文章编号: 0253-9950 (2009) S0-0064-11

# 国防科学研究中的核化学与放射化学进展

# 汪小琳

中国工程物理研究院,四川 绵阳 621900

**摘要:** 核化学与放射化学在国防安全中一直发挥着十分重要的作用,研究领域主要包括放射分析化学、 氚化学与氚工艺、辐射化学以及核材料表面化学等。本文简要介绍了中国工程物理研究院近些年来在上 述领域中的部分基础性工作进展及研究方向。 关键词: 放射化学; 核材料; 辐射化学; 氚化学

中图分类号: O615.4 文献标志码: A

# **Progress on Nuclear and Radiochemistry**

# in the Scientific Research of National Defense

#### WANG Xiao-lin

China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919 (1), Mianyang 621900, China

**Abstract:** It is very important for nuclear and radiochemistry in the scientific research of national defense. It's focus on the field of radioanalytical chemistry, tritium chemistry and technology, radiation chemistry and surface chemistry of nuclear materials. The progress on the above field in the scientific research of China Academy of Engineering Physics (CAEP) have been reviewed. Some suggestions for further study also have been proposed.

Key words: radiochemistry; nuclear material; radiation chemistry; tritium chemistry

核武器是国家安全的基石。核化学与放射 分析化学、氚化学与氚工艺、核材料表面化学 等在核武器研制与发展中一直发挥着重要作 用。放射化学诊断是核试验不可缺少的一种诊 断技术,准确的诊断结果对武器设计非常重要。 氚化学与氚工艺除了武器发展本身的强烈需求 之外,目前在能源领域(如国际热核聚变实验 堆计划,ITER)也应用需求强烈。核材料表面 化学和材料的辐射化学研究在禁核试之后越来 越受到关注,其研究结果可为相关材料的评估 与应用提供重要依据。

中国工程物理研究院(以下简称中物院) 几十年来在上述研究领域做了大量的研究工 作,为我国的武器发展做出了贡献。本文仅简 要回顾近些年来中物院的部分基础性研究工作 进展。

收稿日期: 2009-05-07 作者简介: 汪小琳(1964—),男,安徽枞阳人,博士,研究员,核燃料循环与材料专业

增刊

## 1 放射分析化学研究进展

#### 1.1 中长寿命核素放化分离技术研究

以天然钌为原料,开展了 <sup>97</sup>Tc 稀释剂制备 技术研究<sup>[1]</sup>。建立了从 g 量级辐照靶料中提取 µg 量级 <sup>97</sup>Tc 的放化分离流程,流程产额大于 70%,去污系数大于 10<sup>7</sup>。制备了 29.65 µg <sup>97</sup>Tc 稀释剂,其同位素组成为: <sup>97</sup>Tc,84.77%; <sup>98</sup>Tc, 15.03%; <sup>99</sup>Tc,0.20%。在此基础上,建立了从 复杂玻璃体样品中分离 <sup>99</sup>Tc 的放化分离流程, 流程产额大于 70%。

开展了<sup>182</sup>Hf 分离技术研究<sup>[2-3]</sup>。研究了大 样品量中<sup>182</sup>Hf 无载体的放化分离纯化方法,初 步建立了 10g 岩石样品的无载体铪分离纯化流 程,化学流程回收率大于 50%。研究了岩石样 品中铪的非同位素载体的放化分离纯化方法, 初步建立了铪的非同位素载体分离纯化流程, 流程产额大于 80%。建立了消除样品中<sup>182</sup>W, <sup>182</sup>Ta 等同量异位素干扰的特效化学分离流程, 对钨的去污系数约为 10<sup>6</sup>。建立了湿法、干法制 备 HfF<sub>4</sub>的方法。样品经 AMS 测量,结果表明 样品中<sup>182</sup>W本底含量为10<sup>-11</sup>量级,提高了<sup>182</sup>Hf 的测量检测限约 2 个量级。

<sup>151</sup>Sm 放化分离技术研究取得进展。采用沉 淀、有机溶剂萃取、阴离子交换技术分离裂片 元素、锕系元素和常量元素,同量异位素<sup>151</sup>Sm, <sup>151</sup>Eu 稀土元素之间的相互分离采用氧化还原反 应和阳离子交换法进一步纯化,初步建立了 <sup>151</sup>Sm 放化分离流程,流程化学产额大于 60%。 痕量镅在玻璃上的吸附研究也取得可喜进展<sup>[4]</sup>。

# 1.2 超微量同位素质谱分析技术

开展了 U, Pu, Li, Ce, Nd, Th 等同位素 分析技术研究, 建立了同位素稀释质谱法定量 分析技术<sup>[5-8]</sup>。目前研究具备 ng 量级铀同位素 分析能力,可对 0.1 ng 量级的铀进行定量分析, 对大于 4 μm 的铀粒子进行同位素分析。常规铀 同位素分析的不确定度可达到 0.2%。

开发了活性碳粉法技术、积分法数值处理 技术和本底干扰扣除 3 项独特技术,使钚同位 素分析能力达到 pg 量级,钚的定量分析能力达 到 0.1 pg,常规钚同位素分析的不确定度可达到 0.2%。

近几年还进行了 B, Tc, Sm, Pd 等负离子 质谱分析技术研究,具备 ng 量级定量分析能力。 开展了 fg 量级 <sup>182</sup>Hf 加速器质谱分析技术研究, 初步建立了测试方法。

## 1.3 放射性核素核查技术

建立了用于现场视察的土壤气体采样、氩 分离纯化和 <sup>37</sup>Ar 放射性低本底测量技术<sup>[9-10]</sup>, 并研制成功移动式 <sup>37</sup>Ar 快速探测原理系统,验 证了车载式 <sup>37</sup>Ar 核查系统用于现场视察的可行 性。近几年来,开展了降低最小探测浓度和系 统小型化方面的研究,200 L 气体样品中氩的采 样效率从 40%增至 70%, <sup>37</sup>Ar 放射性测量本底 从 4 s<sup>-1</sup>降至 0.2 s<sup>-1</sup>, 对 <sup>37</sup>Ar 的最小探测浓度降 至 0.5 Bq/m<sup>3</sup>。研制成功具有较高可靠性和自动 化水平的移动式 <sup>37</sup>Ar 快速测量系统(MARDS-IA),可探测威力大于 1 kt 的地下核试验。

## 1.4 放射性气溶胶与示踪技术研究

在国内率先开展了高灵敏气体示踪技术研究,开发有<sup>87</sup>Kr,<sup>124</sup>Xe,<sup>3</sup>He,CD<sub>4</sub>,D<sub>2</sub>,SF<sub>6</sub>,F12,F1301,PFTs(全氟碳化物)等系列气体示踪技术<sup>[11-14]</sup>,检测下限达10<sup>-15</sup> mL/mL。拥有较完备的样品采集、样品处理和痕量示踪剂分析技术,并且成功应用于复杂密封容器泄漏监测中,实现了泄漏监测技术的精密化和快速化,取得了很好的结果。

借鉴色谱分析技术和脉冲进样技术,结合 气溶胶发生和测试设备,建立了气溶胶实时在 线测量系统。采用聚苯乙烯球形标准粒子,研 究了稀疏体系中气溶胶粒子的扩散与迁移行 为。解决了影响气溶胶谱带展宽测量的柱外效 应、数据采集与获取等关键技术,得到了非常 精细的谱带展宽图。同时还获得了气溶胶在毛 细管、填充柱中的保留时间与穿透,利用蒙特 卡罗(MC)方法模拟了气溶胶在毛细管中的输 运过程<sup>[15]</sup>,实现了气溶胶泄漏评估由定性向半 定量的转变。

建立了稳定同位素<sup>6</sup>Li 固体示踪指示气溶 胶泄漏的方法<sup>[16]</sup>,探测灵敏度达 10<sup>-9</sup>g。解决 了<sup>6</sup>Li 固体示踪剂制备技术以及粒子大小、分 布、形貌、团聚控制技术,研究了样品的适宜 处理方法和碱金属离子交换选择性分离方法, 建立了化学产额大于 95%的化学分离流程。研 究结果突破了气体示踪法过于保守带来的不利 影响,实现了安全监测由单一的气体示踪向气 体和固体多示踪技术相结合的转变。

# 2 辐射化学研究进展

## 2.1 材料的辐射改性

2.1.1 反应堆辐射技术在SiC纤维研制中的应用 利用反应堆辐照聚碳硅烷(PCS)先驱丝, 当 PCS 的凝胶含量不小于75%时,在烧结过程 中即可保持先驱丝形状、不发生并丝现象,因 此可认为75%的凝胶含量已达到必要的交联程 度,可以满足烧结过程的需要。在本实验中, 当中子注量为 2.6×10<sup>17</sup> cm<sup>-2</sup> 时, PCS 的凝胶含 量达到 80%,即已实现了不熔化处理。研究结 果表明,利用反应堆辐照能够实现聚碳硅烷先 驱丝的不熔化处理,且在产物的陶瓷产率等方 面优于电子束或者 γ 射线,可以制备出性能优 良的 SiC 陶瓷纤维<sup>[17-20]</sup>。由反应堆辐射不熔化 的先驱丝热解所制得的 SiC 纤维具有光洁致密 的表面与断面(图 1),直径约 12~15 μm。





2.1.2 辐射交联法制备三元乙丙橡胶密封材 料 用辐射交联法制备三元乙丙橡胶(EPDM) 的优势在于利用辐射技术替代传统的化学硫化 方法,不但可以避免使用化学硫化剂,而且可 以强化填料与高分子链之间的结合,可研制出 综合性能更好的新型材料。以纳米二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>)等为填料与三元乙丙橡胶混炼均匀后, 用<sup>60</sup>Coγ射线源辐照至选定剂量,制备纳米填 充三元乙丙橡胶密封材料。研究结果<sup>[21]</sup>表明, 采用辐射交联法制备三元乙丙橡胶,材料的力 学性能和密封性能等均得到了明显提高。采用γ 射线作为辐射硫化的辐照源,制备了以纳米二 氧化硅等为填料的三元乙丙橡胶。发展了纳米 填充协同辐射硫化的新技术,改善了三元乙丙 橡胶的力学性能和密封性能等重要指标。

2.1.3 辐射接枝合成偕胺肟基螯合物树脂 新型功能材料偕胺肟基螯合产物(SDBAO)是一种重要的吸附分离功能材料,主要用于重金属及重金属离子的吸附分离。采用预辐射法对苯乙烯二乙烯苯(SDB)辐照使之生成过氧化物,再对丙烯腈引发接枝和链增长进行羟胺肟化反

应,成功地合成了偕胺肟基化合物<sup>[22]</sup>。图 2 为 SDB 预辐照法接枝前后及胺肟化后的光学显微 镜照片和扫描电镜图,在外观上预辐照接枝的 多孔颗粒基材与未经加工的多孔颗粒基材外形 相同,但表面粗糙,这可能主要是由于在接枝 丙烯腈时多孔颗粒基材表面受外力磨损所致。

#### 2.2 材料的辐射老化研究

材料辐射老化研究工作涉及聚氨酯泡沫、 硅橡胶泡沫、氟橡胶和环氧树脂等,限于篇幅, 仅择取部分材料的部分工作进行讨论。

2.2.1 硅橡胶泡沫材料的电子束辐射老化研 究 甲基乙烯基硅橡胶(MVSF)辐照后产生的 气体量比甲基苯基乙烯基硅橡胶(MPVSF)的 多,说明 MVSF 的辐射稳定性差、产生的气态 小分子物质较多。MPVSF 的 CO<sub>2</sub>生成量很低, 并且几乎不受剂量率的影响,而 MVSF 在低剂 量率时和 MPVSF 的情形相当,但当剂量率高达 1.2×10<sup>5</sup> Gy/min 之后,剂量率对其影响则不容忽 视。H<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>的生成量在 1.2×10<sup>5</sup> Gy/min 辐照 时最高,结果都是 MVSF 经辐照后其气体生成 量比 MPVSF 辐照后的要高一些<sup>[23-24]</sup>。从材料的



图 2 SDB 样品辐照前后及接枝后的光学显微镜照片 Fig. 2 Optical microscope photos of different SDB samples (a) ——辐照前 SDB (SDB before irradiation), (b) ——辐照后 SDB (SDB after irradiation), (c) ——SDB-AN (SDB grafted by -AN)

应力松弛率随剂量的变化趋势可以看出, MPVSF 材料在不同剂量下辐照后其应力松弛 率比 MVSF 的高。电子束辐照对材料的力学性 能有优化和劣化的作用。在低剂量辐照时材料 的应力松弛率有所提高,是一种优化作用;而 高剂量辐照使得材料的应力松弛率有所下降, 是一种劣化作用。但对于不同的材料,力学性 能从优化到劣化所对应的临界剂量不同。应力 松弛率的变化表明在低剂量率辐照时材料可能 以交联反应为主, 高剂量率时裂解反应占优势。 2.2.2 不同类型电离辐射对聚醚聚氨酯材料 的辐射效应研究 辐照前后聚醚聚氨酯 (ETPU)样品的微分热失重分析 (DTG) 组合 谱图表明, ETPU 材料内部存在相分离, 原因可 归结为 ETPU 的软硬段在热力学上具有不相容 性。经 2×10<sup>5</sup> Gy γ 射线辐照后样品的右热解峰 消失,表明样品的软段与硬段间相互作用增强, 两相相容性增加。但经 2×10<sup>5</sup> Gy 的电子束辐照 后,样品的右热解峰仍未消失,说明材料内部 的相分离明显<sup>[25-27]</sup>。通过对比 ETPU 材料分别 经 y 射线和电子束辐照不同剂量后在相同条件 下用电子自旋共振谱仪分析得到的 ESR 谱可以 看出,虽然电子束辐照样品的剂量比 γ 射线的 高4倍,但其ESR信号却反而比γ射线的弱。2 种电离辐射对材料的作用机理虽然相同,但能 量淀积方式却不同,导致自由基数量和强度有 所不同,同时材料的热性能和辐解气体小分子 也存在差异。

## 3 氚化学与氚工艺研究进展

## 3.1 氚的贮存与包容

自 20 世纪 80 年代以来,中物院针对不同

用途开发了系列贮氚金属及合金,包括U,V, Ti 等纯金属以及 LaNi<sub>5</sub> 系列、ZrCo,ZrVFe, Zr<sub>2</sub>Fe,Pd 等合金,着重对氚贮存过程中的辐照 老化效应、<sup>3</sup>He 形成及释放规律等进行了深入研 究。对于添加 Al 元素改性后的 LaNi<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub> (*x*=0.1,0.3)合金,李嵘等<sup>[28]</sup>研究发现,在 1 120 d 的贮氚期内,氚衰变产生的<sup>3</sup>He 基本保 留在合金中而不释放,但不溶性的惰性<sup>3</sup>He 原 子在合金中产生晶格肿胀畸变或氦原子局部聚 集、形成气泡可增加对氚原子的捕获作用,从 而使解吸氚的等温线(P-C-T 曲线)的坪压降低、 坪斜增加、可逆容量减少并在材料中驻留了较 难释放的深捕陷氚——"氚尾"(tritium heel) (图 3)。

进一步研究发现, 未改性的 LaNis 合金<sup>[29]</sup>、 纯金属 U<sup>[30]</sup>及 Pd 等贮氚后随时间增加, 出现类 似的坪压降低、坪斜增加、可逆容量减少及"氚 尾"等辐照老化效应。U 等金属晶格固定 <sup>3</sup>He 的能力较差, 氚衰变 <sup>3</sup>He 会逸出材料, 导致密 封容器压力增加及材料表面<sup>3</sup>He 的覆盖效应, 进一步改变材料吸放氚的动力学行为;由于惰 性气体<sup>3</sup>He 原子与氚的化学行为完全不同,无 论其在贮氚金属晶格内部局部聚集还是逸出材 料,均在原先氚的位置留下可继续补充氚原子 的空间隙位,因此贮氚老化后的贮氚金属大多 数能继续吸氚。贮氚金属中氚辐照老化效应产 生贮氢材料结构、吸放氢同位素行为的变化且 与贮存时间密切相关的特点是由于氚的放射性 衰变过程及产物<sup>3</sup>He 的影响所致,也是不同于 金属贮氢、氘的特殊之处。



图 3 LaNi<sub>4.9</sub>Al<sub>0.1</sub> (a)及LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> (b)合金氚贮存不同时间后 370.5 K 下解吸氚的等温线 Fig. 3 Tritium desorption isotherms of LaNi<sub>4.9</sub>Al<sub>0.1</sub> (a) and LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> (b) tritides at 370.5 K after different time of storage △——新鲜, D<sub>2</sub>; ◇——新鲜, R (D/T) =1.33; ◆——480 d, R (D/T) =1.94; ■——480 d, R (D/T) =1.43; ○——1 120 d, R (D/T) =1.60

陈长安等<sup>[31-32]</sup>开展了氢同位素及氦的扩散 与渗透行为研究,建立了理论计算模型及实验 测量方法,两者可以相互印证。任大鹏等系统 研究了氚及氦对不锈钢微观组织结构及力学性 能的影响规律,认识了氚及氦在不锈钢中微观 行为及影响宏观力学性能的微观机制,建立了 放射性氚自显影方法观察氚在金属材料内部分 布状况的实验观察手段。在此基础上,黄志勇、 银陈等<sup>[33]</sup>进行了不锈钢阻氚渗透涂层技术研 发,目前已在样品中获得了高温阻氚因子高于 100的初步成果。这些研究成果及建立的研究方 法,为高压气态氚贮存及使用过程中的安全性 与可靠性评估奠定了基础。

### 3.2 金属中的氦行为研究

<sup>3</sup>He 在金属氚化物中的聚集,将引起氚化物 动力学、热力学特性的变化,严重影响氚化物 的使用性能,对氚化物中氦行为的研究是氚化物 应用的一个重要保障。

对氦的测量主要使用配置在高真空金属系 统上的四极质谱完成,龙兴贵等<sup>[34]</sup>将气体使用 Zr-A1 活性气体吸收剂净化到接近 100%后测量。 当 He 进样量大于 5×10<sup>-7</sup> mL•atm 时,仪器灵 敏度稳定, *S*(<sup>3</sup>He) / *S*(<sup>4</sup>He)=0.41,仪器对 He 原子的探测极限达到了 10<sup>10</sup>。为了研究氚化物 中氦的扩散迁移机制,自行设计建造了全金属 高真空热解吸系统,并建立了氚化钛中 <sup>3</sup>He 热 解析数据的采集和处理方法。对 Hegen/Ti 原子比 从 0.004~0.300 的氚化钛膜样品在 1 300 K 以下 进行了热解析分析<sup>[35]</sup>,获得了热解析谱。在低 于1300 K 时氚化钛膜共有4种氢的热释放峰, 分别对应于贯穿至表面的氦泡、近表面的氦、 体相中的氦泡和氦的小团簇。对这4种类型的 氦释放峰的解析温度和解析量随膜中总氦量的 变化分别进行了分析,研究了膜中各种状态存 在的氦随 Hegen/Ti 原子比增加的变化。

## 3.3 相关贮氢合金研究

在使用钛、锆等贮氚金属的工艺过程中, 研究人员也在积极探索寻求更优良贮氚性能和 高固氦性能的贮氢金属、合金,研究了其相关 的物化特性。

龙兴贵等<sup>[36]</sup>研究了金属镱低压和高压的吸 氘性能,研究表明,在不同的初始压力情况下, 其吸氘速率明显不同,在低压时从活化至开始 吸氘直至吸附平衡需很长时间,而在高压时初 始氘气压力越高,金属镱吸附氘达到平衡的时 间越短。

彭述明等<sup>[37]</sup>对ZrV<sub>2</sub>吸、放氘性能研究表明, ZrV<sub>2</sub>在室温下即能快速吸氘,其金属间化合物 的吸附容量达4.0以上,吸附平衡压为10<sup>-4</sup> Pa量 级,离解平衡压为10<sup>-6</sup> Pa量级。对ZrV<sub>2</sub>进行的 掺氧改性研究表明,Zr<sub>3</sub>V<sub>3</sub>O合金在20~450 ℃温 度范围内,无需氘诱导,都能快速吸氘,但其 初始吸附速率因初始氘压而异。

张玲等<sup>[38]</sup>采用机械合金化方法制备的 Mg<sub>2</sub>Ni纳米晶粉末在室温下即可吸氢, 贮氢性能 较之传统方法制备的材料有显著改善。其吸氢 平衡压均随温度的升高而增高。吸氢平台随温 度的升高而增长, 即吸氢容量随温度的升高而 增大,表现出与普通晶态材料相反的规律。

王伟伟等<sup>[39]</sup>制备的Ti-Mo合金的吸放氢性 能结果表明,同一温度下,合金的吸氢容量随 Mo含量的增加呈下降趋势,这说明Mo含量的增 加可降低合金间隙与氢原子的结合能力,即可 降低合金氢化物的放氢温度。纯钛中添加少量 Mo后,Ti的吸氢活性迅速增强。Mo/Ti原子比不 超过0.50时,吸氢活性随Mo含量的增加而增强; 而Mo/Ti原子比大于0.50后,合金中Mo的吸氢驱 动力影响了合金的吸氢活性,导致了吸氢活性 略有下降。

## 3.4 ICF 靶丸充氚工艺相关研究

在激光惯性约束聚变 (ICF)研究中,微球 靶丸(直径100~500 µm)是重要部件。陈绍华 等对靶丸充气工艺系统进行了研制,使该系统 实现了小体积和无油化,其最高承受压力达到 100.0 MPa,工作压力达到 81.18 MPa,漏率小 于 1×10<sup>-5</sup> Pa • L/s。由于涉及到高压放射性氚操 作,必须对系统的安全性能进行检测评估,结 果完全符合操作的安全性。经过塑料微球渗氘 性能初步研究,获得了塑料微球承温能力和承 压能力。夏立东等<sup>[40]</sup>对高压增压贮氢材料 V 的 研究表明,其经过一定条件反复活化后,贮氢 容量可达 0.47 L/g,其室温平衡压为 0.2 MPa, 在 200 ℃可达到 60 MPa,是一种良好的高压气 源材料。

## 3.5 反应堆含氚重水提氚关键技术研究进展<sup>[41]</sup>

在 Candu 型反应堆中,重水作为反应堆的 慢化剂,在运行过程中,由于受反应堆中子的 照射将不断产生氚。研究表明,从重水堆的含 氚重水中提氚,成本低、效率高,可以获得稳 定的氚来源。以我国秦山核电站三期为例,其 氚的生成量每年可达 200 g。同时,通过对重水 中的氚进行提取,不但可以降低动力堆放射性 辐射水平,而且可以对重水进行升级,对提高 资源利用率、保护环境安全及人员安全都具有 重要意义。

中物院在过去多年研究的基础上,以色谱 分离氢同位素技术(GC)为基础,通过单元技 术攻关和总体集成,建立了年处理能力为 10 t 重水的组合电解催化交换与色谱分离相结合的 中试规模 CECE-GC 实验系统,并在该系统上完 成了含氘(氚)轻水中氕、氘、氚分离及氚提 取的实验演示和模拟运行,到 2005 年底,该系 统已安全运行 600 h 以上。中物院在建立的年处 理 10 t 重水的组合电解催化交换-色谱分离

(CECE-GC)实验系统上进行了含氘水及含氚 水演示实验。经约240h含氚轻水的安全连续运 行,CECE系统整体浓缩倍数约为4,电解池氚 分离因子约为10。对50m<sup>3</sup>/d色谱分离系统经 6h运行表明,可将10m<sup>3</sup>含氚氢气中90%的氚 贫化1000倍。低温精馏分离氢同位素的研究也 取得了较大进展。CECE-GC实验系统的建立, 为重水提氚技术的进一步工程化提供了平台。

## 3.6 产氚陶瓷制备及性能研究

20 世纪 80 年代末采用喷雾干燥法制备出 平均粒径为 0.1 μm γ-LiAlO<sub>2</sub>超细粉体,1990 年 研制出多孔陶瓷芯块,1992 年采用行星式滚动 法制备出陶瓷小球,1993 年采用溶胶-凝胶法研 制成功性能更好的 1~5 mm Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 小球,1995 年获得 0.1~1 mm Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> 陶瓷微球。研制的 γ-LiAlO<sub>2</sub> 多孔陶瓷芯块已成功用于我国第一条 在线产氚演示回路中,获得了宝贵的在线产氚 实验数据。

2006 年采用新型粉体微球一步成型湿法制 备工艺和多段焙烧烧结工艺,制备出粒径可控 具有丰富毛细孔结构的 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>陶瓷微球,建立 起陶瓷微球坯体的冷冻湿法制备工艺<sup>[42-45]</sup>。该 工艺可采用 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>和 SiO<sub>2</sub>或 TiO<sub>2</sub>等反应物作 为原料制备成微球先驱体,经过高温反应烧结 制成锂陶瓷微球的间接湿法制备,也可直接采 用 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>,Li<sub>3</sub>TaO<sub>4</sub>或 Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>等陶瓷粉末通过 冷冻湿法制备成微球坯体,再经高温除胶、烧 结获得锂陶瓷微球的直接湿法制备。采用该工 艺已经成功制备出 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>,Li<sub>2</sub>TaO<sub>3</sub>等陶瓷微 球。微球坯体球形度优于 95%,粒径可控制在 2 mm 以下。该工艺既不同于欧洲的正硅酸锂熔 融喷雾法制备工艺,也不同于日本的溶胶凝胶 法钛酸锂制备工艺。

## 4 金属铀表面化学研究进展

## 4.1 铀及铀合金的表面吸附行为研究

铀材料与气体反应的最初过程是气体分子 在铀材料表面的吸附,因此,了解铀材料表面 的吸附行为具有一定的科学意义。伏晓国等<sup>[46]</sup> 利用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了铀及铀 铌合金在真空中对氧的吸附行为。研究表明, 铀铌合金对氧的初期吸附速率要大于非合金 铀,计算结果进一步证实,氧化初期 U-Nb 合金 的氧化速率比非合金铀的快。这说明铀铌合金 不同阶段呈现的氧化特性不同,但总体来讲, 铀铌合金的宏观抗腐蚀性要优于非合金铀,这 与 Nb 氧化物的形成有一定的关系。陆雷等<sup>[47]</sup> 还利用俄歇电子能谱(AES)和低能电子能量 损失谱(EELS)分别研究了铀及其镀层在真空 中对氧的吸附行为,结果表明,利用 AES 分析 金属铀表面氧化过程时,在室温下通常不能确 定是否存在过渡态 UO;但利用 EELS 分析铀的 表面初始氧化过程时,发现金属铀与氧的吸附 氧化速率很快,通入 O<sub>2</sub>(小于 1.9 L),表面上 首先形成 UO, UO 不稳定,随后氧化生成 UO<sub>2</sub> (大于 35 L),在 O<sub>2</sub>暴露剂量 365 L 内不生成 其它高价铀的氧化物。

## 4.2 铀及铀合金的表面氧化行为研究

近几年国内在铀及铀铌合金氧化研究方面 公开报道的论文相对较多。这些研究工作涉及 铀及铀铌合金的初期氧化行为[48]、温度或气氛 对氧化层结构的影响<sup>[49-51]</sup>、表面氧化层结构的 表征<sup>[52-53]</sup>、铀碳化物的表面行为<sup>[54]</sup>等等。对于 金属铀的表面氧化,一般认为,在低于 200 ℃ 时, 铀表面形成的氧化物为 UO2 或 UO2+x, 当 温度高于 300 ℃时, UO2 会进一步氧化形成  $U_3O_8$ ,  $U_3O_8$ 在  $UO_2$ 上的增长曲线呈现"S"形。 研究表明,在25~800 ℃范围内,八氧化三铀 有 2 种稳定的相结构。除了气氛对氧化层结构 有影响外,温度对氧化层结构也有明显的影响。 高真空中,在298~473 K范围内,温度对金属 铀表面氧化层结构影响不明显,表面氧化层主 要为 UO2; 但在高温(573~673 K)时, 温度对氧 化层结构有显著影响,高温会促使氧化物中的 氧向体内扩散,导致氧化层外表面缺氧。此时, 氧化层外表面主要由铀碳化合物、少量的金属 态 U 和 UO<sub>2</sub>组成。随着温度升高,相同氧气暴 露剂量下铀氧化层的厚度逐渐增加。673 K 时铀 氧化层的深度剖析表明,表面氧化层结构为铀 碳化合物+金属态铀+少量 UO2 混合层/UO2+金 属态铀混合层/金属态铀层。

对于铀铌合金而言,研究认为,在 298 K 时 O<sub>2</sub>在铀铌合金清洁表面吸附解离后迅速与表 面的铀、铌原子结合生成 UO<sub>2</sub>, UO<sub>2-x</sub>和 NbO, 进一步氧化将导致 NbO<sub>2</sub>和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的产生,铀铌 合金中表面铀元素的氧化与纯铀类似,此外,研究观察到在初期氧化过程中,Nb元素会向表面偏析<sup>[48]</sup>。进一步研究表明<sup>[50]</sup>,具有UO<sub>2</sub>+Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>结构的氧化层在高真空(3.9×10<sup>-6</sup> Pa)中,当温度升高到 603 K时,铀铌合金氧化膜表面上UO<sub>2</sub>和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的状态将发生改变,UO<sub>2</sub>转变为铀碳化合物形式,Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>转变为金属态的 Nb。在氧化膜(673 K)内部,U元素主要以 UO<sub>2</sub>形式存在,U元素富集;Nb 仍以金属态形式存在。在 U-2.5Nb 合金中也观察到类似现象<sup>[51]</sup>。

## 4.3 金属铀的表面钝化行为研究

金属铀非常活泼,探索能使铀材料表面钝 化或缓解腐蚀的有效气体环境是十分有益的。 研究表明<sup>[55-57]</sup>,CO,CO<sub>2</sub>对铀材料的表面防氧 化是有利的,这主要是由于 CO 有一定的还原 作用,此外,CO 在铀表面分解后 C 向基体内扩 散的速率比氧快<sup>[58]</sup>,可形成铀碳氧化合物,有 利于延缓氧的扩散。随后,进一步的实验研究 表明,CO 和超临界 CO<sub>2</sub>都能提高金属铀和铀铌 的抗腐蚀性<sup>[59-60]</sup>,但研究同时也表明形成的钝 化层很薄,其抗腐蚀能力有限。尽管如此,这 对提高铀的暂贮仍然非常有益。

由于铀的氢化造成的危害要远大于铀的氧 化,铀及铀合金的氢化反应也受到重视<sup>[61-62]</sup>。 研究表明,铀与氢在 100 ℃和 200 ℃反应时, 有 UH<sub>3</sub> 形成,升高温度有利于铀的氢化反应。 深度分析表明,清洁的金属铀与 H<sub>2</sub> 作用后,表 面层结构由表及里依次为 UO<sub>2</sub>,UH<sub>3</sub> 和 U。近 期的研究还表明,铀铌合金的氢化速率要大于 非合金铀,并且铀铌合金的氢化速率受温度的 影响较大,而氢分压影响则不明显。

随着新技术的运用,目前椭圆偏振光谱技术(SE)和拉曼光谱也被运用于铀及铀合金的氧化行为研究。SE研究获得了铀表面氧化膜的光学常数及氧化层厚度随时间的变化规律<sup>[63]</sup>。 拉曼光谱研究获得了铀及铀铌在大气长期腐蚀后的氧化物组成以及表面氧化随温度的变化情况<sup>[64]</sup>。X射线技术在研究铀与水汽的反应中也得到应用<sup>[65]</sup>,研究表明,在相同温度下,潮湿氦气中金属铀的腐蚀速率比在潮湿氧气中显著加快。金属铀在较高湿度环境中的腐蚀速率相差不大,但在低湿度环境中(RH<2%),金属铀的腐蚀速率比较缓慢。

# 5 铀和钚的电子结构计算和分子动力学 模拟研究进展

#### 5.1 铀和钚体相和表面性质的电子结构计算

在铀和钚的电子结构计算上,针对性强的 计算方法和计算软件的开发一直是各国研究人 员的共同目标。黄理等<sup>[66]</sup>开发了目前国际上先 进的动态平均场理论(DMFT)强关联电子体系 计算软件,对金属铈、高温超导体和莫特绝缘 体 La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>等强关联电子体系进行了准确 的计算,最近用该软件计算获得了钚的光电子 谱,与实验测定结果吻合得较好(图 4)。



## 5.2 钚中氦行为的分子动力学模拟

钚因放射性衰变导致材料发生自辐照损伤 老化,对这种老化效应的合理评价是判断钚材 料在长期使用过程中是否有效的一个重要依 据。钚自辐照损伤中的氦效应一直被认为是该 问题的焦点和难点。电子结构水平的计算难于 处理这类复杂的体系,原子尺度模拟水平更有 利于从微观上探索氦效应的内在机制。敖冰云 等[67-68]建立金属钚的嵌入原子势和相应的计算 方法,开展了氦原子的基本行为、氦与各类缺 陷的相互作用、氦泡的初始形核和长大过程、 氦泡的宏观行为和性质的统计、氦泡对基体材 料性能的影响以及氦释放临界浓度的理论估算 等,并且对钚中的氦效应以及氦效应对自辐照 损伤的影响程度进行合理的评价,为钚的长期 使用提供了若干重要的指导原则。图 5 为氦泡 长大的冲出位错环机制计算模拟结果。



Fig. 5 Mechanism of dislocation-loop punching for helium bubble growth in plutonium

## 5.3 钚氧化物表面吸附水的蒙特卡罗模拟

钚的氧化物具有很强的催化能力,能够加速氢和氧生成水的反应,可导致潮湿气氛中钚水反应速率为干燥环境中的几十甚至几百倍。因此,水在二氧化钚表面的吸附行为成为理解 钚-氧-水系统复杂化学反应行为的关键。陈丕恒等<sup>[69]</sup>采用自主开发的 KMC(kinetic Monte Carlo),建立了水在 PuO<sub>2</sub>表面吸附的三维结构 模型(图6)。获得了水在 PuO<sub>2</sub>表面不同原子层的脱附活化能,计算得到几种常见的吸附曲线: 吸附动力学曲线、热脱附谱、吸附等温线和吸 附等压线,计算结果和文献实验数据吻合较好,误差小于 20%。研究结果对于进一步研究水或 其它气体分子在钚表面的吸附和反应行为奠定 了基础,并且也为钚与环境气体相互作用的实验研究提供了可靠的理论依据。



图 6 水在 PuO<sub>2</sub>表面的吸附形态 Fig. 6 Configuration of water adsorption on the surface of PuO<sub>2</sub>

## 6 结束语

虽然中物院在上述领域研究工作取得了较 好的成绩,但目前有待开展的研究工作还很多, 部分工作甚至很有挑战性。如特定容器中大量 放射性物质的安全回收与去污、超痕量放化分 析、核材料表面化学的深入研究等。我们期待 着经过努力能取得更好的研究进展。

**致谢**: 衷心感谢傅依备院士和孙颖研究员 对本文提出的宝贵建议, 感谢杨通在、王和义、 龙兴贵、黄玮、许云书、邹乐西、廖俊生、 陈长安、杨江荣、敖冰云等同志提供的资料和 支持。

#### 参考文献:

- 王丽雄,杨通在,汤 磊,等.<sup>97</sup>Tc 制备方法[M].核化 学与放射化学,2007, 29 (1): 60-64.
- [2] 姜 涛,杨通在,仇九子,等.加速器质谱测量用 HfF<sub>4</sub>
   样品的制备[M].核技术,2007, 29(8): 26-30.
- [3] 姜 涛,何玉晖,杨通在,等.岩石样品中铪的无载体 分离[M].核化学与放射化学,2007,29 (2): 46-50.
- [4] 肖成建,陈银亮,傅中华.痕量镅在玻璃上的吸附[M].核化学与放射化学,2005,27 (3): 181-184.
- [5] 龙开明,汤 磊,贾宝亭,等.亚皮克量级钚的质谱分析技术[M].质谱学报,2005,26 (Suppl): 67-68.
- [6] 龙开明,傅中华.痕量铀、钚样品中同位素比值测定[M].质谱学报,2000, 21 (3): 163-164.
- [7] 刘雪梅,龙开明,贾宝亭,等.热表面电离质谱法对锂
  同位素的测定[M].核化学与放射化学,2006,28
  (3):188-191.
- [8] 杨天丽,刘雪梅,刘 钊,等.擦拭样品中铀微粒甄别 技术的研究[M].核技术,2007, 30 (3): 208-212.
- [9] 向永春,龚 建,李 伟.气体正比计数管测量 <sup>37</sup>Ar 的效率研究[M].核技术,2007, 30(10): 828-832.
- [10] 向永春,龚 建,李 伟.<sup>37</sup>Ar 测量系统的研制与能 谱测量方法研究[M].物理学报,2008,57(2): 784-789.
- [11] 杨通在,彭先觉,刘亦农,等.回填材料膨润土对放射 性气体滞留能力模拟研究[J].化学物理学报,2003, 16(5): 379-384.
- [12] 羊衍秋,邢丕峰,王昌斌.CD4 合成工艺研究[M].核化 学与放射化学,2003,25(2): 92-95.
- [13] 羊衍秋,杨通在,何玉晖,等.全氟环烷烃示踪剂分析

技术[M].核技术,2005,28(3): 243-248.

- [14] 陈绍华,罗顺忠,羊衍秋,等.全氘甲烷大气示踪测量 技术[M].原子能科学技术,2005, 39(5): 409-414.
- [15] 杨通在,陈银亮,伍怀龙.气溶胶在毛细管中输运 Monte Carlo 模拟[M].化工学报,2005, 56(7): 1 209-1 212.
- [16] 姜 涛,杨通在,王丽雄.<sup>6</sup>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 稳定同位素示踪剂 制备研究[M].核技术,2005, 28(7): 546-549.
- [17] 许云书,傅依备,宋永才,等.气氛对 γ 射线辐照聚碳
   硅烷陶瓷先驱丝的化学结构和热解特性的影响[M].
   辐射研究与辐射工艺学报,1999, 17(3): 145-150.
- [18] 熊亮萍,许云书,夏修龙,等.反应堆辐照聚碳硅烷陶 瓷先驱丝的结构与热解[M].核技术,2006, 29(12): 932-935.
- [19] 黎 阳,许云书,徐光亮,等.空气中 γ 射线辐照聚碳 硅烷陶瓷先驱丝热解合成 SiC 纤维[M].核化学与 放射化学,2007, 29(3): 166-170.
- [20] Xiong Liangping, Xu Yunshu, Li Yang, et al. Synthesis of SiC Ceramic Fibers From Nuclear Reactor Irradiated Polycarbosilane Ceramic Precursor Fibers[J]. J Mater Sci, 2008, 43: 4 849-4 855.
- [21] 高小铃,黄 玮,陈晓军,等.纳米二氧化硅与辐射硫 化三元乙丙橡胶相互作用的研究[M].高分子通 报,2006, 11: 39-43.
- [22] 熊 洁,许云书,黄 玮.辐照接枝合成聚苯乙烯-二
   乙烯基苯胺肟螯合树脂[M].原子能科学技术,2007,
   41 (3): 292-296.
- [23] Huang Wei, Fu Yi-bei, Wang Chao-yang, et al. A Study on Radiation-Insistance Property of Siloxane Foam Containning Phenyl[J]. Radiat Phys Chem, 2002, 64(3): 229-233.
- [24] Huang Wei, Fu Yi-bei, Wang Chao-yang, et al. The Radiation Effect of Methyl Vinyl Polysilicone Foam[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 89(13): 3 437-3 441.
- [25] Huang Wei, Xiong Jie, Chen Xiaojun, et al. Study on the Radiation Degradation of Polyether-Polyurethane Induced by Electron Beam[J]. J Radioanal Nucl Chem, 2007, 274(3): 525-530.
- [26] 黄 玮,傅依备,卞直上,等.电子束作用下聚氨酯泡 沫塑料的辐射降解机理[J].核化学与放射化 学,2002, 24(4): 193-198.

- [27] 黄 玮,熊 洁,高小铃,等.聚乙烯线缆材料的辐射 稳定性研究[J].核化学与放射化学,2007, 29(4): 181-184.
- [28] 李 嵘,蒋国强,薛 炎,等.LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> 合金贮氘氚 后的老化效应[J].核化学与放射化学,2002,24 (1): 31-34.
- [29] 李 嵘,蒋国强,薛 炎,等.LaNi<sub>5</sub>合金长期贮氚的老 化效应[J].核技术,2002, 25 (2): 103-106.
- [30] 李 嵘,孙 颖,薛 炎,等.老化氚化铀的解吸等温 线测定[J].核化学与放射化学,2004,26(2):51-54.
- [31] 陈长安,武 胜.氢在不锈钢中的扩散行为研究[J]. 核化学与放射化学,2000,22(3): 144-150.
- [32] Chen C A, Sun Y, Huang Z Y, et al. The Diffusion of Tritium and Helium-3 in 21-6-9 Stainless Steel During the Storage of Tritium at High Pressure and Room Temperature[J]. Physica Script, 2002, T103: 97-100.
- [33] 银 陈,陈长安,张鹏程.PECVD 制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合阻 氢涂层的研究[J].表面技术,2008, 37 (3): 41-43.
- [34] 龙兴贵,翟国良,蒋昌勇,等.用四极质谱法测定从金属氚化物中释放的 <sup>3</sup>He[J].原子能科学技术,1996, 30 (1): 55-61.
- [35] 王海峰,彭述明,周晓松,等.氚化钛膜中氦的热解析
   行为初步研究[J].原子能科学技术,2008,42(1):
   49-52.
- [36] 龙兴贵,赵鹏骥,郝万立,等.金属镱低压吸氘研究[J]. 原子能科学技术,2002, 36 (4/5): 420-424.
- [37] 彭述明,赵鹏骥,徐志磊,等.ZrV2 合金的吸、放氘性 能研究[J].原子能科学技术,2002, 36(4/5):431-435.
- [38] 张 玲,彭述明,晏洪波,等.Mg<sub>2</sub>Ni 纳米储氢材料的 机械合金化制备工艺研究[J].材料科学与工程学 报,2004, 22 (4): 534-538.
- [39] 王伟伟,龙兴贵,郝万立,等.Ti-Mo 合金吸氢动力学的同位素效应[J].原子能科学技术,2008,42 (10): 902-905.
- [40] 夏立东,李海容,马永波,等.钒的活化及钒氢化物性 能研究[J].原子能科学技术,2008, 42(10): 865-867.
- [41] 孙 颖,王和义,桑 革,等.反应堆含氚重水提氚关 键技术研究进展[J].中国工程科学,2007,9(5):1-6.
- [42] Chen Xiao-jun, Wang He-yi, Luo Yang-ming, et al. Fabrication of High Density Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> Pebbles by a Novel Wet Process[C]//A Mini-Workshop on ITER Related Tritium Technology. August 9-11, Mianyang Sichuan, 2006: 58-61.

- [43] Chen Xiaojun, Gao Xiaoling, Zhu Deqiong, et al. Fabrication Development and Preliminary Characterization of Lithium Ceramic Pebbles by Wet Process[C]//2nd Japan-China Workshop on Blanket and Tritium Technology, 2008: 107-111.
- [44] 陈晓军,王和义,罗阳明,等.CH HCSB TBM 中固体 氚陶瓷增殖剂微球研究进展[J].核聚变与等离子体 物理,2006, 26 (3): 210-216.
- [45] 朱德琼,陈晓军,彭述明.固体氚增殖剂的制备及性 能综述[J].材料导报,2008, 22(9): 72-76.
- [46] 伏晓国,刘柯钊,汪小琳,等.O<sub>2</sub>在 U 和 U-Nb 合金表 面吸附的 XPS 研究[J].金属学报,2001, 37 (6): 575-578.
- [47] 陆 雷,白 彬,邹觉生,等.铀表面初始氧化行为的
   电子能量损失谱研究[J].稀有金属,2003, 27(3):
   339-342.
- [48] 伏晓国,刘柯钊,汪小琳,等.铀铌合金在 O<sub>2</sub> 气氛中氧
   化初期的 XPS 研究[J].核技术,2001, 24(10):
   848-852.
- [49] 汪小琳,傅依备,谢仁寿,等.CO 对金属铀表面氧化 层影响研究[J].核化学与放射化学,1997, 19(1): 18-22.
- [50] 陆 雷,白 彬,邹觉生,等.铀铌合金真空热氧化膜的俄歇电子能谱研究[J].核化学与放射化学,2004,26(4):220-224.
- [51] Yang Jiangrong, Wang Xiaolin, Luo Lizhu, et al. Investigation of Oxidation of a U-2.5wt% Nb Alloy in Air at Low Temperature: Kinetic Studies and Oxide Characterization[J]. Surf Interface Anal, 2008, 40: 299-302.
- [52] 周 萍,汪小琳,杨江荣,等.铀真空热氧化膜的XPS 研究[J].稀有金属材料与工程,2008, 37 (1): 94-97.
- [53] 张延志,汪小琳,赖新春,等.不同温度下U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>结构的 XRD研究[J].核化学与放射化学,2003, 25(2): 69-73.
- [54] 伏晓国,钟永强,汪小琳,等.UC表层的X射线光电子 能谱研究[J].稀有金属材料与工程,2005,34(3): 359-362.
- [55] 傅依备,汪小琳,朱正和.铀钚金属表面抗腐蚀性研 究进展[J].中国工程科学,2000,2(12): 59-65.
- [56] 汪小琳,傅依备,谢仁寿.铀在CO气氛中表面抗氧化 性研究[J].原子能科学技术,1999, 33 (1): 1-7.
- [57] 王 茜,蒙大桥,张广丰,等.超临界CO<sub>2</sub>钝化金属铀 的理论研究[J].化学物理学报,2005, 18 (2): 157-160.

- [58] 伏晓国,汪小琳,刘柯钊,等.金属铀与CO原位反应的 X射线光电子能谱研究[J].稀有金属,2002,26(4): 249-252.
- [59] 杨江荣,邹觉生.金属铀表面经CO处理后的抗蚀性 研究[J].材料保护,2001, 34 (10): 13-14.
- [60] 张广丰,杨维才,汪小琳,等.超临界CO<sub>2</sub>处理后的金属铀表面氧化腐蚀和电化学腐蚀实验研究[J].原子能科学技术,2003, 37 (3): 233-236.
- [61] 伏晓国,汪小琳,余 勇,等.金属轴与H<sub>2</sub>表面化学行为的XPS研究[J].原子能科学技术,2001, 35(3):
   207-210.
- [62] Wang Xiaolin, Fu Xiaoguo, Zhao Zhengping. Surface Chemical Behavior of Uranium Metal in Hydrogen Atmosphere Studied by XPS[J]. Surf Rev Lett, 2003, 10: 325-330.
- [63] Lin Siqin, Lai Xinchun, Lv Xuechao, et al. Study of the Initial Oxidation Characteristics of Uranium With Pure Oxygen Below 100 °C by Spectroscopic Ellipsometry[J]. Surf Interface Anal, 2008, 40: 645-648.

- [64] 褚明福,蒙大桥,邹乐西.金属铀氧化的显微拉曼光 谱和原子力显微镜原位研究[J].稀有金属材料与工 程,2008, 37: 171-175.
- [65] 张延志,管卫军,王勤国,等.X射线衍射法研究铀在 水汽中的腐蚀[J].核化学与放射化学,2008,30(1): 43-46.
- [66] Huang Li, Chen Chang'an. Lattice Dynamics of Ce: A First-Principles Approach[J]. J Phys: Condens Matter, 2007, 19: 476206.1-476206.12.
- [67] Ao Bingyun, Wang Xiaolin, Hu Wangyu, et al. Atomistic Study of Small Helium Bubbles in Plutonium[J]. J Alloys Compd, 2007, 444-445: 300-304.
- [68] Ao Bingyun, Wang Xiaolin, Hu Wangyu, et al. Molecular Dynamics Simulation of Helium-Vacancy Cluster in Plutonium[J]. J Nucl Mater, 2009, 385: 75-78.
- [69] 陈丕恒,董 平,白 彬,等.KMC方法定量研究水在 二氧化钚表面的吸附行为[J].核化学与放射化 学,2008, 30: 210-214.