

氟化锆的 ^3He 释放特性研究

丁伟, 龙兴贵, 梁建华

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:对两块 ZrT_x 样品的 ^3He 释放进行了6 a跟踪监测。结果表明:样品早期的 ^3He 释放系数(RF)为 $10^{-6}\sim 10^{-5}$,随着 ^3He 浓度增加到0.31时,其RF值缓慢增长至 10^{-4} 量级,然后,样品 ^3He 释放的增速加快,当 ^3He 浓度达到0.38时,样品 ^3He 释放出现暴涨,RF值迅速增长至 10^{-1} 量级,这一时期定义为样品的 ^3He 加速释放阶段。当 ZrT_x 样品达到 ^3He 加速释放阶段后,对样品5.6 s的 ^3He 释放扫描谱表明,此时样品以两种方式向外释放 ^3He ,一种是以均匀的速率(约为生成速率的50%)向外扩散,一种以瞬时爆发的方式向外逃逸,每次爆发约释放出 $10^{12}\sim 10^{14}$ 个原子。

关键词:氟化锆; ^3He 释放;释放系数;加速释放阶段;爆发

中图分类号:TL2;TL99

文献标志码:A

文章编号:1000-6931(2008)S0-0313-05

Study on ^3He Release Character of ZrT_x

DING Wei, LONG Xing-gui, LIANG Jian-hua

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,

P. O. Box 919-220, Mianyang 621900, China)

Abstract: ^3He release from 2 ZrT_x samples was measured incessantly within 6 years. Measurement results show that the early ^3He release fraction (RF) of 2 samples was at $10^{-6}\sim 10^{-5}$ level, which can raise slowly to be at 10^{-4} level with the ^3He concentration raising to 0.31, and then the increase rate of the RF value is higher than that of before. When the ^3He concentration in the samples are more than 0.38, the increase of the ^3He release can get so rapidly that the RF value raises to 10^{-1} level in a short time. This period is defined as the accelerated release phase of the samples. ^3He release from 2 samples in 5.6 seconds were scanned in the period after the samples' accelerated release phase. Scan spectra show that there are 2 modes for the ^3He release from the ZrT_x sample, one is the diffusion mode in which the ^3He release with a equal speed which is about 50% of the produced speed, and the other is the burst mode in which about $10^{12}\sim 10^{14}$ ^3He atoms erupt from the sample in a burst way.

Key words: zirconium tritide; ^3He release; release fraction; accelerated release phase; burst

锆(Zr)是一种优质的贮氢材料,吸氢量大,平衡压低,对氢同位素D、T在真空状态下的贮存具有显著的优势,本工作主要研究Zr吸足够T形成氟化锆(ZrT_x)后的部分特性。

T的衰变产物 ^3He 不能与Zr形成化合物,故 ^3He 在 ZrT_x 中以游离态存在。在所有金属氟化物中, ^3He 均以这种方式存在,但这种存在方式不稳定,具体行为与演化过程备受关注。通常的观点认为,T衰变生成 ^3He 获得1~2 eV能量,无法逃逸晶格的约束而滞留于晶格内,由于缺乏化学键的束缚, ^3He 在金属氟化物中极易迁移,并在晶格缺陷等势垒较低处聚集成泡,通常,这种氦泡可在透射电镜(TEM)下观察到^[1-2],但也有少量 ^3He 会突破晶格的约束而释放出来。不同金属氟化物的 ^3He 释放速率有很大的差异,相关研究为不同的应用需求选择贮氟材料提供依据。此类研究中,常以释放系数(RF)表征 ^3He 释放速率,RF定义为在某一时刻 ^3He 释放速率与生成速率之比。

我们对金属氟化物的 ^3He 释放行为具有浓厚兴趣,对 TiT_x 的 ^3He 释放进行了长达数年的跟踪监测^[3]。 TiT_x 早期的 ^3He 释放系数约为 10^{-5} ,但随着贮存时间的增长,样品内 ^3He 的浓度会增加,其释放速率也会不断增大。当氦钛原子比 $n(^3\text{He})/n(\text{Ti})$ 达到0.27~0.29时,其释放系数急剧增加,很快达到 10^{-1} 量级,然后趋于稳定。事实上,多数金属氟化物均有类似的特点,其差别在于早期 ^3He 释放系数小于 10^{-5} 的金属氟化物较少,而且能维持低水平 ^3He 释放速率3 a以上的也不多。国外有报导^[4-5]称,锆钴合金的氟化物在贮存半年内的 ^3He 释放系数约为 3×10^{-2} ;氟化钡贮存4~62 d时的 ^3He 释放系数约为 1×10^{-3} ,1 a后则为 1×10^{-2} ^[6];氟化铀贮存200 d以前的 ^3He 释放系数约为 1×10^{-1} ^[7];氟化铪早期的 ^3He 释放系数约为 3×10^{-3} ^[8]。文献^[9]曾报导,锆钒氟化物早期的 ^3He 释放系数约为 10^{-3} ,这一释放水平可维持超过5 a,但近期监测结果表明,其 ^3He 释放系数也达到了 10^{-1} 水平。

ZrT_x 是我们近期的主要研究对象,与 TiT_x 相比,它具有独特的优势,具有很好的应用前景。

1 实验

1.1 样品制备与贮存

在平整、洁净的Mo底衬上将Zr制备成膜,经充分活化后,使之在专用充氟系统内吸收足量的氟,然后置于专用样品贮存室中抽真空贮存。贮存室和测量系统相连(图1),有特制的高真空阀截止样品释放的 ^3He ,其漏率小于 $5 \times 10^{-8} \text{ Pa} \cdot \text{L/s}$,当测量系统抽高真空时,可保证通过阀门逃逸的 ^3He 量小于0.01%。如此分别制备了两个 ZrT_x 样品(2#和5#样品,其 x 分别为1.54和1.48)进行贮存与监测。

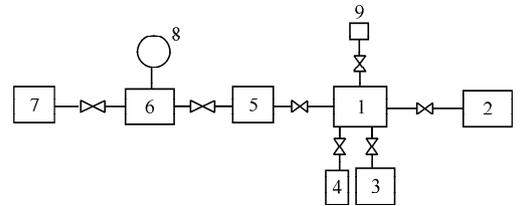


图1 测量系统方框图

Fig. 1 Scheme arrangement of measurement system

- 1——主室系统;2——四极质谱计;3——真空泵机组;
4——吸气剂;5——标准容器;6——标准气体进样室;
7——标准 ^3He 气样;8——绝对压强计;9——样品贮存室

1.2 ZrT_x 的 ^3He 释放量测量

ZrT_x 的 ^3He 释放量通过四极质谱计法测量,文献^[3]对这种测量方法有过详细报导,经改进,其测量灵敏度大幅提高^[10]。当样品早期 ^3He 释放速率很低时,可测量样品贮存较长一段时间(10~20 d)后的 ^3He 释放量,这样,贮存室内收集了足量的 ^3He 气体,此时打开其阀门,将 ^3He 气体引入测量系统内,通过吸气剂吸收其中的活性气体,然后用四极质谱计可测量其中 ^3He 的含量。测量结束后则抽净样品贮存室真空,关闭阀门,以待下一次测量。如此对这两个样品进行了超过6 a的连续监测,获取了完整的测量数据。在后期,当样品的 ^3He 释放速率很高时,四极质谱计可分辨样品数秒内释放的 ^3He ,此时可进行样品释放 ^3He 过程的监测,其方法为:抽净样品室内的残气,关闭真空泵,使吸气剂维持系统真空在 10^{-5} Pa 量级,然后用四极质谱计不断扫描系统内的残气气氛,记录其中 ^3He 的变化情况。

四极质谱计的测量结果通过绝对压强计的校对获得。具体过程为:在标准容器中输入一定压强的标准³He 气体,它的摩尔数可通过 pVT 法计算得出,其中,标准容器的容积通过液体进行标定;然后,将标准容器内的³He 引入主室,用四极质谱计可获得它的峰高;贮存一段时间后的样品产生的气体由样品室通过主室进入四极质谱计也可获得³He 的峰高,它与标准³He 气体峰高之比即为它们摩尔数之比,由此获得样品释放³He 的量。

1.3 数据处理

样品的³He 释放系数 RF 定义为在某一时刻³He 释放速率与生成速率之比,RF 代表某一瞬间样品的³He 释放行为:

$$RF = \gamma/\gamma_1 \quad (1)$$

式中: γ 为某一时刻³He 释放速率; γ_1 为同一时刻³He 生成速率。

样品中³He 的瞬时生成速率可通过计算得到,但其瞬时释放速率无法测量,因此,应测量某一时间段平均释放系数:

$$RF_{\text{平均}} = \frac{\gamma'}{\gamma_1'} = \frac{\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \gamma dt}{\frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} \gamma_1 dt} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \gamma dt}{\int_{t_1}^{t_2} \gamma_1 dt} \quad (2)$$

式中: γ' 为某一时间段³He 平均释放速率; γ_1' 为同一时间段³He 平均生成速率。

从式(2)可知,在某一时间段氟靶³He 平均释放系数等于氟靶在这一时间段³He 释放量与生成量之比。因此,本工作采用式(2),将样品在一段时间内的³He 释放量与这段时间的生成量比值作为其平均释放系数。

2 测量结果

2.1 两块 ZrT_x 样品的³He 释放系数在 6 a 内的变化情况

随着 T 的衰变,ZrT_x 样品中不断有³He 生成,其中有一部分³He 会突破晶格的约束而释放出来。采用 1.2 节所列方法,对这两块 ZrT_x 样品的³He 释放量进行 6 a 跟踪监测,结果示于图 2。由图 2 可知,样品早期的³He 释放系数为 10⁻⁶~10⁻⁵,这一结果说明,ZrT_x 样品中早期生成的³He 绝大多数留在了晶格内,其逃逸量不足万分之一,因此,可用 ZrT_{x-y}³He_y 来

表征这一体系,其中,y 代表氟化锆中³He 对 Zr 的原子比值,它按氟衰变公式随时间变化,可表征³He 在 ZrT_{x-y}³He_y 体系中的浓度。随着³He 在 ZrT_{x-y}³He_y 体系中的浓度(y 值)增加,样品³He 的 RF 有缓慢增长趋势,当 y 值达到 0.31 时,其 RF 增长至 10⁻⁴ 量级,然后样品³He 释放的增速加快,其 RF 在 10⁻⁴ 水平上稳步增长,当 y 值达到 0.38 时,样品的³He 释放出现一个暴涨,其 RF 很快就增长至 10⁻¹ 量级,这一时期被称作³He 加速释放阶段,此时,不宜再用 ZrT_{x-y}³He_y 表征这一体系,而要考虑³He 释放造成的损失。

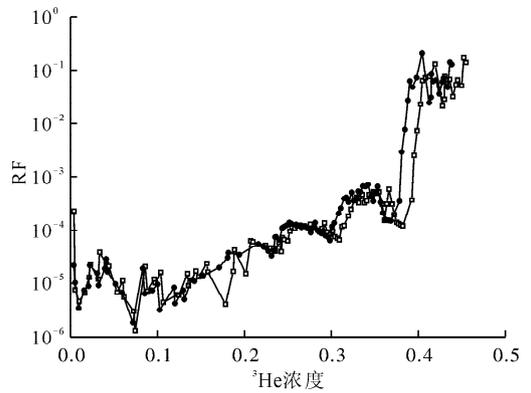


图 2 氟化锆样品³He 释放系数与³He 浓度的关系

Fig. 2 ³He release fraction from ZrT_x related its concentration

□——2# 样品; ●——5# 样品

两块样品的³He 释放系数变化趋势一致性非常好,表明 ZrT_x 的早期³He 释放和 TiT_x 相当,均不超过 10⁻⁵,但 ZrT_x 更稳定,其³He 浓度达到 0.38 时才出现加速释放,明显好于 TiT_x 的 0.29,具有更强的容纳³He 能力。

2.2 达到³He 加速释放阶段的 ZrT_x 样品³He 释放过程监测

ZrT_x 样品达到³He 加速释放阶段后,其³He 释放速率比早期提高 4~5 个量级,这意味着 ZrT_x 样品 1 s 内释放的³He 量与早期 1 d 的释放量相当,因此,可用四极质谱计对数秒的³He 释放行为进行监测。采用 1.2 节所列方法,用四极质谱计对 ZrT_x 样品进行了³He 释放过程扫描。测量前系统的真空达到 7 ×

10^{-7} Pa, 关闭真空泵阀门后, 吸气剂所维持的真空可达到 5×10^{-5} Pa, 此时, 四极质谱计测得系统内 $m=3$ 的残气电流为 2×10^{-14} A, 此即为系统的本底。随后以每 5.6 s 完成 1 次扫描。对扫描中记录的 $m=3$ 的谱示于图 3。由图 3 可见, ZrT_x 样品以十分均匀的速率向外释放 ^3He , 每次扫描增加的 ^3He 计数(电流值)均在 6×10^{-13} A 左右, 这一释放水平换算成释放系数则介于 0.5~0.6 之间, 与前面用累积法所测其 ^3He 释放系数为 10^{-1} 量级这一结果相符合。这一现象说明, 当 ZrT_x 进入 ^3He 加速释放阶段后, 其新生成的 ^3He 有超过 50% 释放出来, 滞留量不足一半。

在监测过程中, 用手轻拍一下样品室, 造成样品室轻微振动, 结果发现室内样品的 ^3He 释

放出现一个巨大的爆发, 其中, 2# 样品的 ^3He 释放相较于每次扫描的释放量增加近 700 倍, 而 5# 样品则增加约 10 倍, 然而下一次扫描, ^3He 释放又恢复到常态, 测量计数的增加和先前相差不大。对 5# 样品室进行了第 2 次拍击, 结果与第 1 次拍击一致。这一现象说明, 样品的 ^3He 爆发释放是一瞬时现象而不是连续状态, 因此, 可解释为这种现象由氦泡破裂引起, 基于此, 可估算出氦泡内的含氦量为 $10^{12} \sim 10^{14}$ 个原子, 同时还可得出, ZrT_x 样品进入 ^3He 加速释放阶段后部分氦泡内的 ^3He 容量已处于过饱和状态, 一个轻微的振动与冲击就能使之破裂。这一结果与文献[11]报导一致。图 4 为对这两块样品进行监测的每一次扫描计数, 更直观地反映了 ZrT_x 样品 ^3He 释放过程。

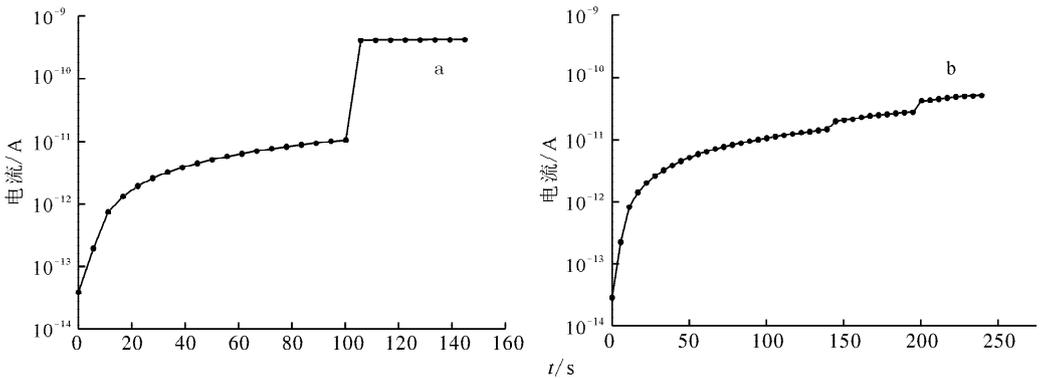


图 3 ^3He 释放扫描谱
Fig. 3 Scan spectrum of ^3He
a—2#; b—5#

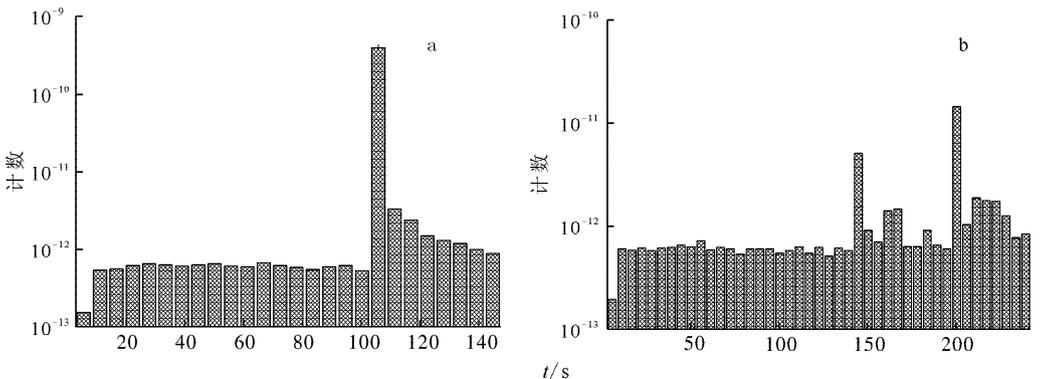


图 4 每次扫描中样品的 ^3He 释放量
Fig. 4 Quantity of ^3He release from sample per scan
a—2#; b—5#

3 讨论

ZrT_x 进入³He 加速释放阶段后的³He 释放系数为 10⁻¹, 其释放量依然小于生成量, 说明 ZrT_x 内的³He 浓度还会持续增加。显然, 这些滞留的³He 会最终进入氦泡, 使其压力不断上升, 并达到过饱和状态, 因此, 即使没有外加冲击与振动, 也会有氦泡破裂现象发生, 这一现象曾在以往的监测过程中发现过, 事实上, 外加冲击振动只不过是使那些即将破裂的氦泡提前到此时发生。因此, ZrT_x 的³He 进入加速释放阶段后以两种方式向外释放, 一种是以均匀的速率向外扩散, 其机制为晶格内的³He 突破晶粒界面的约束, 不断向外溢出; 一种是以瞬时爆发的方式向外逃逸, 其机制为不断增加的氦泡压力最终掀开 1 个裂口, 超过 10⁷ Pa 的³He 汹涌而出, 迅速扩散到贮存室的真空环境中。

4 结论

ZrT_x 样品早期的³He 释放系数为 10⁻⁶ ~ 10⁻⁵, 说明 ZrT_x 体系对³He 原子有较强的约束力, 与 TiT_x 相当, 但 ZrT_x 容纳³He 的能力比 TiT_x 强, 因为它保持这一低释放水平的更长, 也更稳定, 其达到加速释放时的³He 浓度为 0.38, 比 TiT_x 的 0.29 高出 30%, 因此, Zr 具有优异的贮氦性能, 可在聚变能领域发挥巨大作用。

参考文献:

- [1] SCHOBER T, TRINKAUS H, LÄSSER R. A TEM study of the aging of Zr tritides[J]. Journal of Nuclear Materials, 1986, 141-143: 453-457.
- [2] SCHOBER T, LÄSSER R. The Aging of zirconium tritides; A transmission electron microscopy study [J]. Journal of Nuclear Materials, 1984, 120: 137-142.
- [3] 龙兴贵, 翟国良, 蒋昌勇, 等. 用四极质谱计测定从金属氟化物中释放的³He[J]. 原子能科学技术, 1996, 30(1): 55-61.

- LONG Xingguo, ZHAI Guoliang, JIANG Changyong, et al. Measurement of ³He released from metal tritides by quadrupole mass spectrometer [J]. Atomic Energy Science and Technology, 1996, 30(1): 55-61(in Chinese).
- [4] HAYASHI T, AMANO J, OKUNO K, et al. Release behavior of decay helium from zirconium-cobalt tritide[J]. Fusion Technology, 1992, 21: 845-849.
- [5] HAYASHI T, SUZUKI T, OKUNO K. Long-term measurement of helium-3 release behavior from zirconium-cobalt tritide[J]. Journal of Nuclear Materials, 1994, 212-215: 1 431-1 435.
- [6] EMIG J A, GARZA R G, CHRISTENSEN L D, et al. Helium release from 19-year-old palladium tritide[J]. Journal of Nuclear Materials, 1992, 187: 209-214.
- [7] LIMACHER B, LEROY D, ARNOUX C, et al. Helium-3 release from uranium tritide[J]. Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 1994, 183: 465-472.
- [8] BEAVIS L C. Metal tritides helium emission journal announcement: GRAI8020, NSA0500 [R]. US: Sandia Labs, 1994.
- [9] 丁伟, 王辉, 龙兴贵, 等. 锆钒氟化膜的³He 释放研究[J]. 原子能科学技术, 2005, 39(2): 173-175.
- DING Wei, WANG Hui, LONG Xingguo, et al. Study on ³He release from ZrV₂ tritide film[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2005, 39(2): 173-175(in Chinese).
- [10] 丁伟, 王辉, 龙兴贵, 等. 两种测量氦靶³He 释放方法比较[J]. 原子能科学技术, 2002, 36(4/5): 466-468.
- DING Wei, WANG Hui, LONG Xingguo, et al. Comparison between two methods of the measurement for the ³He release from tritium target [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2002, 36(4/5): 466-468.
- [11] MITCHELL D J. Irregularities in helium release rates from metal ditritides [J]. J Appl Phys, 1985, 57(6): 1 855-1 860.