

## 海洋工程装备

# 高放射性核废料辐射对深地质处置环境和储罐材料危害的研究进展

张琦超<sup>1,2</sup>, 蒋以山<sup>1</sup>, 赵欣<sup>1</sup>, 张垚鹏<sup>1</sup>, 赵康<sup>2</sup>,  
张斌斌<sup>2</sup>, 路东柱<sup>2</sup>, 黄彦良<sup>2,\*</sup>

(1.海军潜艇学院, 山东 青岛 260199;

2.青岛海洋科学与技术试点国家实验室 海洋腐蚀与防护开放工作室, 山东 青岛 266237)

**摘要:** 介绍了高放核废料的主要放射性衰变以及用来实验的辐射设备, 分别论述了辐射对于金属储罐近域介质(地下水、膨润土及混凝土缓冲回填材料)的影响以及对储罐材料腐蚀的影响。虽然核废料的放射性对于缓冲回填材料影响不大, 但是地下水发生辐射分解使得储罐近域环境变为氧化环境, 同时储罐材料受到辐射影响电化学状态也会发生改变。最后指出了当前研究存在的问题及未来重点研究方向。

**关键词:** 高放核废料; 放射性辐射; 金属腐蚀; 地下水; 缓冲回填材料; 储罐材料

中图分类号: TL941

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2022)10-0086-08

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2022.10.012

## Hazards Effects of High-level Radioactive Nuclear Waste Radiation on Deep Geological Disposal Environment and Container Materials

ZHANG Qi-chao<sup>1,2</sup>, JIANG Yi-shan<sup>1</sup>, ZHAO Xin<sup>1</sup>, ZHANG Yao-peng<sup>1</sup>, ZHAO Kang<sup>2</sup>,  
ZHANG Bin-bin<sup>2</sup>, LU Dong-zhu<sup>2</sup>, HUANG Yan-liang<sup>2</sup>

(1. Navy Submarine Academy, Shandong Qingdao 260199, China; 2. Open Studio for Marine Corrosion and Protection, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Shandong Qingdao 266237, China)

**ABSTRACT:** This paper aims to introduce that the main radioactive decay of HLNW and the radiation equipment is used for experiment. The radiation effect on the near-field media (groundwater, bentonite and concrete buffer backfill materials) and the corrosion of container materials are discussed respectively. Although the radiation of nuclear waste has little effect on the buffer backfill materials, the near-field environment of containers become oxidized by the radiation and decomposition of groundwater, and the electrochemical state of the container materials may also change by radiation. Finally, the existing problems and future

收稿日期: 2021-08-17; 修订日期: 2021-11-02

Received: 2021-08-17; Revised: 2021-11-02

基金项目: 国家自然科学基金(51471160)

Fund: The National Natural Science Foundation of China (51471160)

作者简介: 张琦超(1992—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为金属腐蚀与防护。

Biography: ZHANG Qi-chao (1992-), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: marine corrosion and protection

通讯作者: 黄彦良(1966—), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为海洋腐蚀与防护。

Corresponding author: HUANG Yan-liang (1966-), Male, Doctor, Researcher, Research focus: marine corrosion and protection.

引文格式: 张琦超, 蒋以山, 赵欣, 等. 高放射性核废料辐射对深地质处置环境和储罐材料危害的研究进展[J]. 装备环境工程, 2022, 19(10): 086-093.

ZHANG Qi-chao, JIANG Yi-shan, ZHAO Xin, et al. Hazards Effects of High-level Radioactive Nuclear Waste Radiation on Deep Geological Disposal Environment and Container Materials[J]. Equipment Environmental Engineering, 2022, 19(10): 086-093.

research directions are pointed out.

**KEY WORDS:** high-level nuclear waste; radiation; metal corrosion; groundwater; buffer backfill materials; container material

核能目前被广泛应用于医学、国防、农业和工业等领域, 在很大程度上解决了能源给人类带来的局限。然而核能的发展给人类带来巨大便利的同时, 也带来了日积月累的巨量高放射性核废料。高放核废料是核能在使用过程中不可避免的一种产物, 特点是放射性强、半衰期长、毒性及放热量大, 它所含的多种高放射性元素对人体危害极大。2010 年国际原子能机构指出, 全世界 31 个国家共有 437 座反应堆正在运行, 56 座核反应堆正在建造中。预计到 2050 年, 全球核能发电量将从 2008 年的  $3.72 \times 10^{10}$  kW·h 至少增加 1.6 倍, 最多可高达 3.9 倍。就我国而言, 根据《核电中长期发展规划》, 预计到 2025 年, 我国核电在运装机规模将达到  $7 \times 10^7$  kW 左右, 在建机规模接近  $4 \times 10^7$  kW。到 2035 年, 我国核电在运装机规模将达到  $2 \times 10^8$  kW 左右, 发电量约占全国发电量的 10% 左右。核电快速发展必然会产生更多的高放射性核废料, 预计在 2030 年前后, 每年将产生新的高放射性核废料 3 200 t<sup>[1]</sup>。因此, 世界各国已将高效处理高放射性核废料视为核能工业发展所面临的重要挑战<sup>[2]</sup>。各国的科学家们曾提出过多种处置方案, 包括“冰冻处置”“太空处置”及“深地质处置”等<sup>[3-8]</sup>。深地质处置法是处理高放射性核废料的最可靠技术<sup>[9-10]</sup>, 即将高放核废料的玻璃固化体保存在金属储罐中, 罐身周围包裹黏土等缓冲材料, 并存放在地下 500~1 000 m 的特殊处置库内, 构成以固化后的废料、外包装材(金属储罐)和缓冲回填材料为工程屏障, 围岩及其周围的地质环境为天然屏障的“多屏障系统”, 使核废料从人类的生活圈中隔离出来, 直至其放射性剂量降低到安全范围之内<sup>[11]</sup>。金属储罐作为核废料的第一道屏障极其重要, 然而有研究表明, 辐照能够加速金属材料的均匀腐蚀<sup>[12]</sup>, 一旦高放射性核废料因为金属储罐腐蚀等原因破损而泄露, 核废料极有可能将会随着地下水迁移进入生物圈。目前, 吸收剂量可以作为衡量辐射对生物体组织造成损害的依据, 单位是 Sv (希弗), 1 Sv 相当于每千克物体吸收 1 J 的辐射能量。核辐射会对人体产生辐射损伤的原因有 2 个: 由于射线照射产生热效应, 从而导致热损伤; 通过辐射物理化学作用, 人体中的某些生物分子被损伤, 从而失去了生理活性, 相应的组织被诱导发生病变, 最终导致人体调节机能的紊乱<sup>[13]</sup>。核辐射对人体健康危害取决于辐射种类、辐射剂量率、机体吸收剂量以及个体的敏感性等, 不同组织器官对辐射的敏感性和不同类型辐射产生的损伤效应均是不同的<sup>[14]</sup>。目前国内对高放射性核废料在深地质处置过程中的放射性危害研究较少, 然而全面了解高放射核废料放射性危害

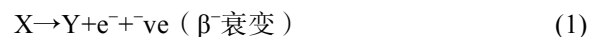
对选取储罐材料以及预测金属储罐寿命十分必要。本文总结了高放废物的主要放射性衰变类型, 以及用来实验研究的辐射设备, 分析和探讨了辐射对于金属储罐近域介质(地下水、膨润土及混凝土缓冲回填材料)的影响, 以及对储罐材料腐蚀的影响。

## 1 辐射源

### 1.1 放射性衰变

高放核废料中的主要辐射源是铀系元素的衰变(如 U、Np、Pu 等)以及  $\beta$  衰变(如  $^{137}\text{Cs}$  和  $^{90}\text{Sr}$ )。一些铀系元素自发裂变和(a, n)反应的辐射场也有微小的贡献, 然而自发裂变和(a, n)反应的速率非常低, 同时不会明显影响辐射的整体效应<sup>[15]</sup>。核废料辐射损害主要来自: 核弹丸与原子的弹性碰撞使组成原子的废料从其正常位置移动; 电离效应; 放射性母核转变成不同元素的过程<sup>[16]</sup>。

$\beta$  衰变由于来源于寿命较短的裂变产物, 将会成为核废料储罐储存前 500 年的主要辐射源。 $\beta$  衰变过程中能够产生  $\gamma$  射线、高能  $\beta$  粒子以及非常低能量的反冲核。其衰变过程中原子核将会发生如下 3 种类型的变化:



式中: X、Y 分别为母核和子核;  $e^{+}$ 、 $e^{-}$  是正电子和电子,  $\bar{\nu}_e$ 、 $\nu_e$  则是电子中微子和反电子中微子。

$\beta$  粒子是  $\beta$  衰变过程中所放射的高速、高能的正电荷电子流 ( $\beta^{+}$ ) 或带负电荷的电子流 ( $\beta^{-}$ )。 $\beta$  衰变出现在放射性物质核聚变反应发生时, 与此同时,  $\beta$  粒子在多数放射性物质衰变过程中会被发射出。尽管  $\beta$  粒子体积远小于  $\alpha$  粒子, 但其穿透能力比  $\alpha$  粒子强。在  $\beta$  粒子衰变后, 会产生中微子、电子和质子。当  $\beta$  粒子作用于物质时, 其电离能力比  $\alpha$  粒子辐射弱、比  $\gamma$  辐射强<sup>[14]</sup>。

虽然  $\alpha$  衰变会产生一些  $\gamma$  射线, 但主要产生高能  $\alpha$  粒子以及高能反冲核。这是因为铀系元素及其子产物的半衰期长,  $\alpha$  衰变经常在较长时间内占主导地位<sup>[15]</sup>。 $\alpha$  粒子是由 2 个中性的中子和 2 个带正电荷的质子共同组成。一些天然的重元素(如镭、钷和铀)在衰变过程中均会放射出  $\alpha$  粒子。虽然  $\alpha$  粒子的穿透能力是最弱的(其在空气中只能传达数厘米, 人的皮肤能够阻隔  $\alpha$  粒子), 但是释放  $\alpha$  粒子的物质一旦被人体吸入或者注入, 便会引起严重的内照射损伤<sup>[14]</sup>。

$\gamma$  辐射是波长很短的高频电磁辐射, 其是由于亚

原子粒子之间相互作用而产生的,例如中性介子衰变、聚变、裂变等。放射性衰变过程中所产生的 $\gamma$ 射线频率约为108 Hz,波长小于10 pm,能量在100 keV左右。 $\gamma$ 射线的穿透力极强,需要厚铅砖才能阻挡,其对人体可以造成外照射损伤<sup>[14]</sup>。目前,对于高放核废料在深地质埋藏过程中辐射影响的众多研究中,多以 $\gamma$ 辐射为主。

## 1.2 辐照设备

为了探究高放射性核废料的辐射性是否对金属储罐材料腐蚀有影响,能够模拟辐射条件的实验装置是必不可少的。传统的辐射装置由辐照室、辐射源、传输设备、安全设施和控制系统等组成,从而达到安全可靠的辐射加工工艺,在许多 $\gamma$ 辐照设备、离子束照射设备和电子束或电子显微设备中可进行原位测量。

对含铜系元素材料进行研究的现代实验室设施有限,几乎没有配备现代分析能力的实验室来处理放射性物质。许多先进的表征技术(例如中子散射、拉曼光谱)可以处理封装的放射性材料,但这些仪器通常位于不被允许放射性材料进入的实验室中<sup>[15]</sup>。

对于 $\gamma$ 辐照设备, $^{60}\text{Co}$ 和 $^{137}\text{Cs}$ 可用于辐射处理的放射性同位素来源。由于 $^{60}\text{Co}$ 更易获得,所以作为最常用来源,该类型的辐射基本是离散、单能的。 $\gamma$ 射线有较强的穿透力,适合于辐照密度较高、厚度或体积较大的产品,而 $^{137}\text{Cs}$ 在较长的半衰期和将来作为核乏燃料再处理产品的潜在可用性方面具有优势<sup>[17]</sup>。这些设施中也可以进行原位光学和电学测量。在这些 $^{60}\text{Co}$ 的许多设施中,伽玛场是非各向同性的。

通过电磁场可以获得电子束辐射源,一种高能电子射线。与 $\gamma$ 射线相比较,电子束的穿透力较弱,其只适合于体积小、辐照密度低的样品。电子束单向放射的特点,使得能量更为集中,在双面辐照和良好的辐照工艺条件下,其效率可高达60%。高压电子显微镜可用于模拟高能 $\beta$ 粒子损伤。常规电子显微镜在100~400 kV内工作,也可用于模拟 $\beta$ 粒子损伤<sup>[15]</sup>。基于以上辐照装置的特点, $\gamma$ 射线辐照比较容易获取,而作为储罐的材料也都具备高密度等特点,因此也是有关辐射性影响最为普遍的研究。

## 2 辐射对介质的影响

高放射性核废料具有很强的放射性,中子和伽马辐射将穿透金属储罐,并被周围含黏土的地下水吸收<sup>[18]</sup>。金属腐蚀是其与环境介质经过化学、电化学等反应生成化合物的过程,这个腐蚀的过程可用一个总的反应过程表示:金属材料+腐蚀介质 $\rightarrow$ 腐蚀产物。可见储罐材料周围环境对其的影响十分可观,因此有必要明确高放核废料的辐射性对储罐周围环境介质的

影响。

### 2.1 地下水辐射分解

在核废料储库被封存一段时间后,由于地下水的不断渗透形成了核废料储罐易发生腐蚀的近域环境。然而,高放核废料的辐射性会改变其所在的近域环境。地下水的辐射分解是高放核废料储库最重要近场化学作用之一<sup>[19]</sup>,国际原子能机构早在1981建议构建核废料深地质储库时应考虑的12条准则之第9条中提出,经辐射分解的地下水由于其产物会加速核废料储罐材料的侵蚀和氧化,因此最好选择抗侵蚀、抗氧化性能较好的核废料容器包装材料<sup>[20]</sup>。众所周知,水会经过电离辐射发生分解,从而产生自由基( $\cdot\text{H}$ 和 $\cdot\text{OH}$ ),其电离发生时间很短,约在 $10^{-1}\sim 10^{-16}$  s内,伴随着 $\text{H}_2\text{O}^+$ (水的阳离子自由基)、 $\text{H}_2\text{O}^*$ (活化水分子)以及 $\text{e}^-$ (次级电子)的产生。与此同时,这些次级电子会反过来电离和激发更多的水分子<sup>[21-22]</sup>。其中 $\cdot\text{OH}$ 是强氧化剂,而 $\cdot\text{H}$ 和 $\text{e}^-$ (水合电子)是强还原剂。因为自由基与自由离子的浓度非常高,通过扩散彼此快速发生反应,反应轨迹也变得很宽,反应式与速率常数见表1<sup>[22-23]</sup>。

表1 水辐解过程中的主要反应及速率常数<sup>[22-23]</sup>  
Tab.1 The main reactions and rate constants in the radiolysis of water<sup>[22-23]</sup>

反应	速率常数/ ( $10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{OH}^-$	3.00
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O}$	2.30
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \text{e}^-_{\text{aq}} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	0.55
$\text{e}^-_{\text{aq}} + \cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	2.50
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.55
$\cdot\text{H} + \cdot\text{H} \rightarrow \text{H}_2$	0.78
$\cdot\text{H} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2.00
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	14.00

$\text{e}^-_{\text{aq}}$ 反应的阴阳离子数量以及电荷量决定了上述反应的速率常数,其中阴离子的电荷量越大,速率常数越小,相反,阳离子的电荷量和离子数量越多,其反应性越高<sup>[24]</sup>。地下水辐解产物里强烈的氧化剂有 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\cdot\text{OH}$ ,还原剂有 $\text{H}$ 和 $\text{H}_2$ <sup>[12]</sup>。强氧化剂 $\cdot\text{OH}$ 和 $\text{H}_2\text{O}_2$ 能够发生广泛的化学反应,可以将地下环境中低价金属离子氧化到高价态(例如将 $\text{Zn}^{2+}$ 氧化为 $\text{Zn}^{3+}$ 等),也能将阴离子氧化到高价态(例如将 $\text{Cl}^-$ 氧化为 $\text{Cl}_2$ 等)。这都将改变系统的氧化还原性质,尤其是 $\text{H}_2\text{O}_2$ ,已被认为是辐射诱导 $\text{UO}_2$ 基核燃料溶解过程中最重要的氧化剂<sup>[25-26]</sup>。由于水辐解产生的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 会与地质环境中的稳定放射性核素发生反应,放射性核素被氧化至较高价态,并不稳定,因此流动性会增强<sup>[21]</sup>。与此同时,魏强林等<sup>[27]</sup>研究了强 $\gamma$ 辐照

下 Q235 碳钢在甘肃北山地区地下水模拟液中的腐蚀行为, 结果表明, 在长时间强  $\gamma$  辐照下, 地下水模拟液辐照分解, 使得氧化性增强, pH 值由弱碱性变为酸性, 电导率下降明显。这些研究充分表明了地下水由于辐射分解而产生高活性的自由基和分子产物, 将对高放射性核废料深地质处置近域环境的化学演变起到重要作用。然而, 真实环境比实验室模拟环境要复杂许多, 高放射性核废料在实际深地质处置中可能达到数万年甚至数百万年, 其辐射剂量也随时间变化。因此, 在大时间尺度上, 辐射对地下水的影响更是难以预测, 而实验室所模拟的大多是在最大剂量下短期辐射所得到的结果。

## 2.2 辐照对缓冲回填材料的影响

对于缓冲回填材料, 有 2 种材料可供不同国家进行选择。例如, 瑞典、芬兰和加拿大<sup>[28-30]</sup>将膨润土作为回填材料, 而比利时<sup>[31-32]</sup>则选择混凝土。虽然相对来说选择膨润土的国家比较多, 但是并没有研究表明哪种回填材料是最优选。

### 2.2.1 辐照对膨润土缓冲回填材料的影响

膨润土作为高放核废料储罐缓冲回填材料有着极其重要作用, 发挥着固定和支撑高放核废料储罐容器、均化围岩应力的作用, 同时也能有效延缓甚至阻止地下水向储罐附近的渗透流动, 还具有阻滞核素迁移等作用。有研究依据玻璃化后的固体废料、储罐容器、空间布置以及厚度的不同, 根据模型预测在高放核废料处置后, 高放核废料储罐外表面最开始的照射剂量率大概在 0.2~2 Gy/h, 随后每过 100 a, 其将降低 1 个数量级<sup>[33-35]</sup>。辐射剂量的国际单位制单位是 Gy (戈瑞), 1 Gy 相当于 1 J/kg。然而在高放核废料储罐的近域环境中, 相较于地下水辐射分解, 缓冲材料则会更早受到辐射影响, 同时也将长期受到辐射和辐射衰变热的作用。因此, 也需要对膨润土作为缓冲回填材料有一个大时间尺度的安全评估。可以通过对膨润土中主要成分的蒙脱石性能演化进行安全评价, 主要关注其一些参数 (包括水理特性、膨胀特性等) 对其进行评估<sup>[35]</sup>。

有学者进行了  $\gamma$  辐照下黏土矿物变性研究, 结果表明, 即使是在大剂量的  $\gamma$  辐照下, 其对黏土的结构基本没有影响, 即黏土结构很稳定<sup>[36]</sup>。Gu 等<sup>[37]</sup>对蒙脱石的辐照稳定性以及离子交换能力的温度效应进行了研究, 结果表明, 辐照剂量与离子交换能力之间在不同温度下存在一定的关系。Pusch 等<sup>[38]</sup>在 130~90 °C 之间进行降温, 使用剂量率为 456~3 972 Gy/h 的  $\gamma$  射线对 MX-80 膨润土辐照 1 a, 结果证明, 只有其被加热到 130 °C 时, 部分黏土的结构发生了变化, 然而其他部分均未有显著变化。梁栋等<sup>[35]</sup>早期研究了内蒙古高庙子改性钠基膨润土在不同  $\gamma$  辐照剂量 (分别为 1 000、2 000、3 000、4 000 和 5 000 kGy) 下其

结构的变化, 研究结果表明, 大剂量  $\gamma$  辐照虽然导致钠基膨润土的耐热性能变好, 但对钠基膨润土中的吸附水和层间水影响不大。根据以上研究总结发现, 从整体上来看, 高庙子改性钠基膨润土的稳定性良好。

### 2.2.2 辐照对混凝土缓冲回填材料的影响

虽然对混凝土作为缓冲回填材料的研究较少, 但是混凝土因其自身碱金属的溶解调控作用可以提供高碱性的环境, 是一种较好的缓冲回填材料。 $\gamma$  辐照对混凝土最重要的影响就是水解过程, 即混凝土孔隙水的辐射分解, 随之而来的气体产生会导致不利的气体压力积聚<sup>[39]</sup>。此外, 研究  $\gamma$  辐照对硬化胶凝材料的强度发展或硬化样品强度的影响是较为重要的。其影响有以下几个方面: 由于  $\gamma$  辐照增强碳化能力, 发现有 10% 的强度损失与孔隙空间的减少有关;  $\gamma$  辐照可致使运输性质的改变和碳化深度的增加, 然而并未发现辐照材料在宏观性质上的变化; 使用高炉矿渣水泥可导致额外的钙矾石形成; 在使用大量  $\text{SiO}_2$  聚集体的情况下辐照增强了碱-集料反应。因此, 石灰石的使用是首要选择<sup>[40-44]</sup>。此外, 由 Bouniol<sup>[45]</sup>进行的辐照分解模拟的模型表明, 由于辐射的原因, 即使核废料储罐周围的处置环境变为厌氧时, 也可以保持氧化条件。

总结以上研究可以认为, 混凝土与膨润土相似, 在大多数情况下,  $\gamma$  辐照对混凝土的影响从力学性能的角度来看基本可以忽略。主要是因为这些研究中所用到的辐射总剂量率相当高 ( $> 200 \text{ Gy/h}$ ), 而在比利时的超级容器中, 预估的辐射剂量率只有 20 Gy/h<sup>[46]</sup>。根据黄彦良等<sup>[47]</sup>预测核废料储罐近域环境中温湿度的长期演变规律, 我国高放废物在深地质处置过程中, 储罐近域温度在埋藏 10 a 后达到最高, 最高温度为 90 °C<sup>[47]</sup>。因此, 辐射对膨润土结构也不会有太大影响。与此同时, Norrfors 等<sup>[48]</sup>研究了在厌氧条件下  $\gamma$  辐照对膨润土-水系统中铜的辐射诱导腐蚀, 结果表明, 膨润土的存在对缺氧水系统中铜的辐射诱导腐蚀的程度没有影响。因此, 在研究高放废物辐射性对储罐介质环境的影响时, 应重点考虑在缓冲回填材料被地下水所浸透达到饱和之后的情况。

## 3 辐射对金属腐蚀行为的影响

核废料储罐作为保障固化后高放核废料密封的第一道屏障, 对于如何选取合适的储罐材料变得尤为重要。储罐材料应从几个方面进行考虑, 例如是否具备封闭放射性物质, 防止其与地下水接触的功能等。碳钢、不锈钢、钛合金及铜等都是备选材料<sup>[49-54]</sup>。

Smart 等<sup>[55]</sup>研究了辐射对碳钢在厌氧条件下腐蚀行为的影响。根据反应  $3\text{Fe}+4\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4+4\text{H}_2\uparrow$  或者  $\text{Fe}+2\text{H}_2\text{O}\rightarrow\text{Fe}(\text{OH})_2+4\text{H}_2\uparrow$ , 通过计算氢气的产生速率

来确定腐蚀速率。该研究分别在2个温度(30、50℃)、2个辐射剂量率(11、300 Gy/h)和2种不同的模拟地下水中(pH分别为8.8和10.4)进行测试,暴露期为几个月。结果表明,在2种剂量率的辐射下,腐蚀速率均增加,在较高的剂量率下,腐蚀速率增加最明显。腐蚀产物主要是磁铁矿,其中一些迹象表明,在较高剂量率下,形成了未识别的较高氧化态腐蚀产物,但是辐射后碳钢腐蚀速率增加的原因仍需对试验中放射化学条件进行更详细的分析。魏强林等<sup>[27]</sup>在辐照时间和对应剂量分别为39 d-4.6 MGy、74 d-8.7 MGy、162 d-19 MGy的条件下研究了Q235钢的腐蚀速率,对照结果发现,辐照腐蚀速率约为未辐照腐蚀速率的5.5倍。Winsley等<sup>[56]</sup>研究了辐照对碳钢在碱性模拟孔隙水(pH=13.4)中腐蚀行为的影响,实验条件在未辐照以及25 Gy/h的 $\gamma$ 辐射条件下,温度分别为25、80℃,同样是根据产氢量确定腐蚀速率。研究发现,在25 Gy/h的 $\gamma$ 辐射下,氢气的产生速率没有明显增加。对比这些研究可以认为,pH值影响 $\gamma$ 辐射下碳钢的腐蚀速率,具体的反应机理有待进一步证明。

Marsh等<sup>[57]</sup>和Robert等<sup>[58]</sup>各自研究了不锈钢在 $\gamma$ 辐射下的腐蚀行为,均发现受辐照后的不锈钢腐蚀电位正向移动,这些潜在的变化与辐射后水解产物过氧化氢等的产生有关。Kondou等<sup>[59]</sup>进行了奥氏体不锈钢在高温下辐照腐蚀行为的研究,结果表明,600℃辐照的样品在晶界处有明显的腐蚀,活化率较高,而300、400℃辐照的样品没有明显的晶界腐蚀。辐照温度越高,晶界附近的辐照诱导偏析越明显。然而我国高放废物在深地质处置过程中,储罐近域最高温度仅为90℃。

Kim等<sup>[59]</sup>探究了盐水放射分解及其对钛腐蚀的影响,结果同样表明,钛的开路电位会正移,并不是因为辐照直接对金属本身的影响,而是因为水辐解导致氧化物的改变造成的,并且辐解产物中的过氧化氢在测定辐照过的盐水溶液的腐蚀条件中起着重要作用:它提供了额外的阴极反应,从而可能减少氢气产生;增强了表面氧化物的锐钛矿含量;它产生了稍厚的氧化层。国内学者闵茂中等<sup>[81]</sup>同样研究了水溶液辐射分解产物对金属材料(铝、铜、熟铁和不锈钢)腐蚀的影响,结果表明,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,铜质增大1~4倍,铝质增大0.2~2.2倍,铁质增大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)。

Björkbacka等<sup>[60]</sup>进行了铜作为核废料储罐的辐射诱导腐蚀研究,结果表明,与未辐照样相比, $\gamma$ 辐射导致在缺氧水溶液中铜的腐蚀加剧,而且跟辐射剂量率有一定的关系,大致规律为在总辐射剂量一定

的情况下,辐射剂量率越小,辐照时间越久,腐蚀速率增加越大。在 $\gamma$ 辐射过程中,铜表面形成的主要腐蚀产物是 $\text{Cu}_2\text{O}$ ,只有少量的铜(II)化合物。与此同时,研究者也评估了水辐射分解化学对铜辐射腐蚀过程的影响,指明水的辐射分解只占实验观察到的腐蚀的一小部分。因此,还有未知的因素影响着储罐材料的腐蚀机理,可能跟电化学性质有关。Ibrahim等<sup>[61]</sup>的研究也表明,尽管没有证据表明辐射增加了腐蚀穿透深度,但腐蚀斑的数量和横向扩展似乎随着暴露时间的增加而增加,并随着 $\gamma$ 辐照剂量率的降低而增强。这些研究都是对试样进行短期(相对于储罐需要埋藏输万年甚至数十万年)的暴露,没有得到储罐材料大时间尺度腐蚀的状况。同时,这些研究依然没有阐明储罐在高放核废料辐射条件下具体发生腐蚀的机理,是因为地下水的辐射分解,还是因为辐射对储罐材料状态的改变导致腐蚀的加剧。

## 4 结语

综上所述,关于高放废物辐射性对储罐材料在深地质处置过程中的影响研究内容相对较少,主要原因是试验条件比较苛刻,很难模拟真实埋藏的情况。研究者多以高放核废料 $\gamma$ 辐射的影响为主。高放核废料的辐射性对储罐材料深地质处置过程的主要影响表现在于:地下水的辐射分解使得储罐近域环境变为氧化环境;储罐材料受到辐射影响,电化学状态发生改变。关于高放废物辐射性研究还存在以下难点需要研究和探讨。

1) 研究高放废物辐射性对储罐材料腐蚀行为在大时间尺度的影响,应该准确模拟高放废物辐射性随处置年代的变化关系。短时间的暴露试验不能预测大时间尺度腐蚀速率随年代的变化,电化学方法能够进行大时间尺度的模拟,但是不能做到辐射和腐蚀速率测量同时进行。因此,需要找到模拟真实环境的最佳方法,准确预估储罐材料的寿命。

2) 研究高放废物辐射性对储罐材料腐蚀机理的影响。目前不能确定其腐蚀机理是以地下水辐射分解影响为主,还是辐射对储罐材料状态改变为主。

3) 研究高放废物辐射性对储罐材料氢渗透和氢吸收行为的影响及机理。在储罐被彻底封存之后,由于被封存的氧气消耗殆尽,储罐材料会以析氢反应为主导。如何模拟其辐照条件依旧是该研究难点。

4) 微生物腐蚀对储罐材料的影响。在储罐的早期处置阶段中,由于高温、干燥以及 $\gamma$ 辐射影响,显著降低了微生物活性,使得更多研究者忽略了微生物腐蚀的影响。在储罐处置中后期,仍然会有大量微生物去填补储罐近域环境的空缺。因此,为了全面认识储罐材料在深地质处置过程中的腐蚀行为,微生物对储罐材料的影响也不容忽视。

5) 发展计算材料学的将对高放核废料处置研究具有促进作用。比如原子尺度的辐照损伤、腐蚀损伤都可以通过计算机模拟来实现,这大大有助于我们深入理解原子尺度的损伤机制。

#### 参考文献:

- [1] 郑珉. 核废料储罐深地质处置环境下的腐蚀行为研究[D]. 青岛: 中国科学院研究生院(海洋研究所), 2016.  
ZHENG Min. Study on the Corrosion Behavior of Nuclear Waste Container in Deep Geological Disposal Environment[D]. Qingdao: Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [2] 王驹. 中国高放废物地质处置十年进展[M]. 北京: 原子能出版社, 2004.  
WANG Ju. Ten Years Progress of Geological Disposal of High Level Radioactive Waste in China[M]. Beijing: Atomic Press, 2004.
- [3] BRADLEY D J. Behind the Nuclear Curtain: Radioactive Waste-Management in the Former Soviet Union[M]. Columbus: UN Battelle Memorial Institute, 1997.
- [4] ARUP O. Ocean Disposal of Radioactive Waste by Penetrator Emplacement, Graham & Trotman Ltd[M]. London: For the Commission of European Communities, 1985.
- [5] 潘文坤. 核废料处理方法简介[J]. 地质科技情报, 1989, 8(1): 132.  
PAN Wen-kun. Introduction of Nuclear Waste Treatment Method[J]. Geological Science and Technology Information, 1989, 8(1): 132.
- [6] MILNES A G. Geology and Radwaste[M]. New York: Academic Press INC, 1985.
- [7] 高正岚. 把核废料送到太空去[J]. 世界发明, 1995, (11): 12-15.  
GAO Zheng-lan. Send Nuclear Waste into Space[J]. World Invention, 1995, (11): 12-15.
- [8] 沈珍瑶. 高放废物的处理处置方法[J]. 辐射防护通讯, 2002, 22(1): 37-39.  
SHEN Zhen-yao. Method to Treatment and Disposal HLW[J]. Radiation Protection Bulletin, 2002, 22(1): 37-39.
- [9] DUQUETTE D J, LATANISION R M, DI BELLA C A W, et al. Corrosion Issues Related to Disposal of High-Level Nuclear Waste in the Yucca Mountain Repository—Peer Reviewers' Perspective[J]. Corrosion, 2009, 65(4): 272-280.
- [10] 王驹, 徐国庆, 郑华铃, 范显华, 王承祖, 范智文. 中国高放废物地质处置研究进展: 1985—2004[J]. 世界核地质科学, 2005, 22(1): 5-16.  
WANG Ju, XU Guo-qing, ZHENG Hua-ling, et al. Geological Disposal of High Level Radioactive Waste in China: Progress during 1985-2004[J]. World Nuclear Geoscience, 2005, 22(1): 5-16.
- [11] SKB. Sea Disposal of Radioactive Wastes[R]. Vienna: IAEA Bulletin, 2001.
- [12] 卢大容. 辐照对金属腐蚀的影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1981, 1(3): 37-47.  
LU Da-rong. The Effect of Radiation Exposure on Metal Corrosion[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 1981, 1(3): 37-47.
- [13] 黄顺祥, 唐丽娟. 核辐射危害与防护[J]. 中老年保健, 2011(6): 7-9.  
HUANG Shun-xiang, TANG Li-juan. Nuclear Radiation Hazards and Protection[J]. Middle-Aged and Old-Aged Health Care, 2011(6): 7-9.
- [14] 周平坤. 核辐射对人体的生物学危害及医学防护基本原则[J]. 首都医科大学学报, 2011, 32(2): 171-176.  
ZHOU Ping-kun. The Detriment of Nuclear Radiation on Human and the Protection Principal[J]. Journal of Capital Medical University, 2011, 32(2): 171-176.
- [15] WEBER W J, EWING R C, CATLOW C R A, et al. Radiation Effects in Crystalline Ceramics for the Immobilization of High-Level Nuclear Waste and Plutonium[J]. Journal of Materials Research, 1998, 13(6): 1434-1484.
- [16] WEBER W J, ROBERTS F P. A Review of Radiation Effects in Solid Nuclear Waste Forms[J]. Nuclear Technology, 1983, 60(2): 178-198.
- [17] TAMURA N. Gamma Irradiation Facilities[J]. Radiation Physics and Chemistry (1977), 1981, 18(1-2): 281-291.
- [18] HÅKANSSON R. BERÄKNING av Nuklidinnehåll, Resteffekt, Aktivitet Samt Doshastighet för Utbränt Kärnbränsle[M]. Sweden: SKB, 2000.
- [19] LUTZE W, GRAMBOW B, EWING R C, et al. The Use of Natural Analogues in the Long-Term Extrapolation of Glass Corrosion Processes[M]. Brussels: Natural Analogues in Radioactive Waste Disposal, 1987.
- [20] ROXBURGH I. Geology of High-Level Nuclear Waste Disposal[M]. London: Springer Science & Business Media, 1987.
- [21] 黄贤黎, 杨波, 刘义保. 水的辐射分解过程和产物及其对环境的影响[J]. 能源研究与管理, 2013(4): 32-35.  
HUANG Xian-li, YANG Bo, LIU Yi-bao. Water Radiolysis Processes, Dissociation Products and Impacts on Environment[J]. Energy Research and Management, 2013(4): 32-35.
- [22] DEWHURST H A, SAMUEL A H, MAGEE J L. A Theoretical Survey of the Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions[J]. Radiation Research, 1954, 1(1): 62-84.
- [23] HOCHANADEL C J. Effects of Cobalt  $\Gamma$ -Radiation on Water and Aqueous Solutions[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1952, 56(5): 587-594.
- [24] PIKAEV A K, ERSHOV B G. Primary Products of the Radiolysis of Water and Their Reactivity[J]. Russian Chemical Reviews, 1967, 36(8): 602-620.
- [25] EKEROTH E, ROTH O, JONSSON M. The Relative Impact of Radiolysis Products in Radiation Induced Oxidative Dissolution of  $UO_2$ [J]. Journal of Nuclear Materi-

- als, 2006, 355(1/2/3): 38-46.
- [26] LOUSADA C M, TRUMMER M, JONSSON M. Reactivity of  $H_2O_2$  towards Different  $UO_2$ -based Materials: The Relative Impact of Radiolysis Products Revisited[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2013, 434(1/2/3): 434-439.
- [27] 魏强林, 刘义保, 杨波, 等. 强 $\gamma$ 辐照下 Q235 碳钢在甘肃北山地区地下水模拟液中的腐蚀行为[J]. *原子能科学技术*, 2019, 53(1): 59-66.  
WEI Qiang-lin, LIU Yi-bao, YANG Bo, et al. Corrosion Behavior of Q235 Carbon Steel in Simulated Groundwater in Gansu Beishan Area with High-Strength  $\gamma$  Irradiation[J]. *Atomic Energy Science and Technology*, 2019, 53(1): 59-66.
- [28] 万蕾, 孙庆红, 李洪辉, 等. 国内外核废物处置库近场温度场模拟预测[J]. *辐射防护通讯*, 2014, 34(1): 12-19.  
WAN Lei, SUN Qing-hong, LI Hong-hui, et al. Investigation on the near Field Temperature Evolution at Domestic and Overseas Nuclear Waste Repositories[J]. *Radiation Protection Bulletin*, 2014, 34(1): 12-19.
- [29] ROSBORG B, WERME L. The Swedish Nuclear Waste Program and the Long-Term Corrosion Behaviour of Copper[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 379(1/2/3): 142-153.
- [30] JUSSILA P, RASILAINEN K. Localisation of the SR 97 Process Report for Posiva's Spent Fuel Repository at Olkiluoto[R]. Finland: Rasilainen K, 2004.
- [31] YANG Chang-bing, SAMPER J, MONTENEGRO L. A Coupled Non-Isothermal Reactive Transport Model for Long-Term Geochemical Evolution of a HLW Repository in Clay[J]. *Environmental Geology*, 2008, 53(8): 1627-1638.
- [32] KURSTEN B, DRUYTS F. Methodology to Make a Robust Estimation of the Carbon Steel Overpack Lifetime with Respect to the Belgian Supercontainer Design[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 379(1/2/3): 91-96.
- [33] 夏益华, 刘森林. 计算高放废物固化体内放射性活度及内、外剂量率的计算机程序[J]. *辐射防护*, 1991, 11(1): 23-33.  
XIA Yi-hua, LIU Sen-lin. A Computer Code for Calculating Radioactivity in high-Level Waste Solidified Products and Dose Rate Inside and Outside the Solidified Products[J]. *Radialization Protection*, 1991, 11(1): 23-33.
- [34] 沈珍瑶, 李国鼎, 李书绅. 高放废物处置库近场剂量场与温度场的耦合计算[J]. *辐射防护*, 2000, 20(3): 153-158.  
SHEN Zhen-yao, LI Guo-ding, LI Shu-shen. Coupled Calculation of Dose Rate and Temperature in the near Field of a High Level Radioactive Waste Disposal Repository[J]. *Radialization Protection*, 2000, 20(3): 153-158.
- [35] 梁栋, 刘伟, 杨仲田, 等.  $\gamma$ 辐照对改性钠基膨润土影响的初步研究[J]. *矿物学报*, 2015, 35(1): 103-106.  
LIANG Dong, LIU Wei, YANG Zhong-tian, et al. Preliminary Study on Gamma Radiation Effects on Modified Sodium Bentonite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2015, 35(1): 103-106.
- [36] PLÖTZE M, KAHR G, STENGELE R H. Alteration of Clay Minerals—Gamma-Irradiation Effects on Physico-chemical Properties[J]. *Applied Clay Science*, 2003, 23(1/2/3/4): 195-202.
- [37] GU B X, WANG L M, MINC L D, et al. Temperature Effects on the Radiation Stability and Ion Exchange Capacity of Smectites[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2001, 297(3): 345-354.
- [38] PUSCH R, KARNLAND O, LAJUDIE A, et al. MX-80 Clay Exposed to High Temperatures and Gamma Radiation[R]. Technical Report 93-03 SKB, Stockholm, 1993.
- [39] BOUNIOL P. State of Knowledge on Radiolysis of Pore Water Inside Cement Medium for Waste Containment and the Approach Via Simulations[R]. Report CEA (in French), R-6069, 2004.
- [40] ICHIKAWA T, KOIZUMI H. Possibility of Radiation-Induced Degradation of Concrete by Alkali-Silica Reaction of Aggregates[J]. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2002, 39(8): 880-884.
- [41] RICHARDSON I G, GROVES G W, WILDING C R. Effect of  $\Gamma$ -Radiation on the Microstructure and Microchemistry of GGBFS/OPC Cemet Blends[J]. *MRS Proceedings*, 1989, 176: 31.
- [42] BAR-NES G, KATZ A, PELED Y, et al. The Combined Effect of Radiation and Carbonation on the Immobilization of Sr and Cs Ions in Cementitious Pastes[J]. *Materials and Structures*, 2008, 41(9): 1563-1570.
- [43] VODÁK F, TRTÍK K, SOPKO V, et al. Effect of  $\Gamma$ -Irradiation on Strength of Concrete for Nuclear-Safety Structures[J]. *Cement and Concrete Research*, 2005, 35(7): 1447-1451.
- [44] BART C, ISABELLE G. Effect of Gamma Radiation and Elevated Temperatures on the Strength of Cementitious Barriers for Radwaste Disposal[J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2012, 40(1): 33-38.
- [45] BOUNIOL P. Radiolysis within the Concrete of a Supercontainer Including Two Primary Waste Forms-Simulation at the Concrete/Steel Interface at Variable Temperatures[R]. French Atomic Energy Commission (CEA), Report No: RT DPC/ SCCME 07-742-A, 2007.
- [46] POYET, S. Design of the ONDRAF/NIRAS Supercontainer Concept for Vitrified HLW Disposal in Belgium: Study of the Thermo-Hydrological Behaviour of the Concrete Buffer[R]. Rapport CEA, RT DPC/SCCME/07-741-7, 2007.
- [47] 黄彦良, 郑珉, 张琦超, 等. 核废料储罐近域环境中温湿度长期演变预测[J]. *装备环境工程*, 2018, 15(10): 109-113.  
HUANG Yan-liang, ZHENG Min, ZHANG Qi-chao, et al. Long Term Temperature and Humidity Evolution Forecast in near Field of Nuclear Waste Container[J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2018, 15(10): 109-113.

- [48] NORRFORS K K, BJÖRKBACKA Å, KESSLER A, et al.  $\Gamma$ -Radiation Induced Corrosion of Copper in Bentonite-Water Systems under Anaerobic Conditions[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2018, 144: 8-12.
- [49] 张琦超, 黄彦良, 郑珉, 等. Q235 钢在高压实膨润土腐蚀过程中的渗氢效率研究[C]//2016 年全国腐蚀电化学及测试方法学术交流会. 青岛: [出版者不详], 2016.  
ZHANG Qi-chao, HUANG Yan-liang, ZHENG Min, et al. Hydrogen Permeation Efficiency of Q235 Steel during Corrosion Process in High Compacted Bentonite[C]//2016 National Symposium on Corrosion Electrochemistry and Testing Methods. Qingdao: [s. n.], 2016.
- [50] 魏欣, 董俊华, 柯伟. 工业纯 Ti 在模拟高放废物地质处置环境中的缝隙腐蚀行为[J]. *金属学报*, 2013, 49(6): 675-681.  
WEI Xin, DONG Jun-hua, KE Wei. Crevice Corrosion of Grade-2 Ti in Simulated Groundwater for Geological Disposal of High-Level Radioactive Nuclear Waste[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2013, 49(6): 675-681.
- [51] KING F, PADOVANI C. Review of the Corrosion Performance of Selected Canister Materials for Disposal of UK HLW and/or Spent Fuel[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2011, 46(2): 82-90.
- [52] KURSTEN B, DRUYTS F, MACDONALD D D, et al. Review of Corrosion Studies of Metallic Barrier in Geological Disposal Conditions with Respect to Belgian Supercontainer Concept[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2011, 46(2): 91-97.
- [53] SHOESMITH D W, NOEL J J, HARDIE D, et al. Hydrogen Absorption and the Lifetime Performance of Titanium Nuclear Waste Containers[J]. *Corrosion Reviews*, 2000, 18(4-5): 331-360.
- [54] CHEN J, QIN Z, SHOESMITH D W. Long-Term Corrosion of Copper in a Dilute Anaerobic Sulfide Solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(23): 7854-7861.
- [55] SMART N R, RANCE A P, WERME L O. The Effect of Radiation on the Anaerobic Corrosion of Steel[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 379(1-3): 97-104.
- [56] WINSLEY R J, SMART N R, RANCE A P, et al. Further Studies on the Effect of Irradiation on the Corrosion of Carbon Steel in Alkaline Media[J]. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 2011, 46(2): 111-116.
- [57] GLASS R S, OVERTURF G E, VAN KONYNENBURG R A, et al. Gamma Radiation Effects on Corrosion—I. Electrochemical Mechanisms for the Aqueous Corrosion Processes of Austenitic Stainless Steels Relevant to Nuclear Waste Disposal in Tuff[J]. *Corrosion Science*, 1986, 26(8): 577-590.
- [58] MARSH G P, TAYLOR K J, BRYAN G, et al. The Influence of Radiation on the Corrosion of Stainless Steel[J]. *Corrosion Science*, 1986, 26(11): 971-982.
- [59] KONDOU K, HASEGAWA A, ABE K. Study on Irradiation Induced Corrosion Behavior in Austenitic Stainless Steel Using Hydrogen-Ion Bombardment[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2004, 329-333: 652-656.
- [60] KIM Y J, ORIANI R A. Brine Radiolysis and Its Effect on the Corrosion of Grade 12 Titanium[J]. *CORROSION*, 1987, 43(2): 92-97.
- [61] IBRAHIM B, ZAGIDULIN D, BEHAZIN M, et al. The Corrosion of Copper in Irradiated and Unirradiated Humid Air[J]. *Corrosion Science*, 2018, 141: 53-62.

责任编辑: 刘世忠