

3D 打印剪切取向的 h-BN/PDMS 中子屏蔽复合材料及性能研究

陈志凯 王凯凯 胡晓丹 张海黔 常树全
(南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 211100)

摘要 针对传统共混制备六方氮化硼/聚二甲基硅氧烷 (h-BN/PDMS) 复合材料时, 因 h-BN 随机分布导致其本征各向异性特性 (垂直面方向的热中子屏蔽、高热阻) 被稀释的问题, 提出利用直写成型 3D 打印过程中喷嘴内的强剪切流场, 原位诱导二维 h-BN 片层沿打印路径定向排列, 实现各向异性多功能复合材料的一体化制备。结果表明, 剪切诱导使六方氮化硼在 PDMS 内部成功定向: 垂直入射方向的热中子屏蔽率在 2 mm 厚度下从浇注试样的 73.4% 提升至打印试样的 80.07%, 绝对值提高了 6.67%, 同时提升了该方向上的热阻隔性能。本研究验证了直写成型 3D 打印中的剪切流场能够调控二维 h-BN 片层在 PDMS 基体中的定向排列, 进而将材料本征各向异性转化为宏观性能的定向增强。基于打印参数、填料取向与热中子屏蔽/热阻隔性能之间的关联, 为利用剪切流场实现复合材料内部有序结构的可控构筑提供了参考, 为中子屏蔽与热管理领域中各向异性功能填料的设计与制备提供了方法学思路。

关键词 中子屏蔽, 3D 打印, 聚二甲基硅氧烷, 六方氮化硼, 剪切取向

中图分类号 TL77

DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0049

CSTR: 32195.14.j.JRRRP.1000-3436.2026-0049

引用该文:

陈志凯, 王凯凯, 胡晓丹, 等. 3D 打印剪切取向的 h-BN/PDMS 中子屏蔽复合材料及性能研究 [J]. 辐射研究与辐射工艺学报, XXXX, XX(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0049.

CHEN Zhikai, WANG Kaikai, HU Xiaodan, *et al.* 3D-printed shear-oriented h-BN/PDMS neutron shielding composites and their performance[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, XXXX, XX(XX): XXXXXX. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0049.



3D-printed shear-oriented h-BN/PDMS neutron shielding composites and their performance

CHEN Zhikai WANG Kaikai HU Xiaodan ZHANG Haiqian CHANG Shuquan

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211100, China)

ABSTRACT Traditional blending of hexagonal boron nitride (h-BN)/polydimethylsiloxane (PDMS) composites

基金资助: 国家自然科学基金 (12275131), 基础科研项目 (JCKY2024605C015) 和核技术研发科研项目 (HJSYF2025 (02))

第一作者: 陈志凯, 男, 2001 年 4 月出生, 南京航空航天大学硕士在读, 核科学与技术专业

通信作者: 常树全, 博士, 教授, E-mail: chsq@nuaa.edu.cn

收稿日期: 2026-04-23; 修回日期 2026-05-27

Supported by National Natural Science Foundation of China (12275131), Defense Industrial Technology Development Program (JCKY2024605C015), and Nuclear Technology R&D Program (HJSYF2025(02))

First author: CHEN Zhikai (male) was born in April 2001, a master's candidate majoring in Nuclear Science and Technology at Nanjing University of Aeronautics and Astronautics

Corresponding author: CHANG Shuquan, doctoral degree, professor, E-mail: chsq@nuaa.edu.cn

Received 23 April 2026; accepted 27 May 2026

leads to a random h-BN distribution, which weakens the inherent anisotropic properties (high through-plane thermal neutron shielding capacity, and thermal barrier performance). To address this issue, direct ink writing (DIW) 3D printing is adopted to realize *in-situ* alignment of two-dimensional h-BN flakes along the printing path via the intense shear flow inside the nozzle, enabling one-step fabrication of anisotropic multifunctional composites. The results revealed that shear induction successfully aligns h-BN flakes within the PDMS matrix; the thermal neutron shielding efficiency along the normal incidence direction rose from 73.4% for the solution-cast sample to 80.07% for the DIW-printed sample at a thickness of 2 mm, representing an absolute improvement of 6.67%, while the thermal barrier property in this direction is also enhanced. This work verifies that the shear flow field in DIW 3D printing can tune the orientation of 2D h-BN flakes in the PDMS matrix, thus translating the intrinsic material anisotropy into directional enhancement of macroscopic performance. Based on the correlations among printing parameters, filler orientation and thermal neutron shielding/thermal barrier performances, this study provides a reference for controllably constructing ordered internal structures of composites by shear flow, and supplies a feasible strategy for designing and fabricating anisotropic functional fillers in neutron shielding and thermal management fields.

KEYWORDS Neutron shielding, 3D printing, Polydimethylsiloxane, Hexagonal boron nitride, Shear orientation
CLC TL77

随着核能技术的快速发展与广泛应用, 其在国防、医疗、工业及科研等领域展现出巨大价值^[1]。同时, 核与辐射安全问题备受关注。中子穿透能力强、辐射效应显著, 高效中子屏蔽材料是保障人员安全和设备稳定运行的重要基础^[2]。传统中子屏蔽材料如含硼聚乙烯虽屏蔽性能优异, 但存在成型工艺复杂等不足^[3]; 镉板则含有毒害元素, 限制了其应用^[4]。因此, 开发兼具轻质、柔性、易于加工及高效屏蔽性能的新型复合材料, 已成为辐射防护领域的重要研究方向^[5]。

辐射屏蔽性能和耐辐照性能是辐射防护材料的重要性能, 目前已有较多研究报道。在耐辐照改性方面, 金属有机框架、石墨烯量子点等已被探索用作功能填料^[6-7]; 在辐射屏蔽方面, 六方氮化硼 (h-BN) 因其较高的¹⁰B同位素丰度 (约19.9%)、¹⁰B本身较大的热中子吸收截面 (3 837 barn) 以及对聚合物材料耐辐照性能的提升作用, 得到广泛关注^[8-10]。h-BN具有二维片层结构, 其面内导热系数高达~300 W/(m·K), 而穿过面方向仅~2 W/(m·K)^[11-12], 且其热中子屏蔽能力亦随片层取向变化^[13]。将h-BN分散于柔性高分子基体中, 可制备兼具柔韧性及中子屏蔽功能的复合材料^[14-15]。然而, h-BN的本征各向异性在随机分散的复合材料中被稀释, 导致其中子屏蔽和面外热阻隔优势无法充分发挥。有效调控h-BN片层在聚合物基体中的取向, 以最大化发挥其在特定方向上的性能优势, 是当前研究的核心挑战^[16-18]。

近年来, 研究者们探索了多种取向调控策略

如多层剪切场^[19]、磁诱导^[20]、电诱导^[21]、3D打印剪切取向^[22]和高功率脉冲磁控溅射技术^[23]。磁场诱导取向方面, Lin等^[24]将磁性Fe₃O₄纳米颗粒负载于h-BN表面, 在0.4 T磁场下使其在环氧树脂中垂直取向, 导热系数达到0.85 W/(m·K)。Yan等^[25]将类似方法用于水性环氧涂层, 证实取向h-BN可显著增强涂层的阻隔性能。然而, 磁场取向工艺较为复杂, 不仅需要对h-BN进行磁响应功能化, 而且需要强磁场设备, 固化过程中基体黏度的变化也会影响取向稳定性^[26]。剪切流场取向方面, Liu等^[27]利用熔融沉积成型 (FDM) 3D打印过程中的剪切力, 使h-BN在热塑性聚氨酯中沿打印方向排列, 100 °C下的面内导热系数达到2.56 W/(m·K)。An等^[28]综述了多种剪切取向策略, 指出直写成型 (Direct ink writing, DIW) 3D打印因其墨水可设计性强、剪切力可控, 在片状填料取向方面具有独特优势。剪切取向具有工艺简单、成本低、易于实现复杂结构一体化成型等优点, 是一种极具潜力的规模化取向技术^[29]。但上述研究多聚焦于导热性能, 对热中子屏蔽性能的关注较少。

尽管上述研究分别证实了剪切取向和磁场取向的有效性, 但在同一材料体系 (h-BN/PDMS (聚二甲基硅氧烷)) 中, 两种方法对h-BN取向效果、热中子屏蔽性能及导热性能的系统对比仍鲜见报道。Chen等^[30]虽在硅橡胶中分别实现了剪切和磁场取向, 但未对两种方法的取向效果与屏蔽性能进行直接比较。因此, 有必要在同一材料

体系下对两种取向方法的样品制备、微观结构及性能进行对比研究。

为此,本研究采用3D打印技术,以PDMS为基体,h-BN为热中子屏蔽、热阻隔功能填料,利用挤出过程中的剪切取向作用,制备了具有不同h-BN片层取向结构的复合材料,并与磁场诱导取向工艺进行了对比。通过表征材料的微观结构分析两种取向方式的作用效果,以及测试热中子屏蔽及热阻隔性能验证剪切取向对复合材料性能的影响。实验结果表明,相较于磁场诱导取向,基于3D打印的剪切取向策略能够使h-BN片层获得更为理想的排列方式,从而赋予复合材料更优的热中子屏蔽性能与热阻隔效果,为高性能热中子屏蔽材料的设计与制备提供了新思路。

1 材料与方法

1.1 主要材料与仪器设备

主要材料包括由美国道康宁公司生产的型号为Sylgard 184的PDMS,常州第六元素科技有限公司生产的粒径为5 μm 、纯度为98%的h-BN,阿拉丁生化科技有限公司生产的型号为Hydrophilic-150、比表面积150 m^2/g 、粒径7~40 nm的气相纳米二氧化硅和纯度 $\geq 99.9\%$ 的硫酸亚铁七水合物。

行星式搅拌脱泡机,C200,广州施诺斯科技股份有限公司;冷冻离心机,3K30,德国Sigma公司;空气压缩机,Q1E-FF-1608,江苏东成电动工具有限公司;多头3D打印机,自研;鼓风干燥箱,101-1,苏铂科技设备有限公司。扫描电子显微镜,美国Scios 2 DualBeam, Thermo Fisher公司;流变仪,MCR 302e,奥地利Anton Paar公司;X射线衍射仪,D8 ADVANCE,德国Bruker公司;手持红外热成像仪,GY-MCU90640,桂林桂江电子科技有限公司;铝基加热板,K3,深圳柴火空间科技有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的合成

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的合成如图1(a)所示,取1 L的烧杯,加入4 g h-BN和800 mL超纯水,机械搅拌40 min使h-BN在水中均匀分散,加入1.4 g的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 粉末,机械搅拌15 min后超声30 min使悬浮液均匀分散。向悬浮液中加入0.1 mol/L的

NaOH溶液直至悬浮液的pH为11,将悬浮液置于90 $^\circ\text{C}$ 的油浴锅中加热并持续机械搅拌6 h。反应完成后,抽滤并用超纯水洗涤数次至滤液无色,最后将粉末置于60 $^\circ\text{C}$ 烘箱中烘干,得到负载 Fe_3O_4 的h-BN。

1.2.2 PDMS基墨水制备

PDMS基复合材料配方中PDMS预聚物与固化剂质量比为10:1,气相二氧化硅含量为10 phr(每百份PDMS中的份数)。h-BN的含量分别设定为20 phr、40 phr、60 phr、80 phr, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的含量设定为20 phr(当 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 含量进一步提高时,PDMS复合材料易在磁场作用下发生变形和移动)。PDMS基墨水制备过程如图1(b)所示,取20 g PDMS置于搅拌杯中,少量多次顺序加入h-BN和气相二氧化硅至配方设计用量(其中,h-BN和气相二氧化硅的单次加入量分别为4 g和1 g,加入后均使用搅拌脱泡机搅拌30 s,转速为3 000 r/min),最后加入2 g固化剂并搅拌1 min完成混合。将混合后的浆料转移至30 cc(1 cc=1 cm^3)的针筒内使用离心机进行离心除泡,离心机转速为5 000 r/min,离心时间5 min,得到用于打印的前驱体墨水。

1.2.3 剪切取向的3D打印和磁场诱导取向工艺

剪切取向的3D打印和磁场诱导取向工艺分别如图1(c)和图1(d)所示。3D打印剪切取向h-BN/PDMS工艺采用一字型喷头挤出h-BN/PDMS前驱体以实现取向效果。采用的一字型喷头内径宽度0.6 mm,内径厚度0.15 mm。喷头与打印平台的距离调整至0.1 mm,打印速度为10 mm/s。打印完成后将试样放入80 $^\circ\text{C}$ 烘箱中加热1 h,使其完全固化。

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}/\text{PDMS}$ 在采用一字型喷头进行3D打印时容易发生堵塞,采用标准圆锥形喷头进行3D打印,喷头内径0.6 mm。磁场诱导取向 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}/\text{PDMS}$ 工艺需在样品完成打印后置于由两块平行排列的强磁铁形成的磁场中进行热固化。用于SEM验证取向效果的样品尺寸为10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 0.5 mm,用于热中子屏蔽率测试及热阻隔效果测试的样品尺寸为50 mm $\times$ 50 mm $\times$ 2 mm。采用长度为10 cm的块状磁铁平行放置,将样品置于磁铁中央位置,调整磁铁间距直到样品中心位置磁场强度达到20 mT、40 mT、80 mT。

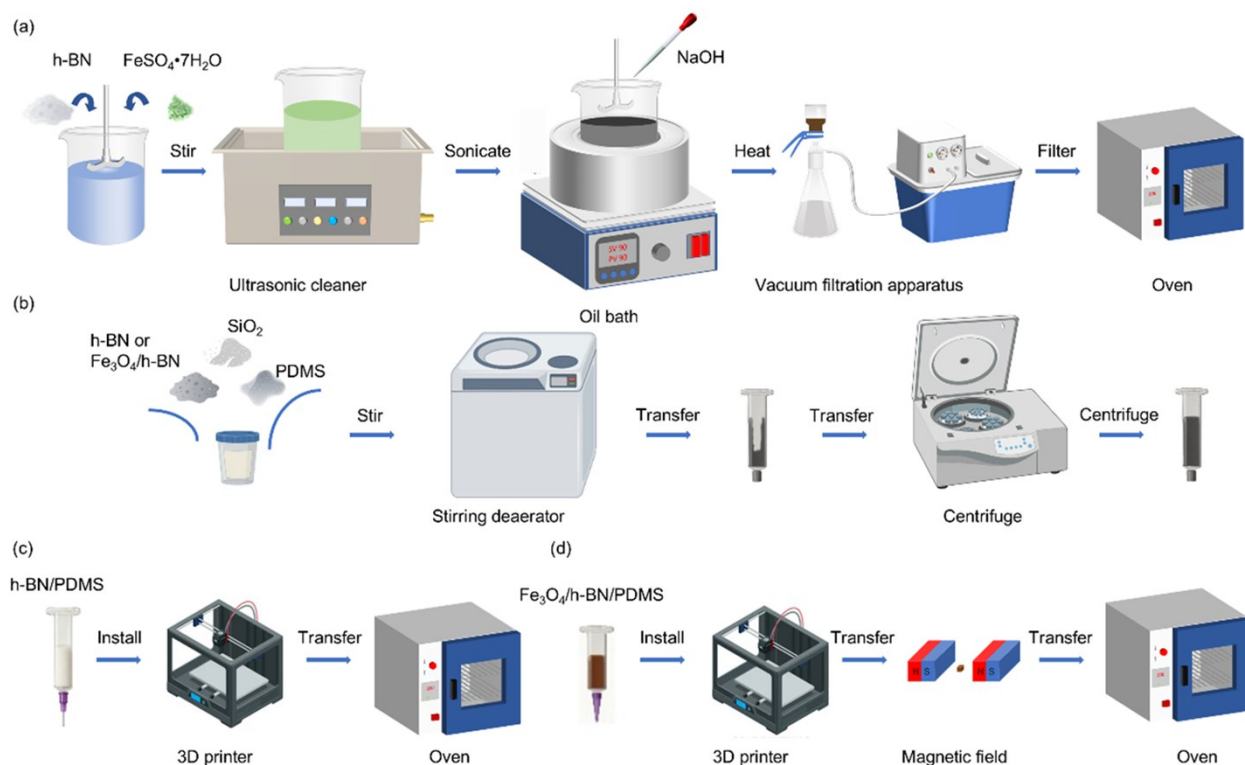


图1 实验流程图包括(a) $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的合成; (b) PDMS 基墨水制备; (c) 剪切取向的 3D 打印和 (d) 磁场诱导取向工艺
 Fig.1 Experimental flowcharts including (a) the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$; (b) the preparation of PDMS-based ink; (c) 3D printing with shear orientation, and (d) magnetic field-induced orientation processes

1.3 性能测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜

截取适量样品放置于液氮中浸泡 15 s, 随后进行脆断处理得到样品断面。在喷金后采用 Scios2 型聚焦离子束扫描电镜对 h-BN/PDMS 复合材料进行微观形貌分析。

1.3.2 流变性能测试

采用流变仪 (MCR 302e, Anton Paar) 测试 PDMS 基复合材料的流变性能, 选用的平行板系统中平行板直径为 25 mm, 板间间隙为 1 mm。通过稳态速率扫描测量材料黏度变化, 剪切速率扫描范围为 $0.01 \sim 100 \text{ s}^{-1}$ 。

1.3.3 热阻隔效果测试

将样品放置于加热板上, 使用红外热成像仪测量加热台温度和样品上表面温度, 加热 60 s, 得到温度随时间变化曲线, 计算热阻隔效果。加热板尺寸 $180 \text{ mm} \times 180 \text{ mm}$, 温度 110°C 。

1.3.4 热中子屏蔽性能测试

复合材料热中子屏蔽性能测试方法如图 2 所

示, 放射源部分由 Am-Be 中子源、准直器和由含硼聚乙烯与石蜡构成的屏蔽体构成; 探测部分由一个包裹在含硼聚乙烯中的 He-3 正比计数器和后端设备组成。用来提供经处理的计数的后端设备包括前置放大器、主放大器、单道分析器和定标器。镉片用于去除热中子和部分超热中子 ($\leq 0.5 \text{ eV}$)。图 2 (a) 为测试系统示意图, 图 2 (b) 为放射源外测试系统的实物图。图 2 (c) 为测试方法示意图, 展示了用于计算热中子屏蔽率的 4 个关键参数 $N_1 \sim N_4$, 分别是无镉片无样品条件下的探测器计数、有镉片无样品条件下的探测器计数、无镉片有样品条件下的探测器计数和有镉片有样品条件下的探测器计数。热中子屏蔽率和宏观截面分别按式 (1) 和 (2) 计算。单次计数时间为 5 min, 每个计数重复测试 3 次取平均值。

$$\eta = \left(1 - \frac{N_3 - N_4}{N_1 - N_2}\right) \times 100\% \quad (1)$$

$$\Sigma = \ln\left(\frac{N_1 - N_2}{N_3 - N_4}\right) / D \quad (2)$$

式中: η 代表热中子屏蔽率; Σ 代表热中子宏观截面; D 代表样品厚度。

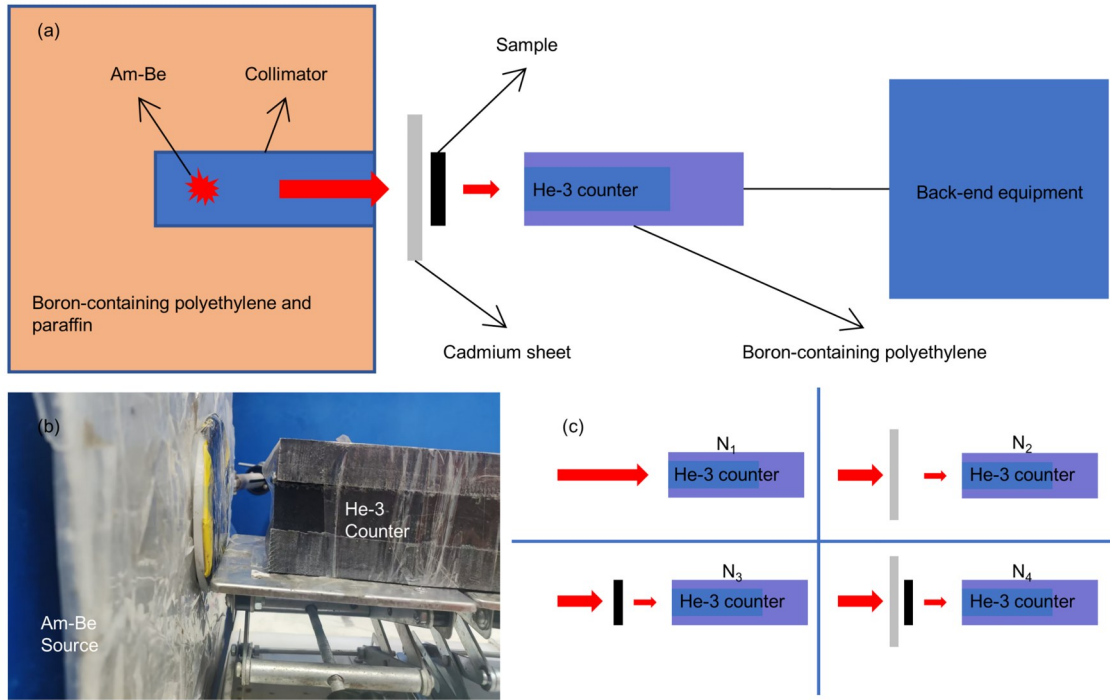


图2 热中子屏蔽测试示意图:(a)测试系统示意图;(b)放射源外测试系统实物图;(c)测试方法示意图
 Fig.2 Schematic diagram of thermal neutron shielding test: (a) schematic diagram of the test system; (b) physical photo of the test system outside the radioactive source; (c) schematic diagram of the test method

1.4 模拟方法与设置

h-BN取向如图3 (a) 所示, 图3中的 θ 为中子入射方向与h-BN片层平面的夹角。模拟设置将5万片尺寸为 $1.2\text{ mm} \times 1.2\text{ mm} \times 24\text{ }\mu\text{m}$ 的h-BN (采用等效放大近似, 避免按实际粒径建模时因几何单元数量过大而难以计算) 随机分布在尺寸为 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 屏蔽样品空间中划分的 $30 \times 30 \times 60$ 个空格中以模拟h-BN在样品中的均匀分布。为体现不同h-BN片层取向对中子屏蔽的作用, 模

拟中不包含PDMS基体与空气且中子源简化为单向出射, 能量分布参考国家标准GB/T 14055.1—2008^[31]。忽略PDMS基体和空气后, 屏蔽率的模拟值会偏低。测试采用镅差法, 模型如图3 (b) 所示, 分别记录 10^8 个出射热中子在无镅片无样品条件下进入探测器的计数、有镅片无样品条件下进入探测器的计数、无镅片有样品条件下进入探测器的计数和有镅片有样品条件下进入探测器的计数。热中子屏蔽率按式(1)计算。

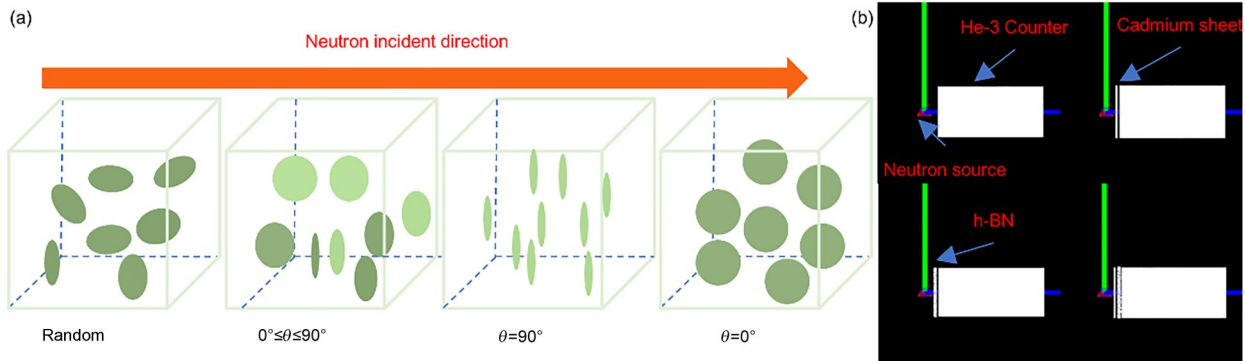


图3 Geant4模拟设置示意图:(a)h-BN取向示意图;(b)几何示意图
 Fig.3 Schematic diagram of Geant4 simulation setup: (a) h-BN orientation schematic diagram; (b) geometric schematic diagram

2 结果与讨论

2.1 Geant4 模拟验证 h-BN 取向对热中子屏蔽性能的影响

由图4可见,当h-BN完全平行排布且其法向与中子入射方向平行时,屏蔽率最高为27.72%,略高于h-BN法向位于XZ平面内的排列方式(26.53%)。而h-BN随机排布时的屏蔽率(25.42%)稍低于上述两种有序排列,但仍远高于h-BN法向完全垂直于中子入射方向时的屏蔽率(15.53%)。

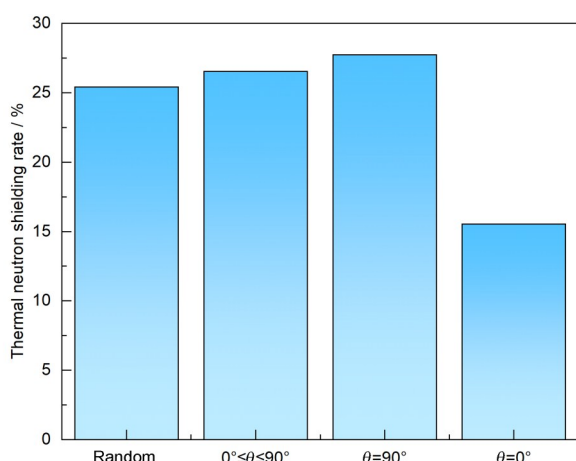


图4 Geant4 模拟h-BN热中子屏蔽测试结果
Fig.4 Geant4 simulated h-BN thermal neutron shielding test results

在h-BN具有明显各向异性的条件下,当h-BN片层法向平行于入射方向时,中子束穿过材料时会依次穿透多层h-BN片层,相当于穿过多层高浓度硼区域。h-BN中的 ^{10}B 同位素具有极高的热中子吸收截面,这种排列使得中子必须穿过最大化的硼核作用区域,因此吸收概率最高。h-BN法向位于XZ平面内时h-BN片层虽然不完全与入射方向平行,但仍倾向于与中子路径形成一定夹角,中子穿过时仍可依次穿过多个硼富集面。部分中子可能沿片层方向发生小角度散射并偏离原路径,略微降低了被吸收的效率,因此屏蔽率略低于完全平行排列。h-BN随机排布时,片层方向无序导致中子穿过时,无法保证持续穿过高硼密度区域,吸收反应的概率相对有序排列明显下降。h-BN法向垂直于中子入射方向时,中子沿h-BN片层平面方向(即垂直于法向)穿过时,仅穿过极少数硼层,大部分路径位于层间或平行于片层方向,硼

核的有效作用厚度极低。中子可沿低吸收阻力的层间空隙快速穿过,极少与硼核发生反应,因此屏蔽效果最差。

2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 表征结果

2.2.1 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的物相组成分析

如图5所示,在 $2\theta=26.7^\circ$ 处有一个非常强且尖锐的衍射峰,这对应于h-BN的(002)晶面,这是h-BN的特征峰,表明样品中含有结晶度良好的六方氮化硼层状结构。在 $2\theta=30.1^\circ$ 、 35.4° 、 43.1° 、 57.0° 、 62.6° 等位置观察到的峰,分别对应于反尖晶石结构 Fe_3O_4 的(220)、(311)、(400)、(511)、(440)晶面。其中, 35.4° 附近的峰强度最高,与标准卡完全相符。实验曲线的所有主要衍射峰均能与 Fe_3O_4 和h-BN的标准卡片对应。这说明制备的复合材料主要由这两相组成,没有明显的杂质相(如 Fe_2O_3 或其他硼化物)生成。这两种特征峰同时出现在一条曲线上,证明了 Fe_3O_4 成功负载在h-BN上。

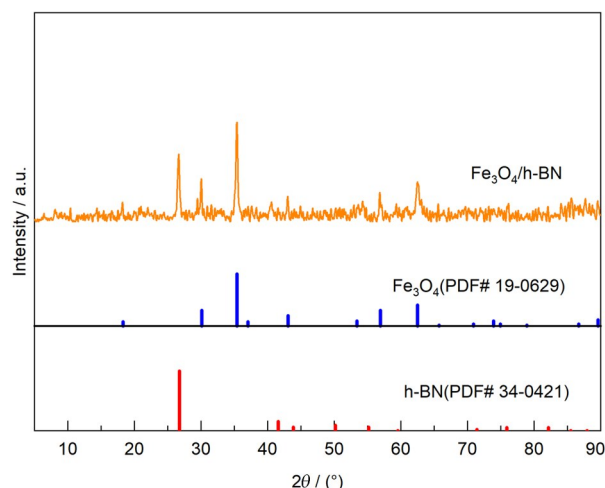


图5 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的XRD图
Fig.5 XRD pattern of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$

图6(a)展示的是均匀分散于水中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$,图6(b)展示的是静置五分钟后 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 被磁铁吸引到瓶壁的实物图,图6(c)展示的是磁铁被移除后的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 。搅拌均匀分散于水中的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 在外加磁场的作用下,迅速被吸引至瓶壁靠近磁铁的一侧,形成明显的局部聚集。在磁铁移除后, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 在重力作用下沉淀于瓶底。该现象说明 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 复合材料具有优异的磁响应性,能够在外磁场驱动下实现快速迁移与富集。

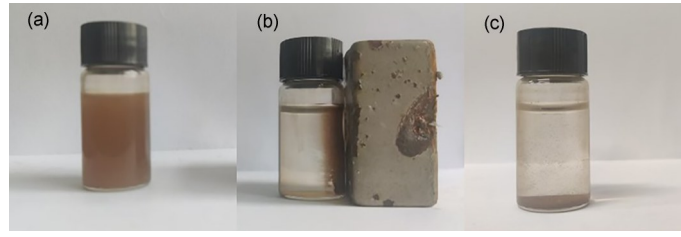


图6 磁性h-BN在磁铁附近被吸引的实物图:(a)磁铁靠近前;(b)磁铁靠近并静置5分钟后;(c)磁铁移除后
Fig.6 Physical photo of magnetic h-BN being attracted near a magnet: (a) before the magnet approaches; (b) after the magnet is brought close and left to stand for 5 minutes; (c) after the magnet is removed

2.2.2 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的微观形貌与元素分布

图7(a)、(b)和(e)是h-BN与 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 之间三个不同物质的量比得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$,随着Fe元素含量的增加,h-BN上负载过量的 Fe_3O_4 使其从扁平状转变成块状颗粒。图7(c)和(d)是图7(b)对应的EDS mapping,可以看出Fe元素分布区域与

h-BN高度重合,图7(g)和(h)是图7(f)对应的EDS mapping,图7(f)是图7(e)中一块相对具有片层结构的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$,可以看出Fe元素不仅富集于h-BN上,还存在游离的纳米 Fe_3O_4 存在。为保持h-BN的片层结构特性,选择32:1的物质的量比对h-BN进行改性。

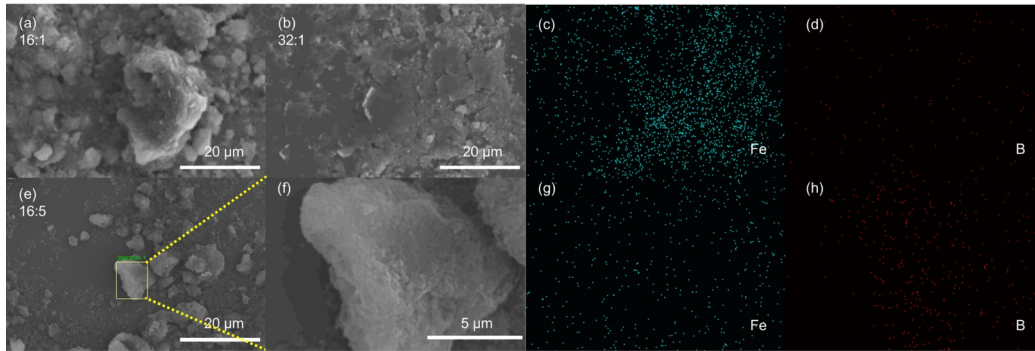


图7 不同物质的量比h-BN和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 合成得到的 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的SEM和EDS:(a)16:1产物的SEM;(b)32:1产物的SEM;(c)图(b)的Fe元素EDS;(d)图(b)的B元素EDS;(e)16:5产物的SEM;(f)图(e)的局部放大图;(g)图(f)的Fe元素EDS;(h)图(f)的B元素EDS

Fig.7 SEM and EDS of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ synthesized with different molar ratios of h-BN and $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: (a) SEM of 16:1 product; (b) SEM of 32:1 product; (c) Fe element EDS in Fig.7 (b); (d) B element EDS in Fig.7 (b); (e) SEM of 16:5 product; (f) a partial enlarged view of Fig.7 (e); (g) Fe element EDS in Fig.7 (f); (h) B element EDS in Fig.7 (f)

2.3 h-BN/PDMS复合材料的流变测试

在DIW技术中,材料的挤出和成型过程是否顺利很大程度上取决于墨水的流变特性。适用于DIW的墨水通常需具备“剪切变稀”特性,即在剪切作用下其黏度会下降。当墨水在气压驱动下通过锥形喷嘴时,所受剪切力使其黏度降低,从而顺利挤出;而一旦挤出后剪切作用消失,墨水黏度迅速回升,进而保持成型后的形态。图8是不同h-BN含量、不同气相二氧化硅含量的PDMS基墨水的流变性能图,当组分内均有10 phr气相二氧化硅时,h-BN含量的增加使复合材料整体的黏度上升;当h-BN含量增加到80 phr后,不加10 phr气相二氧化硅的组分同样具备“剪切变稀”特性,而继续加入10 phr气相二氧化硅的组分黏度继续升高,在 0.01 s^{-1} 的剪切速率下,黏度高达 6.04×10^4

$\text{Pa} \cdot \text{s}$,这使其在选定的喷头及有限的气压条件下无法顺利挤出。

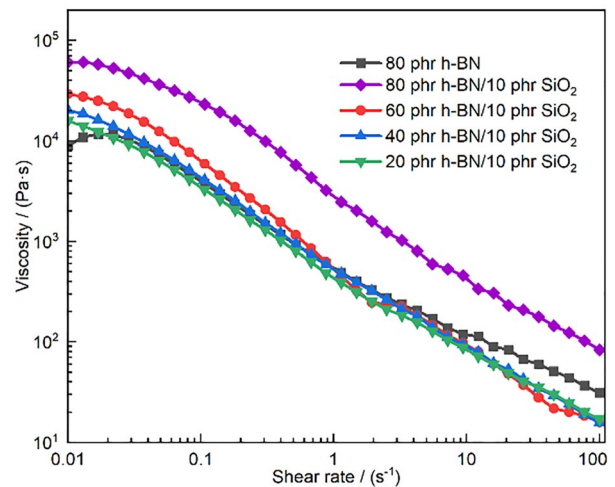


图8 h-BN/PDMS复合材料流变性能测试
Fig.8 Rheological property testing of h-BN/PDMS composite materials

2.4 不同喷头打印所得样品截面的SEM表征

如图9所示,采用圆锥形喷嘴进行挤出成型时,挤出丝在逐层堆叠过程中会形成较大的层间气隙,这些气隙的典型尺寸主要由挤出丝的截面

直径所决定;相比之下,采用一字型喷嘴制备的样品则呈现出高度致密的内部结构,几乎不存在明显的层间空隙,仅在样品上下表面出现规律的起伏。材料内部存在的这些空隙会显著削弱热中子的屏蔽能力,导致整体屏蔽效率明显下降。

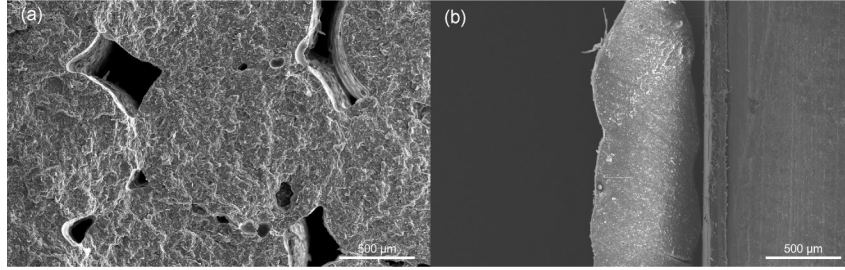


图9 不同形状喷头打印试样截面SEM:(a)圆锥形喷头得到的样品截面;(b)一字型喷头得到的样品截面
Fig.9 SEM of sample cross-sections printed with different shaped nozzles: (a) the cross-section of the sample obtained by the conical nozzle; (b) the cross-section of the sample obtained by the straight nozzle

2.5 h-BN在PDMS内取向效果的SEM表征

图10清晰地揭示了3D打印工艺与浇注成型工艺对h-BN在PDMS基体中排布方式的决定性影响。在两种不同的打印层高参数下,h-BN片层均表现出了明显的定向排列趋势。具体而言,当打印层高设定为0.1 mm时,由于挤出口的间隙更小,材料经历的剪切作用更强、更集中,h-BN片层呈

现出了高度一致的取向,其法线方向倾向于平行于打印路径的垂直方向。当层高增加至0.2 mm时,虽然剪切作用的强度相对减弱,但在挤出的宏观流场引导下,h-BN片层仍然呈现出明显的方向性排列,其取向程度虽略低于0.1 mm层高的情况,但与随机排布存在显著区别。在相同层高的条件下,打印速度对取向效果无显著作用。

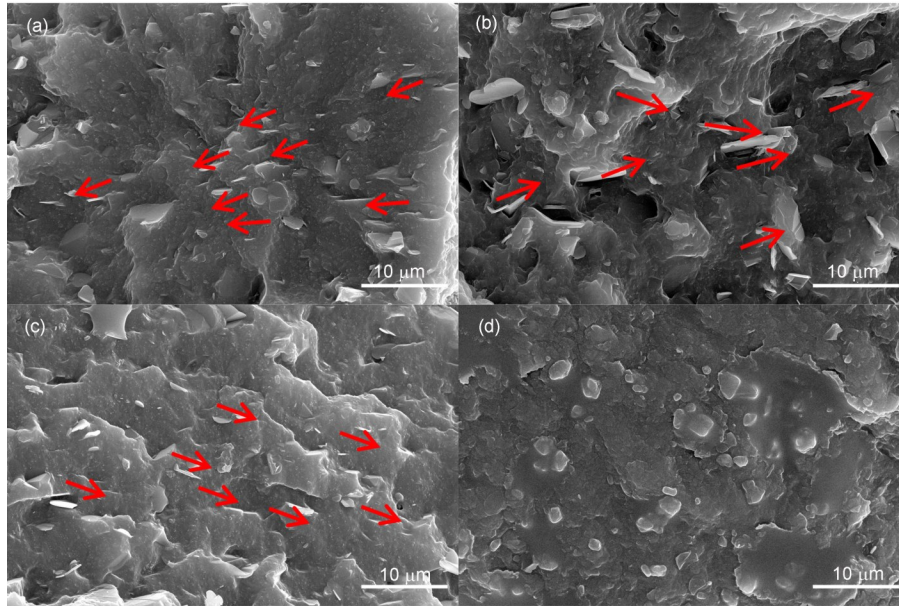


图10 剪切取向h-BN的SEM表征:(a)0.1 mm层高、10 mm/s打印速度;(b)0.2 mm层高、10 mm/s打印速度;
(c)0.1 mm层高、20 mm/s打印速度;(d)浇注成型

Fig.10 SEM characterization of shear-oriented h-BN: (a) 0.1 mm layer height and 10 mm/s printing speed; (b) 0.2 mm layer height and 10 mm/s printing speed; (c) 0.1 mm layer height and 20 mm/s printing speed; (d) casting molding

通过传统浇注方法成型的h-BN/PDMS样品,其内部的h-BN片层呈现完全随机、无规则的三维分散状态,未观察到任何方向性偏好。这证明了

3D打印挤出过程本身所固有的剪切流场,对于h-BN这类具有二维片层结构的填料,能够产生有效的物理取向作用。这种取向是由墨水在受控挤压

下通过喷嘴时产生的层流剪切应力所直接导致的物理结果。片状填料在剪切流中发生旋转，直至其最大平面与流场方向趋于平行，从而在挤出后被恢复的高黏度以及高储存模量“冻结”形成有序的微观结构。这一机制为通过调整打印工艺参数（如层高、挤出速度、喷嘴形状等）来主动调控复合材料内部填料的排列结构，进而定制其各向异性的热阻隔、热中子屏蔽性能，奠定了坚实的实验基础与工艺原理。

通过磁场诱导负载 Fe_3O_4 的磁性h-BN产生取向在理论上存在可行性，在实践中由于h-BN磁化强

度、磁场强度与均匀性等属性和PDMS基复合材料黏度等参数之间的匹配关系难以满足，不同h-BN与 Fe_3O_4 的物质的量配比、不同 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 与PDMS配比需要匹配不同强度的磁场。如图11所示，通过SEM观察不同含量 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 与不同磁场强度条件下制备的h-BN/PDMS复合材料。在20 phr、40 phr、60 phr及80 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的复合材料中，均未发现高度取向的h-BN，且在80 mT磁场取向20 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的复合材料中出现了磁性颗粒团聚的问题。

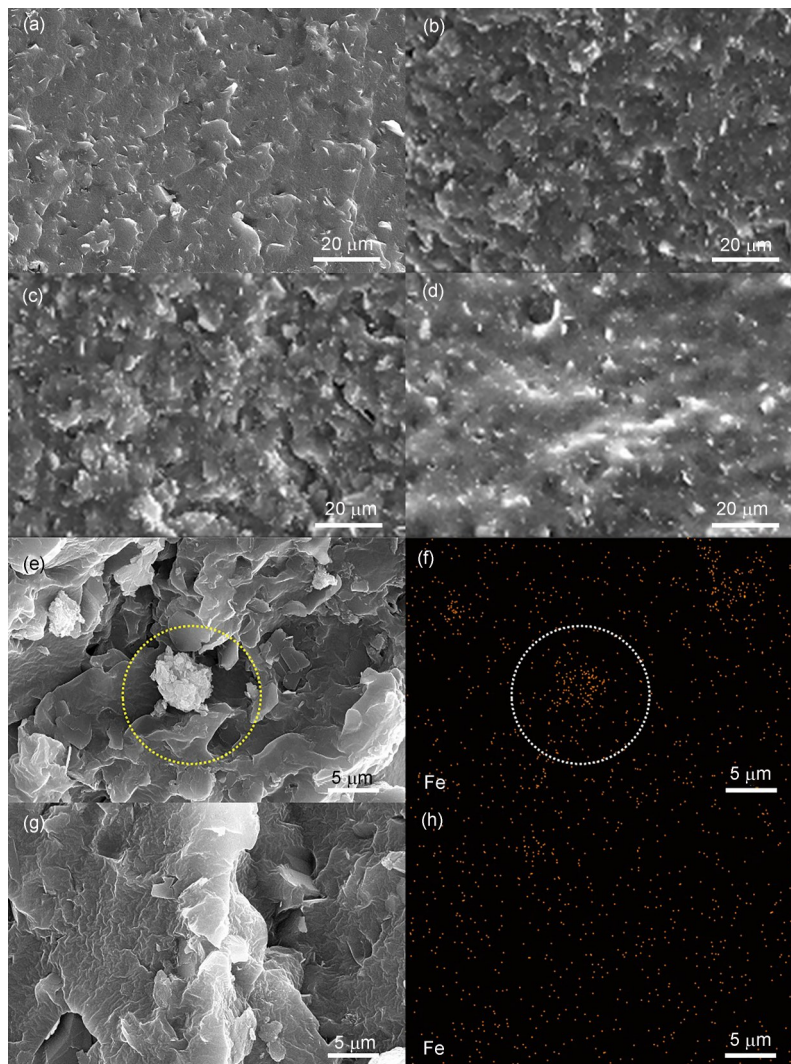


图11 不同含量磁性h-BN及不同强度磁场下取向的SEM和EDS: (a)40 mT磁场取向20 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的SEM; (b) 40 mT磁场取向40 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的SEM; (c)40 mT磁场取向60 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的SEM; (d)40 mT磁场取向80 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的SEM; (e)80 mT磁场取向20 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的SEM; (f)图(e)对应的EDS; (g)20 mT磁场取向20 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ 的SEM; (h)图(g)对应的EDS

Fig.11 SEM and EDS with different contents of magnetic h-BN and orientations under magnetic fields of different intensities: (a) SEM of 20 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ with 40 mT magnetic field orientation; (b) SEM of 40 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ with 40 mT magnetic field orientation; (c) SEM of 60 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ with 40 mT magnetic field orientation; (d) SEM of 80 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ with 40 mT magnetic field orientation; (e) SEM of 20 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ with 80 mT magnetic field orientation; (f) EDS corresponding to Fig.11(e); (g) SEM of 20 phr $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{h-BN}$ with 20 mT magnetic field orientation; (h) EDS corresponding to Fig.11(g)

2.6 热中子屏蔽测试结果

对于浇注制备的、3D打印制备的h-BN/PDMS复合材料进行热中子屏蔽率测试,结果如图12所示。当h-BN含量从20 phr上升到80 phr时,两种成型方式得到的h-BN/PDMS复合材料的热中子屏蔽率均逐渐提升;在任意h-BN含量组分中,3D打印制备的样品热中子屏蔽率均高于浇注成型的样品。一方面是因为3D打印制备样品中,墨水本身

经过离心除泡,在成型的过程中受到气压的推动保持内部的致密,并且一字型喷嘴挤出的墨水线截面为矩形,墨水线与墨水线之间紧密排布,降低了样品内部的气隙含量,而浇注法制备的样品内部具有一定量的气泡使得样品中h-BN密度下降,B元素与热中子的相互作用概率降低从而降低样品的热中子屏蔽率;另一方面是因为h-BN在3D打印挤出过程中发生了取向。

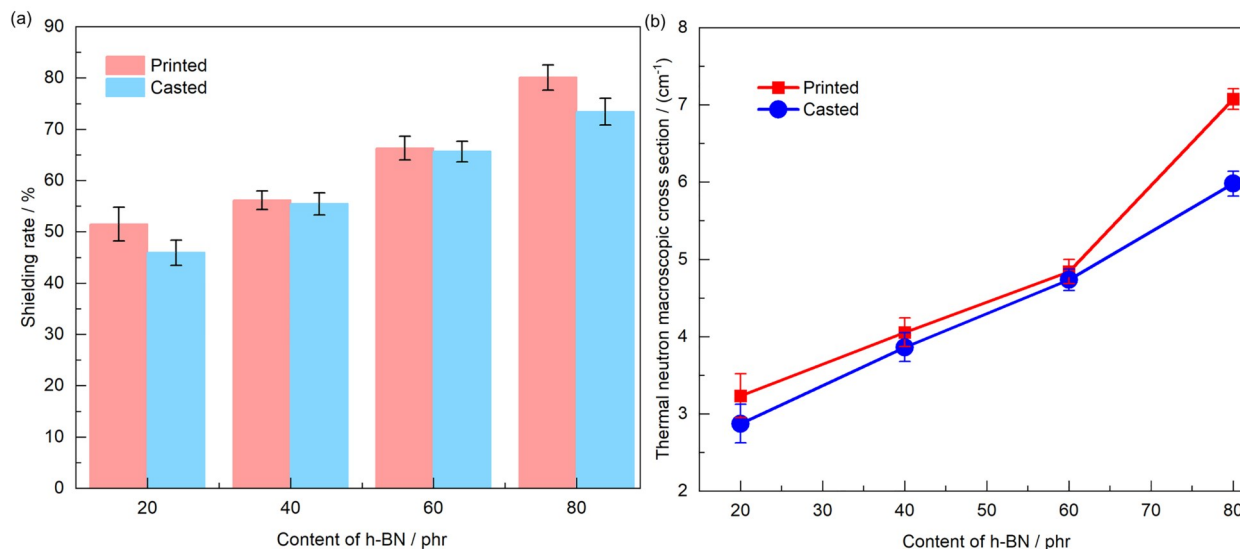


图12 h-BN/PDMS屏蔽性能:(a)热中子屏蔽率;(b)热中子宏观截面

Fig.12 h-BN/PDMS shielding performance: (a) thermal neutron shielding rate; (b) macroscopic cross-section of thermal neutrons

2.7 热阻隔性能测试

h-BN本身具有极强的导热各向异性。面内方向:由于强大的 sp^2 共价键,h-BN片层的面内导热系数极高,是优良的导热体。穿过面方向:层间仅由微弱的范德华力连接,穿过面方向的导热系数极低。当大量h-BN片层在PDMS等聚合物基体中平行排布时,这种本征的各向异性会在宏观复合材料中放大:平行排布可在PDMS基体内建立定向的热传导网络。

h-BN/PDMS复合材料热阻隔性能测试结果如图13所示,所有的浇注样品均在60 s时接近温度饱和值,而通过10 phr气相二氧化硅增稠的3D打印样品还处于温度上升的阶段,当h-BN含量从20 phr增加到60 phr时,复合材料的热阻隔性能均在提升。未增稠的80 phr h-BN 3D打印样品热阻隔性能介于10 phr气相二氧化硅增稠的20 phr h-BN与40 phr h-BN组分之间,而未增稠的60 phr h-BN 3D打印样品在60 s时接近温度饱和值,其热阻隔

性能接近浇注试样,低于10 phr气相二氧化硅增稠的20 phr h-BN组分。

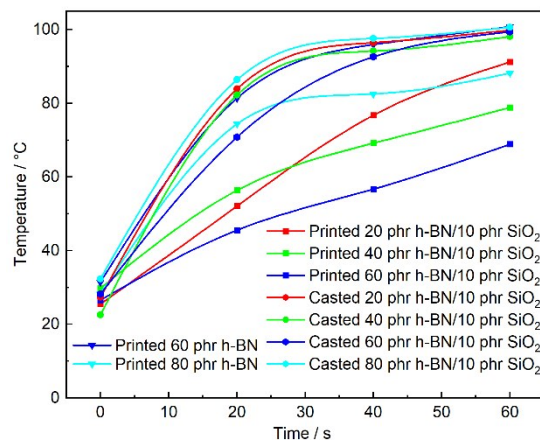


图13 h-BN/PDMS热阻隔性能

Fig.13 The heat insulation performance of h-BN/PDMS

3 结论

利用DIW 3D打印技术调控h-BN在PDMS基

复合材料中的取向工艺，可显著影响材料的各向异性性能。通过调整打印参数成功诱导h-BN片层沿打印路径定向排列，其取向效果优于磁场诱导取向工艺，且无需对h-BN进行磁功能化改性。在此工艺基础上，对比了打印试样与浇注试样的性能：在样品厚度为2 mm的条件下，当h-BN含量为80 phr时，打印试样的热中子屏蔽率从浇注试样的73.4%提升至80.07%；当h-BN含量为60 phr时，打印试样在60 s内的温度上升速率仅为浇注试样的59.4%。3D打印剪切取向工艺以更简易的流程，在不增加填料负载的前提下，实现了材料更致密的结构、更高的热中子屏蔽率以及更优的热阻隔效果，其在中子屏蔽与热管理领域表现出显著的应用潜力。

作者贡献声明 陈志凯负责材料的制备及表征、材料性能测试、数据处理与分析及论文的撰写；王凯凯参与数据分析及论文的撰写；胡晓丹参与材料表征的技术指导；张海黔参与材料制备的技术指导；常树全负责研究思路设计、实验方案制定及论文整体修改。所有作者均已阅读并认可该论文最终版的所有内容。

参考文献

- 1 王丛林, 柴晓明, 杨博, 等. 先进核能技术发展及展望[J]. 核动力工程, 2023, **44**(5): 1-5. DOI: 10.13832/j.jnpe.2023.05.0001.
WANG Conglin, CHAI Xiaoming, YANG Bo, *et al.* Development and prospect of advanced nuclear energy technology[J]. Nuclear Power Engineering, 2023, **44**(5): 1-5. DOI: 10.13832/j.jnpe.2023.05.0001.
- 2 More C V, Alsayed Z, Badawi M S, *et al.* Polymeric composite materials for radiation shielding: a review[J]. Environmental Chemistry Letters, 2021, **19**(3): 2057-2090. DOI: 10.1007/s10311-021-01189-9.
- 3 AbuAlRoos N J, Baharul Amin N A, Zainon R. Conventional and new lead-free radiation shielding materials for radiation protection in nuclear medicine: a review[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2019, **165**: 108439. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2019.108439.
- 4 Kalkornsurapranee E, Kothan S, Intom S, *et al.* Wearable and flexible radiation shielding natural rubber composites: effect of different radiation shielding fillers[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2021, **179**: 109261. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2020.109261.
- 5 Sebold S R, Neuwirth T, Tengattini A, *et al.* BNPLA: borated plastic for 3D-printing of thermal and cold neutron shielding[J]. Scientific Reports, 2024, **14**: 19348. DOI: 10.1038/s41598-024-70030-4.
- 6 刘娅铷, 于荣荣, 刘胜凯, 等. 金属有机骨架纳米颗粒对辐照环境下环氧树脂热稳定性及力学性能的增强效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2026, **44**(2): 021509. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0018.
LIU Yaru, YU Rongrong, LIU Shengkai, *et al.* Enhancement of thermal stability and mechanical properties of epoxy resin by metal-organic framework nanoparticles in irradiation environment[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2026, **44**(2): 021509. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2026-0018.
- 7 候金霞, 刘胜凯, 裴晓园, 等. 石墨烯量子点对环氧树脂抗辐照性能的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(1): 010205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0076.
HOU Jinxia, LIU Shengkai, PEI Xiaoyuan, *et al.* Effect of graphene quantum dots on the radiation resistance of epoxy resin[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(1): 010205. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0076.
- 8 Chkhartishvili L, Makatsaria S, Gogolidze N, *et al.* Obtaining boron carbide and nitride matrix nanocomposites for neutron-shielding and therapy applications[J]. Condensed Matter, 2023, **8**(4): 92. DOI: 10.3390/condmat8040092.
- 9 潘祖雄, 王佳健, 葛志青, 等. 环氧树脂及h-BN/环氧树脂复合材料的辐射效应[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2023, **41**(5): 050202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0040.
PAN Zuxiong, WANG Jiajian, GE Zhiqing, *et al.* Radiation effects of epoxy resin and h-BN/epoxy resin composites[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2023, **41**(5): 050202. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2023-0040.
- 10 吴志豪, 李一帆, 沈杭, 等. 六方氮化硼含量及其尺寸对硅橡胶辐射稳定性的影响[J]. 辐射研究与辐射工艺学报, 2024, **42**(6): 060201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0102.
WU Zhihao, LI Yifan, SHEN Hang, *et al.* Effects of the amount and size of hexagonal boron nitride on the radiation resistance of silicone rubber[J]. Journal of Radiation Research and Radiation Processing, 2024, **42**(6): 060201. DOI: 10.11889/j.1000-3436.2024-0102.

- 11 Jiang X F, Weng Q H, Wang X B, *et al.* Recent progress on fabrications and applications of boron nitride nanomaterials: a review[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, **31**(6): 589-598. DOI: 10.1016/j.jmst.2014.12.008.
- 12 Niu B, Zhong L X, Hao W, *et al.* First-principles study of the anisotropic thermal expansion and thermal transport properties in h-BN[J]. *Science China Materials*, 2021, **64**(4): 953-963. DOI: 10.1007/s40843-020-1527-0.
- 13 Saha S, Sankar S, Arafin S. Recent advances on neutron-irradiated point defects in h-BN for quantum applications [J]. *Nanotechnology*, 2025, **36**(31): 312001. DOI: 10.1088/1361-6528/adf2b0.
- 14 宗波, 曾德洋, 王凯凯, 等. 二维功能填料尺寸对 BN/EPDM 柔性中子防护复合材料性能的影响[J]. *核技术*, 2024, **47**(9): 090501. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.090501.
ZONG Bo, ZENG Deyang, WANG Kaikai, *et al.* Effect of two-dimensional functional fillers size on the performance of BN/EPDM flexible neutron protection composite materials[J]. *Nuclear Techniques*, 2024, **47**(9): 090501. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2024.hjs.47.090501.
- 15 王赛, 钟奕宁, 王凯凯, 等. 基于氮化硼-丙烯酸铅杂化填料的 n- γ 混合辐射场防护用柔性复合材料研究[J]. *核技术*, 2025, **48**(8): 240485. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2025.hjs.48.240485.
WANG Sai, ZHONG Yining, WANG Kaikai, *et al.* Study on flexible composite materials for n- γ mixed radiation field protection based on boron nitride-lead acrylate hybrid filler[J]. *Nuclear Techniques*, 2025, **48**(8): 240485. DOI: 10.11889/j.0253-3219.2025.hjs.48.240485.
- 16 Ji Y, Li C H, Wu H, *et al.* Microchannels-enabled vertical alignment of hexagonal boron nitride in silicone rubber composites to achieve high through-plane thermal conductivity[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2025, **290**: 111965. DOI: 10.1016/j.compositesb.2024.111965.
- 17 Niu H Y, Cao Y K, Yang K, *et al.* Review of boron nitride based polymer composites with ultrahigh thermal conductivity: critical strategies and applications[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2026, **200**: 109289. DOI: 10.1016/j.compositesa.2025.109289.
- 18 Li M S, Han S F, Dan C, *et al.* Boron nitride-polymer composites with high thermal conductivity: preparation, functionalization strategy and innovative structural regulation[J]. *Small*, 2025, **21**(20): 2412447. DOI: 10.1002/smll.202412447.
- 19 Quan Y W, He P, Chen J, *et al.* Multi-layer shearing induced high orientation of graphene oxide sheets towards high-performance macrostructures[J]. *Carbon*, 2024, **226**: 119179. DOI: 10.1016/j.carbon.2024.119179.
- 20 Ghai V, Pashazadeh S, Ruan H Z, *et al.* Orientation of graphene nanosheets in magnetic fields[J]. *Progress in Materials Science*, 2024, **143**: 101251. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2024.101251.
- 21 Wang J W, Liu X Q, Chu B Z, *et al.* Dual experimental-simulation study of ionic liquid-assisted polarized alignment of boron nitride: engineering thermal conductive pathways in polymer composites[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2025, **8**(5): 368. DOI: 10.1007/s42114-025-01310-4.
- 22 Zhang M C, Wang Y L, Jian M Q, *et al.* Spontaneous alignment of graphene oxide in hydrogel during 3D printing for multistimuli-responsive actuation[J]. *Advanced Science*, 2020, **7**(6): 1903048. DOI: 10.1002/advs.201903048.
- 23 Zhang H Z, Ju X, Jiang H T, *et al.* Implementation of high thermal conductivity and synaptic metaplasticity in vertically-aligned hexagonal boron nitride-based memristor[J]. *Science China Materials*, 2024, **67**(6): 1907-1914. DOI: 10.1007/s40843-024-2829-9.
- 24 Lin Z Y, Liu Y, Raghavan S, *et al.* Magnetic alignment of hexagonal boron nitride platelets in polymer matrix: toward high performance anisotropic polymer composites for electronic encapsulation[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013, **5**(15): 7633-7640.
- 25 Yan X T, Li Y, Shen Q H, *et al.* Magnetically tunable orientation of Fe₃O₄/BNNSs nanosheets for enhanced barrier and corrosion protection in waterborne epoxy coatings[J]. *Surfaces and Interfaces*, 2026, **88**: 109077. DOI: 10.1016/j.surf.2026.109077.
- 26 Ghai V, Mishra A A, Huang E L, *et al.* Halbach array induced magnetic field alignment in boron nitride nanocomposites[J]. *Advanced Science*, 2025, **12**(6): 2408532. DOI: 10.1002/advs.202408532.
- 27 Liu J C, Li W W, Guo Y F, *et al.* Improved thermal conductivity of thermoplastic polyurethane *via* aligned boron nitride platelets assisted by 3D printing[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, **120**: 140-146. DOI: 10.1016/j.compositesa.2019.02.026.
- 28 An Q, Ren J N, Jia X, *et al.* Anisotropic materials based on carbohydrate polymers: a review of fabrication

- strategies, properties, and applications[J]. Carbohydrate Polymers, 2024, **330**: 121801. DOI: 10.1016/j.carbpol.2024.121801.
- 29 Markandan K, Lai C Q. Fabrication, properties and applications of polymer composites additively manufactured with filler alignment control: a review[J]. Composites Part B: Engineering, 2023, **256**: 110661. DOI: 10.1016/j.compositesb.2023.110661.
- 30 Chen Y X, Gao Z M, Hoo S A, *et al.* Sequential dual alignments introduce synergistic effect on hexagonal boron nitride platelets for superior thermal performance [J]. Advanced Materials, 2024, **36**(25): 2314097. DOI: 10.1002/adma.202314097.
- 31 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 中子参考辐射 第1部分: 辐射特性和产生方法: GB/T 14055.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008. General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Reference neutron radiations-Part 1: Characteristics and methods of production: GB/T 14055.1—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.