

电子束加工在工业中的应用

马瑞德 严 琦 陆裕清

(上海科学技术大学射线应用研究所)

摘要

本文着重介绍了辐射工业用电子加速器的类型及应用现状, 论讨了电子束加工技术的发展状况, 比较^了 $\text{Co}^{60}-\gamma$ 源和电子束加工的优缺点。

电子束加工是一种新型的加工方法。它在辐射交联、辐射固化等领域已取得重大进展并已逐步工业化, 而在其它领域如辐射聚合、辐射接枝、“三废”处理、辐射消毒等正在进行广泛和深入的研究。目前世界上已有总功率为 20MW 的 400 多台电子加速器用于工业辐照, 产品的年产值达几十亿美元, 并仍在以每年至少 15% 的增长率递增。电子束加工能使用户以较低的成本生产出新型而独特的高价制品。它的能耗低, 生产速度快, 运行费用低, 不会对环境产生污染, 已成为一种有前途的新生产方法^[1]。

一、电子加速器

电子加速器根据它的加速方法不同可分成二类: 1. 静电加速型, 2. 高频加速型。前者利用一个高直流电压加速电子, 可以进一步分为考克饶夫特-瓦尔顿型、变压器型、范德格喇夫型。高频加速型加速器采用作周期转换的高频电压加速电子, 包括电子直线加速器、回旋加速器、同步加速器、电子感应加速器等。到目前为止, 在工业中主要使用的是静电加速型加速器, 因为它的束流大^[2]。考克饶夫特-瓦尔顿型加速器是利用由电容器和整流器所组成的电压倍增器线路加速电子, 如图 1(a) 所示。它的额定电压已达 600kV, 与之相类似的还有 NS 型和 Schenkel 型加速器。

变压器型加速器采用多抽头次级变压器线路, 可分为原芯型和绝缘芯型两类, 如图 1(b) 所示。原芯型加速器的额定电压已达 1MeV。

范德格喇夫型加速器采用一根运行的绝缘带传输电荷, 它的输出束流较小, 应用较少。

静电加速型加速器按电子束辐照方式分为非扫描与扫描型两类。非扫描型电子加速器主要用于薄膜交联和涂层固化, 其能量范围一般在 0.15—0.3MeV, 产品加工区完全屏蔽, 屏蔽物是加速器的组成部分。这类加速器体积较小; 所需空间不大, 可以很容易地安装在任何工作区内。目前商业用的类型有: 美国 RPC 公司出产的宽束电子加速器等。仅美国 ESI 公司一家在 1986 年底之前就出售了 150 多台。目前尚在美国工厂使用的约有 70—80 台。但非扫描型的电子加速器的线源要比扫描型长得多, 受热容易产生较大的热形变, 使用寿命较短。同时, 非扫描型的电子束剂量分布决定于线源的物理性质, 它的剂量均匀性较差。

在扫描型电子加速器中, 能量范围为 0.5—10MeV 的电子束加速器, 目前功率额定值最高约 200kW。这类加速器目前已被许多大型工业部门采用, 其中包括塑料工业、汽车制造业、橡胶产品制造业、石油化学工业等。这类加速器主要用于塑料(电线电缆的绝缘层、热收缩材料、聚乙烯管材、泡沫塑料等)的辐照交联, 橡胶的辐射硫化以及聚合物的改性等。美国 RDI 等公司生产的地那米加速器额定电压从 400kV 到 4.5MV, 束流功率可达 150kW, 到 1986 年底, 此种机器已有百台在各国运转。

若干电子直线加速器(LINAC)在英国、美国、法国、丹麦和波兰等国已商业化地用于医疗消毒。但由于它的价格高, 功率水平低, 因而没有象低能直流加速器那样用途广泛。电子加速器的种类和用途见表 1。表 2 比较了电子束和 $\text{Co}^{60}-\gamma$ 射线的加工能力。表 3 列出了几种

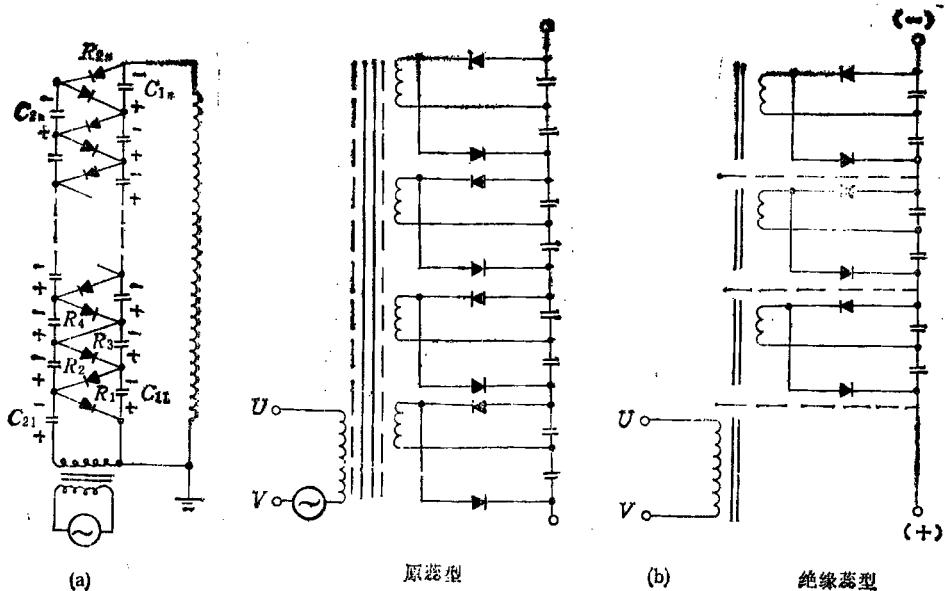


图1 静电加速器
(a) 考克饶夫-瓦尔顿型; (b) 变压器型

表1 商业辐照加速器的种类和用途

类 型	生产厂 家	主要用 途	能 量	束流功 率(kW)	价 格(万美元)
地那米加速器	美国 RDI 公司	电线电缆热收缩管和膜	<4MeV	<150	150
绝缘芯变压器型加速器	日本 NHV 公司	废气处理	<2MeV	<100	75
电子帘加速器	美国 RPC 公司	磁带印刷	<300keV	<150	45
	美国 ESI 公司	涂 层	<300keV	<150	45
	法国 AID 公司	涂 层	<250keV	<5	15
	联邦德国 Polymer-Physik 公司	涂 层	<300keV	<150	
电子直线加速器	苏 联	谷物灭虫	<2MeV	<10	40
	法国 CGR 公司	医疗消毒	<10MeV	<10	100
	美 国	医疗消毒	<10MeV	<10	100

表2 电子束加工和 $\text{Co}^{60}-\gamma$ 射线加工能力比较

	电 子 束	$\text{Co}^{60}-\gamma$ 射 线
能 量(MeV)	0.3—3.0	1.17 和 1.33
穿 透 能 力	毫 米 级	米 级
加 工 容 量	大	小
加 工 速 度(m/min)	100	1

典型的我国制造的加速器。

我国的辐射加工技术起步于五十年代末。近年来，辐射技术的工业应用已取得一定的经济效益。上海先锋电机厂和中国科学院自动化

研究所已经生产了数十台工业用电子加速器。上海电缆厂安装了 2MeV, 10mA 的上海先锋电机厂生产的地那米加速器，为上海宝山钢铁总厂提供了辐射交联电线电缆。上海科学技术大学成功地完成了 105°C 等级的高软化点 PVC 绝缘材料的配方研究。中国科学院长春应用化学研究所和吉林市辐射化学研究所已研制生产了辐射交联热收缩管套。吉林市辐射化学研究所从美国 RDI 公司引进的 3MeV, 40mA 地那米加速器已在 1987 年投入此项生产。从日本

表 3 我国制造的电子加速器

型 号	能 量 (mA)	束 流 (mA)	正在使用台数	制造厂家
范德格喇夫	0.5—2.5	0.15—0.20	18	上海先锋电机厂
考克饶夫特-瓦尔顿	0.6	5	1	中国原子能科学研究院
直 线	3—5	0.2	1	北京师范大学
直 线	14	0.2	1	中国原子能科学研究院
ICT	0.3	30	2	中国科学院自动化研究所
	0.6	30—50	1	
	1.2	5	1	
地 那 米	0.7—2	2.5—10	1	上海先锋电机厂
电 子 窗	0.15—0.25	30	1	中国科学院自动化研究所

Nissin 公司引进的 3MeV、10mA 的加速器在 1987 年安装于西南核物理化学研究所, 也从事此项生产。1987 年上海科学技术大学用聚乙烯发泡材料研制了救生衣。上海科学技术大学的辐射引发聚合的软接触镜目前已生产了十几万副, 并建立了生产线。在 1987 年的南斯拉夫国际博览会上, 该成果获得发明奖。中国科学院上海原子核研究所辐射接枝丙烯酸于聚丙烯基材的电池隔膜生产线在去年的产值达 175 万元。上海华东化工学院研制的辐射引发丙烯酸和丙烯酸丁酯共聚物被用作提高银覆盖能力的新材料, 1987 年的上半年为国家节约了 15t 银。表 4 为国内辐射加工现状。

电子束加工的主要竞争对手是 $\text{Co}^{60}-\gamma$ 射

线辐照加工。由表 2 可见, 尽管电子束的穿透能力低, 但加工容量大, 例如加速电压为 2MeV, 束流为 50mA 的电子加速器可产生 100kW 的功率输出, 而 10^6 Ci 的 $\text{Co}^{60}-\gamma$ 射线的输出功率仅为 15kW。另外, 电子加速器不产生放射污染, 关闭了动力供给也就完全关闭了电子束, 因此电子束比 γ 射线在工业中的应用更加广泛。目前世界上约有 40 个国家商业应用的 γ 源共有 140 个, 总安装活度约为 $3 \times 10^{18} (\text{Bq})$, 或 80(MoI)。它们主要应用于一次性医疗用品的消毒, 药物, 灭菌, 食品辐照等^[3]。

聚合物暴露于高能电子束下, 会发生交联与降解聚合以及接枝等作用。多数聚合物经小剂量辐射后, 即呈粘性, 平均分子量及文化程度

表 4 国内辐射加工的现状

产品名称	生 产 单 位	生 产 规 模	所 用 辐 射 源
电线和电缆	上海电缆厂 中国原子能科学研究院	批量生产	$\text{“地那米” } 2 \text{ MeV}$ 静电倍加器 ИрУ-6
热收缩管材和薄膜	中国科学院长春应用化学研究所 吉林市辐射化学研究所 西南核物理化学研究所 中国原子能科学研究院 上海科学技术大学 延大电缆厂 江苏吴县枫桥辐射制品厂	批量生产并已经供应市场	Co^{60} 进口“地那米”加速器
聚乙烯发泡	上海科学技术大学 北京师范大学	少量生产救生衣	国产加速器
电子束固化	上海科学技术大学	木板中试生产线	国产 ICT 加速器
医疗卫生用品的辐射消毒	上海、北京、南京、苏州、深圳	批量生产	$\text{Co}^{60}-\gamma$
电子束引发聚合	上海科学技术大学	软接触镜生产线	范德格喇夫
辐射接枝	中国科学院上海原子核研究所	电池隔膜生产线	$\text{Co}^{60}-\gamma$
辐射共聚	上海华东化工学院	银粉镀复生产线	$\text{Co}^{60}-\gamma$

增大。当反应继续进行时，聚合物内部便产生交联，生成了三维网状聚合物。交联可使聚合物的力学性能、耐化学性能、电性能等产生很大的变化。同时，聚合物经辐照后，会引起聚合物主链的降解而减低分子量。一般而言，在辐射场下，交联和降解作用是同时存在的，那个作用占优势，主要取决于聚合物结构和辐照剂量。

聚合反应一般要经历链引发、链增长和链终止三个阶段，辐射主要在链引发阶段发生作用。但在较高的辐照剂量下，初级自由基能直接参加链终止反应，辐射强度对聚合极其重要。

辐射接枝是以一种均聚物链在一种单体的存在下进行辐照而生成。接枝的方法有共辐照接枝和预辐照接枝两种。

二、电子束在工业中的主要应用

1. 辐照交联

辐照交联在电子束加工领域中占有的市场最大。应用得最早最成功的是辐照交联电线电缆绝缘材料。辐照改善了绝缘材料温度特性，提高了绝缘强度及耐磨性能。产品广泛地应用于电视、计算机、电子器件、汽车飞机制造业等。辐照交联与化学交联相比，具有省电、节能、较小的操作空间和容易控制等优点，尤其适用于直径较小的电线。由于电子束的穿透能力有限，电子束不能交联大于30kV的高压电缆。一些发达国家都采用多道的化学和电子束交联工序，生产多种规格的电线电缆^[4]。美国已有28台电子加速器用于电缆辐照，全国有90%的电线电缆均经辐照交联。国内，上海电缆厂也用2MeV地那米加速器从事此项生产。中国原子能科学研究院与北京电线总厂合办的北京电磁线厂辐射公司也即将投产。改进材料的配方和降低交联剂量，使电子束辐照能生产用途广的高压电缆是一个正在进行研究的方向。

电子束辐照交联的另一个主要应用是生产热收缩管和薄膜。交联的聚乙烯、聚四氟乙烯等可被加热到软化点以上的温度，再经过外力拉伸，然后在形变条件下冷却，产品保持形变。当产品再加热到软化点以上时，它又会恢复到

原来加外力之前的非形变状态。这种特性称为记忆效应或热收缩性。当聚乙烯辐照剂量达10—20Mrad并具有40—60%的交联时，就能获得此种效应。具有这种特性的管材料广泛用于电线接头的绝缘套管和油田输油管道的防护层。在欧洲和美国，双向拉伸的电子束辐照聚乙烯薄膜被广泛用作包装膜。美国的Raychem公司是世界上最大的生产热收缩管的厂家，拥有20多台加速器。国内吉林市辐射化学研究所和成都辐射化学研究所已建立了电子束辐射交联中试线。

电子束辐照交联生产发泡塑料的方法可用图2表示。

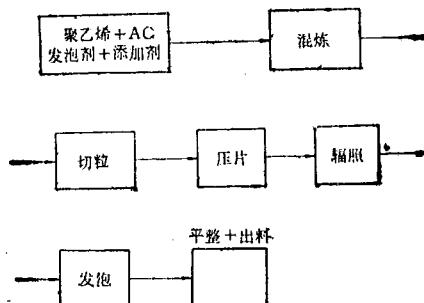


图2 生产辐射交联聚乙烯发泡塑料的工艺流程示意图

电子束辐照的目的是增加在熔点以上时的塑料粘度，辐照剂量为1—10Mrad时可以得到20—40%的交联。低剂量辐照可以得到高发泡塑料，高剂量辐照可以得到低发泡塑料。电子束辐照生产的发泡塑料表面细孔结构分布均匀，并具有良好的平滑性能，可广泛用作汽车衬垫材料、建筑材料、救生衣等。日本有10台功率为338kW的加速器从事此项生产。日本现已生产出硅橡胶发泡材料，此材料具有极好的耐腐性和机械性能，在生物化学工业中需用量很大。

电子束辐照硫化橡胶具有产品纯度高、工艺简单和节省能源的优点。国外已实现乳胶、硅橡胶、橡胶薄膜和轮胎辐射预硫化的小规模工业生产。预硫化的辐射剂量为 5×10^4 — 10^5 Gy范围。美国固特异公司现已成为橡胶工业中最大的辐射应用单位，每年生胶的处理量达几亿

磅。国内江苏吴县枫桥辐射制品厂，每月生产辐射硫化硅橡胶医用导管达 1,000,000m。由于辐射费用及辐照剂量相对较高，因而影响了辐射硫化的推广应用。但随着加速器的发展和合适敏化剂的开发，人们可以使辐射剂量下降 1—2 个数量级。可以期望在近一、二十年内，橡胶辐射硫化会有很大的发展。

2. 辐射固化

电子束固化具有速度快、无污染、省能源以及涂层表面光滑牢固等优点。目前世界上大约有 100 个专门从事此项研究的机构。生产的产品有：联邦德国的 Letron 公司和 WKP 公司的彩色复合纸，美国 Bixy 公司的胶粘带，日本 Napazato 公司的砖瓦涂层，日本 Dai-Nippon 公司的金属涂层等^[4]。日本有 10 多台、欧洲和美国有 100 多台电子加速器用于电子束固化。近年来开发了供电子束固化用的低能大功率自动屏蔽电子帘加速器，为涂料固化提供了工业化的条件。在日本，以高强度石膏板为基材的表面涂层经电子束固化技术处理制得的“瓷砖”深受市场欢迎。它外观光滑，价格低廉，可以和真瓷砖媲美。它重量轻，适合高层建筑的室内装饰。目前在日本旅馆的盥洗室内及温泉处均已普遍使用此种新型材料。美国路易斯维尔世界木材公司的现行木器涂料固化流水线，采用整体自屏蔽非扫描型电子帘加速器，是第一个适用于大面积板材连续固化的电子束加工生产装置，生产了一系列性能独特和外观美的制品，其中包括木板和印刷纸，木板和金属箔，木板和塑料薄膜的层压制品。上海科学技术大学的电子束固化木制品涂料中试线在涂料、氮保护设备、涂装工艺、屏蔽系统等方面都取得了一定的进展，并在 AEA/RCA 电子束辐照交联电线电缆国际培训班上作了示范。

电子束固化中，氮气耗用大和涂料价格高是不利因素，影响了电子束固化的进一步推广。随着化学涂料配方的改进（空气中固化涂料）和用户的增加，成本将会大大下降。电子束固化的两个极有希望的应用领域是：（1）制造软磁盘和磁带。电子束固化的磁带具有质量好、生产效

率高的优点。（2）织物改性。电子束加工在织物改性方面很有可能会引起惊人的辐射技术系列化改造。改造后的织物可能会具有以下特点：不起皱，永久定形，阻燃，耐污，防水，能染色。

3. 辐射物理加工

医疗用品的辐射消毒是一种相当成熟的技术。它的市场价值在辐射加工中占第二位。目前采用的气体消毒，往往有毒性残留，不久将在世界范围内被禁用。辐射消毒的源均使用电子束和 γ 源，由于后者具有更大的穿透力，所以用得更广泛。西欧有 25 个消毒中心，其中三个采用电子束辐射技术。美国的 RDI 公司使用 4.5MV 地那米加速器进行辐射处理。美国的一个 12MeV 的电子加速器从事医疗用品消毒已有 15 年，并始终进行放射性监测，没有发现高于本底的放射性。

在欧洲和美国，很早就开始了对生活废水的辐射消毒处理。美国自 1975 年起规定所有城市的生活废水必须进行二级处理，结果使自然环境大有好转，但同时也面临着怎样处理大量的污泥问题。美国在鹿儿岛建立了一家能连续作业的实验工厂，该厂每天处理污泥 80,000 加仑，每次的辐照剂量为 4kGy。结果表明，在该剂量下，可以将污泥中的肠道细菌，沙门氏菌等降至可检测的水平以下。消毒后的污泥还可以用作肥料^[6]。

用电子束处理废气，可以从中除去 SO_2 和 NO_2 ，这在国外已进行了较深入的研究。日本荏原制造公司和高崎辐射化学研究所联合进行了一次废气的中试，试验结果表明，废气中的 SO_2 和 NO_2 分别除去了 99% 和 88%。在处理过程中，废气首先被冷却到一定的温度，然后引入适量的氨气与 SO_2 ， NO_2 混合气体，再将混合气体送入一个反应器内用电子束进行辐照，结果 SO_2 和 NO_2 转化成了硫酸铵和硝酸铵的混合物，这种混合物可以用作肥料。安装在美国印第安纳利斯动力照明公司的大型试验示范装置（PDU），从 1985 年开始对烟道气体进行了辐射处理的试验，结果证明该方法能去

除烟道气中 90% 以上的 SO_2 和接近 90% 的 NO_x , 同时证明了商用电子束处理设备可在动力厂环境中安全可靠地使用。

食品辐照具有很大的应用范围, 适用于抑制块根植物的发芽, 消灭虫子, 延长蔬菜和新鲜水果的存放期, 改善食品和调味品的卫生。到目前为止, 有 23 个国家对大约 40 种食品发放了辐照处理食品的许可证。美国陆军实验室用 5—30MeV 的电子直线加速器辐照军用罐头等产品已有 12 年之久。由于 γ 射线穿透力强, 可辐照包装好的食品, 在食品辐照中应用远比电子束广泛。

被约束的离子云冷凝成晶体

目前人们已能够观察到被电磁势阱约束的离子可以具有有序结构——从几个离子排成的晶列到数千个离子排列在同心壳层上。在某些实验中, 改变势阱的参数, 可使带电离子很快地从规则结构熔解成离子云或很快地再结晶, 这类似于相变或混沌与有序间的转变。所有这些规则结构出现在组元和相互作用均很清楚的体系中, 可以通过对这一现象的研究来获得有关合作现象如原子团的形成、Wigner 格子和强耦合离子体等的知识。

早在 1959 年, 人们就观察到直径大约 20 μm 的带电铝离子的规则排列及其熔解和再结晶的行为。目前实验所涉及的是更为清楚和确定的体系, 所有粒子有同样的质量和电荷。

在研究少量离子的行为时, 常用在特殊形状的电极间加上射频电场所形成的势阱(通常称为 Paul 阵)。通过激光冷却可以把离子的无规热运动减小到 10mK 以下。1980 年人们可以得到在 Paul 阵中几个离子的象, 两离子象的大小与预期的平衡间距相符, 但分辨率还不足以对可能的排列结构进行研究。

1987 年, Max Planck 量子光学研究所的一个小组观察到势阱中包含 2—50 个镁离子体系的相变。他们采用了观察离子荧光辐射强度的方法: 如离子云中的离子无规运动, 则由于 Doppler 频移, 荧光光谱应十分宽。当改变外

界条件时, 他们观察到这种离子云样的谱突然过渡到和单个离子相对应的尖峰状形式。其解释为从离子云态过渡到了晶态, 此时离子的运动是相关的, 具有较为固定的位置。他们也用直观的方法证实了这种不同态之间的转变。美国国家标准局的小组对 Hg^+ 离子做了类似的工作, 他们的照片显示出一些离子成环状或直链状的晶态排列。他们称这种结构为“赝分子”。在这种赝分子中, 离子间隔约为几个 μm , 要比真实分子中的大得多。他们还研究了由一对 Hg^+ 离子形成的赝分子的振动频率, 结果和理论一致。

在研究几百到数千个离子时, 要改用由静磁场约束的 Penning 阵。美国国家标准局的小组在铍离子体系中观察到从 20 个离子的单个壳层到总数 15000 个离子形成 16 个壳层的结构。有些壳层是圆柱状的, 而不是理论预期的球形, 这在目前还无法解释。

在离子贮存环中, 也有可能观察到晶化现象。理论上预期, 当离子束密度很高时, 离子会排列到同轴柱面上; 当离子束密度足够低时, 离子会像一串念珠一样沿轴排列。实际上人们正在设法观察这一现象。

(刘力 胡学东根据 Physics Today 1988
年第 9 期第 17—20 页编译)

- [1] Urs V. Lauppi, *Radiat. Phys. Chem.*, **31** (1988), 369.
- [2] K. Mizusawa et al., *Radiat. Phys. Chem.*, **31** (1988), 267.
- [3] 维·马科维奇 (V. Markovic), 国际原子能机构通报 (中文版) **29**(1987), 25。
- [4] Nelson Hildreth, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-28-2** (1986), 1974.
- [5] S. U. Nabl, *J. Indust. Irradiation Tech.*, **3** (1985), 41.
- [6] D. J. Helfrich, *Radiat. Phys. Chem.*, **24** (1984), 129.