

射线技术与我国先进材料的研究与发展

许云书

(中国工程物理研究院核物理与化学研究所,四川绵阳 621900)

[摘要] 对人类生活各方面都有惊人影响的核技术,其诸多应用的基础是射线技术(射线产生技术、射线探测技术以及射线应用技术等)。以射线产生技术和探测技术为基础的材料射线分析技术,是射线技术在材料科学领域的典型应用。分析的目的是为了改进、优化和发展,利用射线技术改进现有材料、研究开发新型材料,则是射线技术在材料科学领域的重要应用。对射线作用于材料的辐射效应的研究,一方面有助于了解材料、改进材料以及发展新材料;同时也有助于设计用何种射线束去破坏材料,从而研究、发展新型的射线束武器。先进材料是研制先进武器与强化国防实力的物质基础。开展射线技术的应用,需要以先进材料的研制带动学科领域的发展;一方面结合我们主体工作涉及的相关材料做工作,另一方面则结合国家战略发展需要和我们的核技术优势在高技术材料方面做工作。

[关键词] 核辐射;应用;材料科学;综述

[中图分类号] TL99;O664.2;TQ050 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2009)02-0022-11

1 前言

继 1896 年发现天然放射性和 1939 年发现核裂变现象^[1],及发明、建造了加速器和反应堆之后,以辐射与物质相互作用为出发点,以核物理、核化学、核辐射探测等研究成果为基础,以加速器、反应堆、核武器装置、核辐射探测器和核电子学为支撑,逐渐形成了一门高新技术——核技术。20 世纪 70 年代,核技术已在西方发达国家诸多领域形成了新兴的产业。20 世纪 80 年代以来,随着计算机、快电子学以及其他新材料、新技术的广泛应用,核技术进入了新的发展时期。

当代核技术主要涵盖 3 方面的内容:产生核爆炸所需的技术,即核武器技术;利用核反应堆驱动汽轮机发电的技术,即核动力技术;与核相关的其他应用技术,即应用核技术。谈到应用核技术,人们通常会联想到辐射加工、热缩管等,这只是非常微小的一个应用点。应用核技术内涵丰富,对人类日常生活的各个方面都已有惊人的影响。据统计,20 世纪

90 年代美国与核技术有关的非动力和平应用每年至少涉及 3 500 亿美元的收入和 370 万个工作职位^[2]。

核技术诸多应用的基础是射线技术(射线产生技术、射线探测技术以及射线应用技术等),同位素生产技术是中子射线的应用;射线探测技术也是核试验等核武器技术的重要组成部分;辐射加工产业则主要是电子束和 γ 射线的应用。射线技术的应用目前已经有了非常广泛的覆盖面(如图 1 所示)。笔者拟结合材料分析、材料改性、新材料研制以及材料的辐射效应研究等,浅析射线技术在材料科学领域的应用,并展望相关领域的未来发展。

2 射线技术与材料分析

分析现有材料和研究开发新材料是材料科学的两大主要任务。射线技术在材料分析中的应用,是以射线产生技术和探测技术以及相关的核物理与化学手段为基础的,主要利用探测物与被探测物之间的相互作用来获取被探测物的成分、结构、物理与化

[收稿日期] 2008-04-03

[基金项目] 中国工程物理研究院科学技术基金重大项目(2004Z0502)

[作者简介] 许云书(1964-),男,重庆市人,中国工程物理研究院核物理与化学研究所研究员,博士生导师,主要从事核技术应用与先进功能材料研究;E-mail: xuyunshu@yahoo.cn



图1 射线技术研究与应用的部分领域
Fig.1 Representative research and applications of radiation technologies

学性质等信息。目前用于材料分析的射线技术主要包括核成像技术、核结构分析技术、核元素分析技术以及同步辐射技术等。

2.1 射线成像技术

核成像技术是射线产生与探测技术、电子技术、计算机技术与现代图像重建技术相结合的产物。从原理上讲,X射线、 γ 射线、电子束、质子束等都能够用于射线成像研究,目前获得应用的主要有X射线断层摄影(X射线CT)和中子射线成像技术等。

X射线CT是利用细窄且强度恒定的X射线束,扫描人体被测部位的横断面^[3],利用探测器测量透过人体经吸收后衰减的X射线强度,将电信号送入计算机进行图像重建,获得截面上的吸收系数分布图,再以黑白灰度或颜色来显示这一数字分布,从而得到清晰的体层截面图像。这一发明不仅就核技术而论是一场革命,而且对核医学的发展也是一次飞跃。工业应用的CT包括X射线CT、康普顿散射CT等。此外,目前正在发展的穆斯堡尔CT也能用于材料的表面研究。美国、英国、德国和日本等发达国家工业CT的研究与应用都取得了令人瞩目的成就,已应用于火箭整体测试、武器和弹药的无损质量检测、各种管道和部件的定期检查等方面。

德国的O. Z. Petter和H. Kallman早在1946年就利用小型的加速器中子源研究了中子照相技术^[4]。1955年英国的J. Thewlis利用反应堆成功地

进行了中子照相实验^[5]。20世纪60年代中期,由于放射性物质照相检验的需要,中子照相得以迅速发展。当中子入射到待照样品后,与原子核发生相互作用(散射或核反应等)后的透射中子其强度和空间分布将发生变化;各种材料具有不同的衰减特性,作用的强弱与发生作用的局部区域中样品所包含材料的性质(元素、密度、空穴等)密切相关。将透射中子注量率的空间分布显示出来,即可获得待照样品内部特性的空间分布、密度变化以及各种缺陷的综合信息。

我国的中子照相起步于20世纪60年代初,中国原子能科学院在研究性重水反应堆上基于分析测定中子通过有关材料的强度变化,完成了我国第一颗原子弹引爆中子源的最终质量检测^[6]。20世纪80年代初,清华大学核能研究院等单位曾在反应堆上开展过热中子照相的研究工作,是我国首批建成的能投入正式运行的堆热中子照相系统^[7]。东北师范大学自1985年起开始进行小型中子照相装置的实验和研究^[8]。

2.2 物质结构核分析技术

基于核技术发展起来的结构分析技术包括穆斯堡尔谱学技术、正电子湮没技术、扰动角关联技术、核磁共振技术、中子散射技术等等。

早在20世纪30年代,就发现中子可以被散射,但直到20世纪中期,在核反应堆提供了稳定的强中子源后,研究中子散射才得以成为可能。50多年来,中子衍射的实验技术与结构分析理论不断发展、不断完善。特别是20世纪70年代以来,高通量反应堆的建造、位置灵敏探测技术的发明与应用、电子计算机技术的成就和电子、质子直线加速器作为脉冲中子源加以应用,使中子衍射更加现代化,成为成熟的结构分析工具之一。加拿大McMaser大学的B. N. Brockhouse教授和美国麻省理工学院(MIT)的C. G. Shull教授对中子散射技术的发展作出了巨大贡献,并因此而获得1994年度的诺贝尔物理学奖。

于2005年底初步成型的中国60MW先进研究堆(CARR)上的中子散射工程^[9]具有高通量、冷中子源、切向水平孔道等有利条件,配置了多台新谱仪,并更新了原有的5台谱仪,基本上覆盖了中子散射的主要研究领域,是我国目前唯一的中子散射实验平台,也是21世纪我国核科学技术可持续发展的重点研究设施之一。

2.3 元素组成射线分析技术

射线技术应用于元素分析的方法主要有:中子

活化分析(痕量元素分析的有效方法)、X 射线荧光分析技术(“不破坏”分析方法)、质子激发 X 射线分析(多元素分析方法)、卢瑟福背散射技术(深度分布分析方法)、带电粒子核反应瞬发分析技术以及带电粒子沟道效应技术等等。

中子活化分析的技术^[4],早在 1936 年首次由 G. Hevesy 与 H. Levi 两人用于分析铀材料中的镅元素。这是一种借助于核反应手段提供关于待研究物质的元素组成的定性和定量信息的核元素分析方法,根据诱发核反应的射线种类,可以分为 3 种类型:中子活化分析(NAA);带电粒子活化分析(CPAA);光子活化分析(PAA)。目前,活化分析大多数仍然是以中子活化分析为基础。

2.4 同步辐射技术在材料科学中的应用

在电子同步加速器中,当接近光速的电子沿弯曲的轨道运行时,会沿切线方向放出强烈的电磁辐射,被称为同步辐射。同步辐射在材料科学中的主要应用是结构分析和软 X 射线光刻术。同步辐射光源具有亮度高、频谱宽且可调、优异的偏振性等优点,是世界上近 20 年来急剧发展起来的新光源。20 世纪 80 年代,美国、日本相继建立国家同步辐射装置,用于光刻技术的研究,利用高曝光强度的光刻束开展亚微米器件的工艺研究,如 X 射线掩膜研制、X 光刻胶对 X 射线吸收过程的研究和多次 X 射线套刻技术等。X 射线衍射分析材料这种古老的分析手段也由于同步辐射光源的出现而得到更大的发展。我国已在北京市、合肥市建有同步装置,上海市也正在建造面向材料科学和生命科学领域的第三代同步装置。

3 射线技术与材料改性

对现有材料进行分析研究的目的是改进或优化材料、研究开发新材料,将射线技术用于材料分析是核技术应用的一个方面,而另一个重要的应用则是改进现有材料、获得新型材料。新型材料的开发一般有两种途径:其一为通过新技术、新方法合成;其二为在现有材料的基础上进行改性。材料科学发展至今已趋于系统化、完整化,就高分子材料而论,目前高分子化工体系已基本成型,聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等主体聚合物的生产工艺基本固定,因此改性法获得新材料越来越显示出其重要性。

材料的射线改性是一种深入到材料的分子或原子层次对其性能进行改变的一种新技术。这种新技

术利用选定能量和剂量的电子、 γ 光子、离子或中子等微观粒子的射线束去辐照特定材料,通过改变其分子、原子本身或分子、原子间的结合方式,使材料整体性能或表面性能发生变化,以更好地符合特定的应用目的。正如著名的美国物理学家,1965 年诺贝尔物理学奖的获得者之一 R. P. 费曼说过的那样:“如果有一天我们的技术发展到原子、分子水平,那么我们将得知各种物质的性能,并制造出我们所需要的任何一种物质。”可以说,“材料射线改性”的研究和开发预示了那一天到来的一线曙光。这种新技术是核科学技术和材料科学技术交叉发展的产物,利用这种技术可以产生常规手段不可能或者很难实现的种种神奇效果。例如,一批种子,经过特定射线束的辐照,竟有可能产生出比原种优秀得多的植株。我国的辐射加工产业,也正是利用电子束或 γ 射线对聚烯烃进行改性的典型应用。

3.1 聚合物的射线辐照交联改性

聚合物的射线辐照改性主要包括交联改性与接枝改性两个方面,都属于分子水平的结构改变或优化。交联改性是利用选定能量和剂量的电子束或 γ 光子束去辐照特定聚合物材料,通过在材料中高分子长链间生成化学键从而改变其结合方式,使材料的整体性能发生变化,以优化其力学性能等指标。例如,聚乙烯经辐照交联后具有“记忆效应”,可制成热缩材料;尼龙经辐照交联以后不但具有优良的耐腐蚀性能,而且力学强度显著提高,可用以取代金属合金材料,制造深井油泵中的传动齿轮。射线辐照交联的特点是聚合物能够在毫无任何化学添加剂的条件下于长链分子间形成交联键,在医用材料如生物相容性硅橡胶的硫化等方面,具有其他方法难以比拟的优点。

1988 年以来,笔者等人先后开展了多种高分子材料的电子束或 γ 射线交联改性研究^[10~15],包括乙烯-丙烯共聚物(EPM)、聚(丁二烯-共-苯乙烯)(SBR)、聚异戊二烯(IR)、聚(异丁烯-共-异戊二烯)(IIR)、卤化聚(异丁烯-共-异戊二烯)(XIIR)等弹性体以及聚乙烯、聚氯乙烯(PVC)等塑性高聚物材料的辐照交联等工作,获得了性能优于现有的硫磺硫化 SBR, IR 和 CR 的辐射硫化胶,并发现经典理论认为属于辐射降解类的 IIR 的氯化或溴化产物在特定条件下可发生辐射交联反应。IIR 以其优良的气密性在轮胎工业中已经获得应用,氯化或溴化并不影响其气密性,笔者的研究结果为以后 IIR 的

辐射硫化提供了一定的技术依据。

与传统交联技术相比,辐射交联具有许多优点,例如快速灵活、省能省操作空间等。然而,除轮胎预硫化外,这一技术在橡胶工业中并未得到应用与推广,因为交联所需的高剂量引起的辐射降解会导致产物性能劣化。近年来,人们对亚硝胺类致癌物的认识促进了辐射交联这一技术在橡胶辐射硫化领域的发展,因为辐射交联不使用任何促进剂,包括传统交联技术中所用的 TMTD(二硫化四甲基福美联)和 TBBS(N-t-丁基苯并噻唑-2-磺酰胺)等。辐射交联的天然橡胶、合成橡胶等高聚物产品被誉为“环境友好高分子”(environmentally friendly polymers)。

3.2 敏化辐射交联密度与剂量率

高聚物在射线作用下,交联反应与降解反应是同时发生的。PE 等高聚物以交联反应为主,而聚四氟乙烯(PTFE)、聚异丁烯(PIB)、IIR 等则以主链的降解反应为主。为避免大剂量辐照条件下因降解导致材料性能的劣化,必须通过适当的途径如使用辐射交联敏化剂等,以在低剂量下获得预期的交联密度,达到设计的改性程度。

多官能团单体(polyfunctional monomer, PFM)即是敏化高聚物辐射交联的良好添加剂。但配有这类添加剂的反应机理比较复杂,有基体材料自身的交联反应,还存在 PFM 的接枝聚合反应以及自聚合反应。对于特定的高聚物如何选择效果良好的敏化剂,是辐射交联应用中需要解决的关键问题之一。

1988—1990 年,笔者等人利用加速器产生的电子束作为辐射源,通过实验考察了多官能团不饱和单体(PFM)对辐射交联反应的敏化效应,首次发现高聚物/PFM 体系的辐射交联密度(q)与单体用量(C_0)和吸收剂量(D)的线性正比关系,即: $q = (A + q_0 C_0) D \approx q_0 C_0 D$,式中, A, q_0 为比例常数。基于这一实验结果,对著名的 Charlesby—Pinner 关系式提出了新的补充,以用于表征敏化辐射交联反应。同时,笔者于 1994 年发表了核物理与化学研究所第一篇辐射化学学科领域的研究论文^[10],该文也是中国工程物理研究院(以下简称中物院)在这一学科领域的首篇论文。一些观点虽然存在争议,但主要研究结果已经得到国内外有关同行专家的肯定。

“有机高聚物材料的辐射交联反应与核辐射的剂量率无关”,这一观点已经被写入各种经典论著^[16]或教科书中。例如, γ 射线交联的 PE 的凝胶含量(%)并不随剂量率而改变,而且与电子束辐照

交联的 PE 在相同剂量条件下具有相同的凝胶含量。文献^[17]还利用⁶⁰Co 和 EB 作辐射源,在较宽的剂量率范围(0.1~3 000 kGy/min)内测定了顺式-1,4-聚丁二烯的交联密度。结果表明,剂量率的高低并不影响交联密度的大小。然而,对于弹性体高聚物/PFM 体系的辐射交联,笔者发现其交联密度随剂量率增加而有下降的趋势。添加 PFM 以后,高聚物的交联反应机理有了变化;不含 PFM 的高聚物,主要依靠辐射所产生的自由基的两两结合而形成交联键;而敏化效应显著的弹性体/PFM 体系的交联反应,则主要由链式反应形成交联键。结合理论分析,笔者对前述实验结果^[10]进行了补充与完善,得到了敏化辐射交联的交联密度与单体用量和辐射剂量率(D)之间的关系式: $q = (a + b/\sqrt{I \times C_0})D$,式中, a, b 为比例常数。这一结果表明,剂量率增大时交联密度将降低,并与其平方根成反比。后经多年的理论模型完善与实验验证,该结果已于 2005 年初^[11]正式发表。

3.3 复合纤维增强型热缩材料的研制

20 世纪 60 年代,美国 Raychem 公司成功地研制了普通型通信电缆热缩接续套管。由于这种新的接续附件的独特接续工艺,又具有体积小、质量轻、操作简单、施工方便等特点,很快得到广泛使用。当代通信技术的发展对电缆的接续质量要求越来越高。为了提高电缆的可靠性、延长其使用寿命,在电缆内部通常都采用充气、充油等保护性措施。接续附件除应具备优良的耐老化、抗环境性能外,还必须耐油、有高的强度与韧性,以保证电缆的安全运行。

为此,笔者等人于 1992—1995 年开展了新型热记忆材料的研制^[18]等工作,将高度拉伸的辐射交联聚烯烃单丝与玻璃纤维编织成的网状材料通过特定工艺复合在两层黑色电缆护套料片材之间,并进行辐照等处理,建立了“复合纤维增强型辐射交联热缩片材”以及“第二代通信电缆接续附件”的前期工艺。在该复合材料的内侧再复合上特种聚酰胺热熔胶,做必要的后续加工后即制成增强型通信电缆用热缩接续附件。该产品具有优异力学性能、耐环境性能以及热收缩能力,已于 1995 年初投入生产,后成为中物院辐射加工的重点生产项目之一。

3.4 辐射接枝改性合成螯合吸附分离功能材料

吸附分离过程^[19]是自然界中最基本的过程之一。公元前 3000 年人类就注意到土壤和木炭的吸附现象,19 世纪 50 年代首次观察到土壤能与铵、钙

和镁离子等多种“碱”发生交换,并提出了“碱交换”(即后来的“离子交换”)的概念。1903年,俄国植物学家发现了“色谱”现象。从此,作为物质分离基础的吸附分离材料便引起了广泛兴趣。此后,人们发现许多天然矿物质,如沸石、木炭、纤维素等对复杂物质具有吸附分离作用。1905年首次合成了实用的无机离子交换剂——人工沸石,用于锅炉给水的软化。20世纪40年代,合成了有机离子交换树脂和随后的吸附树脂。具有吸附分离功能的材料现已形成一个多学科交叉的功能材料领域。

元素分离与提取技术不但是放射分析化学的重要内涵,而且是核退役技术、环保产业以及生物技术等领域的重要基础技术。笔者课题组从2004年开始,开展了辐射接枝合成偕胺肟型螯合吸附分离功能材料^[20,21]的研究。偕胺肟型螯合剂对铀等稀有金属元素离子具有良好的选择性吸附功能,该材料主要用于铀等稀有金属元素离子的分离与富集,在海水提铀以及核工业中铀的回收等方面具有良好的应用前景。

辐射接枝改性是用 γ 射线或电子束辐照基体聚合物,使其产生活性体、引发单体进行接枝聚合反应,将某些具有特定功能的基团或聚合物支链连接到基体材料的高分子主链上,实现分离功能的固定化。螯合剂、萃取剂等液体试剂的高分子功能化,不但有利于改善其稳定性,还能将分离提纯的溶液操作改进为柱分离或色谱分离。

笔者等人选用化学稳定性好、耐辐照的聚苯乙烯一二乙烯基苯作为基体材料。首先将丙烯腈接枝在基材上,然后通过一系列的功能化反应,将丙烯腈接枝改性的材料转化为具有偕胺肟型螯合基团的功能材料。作为聚苯乙烯系列的树脂颗粒有良好的辐射耐受性能,其苯环上有共轭 π 键结构,它的 π 电子是非定域的,被辐照时苯基吸收的能量虽足以使键断裂,但由于能量很快在整个分子重新分布,从而降低了能量集中于某一键而断裂的几率;另一方面,也导致该类材料经辐照后不易产生活性点,难以采用常规方法对其进行接枝改性。课题组系统地研究了聚苯乙烯一二乙烯基苯预辐照以及共辐照接枝丙烯腈的条件及方法,并探索了接枝产物的偕胺肟型功能化的相关方法与条件。

该工作为以后研制放化与元素分离用新材料、氢能源开发相关材料、环保与辐射防护相关材料、催化功能材料以及课题组^[22]已经着手准备研制的燃

料电池质子交换膜材料等奠定了技术基础,是中物院的开创性工作。

4 射线技术与新材料研制

纵观材料科学的发展史,每当一种新材料出现时,都标志着人类社会和材料科学有了新的进步。例如,铜(石器时代的结束、铜器时代的开始)、铁(铁器时代的开始)、钢铁合金(军事、运输等的变革)、铝合金(航空业的高速发展)等。“新材料是高技术产业的先导”,是现代高技术发展的基石,世界各国历来重视材料、特别是新材料的发展。

单一材料包括金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子材料等都有各自的优缺点,难以满足当代高技术对材料的综合性能要求。把不同种类和不同性能的材料通过一定途径和技术复合为一体,扬长避短、取长补短,可获得比单一材料性能更好或具有某种特殊性能的复合体材料。复合材料现已成为材料科学的前沿领域和重要发展方向,其性能及应用状况是一个国家材料科学发展水平的标志。材料科学界的专家普遍认为,当今人类已经从合成材料的时代进入复合材料时代(如图2所示)^[23]。

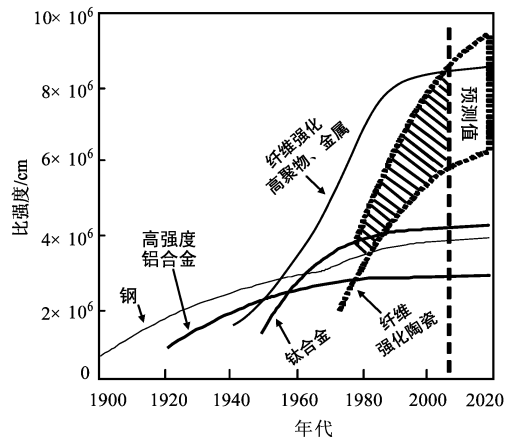


图2 材料的比强度随年代的发展

Fig.2 Chronological development of materials' specific strength

纤维强化的聚合物基、金属基以及陶瓷基复合材料等先进复合材料的力学性能是与增强纤维的物理性能成正比关系的,研究开发高性能纤维尤其是高性能的无机陶瓷纤维,已成为当前国际上金属基尤其是陶瓷基复合材料研究的重点之一。

4.1 先进 SiC 陶瓷纤维, Si₃N₄ 陶瓷纤维

碳(C)纤维作为增强体在树脂基复合材料领域已获应用,但在高温下易与金属发生化学反应,而且

与金属和陶瓷的相容性不理想。例如,C 纤维增强的金属铝(Al),在温度低于400 ℃时,碳化铝的含量基本处于较低水平;高于400 ℃时,随温度上升反应产物含量急剧升高。

SiC 纤维不但具有良好的力学性能,且在与金属、陶瓷等基体材料的相容性方面明显优于 C 纤维。以 SiC 纤维为增强体的 SiC 基复合材料(SiC_r/SiC)是航空航天和核能等领域首选的新一代高温结构材料,用于航空航天发动机的结构部件,能在超高温(从约 300~500 ℃提升至1 200~1 700 ℃)下工作且密度小、强度高,能显著提高发动机的推重比。由于 SiC 的中子俘获截面小,用作反应堆尤其是聚变堆的第一壁材料,不但能够耐受高温环境,而且还具有辐射稳定性好、安全可靠高等特点。由于 SiC 纤维还具有较好的微波吸收特性,20 世纪 90 年代初已有将其用于研制结构吸波材料(树脂基复合材料)的报道,在新型隐形武器的研制方面具有可观前景。笔者也曾于 2001 年发表了采用纳米金属改性的 SiC 纤维制成吸波材料的研究结果^[24]。

欧美国家及中科院金属研究所采用类似制造碳纤维的化学气相沉积法(CVD)制造 SiC 纤维,即在钨丝或碳丝芯材上沉积 SiC,再经涂层处理。所得 SiC 纤维的直径>100 μm,力学强度较高但高温性能较差。在 Ar 气中其拉伸强度可维持到900 ℃;在空气中其强度在600 ℃时即已显著下降。20 世纪 70 年代中期,日本东北大学的矢岛等报道了将聚碳硅烷制成先驱丝,然后经表面氧化作不熔化处理,再经高温热解、烧结成 SiC 纤维的方法。与 CVD 法不同之处在于无须采用钨丝或碳丝作芯材,不但简化了工艺,所得 SiC 纤维的直径也降低到 10 μm 左右,有利于提高复合材料的综合物理性能。然而,所引入的氧元素使所得 SiC 纤维的力学性能在温度高于 1 200 ℃时因析出 CO 而迅速劣化。

1993—1994 年,笔者在日本原子力研究开发机构从事访问研究期间,对于将射线技术用于 SiC 纤维的研制萌生了初步设想。1995 年,笔者首次将辐射技术引入我国 SiC 纤维的研制中,以降低氧元素含量从而提高纤维的性能为初步目标,并于 1998 年初在我国率先报道^[25]了初步研究成果;同时首创了通过引入低分子量聚丁二烯(LMWPB)^[26]以降低不熔化剂量的方法,后于 1999 年获得国家自然科学基金资助。同时,以中物院院外基金资助的方式与国防大学等合作,率先开展了含乙烯基聚碳硅烷(Vi-

PCS)和聚硅氮烷(Vi-PSZ)的合成研究。2000—2002 年,与日本高崎辐射化学所合作,在辐射法合成 SiC 工程陶瓷、SiC_r/SiC 陶瓷基复合材料(ITER 第一壁材料)等方面首次开展了工作。

合成 SiC 纤维的聚碳硅烷先驱体(PCS),其辐射不熔化剂量非常高(15~20 MGy),是常规辐射加工剂量(10~100 kGy)的数百倍。笔者采用引入敏化基团的方法,对先驱体的化学结构进行改性,已经能够有效降低其辐射不熔化剂量。此研究结果已经得到濑口教授(日方早期开展辐射法 SiC 纤维研究者)的充分肯定,并鼓励笔者继续开展工作。

辐射法 SiC 纤维是射线技术在高技术材料领域的典型应用,是将我们的射线应用研究与国家战略发展所需先进材料相结合的一个尝试,也是国际相关研究领域的前沿。与氧化法相比较,辐射法 SiC 纤维具有优异的高温耐受性能(见图 3)和综合力学性能,其应用前景更为深远,潜在的科学意义十分明显。

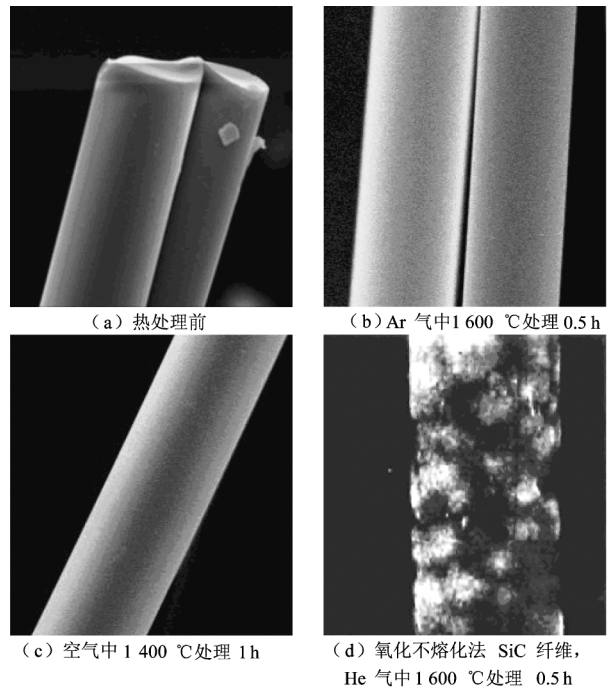


图 3 辐射法 SiC 纤维在不同气氛中热处理前后的 SEM 照片(放大倍率:5 000)^[27]

Fig. 3 SEM photos of SiC fibers before and after heat treatment in respective atmospheres (magnification ratio: 5 000)

4.2 纳米金属改性吸波 SiC 陶瓷纤维

1999 年开始,笔者与国防科技大学合作,将 SiC 纤维用于制造树脂基复合材料^[28],并对材料的微波

吸收特性做了初步研究。通过在材料中引进纳米金属如 Ni 等,发现能够进一步改善 SiC 纤维的吸波特性。采用所研制的特种 SiC 纤维制成的树脂基复合材料,对高频段雷达波的吸收率^[27]已达 20 dB 以上。本项工作仍在继续中,其应用前景是结构吸波材料。

4.3 辐射技术用于制备 SiC 工程陶瓷

SiC 陶瓷具有许多独有的特点,如优异的耐高温性能、硬度高、力学强度高、膨胀系数低、中子活化截面小等。这些优异的性能也给材料的合成与制备工艺带来巨大困难。笔者在这项工作中发展了一种改进的凝胶浇铸法。首先通过该法将聚碳硅烷(PCS)等有机先驱体和 SiC 微粉浇铸成为先驱坯体,然后在 He 气流中用加速器产生的电子束辐照至选定剂量,最后在选定条件下(Ar, 1 300 °C)裂解,烧结成为 SiC 陶瓷材料。这项成果是在研制 SiC_f/SiC 复合材料的过程中发展起来的。

该工作的主要进步点在于所发展的改进型凝胶浇铸法^[29],通过该法所制得的先驱坯体几乎不存在残留应力。坯体内部的残留应力使有机先驱体向无机陶瓷转化过程中体积收缩的不均匀性迅速提高,从而产生大量裂纹等严重结构缺陷。图 4 所示结果表明,所得 SiC 陶瓷材料具有完整的微观结构,在材料的表面或者内部皆未观察到裂纹等结构缺陷。原子力显微镜(AFM)分析结果表明,由 PCS 热解转化生成的 SiC 将坯体中的 SiC 微粉颗粒良好地结合在一起(其作用相当于传统烧结法中的烧结剂如 Al₂O₃,黏土等),从而改进了材料的力学强度等综合物理性能。

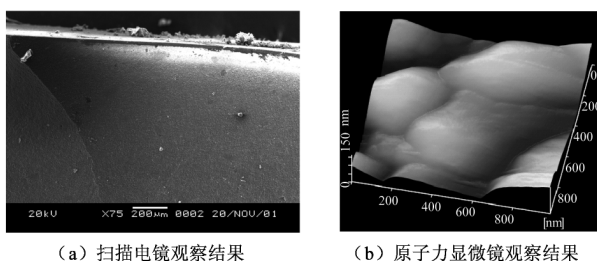


图 4 辐照先驱坯体热解烧结所得 SiC 陶瓷片的微观形貌

Fig.4 Microstructure of SiC ceramic sheet sintered from radiation cured precursor sample

该工作的另一特点是辐照后的先驱坯体的烧结温度只有 1 300 °C,而采用传统方法的烧结温度通常都在 1 600 °C 以上,而且必须使用烧结助剂,这些助剂通常含有中子活化截面较大的金属元素,所得陶瓷材料不能用于聚变堆的第一壁材料。由于辐射

法 SiC 纤维的最高使用温度为 1 500~1 600 °C(传统的氧化法 SiC 纤维只有 1 100~1 200 °C),在研制 SiC_f/SiC 复合材料时,必须采用较低的烧结温度。该工作不但为 SiC 工程陶瓷(包括微型 SiC 陶瓷机械部件)的合成开辟了一条新途径,而且也为辐射法 SiC_f/SiC 复合材料的研制奠定了基础。

4.4 低中子活化截面 SiC 纤维增强陶瓷基复合材料(CMC)的辐射法合成

日本、美国等发达国家都十分重视陶瓷基复合材料的研究,一方面是因为陶瓷基复合材料具有其他材料很难具备的优异力学性能和高温耐受性能,另一方面就是在核能、先进武器方面的重要应用。

用 SiC 纤维增强的 CMC 其重要应用即是聚变堆的第一壁材料。核聚变堆装置工作在强中子辐射、高能量密度和高离子剂量的苛刻环境下。聚变反应进行时等离子体中心温度可达上亿度,靠近等离子体的第一壁壁面温度也高达 800~1 800 °C,还将经受很强的中子轰击,估计最大热通量和中子通量均达 10 MW/m² 量级。这种环境一般材料是难以承受的,目前基于其他应用(如航天应用、核裂变应用)而发展的材料还不能完全满足聚变堆的要求,第一壁材料在很大程度上制约了当前已起步的聚变研究。根据理论分析,经过优化设计的石墨和碳化硅材料可以承受第一壁的严峻条件,尤其是陶瓷纤维增强的碳化硅基 CMC 复合材料,不但能够耐受高温和强辐射场的作用,而且具有其他材料难以具备的高强度和优良的抗腐蚀能力。

SiC_f/SiC 复合材料目前已经接受日本原子力研究开发机构的中子辐照测试实验,是拟建中的国际热核融合实验炉(ITER)第一壁首选材料。其研制

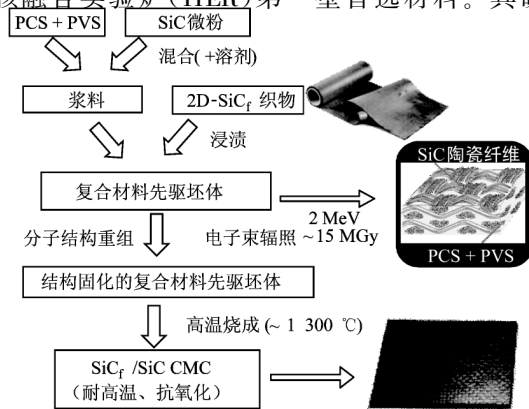


图 5 通过辐射技术制备 SiC_f/SiC CMC 的流程

Fig.5 Fabrication process of SiC_f/SiC CMC by using radiation technology

流程如图 5 所示。

研制 SiC_r/SiC 复合材料的关键在于 SiC 基体的制备。有机先驱体转化法制备 SiC 陶瓷材料,很难解决有机物向无机物转化过程中试样的体积收缩问题。SiC 纤维的直径只有约 10 μm,而且基本上只有径向体积收缩,除了导致陶瓷纤维的直径小于先驱体纤维外,在笔者的实验中没有观察到体积收缩所产生的微观结构缺陷。而复合材料中的 SiC 基体,一方面其体积远远大于纤维状试样,另一方面由于增强纤维的存在,其体积的收缩过程是各向异性的,不可避免地会有裂纹产生。如何消除或减少这种裂纹,是先驱体转化法制备陶瓷基复合材料这一课题亟待解决的关键问题。

笔者发现一种新型陶瓷先驱体——聚乙烯基硅烷(polyvinylsilane, PVS)^[30],能够有效地减弱辐射法 SiC_r/SiC 复合材料中陶瓷基体的裂纹现象。在聚碳硅烷(PCS)中添加一定量的 PVS,所得 SiC_r/SiC 复合材料的基体微观结构与力学性能都有明显改善。在所考察的实验条件下,发现 PVS 用量为 25 % 时所得 SiC_r/SiC 复合材料的三点弯折强度达最高值(如图 6 所示),其断面结构表明 SiC 基体呈现一种多孔结构。正是这种微观疏松的多孔结构的生成,避免了大型裂纹的产生,从而提高了 SiC_r/SiC 复合材料的整体力学性能。

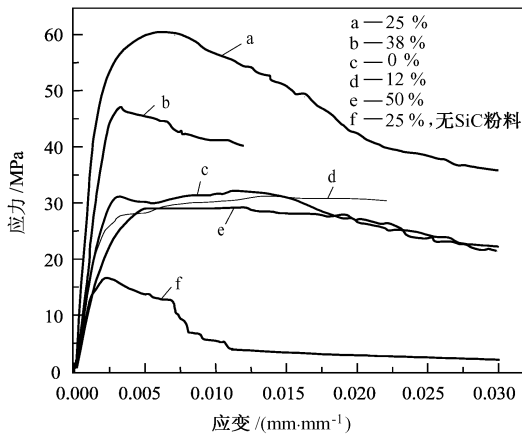


图 6 不同 PVS 用量所得 SiC_r/SiC CMC 的应力—应变曲线

Fig.6 Stress-strain curves of SiC_r/SiC CMC fabricated by using various amount of PVS

5 材料的辐射效应及抗辐射能力的优化研究

核科学技术领域不可避免地要涉及各种材料,包括核材料、非核结构材料和功能材料等,这些材料

在核辐射作用下都不可避免地会产生各种效应。利用这些效应,一方面可以对材料改性或研制新材料;但另一方面,在反应堆、核电站、人造卫星、核武器等特种核环境中,辐射效应将导致材料性能的加速劣化,而且材料降解所产生的特定气体还可能引起相关部件的功能失效等严重问题。

就核武器而论,核战斗部^[31]是一个复杂系统,由含能材料、核材料、特定功能材料以及控制部件等构成。其中的有机高分子材料尤其是直接与核材料接触的有机材料,在武器贮存、运输和待命过程中长期处于核材料的微弱辐射能作用下,它们的性能由于核辐射的加速老化效应都将逐渐劣化并产生各种气体产物,直接影响各部件功能的正常发挥。核禁试后核武器的库存可靠性已经得到美俄等核大国的极大重视。研究各种材料的环境稳定性、不同材料之间的相容性,解决材料与环境以及不同材料之间出现的各种问题,改善材料的综合性能是提高核武器库存可靠性的重要课题。

库存中的核武器主要存在以下化学问题^[32]:金属氟化物部件的老化、铀钚的衰变老化、铀钚的化学腐蚀老化、铀钚金属的氢脆、有机高分子材料部件的化学和辐射化学老化等。有机高分子材料比金属等无机材料更容易老化。高分子材料老化的结果不仅使材料部件发生质变,其分解产物通过扩散等方式还将浸蚀其他部件。早在 20 世纪 90 年代初期,美国就开始集中精力拟定核武器库存管理计划,其中的主要任务之一就是分析研究核武器材料,包括高能炸药、铀、钚、有机聚合物材料等的老化过程。利弗莫尔实验室在核武器的有机材料老化问题方面曾取得良好进展,建立了气体样品的固相微提取等方法,发展了 X 射线 CT 等技术。日本对聚合物材料的抗辐射性能研究也较多,主要以核能的民用为背景。而我国只对反应堆等用线缆材料的热氧老化、辐射老化做过一些初步探索。

近年来,笔者等人从宏观和微观相结合的角度对相关有机材料等进行了大量的实验研究^[33];探讨了辐射吸收剂量、剂量率和辐射类型等对上述材料各种理化性能的影响;通过电子自旋共振谱(ESR)分析,考察了这些材料在选定条件下的辐射加速老化规律,以及不同环境气氛组成(空气, O₂ 和惰性气体等)、温度、外力等条件对材料辐射老化效应的影响;结合扫描电镜观察,对由辐射效应引发的材料组成、结构的变异及其对材料力学性能的影响等有了

良好的认识;基于辐射所致分解产物的组成、产额以及 ESR 分析等结果,探讨了这些材料的辐射老化反应机理。

这些研究结果为预测现用材料的使用寿命,为新型耐辐射材料的研制,为特种核装置的贮存、延寿和改进等提供了重要的技术支撑。例如,实验发现含有邻苯二甲酸二丁酯的某型环氧树脂胶在射线作用下生成苯并呋喃、二氢苯并呋喃等产物。这类产物的分子具有共轭结构,有利于提高黏接剂的辐射稳定性,该发现为核材料黏接剂的配方研究提供了数据支撑。对于泡沫垫层类材料,实验发现含有苯基的硅橡胶类材料在辐照后其力学性能优于甲基乙炔基硅橡胶。再如,对特种核装置相关材料辐解气体的分析研究表明,不但有高聚物辐解常见的 H_2 , CH_4 等,而且还监测到 H_2O , NH_3 等对金属部件有腐蚀作用的气相产物。这些研究结果为相关材料的性能设计与改进提供了数据参考。

对材料辐射效应的研究,其意义并不是局限在各类核装置的库存方面,还具有如下作用:a. 材料辐射效应研究,有助于我们了解材料、改进材料以及发展新材料;b. 这些研究结果有助于我们了解用何种射线束去破坏敌人的材料,对于新型射线束武器的设计与发展具有数据支撑作用。

6 辐射化学促进核武器的发展

射线技术在化学领域的发展促进了放射化学和辐射化学学科的诞生与发展。放射分析化学是放射化学的主要内涵,可以形象地解释为带放射性的分析化学,其研究内容主要为放射性元素的分离与分析等。

辐射化学是一门研究核辐射作用于物质(包括生物体系)产生的化学效应的学科,其研究结果可为核武器的物理设计提供一些参考数据,涉及核武器辐射战斗力的优化设计、核辐射防护以及库存安全性研究等多个领域。

早期的原子弹其战斗力主要表现在冲击波破坏与射线作用两部分。射线作用于武器装备材料的效应、作用于有生力量生物体系的效应,即是辐射化学、辐射生物学研究的内容。

研究发现,中子射线可以轻易地穿透坦克装甲而发挥对有生力量的优势破坏效应,于是人们基于辐射化学、辐射生物学以及辐射物理等方面的研究结果设计并研制了中子弹。

研究中的伽玛弹,主要利用 γ 射线发挥其战斗力;辐射化学中对 γ 射线作用于物质的各种效应的研究结果,也可为伽玛弹的设计提供数据支撑。

各种粒子束武器,基本上都是通过粒子束或射线作用于物质的辐射效应等而发挥其战斗力的。

未来的某种射线束高技术武器(如中微子武器等),其设计基础同样是(核)辐射破坏与杀伤力,或者未来的某种射线的破坏与杀伤效应,同样也涉及到某种射线的辐射化学效应、辐射生物效应……

研究射线的辐射效应,一方面可以为武器设计提供数据支撑;另一方面,对于射线武器的防护以及辐射受伤人员的治疗等,同样具有重要意义。例如,笔者正在对 DNA 在核辐射作用下的生化反应机理进行研究,可以为抗辐射药物开发以及 DNA 修复治疗药物的研究等奠定技术基础^[34]。

7 结语

射线技术在我国材料科学领域的应用研究始于 20 世纪 60 年代,长春应用化学研究所和吉林辐射化学研究所合作研制了我国第一代管状热收缩形状记忆材料,并已用于我国第一颗人造卫星上。目前全国热收缩材料总产值近 5 亿元,其中通信电缆附件 3.5 亿元、电力电缆附件 1.5 亿元。但是,纵观国际上射线技术的应用与发展(如图 7 所示),热缩产品只是六七十年代的应用,目前我国的市场也已趋于饱和。

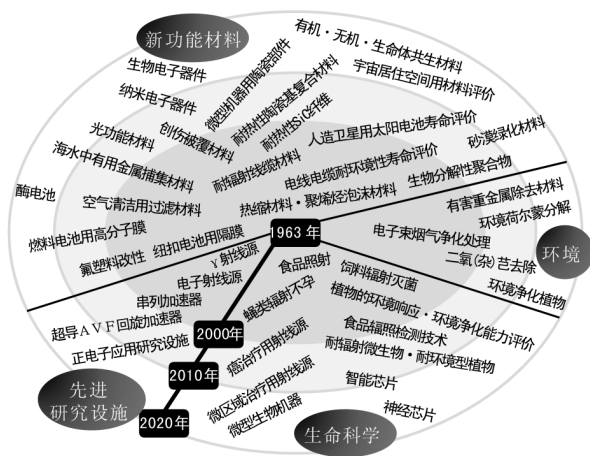


图 7 典型射线技术应用领域的发展阶段

Fig.7 Development stages of typical application areas of radiation technology

开展射线技术的应用,需要以先进材料的研制带动学科领域的发展,先进材料是研制先进武器与

强化国防实力的物质基础。就材料科学领域而言, 现阶段的射线技术研究与应用典型项目包括: 耐热性 SiC 纤维与陶瓷基复合材料、海水中稀有金属捕集材料、燃料电池用高分子膜材料以及其他功能材料等。笔者所在的中国工程物理研究院的射线技术应用, 已有 20 余年历史了。笔者认为目前应在技术含量高的先进材料方面进行研究工作, 一方面以主体工作中相关材料为对象做工作, 另一方面则结合国家战略发展需要和我们的核技术优势在高技术材料方面做工作, 体现高科技研究单位的特点。利用我们多年来积累的技术基础, 以先进陶瓷纤维的研制为起点, 研究开发一系列的先进功能材料, 对于我国的国防与国民经济建设以及中物院科研事业发展空间的拓展等方面都具有重要意义。

射线技术在材料科学中应用广泛, 涉及信息、能源、工农业生产和国防的各个方面。同时, 射线技术在材料科学领域的应用还是一个发展中的概念, 其物理基础是射线和固体的相互作用, 这方面的深入研究需要发展、建设高精尖的“先进研究设施”。随着研究范围的扩大与内容的深入, 无论是相互作用机理还是应用领域, 都需要进行理论与实践的综合研究。另外, 与其他领域(如生命科学、环境科学等)的交叉也正带给射线技术在材料科学领域的应用新的生长点, 将来对人类社会的生活必定产生更大的影响。

参考文献

- [1] 李艳平. 天然放射性的发现 [J]. 大学物理, 2001, 20(5): 43—46
- [2] 中国核学会. 全国“核技术及应用”发展战略研讨会论文集 [C]. 北京: 原子能出版社, 2003
- [3] 张挽时. 从 RSNA 2000 看多层螺旋 CT 技术的新进展 [J]. 世界医疗器械, 2001, 7(4): 1—6
- [4] 徐洪杰, 朱德彰, 盛康龙, 等. 核分析技术与材料科学 [J]. 核物理动态, 1994, 11(4): 21—24
- [5] Thewlis J. Neutron radiography [J]. British Journal of Applied Physics, 1956, 7(10): 345—350
- [6] 裴宇阳, 唐国有, 郭之虞. 中子照相技术及其应用 [J]. 新技术应用, 2004, (5): 18—22
- [7] 貂大卫, 刘以思, 金光宇, 等. 中子照相 [M]. 北京: 原子能出版社, 1996
- [8] 魏宝杰, 钟海明. 中子管及其应用技术 [M]. 长春: 东北师范大学学出版社, 1997
- [9] 陈东风, 勾成, 叶春堂. 中国先进研究堆 (CARR) 上的中子散射工程 [J]. 核技术, 2005, 28(2): 127—129
- [10] 许云书, 毛欣根, 郭高品, 等. 二元乙丙共聚物的强化辐射交联 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1994, 12(3): 155—159
- [11] 许云书, 郭高品, 傅依备. 弹性体高聚物—多官能度单体体系的辐射交联密度 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2005, 23(1): 29—34
- [12] 吉井文男, 许云书, 幕内惠三, 等. 电子线照射による合成ゴムの加硫 [A]. 日本放射线化学会第 36 回放射线化学讨论会讲演要旨集 [C]. 东京: 东京都立大学国际交流会馆, 1993, 121—122, 152
- [13] Xu Yunshu, Fumio Yoshii, Keizo Makuuchi. Radiation crosslinking of chlorinated poly (isobutylene-co-isoprene) with polyfunctional monomer [J]. Journal of Macromolecular Science—Pure and Applied Chemistry, 1995, A32(10): 1801—1808
- [14] Xu Yunshu, Fumio Yoshii, Keizo Makuuchi. Crosslinking of cis-1, 4-polyisoprene rubber by electron beam irradiation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66(1): 113—116
- [15] Xu Yunshu, Fu Yibei, Fumio Yoshii, et al. Sensitizing effect of polyfunctional monomers on radiation crosslinking of polychloroprene [J]. Radiation Physics and Chemistry, 1998, 53(6): 669—672
- [16] Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers [M]. London: Pergamon Press, 1960
- [17] Zapp R L. Radiation-induced crosslinking of chlorobutyl and polydiene elastomers [J]. Rubber Chemistry and Technology, 1975, 48(5): 860—877
- [18] 许云书, 李润良, 邹学麟, 等. 复合纤维增强型通信电缆接续用辐射交联热缩附件的生产工艺初探 [J]. 塑料, 1996, 25(1): 41—44
- [19] 黄文强. 吸附分离材料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 285
- [20] 熊洁, 许云书, 黄玮, 等. 辐射接枝合成聚苯乙烯—二乙烯基苯胺脲整合树脂 [J]. 原子能科学技术, 2007, 41(3): 292—296
- [21] 熊洁, 许云书, 黄玮, 等. 交联聚苯乙烯—二乙烯基苯与丙烯腈单体的辐照接枝化学研究与应用 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18(8): 975—977
- [22] 熊洁, 许云书, 黄玮. 离子交换膜材料的辐射接枝合成研究进展 [A]. 中物院科技委化学化工学科委员会第九届学术年会论文集 [C]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2005. 404—409
- [23] 贾成厂. 陶瓷基复合材料导论 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2002
- [24] 王军, 宋永才, 许云书, 等. 含镍碳化硅纤维的制备及其电磁性能 1. 含镍碳化硅纤维的制备 [J]. 功能材料, 2001, 32(1): 34—36, 39
- [25] 许云书, 宋永才, 傅依备, 等. 电子束辐照聚碳硅烷热解合成 SiC 陶瓷材料 (I)——空气中辐照产物的热解特性研究 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1998, 16(1): 1—4
- [26] 许云书, 傅依备, 宋永才, 等. 电子束辐照聚碳硅烷热解合成 SiC 陶瓷材料 (II)——双键对不活化反应的敏化效应 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 1999, 17(3): 129—134
- [27] Chu Zengyong, Song Yongcai, Feng Chunxiang, et al. A model SiC-based fiber with a low oxygen content prepared from a vinyl-containing polycarbosilane precursor [J]. Journal of Materials Science Letters, 2001, 20: 585—587
- [28] 王军, 宋永才, 许云书, 等. 含镍碳化硅纤维的制备及其电磁性能 2. 含镍碳化硅纤维的电磁性能 [J]. 功能材料, 2001,

- [29] Xu Yunshu, Tanaka Shigeru. Microstructure of SiC ceramics fabricated by pyrolysis of electron beam irradiated polymer containing precursors [A]. Proceedings of the 2nd International Symposium on Material Chemistry in Nuclear Environment [C]. Tsucuba; March 13-15, 2002. 156-161
- [30] Xu Yunshu. Synthesis of SiC_f/SiC ceramic composite by electron beam irradiation (STA fellowship postdoc program final report) [R]. Takasaki; Japan Atomic Energy Research Institute, 2002
- [31] 春 雷. 核武器概论 [M]. 北京:原子能出版社,2000
- [32] Kernthaler C. 战斗部环境试验 [J]. 胡鸣怡,译. 核武器与高技术,2003,(2);35-41
- [33] Huang Wei, Xu Yunshu, Chen Xiaojun, et al. Study on the radiation effect of polyether-urethane in the gamma-radiation field[J]. Journal of Radio Analytical Nuclear Chemistry, 2007, 273(1);91-98
- [34] 姜 林,杨玉青,刘国平,等. γ 射线外照射诱发人体外周血淋巴细胞 DNA 损伤的研究 [J]. 核科学技术与应用,2006,2(1):34-37

Radiation technology and advanced materials research and development in China

Xu Yunshu

*(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering
Physics, Mianyang, Sichuan 621900, China)*

[**Abstract**] As the basis of nuclear technology, radiation technology (radiation generating techniques, radiation detecting techniques and radiation application techniques) has been widely utilized in many areas. Based on beam generating and radiation detecting techniques, beam analysis is the typical application of radiation technology in material science. However, the purpose of analysis is improvement, optimization and development; the important application is to improve materials, to modify materials and to develop new materials. On the research of radiation effect, it's beneficial for us to analyze materials and to improve it or to develop new materials; it's also helpful for us to choose what kind of beams to destroy it and to design new type of beam weapons. Advanced material is the substantial basis for advanced weapon development and national defense power enhancement. To deploy the application of radiation technology, demands advanced material research to boost the discipline development. We should focus on high-tech materials which are essential to national strategic development as well as to research into the main task related materials.

[**Key words**] nuclear radiation; applications; material science; review