

用氢同位素估算氙在熔盐堆结构材料中的渗透

皮力^{1,2} 刘卫¹ 张东勋¹ 钱渊¹ 王广华¹ 曾友石¹ 杜林¹

1 (中国科学院上海应用物理研究所 嘉定园区, 中国科学院核辐射与核能技术重点实验室 上海 201800)

2 (中国科学院大学 北京 100049)

摘要 熔盐堆产生的氙在高温下透过结构材料管壁进入大气环境。为降低此危害,研究氙在堆结构材料中的渗透过程十分必要。针对熔盐堆常用的结构材料 Hastelloy N、GH3535、Hastelloy C230、Hastelloy C276,本研究采用压力差驱动法,在 400–700 °C 和 5–40 kPa 的试验条件下,获得了气、氙的渗透系数,并初步估算氙在该结构材料中的渗透。结果表明:气、氙在镍基合金中的渗透通量与气体压力的平方根成正比,渗透系数随温度增大,与温度倒数的关系符合阿伦尼乌斯公式;气、氙在成分相似的 GH3535 和 Hastelloy N 中渗透系数接近,与其它两种合金材料中渗透系数都在一个数量级内,在相同温度下两者渗透系数比值接近 1.4,符合经典扩散理论;在 400–700 °C 内,氙在 4 种镍基合金中渗透过程的指前因子为 $1.1 \times 10^{-7} - 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$,活化能为 59–62 kJ·mol⁻¹。

关键词 氢同位素, 熔盐堆, 结构材料, 渗透系数

中图分类号 TL341

DOI: 10.11889/j.0253-3219.2015.hjs.38.030602

熔盐堆(Molten Salt Reactor, MSR)是第四代国际核能论坛推荐的 6 种第四代反应堆中唯一采用液体燃料的反应堆^[1-2]。其在固有安全性、经济性、核资源可持续发展及防核扩散等方面具有其它反应堆无法比拟的优点^[3-4],而且适用于高温高效发电、高温热能综合利用以及无水环境。熔盐堆采用氟化物熔盐作为冷却剂,在高温下具有较强的腐蚀性,一般可选用 Hastelloy alloy N、Hastelloy alloy C230、Hastelloy alloy C276 等镍基合金材料作为候选的结构材料。另一方面, GH3535 是美国熔盐堆主要结构材料的国产化产品,其化学成分与 Hastelloy alloy N 类似。

氙是熔盐堆的固有产物,在反应堆运行过程中由氟盐冷却剂中锂离子等通过中子反应产生。在高温下氙在镍基合金材料中具有很强的扩散渗透能力^[5-6]。在熔盐堆运行过程中,堆芯中产生的氙随着熔盐在回路中的流动,透过回路管道结构材料渗透到二回路、大气环境中,形成氟化水污染环境。在熔盐堆氙控制的主要方法中,研究氙在熔盐堆结构材料的扩散渗透机理和估算氙通过熔盐堆中各部分向环境中的扩散量,是降低氙扩散到环境中的量和对环境危害的重要前提。目前,对于氙在 Hastelloy N 等镍基合金的扩散渗透机理并不十分明确,只有

美国橡树岭实验室在 20 世纪 70 年代取得了氙气在部分温度下的渗透系数^[7]。考虑到氙是一种放射性气体^[8],不宜直接用来开展实验研究,因此国外通常采用气、氙来模拟开展氙在合金材料中的扩散渗透实验研究。

本研究采用压力差驱动法,在 400–700 °C 下确定气、氙气体在 Hastelloy alloy N、GH3535 等熔盐堆备选结构材料中的渗透系数;探究气、氙的渗透通量与气体压力的关系,气、氙的渗透系数与温度的关系;比较气、氙在 4 种镍基合金中渗透系数的差异,探索合金中主要化学成分对渗透系数的影响,并初步估算氙在合金材料中渗透过程的指前因子和活化能。

1 实验方法

1.1 样品制备与仪器

实验采用的结构材料为美国 Haynes International 公司的 Hastelloy alloy N、Hastelloy alloy C230、Hastelloy alloy C276 和国产的 GH3535,如表 1 所示。实验样品的制备过程为先线切割板材,获取直径 20 mm、厚度 1–2 mm 的圆片,然后依次在 P400 和 P600 的 BuehlerSiC 砂纸上对样品的两个圆片进行研磨,除去圆片表面的氧化物,接着在

中澳合作基金项目(No.2014DFG60230)资助

第一作者:皮力,男,1989 年出生,2012 年毕业于中国矿业大学(北京),现为硕士研究生,从事无机化学研究

通讯作者:刘卫, E-mail: liuwei@sinap.ac.cn; 张东勋, E-mail: zhangdongxun@sinap.ac.cn

收稿日期:2014-12-10, 修回日期:2014-12-26

Buehler 公司的 Metaserv250 型抛光机上依次使用 1 μm 和 0.3 μm 的氧化铝抛光液, 对圆片表面进行抛光处理, 消除表面 (特别是边缘处) 的划痕, 并在日本 As one 公司的 VS-100III3 频超声波清洗器中用丙酮对其进行清洗, 最终获取镜面的实验样品。研磨、抛光处理后都需要用 Leica 的 DM4000 金相显微镜进行观测, 判断是否已经达到了处理目的, 确保样品符合实验要求。

表 1 结构材料中的化学成分
Table 1 Chemical composition of structural materials.

结构材料 Structural materials	化学成分 Chemical compositions						
	Ni	Mo	Cr	Fe	Co	W	C
Hastelloy alloy C230	57	2	22	3	5	14	0.1
Hastelloy alloy C276	57	16	15.5	5.5	—	3.75	0.002
Hastelloy alloy N	71	16	7	5	—	—	0.057
GH3535	71	16	7	5	—	—	0.055

1.2 氢同位素在熔盐堆结构材料中渗透系数测定

基于超高真空气相氢渗透原理^[9-10]的高温渗透装置分为三部分: 上游的供气端、中间的样品室以及下游的检测端。实验前, 先将样品固定在装置内, 用机械泵和分子泵对装置进行抽真空处理, 通过真空计获取上下游的真空度, 当真空度稳定在 10^{-6} Pa 后, 用氦气和下游四极质谱仪(Quadrupole Mass Spectrometer, QMS)对装置的气密性进行检测^[11], 气密性良好则对装置的主管道进行预热处理, 分三次逐步升温至 130 $^{\circ}\text{C}$, 主体管道内附着的水滴气化并被分子泵抽出, 装置内为 10^{-7} Pa 即超真空状态, 再次对装置进行气密性检测, 若气密性保持良好, 则可开始实验。

实验时, 先将样品室升温至预定温度, 考虑到熔盐堆的运行温度^[12], 选择 4 个不同温度(400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$), 再恒温一段时间, 使得样品室内温度变得均匀。当 QMS 检测到的下游气(氦)分压稳定后(即本底), 关闭上游抽气阀, 从供气端充入预定压力(5 kPa、10 kPa、20 kPa 和 40 kPa)的氢气(氘气), 并关闭上游充气阀。此时气体开始在合金样品中渗透, 检测到下游气(氦)分压开始升高。当下游气(氦)分压不再变化时, 表明渗透达到了动态平衡状态, 此时关闭下游抽气阀, 并记录下游压力随着时间的变化率, 这样完成一次实验, 每种材料用三个样品进行重复试验。

处理数据时, 根据理想气体状态方程和 Fick 第一定律^[13], 并结合 Sieverts 公式^[14], 可得到渗透通量 J 和渗透系数 ϕ 的计算公式分别如下:

$$J = V\Delta P / (ART\Delta t) \quad (1)$$

$$\phi = Jd / P^{1/2} \quad (2)$$

式中, V 为下腔体积; A 为样品扩散面积; R 为气体常数; T 为室温; $\Delta P/\Delta t$ 为下游的压力变化率; d 为样品的厚度; P 为上游引入气体的压力。

按照上述实验操作和数据处理过程, 可求出气、氦在不同温度和压力下的渗透系数, 观察同一温度同一压强下, 对应气氦渗透系数的比值是否符合经典扩散理论, 即同位素效应^[15]:

$$\phi(H) : \phi(D) : \phi(T) = \frac{1}{m(H)} : \frac{1}{m(D)} : \frac{1}{m(T)} = 1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

若气、氦渗透系数比符合该理论, 那么可以通过式(3), 从理论上初步估算在不同的温度和压力条件下, 氦在熔盐堆结构材料中的渗透系数。

2 结果与讨论

2.1 压力和渗透通量的关系

实验选取 5–40 kPa 内的 4 个不同压力进行研究, 如图 1 (以氢气为例) 所示。实验结果表明, 在一定温度下, 随着上游引入气体的压力升高, 气体的渗透通量也随着升高。在同一温度下, 气体的渗透通量与气体压力的拟合关系如图 1 所示, 拟合结果表明渗透通量与气体压力的平方根成正比, 此时氢气、氘气在 4 种镍基合金中渗透过程是体扩散, 而非表面扩散, 说明了实验样品的表面未被氧化, 装置的气密性良好。

2.2 温度对渗透平衡时间以及渗透系数的影响

实验选取的 4 个温度分别为 400 $^{\circ}\text{C}$ 、500 $^{\circ}\text{C}$ 、600 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$, 氢气、氘气在 4 种镍基合金中渗透系数的测试结果如图 2 所示, 温度对气体渗透平衡所需的时间影响较大, 随着温度的升高, 时间有明显缩短的趋势, 其中 400 $^{\circ}\text{C}$ 时渗透平衡时间大约是 700 $^{\circ}\text{C}$ 时的 10 倍, 可能的原因在于高温下原子核与基体晶格点阵的离子振动更剧烈, 导致扩散速度明显增大。在同一合金基体中, 氘气的渗透系数比氢气渗透系数大, 原因在于在基体中扩散的氘原子核比氦原子核大。

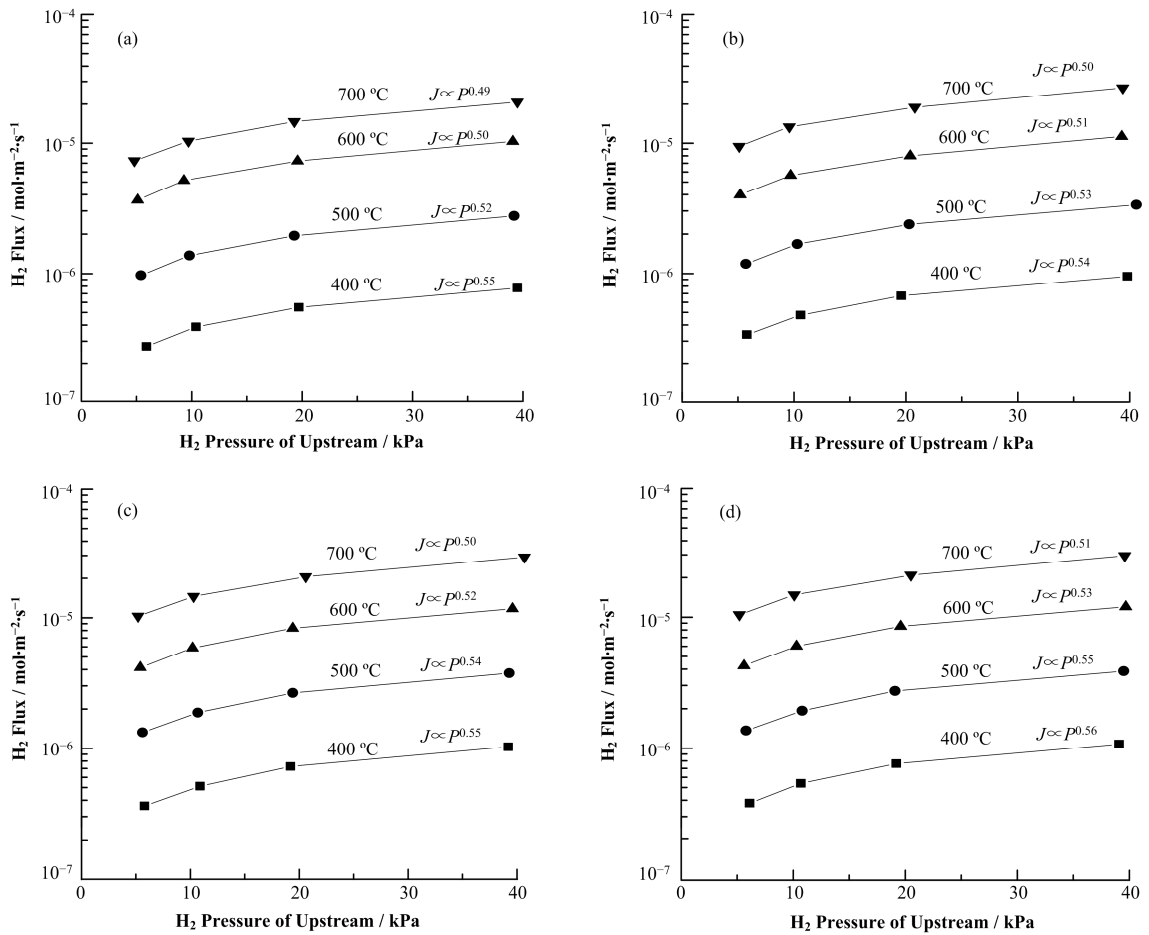


图1 氢的分压与其在 Hastelloy alloy C230 (a)、Hastelloy alloy C276 (b)、Hastelloy alloy N (c)、GH3535 (d) 渗透通量的关系
 Fig.1 Relations between pressure and flux of hydrogen in Hastelloy alloy C230 (a), Hastelloy alloy C276 (b), Hastelloy alloy N (c), GH3535 (d).

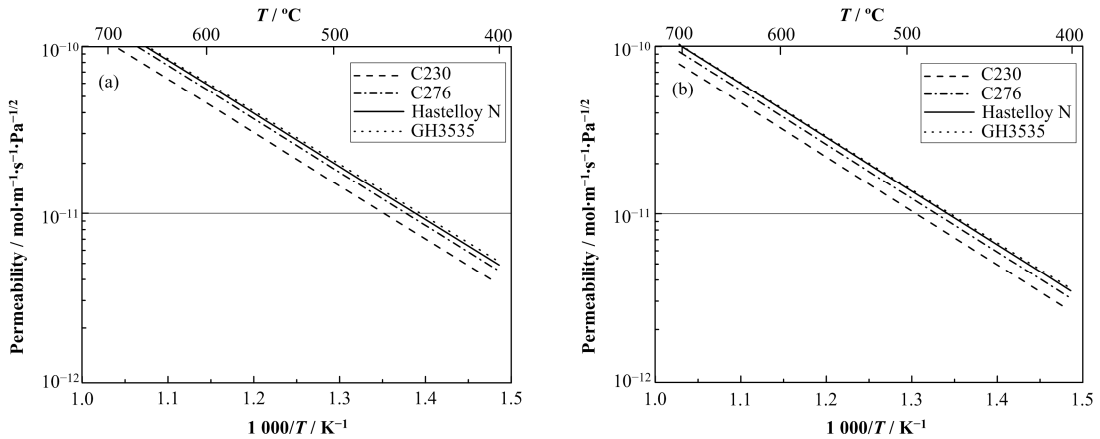


图2 氢(a)和氘(b)在结构材料中的渗透系数
 Fig.2 Permeability of hydrogen (a) and deuterium (b) in structural materials.

由图2可知，氢、氘在4种镍基合金中的渗透系数随温度而增大，这说明了氢气和氘气在合金材料中的渗透系数与温度成正相关。

2.3 镍基合金的主要化学成分含量对渗透系数的影响

根据文献^[16-17]，在400-700℃内，氢气在纯镍中的渗透系数的量级是 10^{-11} - 10^{-10} ，而实验中测得

氢气在镍基合金中的渗透系数的量级跨度更大, 分布在 10^{-12} – 10^{-10} 之间, 并且在同一温度下都低于氢气在纯镍中的渗透系数, 说明了在镍基合金中其他成分影响下, 一定程度上降低了氢气在材料中的渗透性。

同一温度下, 氘 (氘) 在 4 种材料中的渗透系数的值处于同一量级, 其中 GH3535 与 Hastelloy alloy N 合金的渗透系数很接近, 这主要是因为 GH3535 是美国 Hastelloy alloy N 的国产化, 两者的化学成分接近; Hastelloy alloy C276 与 Hastelloy alloy N 比较而言, 两者主要成分中 Mo、Fe 的含量无明显差异, 但是前者渗透系数要小一些, 由于 Ni 是基体成分, 这主要是由于 Cr 含量不同造成的, Cr 的含量增加使得渗透系数变小。

2.4 氢、氘在熔盐堆结构材料中渗透系数的指前因子

经验证在 400–700 °C 内, 氢、氘在 Hastelloy alloy C230、Hastelloy alloy C276、Hastelloy alloy N 及 GH3535 这 4 种镍基合金中的渗透系数符合阿伦尼乌斯公式, 即:

$$\phi = \phi_0 \exp(E_p / RT) \quad (4)$$

每种材料 3 次测试结果的指前因子和活化能平均值如表 2、3 所示。

表 2 气在结构材料中的渗透系数

Table 2 Permeability of hydrogen in structural materials.

结构材料 Structural materials	指前因子 ϕ_0 Pre-exponential factor / $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$	活化能 E_p Activation energy / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Hastelloy alloy C230	2.05±0.08	61.06±0.3
Hastelloy alloy C276	2.47±0.10	61.05±0.5
Hastelloy alloy N	2.58±0.06	60.83±0.3
GH3535	2.45±0.12	60.27±0.6

表 3 氘在结构材料中的渗透系数

Table 3 Permeability of deuterium in structural materials.

结构材料 Structural materials	指前因子 ϕ_0 Pre-exponential factor / $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$	活化能 E_p Activation energy / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Hastelloy alloy C230	1.63±0.12	61.78±0.5
Hastelloy alloy C276	1.92±0.15	61.71±0.3
Hastelloy alloy N	2.06±0.09	61.53±0.6
GH3535	1.97±0.17	61.10±0.8

2.5 氘在熔盐堆结构材料中的渗透系数

通过氢气和氘气的渗透系数, 可以得到在同种材料中, 氢的渗透系数与氘的渗透系数的比值, 结果如图 3 所示, 该比值随温度升高而略有降低, 此趋势与国外研究相符^[18]。可能由于高温下合金基体内的晶格点阵振动加剧, 间隙体积变大, 促进体积和质量较大的原子核沿晶格点阵的间隙扩散。

氢气与氘气在 4 种材料中的渗透系数之比接近 $\sqrt{2}:1$, 再次验证了该渗透过程是体扩散, 表明经典的扩散理论在此条件下适用, 即氢同位素在这 4 种材料中的渗透系数与自身的质量数平方根成反比, 从而可以根据式(3)推导出氘与氘在 4 种材料中的渗透系数之比为 $\sqrt{3}:1$, 并估算出氘在熔盐堆结构材料中的渗透系数, 如图 4 所示。

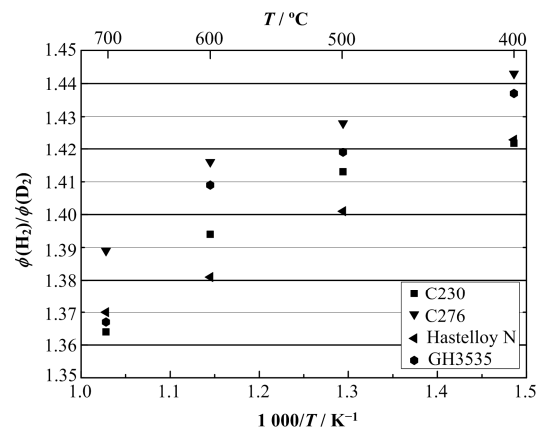


图 3 氢、氘在结构材料中的渗透系数比值
Fig.3 Ratio of the permeabilities of hydrogen and deuterium in structural materials.

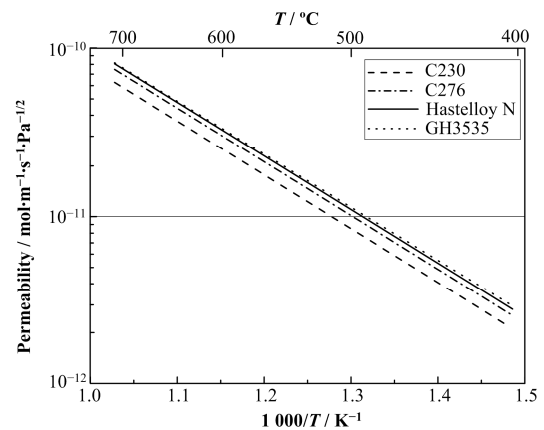


图 4 氘在结构材料中的渗透系数
Fig.4 Permeability of tritium in structural materials.

根据氢、氘在结构材料中的渗透系数, 可初步估算在 400–700 °C 内, 氘在 Hastelloy alloy C230、Hastelloy alloy C276、Hastelloy alloy N 以及 GH3535 这 4 种镍基合金中的渗透系数, 如表 4 所示。

表4 氦在结构材料中的渗透系数
Table 4 Permeability of tritium in structural materials.

结构材料 Structural materials	指前因子 ϕ_0 Pre-exponential factor / $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$	活化能 E_p Activation energy / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Hastelloy alloy C230	1.18±0.05	61.42±0.4
Hastelloy alloy C276	1.43±0.06	61.38±0.4
Hastelloy alloy N	1.49±0.03	61.18±0.5
GH3535	1.42±0.07	60.69±0.7

3 结语

实验中通过模拟氢同位素在熔盐堆结构材料中的渗透过程,测得 400–700 °C 内不同压力下的氢气和氦气在 4 种镍基合金中的渗透系数。实验发现氦、氦在结构材料中的渗透通量与气体压力平方根成正比。温度对气体渗透平衡所需的时间影响较大,且随着温度的升高,时间有缩短的趋势,氢同位素在材料中的渗透系数随温度增大,与温度倒数的关系符合阿伦尼乌斯公式。随着温度的升高,氢气和氦气的渗透系数之比有降低趋势。在同一温度下,氦、氦在同一合金中的渗透系数比值都接近 1.4,符合经典扩散理论。合金元素对镍基合金的渗透系数有一定的影响,成分相似的 GH3535 和 Hastelloy alloy N 导致其渗透系数接近。在镍基合金中主要的合金元素中,Cr 含量的增加会导致渗透系数降低,而 Mo、W、C 等其他元素对于渗透系数的影响需要做进一步的研究。根据氦、氦在合金材料中的实验结果以及同位素效应,初步估算在 400–700 °C 内,氦在 4 种镍基合金中渗透过程的指前因子为 $1.1 \times 10^{-7} - 1.6 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1/2}$ 和活化能为 59–62 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献

- 郭张鹏, 张大林, 肖瑶, 等. 物理-热工耦合计算方法在熔盐堆稳态分析中的应用[J]. 原子能科学技术, 2013, 47(11): 2071–2076
GUO Zhangpeng, ZHANG Dalin, XIAO Yao, *et al.* Application of coupled neutronics/thermal-hydraulics computational method for steady-state analysis of molten salt reactor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2013, 47(11): 2071–2076
- 张志安, 夏晓彬, 朱兴望, 等. 含在线处理的熔盐堆源项计算[J]. 核技术, 2014, 37(2): 020603
ZHANG Zhian, XIAO Xiaobin, ZHU Xingwang, *et al.* Source terms calculation for the MSRE with on-line

- removing radioactive gases[J]. Nuclear Techniques, 2014, 37(2): 020603
- 秋穗正, 张大林, 苏光辉, 等. 新概念熔盐堆的固有安全性及相关关键问题研究[J]. 原子能科学技术, 2009, 43(增刊): 64–75
QIU Suizheng, ZHANG Dalin, SU Guanghui, *et al.* Research on inherent safety and relative key issues of a molten salt reactor[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2009, 43(Suppl): 64–75
- Zeng Y S, Wu S W, Qian Y, *et al.* Apparatus for determining permeability of hydrogen isotopes in molten-salt[J]. Nuclear Science and Techniques, 2014, 25(4): 040602
- Mays G T, Smith A N, Engel J R. Distribution and behavior of tritium in the coolant-salt technology facility[Z]. ORNL/TM-5759, 1977: 3
- Rosenthal M W, Briggs R B, Kasten P R. Molten-salt reactor program semiannual progress report[R]. ORNL-4548, 1970: 53–54
- Takeda T, Iwatsuki J, Inagaki Y. Permeability of hydrogen and deuterium of Hastelloy XR[J]. Journal of Nuclear Materials, 2004, 326(1): 47–58
- 徐志成. 含氦废物的处理和处置[M]. 北京: 中国原子能出版社, 1986: 53–55
XU Zhicheng. The treatment and disposal of waste containing tritium[M]. Beijing: China Atomic Energy Press, 1986: 53–55
- 孙秀魁, 徐坚, 刘宝昌. 超高真空气相氢渗透装置的研制与应用[J]. 真空科学与技术, 1986, 6(6): 32–37
SUN Xiukui, XU Jian, LIU Baochang. Study and application of vapour hydrogen permeator with ultr-high vacuum system[J]. Vacuum Science and Technology, 1986, 6(6): 32–37
- 刘兴钊, 王豪才, 杨邦朝, 等. 超高真空气相氢渗透系统的研制[J]. 真空科学与技术, 1996, 16(6): 409–414
LIU Xingzhao, WANG Haocai, YANG Bangchao, *et al.* The design of ultra high vacuum gaseous hydrogen permeation apparatus[J]. Vacuum Science and Technology, 1996, 16(6): 409–414
- 孙开磊, 孙新利. 真空氦质谱检漏原理与方法综述[J]. 真空电子技术, 2007, 49(6): 62–65
SUN Kailei, SUN Xinli. Summary of the theory and method of vacuum helium-mass-spectroscopy leak detection[J]. Vacuum Electronics, 2007, 49(6): 62–65
- David L. Molten salt reactors: a new beginning for an old idea[J]. Nuclear Engineer and Design, 2010, 240(6):

- 1644–1656
- 13 黄昆. 固体物理学[M]. 北京: 人民教育出版社, 1966: 82
HUANG Kun. Solid state physics[M]. Beijing: People's Education Press, 1966: 82
- 14 蒋国强, 罗德礼, 陆光达, 等. 氚和氘的工程技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007: 49
JIANG Guoqiang, LUO Deli, LU Guangda, *et al.* Tritium and industry techniques of tritium[M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2007: 49
- 15 陈长安, 武胜, 倪然夫, 等. 氚在不锈钢中的体扩散行为[J]. 核化学与放射化学, 2000, 22(3): 144–150
CHEN Chang'an, WU Sheng, NI Ranfu, *et al.* Bulk diffusion of tritium in stainless steel[J]. Journal of Nuclear and Radiochemistry, 2000, 22(3): 144–150
- 16 Shiraishi T, Nishikawa M, Fukumatsu T. Permeation of multi-component hydrogen isotopes through nickel[J]. Journal of Nuclear Materials, 1998, 254: 205–214
- 17 Lee S K, Ohn Y G, Noh S J. Measurement of hydrogen permeation through nickel in the elevated[J]. Journal of the Korean Physical Society, 2013, 63(10): 1955–1961
- 18 Noh S J, Lee S K, Kim H S, *et al.* Deuterium permeation and isotope effects in nickel in an elevated temperature range of 450–850 °C[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39: 12789–12794

Estimation of permeability of tritium in structural materials of molten salt reactor based on hydrogen isotope

PI Li^{1,2} LIU Wei¹ ZHANG Dongxun¹ QIAN Yuan¹ WANG Guanghua¹ ZENG Youshi¹ DU Lin¹

¹(Key Laboratory of Nuclear Radiation and Nuclear Energy Technology, Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Jiading Campus, Shanghai 201800, China)

²(University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Background: Tritium, as a by-product in the core of Thorium-based Molten Salt Reactors (TMSRs), easily diffuses through the structure materials at high temperatures and into the atmosphere. **Purpose:** To reduce the damage of tritium to the environment, it is necessary to research the permeation behaviors of tritium in the candidate structural materials of TMSRs. **Methods:** In this study, Hastelloy alloy C230, Hastelloy alloy C276, Hastelloy alloy N and GH3535, the candidate structural materials of TMSRs, were used. With the method of gas driven permeation, hydrogen and deuterium were used to simulate the permeation process of tritium and their permeabilities in these materials were examined at the temperature range of 400–700 °C. **Results:** The fluxes of hydrogen and deuterium were proportional to the square root of the gas pressure. Their permeabilities were a little different in these alloys and increased with experimental temperature. The relationship between the permeability and the reciprocal of the temperature was suit for Arrhenius formula. **Conclusion:** The permeabilities of hydrogen isotopes in GH3535 and Hastelloy alloy N are very close, which is in the same magnitude with that in Hastelloy alloy C230 and Hastelloy alloy C276. At the experimental temperatures, the ratios of the permeability between hydrogen and deuterium in these materials are all close to 1.4, which is consistent with the classical diffusion theory. According to the theory, pre-exponential factors for tritium permeation in these materials are 1.1×10^{-7} – 1.6×10^{-7} mol·m⁻¹·s⁻¹·Pa^{-1/2} and activation energy is 59–62 kJ·mol⁻¹.

Key words Hydrogen isotope, Molten Salt Reactor (MSR), Structural material, Permeability

CLC TL341