

輻射和硝酸—硝酸盐 溶液对某些非金屬 材料的影响

中国科学院原子核科学委员会編輯委员会編輯

內 容 簡 介

本文报道了关于核燃料再处理电解溶解器中作为絕緣材料使用的若干种非金屬材料的研究工作。实验結果表明，馬來克司（聚乙烯）、凱訥尔（聚偏二氟乙烯）、氧化鋁陶瓷和 G-7 玻璃纖維織物-硅酮积层材料等四种材料，在沸騰的 1 克分子硝酸溶液（每升含有 75 以硝酸盐形式存在的不銹鋼成份）中可耐受总剂量达 10^6 伦的 γ 照射，其中氧化鋁陶瓷和 G-7 积层材料总剂量达 10^7 伦时仍然完整坚固。文中給出了这些材料在試驗后的物理性能的測量結果。

本文譯自美国原子能委员会报告 IDO-14598, L. A. Decker, "The Effect of Radiation and Nitric Acid-Nitrate Salt Solution on Some Non-Metallic Materials". 1962年12月版。

目 录

I. 摘要.....	1
II. 引言.....	2
III. 試驗計劃.....	3
IV. 結果.....	5
V. 結論和建議.....	21
参考文献.....	25
附录 I.	27
A. 試驗中所用的輻射源的特性	27
B. 剂量測量方法	28
附录 II.	28

I. 摘 要

塑料和陶瓷材料对辐照核燃料的化学再处理设备具有特殊意义，它们有可能作为这方面设备的结构材料。这些材料往往具有优良的抗腐蚀性和电绝缘性。不过，至今尚未对它们的抗辐射性作用进行充分的估价。由于采用电解溶解法把不銹鋼包壳燃料元件溶解在硝酸的化学方法的发展，因此很有必要对上述问题进行估价。电解溶解器的设计要求必须有一种绝缘材料来架住并分开阴极和阳极，同时也作为垫圈。制造这些绝缘隔离件、支架和垫圈的材料都必须能耐溶解器的化学和辐射作用。

为了找到一种或几种适宜在有溶解的燃料元件产生的电离辐射的情况下，在 214°F 的沸腾的硝酸溶解器溶液中工作的绝缘支架和垫圈材料，曾实施了一项实验性的实验计划。在稳态情况下，溶解器溶液中大約有1克分子硝酸，和每升75克呈硝酸盐形式存在的不銹鋼金属组分。对于把塑料绝缘隔离件置于离开燃料元件表面只一吋的距离和离开燃料元件中部2—3吋的距离的籃式溶解器来说，一根典型的陆军装配式动力反应堆（APPR）燃料元件（燃烧深度达39%，冷却时间为100天）的辐射剂量大約为 5×10^5 伦¹⁾/小时。在溶液接触溶解器的情况下，溶解器中的绝缘材料起了一个籃子作用，并且直接与燃料表面接触，这时剂量率可能高达 2.6×10^6 伦/小时。

1) 本文中提到的伦，皆指物理伦琴当量。

馬來克司 (Marlex) ¹⁾ 聚乙烯、凱納爾 (Kynar) ²⁾、氧化鋁陶瓷和 G-7 玻璃纖維織物-硅酮樹脂積層材料 (glass fabric-silicone resin laminate) 四種材料在浸入沸騰溶解器產物溶液中的情況下可耐 γ 輻射總劑量達 10^9 倫以上。氧化鋁陶瓷和 G-7 積層材料在總輻射高達到 10^{10} 時仍然完整無損、結實牢固。這些材料適宜用作上述化學和輻射作用下的結構材料。

II. 引言

在核燃料的化學再處理工業中使用塑料作為結構材料已經沒有希望了，因為有機材料一般容易受到輻射損傷。為了正確估價一種材料在輻射情況下的用途，必須在實際應用中對它進行試驗。雖然文獻中發表了一些關於這類材料的試驗結果 [4-9]，但是還沒有用塑料作溶解器中絕緣隔離件、絕緣支架、絕緣墊圈的設計數據。圖 1 表明了這些絕緣體在一個溶解器方案設計中的位置和重要性。

在電解過程的流程設計中，要求溶解器試劑為 8 克分子的硝酸，連續溶解器（穩態）溶液為 1—3 克分子的硝酸和每升 75 克呈硝酸鹽形式的金屬離子（不銹鋼組份）。使用壽命是至少要連續工作一年。在圖 1 所示的那種溶解器中，運行時的輻射劑量率能達到 5×10^5 倫/小時 ⁴⁾ 以上。因此，一年使用期的基礎是最靠近燃料元件中部的絕緣隔離件能承受

- 1) 菲利浦石油公司生產的一類聚烯烴樹脂的商品名稱。
- 2) 賓索化學公司生產的聚偏二氟乙烯。
- 3) 泰勒公司的產品。
- 4) 見附錄 I 中關於劑量測量方法一段的討論。

4.4×10^9 伦的总剂量。其它絕緣隔离件、絕緣支架和絕緣垫圈受到的剂量率要小得多。溶解器中的溶液将处于沸騰状态。

为了找到一种合适的材料，实施了一项材料实验计划。要求这种材料能耐沸騰的 1 克分子硝酸（其中有 75 克/升不銹鋼組份）和 10^9 至 10^{10} 伦的总輻射剂量，并且仍然还能保持足够好的物理性能和电性能。在一次初步篩选試驗中，去掉了那些只因处于沸騰溶液中就降低了性能的材料。而使那些通过这次試驗性能仍然完好的材料同时受到照射和沸騰硝酸溶液的作用。提高了輻射剂量率，以使总剂量在一个合理的时间間隔內可能达到 10^9 到 10^{10} 。在材料試驗堆（MTR） γ 裝置上进行了上述的材料試驗计划。試驗之后，将仍然完好的材料送去作物理性能测量。

III. 試 驗 計 划

实验性实验条件尽可能与預計的运行条件一样。一种适用的材料必須能在总輻射剂量为 10^9 伦的情况下耐受含 75 克/升不銹鋼組份的 1 克分子的沸騰硝酸溶液（溶解器产物溶液的作用）。在試驗中考察的、并据以判断材料性能好坏的性质包括：外观（大小和形状）、重量变化、压缩强度和电阻率。

首先对每种材料进行篩选試驗，以測定它們对沸騰的溶解器产物溶液的化学抗力。这种篩选試驗是在材料浸入沸騰的溶解器产物 96 小时或更长时间之后測定可見到的缺陷或重量变化。只有那些完全能耐沸騰溶解产物作用的材料才进一步在輻射和沸騰的溶解器产物溶液的同时作用下进行試驗。

設計并制造了一种容器（见图2），以便盛装浸入溶解器产物溶液的試样。容器由一个带帽（帽上穿过一些放置加热器及其导綫和热电偶及其导綫的管子）的7呎长的双壁不銹鋼圓筒、一个通气孔和一个在放入材料試驗 γ 装置孔道时可引出容器中的溶液的管子。用2升的溶解器产物溶液装入容器下部，液面高度为2呎。另5呎长作为沸騰溶液的回流冷凝器。整个管子7呎长，就使得頂上的“O”形橡皮密封环不受到較强的破坏性 γ 射綫的照射。把作为冲击强度测量用的 $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times 2\frac{1}{2}$ 吋試样吊在与热电偶套管連接在一起的 $\frac{3}{8}$ 吋直径的棒上。作压缩强度测量用的1吋直径 $\times$ 1吋长的棒試样架在也固定于該

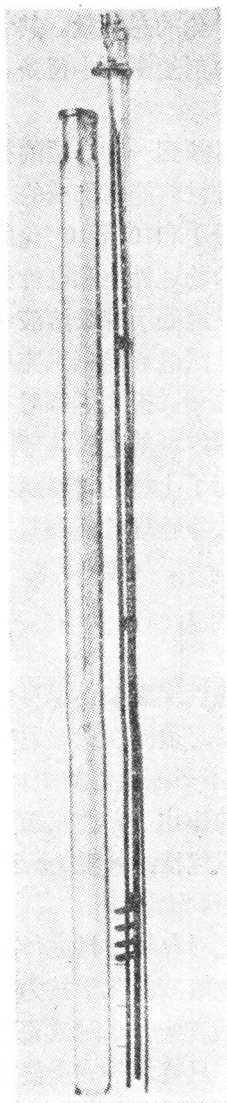


图2 在沸騰溶液中照射試样用的容器和試样支架

用一个可調变压器控制加热率。热电偶連接在記錄器上，通过热电偶監視溶液的沸騰，平均剂量率可保持在 5×10^6 伦/小时，因此在200小时内可达到 10^9 伦的总剂量。（見附录 I 中的典型剂量率图和剂量测量方法）。对那些有耐輻照希望的材料做了 10^8 , 10^9 , 10^{10} 伦的总剂量照射。

对于总剂量超出 10^9 伦的試驗，为每一种材料准备了单独的容器和溶液，以防止交叉沾污效应。发现在試驗进行了两小时以后，酸的浓度激烈下降。这些酸主要是由于腐蝕不銹鋼样品支架而消耗掉的。将70%浓硝酸定期加入以使浓度恢复正常。发现只要定期加入新的硝酸，酸的浓度就能保持管子上的平鋼板之間。管子的延伸部分把导綫和通气孔穿过水引到孔道表面上。一个較大的这种类型的容器可架住供电电阻率测量用的4吋直径 $\times$ $\frac{1}{4}$ 吋厚的盘形試样。在0.5克分子和1.5克分子之間。

IV. 結 果

选择了一些能耐化学腐蝕或已知抗輻照的材料，做了初步化学篩选試驗。一些耐腐蝕性能良好的材料（如聚四氟乙烯）抗輻射性能很差；而一些抗輻照性能良好的塑料（如聚苯乙烯、环氧树脂（epoxies）和酚醛塑料）抗强氧化溶液的能力很差^[10-14]。

表1列出了在沸騰溶解器产物溶液中做过試驗的那些材料。这試驗的結果从完全的溶解到无可探测的变化。那些通过了化学試驗而接受进一步照射試驗的材料是凱尔（Kel）Fe、馬来克司（Marlex）^a、薩冉（Saran）树脂 B115^f、凱訥尔（Kynar）^b和阿麦隆（Armalon）4101^g、聚苯乙烯（肉桂塑

表1 沸騰電解器溶液對絕緣材料的影響的比較

編號	材 料	成 份	對 1 克分子硝酸-75 克 / 升不銹鋼組份的 化學抵抗能力
a	馬來克司	高密度聚乙烯	抗腐蝕, 無重量損失
b	凱訥爾 1)	聚偏二氯乙烯	抗腐蝕, 重量稍為增加
c	AP35	氧化鋁陶瓷 (99% Al_2O_3)	抗腐蝕, 無重量損失
d	G-7	玻璃纖維織物- 硅酮樹脂積層材料	抗腐蝕, 重量損失10%
e	凱爾F, KF3010 2)	三氟氯乙烯	抗腐蝕, 無重量損失
f	薩冉樹脂B115 3)	聚偏二氯乙烯	抗腐蝕, 重量有些損失
g	阿麥隆410L 4)	玻璃纖維織物-聚四 氟乙烯積層材料	吸收濕氣
h	肉桂塑料475	聚苯乙烯	彎曲
i	勒克散 5)	聚碳酸酯	重量損失24%
j	奈爾金訥 6)	聚丙二醇酯	無重量損失
k	潘騰 7)	氯化聚醚	很脆, 重量損失20% (8克分子 HNO_3)
l	比特爾 8)	尿素, 纖維素充填	溶解
m	西莫爾1077 9)	蜜胺	溶解
n	卡特林 10)	酚醛塑料	溶解
o	杜拉塞特 11)	呋喃樹脂	溶解
p	CR39	烯丙樹脂	溶解
q	海維茲 12)	酚醛樹脂-石棉充填	分裂
r	S1029	聚苯乙烯	分裂
s	斯泰卡斯特274 13)	環氧樹脂	分裂

1) Kynar; 2) Kel-F, KF 3010; 3) Sanan B115; 4) Armalon 410L; 5) Lexan; 6) Nalgene; 7) Penton; 8) Beetle; 9) Cyme 11077; 10) Catalin; 11) Durasite; 12) Havg 41; 13) Stycast 2741.

表 2 絕緣材料在浸入沸騰溶解器溶液前后的机械性质和电性质*

	“初始值”	10 ⁸ 伦 剂量	10 ⁹ 伦 剂量	10 ¹⁰ 伦 剂量
馬來克司^(a)				
冲击强度, 凹口, 呎磅/吋	3.67	3.51	0.54	—
压缩屈服强度, 磅/吋 ²	2890	2870	2890	—
体积电阻系数, 欧姆-厘米	1.82×10^{16}	—	3.3×10^{11}	—
G-7 玻璃纖維織物—				
硅酮树脂积层材料				
冲击强度, 凹口, 呎磅/吋	18.5 ^(d)	25.2	29.7	2.03
压缩强度, 磅/吋 ²	49400 ^(d) 14500 ^(d')	41300	35300 10300	4030
体积电阻系数, 欧姆-厘米	1.62×10^{16}	—	7.36×10^7	—
凱耐尔^(b)				
冲击强度, 凹口, 呎磅/吋	1.11	0.65	0.81	—
压缩强度, 磅/吋 ²	6210**	6470**	3890**	—
体积电阻系数, 欧姆-厘米	2.29×10^{12}	—	4.87×10^9	—
AP 35 氧化鋁陶瓷^(c)				
冲击强度宽呎磅/吋	1.53	—	2.13	1.88
压缩强度, 磅/吋 ²	104000	—	131000	103000
体积电阻系数, 欧姆-厘米	9.55×10^{15}	—	9.6×10^{13}	—

(a) 菲利浦石油公司出口的一类聚烯烃树脂的商品名称。

(b) 宾索化学公司提供的聚偏二氟乙烯树脂。

(c) 麦丹耐耐火瓷公司的产品。

(d) 加利福尼亚泰勒公司的产品。

(d') 絕緣制造公司的产品。

* 这些数值一般都是三次剂量的平均值, 至于附加的性质, 可见附录 I。

** 没有显示出明显的破碎。在变形为盘状时损坏了。

料^h、聚碳酸酯ⁱ、G-7 积层材料^d、氧化铝陶瓷^c和聚丙二醇酯^j。

把经过 10^8 伦总辐射剂量的照射而未损坏的材料照射到 10^9 伦。对于四种能耐 10^9 伦的材料进行了更高剂量（直到 10^{10} 伦）的试验。这四种材料是 G-7 玻璃织物-硅酮树脂积层材料、氧化铝陶瓷、凯纳尔、马来克司聚乙烯。G-7积层材料和氧化铝陶瓷受到 10^{10} 伦总剂量照射仍然完好、坚固。

表 2 列出了这四种材料的一些机械性能和电性能数据，以及辐射对这些材料的影响。下面对每一种抗腐蚀和抗辐射性能较好的材料的行为作了详细说明。

马来克司^a（聚乙烯）

在没有辐射的情况下，沸腾的溶解器溶液不影响马来克司的性质。在 115°F 下，经过 10^8 伦的照射之后只是颜色稍为变黑了些，从图 3 上可以看到这一影响。图 3 的下一张图说明了它在沸腾溶液中总剂量增加到 10^{10} 伦时所受的影响。也可以对更高的平均酸度的影响加以比较。受到高达 10^9 伦的照射后可见的影响只是颜色变黑而已。然而，物理试验表明，受到 10^9 伦照射时的冲击强度大大降低（见表 2 中的物理性质变化）。

在总剂量约为 2×10^9 伦时，马来克司样品稍为变成橡胶状（rubbery），但仍然很直，而且大小不变。从 2×10^9 开始一直到 10^{10} 伦，试样就通过散裂或溶解，或者两者同时发生的方式，不均匀地缩小。受到 6×10^9 伦照射时， $\frac{1}{2}$ 吋厚的试样，厚度就会缩小 $\frac{1}{4}$ 吋；受 10^{10} 伦照射时，就会缩小 $\frac{1}{4}$ 吋。图 3 下部的一组标有“保持酸浓度”的试样，是从一次定期取酸样并保持酸度在平均 1.0 克分子的试验中取得的。从这次试验中取得的试样都包有一层外壳（见右边的一对试

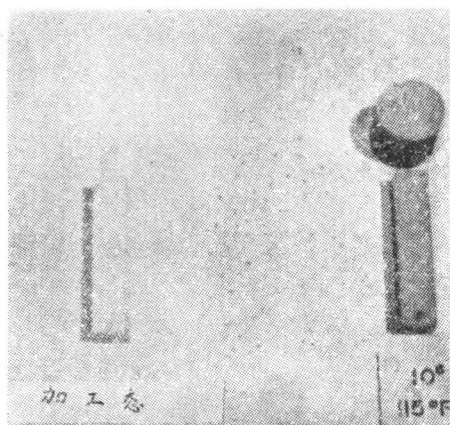


图 3 ①

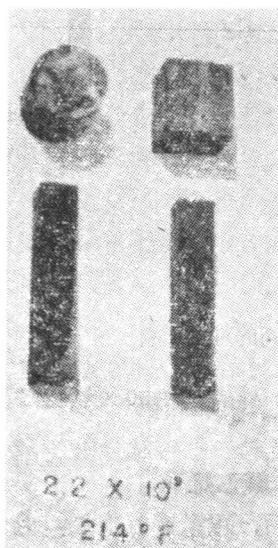


图 3 ②

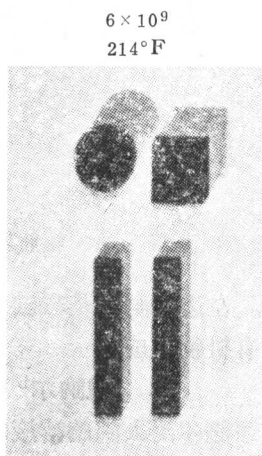


图 3 ③

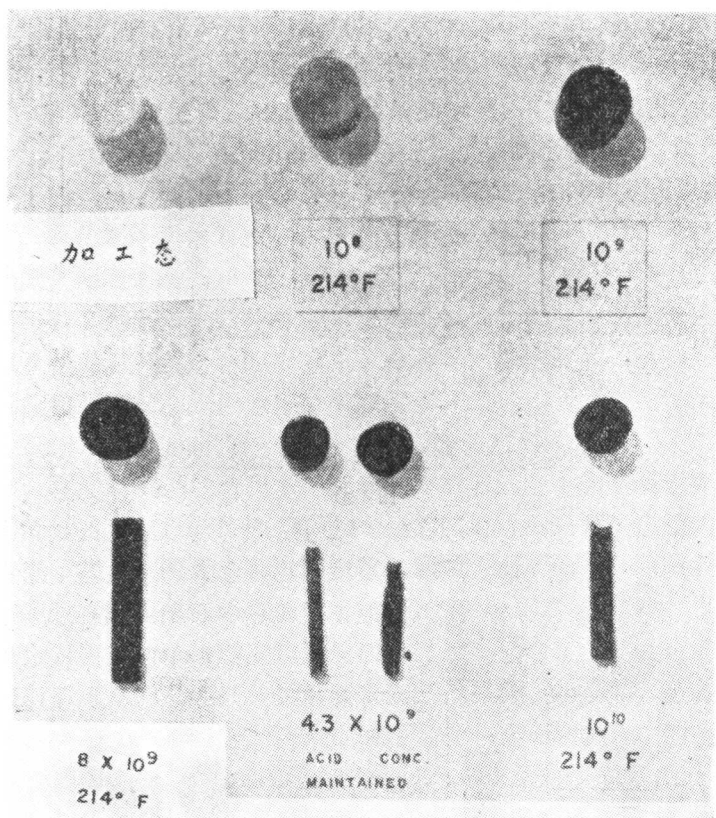


图3 ④

图3 辐照对馬來克司的可見影响

样)。左边的试样是經过去壳的。外壳是由50%氧化鉄和50%有机物組成。

凱訥尔^b (聚偏二氟乙烯)

凱訥尔浸入沸騰溶液96小时后，重量有点增加，但是証明它是受得住的。

对退火和未退火两种凱訥尔做了試驗。未退火的試样在 115°F 溶液中受 10^8 伦照射后, 未受到影响, 但是在 214°F 沸騰溶液中受 10^8 伦照射后, 发生了裂縫并且弯曲了。在 214°F 沸騰溶液中經 10^9 伦照射后, 破裂和弯曲更为显著。退火試样在相同的剂量照射下仍然完好、很直并且也无裂縫。图 4 和图 5 示出了輻射对凱訥尔的可見影响。

凱訥尔的初始冲击强度不高, 但在总剂量为 10^8 伦的照射下, 强度只下降到初始值的一半左右, 后来的总剂量达到 10^9 伦时, 强度稍为增加。在 10^8 伦以下, 它的压縮强度基本不变。然而, 在总剂量为 10^9 伦时, 压縮强度值有所下降。尽管如此, 經過 10^9 伦总剂量的照射, 它仍然十分坚韧。在此以后繼續照射, 情况迅速恶化, 因此試样在沸騰溶液中受到 2.8×10^9 伦的照射时, 它就完全毀坏了。

AP35氧化鋁陶瓷°

这种高强度 (3.7克/厘米^3) 純氧化鋁陶瓷在沸騰的溶解器产物溶液中浸过之后, 看不出有什么外观变化和重量的損失。在沸騰溶液中加以 10^{10} 伦总剂量的照射, 它亦不受影响。沒有重量損失, 也观察不到尺寸变化。表 2 表明, 其冲击强度随照射剂量的增加而增加。压縮强度稍为有点变化, 但是最后其数值与初始值大致相等, 而体积电阻率 (欧姆-厘米) 下降了 100 倍。图 6 說明了陶瓷試样有些变色, 这主要是受到从溶液中沉淀下来的氧化鉄的影响。

G-7玻璃纖維織物-硅酮树脂积层材料^d

G-7 积层材料是一种作为一般用途的标准的国家电力制造者协会 (National Electrical Manufacturers Association) 級的絕緣材料。这种材料是几个公司制造的; 对从其中三家公司取得試样作了試驗。在溶解器溶液以及 8 克分

子和 16 克分子的硝酸內浸过之后，发现材料的重量損失在 10% 以下；但是在重量損失的同时，强度却基本上沒有損失。所有的試样在超过 10^9 伦的照射下仍然是笔直、强硬和完好的，但是，只有从泰勒公司 (Taylor Corporation) 取来的

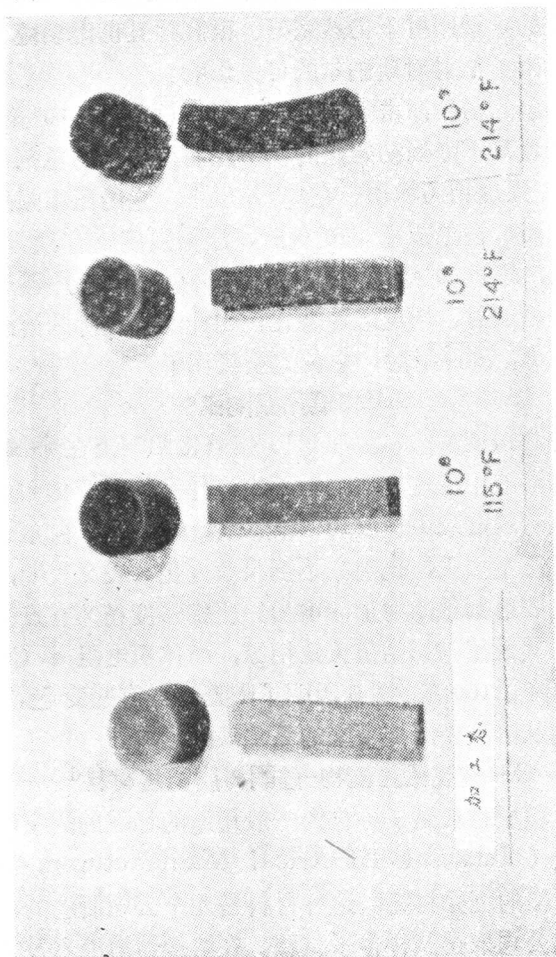


图 4 輻射对未退火的凱納尔仍可見影响

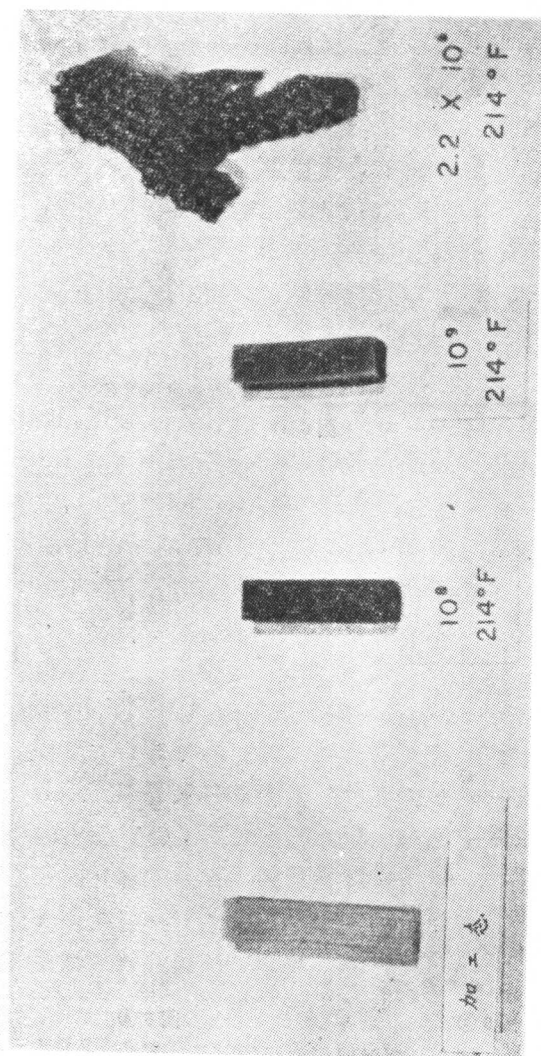


图 5 輻射对退火的凱諾尔的可見的影响

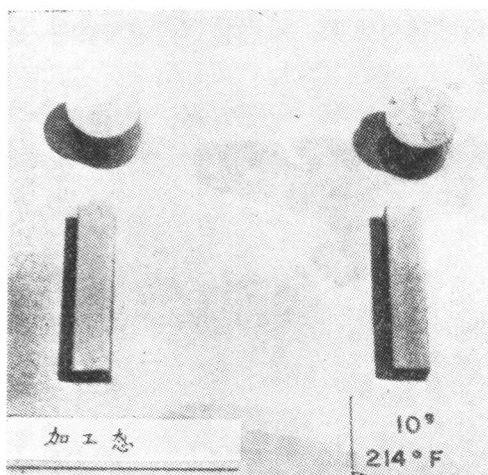


图 6 ①

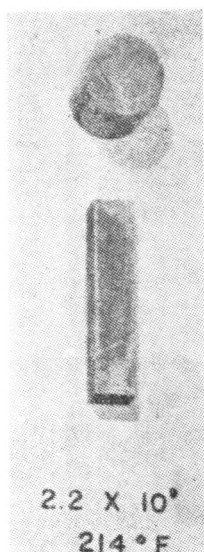


图 6 ②

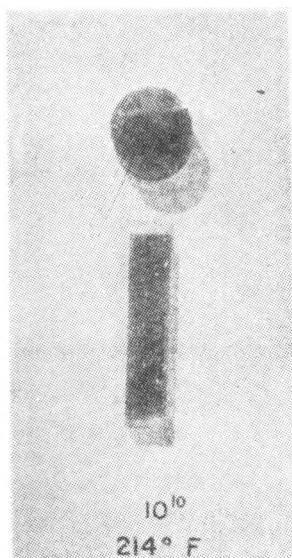


图 6 ③

图 6 辐射对氧化铝的可见的影响