

高放射性核废料地质处置中铜腐蚀行为研究进展

孔德成¹, 毛飞雄², 董超芳¹, 肖葵¹, 李晓刚¹

1. 北京科技大学腐蚀与防护中心, 北京 100083

2. 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110819

摘要 随着核工业的飞速发展, 高放射性废物的处置成为重大安全和环保问题, 而深地质处置是普遍接受的方案。在处置库花岗岩环境及无氧还原条件下, 更适合的处置罐材料为高纯铜。本文从处置库的地质环境、铜处置罐的腐蚀、铜处置罐的寿命预测等方面, 综述处置库环境下纯铜的腐蚀电化学行为的研究进展, 以更好地评估纯铜在处置库环境下的耐蚀性能及预测处置罐的寿命。

关键词 铜; 核废料; 地质处置; 腐蚀电化学

截至2014年, 中国核电总装机容量为2010万kW, 到2020年, 预计核电装机容量将达到5800万kW。大规模商用核电站每年要卸出大量乏燃料, 而乏燃料中含有约1%的具有高放射性的²³⁵U和Pu, 大量铜系元素及其他长寿命裂变产物, 如果处理不当就会造成环境严重污染, 间接或直接影响核废料(高放废物)的安全处置, 这是一个与核安全同等重要的问题。关于高放废物安全处置的研究, 20世纪50年代开始兴起, 世界各国提出了太空处置、深海投放、冰层封存、深地质埋藏等^[1-3]多种方案。经过数十年的研究讨论, 深地质处置是从技术和工程上看最可行并被普遍接受的安全处置方案。对此, 瑞典、芬兰、比利时、美国、加拿大等经济发达国家已经进行了大量实验室研究和工程试验。目前仍在进行研究的另一种方案是分离嬗变处置, 但它不可能完全取代深地质处置。

高放废物的地质处置指将高放废物置于离地表500~1000 m的深部岩石中建造的处置库中, 利用工程屏障和地质屏障对放射性核素的包容和滞留作用, 使高放废物与人类生存环境长期、永久的隔离(一般要求隔离时间大于10万年)^[4]。其中, 工程屏障指废物体、废物罐及其外部包裹的缓冲回填材料; 地质屏障指工程屏障外的围岩(花岗岩、黏土岩、凝灰岩或岩盐等)及周围的地质体。为确保核废料不发生泄漏, 避免环境污染, 核废料储存容器作为放射性核废料与地质环境隔离的屏障, 其材料在深埋后的抗局部腐蚀、应力腐蚀、微生物引起的腐蚀的能力及材料本身的时效特性等

因素起着至关重要的作用。

基于高放废物容器材料腐蚀失效的考虑, 高放废物容器材料的选择有2种策略: 一是选择不发生腐蚀或腐蚀非常缓慢的容器材料; 二是允许容器材料发生腐蚀, 但在容器尺寸设计时考虑腐蚀的裕度^[5]。低碳钢、低合金钢等易腐蚀材料, 由于碳钢容器焊接接口处有较高的点蚀敏感性, 同时铁的腐蚀(地下水中含MgCl₂等)会产生大量氢气, 因此不宜采用。可选择的抗腐蚀材料主要有不锈钢、镍基合金、钛合金、铜(还原条件下)等。不锈钢与镍基合金等在水溶液中会自发形成具有保护作用的氧化膜, 最可能发生的腐蚀为局部腐蚀(点蚀和缝隙腐蚀), 腐蚀速率依赖于还原条件, 例如Cl⁻浓度和环境温度, 目前推断钝化材料具有长期抗腐蚀性能的理论是有限的; 钛及钛合金表面会形成一层致密稳定的氧化膜, 缝隙腐蚀会对其寿命产生严重影响, 在花岗岩环境及无氧还原条件下, 相比于昂贵的钛及钛合金, 更适合的容器材料为高纯铜^[6]。中国考古资料表明, 已发掘出的3000多年前的青铜文物仍保存完好。陈璋如等^[7]对中国高放废物处置库系统的类似物进行了研究, 对象是来自商代中期(距今约3300年)、西周时代(距今约3000年)、东汉时代(距今约1800年)的样品。这些样品腐蚀层厚度的测量表明, 所有样品中红色Cu氧化物亚层的厚度小于其Cu碳酸盐亚层, 一般为100 μm; 干旱地区样品的腐蚀层厚度为50~260 μm, 小于潮湿地区样品腐蚀层厚度300~800 μm。在高放废物永久处置库工程建设方面, 瑞典走在世界前列, 瑞典已经完成选址工作, 并建立核

收稿日期: 2015-05-18; 修回日期: 2015-06-16

基金项目: 中央高校基本科研业务费资助项目(FRF-TP-14-011C1); 国家材料环境腐蚀平台项目(2005DKA10400)

作者简介: 孔德成, 硕士研究生, 研究方向为金属材料腐蚀与防护, 电子信箱: 15201461811@163.com; 董超芳(通信作者), 教授, 研究方向为金属材料腐蚀与防护, 电子信箱: cfdong@ustb.edu.cn

引文格式: 孔德成, 毛飞雄, 董超芳, 等. 高放射性核废料地质处置中铜腐蚀行为研究进展[J]. 科技导报, 2016, 34(2): 86-93; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.2.013

废料储存罐生产工厂,其高放废物罐的外层由纯铜制造,厚度为5 cm。中国在这方面的研究进展相对滞后。为更好的评估纯铜在处置库环境下的耐蚀性能及预测处置罐的寿命,本文综述处置库环境下纯铜的腐蚀电化学行为的研究进展。

1 处置库的地质环境

中国将采用深地质处置方式处置高放废物,处置对象为玻璃固化块、超铀废物和部分乏燃料,处置库为竖井-坑道型,候选围岩为花岗岩。处置库周围的地质结构是隔离核辐射的自然屏障层,因此,处置库对周围的地质条件要求非常苛刻。1985年至今,中国在高放废物深地质处置方面取得了以下主要进展:1) 经过全国筛选、对比,已初步选出甘肃北山地区为建设中国高放废物处置库的最佳场址,该区地壳稳定,地处戈壁,人烟稀少,适宜建造处置库,对该区的全面评估还在进行;2) 目前已选出内蒙古高庙子膨润土矿床作为中国高放废物处置库缓冲/回填材料的首选矿床^[8]。

花岗岩类岩石以分布广泛,性能稳定的基本特性,一直为许多国家地下处置库试验室所青睐。花岗岩作为处置库围岩的优点为:1) 分布广泛,储存量、体积大,储存深度较深;2) 密度大,渗透性较差,可以阻止地下核素的迁移;3) 抗辐射性能好,受到辐射之后,岩石性质基本不变;4) 含有大量的还原性矿物(磁铁矿、黄铁矿、绿泥石等),从而保证核素处于较低化学价的不易溶于水的同位素形态^[9]。

核废料储存罐所处的环境条件包括:1) 温度:1000 m深的地下温度为45℃左右,处置罐的温度在处置后因玻璃固化体发热而慢慢上升,几十年后达到最高温度(80~100℃)。此后,处置罐温度随时间推移逐渐降低,最终与周围岩石的温度相等。因此,处置罐的外表温度不超过100℃。图1^[10]展示了瑞典KBS-3项目花岗岩处置库中各位置温度随时间的变化情况。2) 溶解氧浓度:通常地下深部溶解氧的浓度较低,为还原性条件,但在建造处置库过程中会从地上带入空气,使得封闭后的初期处置库周围地下水中的溶解氧浓度较高。此后,由于氧在储存容器的腐蚀过程和回填料层中含有的其他物质的氧化过程中的消耗,以及向周围岩石中的散逸,储存罐周围地下水中溶解氧浓度会逐渐降低。最终储存罐所处环境将从氧化性环境恢复为地下深部原来的还原性环境。3) 地下水成分:储存罐腐蚀评估的参考环境条件主要以缓冲层间隙水的组成为基础。深地质地下水主要以Na⁺、Mg²⁺等阳离子及Cl⁻、HCO₃⁻、SO₄²⁻、NO₃⁻等阴离子组成^[11-13]。以瑞典Forsmark处置库为例,其周围环境地下水中各化学成分及浓度如表1^[14,15]所示,其中有明显变化的HS⁻,前期虽有腐蚀消耗,但硫酸盐还原菌又不断还原硫酸盐产生S²⁻,所以100年内HS⁻变化不明显,但随着更长时间的存储,周围岩层硫酸盐的减少导致HS⁻的降低;另外,Cl⁻在处置库关闭后浓度降低,这是由于Cl⁻在金属腐蚀中的巨大消耗,而随着地下水的流动最终Cl⁻浓度基本维持不变。

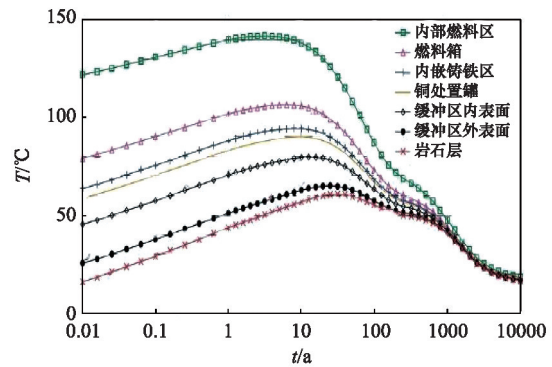


图1 花岗岩处置库中各位置温度随时间的变化

Fig. 1 Temperature variation with time at locations in a canister at mid-height in a granitic repository

表1 Forsmark 处置库周围地下水中各化学成分浓度
Table 1 Concentrations of chemical species in the Forsmark repository

成分/单位	关闭后膨润土中的含量	100年内达到饱和	1万年以后
pH	6~8	7~8	7~9
氧化还原反应/mV	含氧~ -400	-150~-308	-200~-300
DIC ^a /(mol·L ⁻¹)	(0.1~16.4)×10 ⁻³	(0.5~10)×10 ⁻³	(0.1~7)×10 ⁻³
Cl ⁻ /(mol·L ⁻¹)	(0.1~6.2)×10 ⁻¹	(0.2~1.6)×10 ⁻¹	(0.06~4.2)×10 ⁻¹
Na ⁺ /(mol·L ⁻¹)	(0.1~2.8)×10 ⁻¹	(0.02~9.1)×10 ⁻²	(0.04~2.2)×10 ⁻¹
Ca ²⁺ /(mol·L ⁻¹)	(0.03~1.5)×10 ⁻¹	(0.03~0.2)×10 ⁻¹	(0.005~1.0)×10 ⁻¹
Mg ²⁺ /(mol·L ⁻¹)	(0.4~1.0)×10 ⁻²	(0.4~1.0)×10 ⁻²	(0.004~1.0)×10 ⁻²
K ⁺ /(mol·L ⁻¹)	(1.3~7.7)×10 ⁻⁴	(1.3~7.7)×10 ⁻⁴	(0.5~5.1)×10 ⁻⁴
SO ₄ ²⁻ /(mol·L ⁻¹)	(0~6.3)×10 ⁻³	(0~5.8)×10 ⁻³	(0~5.2)×10 ⁻³
SH ⁻ /(mol·L ⁻¹)	(0~3.0)×10 ⁻⁴	(0~3.0)×10 ⁻⁴	(0~0.9)×10 ⁻⁴
NH ₄ ⁺ /(mol·L ⁻¹)	< 5.5×10 ⁻⁶ , 海洋 < 1.7×10 ⁻⁴	(0.03~1.7)×10 ⁻⁴	< 0.6×10 ⁻⁴
CH ₄ (g)/(mol·L ⁻¹)	< 4.5×10 ⁻⁶ , 盐湖 < 2.7×10 ⁻²	0.4×10 ⁻²	(0.004~17.9)×10 ⁻³
H ₂ (g)/(mol·L ⁻¹)	< 2.2×10 ⁻⁵ , 盐湖 < 8.9×10 ⁻⁴	< 4.4×10 ⁻⁶	< 2.2×10 ⁻⁵
DOC ^b /(mol·L ⁻¹) of C	< 1.7×10 ⁻⁴	< 8.3×10 ⁻⁴	< 1.7×10 ⁻⁴

注:a表示溶解的无机碳,b表示溶解的有机碳。

需指出的是,地下水中的Cl⁻以及由于硫酸盐还原菌产生的S²⁻,侵蚀能力强,对处置罐的局部腐蚀行为具有很大影响。因此,深入研究还原条件下,Cl⁻和S²⁻对纯铜储存罐发生的电化学腐蚀的影响极为重要。

2 铜处置罐的腐蚀

金属铜在还原条件下抗腐蚀性能相对较好。金属铜的抗腐蚀原因与不锈钢、镍基合金等材料不同,不锈钢、镍基合金是由于表面生成抗腐蚀的氧化膜,而铜金属是由于其在还原条件下热力学性能稳定^[6]。处置库关闭初期,存在来源于回填隧道及缓冲层的氧气,但在较短时间内即被氧化消耗及被微生物利用,整个处置库为长期的无氧环境。此时,对于金属铜罐体,唯一的氧化剂为硫化物。这些硫化物来自硫酸盐还原菌、矿物质分解及地下水,直接的氧化剂为 H_2S 、 HS^- 、 S^{2-} ,同时环境中的氯化物也影响铜的腐蚀行为。

2.1 有氧阶段

有氧腐蚀阶段分为5个过程:1) Cu 的溶解: $Cu + 2Cl^- \rightarrow CuCl_2$; 2) 部分 $Cu^I \rightarrow Cu_2O$ 沉淀; 3) 部分 $Cu^I \rightarrow Cu^{II}$, $4Cu^I + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Cu^{II} + 4OH^-$; 4) Cu^{II} 被吸附沉淀; 5) 部分 Cu^{II} 被还原成 $CuCl_2$ 。

在有氧初期,环境中氯化物和氧气严重影响铜的腐蚀行为。Kosec 等^[17]研究表明,在早期阶段环境中硫含量较少, HS^- 浓度约为 5×10^{-6} mol/L,反应初期 Cu_2S 迅速形成,但在溶有氧的环境中不稳定,部分钝化膜转化为 Cu_2O 沉淀。Syrett^[18]研究发现,在含硫环境中形成的双层结构的铜钝化膜中,内层为氧化物层,外层为硫化物层。这种氧化物/硫化物双层结构有可能会出现在氧含量足够高的环境中,比如在封填后最初阶段。当残留的氧气被消耗殆尽后(大概封填后几十年),系统将维持在缺氧环境中。此时,内层的氧化物在热力学上将变得非常不稳定。

Wersin 等^[19]认为,在有氧腐蚀阶段,腐蚀速率由铜容器表面 Cu^{2+} 扩散速率决定,当 CO_3^{2-} 浓度和 pH 值变化时,将影响析出的 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 的溶解度,从而改变铜容器腐蚀速率。瑞典腐蚀研究所^[20-22]采用质量平衡与质量转移组合法,对瑞典/芬兰储存容器的长期腐蚀行为进行预测,认为一般腐蚀和点蚀都存在。在有氧腐蚀阶段,腐蚀所需的氧气主要来自缓冲层,还有小部分(约1%)来自回填隧道。根据估计,由于缓冲层和回填隧道中氧气及辐射导致容器氧化,在1000年内铜储存容器均匀腐蚀使容器减薄厚度预计大约0.084 mm。在有氧阶段,采用点蚀因子PF(最大点蚀深度与均匀腐蚀深度的比率)取2(实际值)与取保守值进行估算,得到点蚀深度约在0.17~0.42 mm。Rosborg 等^[23]利用图2电阻传感器(ER),研究了室温下暴露在有氧环境的膨润土中铜的腐蚀速率,3年时间铜的腐蚀电位从210 mV_{SHE}增加到260 mV_{SHE},第1年有氧腐蚀速率为15 $\mu m/a$,3年后降低为1 $\mu m/a$,腐蚀速率随着时间的增长而降低。但通过电化学阻抗技术(EIS)测得的3年后的腐蚀速率范围为0.4~0.7 $\mu m/a$,而Aspo 硬质石岩实验室根据失重分析得到6年后腐蚀速率约为0.5 $\mu m/a$,膨润土的存在降低了腐蚀的速度。通过X射线衍射分析腐蚀的主要产物是褐色的赤铜矿(Cu_2O),同时有蓝绿色的绿铜矿($Cu_2(OH)_3Cl$)。Kosec 等^[17]证实,在膨润土中铜的腐蚀速率降低,此

时反应的控制步骤为 O_2 通过表面层的传输速度,同时发现点蚀坑的存在,可能是由于硫的氧化物($S_2O_3^{2-}$)造成铜的晶间腐蚀。

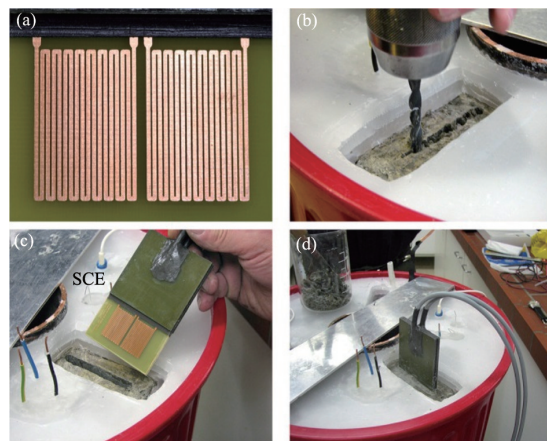
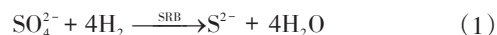


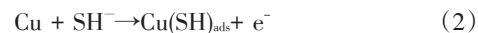
图2 电阻传感器测试膨润土中铜的腐蚀速率
Fig. 2 Installation of the ER sensors in the bentonite package

2.2 无氧阶段

在处置库关闭后由于微生物消耗及腐蚀的发生,导致环境中氧的消耗,此时环境中唯一的氧化剂为硫化物,硫化物可来源于地下水或膨润土中,也可由硫酸盐还原菌(SRB)产生得到:



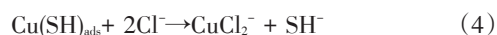
在无氧环境中,铜的腐蚀开始于阴离子的吸附,即先吸附 SH^- :



紧接着反应生成 Cu_2S 膜,此过程伴随着 H^+ 或者 H_2O 的减少:



Cu_2S 腐蚀膜层以一定的速率形成,但在 Cl^- 的作用下腐蚀继续发生:



溶解的铜最终生成 Cu_2S :



腐蚀反应过程如图3所示。

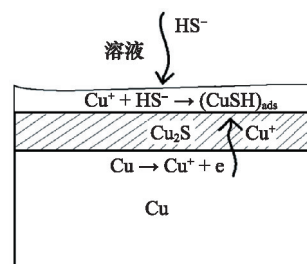


图3 无氧情况下含硫化物溶液中铜的腐蚀示意

Fig. 3 Schematic diagram of the corrosion process on oxygen-free copper in sulfide solution

在无氧阶段影响铜的腐蚀因素有温度、氯离子浓度、硫化物浓度(与环境pH关联)、环境压力、微生物等,前3个方面占着主导作用。

2.2.1 温度因素

处置库关闭初期金属容器温度约为50℃,由于核废料中残留的热核反应10年后达到大约最高90℃,随后在漫长的时期内逐步与周围环境温度一致。通过研究铜在硼酸盐缓冲溶液温度对氢电极反应的动力学的影响,可优化得到铜的氢电极激活能(E_{ac})约为32 kJ/mol。研究发现,在相同的电位下,提高温度会增大反应电流密度。另外,温度也影响反应的平衡电位,提高温度会使平衡电位趋向于更负的值,这与能斯特方程和热力学一致。由于动力学原因,在恒定的电流密度条件下温度也会影响反应的过电位,提高温度,由于交换电流密度的增加会导致过电位减小^[24]。

Ling等^[25]采用点缺陷模型进一步研究了温度对腐蚀产物膜层的影响,点缺陷模型可以在原子尺度上分析描述钝化膜的生长和破裂^[26]。Ling等^[25]分别在25、50、75℃下,测试铜在 5×10^{-4} mol/L Na_2S 和3.5%(wt)NaCl溶液中的开路电位,25、50℃时开路电位相对比较稳定,处于 -0.92 ± 0.2 V_{SCE},但在75℃时开路电位波动较大,在 -0.92 ± 0.2 V_{SCE}和 -0.6 ± 0.5 V_{SCE}之间变化。Ling等^[25]发现,温度升高也促进阳离子空位的扩散,25℃时为 10^{-13} cm²/s,75℃时增加到 10^{-11} cm²/s。铜在无氧硫化物溶液中的半导体特性和电化学阻抗,在很大程度上取决于温度:高温会促进n-CuS膜产生,在25、50℃时,Cu₂S膜层展示出p型半导体特性;在75℃的电极样品表面出现黑色腐蚀产物,通过循环伏安曲线和Mott-Schotky测试,外层为n型半导体的CuS膜,内层膜为紧密的p型Cu₂S膜,但此时n-CuS电容主导双层膜的总电容,使双层结构展示出n型半导体特征,由于外层膜的存在阻碍了内层致密膜的破裂,所以腐蚀速率较低;在25、50℃,由于Cu⁺通过阳离子空位快速扩散有较高的钝化电流密度。

2.2.2 氯化物和硫化物浓度的影响

在处置库环境下,Cl⁻浓度范围为 10^{-2} ~ 5×10^{-1} mol/L,HS⁻浓度最高约为 3×10^{-4} mol/L。Sharifi-Asl等^[27]研究发现,Cl⁻浓度对钝化膜的破裂电位影响较大,随着Cl⁻浓度升高,破裂电位显著下降,认为Cl⁻促进了钝化膜中金属离子空位的产生,随后聚集在金属基体与钝化膜界面处,导致膜层破裂,但Cl⁻浓度对钝化电流密度没有影响;由25℃下Cu/Cl/S/H₂O体系E-pH变化(图4^[28])可以看出,Cu₂S和CuS都受溶液的pH和环境范围下电位的影响。

但从热力学观点看,氯离子对它们的稳定性没有影响。在中酸性条件下,氯离子浓度从0.1 mol/kg增加到0.5 mol/kg时,E-pH有较大变化,此时CuCl⁺比Cu²⁺更加稳定,CuCl₂·3Cu(OH)₂稳定区域面积增大。Smith等^[29-31]研究了在含硫化钠和氯化钠的中性溶液中纯铜腐蚀现象,发现氯离子对铜钝化膜外层致密程度有显著影响,虽然氯离子会影响硫化铜的形貌,但没有证据表明氯离子参与铜的氧化反应,铜腐蚀电位

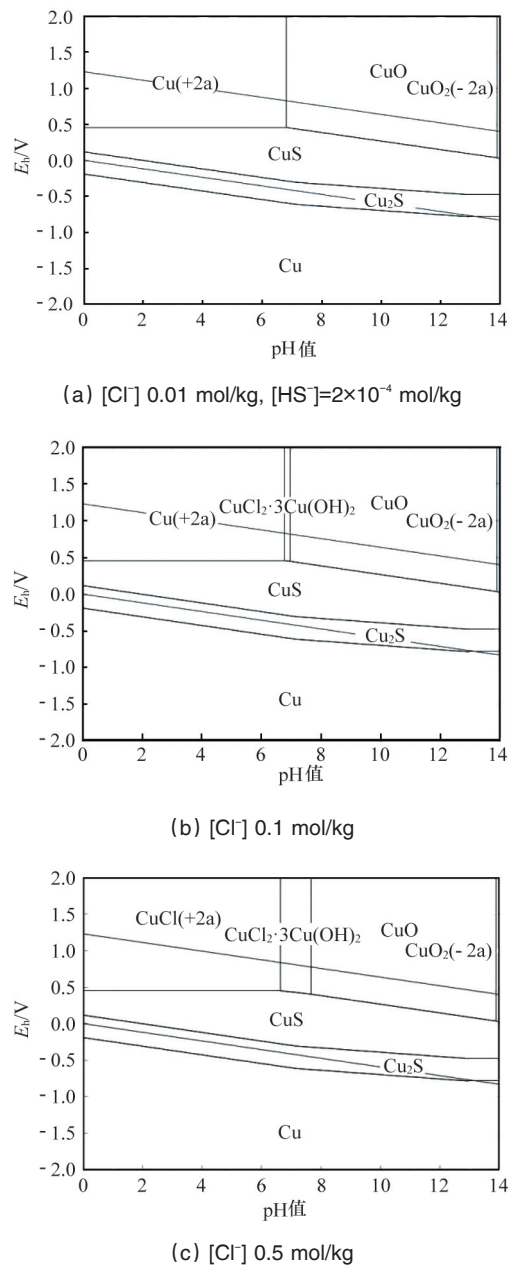


图4 25℃下Cu/Cl/S/H₂O体系E-pH图
Fig. 4 E-pH diagram for Cu/Cl/S/H₂O system at 25℃

的降低是由于硫氢根离子在铜电极表面的吸附。Mao等^[32]和Macdonald^[33]等通过图5的腐蚀域图对比了纯水中和含硫环境对铜的腐蚀的影响,其中,(a) $P = f_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot a_{\text{Cu}^+}$, (b) $P = f_{\text{H}_2} / a_{\text{HS}^-}$, P^{*}对应于平衡反应的数值。当 $P > P^*$ 时任意的氢逸度和HS⁻活度下铜都不会发生腐蚀,当 $P < P^*$ 时铜会呈现自发腐蚀。

在25℃时Cu₂S和CuS形成的平衡电势方程^[34]如式(6)、(7)所示,相同的硫化物浓度下Cu₂S的形成的平衡电位更低。
 $2\text{Cu}(s) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}_2\text{S}(s) + 2e^- \quad E_1/V = -0.890 + 0.0295\text{p}[\text{S}^{2-}]$ (6)
 $\text{Cu}(s) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \rightarrow \text{CuS}(s) + 2e^- \quad E_2/V = -0.698 + 0.0295\text{p}[\text{S}^{2-}]$ (7)

通过动电位极化和电流暂态技术分析不同硫化物浓度下铜电极行为发现,HS⁻浓度对铜电极的阳极反应影响较小,

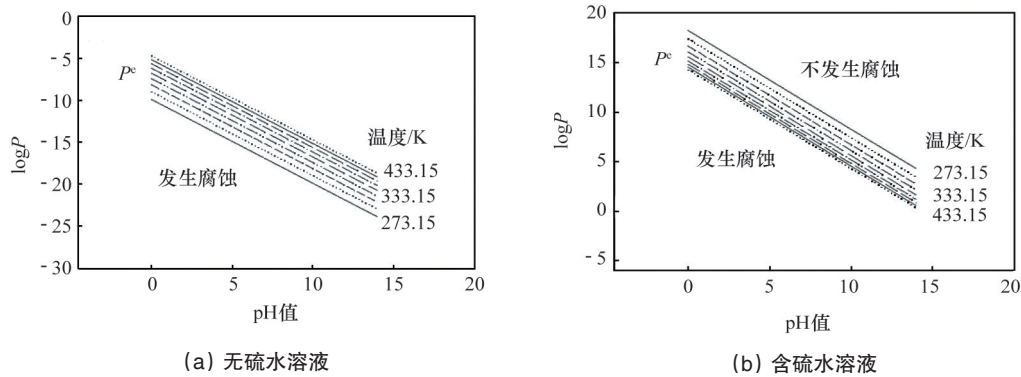


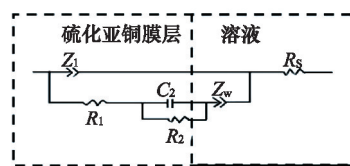
图5 铜的腐蚀域图

Fig. 5 Corrosion domain diagram for copper

HS⁻浓度增加至 2×10^{-3} mol/L时,钝化电流密度突变,开路电位也突变到更负的电位,此时钝化电流密度远高于铜典型钝化电流密度,并且是波动变化的,膜层的生长受Cu⁺在硫化膜中扩散控制^[35],循环伏安曲线出现2个电流峰,说明产生了新的硫化物膜层。Martino等^[36]也发现在此环境下有局部钝化膜产生。

通过阻抗分析,加入硫化物对体系的阻抗有着显著影响。体系显示了钝化膜在较低的硫化物浓度的典型的响应(即 2×10^{-4} mol/L),相位角与频率的卷积表明有至少2个时间常数的存在,而且在高浓度硫化物下存在扩散元素。在较高频率部分时间常数可以归因于钝化膜的电子性能,而在中、低频部分的时间常数,分别与膜/溶液界面的电荷转移过程和整个钝化膜的缺陷运输相关。Chen等^[37]研究发现,在初期双电层电容是恒定的,而后由于Cu(SH)_{ads}吸附到铜表面可能引起双电层电容降低,一旦Cu₂S膜形成,这种影响就会消失,这与吸附层电容在前期随浸泡时间的增加而增大而后期保持恒定(考虑到Cu₂S/溶液界面随时间的增大而增大,吸附面积的增大而导致吸附层电容的增加)是一致的。

分析电化学阻抗数据时,由于不同硫化物浓度下腐蚀产物膜层类型不同,所以不同的硫化物浓度采用不同的等效电路图。Chen等^[38]和Betova^[39]等研究了低浓度硫化物处置库环境下铜的长期腐蚀,采用如图6所示的等效电路,此时基体表面只有一层紧密连续的Cu₂S膜,低的SH⁻浓度下,腐蚀进一

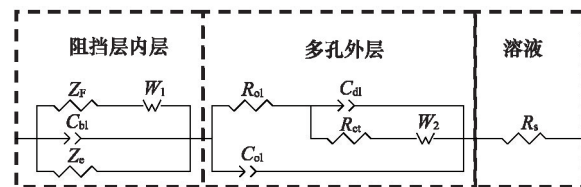


R_s 为溶液电阻, Z_1 为Cu₂S膜/溶液界面的双电层电容, R_1 为Cu₂S膜/溶液界面(CuSH)_{ads}形成时的电荷转移电阻, C_2 和 R_2 分别代表吸附层的电容和电阻, Z_w 为HS⁻扩散引起的Warburg阻抗

图6 阻抗数据的等效电路

Fig. 6 Equivalent circuit diagram of impedance

步发生的控制步骤为SH⁻的扩散。当硫化物浓度升高时,根据点缺陷模型(PDM)假设,采用如图7^[33]所示的等效电路。从图7中可以看出,钝化膜各层以及双电层所对应的等效原件。其中,最重要的是钝化膜内层中的Faraday阻抗, Z_f 表示PDM所假设的3种点缺陷在钝化膜内层中的传输阻抗。而且在整个阻抗谱中,最能反映钝化膜中Faraday阻抗的为中低频阶段($f < 10 \sim 100$ Hz),因为在这一阶段,钝化膜中点缺陷的传输主导了整个系统的阻抗。因此,在拟合过程中低频的阻抗数据对PDM中的模型参数影响最为敏感。



Z_f 表示Faraday阻抗, C_{bl} 表示阻挡层电容, Z_e 表示电子阻抗, C_{ol} 表示外层电容, R_{ol} 表示外层电阻, C_{dl} 表示双电层电容, R_{ct} 表示电荷转移电阻, W_1 和 W_2 分别表示点缺陷在钝化膜传输和物质在溶液中传输的Warburg阻抗, R_s 表示溶液电阻

图7 拟合阻抗数据的等效电路

Fig. 7 Equivalent circuit used to fit the experimental data

Martino等^[36]对不同的硫化物浓度与氯化物浓度范围中铜的无氧腐蚀进行了研究,分析了腐蚀膜的类型以及何时出现钝化膜和膜层开裂进而发生点蚀。腐蚀产物膜的类型由HS⁻浓度、Cl⁻浓度及溶液相对于电极表面的流速决定,循环伏安曲线结果表明有3种膜层结构。类型I为单层多孔Cu₂S薄膜;类型II为双层多孔Cu₂S薄膜;类型III为部分钝化的紧密膜层。其产生条件见表2^[36]。

Dechialvo等^[40]提出铜在碱性的硫化钠溶液中的电化学反应路径为:Cu→Cu/Cu_{1.8}S→Cu/Cu_{1.8}S/Cu₂S→Cu/Cu_{1.8}S/Cu₂S/CuS,从而形成一个3层结构的钝化膜。然而,Syrett^[18]认为在有氧含硫环境中形成的双层结构的铜钝化膜中,内层为氧化

表2 不同环境条件下产生的腐蚀膜类型

Table 2 The types of corrosion films under different environmental conditions

序号	HS浓度 $/(mol \cdot L^{-1})$	Cl ⁻ 浓度 $/(mol \cdot L^{-1})$	电极转速 $/(rad \cdot s^{-1})$	腐蚀膜 类型
1	$\leq 1 \times 10^{-4}$	*	*	I
2	$1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4}$	0.5~1.0	固定电极/低转速	I
3	$5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$	0.1	固定电极/低转速	I
4	$5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$	0.1	≥ 10.5	II
5	$5 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-3}$	0.5~5.0	*	II
6	5×10^{-4}	0.5~1.0	≥ 10.5	II
7	5×10^{-4}	3.0~5.0	*	II
8	$\geq 2 \times 10^{-3}$	0.5~5.0	≤ 52.4	II
9	1×10^{-3}	3.0~5.0	很快	III
10	2×10^{-3}	*	≥ 42.5	III

注:*表示不受此条件限制。

物层,外层为硫化物层。Chen等^[38]将纯铜块在 5×10^{-5} mol/L Na_2S 和0.1 mol/L NaCl溶液中浸泡4000 h(约167d),发现腐蚀产物为单层多孔的 Cu_2S 膜。而在浸泡1691 h时,在电镜下观察到的腐蚀产物为杆状沉淀物,且在一些地方优先生长。

在聚焦离子束下观察循环伏安曲线测试后的腐蚀膜层,类型I为多孔网状结构,在电极表面均匀分布,水平分布尺寸20 nm,厚度为60 nm;类型II水平维度尺寸100 nm,厚度范围为160~180 nm。在较低硫化物浓度下,膜层增长较慢,且与浸泡时间满足线性增长,此时膜层对基体的保护作用有一定的局限性;而随着硫化物浓度的增加,膜层的生长与时间满足抛物线关系 $D=At^n$,虽然膜层增长较快,但随着时间的延长增长速率显著降低,显示出良好的基体保护作用,图8^[41]更直接

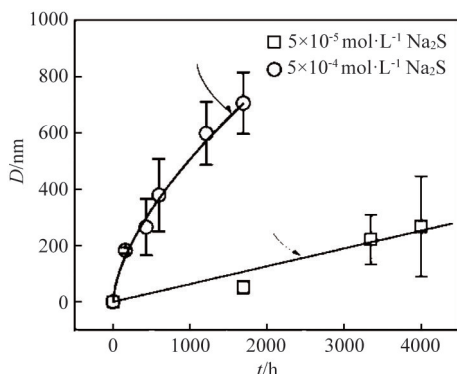


图8 腐蚀膜层厚度随浸泡时间的变化
溶液为0.1 mol/L NaCl和不同 Na_2S 浓度,拟合数据为25次测量的平均值

图8 腐蚀膜层厚度随浸泡时间的变化

Fig. 8 Thickness of the corrosion film formed on oxygen free copper as function of immersion time

的显示了不同 Na_2S 浓度下腐蚀膜层厚度随浸泡时间的关系曲线,同时拟合计算出不同硫化物浓度下膜层厚度与浸泡时间的数学关系。

类型III部分钝化膜只能在较高的HS⁻浓度下出现,但随着电极转速的提高,溶液中HS⁻浓度可以降低,只需保证样品表面的HS⁻处于高浓度。由于处置库环境HS⁻浓度较低,达不到钝化条件,因此认为不会发生点蚀,而且腐蚀产生的 Cu_2S 膜是多孔的,腐蚀速率是受传质过程控制,当膜层生长是由HS⁻扩散控制时,产生I、II类型膜层;当膜层生长由界面反应控制时,产生III类型膜层。Mao等^[32]采用点缺陷模型,对铜钝化膜破裂进行了研究,发现只有当阳离子空位浓度达到 $1.09 \times 10^{15} cm^{-2}$ 才会发生膜层破裂,模型假定空位聚集在铜基体或者 Cu_2S 膜层中。

3 铜处置罐的寿命预测

Johnson等^[42]研究发现,加拿大处置库中铜容器的腐蚀主要是均匀腐蚀和点蚀,虽然认为微生物对腐蚀有一定促进作用,但微生物影响腐蚀不会超过1 mm,不需要进一步进行详细研究。研究还认为,铜容器不会出现应力腐蚀(SCC),主要原因是:1)容器壁厚限制了应变;2)处置库环境中缺少导致铜容器产生应力腐蚀的腐蚀剂;3)缺少氧化剂;4)Cl⁻抑制了应力腐蚀的发生。Rosborg等^[43]也没有发现处置库环境下发生应力腐蚀,同时认为铜处置罐发生点蚀的可能性很低。Johnson等^[42]采用一维耦合反应扩散模型,通过对容器表面电化学的数学表达处置环境的腐蚀电位和腐蚀电流密度,从而预测处置罐的寿命。

在有氧腐蚀阶段,腐蚀速率由铜容器表面 Cu^{2+} 扩散速率决定,预测该阶段腐蚀速率约为 7×10^{-6} mm/a,当 CO_3^{2-} 浓度和pH值变化时,将影响析出 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ 的溶解度,从而改变铜容器腐蚀速率。根据预测,实际情况下瑞典/芬兰处置库铜容器在65年有氧阶段均匀腐蚀和点蚀厚度(PF=5)约为0.003 mm;保守情况下在100年有氧阶段均匀腐蚀(最高腐蚀速率的10倍)和点蚀厚度(PF=100)约为2 mm^[9]。Chen等^[38]研究了纯铜在无氧的硫化物溶液中的长期腐蚀行为,发现在较低硫化物浓度下铜表面会形成多孔膜层。此时,界面反应的控制步骤为HS⁻的扩散,在膨润土中HS⁻的有效扩散系数是在开放溶液体系下的 10^{-2} ,约为 $10^{-7} cm^2/s$ ^[44]。随着浸泡时间的延长腐蚀层厚度呈近似线性增加, $D=At$ (其中,D为腐蚀层厚度,A为常数),根据测量结果拟合可知,A约为 $0.5 \mu m/a$ 或者 $6 \times 10^{-6} mA/cm^2$,这一线性关系表明腐蚀产物层不能起到很好的保护基体的作用;在中等硫化物浓度下铜表面会形成紧密连续的薄膜,此时界面反应的控制步骤为 Cu^+ 在 Cu_2S 薄膜中的扩散,扩散速度约为 $3.6 \times 10^{-10} cm^2/s$ ^[37]。在无氧腐蚀阶段,腐蚀速率与 Fe^{3+} (来自于膨润土中 $Fe(OH)_3$ 杂质的溶解)和HS⁻离子的产生有关,预测由于 Fe^{3+} 离子导致的腐蚀速率为 $5 \times 10^{-8} mm/a$,由HS⁻离子导致的腐蚀速率为 $4 \times 10^{-6} mm/a$ 。这一阶段点蚀并不明显,采用点蚀因子PF取2(实际值)与取5(保守值)。

预计在10⁶年内,由均匀腐蚀和点蚀一起产生的容器减薄厚度最小为0.1 mm(Fe³⁺引起的腐蚀),最大为20 mm(HS⁻引起的腐蚀),因此,这种情况下,在10万年的服役期内,铜储存罐5 cm的设计尺寸是安全的。但是在有氯离子存在的情况下,铜容器可能发生严重的点蚀而失效(穿孔)。

4 问题及展望

1) 在埋藏初期,环境中处于有氧状态,但这种腐蚀影响不大。为了更加符合实际情况,对还原环境下的研究可采用预钝化处理后的铜,研究其腐蚀行为与未处理的纯铜作对比,可以评价有氧时期对整个储存期铜容器腐蚀的影响。

2) 大多数实验都是在溶液环境下进行的,可尝试在膨润土中研究铜的腐蚀电化学行为。

3) 为了更全面研究铜容器腐蚀的影响因素,可对微生物引起的腐蚀及是否发生应力腐蚀进行研究。

对于在处置库环境下铜容器是否有点蚀的发生,许多研究者有不同的意见,而点蚀对处置罐体的寿命有着极为重要的影响,因此,对在处置库环境下铜容器的点蚀行为需要更加细致的研究。铜作为核废料储存罐的候选材料,全面研究其腐蚀行为,预测金属罐体寿命,从而确保安全、长久的存储核废料至关重要。

参考文献(References)

- [1] 尹开锯,李聪,邱绍宇,等.核废料包装材料研究现状[J].核动力工程,2007,28(2):76-80.
Yin Kaiju, Li Cong, Qiu Shaoyu, et al. The Status of nuclear waste packing material research[J]. Nuclear Power Engineering, 2007, 28(2): 76-80.
- [2] 王驹,陈伟明,苏锐,等.我国高放废物地质处置库场址筛选总体思路探讨[J].世界核地质科学,2011,28(1):45-51.
Wang Ju, Chen Weiming, Su Rui, et al. The discussion about China's high-level radioactive waste geological disposal repository site selection [J]. The World Nuclear Geological Science, 2011, 28(1): 45-51.
- [3] Féron D, Crusset D, Gras J M. Corrosion issues in nuclear waste disposal [J]. Journal of Nuclear Materials, 2008, 379(1-3): 16-23.
- [4] 王驹,张铁岭.国际放射性废物地质处置十年进展[J].国际进展,2003(7):476-480.
Wang Ju, Zhang Tieling. Ten years progress of the radioactive waste disposal[J]. The International Progress, 2003(7): 476-480.
- [5] Kursten B, Smailos E, Azkarate I, et al. COBECOMA, state-of-the-art document on the corrosion behaviour of container materials[R]. Luxembourg: European Commission Final Report, 2004.
- [6] Martínez-Esparza A, Kursten B, Marx G, et al. Corrosion evaluation of metallic materials for long-lived HLW/spent fuel disposal containers [M]. Forschungszentrum Karlsruhe: Technik und Umwelt, 1997.
- [7] 陈璋如,阎茂中.对我国高放废物处置库系统的类似物研究[R].北京:核工业北京地质研究院,2004.
Chen Zhangru, He Maozhong. The research of our country analogue for high level radioactive waste disposal system[R]. Beijing: Nuclear Industry Geological Research Institute in Beijing, 2004.
- [8] 王驹,徐国庆.中国高放废物深地质处置研究[R].北京:核工业北京地质研究院,1998.
Wang Ju, Xu Guoqing. The research of deep geological disposal of high-level radioactive waste in China[R]. Beijing: Nuclear Industry Geological Research Institute in Beijing, 1998.
- [9] 李亚萍,许建东,于红梅.甘肃北山花岗岩裂隙几何学特征研究及岩石质量初探[J].地震地质,2006,28(1):129-138.
Li Yaping, Xu Jiandong, Yu Meihong. The research of Gansu beishan granite fracture geometry features and rock quality[J]. Seismic Geology, 2006, 28(1): 129-138.
- [10] Hedin A. Long-term safety for KBS-3 repositories at Forsmark and Laxemar—A first evaluation: Main report of the SR-Can project[R]. Stockholm (Sweden): Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 2006.
- [11] 阳靖峰.高放废物地质处置环境下金属处置罐材料的腐蚀行为[D].北京:中国科学院,2011.
Yang Jingfeng. The corrosion behavior of disposal material under the environment of high-level radioactive waste[D]. Beijing: Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [12] Andresen P L, Gordon G M, Lu S C. The stress-corrosion-cracking model for high-level radioactive-waste packages[J]. JOM, 2005, 57(1): 27-30.
- [13] 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.
- [14] Wickham S. Evolution of the near-field of the ONDRAF/NIRAS repository concept for category wastes[R]. Belgium: ONDRAF/NIRAS, 2008.
- [15] King F, Ahonen L, Taxen C, et al. Copper corrosion under expected conditions in a deep geologic repository[R]. Stockholm (Sweden): Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 2001.
- [16] Gras J M. Life prediction for HLW containers—issues related to long-term extrapolation of corrosion resistance[J]. Comptes Rendus Physique, 2002, 3(7): 891-902.
- [17] Kosec T, Qin Z, Chen J, et al. Copper corrosion in bentonite/saline groundwater solution: Effects of solution and bentonite chemistry[J]. Corrosion Science, 2015, 90: 248-258.
- [18] Syrett B C. The mechanism of accelerated corrosion of copper-nickel-alloys in sulfide polluted seawater[J]. Corrosion Science, 1981, 21: 187-209.
- [19] Wersin P, Spahiu K, Bruno J. Kinetic modelling of bentonite-canister interaction. Long-term predictions of copper canister corrosion under oxic and anoxic conditions[R]. Stockholm (Sweden), Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 1994.
- [20] Swedish Corrosion Institute. The corrosion resistance of a copper canister for spent nuclear fuel—follow up[R]. Sweden: Swedish Corrosion Institute, SKBF/KBS TR 83-24, 1983.
- [21] Werme L, Sellin P, Kjellbert N. Copper canisters for nuclear high level waste disposal: Corrosion aspects, Swedish nuclear fuel and waste management company technical report[R]. Stockholm(Sweden): Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co, 1992.
- [22] Raiko, H. & Salo, J.P. Design report of the disposal canister for twelve fuel assemblies[R]. Helsinki: POSIVA Report, 1999.
- [23] Rosborg B, Kosec T, Kranjc A, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of pure copper exposed in bentonite under oxic conditions [J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(23): 7862-7870.
- [24] Sharifi-Asl S, Macdonald D D. Investigation of the kinetics and

- mechanism of the hydrogen evolution reaction on copper[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(6): H382-H391.
- [25] Ling Y, Taylor M L, Sharifiasl S, et al. The semiconducting properties and impedance analysis of passive films on copper in anoxic sulfide-containing solutions from the viewpoint of the point defect model[J]. *ECS Transactions*, 2013, 50(31): 53-67.
- [26] Macdonald D D. The history of the point defect model for the passive state: A brief review of film growth aspects[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56: 1761-1772.
- [27] Asl S S. Corrosion issues in high-level nuclear waste containers[D]. Pennsylvania: Department of Materials Science and Engineering, the Pennsylvania State University, 2013.
- [28] Ai J, Chen Y, Urquidi-Macdonald M, et al. Electrochemical impedance spectroscopic study of passive zirconium II. High-temperature, hydrogenated aqueous solutions[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007, 154(1): C52-C59.
- [29] Smith J M, Wren J C, Odziemkowski M, et al. The electrochemical response of preoxidized copper in aqueous sulfide solutions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154: C431-C438.
- [30] Féron D, Kursten B, Druyts F. Sulphurassisted corrosion nuclear disposal systems[M]. London: Maney Publishing, 2008: 109-123.
- [31] Smith J, Qin Z, King F, et al. Sulfide film formation on copper under electrochemical and natural corrosion conditions[J]. *Corrosion*, 2007, 63(2): 135-144.
- [32] Mao F, Dong C, Sharifi-Asl S, et al. Passivity breakdown on copper: Influence of chloride ion[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 144: 391-399.
- [33] Macdonald D D, Sharifiasl S. Is copper immune when in contact with water and aqueous solutions: Phase II[R]. Stockholm(Sweden):Swedish Radiation Safety Authority, 2011.
- [34] Hilden J, Laitinen T, Maekelae K, et al. Surface films and corrosion of copper[R]. Stockholm (Sweden): Swedish Nuclear Power Inspectorate, 1999.
- [35] Chen J, Qin Z, Shoesmith D W. Copper corrosion in aqueous sulfide solutions under nuclear waste repository conditions[C]//MRS Proceedings. Oxford, UK: Cambridge University Press, 2012, 1475: 465-470.
- [36] Martino T, Partovi-Nia R, Chen J, et al. Mechanisms of film growth on copper in aqueous solutions containing sulphide and chloride under voltammetric conditions[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 127: 439-447.
- [37] Chen J, Qin Z, Shoesmith D W. Kinetics of corrosion film growth on copper in neutral chloride solutions containing small concentrations of sulfide[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(10): C338-C345.
- [38] 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.
- [39] Betova I, Beverskog B, Bojinov M, et al. Corrosion of copper in simulated nuclear waste repository conditions[J]. *Electrochemical & Solid State Letters*, 2003, 6(4): B19-B22.
- [40] Dechialvo M R G, Arvia A J. The electrochemical behaviour of copper in alkaline solutions containing sodium sulphide[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1985, 15(5): 685-696.
- [41] Chen J, Qin Z, Shoesmith D W. Rate controlling reactions for copper corrosion in anaerobic aqueous sulphide solutions[J]. *Corrosion Engineering Science & Technology*, 2011, 46(2): 138-141.
- [42] Johnson L H, King F. Canister options for the disposal of spent fuel [R]. Nagra: Technical Report NTB 02-11, 2003.
- [43] Rosborg B, Werme L. The Swedish nuclear waste program and the long-term corrosion behaviour of copper[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2008, 379: 142-153.
- [44] King F, Kolar M. Mechanistic modelling of the corrosion behaviour of copper nuclear fuel waste containers [R]. Pinawa, Manitoba, Canada: Atomic Energy of Canada Ltd., 1996.

Copper corrosion behavior in the disposal of highly radioactive nuclear waste

KONG Decheng¹, MAO Feixiong², DONG Chaofang¹, XIAO Kui¹, LI Xiaogang¹

1. Corrosion and Protection Center, University of Science and Technology of Beijing, Beijing 100083, China

2. School of Metallurgy and Materials, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract With the rapid development of nuclear industry, the disposal of highly radioactive waste becomes a major safety and environmental issue, and the deep geological disposal is a generally accepted solution. For the reduction and the anaerobic disposal repository of granite, the suitable canister material is the high-purity copper. This paper reviews the domestic and foreign researches of the electrochemical behavior of the copper corrosion in the high-level waste environment, including the geological environment of the repository, the mechanism and the process of the copper corrosion and the life prediction of the copper canister. This paper provides a theoretical basis for better assessment of the corrosion resistance of the copper and precise prediction of the disposal canister life in the repository environment.

Keywords copper; nuclear waste; deep geological disposal; electrochemical corrosion

(责任编辑 陈广仁)