

退役氚污染不锈钢材料中 氚污染深度和化学组成

但贵萍¹, 熊礼莉^{1, 2}, 张东¹, 文炜¹, 王晓丽¹, 邱永梅¹

(1. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学, 四川 绵阳 621010)

摘要: 明确退役氚污染不锈钢材料中氚污染深度和化学组成, 对制定和选择经济有效的退役处理工艺或方法具有重要意义。分层化学蚀刻法是研究氚污染不锈钢材料中氚深度分布及存在形态的主要方法之一。研究过程中, 从待退役氚工艺线上取氚污染的不锈钢材料, 制成实验试样后, 采用常温化学分层蚀刻方法对试样中的氚污染深度和氚的化学组成进行实验研究。结果表明, 氚聚集在不锈钢表面层 0~4 μm 范围内, 主要以 HTO 和 HT 形式, 其中 HTO 占 90% 以上, 且随着表层深度的增加, HT 含量占比逐渐增大, 直至与 HTO 含量接近。

关键词: 退役; 氚污染; 不锈钢; 分布; 化学组成

中图分类号: TL944 文献标志码: A 文章编号: 1000-6931 (2010) S0-0134-05

Tritium Distribution and Forming in Decommission Stainless Steel

DAN Gui-ping¹, XIONG Li-li^{1, 2}, ZHANG Dong¹, WEN Wei¹,
WANG Xiao-li¹, QIU Yong-mei¹

(1. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;
2. Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The distribution and the forming of the tritium in the surface layer of the stainless steel which would be decommissioned were studied using chemical etching. The samples are the real tritium pollution stainless steel coming from the decommissioning tritium facility. The most of the tritium gathers in the surface of the samples, in the range of 0-4 μm. The forming of tritium in the samples are HTO and HT, and the content of HTO is more than 90%. The deeper the tritium is in the surface, the more content of HT until it closes to the content of HTO.

Key words: decommission; tritium pollution; stainless steel; distribution; forming

氚工艺线中通常含有大量不锈钢材料, 在长期运行过程中, 氚通过吸附、扩散进入不锈钢材料中, 造成氚污染。在对该工艺线进行退役处理时, 首先需对该工艺线上氚污染区域进行去污, 而明确氚在不锈钢材料中的污染深度

和氚的化学组成, 对制定和选择经济有效的去污技术或工艺具有重要的指导作用。

氚在不锈钢中分布的深度、浓度等与材料载氚历程及不锈钢自身条件有关。目前大部分研究结果均认为氚在不锈钢中主要是以 HTO

收稿日期: 2010-06-29; 修回日期: 2010-08-30

作者简介: 但贵萍 (1968—), 女, 四川新都人, 研究员, 核燃料与循环专业

和 HT 两种形式存在, 但氚在不锈钢材料中的分布轮廓随氚污染不锈钢样品的载氚条件、氚污染不锈钢样品存放环境的不同而不同。Hirabayashi 等^[1-2]采用 13.3 kPa、293 K 条件下制成的氚污染不锈钢样品, 研究了氚在不锈钢表面的吸附行为。结果表明: 氚污染不锈钢样品中氚主要是以 HTO 和 HT 形式存在, 且随样品污染条件的不同, HTO 和 HT 释放量也各异。陈长安等^[3]在 0.074 MPa、673 K 和 1 013 K 条件下将不锈钢材料放置到氚气气氛中, 制成氚污染不锈钢样品, 再将该样品在室温、空气气氛中放置 1~3 a, 尔后采用酸蚀刻方法对不锈钢样品中的氚行为进行研究。结果表明, 氚在不锈钢中的扩散极为缓慢, 氚浓度的改变主要通过衰变引起, 材料表面的氧化层对氚的逸出起到了阻止作用。Torikai 等^[4-5]将不锈钢样品分别在 1.2 kPa、473 K, 1.2 kPa、573 K, 0.13 kPa、573 K 条件下与氚气接触 8 h、3 h、3 h, 制成氚污染样品, 再通过酸蚀刻得到了不同充氚条件下样品中的氚浓度。结果表明, 在相同温度 (573 K)、不同压力 (1.2 kPa 和 0.13 kPa) 下制得的样品中氚浓度存在 1 个数量级的差别 (1.2 kPa 下的样品氚浓度较 0.13 kPa 下的高); 当在不同温度 (473 K 和 573 K)、相同压力 (1.2 kPa) 下制样时, 这种区别更加明显 (473 K 的氚浓度小于 573 K 的氚浓度)。在 473 K 下制得的氚污染样品中, 氚主要聚集在表层 3 μm 厚的范围内; 在 573 K、1.2 kPa 条件下制得的氚污染样品中氚浓度主要在表层 0~8 μm 厚的范围内。刘文科等^[6]在 503 K、15 MPa 下, 将不锈钢材料与氚气 (D/T 比=1:1) 接触 8 h 后, 再在 27 MPa、503 K 下恒温 6 h 制成氚污染实验样品, 发现在室温和加热条件下, 氚污染不锈钢样品中释放氚的化学成分是 HTO 和 HT 两部分, 且大部分以 HT 形式存在。

上述研究中所采用的氚污染不锈钢样品均是根据研究需要设计制成的模拟氚污染样品, 大部分氚污染是在高温下进行, 污染后样品的存放环境单一, 与氚操作现场实际氚污染不锈钢样品存在一定差别, 实验结果不能完全代表实际污染不锈钢物件中氚的分布轮廓和存在形态。为此, 本工作拟对待退役的实际氚污染样品中氚的分布轮廓和存在形态进行研究, 以明

确待退役氚污染不锈钢材料中氚的分布和存在形态, 为今后该类材料的处理提供技术支持。

1 实验

1.1 样品制备

从待退役的氚工艺线中取出使用 10 a 以上的氚污染不锈钢材料, 制成 $\phi 50 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的实验圆片, 供实验用。

1.2 流程设计

本实验研究中设计了图 1 所示的蚀刻流程。实验过程中, 将制备的氚污染不锈钢样品放置在该蚀刻系统中, 密封抽真空后, 注入一定配比的硝酸和盐酸的混合酸溶液使样品逐层蚀刻。样品蚀刻过程中, HTO 直接进入蚀刻液中, HT 则以气态形式存在于蚀刻装置中, 收集后将其转化成 HTO 再用液闪测量。样品的蚀刻厚度采用失重法计算。

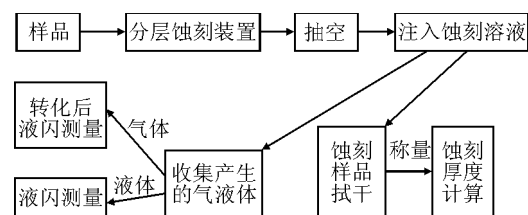


图 1 氚污染不锈钢样品蚀刻流程图

Fig. 1 Diagram for etching tritium pollution stainless steel

1.3 装置

图 2 为实验中设计的接触式分层蚀刻实验装置。该装置的材质为聚四氟乙烯, 装置尺寸为 $\phi 65 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ 。

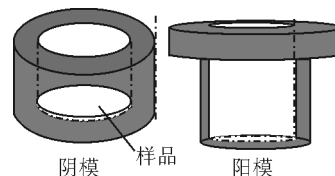


图 2 接触式分层蚀刻装置

Fig. 2 Device diagram of contact-etching

1.4 仪器

JE-3 型表面氚污染测量仪, 中物院核物理

与化学研究所,用于氚污染不锈钢样品表面氚污染的测量;TR2550液闪谱仪,美国Packard公司,用于HTO的测量;BP211D分析天平,德国Satoras公司,用于不锈钢圆片的称重。

2 实验结果与讨论

2.1 氚污染样品

研究所用样品的氚接触史列于表1。

表1 实验样品的氚污染接触史

Table 1 Record of samples polluted by tritium

| 样品编号 | 接触氚的时间/a | 接触氚的方式 | 单次接触最大氚量/Bq |
|------|----------|--|------------------------|
| 1# | >13 | 断续接触, 常温常压, 空气气氛, 相对湿度 60%~90%, 开放式空间 | 约 3.7×10^8 |
| 2# | >13 | 断续接触, 常温常压, 空气气氛, 相对湿度 60%~90%, 开放式空间 | 约 3.7×10^8 |
| 3# | >10 | 断续接触, 常温常压, 空气气氛, 相对深度 60%~90%, 密闭空间 | 约 3.7×10^{10} |

2.2 氚污染样品表面氚活度

采用JE-3氚污染比表面测量仪对样品表面进行氚活度测量,1#、2#、3#样品表面氚活度分别为8 505、65、487 Bq。

2.3 氚的化学组成及分布轮廓

将上述样品分别进行分层蚀刻,收集蚀刻过程中产生的HTO和HT,将HT氧化成HTO,使用液体闪烁分析仪进行测量。

根据蚀刻重量、蚀刻表面积以及材料的密度计算蚀刻样品的深度,绘制氚污染不锈钢样品中HTO、HT活度与样品表面深度的关系曲线,结果示于图3。

从图3可见,1#、2#、3#样品中的HTO均随深度的增加而减少,在0~4 μm 范围内,HTO下降趋势剧烈,4 μm 后逐渐趋于缓和;而除1#样品中HT活度在0~4 μm 范围内随材料深度的增加而下降外,2#、3#样品中HT活度基本为定值;随着材料深度的增加,HT和HTO在材料中的活度趋于一致。

为进一步了解氚污染不锈钢材料中HTO和HT占材料中总氚的比例,对图3中HTO和HT活度占材料中氚总量的百分比进行计算,结果列于表2。

从表2可见,在氚污染不锈钢样品中,在0~14 μm 范围内,氚主要是以HTO和HT两种形式存在,且大部分是HTO,其中,1#、2#氚污染样品中氚主要聚集在样品表层0~4 μm

表2 样品中HTO、HT所占氚总量的百分比

Table 2 Content of HTO and HT in samples %

| 深度/ μm | 1# | | 2# | | 3# | |
|-------------------|-------|------|-------|------|-------|------|
| | HTO | HT | HTO | HT | HTO | HT |
| 0~2 | 85.23 | 6.03 | 88.77 | 1.33 | 65.23 | 0.78 |
| 2~4 | 2.85 | 1.78 | 1.69 | 0.46 | 21.09 | 0.47 |
| 4~6 | 0.6 | 0.72 | 1.36 | 0.88 | 2.98 | 0.62 |
| 6~8 | 0.3 | 0.08 | 1.83 | 0.18 | 2.31 | 0.51 |
| 8~10 | 0.22 | 0.47 | 1.37 | 0.35 | 1.49 | 0.27 |
| 10~12 | 0.17 | 0.15 | 0.74 | 0.24 | 2.34 | 0.32 |
| 12~14 | 0.09 | 0.52 | 0.48 | 0.32 | 1.04 | 0.54 |

范围内,约占样品氚总量的90%以上(其中,1#样品中HTO占氚总量的88.1%,HT占氚总量的7.8%;2#样品中HTO占氚总量的90.5%,HT占氚总量的1.8%),3#样品中氚主要聚集在样品表层0~8 μm 范围内,占样品氚总量的94%,且主要以HTO和HT两种形态存在(HTO占氚总量的91.6%,HT占氚总量的2.6%)。

2.4 讨论

本实验研究发现氚污染不锈钢样品中的氚主要以HTO和HT两种化学组成存在于不锈钢材料中,该结果与文献报道基本一致,但HTO和HT的含量与文献[1]、[2]相似,与[3]、[6]有较大差异,文献[3]发现氚污染不锈钢材料中HT较HTO大许多倍,文献[6]发现不锈钢所释放的氚中大部分以HT形式存在,吸附的氚主要在不锈钢的体相中。

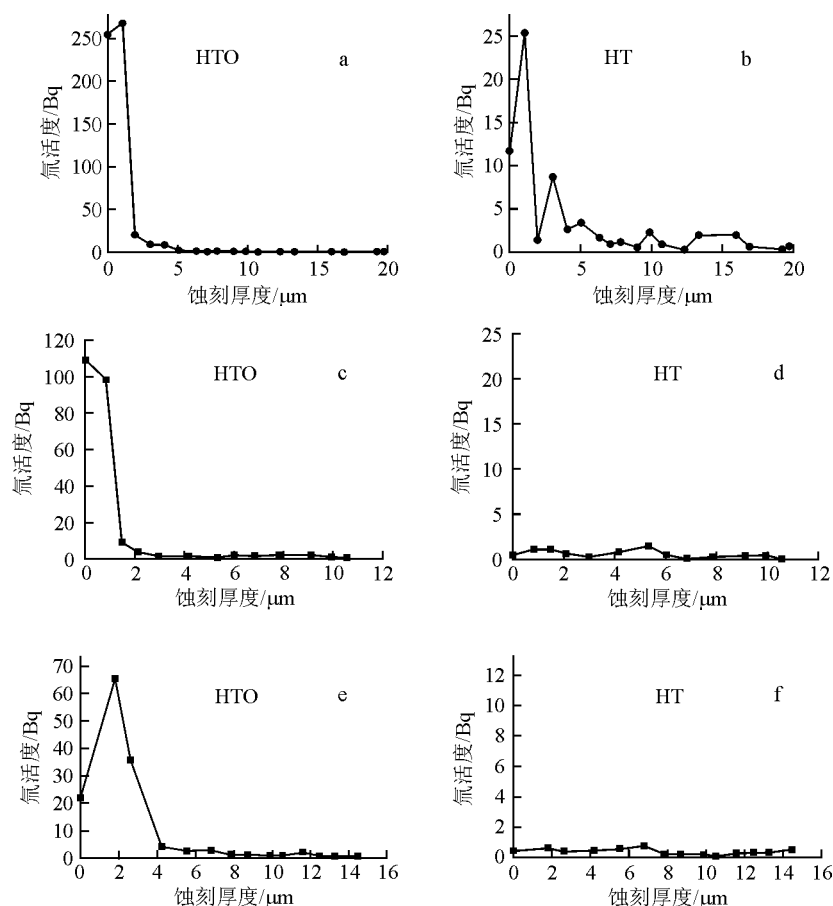


图3 氟污染样品中 HTO 和 HT 在不锈钢材料中的分布

Fig. 3 Distribution of HTO and HT in samples

a, b—1#; c, d—2#; e, f—3#

通过对研究中所用氟污染样品进行分析, 本工作认为, 出现这种差异的原因主要是由于样品与氟接触的环境差异和氟污染样品所在的环境不同引起的, 1#、2#样品是在常温常压下与氟工艺容器中的含氟空气气氛断续接触, 接触过程中气体是流动的, 气流量不恒定, 气氛中含有大量的水汽(氟工艺容器长期处在相对湿度为70%~95%的环境中)。当不锈钢与上述环境中的含氟气氛接触时, 气流中的部分HT和H₂O首先被不锈钢表层吸附, HT和H₂O在长期共存过程中发生氧化和同位素交换反应生成HTO, 并附着在不锈钢表层; 同时, 由于气流的流动, 一部分原先吸附在表面的HTO和HT被冲走, 余下的部分HT和HTO由于浓差原因向不锈钢材料中逐步扩散, 进入不锈钢材料中。3#样品是在常温、常压密闭空间内(相对湿度60%左右)与称量落下的氟化物粉尘接触而受到氟

污染, 接触的氟量大于1#、2#样品。在与氟化物粉尘接触过程中, 不锈钢表面除材料自身对气态氟的氧化外, 粉尘中的金属也加速了气态氟的氧化, 因此3#样品材料表层首先吸附大量的HTO和少量HT, 二者在向材料内扩散过程中, 部分HT又转化成HTO, 故3#样品蚀刻过程中发现HTO进入材料中的量比1#、2#样品的量多。而文献[3]、[6]中使用的氟污染不锈钢样品均是在高温下与氟气接触制备的, 在与氟气接触环境中几乎无H₂O, 故研究中被不锈钢表层吸附的主要是HT, 由于高温HT扩散进入不锈钢材料中的速度加快, 从而导致文献中发现的HT量高于本研究中的HT量, 氟污染深度较本研究获得的污染深度更深; 文献中发现的HTO应是由下列原因引入的: 在蚀刻过程中, 由于环境中H₂O的存在, 使不锈钢表层附着的部分HT转化为HTO; 同时, 进入不锈钢材料中的部分

HT也与材料中的O和进入材料中的H₂O发生氧化反应生成HTO。

3 小结

通过对待退役氚工艺线上的氚污染不锈钢样品中氚形态和分布的研究,发现氚工艺线上的与气态氚接触的氚污染不锈钢样品中的氚主要聚集在样品表层 0~4 μm 范围内,约占样品中氚总量的 90%,大部分存在形态为 HTO,只有少量的 HT;氚工艺线上与氟化物接触的氚污染不锈钢样品中的氚主要聚集在样品表层 0~8 μm 范围内,大部分以 HTO 形式聚集,含有微量的 HT。

参考文献:

- [1] HIRABAYASHI T, SAEKI M. Sorption of gaseous tritium on the surface of type 316 stainless steel[J]. Journal of Nuclear Materials, 1984, 120: 309-315.
- [2] HIRABAYASHI T, SAEKI M, TACHIKAWA E. A thermal desorption study of the surface interaction between tritium and type 316 stainless steel[J]. Journal of Nuclear Materials, 1984, 126: 38-43.
- [3] 陈长安, 武胜, 倪然夫, 等. 氚在不锈钢中的体扩散行为[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22 (3): 144-149.
- [4] CHEN Changan, WU Sheng, NI Ranfu, et al. Bulk diffusion of tritium in stainless steel[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2000, 22(3): 144-149 (in Chinese).
- [5] TORIKAI Y, MURATA D. Migration and release behavior of tritium in SS316 at ambient temperature [J]. Journal of Nuclear Materials, 2007, 363-365: 462-466.
- [6] TORIKAI Y, PENZHORN R D. Chronic release of tritium from SS316 at ambient temperature: Correlation between depth profile and tritium liberation[J]. Fusion Science and Technology, 2005, 48: 177-181.
- [7] 刘文科, 龙兴贵, 彭述明, 等. 高压氚氘气氛下不锈钢吸附氚的初步研究[J]. 核技术, 2007, 30 (9): 759-762.
- [8] LIU Wenke, LONG Xinggui, PENG Shuming, et al. Preliminary studies on tritium sorption in stainless steel under high pressure gas mixture of deuterium and tritium[J]. Nuclear Techniques, 2007, 30(9): 759-762(in Chinese).