

氟在注入铝、氧和钼、铬离子的铀中的扩散 渗透行为研究

山常起 吴艾菊 陈庆望 王强 倪然夫

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

关键词 氟渗透, 铀, 离子注入。

一、引言

铀与氟有较强的化学反应, 这种反应随氟的压力和湿度的增加而加剧。当氟在金属铀中的浓度低于铀对氟的固溶极限时, 氟与铀发生非常缓慢的氟化反应, 这时, 氟从高浓度端向低浓度端扩散渗透^[1]。当氟在铀中的浓度超过金属铀的固溶极限时, 氟在铀中生成氟化铀, 若氟压和温度足够高, 片状铀因氟化反应剧烈而形成氟化铀粉末。离子注入可延缓铀和氟的反应, 降低氟对铀的腐蚀速率, 阻止氟在铀中的渗透。

由于铝、铬在空气中易生成致密的氧化膜从而阻止氟渗透, 氟在钼中有较低的渗透率, 氧在金属中能与氟生成 OF^- 离子从而有效地阻止氟渗透, 所以我们用注入铝、氧和钼、铬离子来阻止氟渗透。

二、样品制备

实验使用的是一种双杯形、双刀口的贫铀薄膜样品, 如图1所示, 它的外径为 30 mm, 内径为 20 mm, 其薄膜厚度为 1 mm。样品共有 3 种: 第一种是没有进行离子注入的样品, 使用前样品薄膜表面用 50% 的硝酸清洗掉氧化膜; 第二种是单面注入铝、氧的样品, 铝的注入剂量为 3×10^{17} 粒子数/cm², 氧的剂量为 1×10^{18} 粒子数/cm², 仍用硝酸清洗样品另一端面的氧化膜; 第三种是单面注入钼、铬的样品, 注入钼为 2×10^{17} 粒子数/cm², 铬为 4×10^{17} 粒子数/cm², 另一端面氧化膜仍用上述方法清洗, 然后将样品固定在渗透装置的法兰盘下, 用纯铝垫圈密封。测量原理和方法见文献 [4, 5]。

三、实验结果

在贫铀及其注入铝、氧和钼、铬离子的铀中, 氟的渗透率列于表 1。

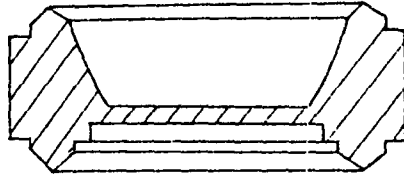


图1 双杯形、双刀口样品

Fig. 1 The sample of double nozzle and double blade

表1 氚在离子注入后金属铀中的渗透率

Table 1 Permeability of tritium in ion implanted uranium

注入元素	不同温度下氚的渗透率/mol · m ⁻¹ · s ⁻¹ · MPa ^{-1/2}			
	323K	373K	423K	473K
未注入	C. 3.12 × 10 ⁻¹⁴	7.52 × 10 ⁻¹³	8.49 × 10 ⁻¹²	5.73 × 10 ⁻¹¹
铝、铬	A. 1.63 × 10 ⁻¹⁵	4.32 × 10 ⁻¹⁵	3.77 × 10 ⁻¹³	2.82 × 10 ⁻¹²
	B. 7.29 × 10 ⁻¹⁶	2.04 × 10 ⁻¹⁴	2.59 × 10 ⁻¹³	1.93 × 10 ⁻¹²
铝、氧	A. 9.66 × 10 ⁻¹⁷	1.23 × 10 ⁻¹⁵	4.20 × 10 ⁻¹⁵	1.36 × 10 ⁻¹³
	B. 6.72 × 10 ⁻¹⁷	1.35 × 10 ⁻¹⁴	1.34 × 10 ⁻¹⁴	8.17 × 10 ⁻¹⁴

注: A——实验值, B——经验公式计算值, C——氢的文献值经外推后换算成氚的值。

氚的渗透率测量误差为±25%, 误差主要来自放射性强度的测量和取样, 一般为±15%, 氚压的测量误差为±2%, 薄膜厚度和薄膜面积的测量误差一般为±2%, 渗透时间的测量误差一般为±1%, 温度的测量误差引起渗透率的误差一般为±5%。未经注入的贫铀样品, 由于是在缺氧条件下进行长时间的测量, 铀表面氧化速率较快, 由此引起的误差超过±25%。

实验结果表明:

(1) 贫铀表面注入铝、氧和铝、铬均有明显的阻止氚渗透的作用, 一般可使氚渗透率降低2—3个数量级。在100—200℃温度范围内注入铝、氧和注入铝、铬相比, 前者对氚渗透阻止作用更为明显(表1)。

(2) 未经注入表面没有氧化的贫铀, 表面处于活化状态, 在1mm厚的薄片内, 室温下一般经2—3h即可达到渗透平衡^[1]。注入铝、氧的1mm厚的铀片50℃时, 渗透平衡时间可达528h(表2)。

(3) 氚在低温(298—343K)离子注入前后金属铀中的渗透率差别不大(表3)。这主要是由于在此温度范围内氚在铀及经离子注入后的铀中的渗透率不取决于氚进入表面的扩散速率, 而取决于氚进入表面反应速率和逸出表面生成氚分子或氚化水的条件^[3]。

(4) 如果扩散渗透过程是一个热激活过程, 氚在单面注铝、氧和铝、铬的铀中的渗透率与温度的关系, 就可以用Arrhenius经验公式来描述, 即

$$\phi = \phi_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (1)$$

式中 ϕ 、 ϕ_0 、 E 、 R 、 T 分别为渗透率、渗透率因数、渗透激活能、气体常数和绝对温度。

表2 测量氚在注入铝、氧和钼、铬的金属铀中渗透平衡时间的比较

Table 2 Measurement of the equilibrium time for permeability of tritium in uranium implanted with aluminium, oxygen and molybdenum, chromium

注入元素	不同温度下氚在注入铝、氧和钼、铬的金属铀中渗透平衡时间/d			
	323K	373K	423K	473K
铝、氧	22	6	6	4
钼、铬	2	2	2	2

表3 离子注入前后氚在铀中渗透率

Table 3 Permeability of tritium through implanted and unimplanted uranium

注入元素	不同温度下氚的渗透率/mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·MPa ⁻¹		
	298K	323K	343K
贫铀 (在缺氧氧化条件下)	6.35×10 ⁻¹⁴	1.44×10 ⁻¹⁵	4.40×10 ⁻¹⁶
铝、氧	A. 1.32×10 ⁻¹¹	9.66×10 ⁻¹⁷	3.27×10 ⁻¹⁶
	B. 1.03×10 ⁻¹⁷	6.72×10 ⁻¹⁶	2.48×10 ⁻¹⁶
钼、铬	A. 6.51×10 ⁻¹⁶	1.63×10 ⁻¹⁶	3.76×10 ⁻¹⁵
	B. 9.07×10 ⁻¹⁷	7.29×10 ⁻¹⁶	3.11×10 ⁻¹⁵

注: A——实验值, B——经验公式计算值。

根据实验测得不同温度的 logΦ 值, 拟合出下列直线方程的 Φ₀ 和 E 值:

$$\log \Phi = \log \Phi_0 - (E/RT) \log e \quad (2)$$

再根据 Φ₀ 和 E 值就可得到 Arrhenius 经验公式。在 373—473 K 范围内, 理论值与实验值符合得较好 (表 4 和图 2)。这说明在 373—473 K 温度范围内氚在注入铝、氧和钼、铬的铀中渗透是一个热激活过程, 从表 4, 5 和图 2 还可以看出 373 K 以下的实验值远高于理论值, 图 2 中 373 K 以下的实验点明显偏离各条直线, 且随温度变化不大, 所以在这个温度范围内渗透不是一个热激活过程。

表4 氚在注入钼、铬的铀中渗透率的经验公式

Table 4 Empirical formula for permeability of tritium in uranium implanted with molybdenum and chromium

参 数				
(T/K) ⁻¹	3.096×10 ⁻³	2.681×10 ⁻³	2.364×10 ⁻³	2.114×10 ⁻³
T/K	323	373	423	473
Φ/mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·MPa ⁻¹	1.63×10 ⁻¹⁵	4.32×10 ⁻¹⁶	3.77×10 ⁻¹⁵	2.82×10 ⁻¹²
log(Φ/mol·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·MPa ⁻¹)	-14.7878	-14.3645	-12.4237	-11.5498
经验公式计算值 Φ	7.29×10 ⁻¹⁶	2.04×10 ⁻¹⁴	2.59×10 ⁻¹⁵	1.93×10 ⁻¹²

A = -4.34806; B = 3485; R = 8.3144 J/mol·K; r = 0.955; E = 66718 J/mol;

Φ = 4.49 × 10⁻⁶ e^{-66718/RT} mol/m·s·MPa⁻¹

表 5 氚在注入铝和氧的铀中渗透率的经验公式

Table 5 Empirical formula for permeability of tritium in uranium implanted with aluminium and oxygen

参 数				
$(T/K)^{-1}$	3.068×10^{-3}	2.667×10^{-3}	2.353×10^{-3}	2.105×10^{-3}
T/K	326	375	425	475
$\phi / \text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-\frac{1}{2}}$	1.12×10^{-16}	1.38×10^{-15}	5.30×10^{-15}	1.91×10^{-13}
$\log(\phi / \text{mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-\frac{1}{2}})$	-15.9508	-14.8601	-14.2757	-12.7190
经验公式计算值 ϕ	8.26×10^{-17}	1.50×10^{-15}	1.45×10^{-14}	8.72×10^{-14}

$A = 6.44549, B = 3142, r = 0.9696, E = 6152 \text{ J/mol}, R = 8.31441 \text{ J/mol},$

$\phi = 3.59 \times 10^{-7} e^{-60152/RT} \text{ mol/m} \cdot \text{s} \cdot \text{MPa}^{-\frac{1}{2}}.$

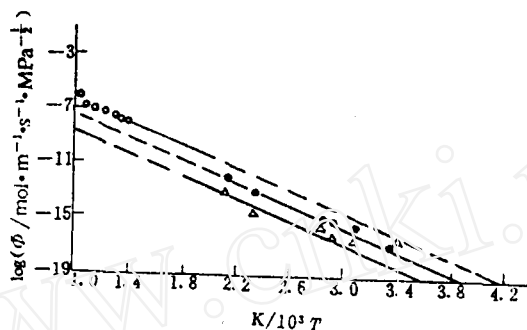


图 2 氚在离子注入后金属铀中的渗透率的对数与温度倒数的函数关系

Fig. 2 A linear relationship between the logarithm of the permeability and reciprocal of the absolute temperature

○——未注入的金属铀（文献值）；●——注入铝、铈的金属铀；△——注入铝、氧的金属铀。

(5) 铀在空气中是很易氧化的，在缺氧条件下铀的氧化要比在空气中氧化得快，时间越长，氧化膜越厚^[2]，这一点可从图 3 中看出。我们的测量是在氢-甲烷混合气体中进行的，当用硝酸清洗铀表面去掉氧化膜使铀表面生成为活化的表面时，铀表面的氧化膜随时间的延长而增厚^[2]，而在铀中的渗透速率逐渐随氧化膜的增厚而下降。相反，表面注入铝、铈的铀中的渗透率随渗透时间缓慢增加而慢慢达到平衡。实验后取出样品观察，在 298—343K 未进行离子注入的铀，未发现表面有什么变化，表面仍然很光亮。在 373—427K 离子注入的铀样品表面颜色变深，但表面仍然比较光亮，而未经注入的表面变黑，变粗糙。在 473K 时离子注入的铀，表面失去了光泽，变黑，变粗糙，未经注入的表面氧化层脱落。因此要精确测量到铀基体中的渗透率，必须在铀表面镀钯或在高温下才有可能。

四、结 论

1. 注入铝、氧和铝、铈离子对阻止氚渗透效果显著。注入铝、氧阻止氚渗透效果尤为明显。

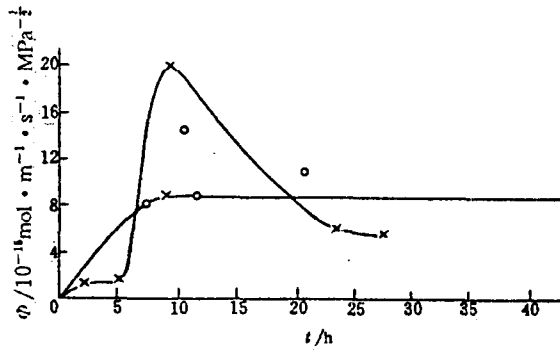


图3 铀氧化对测量氚在铀中渗透率的影响

Fig. 3 The effect of oxidized uranium on the measurement of permeability of tritium in uranium

2. 在 423K 以下注入铝、氧离子使氚的渗透平衡时间明显延长 (表 2), 因而可以推断氚与铀的反应时间也可以延长。

3. 未进行离子注入的铀, 由于在测量过程中铀表面氧化, 氧化膜的厚度随时间增加而变厚, 影响测量氚在铀中渗透率的精确度。

离子注入组为样品进行了离子注入及注入元素的选择工作, 在此深表感谢。

参 考 文 献

- (1) Davis, W. D., KAPL-1548, 1956 (31).
- (2) 中国科学院原子核科学委员会编辑委员会编辑, 铀腐蚀评论, 核材-7029, LA-2035, 1967年5月, 1-15页。
- (3) Fast, J. D., Gases in Metals, (1976).
- (4) 山常起等, 原子能科学技术, 22 (4), 410 (1988).
- (5) 山常起等, 原子能科学技术, 22 (2), 108 (1986).

(编辑部收到日期: 1989年4月27日)

INVESTIGATION ON BEHAVIOR OF DIFFUSION AND PERMEATION OF TRITIUM IN URANIUM IMPLANTED WITH ALUMINUM, OXYGEN, MOLYBDENUM AND CHROMIUM

SHAN CHANGQI WU AIJU CHEN QINGWANG WANG QIANG

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing, 102413)

ABSTRACT

The results and discussion of permeability of tritium in uranium and uranium implanted with aluminium, oxygen, molybdenum and chromium are presented, the results of measurement indicate that permeability of tritium in uranium implanted with aluminium and oxygen is 3 orders of magnitude lower than that in uranium and permeability of tritium in uranium implanted with molybdenum and chromium is 2 orders of magnitude lower than that in uranium, at 373—473K.

Key words Tritium permeation, Uranium, Ion implantation.