

辐射加工技术及其应用

高技术绿色加工产业

赵文彦 潘秀苗 ◎主编



兵器工业出版社

辐射加工技术及其应用

——高技术绿色加工产业

主 编：赵文彦 潘秀苗

副主编：陈殿华 王传祯

兵器工业出版社

内 容 提 要

本书全面系统地介绍了辐射加工技术及产业的发展概况。全书共分五篇,内容包括:基础知识、辐射加工在材料方面的应用和其它应用、辐照装置及工艺、辐射剂量与防护。书后列选了辐射加工产业化实例。

本书可作为辐射加工产业的工程技术人员和企业管理人员、从事核技术应用的人员以及有关部门的领导和公务人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

辐射加工技术及其应用:高技术绿色加工产业/赵文彦,潘秀苗主编. —北京:兵器工业出版社,2003.3
ISBN 7-80172-122-5

I. 辐... II. ①赵...②潘... III. 核技术应用
IV. TL99

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 017520 号

出版发行:兵器工业出版社
责任编辑:李翠兰
责任技编:魏丽华
社 址:100089 北京市海淀区车道沟10号
经 销:各地新华书店
印 刷:兵器工业出版社印刷厂
版 次:2003年3月第1版第1次印刷
印 数:1-2550

封面设计:傅光辉
责任校对:侯福珍 李 兰
责任印制:莫丽珠
开 本:850×1168 1/32
印 张:15.25
字 数:393.8千字
定 价:36.00元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)

发展同位素与辐射加工技术
推动高新技术产业化为民造福

朱光亚

二〇〇三年三月十五日

《辐射加工技术及其应用》编委会

主 编 赵文彦 潘秀苗
副主编 陈殿华 王传祯
编 辑 李嘉梁 陈进贵 李希明 侯福珍

作 者

李希明 教 授 中国科技大学(第一篇第一、二、三章)
徐 俊 研究员 中国科学院长春应用化学研究所(第一篇第四章,第二篇第七章)
张利华 研究员 中国科学院长春应用化学研究所(第二篇第一、二、四、五章)
蒋淮渭 教 授 中国科技大学(第二篇第三章)
朱南康 教 授 苏州大学辐照技术研究所(第二篇第六章,第三篇第六章,产业化实例)
张志成 教 授 中国科技大学(第二篇第八章)
方月娥 教 授 中国科技大学(第二篇第九章)
葛学武 副教授 中国科技大学(第二篇第十章)
周 虹 研究员 四川省原子核应用技术研究所(第二篇第十一章)
施文芳 教 授 中国科技大学(第三篇第一章)
王炳林 研究员 北京射线应用研究中心(第三篇第二章)
侯福珍 高 工 中国科学院上海原子核研究所(第三篇第二

章)

- | | | |
|-----|-----|--------------------------------|
| 陈桂成 | 研究员 | 中国原子能科学研究院(第三篇第三章) |
| 赵文彦 | 研究员 | 中国科学院(第三篇第四章) |
| 周瑞敏 | 教授 | 上海大学(第二篇第六章,第三篇第四章) |
| 施培新 | 研究员 | 中国农业科学院原子能利用研究所(第三篇第五章) |
| 谢宗传 | 研究员 | 南京辐照中心(第三篇第六章) |
| 崔山 | 研究员 | 中国原子能科学研究院(第四篇第一章) |
| 周知明 | 研究员 | 中国科学院兰州近代物理研究所(第四篇第二章) |
| 张赫瑚 | 高工 | 北京三强核力辐射工程技术有限公司(第四篇第三章) |
| 王传祯 | 研究员 | 北京三强核力辐射工程技术有限公司(第四篇第四章,产业化实例) |
| 张彦立 | 研究员 | 中国计量科学研究院(第五篇第一章) |
| 范深根 | 研究员 | 中国疾病预防控制中心辐射防护与核安全医学所(第五篇第二章) |
| 顾渭源 | 厂长 | 江苏常熟市电缆厂(产业化实例) |
| 张祥华 | 总经理 | 江苏无锡爱邦高聚物有限公司(产业化实例) |
| 陈天锡 | 研究员 | 四川久远科技股份有限公司(产业化实例) |
| 陈德才 | 总经理 | 湖北黄石电缆辐照有限公司(产业化实例) |
| 崔文江 | 厂长 | 北京市顺义跃洋绝缘材料厂(产业化实例) |
| 夏平 | 总工 | 北京市顺义跃洋绝缘材料厂(产业化实例) |
| 李民熙 | 研究员 | 中国科学院上海原子核研究所(产业化实例) |

前 言

半个多世纪以来,世界范围核科学技术应用的重点从军用扩展到了民用,渗透到了国民经济和社会生活的各个领域,正在走向普及化和市场化。

辐射加工是核科学技术的一个组成部分,已被列入国家重点支持的高新技术领域。辐射加工技术是利用核辐射与物质相互作用所产生的物理效应、化学效应和生物效应,对被加工物品进行处理,以达到预定的目标,如材料改性、消毒灭菌、生物变异等。辐射加工技术由于其应用面广、能耗低、无污染、技术附加值高等优点,深受众多行业的青睐,被人们誉为“绿色加工产业”。

回顾 20 年前,我国的辐射加工技术还停留在实验室里。国家的改革开放政策为辐射加工技术应用提供了前所未有的发展机遇。研究院所和高等院校与企业建立了互利合作机制,使得辐射加工产品相继问世,并很快进入市场。目前全国从事辐射加工研究、开发和生产的单位有 300 多家,从业人员一万余人,已生产十几大类上百种产品,年产值过百亿元,并以约 15% 的年均增长率稳步发展。辐射加工技术的应用,为相关行业的产业升级、企业技术改造、产品更新换代做出了重要的贡献。然而,同世界经济发达国家相比,我国的辐射加工产业尚处于“前产业化”时期,产品种类少,产业规模小,对国民经济的贡献率还比较低。

为了适应辐射加工产业发展的需要,在中国同位素与辐射行业协会辐射加工专业委员会的倡导和组织下,我们邀请国内 20 多位专家用了一年多的时间撰写了这些文稿,现编辑成书。本书共

分5篇27章。第一篇介绍辐射加工技术的基础知识;第二三篇阐述辐射加工技术在各个领域中的应用;第四篇介绍辐照装置及其运行;第五篇介绍辐射剂量与防护。更为可贵的是,本书列选了8家企业在辐射加工行业中艰苦创业、开展技术创新、勇于开拓市场、加强企业管理的实例。

本书汇集了我国辐射加工技术十几年来的成果和产业化经验,对产业的发展有重要的参考价值。希望本书能成为科研单位、大专院校与企业之间,以及辐射加工技术与社会需求之间的一条纽带,使行业内工程技术人员和管理者可以从中得到所需要的知识和信息,使那些新加盟或即将加盟辐射加工行业的企业家、创业者和技术骨干能有一本比较全面系统的参考资料。并希望本书能对有关部门的领导和公务人员全面了解辐射加工产业有所帮助。

我们在本书编写过程中,力求达到体系完整、科学准确和突出实用性。但由于编者水平有限,加之作者较多,风格各异,书中难免有不妥甚至错误之处,敬请广大读者指正。

本书的出版,得到了中国科学院、中国核工业集团公司、中国同位素与辐射行业协会,以及有关科研院所、大专院校和企业等单位的支持;著名核科学家、中国同位素与辐射行业协会名誉理事长朱光亚院士非常关心本书出版,专为本书题了词;北京大学吴季兰教授、北京机械自动化所黄正新研究员等对部分章节提出了修改意见,在此一并表示感谢。

编者

2002年12月



赵文彦 中国科学院研究员，中国同位素与辐射行业协会副理事长。1958年毕业于天津南开大学核物理专业。曾从事反应堆自动控制、同位素分离技术及核工业科技政策研究，组织并参与了国家大型加速器的工程建设，主持多项工业加速器生产线设计与建造，并获得中科院科技进步一等奖；现致力于辐射加工技术推广与产业化研究，最早提出“开发中关村智力资源”战略构想。先后出版了《科学研究与管理》、《科技 经济 法律》、《中关村十年之路》等著作，发表论文、研究成果30余篇。



潘秀苗 高级工程师，1959年毕业于吉林大学原子核物理专业。曾在核工业部和科学技术部长时间从事核科学技术管理工作，参与了国家同位素与辐射技术发展规划的编制工作和科研项目的组织实施工作。现任中国同位素与辐射行业协会顾问、辐射加工专业委员会理事长。

目 录

前 言

第一篇 辐射加工技术基础知识	(1)
第一章 电离辐射及辐射源	(1)
第二章 辐射能的传递与吸收	(9)
第三章 辐射化学效应	(22)
第四章 辐射与高分子	(34)
第二篇 辐射加工在新材料方面的应用	(70)
第一章 形状记忆聚合物及热缩材料制品	(70)
第二章 聚合物绝缘层的辐射交联及其在电线电缆中 的应用	(82)
第三章 导电高分子复合材料和温控伴热电缆	(100)
第四章 聚烯烃管的辐射交联改性	(112)
第五章 工程塑料的辐射交联改性和高性能化	(116)
第六章 橡胶辐射硫化	(122)
第七章 聚烯烃发泡材料	(141)
第八章 水性高分子体系及其应用	(151)
第九章 生物医用材料	(171)
第十章 纳米材料的辐射化学制备	(187)
第十一章 复合材料	(197)
第三篇 辐射加工的其它应用	(205)
第一章 辐射固化及其应用	(205)
第二章 高分子材料的回收再利用	(226)
第三章 半导体材料及器件的辐射改性	(239)
第四章 辐射技术在治理三废方面的应用	(248)

第五章	食品辐照贮藏保鲜	(268)
第六章	医疗卫生用品的消毒灭菌	(296)
第四篇	辐照装置及工艺	(310)
第一章	工业辐照用电子加速器	(310)
第二章	束下系统及工艺	(346)
第三章	γ 辐照装置	(358)
第四章	γ 辐照装置的辐照运行方式	(384)
第五篇	辐射剂量与防护	(393)
第一章	辐射剂量测量及辐照质量控制	(393)
第二章	辐射加工的安全防护与管理	(425)
参考文献	(438)
辐射加工产业化实例	(439)
锐意进取 持续创新(江苏常熟市电缆厂)	(439)
瞄准产业技术前沿 力求持续发展(江苏无锡爱邦高聚物有限公司)	(443)
加强技术创新 促进热缩制品产业发展(四川久远科技股份有限公司)	(448)
创新给黄石辐照带来活力(湖北黄石电缆辐照有限公司)	(453)
小厂的成功之道(北京市顺义跃洋绝缘材料厂)	(458)
依靠科技、质量和体制进步推动辐射加工产业发展(苏州大学辐照技术研究所)	(463)
追踪科技前沿 不断技术创新(北京三强核力辐射工程技术有限公司)	(470)
辐照用高频高压加速器的研制、生产及技术服务(中国科学院上海原子核研究所)	(475)

第一篇 辐射加工技术基础知识

第一章 电离辐射及辐射源

第一节 电离辐射

电离辐射又称致电离辐射。它是能使物质中的原子或分子获得或失去电子而形成离子的辐射。广义的辐射包括任何以波或运动粒子的形式向周围空间或物质发射并在其中传播的能量,如声辐射、热辐射、电磁辐射、 α 辐射、 β 辐射和中子辐射等。狭义的辐射(又称射线)限于电离辐射,只包括能产生电离效应的高能电磁辐射(如 γ 射线、X射线)和粒子辐射。粒子辐射按照其荷电情况和粒子性质又可分为带电粒子辐射(α 、 β 、质子、氘、氚等)和不带电粒子辐射(中子、中微子等)。本书为了叙述方便,如不特别说明,在以下各章节中,“辐射”即指“电离辐射”。以下分类介绍辐射加工中常见的辐射及其特性。

(1) γ 射线和X射线

物理学中早已用实验证明,X射线和 γ 射线本质上是在空间中运动着的光子。光子既不带电又没有静止质量,其能量可从下式求出:

$$E_R = h\nu = hc/\lambda \quad (1-1-1)$$

其中 E_R 是辐射能,单位是J; h 是普朗克常量, $h = 6.63 \times 10^{-34}$ J·s; ν 是光的频率,单位是 s^{-1} ; λ 是波长,单位是m; c 是真空中光速,近似值为 3×10^8 m/s。辐射能也常使用eV(电子伏)为单位, $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19}$ J。

虽然 γ 射线和 X 射线本质上与光、电磁波完全一样,都是电磁辐射,但波长(能量)分布不同,来源也不同。可见光(波长 400 ~ 760 nm)或紫外线(波长 5 ~ 400 nm)来源于原子外层(或内层)电子能级跃迁所发射的电磁辐射,而红外线(波长 760 ~ 7×10^5 nm)则来源于分子振动和转动。X 射线的波长较短(4×10^{-3} ~ 5 nm),按其来源分为特征 X 射线和连续 X 射线两种。特征 X 射线源于原子核外电子跃迁。构成物质的原子是由原子核和围绕原子核运动着的电子组成,核外电子按一定规则分布在不同的轨道能级上。内层轨道能级较外层低,因此也较稳定。当内层轨道电子由于某种原因被击出后产生空位,较外层的轨道电子为求稳定会迁移并填补这个空位,这种电子迁移前后两个轨道能级的能量差,就以电磁辐射的形式释放出来。由于特定原子具有特定的原子核外电子排布,其某两个能级的能量差也是特定的,所以上述电磁辐射的波长直接与产生辐射的物质原子的特征有关,故称为特征 X 射线。而连续 X 射线源于高能电子运动速度变化时发生的能量转换:当高能带电粒子,特别是高能电子通过介质时由于受到介质原子核库仑场的强烈阻滞,运动速度变慢,部分动能转化成电磁辐射放出,称为轫致辐射。它的能量取决于带电粒子运动速度变化的程度。运动速度变化越大,放出轫致辐射的能量就越高,可在零到带电粒子的最大动能之间连续分布,故又称为连续 X 射线。 γ 射线的波长更短(4×10^{-3} nm 以下),是放射性核素在衰变过程中或原子核反应过程中释放出的波长极短的电磁辐射。辐射加工、放射治疗中使用的 γ 射线都源自放射性核素。例如放射性同位素钴-60,它每次衰变放射出两个能量相近的光子(详见本章第二节)。而原子核反应一般是在原子核受到某种粒子轰击时发生。例如核素 ^{64}Zn 俘获入射中子发生(n, γ)核反应, ^{64}Zn 转变为核素 ^{65}Zn ,同时放出 γ 射线。

(2) 高能电子

在本书中,“高能电子”系指辐射加工中常用的能量为

0.15 ~ 10 MeV的电子,包括 β 射线和人工加速的电子束。 β 射线是放射性核素衰变时放出的高速电子或正电子,能量不是单一的。正电子是电子的反粒子,它和电子静止质量相同(9.109×10^{-31} kg,约为氢原子的1/1840),都带有单位电荷(1.602×10^{-19} C),但符号相反。电子束是由电子加速器产生的高能电子(电子枪中阴极金属钨丝受热产生的电子经人工加速),能量接近单一。 β 射线和电子束本质上都是电子,但前者源自原子核内,后者源自核外电子。电子的能量习惯用eV为单位来表示,1 eV定义为真空中电子在1 V电位差下加速运动所具有的能量。习惯上常用keV和MeV来表示高能电子的能量。

$$\begin{aligned} 1 \text{ MeV} &= 1 \times 10^3 \text{ keV} = 1 \times 10^6 \text{ eV} \\ &= 1.602 \times 10^{-13} \text{ J} \end{aligned}$$

(3) 重粒子

常见的重粒子有质子、中子、 α 粒子、氦核、核裂变碎片等,除中子不带电外都带有不同数量的正电荷,因质量比电子大得多故称重粒子。质子(p)就是氢核(H^+),带1个单位正电荷,静止质量1.007276 u(1 u $\approx 1.66 \times 10^{-27}$ kg)。中子(n)是不带电粒子,静止质量1.008665 u。自由状态下的中子是不稳定的,能自发地衰变为一个质子、一个电子和一个反中微子,中子的平均寿命约为918 s。中子主要来源于重核裂变、轻核聚变、核反应等。 α 粒子(即 α 射线)是放射性核素衰变时放射出的,它由2个质子和2个中子组成,带两个单位正电荷,就是氦原子核(He^{2+})。重粒子在辐射加工中应用较少。

上述的辐射中,X射线、 γ 射线、高能电子、重带电粒子、中子等透过物质时,沿其运动的路径与物质相互作用,其携带的能量被物质吸收,能直接地或间接地通过初级或次级过程使物质发生电离效应,即轨道电子被逐出,中性的原子变为离子。工业上利用电离辐射的这一特性对物质或材料进行加工或处理,称之为辐射加工。

有些辐射例如可见光、紫外线、红外线等因能量低不足以引起物质电离,称之为非电离辐射。非电离辐射虽然也有广泛的用途,但一般不属于辐射加工研究的范畴。

第二节 辐射源

辐射源是指那些能产生电离辐射的物质或装置。常见的有:放射性核素、粒子加速器、核反应堆等。以下介绍在辐射加工中最常用的几种辐射源。

1. 放射性核素辐射源—— γ 射线源

放射性核素钴-60是目前辐射加工中使用得最多的 γ 射线源,它是人工放射性核素。自然界存在的钴是稳定的钴-59,把它制成需要的形状,例如棒状,置于核反应堆的活性区受中子照射活化得到放射性同位素钴-60,制备它的核反应如图1-1-1所示,99%以上的激发态 $^{60}\text{Co}^*$ (半衰期 $T_{1/2} = 10\text{ min}$)通过同质异能跃迁转变为 ^{60}Co 。将 ^{60}Co 用不锈钢筒双层严密焊封制成标准元件,供用户根据需要组装。

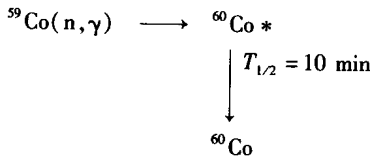


图 1-1-1 ^{59}Co 在原子核反应堆中生成 ^{60}Co 的反应

放射性核素(包括天然的和人工的)是不稳定的原子核,会自发地从特定能态跃迁放出某种射线,同时转变成另一种原子核,即发生放射性衰变。钴-60的衰变如图1-1-2所示,它放出一个电子(即 β^- 射线,能量0.314 MeV)转变成镍-60的激发态,再放出两个能量相近(分别为1.17 MeV和1.33 MeV)的 γ 光子,变为稳定的镍-60。仅有约0.05%的 ^{60}Co 经由不同的衰变路线,先放出能量为1.48 MeV的电子,再放出一个1.33 MeV的光子。

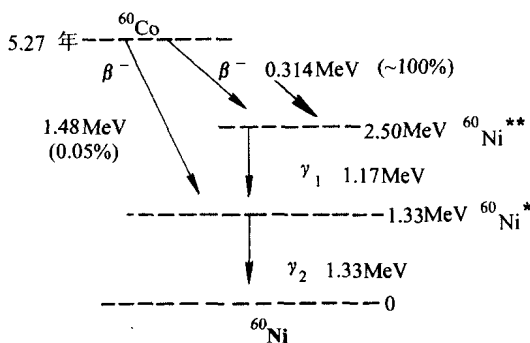


图 1-1-2 钴-60 的衰变图

在一定量的放射性核素中,虽然所有的核都可能发生衰变,但并不同时衰变,而是有先有后。假定在给定时刻,处于特定能态的一定量放射性核素在 dt 时间内发生自发核跃迁数的期望值为 dN ,则定义

$$A = dN/dt \quad (1-1-2)$$

式中 A 称为(放射性)活度,它表示放射性核素单位时间内的衰变数,常用来描述放射性核素源的强弱。活度的 SI 单位是 s^{-1} ,专用名称为贝可勒尔,简称贝可,符号为 Bq。1 Bq 表示放射性核素在 1 s 内发生 1 次衰变,即 $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$ 。曾用过的另一个活度单位是居里,符号为 Ci, 1 Ci 表示每秒发生 3.7×10^{10} 次核衰变。即

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq} \quad 1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1} = 2.70 \times 10^{-11} \text{ Ci}$$

需要特别说明的是:放射性活度只表示单位时间内发生的衰变数,不是放出的粒子数。一次衰变可能放出一个粒子,也可能放出多个粒子。例如钴-60 一次衰变放出一个电子和两个光子。放射性活度是时间的函数,假定初始放射性核的数目为 N_0 ; 经过 t 时间放射性核的数目变为 N ; $N < N_0$; 显然,放射性活度正比于 t 时间的放射性核数:

$$A = \lambda N \quad (1-1-3)$$

式(1-1-3)中的比例常数 λ 称为衰变常量,单位为 s^{-1} 。由式(1-1-

2) 和式(1-1-3)可得到:

$$-(dN/dt) = \lambda N \quad (1-1-4)$$

式(1-1-4)中负号表示 N 随时间 t 的增加而减少。将上式积分得式(1-1-5), 即放射性衰变定律

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1-1-5)$$

通常用半衰期来表示放射性核素的衰变特性, 用符号 $T_{1/2}$ 表示, 它是指特定能态的放射性核数目衰减到初始值一半 (即 $N/N_0 = 1/2$) 所需时间的期望值。根据式(1-1-3)和式(1-1-5), 得:

$$T_{1/2} = 0.693/\lambda \quad (1-1-6)$$

$$A = 0.693(N/T_{1/2}) \quad (1-1-7)$$

有时也用平均寿命 τ 来表示衰变的快慢, τ 是处于特定能态的一定量放射性核素平均生存的时间

$$\tau = 1/\lambda = T_{1/2}/0.693 \quad (1-1-8)$$

显然, 放射性核素的衰变常量越大其半衰期或平均寿命越短。不同的放射性核素源, 若要具有相同的放射性活度, 半衰期越大则需要的放射性核数越多。常用的钴-60 的半衰期为 5.27 年, 衰变常量为 $4.17 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$, 放射性活度每年约下降 12.6%。

辐射加工中习惯用辐射功率来表示放射性核素源的加工能力。辐射功率 P_γ 按下式计算:

$$P_\gamma (\text{W}) = k \times E_R (\text{MeV}) \times A (\text{Ci}) \quad (1-1-9)$$

其中 E_R 是每次衰变释放出的可利用粒子的总能量, A 是该放射性核素的活度, k 是单位换算系数, 等于 5.93×10^{-3} 。例如, 钴-60 辐射源放出 1.17 MeV 和 1.33 MeV 两种 γ 辐射, 1000 Ci 钴-60 的 γ 辐射功率为: $5.93 \times 10^{-3} \times (1.17 + 1.33) \times 1000 \approx 14.83$ (W)。

辐射加工中除钴-60 外也有使用放射性核素铯-137 的。它是核反应堆中的一种重要裂变产物, 裂变产额高。它大量存在于核燃料后处理物中, 经化学分离得到 $^{137}\text{CsCl}$ 或 $^{137}\text{Cs}_2\text{SO}_4$ 的粉末, 压