

文章编号:0253-9950(2009)03-0140-04

化学蚀刻法测定氚在不锈钢材料中的分布

熊义富, 罗德礼, 陈长安, 陈世勋, 敬文勇

表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907

摘要:采用化学蚀刻法测定了氚在不锈钢材料中的纵向分布。结果表明,此法能较好地定量评估氚在不锈钢材料中的分布情况;在长期充氚不锈钢样品中,分布在晶格中的氚量以室温时的溶解度为限,其余的则以“气态氚”的形式被附近的陷阱捕获,“气态氚”含量比晶格中的固溶氚大许多倍。

关键词:化学蚀刻;氚;不锈钢;分布

中图分类号:TG139.7 **文献标志码:**A

Tritium Distributing in Stainless Steel Determined by Chemical Etching

XIONG Yi-fu, LUO De-li, CHEN Chang-an, CHEN Shi-xun, JING Wen-yong

National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, P. O. Box 718(35), Mianyang 621907, China

Abstract: The depth distribution of tritium in stainless steel was measured by chemical etching. The results show that the method can more quantitatively evaluate the tritium distributing in stainless steel. The maximum amount of tritium which distributed in crystal lattice of stainless steel is limited by its solubility at room temperature. The other form of tritium in stainless steel is gaseous tritium that are trapped by defects, impurities, fractures, etc. within it. The gaseous tritium is several times more than the solid-dissolved tritium.

Key words: chemical etch; tritium; stainless steel; distributing

氚是热核反应必不可少的核燃料,是先进核武器的关键材料,也是今后可控核聚变反应堆的第一代核材料。在氚的贮存与运输过程中存在许多高温组件,如贮氚铀床、各种反应器等。这些组件很多都是采用不锈钢材料制作。在常温下,不锈钢对氚具有较低的溶解度和渗透率,氚的渗透量可以忽略不计。但在高温下(某些高温组件工作温度可达 800 K 以上),氚在不锈钢中的溶解度和渗透率急速增大,氚的渗透量增大,这将导致氚的流失,同时将对氚处理操作人员和环境安全构成危害,必须考虑安全对策。因此,测定氚在不锈钢结构材料中的分布对氚安全贮存评估至关重要。

国外对氚在不锈钢材料中的输运行为的研究一直比较活跃。在理论计算方面,Ells 等^[1]于 20 世纪 80 年代初,运用扩散、渗透的数学模型计算了室温下氚在奥氏体不锈钢容器中贮存时引起的器壁中氚、氦浓度分布;1987 年,Kain^[2]用扩散方程的有限差分数值算法计算了不锈钢等结构材料多次充气时氢同位素及氦的浓度分布;此外,各国还开发了其它一些计算氢同位素在材料中输运的程序,如 DIFFUSE, TMAP, PERI, PIDAT, TRIT, TCCC 等^[3],而且版本不断更新。在实测结构材料中氚、氦浓度分布方面,Hirabayashi 等^[4]自 20 世纪 80 年代后期开始,用溶液蚀刻含氚样品、液闪及正比计数器测量释放出来的 2 种

收稿日期:2008-07-03;修订日期:2009-01-05

基金项目:国防科学基础研究资助项目(A1520070076)

作者简介:熊义富(1970—),男,四川达县人,硕士,高级工程师,主要从事氚的相关技术研究

形态氚的方法,研究了氚在不锈钢、玻璃等表面附近的输运行为。相对计算而言,实测氚分布方面公开发表的资料很少。

国内对氚在材料中输运行为的研究报道极少。山常起等^[5]曾用对薄样品一面充氚、另一面实时测量透过氚的方法研究了低压氚在 316L 不锈钢中的渗透行为。陈长安等^[6]曾计算了氢同位素在一维、二维不锈钢样品中的多次扩散行为,并用类似 Hirabayashi 的方法实测了高温充氚、室温空气中时效后的氚浓度分布^[7],结果较理想。本工作拟采用化学蚀刻法测定长期充氚后,氚在不锈钢结构材料中的纵向分布。

1 实验过程

1.1 实验方法

测量金属固体样品中氚的方法是将样品放置在一密闭反应器内,然后滴加蚀刻液使样品逐渐溶解。在样品溶解过程中,金属样品中的氚以 2 种形式存在,一种称为“固溶氚”,是指固溶在间隙位置的原子氚,这类氚在蚀刻液的氧化介质中不会复合成分子,它们只能直接溶解在蚀刻溶液中;另一种称为“气态氚”^[6],是指被金属吸附的非固溶形式的氚,这类氚以多于 1 个原子的气团或分子形式存在。样品蚀刻后,由于气态氚以气体形式存在,不能被溶液氧化,短时间内也来不及同溶液中的氢交换,这部分氚的测定,采用高纯氢气流作载气和搅拌气,将气体导入一装有氧化剂的反应柱,将蚀刻时的气态氚分子经高温氧化剂转化为氚化水,用串接的鼓泡器收集,完成气态氚的测定,系统流程示于图 1。

1.2 实验样品

蚀刻样品为块状,其尺寸为:长 15 mm,宽 11 mm,厚度 3 mm,初始质量 3.226 g。蚀刻样品在室温及氚压为 6.0 MPa 下静态贮存 6 a 后实验。为了考察氚在样品由内及外的轴向分布状态,避免样品其它表面发生蚀刻反应,实验中采用石蜡对样品进行封装,只露出 15 mm×11 mm 暴露面积与蚀刻液反应。

1.3 蚀刻反应

蚀刻剂采用 $\varphi=3.2\%$ 盐酸与 $\varphi=2.4\%$ 硝酸组成的混合溶液^[2], Cl^- 能有效防止硝酸的钝化现象,而 NO_3^- 又能避免 Cl^- 的点蚀发生,保证样品的均匀蚀刻。蚀刻温度为 40 ℃,蚀刻酸液加入量 50 mL,单次蚀刻时间为 2 h。

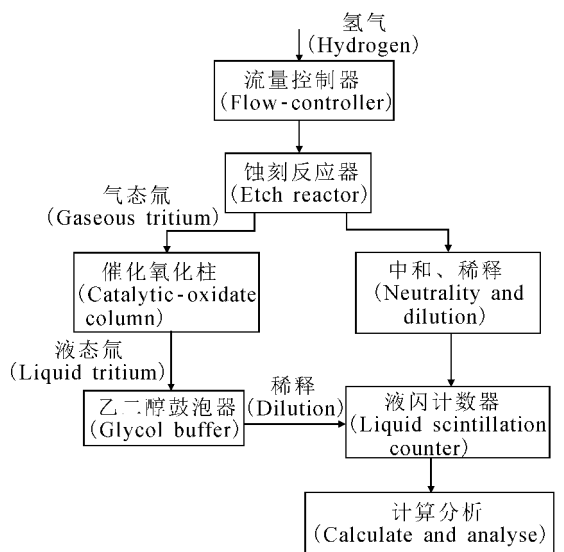


图 1 实验系统流程图

Fig. 1 Experiment flow chart

1.4 催化氧化

选用 500~600 ℃ 的 $\text{CuO}+\text{MnO}_2$ 作气态氚的氧化剂,流速控制为 60 mL/min,氧化效率可达 98.5%^[6]。

1.5 鼓泡器

鼓泡器采用封焊密封结构,材质为 1Cr18Ni9Ti,单个鼓泡器内容积尺寸为 $\phi 30\text{ mm}\times 150\text{ mm}$,系统由 2 个鼓泡器串接使用, H_2 流速为 60 mL/min,使用乙二醇作为吸收液,单级装液量为 50 mL,对 HTO 收集效率大于 95%。

1.6 样品分析

样品采用 2750TR/LL 型低本底液体闪烁分析仪分析(美国 Packard 公司)。标准氚水的活度为 $1.14\times 10^9\text{ Bq/L}$,仪器计数效率为 26%~30%。

2 结果与讨论

2.1 2 种形态氚浓度的计算

样品被蚀刻下来的质量通过减重法确定,根据密度或原始总质量及尺寸可求出蚀刻下来的金属体积及该体积对应的深度,取每次深度的 1/2,加上磨样后、投入该次蚀刻前的总深度,即代表该浓度所对应的深度;气态氚通过取气时间占每次总蚀刻时间的份额换算成每次总的气态氚量;测量计数根据效率换算为每秒总的放射性居里数,再根据标准状态下 1 cc $\text{T}_2=2.58\text{ Ci}$ 换算成氚气的 cc 数。2 种氚浓度的具体计算公式如下:

$$\text{固溶氦浓度(cc/cc)} = \frac{\frac{n}{60\eta} \times 500}{3.7 \times 10^{10} \times 2.58 \Delta V} \quad (1)$$

式中: n , 1 mL 测定溶液的 1 min 计数, 除以 60 则换算为每秒的计数; η , 效率; ΔV , 样品蚀刻体积; 500 为总氦换算因子。

气态氦浓度(cc/cc) =

$$\left(\frac{n_1}{60\eta_1} + \frac{n_2}{60\eta_2} \right) \times 10 \times \frac{t}{3} \div \frac{3.7 \times 10^{10} \times 2.58 \Delta V} \times 2. \quad (2)$$

式中: n_1, n_2 为首尾 2 次气样的 1 min 计数; η_1, η_2 为效率; t , 蚀刻时间, h; 3 为首尾 2 次取气时间总计为 3 h; 2 为催化样只占气态氦总量的一半。

如要将试样中的氦浓度换算为质量分数或原子百分数, 则按文献[4]提供的钢铁中各种氢浓度单位换算公式:

$$\begin{aligned} 1 \text{ cc/cc(NTP, H)} &\approx 11.3 \times 10^{-6} (\text{质量分数}) \\ &\approx 630 \times 10^{-6} (\text{原子百分数}) \\ \Rightarrow 1 \text{ cc/cc(NTP, T)} &\approx 34 \times 10^{-6} (\text{质量分数}) \\ &\approx 630 \times 10^{-6} (\text{原子百分数}). \end{aligned} \quad (3)$$

2.2 氦浓度分布

为了考察金属样品在不同深度下氦浓度的分布情况, 对充氦样品分 3 阶段总共做了 13 次蚀刻实验, 经测定, 不锈钢样品实验前后的质量变化为 881 mg, 总深度约 696 μm 。实验样品氦测量结果列于表 1。第 1 阶段(0~40 μm)的 7 次实验以相同的蚀刻时间连续进行, 样品的刻蚀表面基本保持光洁, 从称重测量结果看, 样品单次蚀刻质量变化基本一致, 平均蚀刻速率 2.86 $\mu\text{m/h}$, 达到了均匀蚀刻的要求; 第 2 阶段, 样品经较长时间(19.5 h)的浸泡蚀刻后, 累计蚀刻深度(d)扩展至约 110 μm , 此时样品蚀刻表面出现了发黑和轻微的腐蚀凹坑; 第 3 阶段, 样品经 25.5 h 的浸泡蚀刻后, 累计蚀刻深度扩展至约 696 μm , 此时样品表面出现了较明显的不均匀蚀刻现象, 在接近蚀刻面的表层部分出现了微孔状的疏松, 这一现象形成的原因可能是样品经长时间的浸泡后, 蚀刻表面产生部分的氧化, 使表面的溶解速度减缓, 由于石蜡对样品的密封效果有限, 致使蚀刻液与侧面组织反应, 由于样品侧面是手工锯成的剖切面, 表面较粗糙且存在较多的组织缺陷, 刻蚀液在此具有更快的溶解速度, 这也是在相同的实验条件下, 第 3 阶段样品蚀刻量相对较大的原因, 实验后阶段样品蚀刻量的不均匀, 无疑会对氦浓度测量结果造成一定影响。

图 2 表征的是固体含氦金属样品中固溶氦与

非固溶氦的分布情况。从图 2 可看出, “固溶氦”的含量始终比“非固溶氦”含量低, 2 种类型的氦均在 100 μm 深度附近出现了峰值点, 其中气态氦含量最高约为 17×10^{-6} , 而固溶氦仅为 0.06×10^{-6} , 且高浓度点(即峰值点)基本上为晶格点阵内非溶解态的氦, 这应为较大尺寸夹杂物等“氢陷阱”局部捕获的较高浓度氦。以此判断, 样品在常温高压氦作用后, 氦主要是以分子形式存在(非固溶氦), 样品外表面与材料内部之间有较大的浓度差, 氦在此压力下溶解进入器壁内层, 由于受到室温溶解度的限制, 所以固溶氦的量很少。在长时间高压氦作用下, 可能会有超过溶解度的部分氦聚集在各种陷阱(晶界、位错、夹杂、孔洞、微小裂纹等缺陷)位置并以分子形式存在, 或在位错簇以多个氦原子形式形成所谓的“含氦原子气团”^[6]。高压状态下固溶的氦也会有一定的脱溶, 而以分子形式存在的氦在室温下扩散缓慢。另外, 刻蚀样品的取样位置位于爆破破片的断裂处, 理论上正是材料中各种缺陷集中的部位, 最终可能导致样品测试中气态氦含量大于固溶氦含量。

2.3 2 种形态氦浓度结果比较

从图 2 所得的实验结果显示, “气态氦”的含量与“固溶氦”相当或前者比后者大数倍。本实验结果与 Hirabayashi 等^[4]结论不同, Hirabayashi 的实验结果表明, 气态氦的含量比蚀刻液中的氦低 2 个数级。这种差异主要在于样品的历程不同。Hirabayashi 的样品是约 10 kPa 氦压、室温、数天充气, 且未经时效。氦以室温、约 10 kPa 下的溶解度为限进入样品, 这种溶解度是真正的固溶氦的溶解度, 测量又处于同一温度, 未经时效, 所以固溶氦是试样氦的主要形式。而本实验的试样均经过室温充气、室温时效。充气时, 氦以高温、当时压力下的溶解度为限, 大量进入试样, 并以固溶形式存在于晶格间隙位置。在室温时效期间, 固溶氦过饱和, 只能溶解室温时溶解度的氦, 超过溶解度的部分将聚集在各种陷阱(晶界、位错、夹杂、孔洞、微小裂纹等缺陷)位置以分子(氢同位素分子或与碳形成甲烷)形式存在, 或在位错簇以多个氦原子形式形成所谓的“含氦原子气团”^[4], 它们都是产生可在电镜下观测到的气泡的主要来源, 也是引起材料氢脆的主要原因之一。蚀刻时的条件不能拆开 H—H 或 C—H 键使它们进入溶液, 而只能以分子形式存在, 被气体取样器收集。又由于室温条件的扩散缓慢(可以预见, 这些“气态氦”比“固溶氦”的扩散还要慢得多), 它们不会作长距离的迁移。

表 1 样品中氚浓度分布测量结果

Table 1 Measured results of the tritium distributing in sample

蚀刻(Etch)		C(T) _a /(Bq·L ⁻¹)			w(T) _{s.s.}		
t/h	样品体积 d/μm (Volume of sample)/cm ³	蚀刻液 (Etch solution)	乙二醇 (Glycol)	固溶氚 (Solid-dissolved tritium)	气态氚 (Gaseous tritium)	总氚 (Total tritium)	
2	5.533	0.000 863 132	3.90×10 ⁵	2.75×10 ⁶	1.565×10 ⁻⁸	1.104×10 ⁻⁷	1.260×10 ⁻⁷
1.5	11.066	0.000 863 132	1.90×10 ⁵	3.35×10 ⁶	7.627×10 ⁻⁹	1.345×10 ⁻⁷	1.421×10 ⁻⁷
2	17.389	0.000 986 436	1.70×10 ⁵	1.35×10 ⁷	5.971×10 ⁻⁹	4.742×10 ⁻⁷	4.784×10 ⁻⁷
2	22.132	0.000 739 827	2.10×10 ⁵	6.80×10 ⁶	9.834×10 ⁻⁹	3.184×10 ⁻⁷	3.283×10 ⁻⁷
2	28.455	0.000 986 436	2.45×10 ⁵	6.20×10 ⁶	8.605×10 ⁻⁹	2.178×10 ⁻⁷	2.264×10 ⁻⁷
2	33.988	0.000 863 132	2.95×10 ⁵	2.45×10 ⁷	1.184×10 ⁻⁸	9.834×10 ⁻⁷	9.953×10 ⁻⁷
2	38.730	0.000 739 827	2.15×10 ⁵	5.05×10 ⁷	1.007×10 ⁻⁸	2.365×10 ⁻⁶	2.375×10 ⁻⁶
2	98.802	0.000 369 914	6.50×10 ⁵	1.55×10 ⁸	6.088×10 ⁻⁸	1.452×10 ⁻⁵	1.458×10 ⁻⁵
2	101.173	0.000 369 914	3.55×10 ⁵	1.85×10 ⁸	3.325×10 ⁻⁸	1.733×10 ⁻⁵	1.736×10 ⁻⁵
2	110.658	0.001 479 655	3.55×10 ⁵	3.90×10 ⁷	8.312×10 ⁻⁹	9.132×10 ⁻⁷	9.215×10 ⁻⁷
2	614.942	0.002 096 178	1.40×10 ⁵	2.85×10 ⁷	2.314×10 ⁻⁹	4.711×10 ⁻⁷	4.734×10 ⁻⁷
2	689.241	0.001 109 741	1.35×10 ⁷	8.00×10 ⁷	4.215×10 ⁻⁷	2.498×10 ⁻⁶	2.919×10 ⁻⁶
2	696.355	0.001 109 741	6.60×10 ⁶	3.40×10 ⁷	2.061×10 ⁻⁷	1.061×10 ⁻⁶	1.268×10 ⁻⁶

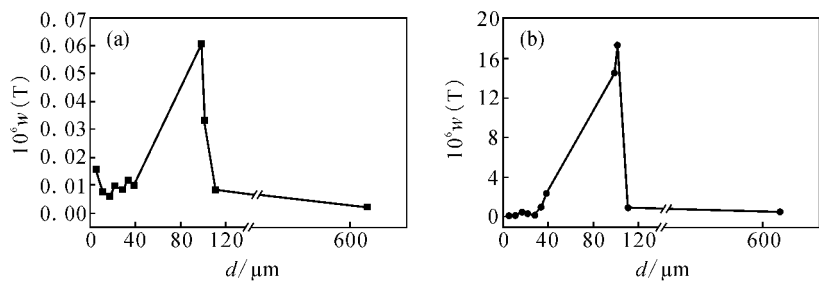


图 2 样品中固溶氚(a)与气态氚(b)的浓度分布情况

Fig. 2 Concentration distributing of solid-dissolved tritium(a) and gaseous tritium(b) in sample

3 结 论

(1) 本实验方法可以用来测量不锈钢试样中的氚浓度分布,对于其它材料,只要找到合适的蚀刻溶液及温度、时间等条件,本方法也是可行的。

(2) 真正固溶在晶格中的氚量以室温时的溶解度为限,其余的则以“气态氚”的形式被附近的氢陷阱捕获,“气态氚”含量可比晶格中的氚大许多倍。

致谢:本实验得到了高克勤、苏温良、卢勇杰的大力支持与帮助,在此一并感谢!

参考文献:

[1] Ells C E, Kushineriuck S A. Containment of Tritium in Austenitic Stainless Steel Vessels, Report AECL-7159[R]. Canada: Atomic Energy of Canada

Ltd., 1981.

[2] Kain K E. Finite-Difference Program for Hydrogen Diffusion, Report DP-1738[R]. USA, South Carolina: Savannah River Laboratory, 1987.

[3] 陈长安,武 胜. 氚在不锈钢中的行为研究[J]. 表面与界面分析,1999, 28 (1): 77-80.

[4] Hirabayashi T, Saeki M. Chemical and Topographical Property of Tritium-Resistant Stainless Steel Surface Formed by Chromium Diffusion Coating[J]. J Nucl Mater, 1991, 182: 135-144.

[5] 山常起,吕延晓. 氚及防氚渗透材料[M]. 北京:原子能出版社,2006: 98-105.

[6] 陈长安,武 胜,倪然夫. 氢同位素在不锈钢结构材料中的多维扩散计算[J]. 原子能科学技术,2001, 35: 20-27.

[7] 陈长安,武 胜,倪然夫. 氚在不锈钢结构材料中的扩散 [J]. 核化学与放射化学, 2000, 22 (3): 144-150.