀东) et al. *Materials Reports*(材料导报)[J], 2021, 35(22): 22121
- [5] Zhao Sheng(赵 盛), Huo Zhipeng(霍志鹏), Zhong Guoqiang(钟国强) et al. *Function Materials*(功能材料)[J], 2021, 52(3): 3004
- [6] Han Jibin(韩吉彬), Chen Wenquan(陈文泉), Zhang Shijia(张世甲) et al. *China Elastomerics*(弹性体)[J], 2020, 30(3): 72
- [7] Li Wenyue(李汶玥), Zhou Yanfen(周彦粉), Wang Yuhao(王玉浩) et al. *Materials China*[J], 2022, 41(10): 849
- [8] Cui Xiaoming(崔小明). *Chemical Industry*(化学工业)[J], 2011, 29(1): 15
- [9] Zhou Haibo(周海波), Jia Jingxia(贾景霞), Tang Mingpei(汤明珮)

- et al. Liaoning Chemical Industry*(辽宁化工)[J], 2016, 45(10): 1329
- [10] Chai Hao(柴浩), Tang Xiaobin(汤晓斌), Chen Feida(陈飞达) *et al. Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2014, 48: 840
- [11] Wang Boyu, Qiu Tianyi, Yin Jinnan *et al. Nuclear Material and Energy*[J], 2022, 31: 101 193
- [12] Chen Liyao(陈利尧), Zhao Xiaoming(赵晓明). *Materials Reports*(材料导报)[J], 2021, 35(15): 15089
- [13] Deng Li(邓力). *High Power Laser and Particle Beams*(强激光与粒子束)[J], 2022, 34(2): 026001-1
- [14] Zhang Yuyang, Wang Wenxian, Chen Hongsheng *et al. Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2020, 49(3): 788
- [15] Huang Jinlong(黄金龙), Cao Liangzhi(曹良志), He Qingming(贺清明) *et al. Atomic Energy Science and Technology*(原子能科学技术)[J], 2022, 56(1): 54
- [16] He Qingming, Zheng Qi, Li Jie *et al. Annals of Nuclear Energy*[J], 2021, 151: 107978
- [17] Han Yi(韩毅), Shen Huaya(沈华亚), Chen Faguo(陈法国). *Nuclear Electronics & Detection Technology*(核电子学与探测技术)[J], 2014, 34(12): 1482
- [18] Belgin E E. *Radiation Physics and Chemistry*[J], 2022, 193: 109966
- [19] Gerward L, Guilbert N, Jensen K B *et al. Radiation Physics and Chemistry*[J], 2004, 71: 653
- [20] Ge Rong(戈榕), Zhang Yan(张衍), Liu Yujian(刘育建) *et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society*(硅酸盐通报)[J], 2016, 35(8): 2347
- [21] Lin Yanrui(林廷睿), Peng Jing(彭静), Zhai Maolin(翟茂林). *University Chemistry*(大学化学)[J], 2019, 34(9): 14
- [22] Xu Xu(许旭), Liu Jiaqiang(刘佳强), Lu Jingbin(陆景彬) *et al. Journal of Isotopes*(同位素)[J], 2018, 31(1): 2
- [23] Su Xiaobin(苏晓斌), Hou Long(侯龙), Liu Shilong(刘世龙) *et al. Nuclear Physics Review*(原子核物理评论)[J], 2021, 38(3): 287
- [24] Yang Tibo(杨体波), Wang Min(王敏), Fan Xinyang(范新洋) *et al. Nuclear Techniques*(核技术)[J], 2021, 44(3): 30503
- [25] Liu Minqiang(刘珉强), Yang Shouwen(杨守文), Ma Yugang(马玉刚). *Nuclear Electronics & Detection Technology*(核电子学与探测技术)[J], 2017, 37(5): 478
- [26] Wang Boyu, Qiu Tianyi, Yuan Lin *et al. Radiation Physics and Chemistry*[J], 2023, 208: 110906
- [27] He Ying(何颖), Liu Feng(刘峰), Jiang Danfeng(蒋丹枫) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2022, 36(13): 2

Environment-Friendly Flexible Radiation Shielding Materials Incorporated with Gd

Wang Boyu^{1,2,3}, Guo Xiaolin^{1,2,3}, Yuan Lin^{1,2,3}, Li Tianlai⁴, Qiu Tianyi^{1,2,3}, Fang Qinglong^{1,2,3},
Wang Xiaojuan^{1,2,3}, Wang Qi^{2,5}, Liu Yang^{1,2,3}

(1. Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, China)

(2. Engineering Research Center of Flexible Radiation Protection Technology, Universities of Shaanxi Province, Xi'an 710048, China)

(3. Xi'an Key Laboratory of Nuclear Protection Textile Equipment Technology, Xi'an 710048, China)

(4. Shaanxi Provincial Centre for Disease Control and Prevention, Xi'an 710054, China)

(5. China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

Abstract: For nuclear radiation n- γ mixed field, a kind of environment-friendly ray flexible synthetic shielding material was developed using Gd as the core shielding element and SEBS as the matrix. It has the characteristics of environmental protection, production energy saving, comprehensive protection, flexible plastic, recyclable, etc. SEM result shows that Gd₂O₃ powder distributes uniformly in granular form and has excellent dispersion in the matrix. X ray diffraction (XRD) and Fourier-transformed infrared (FT-IR) results show that Gd₂O₃ and SEBS are essentially physico-mechanical mixtures, and do not involve changes in chemical bond. The shielding results of γ ray and thermal neutrons show that with the increase of Gd areal density, the transmittances in γ ray and thermal neutrons follow the exponential attenuation law. When the Gd areal density is 0.0184-0.2913 g/cm², the γ ray transmittances of material at 39, 59 and 122 keV are 83.73%-11.48%, 75.43%-2.73% and 93.03%-51.64%, respectively. When Gd areal density is 0.0189-0.0709 g/cm², the neutron transmittance of material is 45.74%-35.78%. This flexible ray shielding material effectively makes up the disadvantages of traditional shielding materials. It has potential application values in the biological shielding in ships, nuclear medical diagnosis and treatment, radiographic testing and other fields.

Key words: gadolinium; neutron; γ ray; flexible material; radiation protection

Corresponding author: Liu Yang, Ph. D., School of Science, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048, P. R. China, E-mail: liuyang_benjamin@126.com