

装备防护

乏燃料运输和储存容器中子屏蔽材料应用及研究现状

焦力敏, 王智鹏, 孙谦, 陈磊, 王长武, 庄大杰, 李国强*

(中国辐射防护研究院, 太原 030006)

摘要: **目的** 了解国内外乏燃料运输和储存容器中子屏蔽材料的类型, 整理分析现有中子屏蔽材料的性能和特点, 为应用于乏燃料运输和储存容器的中子屏蔽材料的研发提供一定参考。**方法** 综述国内外应用于乏燃料运输和储存容器中子屏蔽材料的应用现状, 对关键性能进行总结和比较, 并提出其研究重点和发展趋势。**结果** 目前, 硼化不锈钢、碳化硼/铝复合材料、硼铝合金、聚合物基复合材料和屏蔽混凝土等中子屏蔽材料已应用于乏燃料运输和储存容器。**结论** 随着核电厂高燃耗的发展趋势, 未来乏燃料运输和储存容器对中子屏蔽材料的性能提出了更严格的要求, 建议注重研发屏蔽性能优异、装配更换方便、耐辐照的中子屏蔽材料。

关键词: 乏燃料; 运输和储存; 屏蔽材料; 中子吸收

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1001-3563(2024)11-0266-09

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2024.11.032

Application and Research Status of Spent Fuel Transportation and Storage Cask Neutron Shielding Materials

JIAO Limin, WANG Zhipeng, SUN Qian, CHEN Lei, WANG Changwu,
ZHUANG Dajie, LI Guoqiang*

(China Institute for Radiation Protection, Taiyuan 030006, China)

ABSTRACT: The work aims to learn the types of neutron shielding materials for spent fuel transportation and storage casks at home and abroad, sort out and analyze the performance and characteristics of existing neutron shielding materials, and provide some reference for the research and development of neutron shielding materials for spent fuel transportation and storage casks. The current application status of neutron shielding materials in spent fuel transportation and storage casks at home and abroad was reviewed, the key performances were summarized and compared, and the research focus and development trend were put forward. At present, neutron shielding materials such as borated stainless steels, boron carbide/aluminum composites, boron aluminum alloys, polymer matrix composites, and shielding concrete have been used for spent fuel transportation and storage. With the development trend of high burnup in nuclear power plants, the future spent fuel transportation and storage casks put forward more stringent requirements on the performance of neutron shielding materials. It is recommended to pay attention to the development of neutron shielding materials with excellent shielding performance, convenient assembly and replacement, and radiation resistance.

KEY WORDS: spent fuel; transportation and storage; shielding materials; neutron absorption

收稿日期: 2024-04-02

基金项目: 中国辐射防护研究院创新团队项目 (YC22000503)

*通信作者

随着我国碳中和、碳达峰新政策的实施, 核电产业得到了快速发展。到 2022 年底, 我国在运行的核电机组数量已达到 57 台。然而, 如此庞大的核电站数量在运行过程中, 核会产生大量的乏燃料。据统计, 到 2023 年 7 月, 我国压水堆乏燃料存量约为 8 988 t, 每年还会新增约 1 300 t (含重水堆)。与快速发展的核电产业不同, 乏燃料后处理产业发展缓慢, 导致在运行核电站积累了大量的乏燃料。目前, 我国现有核电站设计乏燃料储存时间为 10 年, 大量乏燃料的安全运输和储存是不可避免的问题。虽然核电是一种安全、清洁、经济的新能源, 但核反应堆产生的乏燃料会自发产生强烈的中子和伽马射线辐射, 对人类和周围环境造成严重危害。

根据国际原子能机构 (IAEA) 和各成员国共同制定的安全标准, 任何核材料和辐射源的使用都必须遵循一般安全原则, 以控制危害、防止事故并减轻电离辐射造成的任何有害后果。为了遵守这些原则, 运输或储存放射性物质的系统都包括一种屏蔽材料, 置于辐射源与人或环境之间, 以吸收辐射。乏燃料的特殊性在于其会发出极强中子和伽马射线, 对人类和环境构成严重威胁^[1]。我国乏燃料运输容器屏蔽性能的设计遵循 GB 11806—2019《放射性物品安全运输规程》和 IAEA 的《放射性物质安全运输条例》(SSR-6) 的相关要求^[2], 要求货包或外包装表面任一点的辐射水平需 <2 mSv/h。这一要求的实现主要依赖屏蔽材料, 其中, 中子吸收材料是核心之一。

1 屏蔽设计要求

为了防止或降低放射性物品运输过程中工作人员的公众可能受到的辐射危害, GB 11806—2019 规定了放射性物品运输过程中的辐射水平限值, 主要包括非独家使用方式运输情况下货包或外包装的外表面任一点的辐射水平限值 <2 mSv/h 和距离运输工具外表面 2 m 处的辐射水平限值 <0.1 mSv/h; 独家使用方式运输情况下货包或外包装的外表面任一点的辐射水平限值 <2、10 mSv/h (特定条件下), 车辆外表面任一点的辐射水平限值 <2 mSv/h 和距运输工具外

表面 2 m 处的辐射水平限值 <0.1 mSv/h。

2 中子屏蔽机制

中子是一种电中性粒子, 质量比质子略大。由于在与物质粒子的碰撞过程中中子不受原子核及核外电子的库仑力作用, 能够轻易地撞击原子核, 与原子核发生各种相互作用。根据能量, 中子通常分为热中子 (0.025 eV)、慢中子 (0.025 eV < ~1 keV)、中能中子 (1 keV < ~100 keV)、快中子 (100 keV < ~10 MeV) 和高能中子 (>10 MeV)^[3]。中子屏蔽材料通常包括通过非弹性散射与快中子相互作用的重元素、通过弹性散射与热中子反应的轻元素和具有高中子吸收截面的元素。其中, 中子吸收元素在整个过程中起到重要的作用。表 1 总结了几种中子俘获截面较大的中子吸收元素。其中, ^{10}B 是一种化学稳定且具有成本效益的元素, 已广泛应用于乏燃料的运输和储存容器^[4], 它可以通过 $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$ 反应有效吸收热中子, 并且没有中子吸收引起的二次放射性^[5]。

实际应用中, 常采用含有高中子俘获截面元素的化合物。将这些化合物添加到聚合物、金属、合金或混凝土基体中, 以提高材料的中子屏蔽效果。然而, 填料的添加可能对材料的物理力学性能产生积极或负面的影响。目前, 主要使用的填料包括硼化合物和稀土, 如表 2 所示。

3 中子屏蔽材料

金属基复合材料是由金属 (如不锈钢和铝) 作为基体, 掺入具有较高中子吸收截面的硼元素而制成的材料。这种材料主要通过中子的非弹性散射和吸收来对中子进行屏蔽, 同时由于硼的热中子吸收截面较大, 还能起到控制临界的作用。硼化不锈钢通常被用于制造乏燃料储存架和吊篮的, 它主要起到结构支撑的作用, 用以保持容器形状的完整性以及乏燃料组件的亚临界几何排列。 $\text{B}_4\text{C}/\text{Al}$ 基复合材料和硼/铝合金通常被用作中子吸收材料, 通过吸收热中子来维持乏燃料组件的次临界状态。

表 1 几种典型的中子吸收元素
Tab.1 Several typical neutron absorbing elements

元素	核素	原子序数	相对原子质量	中子吸收截面 / (10^{-24} cm^2)	丰度 / %
硼	^{10}B	5	10.81	3 840	19.9
钷	^{113}Cd	48	112.41	20 600	12.22
钐	^{149}Sm	62	150.36	40 000	13.8
镝	^{155}Gd	64	157.25	62 540	14.8
	^{157}Gd			255 000	15.65

表2 几种主要中子吸收填料的性能比较
Tab.2 Comparison of properties of neutron absorbing fillers

化合物	中子吸收能力	耐高温性	耐化学腐蚀性	力学性能	优点	文献
B ₄ C	高	优秀	优秀	优秀	密度低、价格昂贵、可添加到任何基体中、弹性模量和拉伸强度低	[6]
h-BN	中等偏上	优秀	优秀	差	密度低、价格昂贵,是聚乙烯和聚酰亚胺的理想添加剂	[7]
H ₃ BO ₃	中等	非常差	良好	差	密度最低、价格便宜,通常与聚合物基复合材料结合使用	[8]
Gd/Gd ₂ O ₃	最高	优秀	非常好	良好	密度高,常用于金属屏蔽材料	[9]
Sm ₂ O ₃	非常高	优秀	非常好	良好	密度高、价格中等,常用于聚合物复合材料	[10]
W/WO ₃	低	优秀	非常好	良好	密度非常高、价格昂贵、辅助吸收伽马射线	[11]
CNT	低	优秀	优秀	优秀	密度非常低、价格昂贵,常用于金属屏蔽材料中	[12]

相较于传统金属材料,聚合物基复合材料(PMC)具有高的含氢量,可以通过弹性散射有效地慢化中子,并且PMC具有灵活、经济高效、质量小、耐腐蚀好的优点,这使其在中子屏蔽材料中具有巨大的应用潜力。

3.1 金属基材料

3.1.1 硼化不锈钢

硼化不锈钢指含有一定量天然硼或富集硼的合金钢。在过去的十几年里,硼化不锈钢在核工程领域得到了广泛应用^[13-14]。例如,NeutroSorbPLUS、NAS8R10、NAR-304BN等牌号的硼化不锈钢已被广泛用于乏燃料池架、贮存吊篮和运输容器,如图1所示。与其他屏蔽材料相比,硼化不锈钢在高温下结构稳定,耐腐蚀性优异,并且对伽马射线也具有一定的屏蔽效果^[15]。然而,过量硼的添加会导致脆性相(Fe, Cr)₂B的形成,从而大大降低硼化不锈钢的塑性和韧性^[16-17]。当B质量分数达到2.25%时,硼化不锈钢的延伸率仅为6%;而当B质量分数高于2.25%时,硼化不锈钢因过于脆弱而无法应用。

20世纪90年代起,中国核动力研究设计院就含硼不锈钢的冶炼、铸造、热处理等工艺过程对材料组织性能的影响方面开展了很多研究,还尝试添加Ni、Mo等元素改善材料的力学性能^[18]。孙长龙等^[19]研究了热轧工艺对含硼不锈钢材料的微观组织、密度和硬度等的影响的规律。结果表明,轧制温度的影响较小,

而轧制变形量的影响较为显著。李永旺等^[20]针对含硼不锈钢在凝固过程中容易形成大量粗大硬脆的共晶硼化物这一关键问题,采用热力模拟实验机进行单道次热压缩实验,建立了流变应力本构方程,构建了热加工图,并明确了该不锈钢合理的加工窗口,揭示了含硼不锈钢热变形行为及其机制。

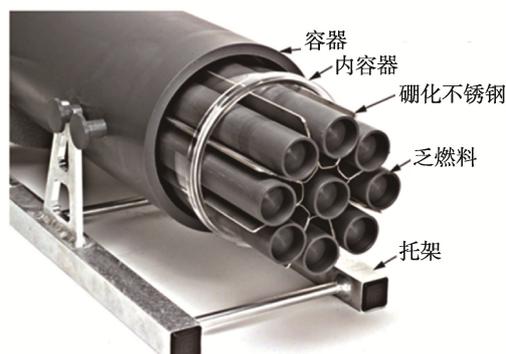


图1 用于放射性物品运输容器吊篮的硼化不锈钢^[21]

Fig.1 Borated stainless steel for radioactive substance cask baskets.

3.1.2 B₄C/Al 复合材料

B₄C/Al 基复合材料是以纯铝或铝合金为基体,通过向其添加 B₄C 颗粒而制成的,其制备方法包括真空热压后热轧^[22]、机械合金化方法后热压成型^[23]或等离子体烧结(SPS)^[24]以及搅拌铸造后冷挤压^[25]。该材料具有硼含量高、力学性能好、致密度高等优点,是目前应用最为广泛的中子吸收材料。研究人员已经

对 B₄C/Al 复合材料微观结构和力学性能与 B₄C 含量的关系进行了系统研究。然而, 在 Al 和 B₄C 颗粒的界面上发生的严重界面反应会产生副产物, 导致硼的分布不均匀, 从而降低复合材料的力学性能。目前, AMMC、Boralcan、Metamic、Structural Poison Tube 等 B₄C/Al 基中子吸收材料已被批准广泛应用于乏燃料运输和储存的各个领域。

国内对 B₄C/Al 复合材料也开展了大量的研究, Pang 等^[26]采用粉末冶金半固态热等静压方法制备了碳化硼质量分数为 30% 的铝基碳化硼复合材料, 材料的抗拉强度可达 300 MPa。陈锦等^[27]采用热等静压法成功制备了 Al-31% B₄C 板材, 研究了碳化硼含量对板材力学性能的影响。

3.1.3 硼/铝合金

B/Al 合金在某种程度上与硼化不锈钢相似, 它是通过在基体铝合金中添加元素 B 形成的, 可以采用熔炼或粉末冶金方法制备。这种合金具有密度低、导热率高和耐腐蚀性能优良的特点。然而, 由于硼在铝中的溶解度有限, 只有部分硼和铝的相互反应, 并且易在晶界周围形成富硼化物, 从而增加了合金材料的脆性。研究表明, 硼质量分数为 10%~50% 的 B/Al 合金具有良好的中子吸收性能。然而, 由于在基体中形成大量硼化物, 导致合金力学性能极差, 因此这类合金只能用作功能材料^[28]。为了确保 B/Al 合金具有较高的 B 含量, 并且不会因添加过多的 B 而导致材料切削加工性能的严重恶化, 通常在合金中添加富含 ¹⁰B 的材料。例如, Eagle-Picher 公司采用 AA1100 和 AA6351 铝合金, 与富硼 ¹⁰B (质量分数>9%) 一起开发了 2 种类型的 B/铝合金, 用于乏燃料储存桶中中子吸收。其中, AA1100 相对较软, 不适用于结构应用, 而 AA6351 则是一种结构功能材料, 在 80 °C 的去离子水中表现出良好的耐腐蚀性^[29]。

3.1.4 非晶合金

非晶合金作为吸热材料在核工程领域显露出独特的优势, 相较于传统碳坯, 其特性主要体现在物理

化学性能的稳定性和合金元素的均匀分布上。这 2 个特性使得非晶合金具备出色的耐腐蚀性和中子屏蔽性能^[30-31]。为了减少乏燃料的辐照危害, 研究人员已开发了高硼元素非晶合金, 并研究了该材料的中子屏蔽性能和耐腐蚀性能。Farmer^[32]制备了一种具有良好耐腐蚀性和高热中子吸收截面的铁基非晶金属。这种非晶态合金的近似分子式为 Fe_{49.7}Cr_{17.7}Mn_{1.9}Mo_{7.4}W_{1.6}B_{15.2}C_{3.8}Si_{2.4}, 称为 SAM2X5。非晶合金中的铬、钨和钼提供了优异耐腐蚀性, 硼起到了促进玻璃形成和吸收热中子的作用。目前, 该非晶合金可以通过热喷涂的方式喷涂在乏核燃料容器上, 并且对其进行了一系列的耐腐蚀性测试和长期辐照损伤测试。表 3 总结了合金类中子屏蔽材料的优缺点。

3.1.5 新型金属基复合材料

除了前文介绍的常规 B₄C/Al 基复合材料, 研究人员已开发出几种创新结构的屏蔽材料。其中一种为结构呈现出“年环”形状的 B₄C/6061Al 中子吸收材料, 该材料具有不同的 B₄C 含量和层厚。B₄C 的含量从内到外呈递减趋势, 这种结构适用于制备外强内韧的复合材料, 如耐磨材料和防冲击材料^[33]。另一种 B₄C/Al6061 中子吸收材料为层状结构, 如图 2 所示, 其 B₄C 含量在材料中呈现出不同的分布。通过挤压和轧制, 该结构展现出卓越的力学性能, 其拉伸强度可达 260 MPa, 同时具备良好的塑性成形性^[34]。此外, 还有一种具有核壳结构的 Gd₂O₃@W/Al 中子和伽马射线双屏蔽材料。Gd₂O₃@W 核壳颗粒通过在 Gd₂O₃ 颗粒表面涂覆钨来制备。钨壳不仅能有效屏蔽外部乏燃料释放的一次伽马射线, 还可以屏蔽内部 Gd 原子吸收中子时激发的二次伽马射线, 实现了一次伽马射线和二次伽马射线的双重屏蔽功能。此外, 核壳结构还能够有效阻止裂纹扩展, 进一步提高材料的力学性能^[35]。这些创新的结构材料不仅继承了优异的中子吸收性能, 而且显著提升了复合材料的整体性能, 展现出广泛的应用前景。

表 3 金属合金类中子屏蔽材料的优缺点
Tab.3 Advantages and disadvantages of metal alloy neutron shielding materials

材料	硼的质量分数/%	优点	缺点
硼化不锈钢	0.20~2.25	耐辐照、耐腐蚀、耐高温	硼溶解度低
B ₄ C/Al 复合材料	<25	密度低、孔隙率低、力学性能好、耐腐蚀	生产过程影响因素复杂
B ₄ C/Al 陶瓷	27.4~50.9	密度低、硼含量高	孔隙率高、结构性能差、耐腐蚀性能低
B/Al 合金	0.5~4.5	密度低、热导率高	力学性能差、硼溶解度低
非晶合金	<20	出色的中子屏蔽性能, 耐腐蚀	合金元素分布和界面反应复杂

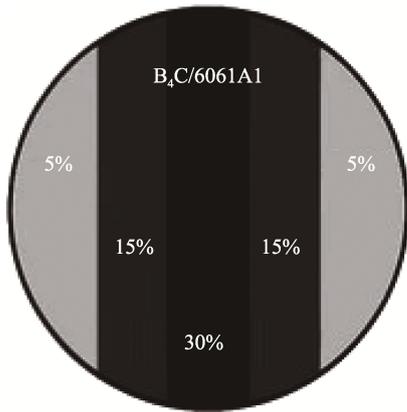


图2 层状结构 B₄C/Al6061 中子吸收材料
Fig.2 Neutron absorber material of B₄C/6061Al laminar composites

3.2 聚合物基复合材料

3.2.1 聚乙烯和聚乙烯基复合材料

聚乙烯(PE)仅由低原子序数的碳和氢元素构成,是固态材料中含量氢最高的,常被用作中子屏蔽的聚合物基体^[36]。相较于与低密度聚乙烯(LDPE),高密度聚乙烯(HDPE)有较高的拉伸强度和熔点,使用范围更广。HDPE中所含的氢元素可通过¹H(n,γ)反应捕获热中子,同时发射能量为2.2 MeV的γ射线^[37]。Harrison等^[38]采用了传统的聚合物加工技术,制造了B₄C/HDPE复合材料,复合材料相较于纯HDPE具有更高的辐射屏蔽性能以及更出色的力学性能。此外,还研究了填料的粒径和分散程度对复合材料性能的影响,韩越等^[39]发现B₄C粒径越小,其在复合材料中的分散均匀性越好,力学性能下降最小,热中子屏蔽率越高。图3为德国GNS开发的Castor®容器,该容器在世界各地用于乏燃料和后处理废物的安全运输和临时储存。容器的中子屏蔽通过筒壁轴向孔中的超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)棒实现。然而,需要注意的是,聚乙烯基屏蔽材料在使用温度高于100℃时其结构强度和热稳定性较差,这限制了其在高温环境下的应用。

3.2.2 环氧树脂(EP)

环氧树脂是一种热固性基体聚合物,对增强颗粒具有良好的黏合性,固化后具有良好的力学性能和耐辐射性能^[40]。表4对比了几种树脂类屏蔽材料的性能。日本日立公司开发的NS-4-FR树脂广泛应用于乏

燃料运输容器,如图4所示。该化合物由环氧树脂、氧化铝、B₄C填料制成的,最高允许使用温度为150℃。产品通常以屏蔽块的形式采购,组装后可在运输或储存设备周围形成一层屏蔽。Kumagai等^[41]对该材料的热降解行为和固化行为进行了研究,发现这种树脂具有长期稳定性。据估计,树脂在储存期间的质量损失为1%~2%,并且开发了一种模拟方法用于有效预测树脂的固化行为,优化金属罐中树脂的制造条件。

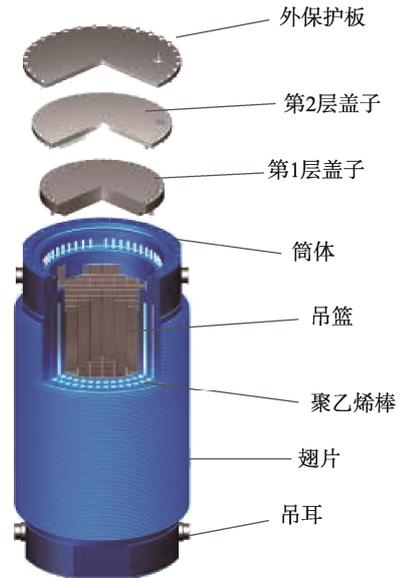


图3 Castor® 容器示意图
Fig.3 Diagram of Castor® cask

日本三菱重工开发的MSF-21P金属容器可用于乏燃料的临时储存和运输,该容器可容纳21组压水堆乏燃料组件,总质量可达113 t^[42]。MSF-21P的中子屏蔽材料为三菱重工开发的MREX®树脂材料,该材料由环氧树脂和耐火材料填料制成。还开发了材料混合和灌装设施,以降低制造成本并提高质量控制。为了确认MREX®在长期储存过程中的损坏程度,进行了各种内部性能测试,如加热测试、中子辐照测试和耐火测试^[43]。结果显示,MREX®在中子辐照下没有发生明显的分解和几何形状变化,在热试验中,MREX®表现出了优异的阻燃性。

表4 几种树脂类屏蔽材料性能对比
Tab.4 Comparison of properties of resin shielding materials

性能	密度/ (g·cm ⁻³)	比热/ (kJ·kg ⁻¹ ·K ⁻¹)	热膨胀系数/°C ⁻¹	热导率/ (W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	H密度/ (g·cm ⁻³)	B4C密度/ (g·cm ⁻³)
NS-4-FR	1.67	1.34	1.18×10 ⁻⁴ (100℃)	0.98	0.095 9	0.019 4
MREX®	1.66		0.9×10 ⁻⁴ (30~150℃)		0.1	0.02
TNTM Resin Vyal	1.8	1.6(160℃)	50×10 ⁻⁶ ~150×10 ⁻⁶	0.8(150℃)		

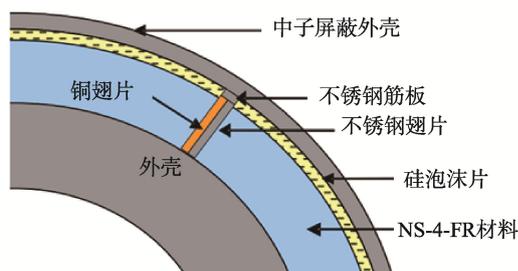


图 4 NS-4-FR 中子屏蔽结构
Fig.4 Neutron shielding structure of NS-4-FR

TNTM Resin Vyal 是 COGEMA LOGISTICS 开发的一种新型中子屏蔽材料, 可用于放射性物质的运输和储存容器。这种材料由一种热固性树脂(乙烯基酯树脂)和 2 种矿物填料(水合明矾和硼酸锌)组成。它对中子辐射的屏蔽能力与高的含氢量和含硼量有关。氢的来源是有机基质(树脂)和水合明矾; 硼的来源是硼酸锌。由于添加的成分具有阻燃性, 最终材料具有良好的耐火性(可自动熄灭)。这种材料的制造工艺非常简单, 只需混合填料并就地浇注即可^[44]。

3.2.3 乙丙橡胶(EPR)

乙丙橡胶是以乙烯、丙烯为主要单体的合成橡胶, 依据分子链中单体组成的不同, 有二元乙丙橡胶和三元乙丙橡胶之分, 其具有价格便宜含氢量高的特点^[45]。EPR 通常作为基体材料与中子吸收剂结合, 起到中子慢化和吸收的作用。日本开发了一种 Kobesh EPRTM, 这种化合物由 EPR 和填料组成, 通过添加含硼的填料可以增强其屏蔽性能, 如图 5 所示。该材料具有良好的耐火性, 在防火测试后能够自行熄灭。此外, 该材料在长期使用中表现出良好的耐温性能。该材料被用于日本的 TK-26 型容器^[46]。



图 5 Kobesh EPRTM 照片
Fig.5 Photo of Kobesh EPRTM

3.2.4 新型聚合物基复合材料

屏蔽材料的结构对提高中子辐射屏蔽效能也至

关重要。对于一种以上成分的屏蔽材料, 具有多个中子散射和吸收功能层的异质多层结构被认为具有更高的中子屏蔽效率。如图 6 所示, 第 1 层选择具有高非弹性散射截面的元素来慢化快中子, 第 2 层选择具有高弹性截面值的元素将慢化中子慢化为低能热中子, 第 3 层选择热中子吸收截面高的元素, 第 4 层选择伽马射线吸收截面高的元素, 以屏蔽一次伽马射线和二次伽马射线。Hu 等^[47]利用遗传算法(GA)开发了一种用于屏蔽中子的梯度材料, 通过对比实验和模拟结果发现, 当材料厚度为 30 cm 时, 梯度材料的屏蔽效果比均匀混合材料的屏蔽效果高 18.4%。Shang 等^[48]采用两步热压法制备 HDPE/hBN 层和低密度聚乙烯(LDPE)层交替的多层结构复合薄膜。通过多层膜之间的重复散射、吸收和耗散, 材料表现出优异的中子屏蔽性能。当填料质量分数为 30% 时, 透射中子与入射中子之比降至 4.16%, 远低于均匀的复合材料(14.95%)。

4 未来发展趋势

随着核能的蓬勃发展, 对中子屏蔽材料的性能要求越来越高。提高屏蔽效率、保护人员和设备的安全、减小屏蔽系统的体积和质量是核辐射防护的不懈追求。未来乏燃料运输和储存容器中子屏蔽材料的发展趋势应具有以下特点:

1) 结构、功能一体化的中子屏蔽材料。向基体中添加中子吸收截面大的元素能显著提高材料对中子的屏蔽性能, 然而过高的掺杂量会导致基体的力学性能下降, 使其丧失结构支撑功能^[49]。许多研究证明, 由于纳米材料的小尺寸效应, 纳米级粒度的填料可同时增强材料的屏蔽性能和力学性能。利用纳米填料的特性开发结构与功能一体化的复合屏蔽材料是未来的发展趋势。

2) 综合屏蔽性能强。乏燃料组件会放出较强的中子和伽马射线, 并且部分屏蔽材料在吸收中子后会释放二次伽马射线^[50]。新型中子屏蔽材料不仅具有慢化和吸收中子的功能, 而且对伽马射线也具有较高的屏蔽性能。向中子屏蔽材料中掺入重金属元素, 以提高材料的伽马射线屏蔽性能是可行的办法之一。例如, 具有钨外壳的 Gd₂O₃@W 核壳结构已被证明在中子和 γ 射线辐射屏蔽方面具有广阔的前景。

3) 屏蔽材料环境适应性好。根据《放射性物品安全运输规程》7.8 节的要求, 对于 B(U) 型货包, 在假设环境温度为 38 °C 和太阳曝晒的环境条件及运输的正常条件下, 必须确保功能材料能够承受放射性内容物在一周无干预工况下产生的热量而不失效。并且, 材料的寿命及老化是限制容器使用寿命的重要因素。因此, 开发具有较高耐热性, 使用寿命长的屏蔽材料是大势所趋。

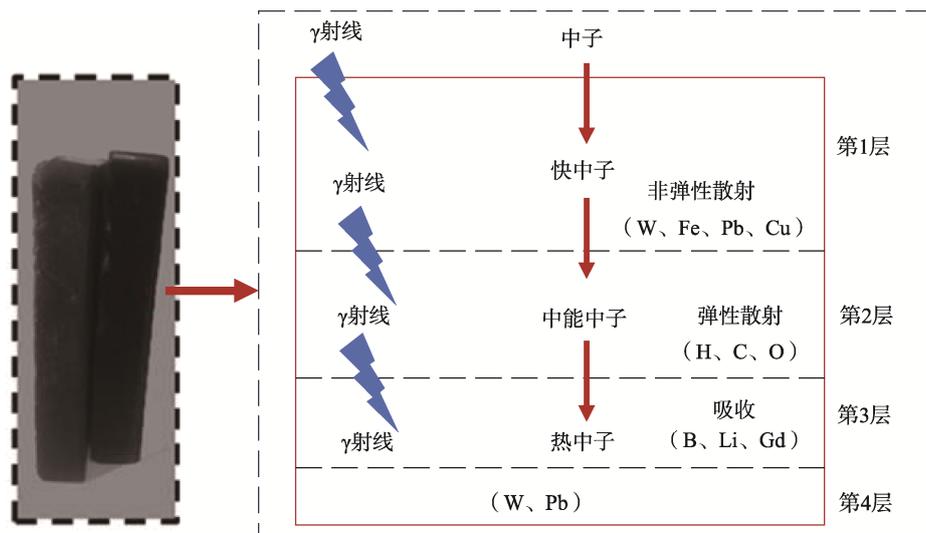


图6 多层屏蔽材料机制

Fig.6 Mechanism diagram of multilayer shielding materials

5 结语

本文综述了乏燃料运输和储存容器中子屏蔽材料的研究进展,不同类别的中子屏蔽材料具有各自的优势和短板。金属基材料耐热性好、韧性高、耐辐射性能优异。但无机填料如硼等在金属基体中的固溶度低,过量的填料会影响材料的力学性能。聚合物基复合材料具有质量轻、易于制造、中子吸收剂分布均匀、耐化学腐蚀的优点,但其熔点低、耐辐射性能差。因此,屏蔽材料的研发仍面临不少的难题,希望研究者在借鉴国外中子吸收材料研究成果的基础上,更好地推动我国辐射屏蔽材料的研发。

参考文献:

- [1] ZHANG Z Y, SHEN G Y, LI R B, et al. Long-Service-Life Rigid Polyurethane Foam Fillings for Spent Fuel Transportation Casks[J]. *Polymers*, 2024, 16(2): 229.
- [2] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 放射性物品安全运输规程: GB 11806—2019[S]. 北京: 中国环境出版社, 2019.
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, State Administration for Market Regulation. Regulations for the Safe Transport of Radioactive Material: GB 11806-2019[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2019.
- [3] FU X, JI Z, LIN W, et al. The Advancement of Neutron Shielding Materials for the Storage of Spent Nuclear Fuel[J]. *Science and Technology of Nuclear Installations*, 2021, 2021: 1-13.
- [4] JUNG Y J, HWANG J, YEON J W, et al. Dispersion Properties of B4C Microparticles as Emergency Neutron Absorbers in Spent-Fuel Pool Water[J]. *Nuclear Science and Engineering*, 2012, 172(2): 202-207.
- [5] BARTH R F, MI P, YANG W L. Boron Delivery Agents for Neutron Capture Therapy of Cancer[J]. *Cancer Communications*, 2018, 38(1): 35.
- [6] PANDIYARAJAN R, PRABAKARAN M, RAJKUMAR T, et al. Metallurgical and Mechanical Properties of SiC/B4C Reinforced with Aluminum Composites Synthesized by Mechanical Alloying[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 37: 1794-1798.
- [7] GÜNGÖR A, AKBAY I, ÖZDEMİR T. EPDM Rubber with Hexagonal Boron Nitride: A Thermal Neutron Shielding Composite[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2019, 165: 108391.
- [8] ÖZDEMİR T, AKBAY I, UZUN H, et al. Neutron Shielding of EPDM Rubber with Boric Acid: Mechanical, Thermal Properties and Neutron Absorption Tests[J]. *Progress in Nuclear Energy*, 2016, 89: 102-109.
- [9] ZHANG P, LI J, WANG W-X, et al. The Design, Microstructure and Mechanical Properties of a Novel Gd₂O₃/6061Al Neutron Shielding Composite[J]. *Vacuum*, 2019, 162: 92-100.
- [10] CASTLEY D, GOODWIN C, LIU J. Computational and Experimental Comparison of Boron Carbide, Gadolinium Oxide, Samarium Oxide, and Graphene Platelets as Additives for a Neutron Shield[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2019, 165: 108435.
- [11] CONG S, RAN G, LI Y, et al. Ball-Milling Properties and Sintering Behavior of Al-Based Gd₂O₃-W Shielding

- Materials Used in Spent-Fuel Storage[J]. Powder Technology, 2020, 369: 127-136.
- [12] SO K P, CHEN D, KUSHIMA A, et al. Dispersion of Carbon Nanotubes in Aluminum Improves Radiation Resistance[J]. Nano Energy, 2016, 22: 319-327.
- [13] MORENO D, MOLINA B, RANNINGER C, et al. Microstructural Characterization and Pitting Corrosion Behavior of UNS S30466 Borated Stainless Steel[J]. Corrosion, 2004, 60(6): 573-583.
- [14] YiLMAZ D, AKTAŞ B, ÇALIK A, et al. Boronizing Effect on the Radiation Shielding Properties of Hardox 450 and Hardox HiTuf Steels[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, 161: 55-59.
- [15] PEI Y B, QU X H, GE Q L, et al. Study on the Hot Deformation Characterization of Borated Stainless Steel by Hot Isostatic Pressing[J]. Materials, 2021, 14(23): 7110.
- [16] GAN B, LIU S C, HE Z, et al. Research Progress of Metal-Based Shielding Materials for Neutron and Gamma Rays[J]. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2021, 34(12): 1609-1617.
- [17] WANG H, WANG T. A Comparative Study of High Boron Alloys with 2.0 wt% B Based on 304 and 316 Stainless Steels[J]. Materials Letters, 2021, 285: 129035.
- [18] 王傲松, 刘翠波, 孟氢钡. 核电乏燃料贮存用中子吸收材料的发展及趋势[J]. 材料导报(纳米与新材料专辑), 2016(2): 233-236.
- WANG A S, LIU C B, MENG Q B. Development and Prospect of Neutron Absorber Material Used in Spent Fuel Storage[J]. Materials Reports, 2016(2): 233-236.
- [19] 孙长龙, 简敏, 付道贵, 等. 热轧工艺对含硼不锈钢组织性能的影响[J]. 热加工工艺, 2014, 43(9): 52-54.
- SUN C L, JIAN M, FU D G, et al. Effects of Hot Rolling Process on Microstructure and Properties of Borated Stainless Steel[J]. Hot Working Technology, 2014, 43(9): 52-54.
- [20] 李永旺, 何雪溢, 王馨敏, 等. 难加工含硼不锈钢热变形行为与机制研究[J]. 核动力工程, 2022, 43(S2): 67-73.
- LI Y W, HE X Y, WANG X M, et al. Study on Thermal Deformation Behavior and Mechanism of Difficult-to-Process Boron-Containing Stainless Steel[J]. Nuclear Power Engineering, 2022, 43(S2): 67-73.
- [21] ROBINO C, MIZIA R, DUPONT J, et al. Nickel-Based Gadolinium Alloy for Neutron Adsorption Application in RAM Packages[J]. Packaging Transport Storage & Security of Radioactive Material, 2005, 16(1): 49-54.
- [22] GHAYEBLOO M, MOSTAEDI M T, RAD H F. A Review of Recent Studies of Fabrication of Al-B₄C Composite Sheets Used in Nuclear Metal Casks[J]. Transactions of the Indian Institute of Metals, 2022, 75(10): 2477-2490.
- [23] ZHANG P, LI J, WANG W-X, et al. Design, Shielding Mechanism and Tensile Property of a Novel (B₄C+6061Al)/Cf/6061Al Laminar Neutron-Shielding Composite[J]. Vacuum, 2020, 177: 109383.
- [24] CHEN H S, WANG W X, LI Y L, et al. The design, microstructure and mechanical properties of B₄C/6061Al neutron absorber composites fabricated by SPS[J]. Materials & Design, 2016, 94: 360-367.
- [25] ROSLAN M K A, ISMAIL M, KUEH A B H, et al. High-Density Concrete: Exploring Ferro Boron Effects in Neutron and Gamma Radiation Shielding[J]. Construction and Building Materials, 2019, 215: 718-725.
- [26] PANG X X, XIAN Y J, LUO H, et al. Liquid Phase Flow Behavior and Densification Mechanism of Al/B₄C Composites Fabricated via Semisolid Hot Isostatic Pressing[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2019, 48(10): 3102-3107.
- [27] 陈锦, 熊宁, 葛启录, 等. 热等静压法制备大尺寸铝基碳化硼复合材料及性能研究[J]. 粉末冶金技术, 2020, 38(2): 132-137.
- CHEN J, XIONG N, GE Q L, et al. Fabrication and Properties of Large Size Aluminum-Based Boron Carbide Composites by Hot Isostatic Pressing[J]. Powder Metallurgy Technology, 2020, 38(2): 132-137.
- [28] ABENOJAR J, MARTINEZ M A, VELASCO F. Effect of the Boron Content in the Aluminium/Boron Composite[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2006, 422(1/2): 67-72.
- [29] LINDQUIST K. Handbook of Neutron Absorber Materials for Spent Nuclear Fuel Transportation and Storage Applications: 2009 Edition[R]. USA: Electric Power Research Institute: EPRI, 2009.
- [30] JANG B T, KIM S S, YI S. Wear Behaviors of a Fe-Based Amorphous Alloy in Ambient Atmosphere and in Distilled Water[J]. Metals and Materials International, 2014, 20(1): 55-61.
- [31] KIM Y J, JANG J W, LEE D W, et al. Porosity Effects of a Fe-Based Amorphous/Nanocrystals Coating Prepared by a Commercial High Velocity Oxy-Fuel Process on Cavitation Erosion Behaviors[J]. Metals and Materials International, 2015, 21(4): 673-677.
- [32] FARMER C J, CHOI J, SAW C, et al. Corrosion Resistance of Amorphous Fe_{49.7}Cr_{17.7}Mn_{1.9}Mo_{7.4}W_{1.6}B_{15.2}C_{3.8}Si_{2.4} Coating: A New Criticality Control Material[J].

- Nuclear Technology, 2008, 161(2): 169-189.
- [33] CHEN H S, WANG W X, NIE H H, et al. Microstructure and Mechanical Properties of B₄C/6061Al Laminar Composites Fabricated by Powder Metallurgy[J]. Vacuum, 2017, 143: 363-370.
- [34] CHEN H S, NIE H H, WANG W X, et al. A Novel Neutron Shielding AA6061/ B₄C Laminar Composite Fabricated by Powder Metallurgy: "SPS-HER"[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 806: 1445-1452.
- [35] ZHANG P, JIA C P, LI J, et al. Shielding Composites for Neutron and Gamma-Radiation with Gd₂O₃@W Core-Shell Structured Particles[J]. Materials Letters, 2020, 276: 128082.
- [36] GUETERSLOH S, ZEITLIN C, HEILBRONN L, et al. Polyethylene as a Radiation Shielding Standard in Simulated Cosmic-Ray Environments[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2006, 252(2): 319-332.
- [37] NAUCHI Y, SATO S, HAYAKAWA T, et al. Measurement of Spent Nuclear Fuel Burn-up Using a New H(N, γ) Method[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2023, 1050: 168109.
- [38] 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): 2529-38.
- [39] 韩越, 李振宇, 王傲松, 等. B₄C 粒径对聚乙烯复合材料中子屏蔽性能的影响[J]. 塑料科技, 2022, 50(9): 1-5.
- HAN Y, LI Z Y, WANG A S, et al. Effect of B₄C Particle Size on Neutron Shielding Properties for Polyethylene Composites[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(9): 1-5.
- [40] BHATIA S, ANGRA S, KHAN S. A Review on Mechanical and Tribological Characterization of Boron Carbide Reinforced Epoxy Composite[J]. Advanced Composite Materials, 2021, 30(4): 307-337.
- [41] KUMAGAI N, KAMOSHIDA M, FUJIMURA K, et al. Optimization of Fabrication Condition of Metal Cask Neutron Shielding Part Which Applied Simulation of Curing Behavior of Epoxy Resin[C]// Proceedings of 15th International Symposium on the Packaging and Transportation of Radioactive Materials PATRAM 2007, American, Institute of Nuclear Materials Management, 2007.
- [42] SAITO Y, KISHIMOTO J, MATSUOKA T, et al. Containment Integrity Evaluation of MSF-Type Cask for Interim Storage and Transport of PWR Spent Fuel[J]. International Journal of Pressure Vessels and Piping, 2014, 117: 33-41.
- [43] ICHIHASHI T, ISHIKO D, OGAWA A, et al. Verification Tests of Neutron Shielding Materials and Shielding Assessment[C]// Proceedings of 15th International Symposium on the Packaging and Transportation of Radioactive Materials PATRAM 2007, American, Institute of Nuclear Materials Management, 2007.
- [44] PASCAL A, COGEMA L, YVELINES S. Development of a New Neutron Shielding Material TNtm Resin Vyal for Transport/Storage Casks for Radioactive Materials[C]// Proceedings of 14th International Symposium on the Packaging and Transportation of Radioactive Materials PATRAM 2004, Germany, Institute of Nuclear Materials Management, 2004.
- [45] OISHI A. Evaluation of Neutron Shielding Materials, TN Vyal BTM And Kobesh EPRTM Resin for Interim Storage Casks[C]// Proceedings of 17th International Symposium on the Packaging and Transportation of Radioactive Material PATRAM 2013, American, Institute of Nuclear Materials Management, 2013.
- [46] LI G, FENG H, DENG W, et al. Collaborative Improvement of Electrical-Thermal-Mechanical Properties of Kaolin-Filled Ethylene Propylene Diene Monomer and Mechanism Analysis[J]. Polymer Composites, 2024, 45(1): 882-892.
- [47] HU G, SHI G, HU H S, et al. Development of Gradient Composite Shielding Material for Shielding Neutrons and Gamma Rays[J]. Nuclear Engineering and Technology, 2020, 52(10): 2387-2393.
- [48] SHANG Y, YANG G, SU F M, et al. Multilayer Polyethylene/ Hexagonal Boron Nitride Composites Showing High Neutron Shielding Efficiency and Thermal Conductivity[J]. Composites Communications, 2020, 19: 147-153.
- [49] JIANG Z G, ZHANG J, FENG S Y. Effects of POLYMETHYLVINYLSILICONE OIL with Side Tetraphenylphenyl Groups on the Radiation Resistance of Addition-Type Silicone Rubber[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(6): 4144-4148.
- [50] WANG K B, MA L T, YANG C, et al. Recent Progress in Gd-Containing Materials for Neutron Shielding Applications: A Review[J]. Materials, 2023, 16(12): 4305.