

水溶液辐射分解产物对金属材料腐蚀的影响

闵茂中

(南京大学、南京)

戚成云 周云生

(南京辐射中心、南京)

摘要 实验研究了水辐射分解作用对高放废物深地质处置容器材料的影响。在高放废物深地质处置库附近的地下水,受辐射线作用后分解出氧、氢和氧化产物(例如 H_2O_2 等),于是在高放废物容器周围形成一个氧化场,导致高放废物中的某些重要放射性核素(例如 U, Np 和 Tc)易溶于水,并向远域迁移。本实验中的含 $FeSO_4$ (0.13 mol/L) 水溶液在吸收剂量为 0、20、60、180、500 kGy 的射线作用下,其氧化还原电位(Eh)值由 +357 mV 增至 +414 mV; 在不同吸收剂量的射线作用下,金属 Cu、金属 Al、0.357 mV 金属 Fe 和不锈钢(后者是我国拟采用的高放废物包装容器材料),在水溶液中的氧化侵蚀强度,分别比在无辐射情况下的大 0.2—6.1 倍。

关键词 辐射分解, 高放废物, 地质处置, 废物容器, 腐蚀

地下水的辐射分解作用是放射性废物安全处置的一种破坏因素。在国外某些文献中曾提及这一现象^[1-6], 但未见报道相应的研究资料。本文所述研究系采用 ^{60}Co 强辐射源, 辐照水溶液及置于其中的不同金属材料(高放废物容器模拟材料), 以研究水溶液 pH、Eh 状态变化和不同金属材料的氧化侵蚀程度。

材 料 和 方 法

1. 材料

(1) 水 一次蒸馏水, 其杂质成分列于表 1。

Tab 1. The impurity composition of distilled water

Impurity composition	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Fe	Cu	Al	Ba	Mn	Na	Si	Mg	K	P	Pb
Content (ppm)	0.06	0.05	<0.1	0.4	0.002	0.004	0.04	0.004	0.01	0.03	0.002	0.05	0.08	0.03	0.02

(2) 高放废物容器模拟材料 金属 Cu、金属 Al、金属 Fe (熟铁) 和不锈钢, 其元素组成列于表 2。实验中将 Cu、Al、Fe 和不锈钢金属块(每块规格: 5 mm × 5 mm × 3 mm)各五块, 分别置于装有 50 ml 一次蒸馏水的容量瓶中(共四组, 每组五份), 然后将每组的五份样品分别辐照至吸收剂量为 0、20、60、180、500 kGy。

中国核工业总公司高放废物深地质处置研究计划(SDC)科研基金(编号: SDC-CD-90106)和南京大学现代分析中心测试基金资助项目

Tab 2. The element composition(%) of metal blocks of copper, aluminium, iron and stainless steel (analysed by scanning electron microanalyzer)

Element	Content(%)			
	Copper block	Aluminium block	Iron block	Stainless steel block
Cu	60.71			
Zn	39.29			
Al		97.67		
Mn		1.60		1.31
Fe		0.73	100.00	63.74
Si				9.42
Ti				0.50
Cr				15.62
Co				0.67
Ni				6.75

(3) 水溶液 pH 值、Eh 的测定 辐射源 ^{60}Co (γ 射线源)。水溶液氧化状态指示剂化学纯 FeSO_4 。

2. 实验方法

(1) 在不同吸收剂量辐照后水溶液 Eh 状态变化的实验研究 取 250 ml 蒸馏水, 用 HCl 溶液调节 pH $\approx$ 2; 称取适量 FeSO_4 固体试剂, 配制成 0.13 mol/L 浓度的 FeSO_4 水溶液, 然后将其分别装入五只均为 50 ml 的容量瓶中, 分别辐照至吸收剂量为 0、20、60、180 和 500 kGy。

(2) 高放废物容器模拟材料的辐射氧化侵蚀 FeSO_4 水溶液经辐照后, 用国产 PHS-4 型酸度计测定其 pH、Eh 值。

(3) 水溶液中 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 含量的测定 FeSO_4 水溶液经辐照后, 采用常规容量法测定每份水样中 Fe^{3+} 及 Fe^{2+} 的含量。

(4) 水溶液中金属元素浓度的测定 分别装有 Cu、Al、Fe、不锈钢金属块的水样, 经不同吸收剂量的射线辐照后, 采用美国 Jarrell-Ash 公司制造的 1100+2000 型电感耦合等离子直读光谱仪(ICP)测定水样中的 Cu、Al、Fe 浓度, 以研究金属材料受水辐射分解后的氧化侵蚀程度。

结 果 与 讨 论

1. 水溶液受辐照后 pH-Eh 状态的变化

含 FeSO_4 (0.13 mol/L) 的一次蒸馏水溶液 (pH $\approx$ 2), 经吸收剂量为 0—500 kGy 的 γ 射线辐照后, 其 pH 值由 2.21 降至 1.32, 其 Eh 值由 +357 mV 增大至 +414 mV, 水溶液中原有的 Fe^{2+} 逐渐被氧化成 Fe^{3+} , 这证明水溶液经强 γ 射线辐照后, 其氧化性能增强, 即与水的辐射分解作用有关。当水发生辐射分解时, 可形成许多自由基及活性粒子, 其中有些属氧化性产物 (例如 OH , HO_2 , H_2O_2 , O_2), 另一些则属还原性产物 (例如 H , H_2), 但其总效应是使水溶液的氧化性能增强, 而且其增强幅度与剂量大致呈正相关。

在高放废物深地质处置条件下, 废物库和废物容器处于弱还原或弱氧化环境之中 (Eh = +0.2 — -0.2 V)^[5,9]。当该处地下水发生辐射分解时, 可在废物库和废物容器周围形成较强氧化场, 这不仅加速了核废物处理体系中的各种人工处置屏障 (尤其废物容器) 的氧化、分解, 而且促进了许多有害放射性核素 (例如变价核素 U, Am, Np, Pu 等) 的溶解、迁移^[8]。

2. 模拟容器材料的辐射氧化侵蚀状态

国外曾采用的放射性废物容器材料有:铜质、铜合金质、铝合金质、铸铁质、不锈钢质、碳钢和钛合金质等金属^[7,8]。本实验除选用国外常采用的不锈钢质金属外,还选用了氧化侵蚀较敏感的铝质、铜质和铁质金属材料(见表2)。实验结果表明,在水溶液中的铜质、铝质和铁质金属,对由水辐射分解效应造成的氧化侵蚀作用明显,而且其氧化强度与剂量大致呈正相关关系。与无辐射情况下相比,水溶液中不同金属材料在吸收0—500 kGy的剂量后,其氧化侵蚀强度分别增大:铜质,1—4倍;铝质,0.2—2.2倍;铁质,0.2—6.1倍。不锈钢材料对小于500 kGy吸收剂量的水辐射分解作用影响较小(与无辐射情况下相比,侵蚀强度仅增大不足0.9倍)。

在深地质处置条件下,高放废物容器周围地下水吸收射线的剂量,远超过本实验中的最大吸收剂量(500 kGy),可以推断,由此造成对废物容器的水辐射氧化侵蚀强度,也将比在无辐射条件下大得多。此外,由表3可见,在Cu、Al、Fe、不锈钢四种金属材料中,以不锈钢更适宜用作高放废物的包装容器材料。

3. 一点启示

在本实验中,为使水溶液在实验开始前处于弱还原状态,曾在水溶液中加入少量 Na_2SO_3 试剂(浓度:0.25 mol/L)。含 Na_2SO_3 的一次蒸馏水经吸收20、60、180和500 kGy剂量的射线后,其Eh值由未辐射前的-135 mV急剧降至辐照后的-770 mV,推测水溶液中的 SO_3^{2-} 在强射线作用下部分地分解,析出 SO_2 等强还原性物质,这种强还原环境对减弱由水辐射分解造成的氧化场,起到明显的抵消作用。据此,可设想,在高放废物容器周围的回填材料中掺入少量亚硫酸盐、或硫化物等物质,以增强周围介质的还原环境,藉此作为防治水辐射分解破坏高放废物深地质处置系统和废物容器的措施之一。

Tab 3. The concentration change of Cu, Al, Fe in distilled water contained respectively metal block of copper, aluminium, iron and stainless steel after radiation with various dose

Sample	Concentration of main metal element in water(ppb)				
	0 kGy	20 kGy	60 kGy	180 kGy	500 kGy
Copper block + H_2O	28(Cu)	56(Cu)	57(Cu)	102(Cu)	140(Cu)
Aluminium block + H_2O	50(Al)	60(Al)	80(Al)	112(Al)	160(Al)
Iron block + H_2O	150(Fe)	180(Fe)	380(Fe)	430(Fe)	920(Fe)
Stainless steel block + H_2O	8(Fe)	10(Fe)	9(Fe)	10(Fe)	15(Fe)

注:每份水样体积为50 ml,金属块体积为5 mm×5 mm×3 mm;常温,常压。

本实验研究曾得到南京大学地球科学系核能地质教研组的支持,赵梅芳高级工程师和林承毅副教授帮助测试了部分样品,吴俊奇协助测定了水溶液pH值Eh值,在此一并致谢。

参 考 文 献

- 1 Arais A K. IAEA Report: RHO-BW-406, 1990, 95
- 2 Krauskopf K B. Radioactive waste disposal and geology, The University Press, Cambridge, UK: 1988, 54
- 3 Krauskopf K B. Ann. Rev Earth Planet Sci., 1988, 16: 173
- 4 Berlin R E, Stanton C C. Radioactive waste management, New York. 1990, 236
- 5 Milnes A G. Geology and radiowaste, Academic Press, London, 1985, 225

- 6 Roxburgh I S. Geology of high-level nuclear waste disposal, An introduction, Chapman and Hall, London; 1989; 94
- 7 Stonas W F. Technical report EUR-983, 1991; 90
- 8 Brookins D G. Geochemical aspects of radioactive waste disposal, New York; 1984; 85

(稿件收到日期: 1991年4月22日)

THE EFFECT OF RADIOLYSIS PRODUCT OF WATER ON CORROSION OF METAL MATERIAL

Min Maozhong

(Nanjing University, Nanjing)

Qi Chengyun Zhou Yinsheng

(Nanjing Radiation Center, Nanjing)

ABSTRACT In this paper the effect of radiolysis product on high-level radioactive waste (HLW) container is experimentally studied. Groundwater near deep repository is splitted into hydrogen, oxygen and oxidizing compounds (e. g., H_2O_2) under the influence of ionizing radiation, called radiolysis. It is of particular concern because it produces an oxidation environment and an outward-migration redox front around each HLW canister, within which several important radionuclides (e. g., U, Np and Tc) are much more soluble and are migrated far away. The influence of water solution with $FeSO_4$ (0.13 mol/L) in present experiment added under the influence of radiation of 0, 20, 60, 180 and 500 kGy (from 357 mV to 414 mV). Oxidation corrosion of copper, aluminium, iron and stainless steel metal contained in water under radiation is 0.2—6.1 times stronger than that under no radiation.

KEYWORDS Radiolysis, High-level radwaste (HLW), Geological disposal, Waste container, Corrosion