

钨粉中驻留氙去除技术研究

于文臻^{1,2}, 黄河², 王占雷¹, 严俊¹, 叶小球^{1,2}, 王雪峰¹, 罗林龄¹, 冯春蓉¹,
李冰清², 饶咏初^{1,2}, 肖瑶¹

(1. 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621908)

(2. 中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 绵阳 612907)

摘要: 氢同位素在钨基材料中的滞留及有效去除, 对于材料在聚变堆工况下的损伤评估和氢同位素燃料的投放有着重要的意义。为消除块体钨的几何尺寸因素在氢同位素滞留与有效去除研究中的影响, 本研究使用钨粉进行了氢同位素滞留与有效去除, 采用热解吸法与同位素置换法 2 种方式对气相热充进入钨粉的氙进行去除, 获得了 2 种方式去除后钨粉中氙的残留量、脱附特征峰、固溶度等结果。结果表明, 2 种去除方式对于钨粉中驻留的表面吸附、低能陷阱捕获和高能陷阱捕获的氙都有明显的去除效果; 2 种去除方式达到平衡的时间与条件不同; 同位素置换法相较热解吸法去除效果更好, 但操作难度更大, 综合考虑, 热解吸法具有较大优势。

关键词: 钨; 氙; 热解吸; 同位素交换

中图分类号: TL62⁺7

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)11-3932-06

人类的活动离不开能源, 当今社会, 能源问题日益显著。为解决能源问题, 人们做了诸多尝试^[1]。聚变能则由于燃料来源广泛, 储量巨大, 被认为是能够有效解决人类未来能源问题的重要途径^[2]。磁约束热核聚变堆被认为是最可能获得聚变能源的有效途径, 但其反应条件较为苛刻, 对材料的要求相对较高。而钨基材料由于其高熔点、高硬度、高溅射阈值等特点, 被认为是磁约束热核聚变堆第一壁的首选材料^[3-6]。由于氢同位素氙作为燃料, 会渗透滞留于金属材料内部, 不参与聚变反应的燃料循环, 同时会造成氢脆和起泡等风险, 劣化材料性能, 影响金属材料的服役寿命^[7]。因而氢同位素在钨基材料中的滞留及有效去除, 对于材料在聚变堆工况下的损伤评估以及氢同位素燃料的投放有着重要的意义^[8]。然而由于氙的放射性与稀缺性, 实验中采用氙来进行模拟与分析。

由于通过扩散进入材料内部的氢同位素粒子能量较低, 扩散驱动力为高温高压下氢同位素的浓度梯度, 不会对材料表面结构产生损伤, 材料中氢同位素的分布更加均匀, 更有利于获得钨基材料中氢同位素的滞留与有效去除基本规律^[9, 10]。目前, 研究人员的工作更多集中在对于块体氢同位素滞留与有效去除的研究^[10-12]。且由于气相渗透的本身特性, 块体钨基材料的表面效应与晶体结构不可避免的会影响到气相渗透的结果。

并且在实际的聚变堆工作环境中, 氙会在钨中沉积, 可能形成无定形状态^[7]。同时经过高温氙辐照之后, 钨表面所形成的纳米结构和 FUZZ 结构与粉末的结构相类似^[8]。

因此, 为使影响因素单一化, 解决聚变应用中的实际问题, 本研究采用气相渗透的方法, 向纯钨粉体中引入氙, 利用热解吸法和氢同位素置换 2 种方式尝试对粉体中滞留的氙进行去除, 并对 2 种去除方式进行讨论, 为后续相关工作提供参考。

1 实验

本实验所用的钨粉 (T109164) 采购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 纯度 99.98%, 粒径 1~5 μm , 外观呈黑色有金属光泽粉末状。为降低粉末中混入的杂质、颗粒体积和结块等条件等对实验的影响, 对样品进行过筛处理, 筛网目数为 2000 目(约 7.5 μm), 以除去样品中结块和较大颗粒的杂质。随后进行高温高真空退火操作, 以排除样品本身内部存在的应力, 缺陷和气体等对实验的影响。退火工作在石英管中进行, 将样品使用钼箔包裹后, 置于石英管中, 保持真空度优于 5.0×10^{-5} Pa, 以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温至 1000 $^{\circ}\text{C}$, 保温 1 h 后自然冷却。

为分析本实验中各种处理后不同样品的物相状

收稿日期: 2019-11-08

基金项目: 国家磁约束核聚变能发展研究专项 (2015GB109002, 2018YFE0312400)

作者简介: 于文臻, 男, 1996 年生, 硕士生, 表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621908, E-mail: yuwenzhen18@gscaep.ac.cn

态, 采用 X 射线衍射仪 (XRD, TD-3500, 丹东通达, 衍射角度 $20^{\circ}\sim 90^{\circ}$) 对各处理前后的样品进行了 X 射线衍射实验。

热充实验在表面物理与化学重点实验室的高压气相热充实验系统上进行。系统示意图如图 1 所示。系统主要由反应部分和检测部分组成。检测部分由精密压力计和真空规组成, 用来检测引入的反应气体压强和真空度。反应部分由气源、反应器和真空泵组成。真空泵用来将系统中原有气体抽出, 以保证反应气体的纯度。氙由 ZrCo 储氙床提供, 氢由 10# 阀门处接入的氢气源提供。

热充实验首先将退火处理好的钨粉置于金属反应器内, 关闭相应阀门后抽真空到 $4\sim 5$ Pa, 检测系统气密性。若气密性良好, 用 $40\sim 50$ kPa 的氙进行清洗, 清洗 2 次, 以降低反应器内原有环境对充氙实验的影响。再将真空抽至 $4\sim 5$ Pa。充入 50 kPa 氙, 升温到 200°C , 保温 30 min 再次清洗。清洗完毕后, 将氙抽走, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度升温到 500°C , 再充入 500 kPa 氙, 保温 4 h 进行热充氙操作。保温完毕后, 对反应器进行快速冷却, 待温度降至室温后, 将钨粉取出进行称量, 进行下一步处理。

采用 2 种方式对纯钨粉体中滞留的氙进行去除, 以对比 2 种方式的去除效果及优劣。首先采用热解吸法对材料中滞留的氙进行去除, 由于氙是在 500°C 环境下充入, 为方便应用与操作, 本次工作的热脱附也在 500°C 的环境下进行, 具体实验操作如下: 将定量的已经充入氙的粉体置于金属反应器内, 对系统抽真

空, 保持反应器内真空度优于 1 Pa。对反应器进行加热, 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 500°C , 保温 4 h 以进行氙去除工作。保温完毕后, 将反应器浸入冷水中进行快速冷却, 取出样品。同时采用同位素置换法对滞留的氙进行去除, 原料为上阶段所制备的已充氙的钨粉体, 实验操作基本同热充实验, 保压气体为氢气, 氢气压力为 500 kPa。

为评估 2 种去除方式对材料中滞留氙的去除效果, 采用 TDS 热脱附实验进行考察。热脱附实验在表面物理与化学重点实验室的高真空气-固反应系统上进行, 该装置上的四极质谱 (QM422, Pfeiffer Vacuum GmbH) 能够对样品加热后释放出的气体组分进行检测, 从而对氢同位素氙在样品中的滞留情况进行分析。具体操作为将样品用铝箔包裹后置于真空石英管中, 保持环境真空度优于 1×10^{-4} Pa, 升温至 1000°C , 升温速率设置为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。样品中热脱附出来的气体通过四极质谱进行实时监测, 并结合标准漏孔对样品中脱附出的气体进行定量检测。

实验前使用标准漏孔对质谱离子流信号强度与漏率进行标定, 得到各含氙粒子流信号强度与漏率呈线性关系以及其系数, 然后根据理想气体状态方程换算得到脱附率 D :

$$D = \frac{LN_A}{mRT} \quad (1)$$

式中, L 为通过线性关系式转换后的漏率 ($\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$), m 为粉装样品的质量 (g), T 为温度 (K), R 为气体常数 ($8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$), N_A 为阿伏伽德罗常量 (6.02×10^{23})。

然后根据计算出的热脱附率, 绘制脱附图谱并进行积分, 得到脱附总量。

2 结果与讨论

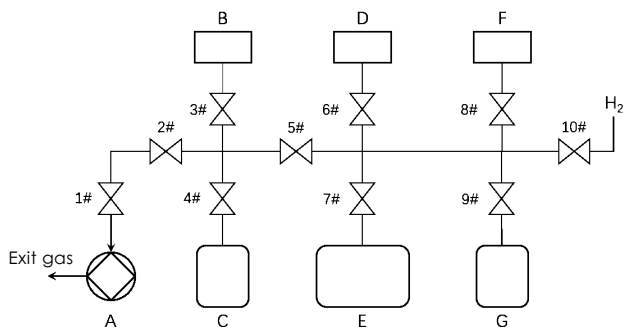
2.1 物相分析

图 2 为原始样品、充氙、充氙后热解吸以及充氙后同位素置换 3 种处理之后钨粉样品的 XRD 图谱。原始样品的 X 射线衍射结果有 4 个明显的峰位, 分别位于 41° W(110)、 58° W(200)、 73° W(211)和 87° W(220), 峰强比与多晶钨的衍射结果相同, 没有明显晶体取向特征, 是典型的粉状纯钨的衍射结果。

3 种实验处理后钨粉的衍射峰均没有明显变化, 表明氙原子和同位素替换的氢原子在钨晶格中主要以固溶形式存在, 没有形成新的化合物。

2.2 热解吸法去除钨中滞留氙

气相热充法是在浓度梯度的作用下, 高温高压的氢同位素通过表面吸附、溶解和扩散的方式进入金属



1#-10#: High pressure value (20 MPa); A: Dry vacuum pump; B: Precision pressure gauge (0.1 MPa); C: Standard volume vessel (300 mL); D: Capacitance diaphragm gauges (1.33×10^3 Pa); E: Metal reactor; F: Precision pressure gauge (6 MPa); G: ZrCo deuterium storage bed

图 1 高压气相热充实验系统

Fig.1 Schematic diagram of high pressure thermal gas charging system

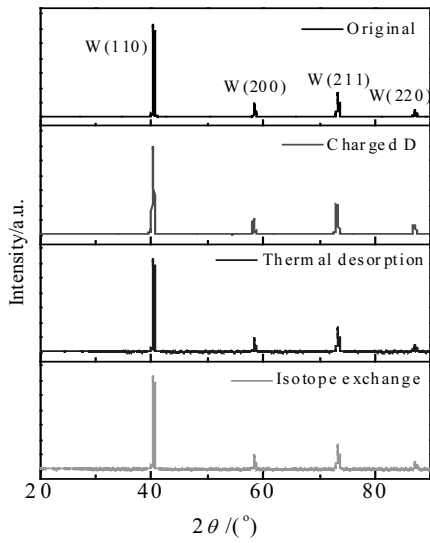


图 2 不同样品的 XRD 图谱
Fig.2 XRD pattern of different samples

材料内部，最终达到动态平衡^[13]。图 3 即为钨粉经过气相热充氘之后，进行 TDS 的热脱附图谱。与片状纯钨和离子注入状态不同的是，块体纯钨有 1 个或 2 个脱附峰^[14]，但从图中可以明显看到 3 个脱附峰的存在。这主要是因为样品状态的差别和注入方式不同所导致。气相热充过程分为 3 个阶段，其中表面吸附阶段与材料的表面积有关，片状纯钨的比表面积相对较小，表面吸附氘的量较少，对热脱附谱影响几乎可以忽略，因而在热脱附谱上不会形成较为明显的脱附峰；但粉体的比表面积较大，对热脱附谱的影响不能够忽略。但是由于结合方式属于物理吸附，并不是化学溶解，所以表面吸附氘的结合力相较固溶在纯钨内部中的氘要弱很多，因而会在热脱附谱上，较低温度区间（120 °C/393 K）处出现较为低平的特征峰。而固溶在纯钨内部的氘主要分为 2 类，一类是被低能陷阱所捕获的氘，主要是由于纯钨样品内部的例如位错、晶界等本征缺陷所导致，其俘获能为 0.85 eV；另一类则是被高能陷阱所捕获，即离子诱导陷阱，主要是纯钨样品内部的俘获能为 1.45 eV 空位和氘团聚所导致^[15, 16]。其中高能陷阱中捕获的氘原子的能量虽然不足以使氘原子取代钨原子，但其依旧会导致再结晶钨中空位浓度升高^[17-19]。

由于钨粉内部的缺陷和晶界等本征缺陷的影响相较于片状钨中较少，且由于钨粉气相热充的反应面积较大，有更多的氘能够被高能陷阱所俘获，因而会在 464 °C（737 K，低能陷阱）和 646 °C（919 K，高能陷阱）处出现 2 个明显的脱附特征峰。

热解吸法是通过改变热充时的高温高压环境，将材料外部氘浓度较高，内部氘浓度较低的浓度梯度改变，使内部氘浓度高于外部氘浓度，并且在高温的作用下加速向外扩散，从而破坏热充的动态平衡，使得氘扩散至材料外部后，被真空泵所抽走，进而达到去除驻留氘的目的。图 4 为钨粉通过热解吸法去除驻留氘实验后的热脱附谱。图 4a 为经过热解吸法处理后钨粉的 TDS 图谱。可以看到 120 °C 附近的表面物理吸

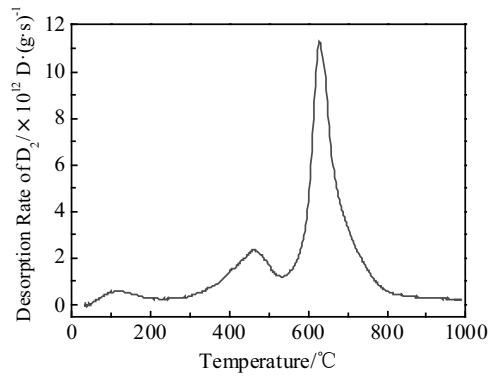


图 3 钨粉气相热充氘热脱附谱
Fig.3 TDS pattern of powder W after D₂ charging

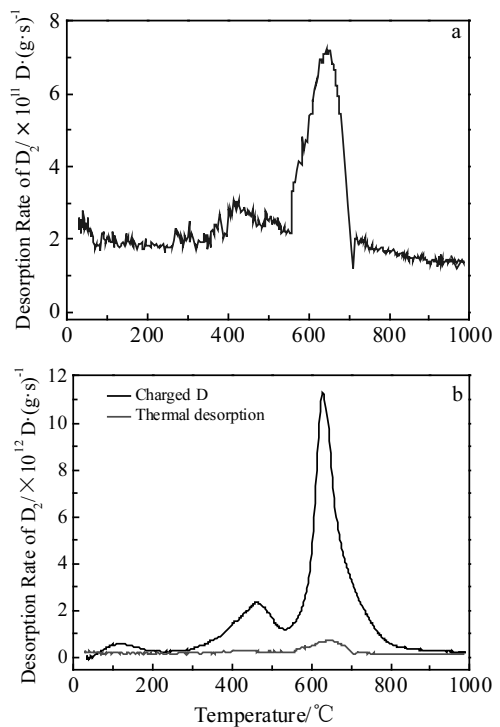


图 4 钨粉热解吸去除驻留氘热脱附谱
Fig.4 TDS patterns of powder W with charged D after thermal desorption: (a) the pattern and (b) the comparison between before and after thermal desorption

附氙脱附峰消失, 而 464 °C 附近的低能陷阱捕获氙脱附峰明显减少, 峰强几乎可以忽略, 而 650 °C 附近钨晶格中固溶氙的脱附峰强度也有着明显的下降。图 4b 为热解吸处理前后的图谱对比。可以看到氙滞留量明显减少, 说明在 500 °C (773 K) 状态下保温 4 h 的热解吸法, 能够较为完整的去除钨粉表面吸附的和被低能陷阱捕获的氙, 而对于高能陷阱中的氙也有较为明显的去除效果。同时从图 4b 中可以看到, 主峰出现的位置基本相同, 峰形相似, 说明在 500 °C 下保温 4 h 的热解吸处理不会明显改变高能陷阱中的氙脱附峰位置和脱附峰形状, 这说明 4 h 的热充和 4 h 的热解吸均会使钨粉中氙滞留扩散达到平衡状态, 因而不会改变脱附峰位置与形状, 符合 Roth^[11]等人的推断。对氙热脱附谱线随时间变化进行积分, 得到热解吸处理前后 W 中 D 的热解吸总量分别为 8.83×10^{16} 与 1.38×10^{15} D/g, 脱附出氙在钨中滞留原子浓度分别为 114 和 18 appm, 去除率为 84%。

2.3 同位素置换法去除钨中滞留氙

同位素置换法也是常用的去除钨中滞留氙的方法, 其原理就是在同样热充环境下, 使用不同种同位素(氙), 利用同位素化学性质相同的特性将钨中滞留

的氙置换出来, 从而达到去除钨中氙滞留的目的^[20]。由于同位素置换法和热解吸法均满足重水产量少、除氙效率高、无伤除氙等优点, 因而同位素置换法和热解吸法被认为是最可行的除氙方法^[21, 22]。同位素置换法图 5 为钨粉通过同位素置换法去除滞留氙实验后的热脱附谱。

图 5a 为经过同位素置换处理之后钨粉的 TDS 图谱, 与热解吸法状况相似, 120 °C 处的表面吸附特征脱附峰消失, 464 °C 处的低能陷阱的特征脱附峰有明显下降, 说明同位素置换同样具有对这 2 种氙的去除能力。图 5b 显示了同位素置换前后的图谱对比, 同样可以看到氙滞留量有着明显减少, 同位素置换法可以去除高能陷阱中固溶的氙。但值得注意的是, 同位素置换后的高能陷阱脱附峰有着轻微的左移 (20 K), 可能是由于置换过程中, 结合位置相对较深的氙被氙置换至浅层, 但由于时间和能量不足, 被置换的氙无法被完全置换出表层, 进而在热脱附谱测试中大量释放。Roth^[11]等人对同位素置换做了 2 种解释: 一种是在近表面过程中, 脱附与置换的行为受到动能转移的影响; 另一种解释是, 在整个样品内部存在各种陷阱, 陷阱对滞留的同位素有

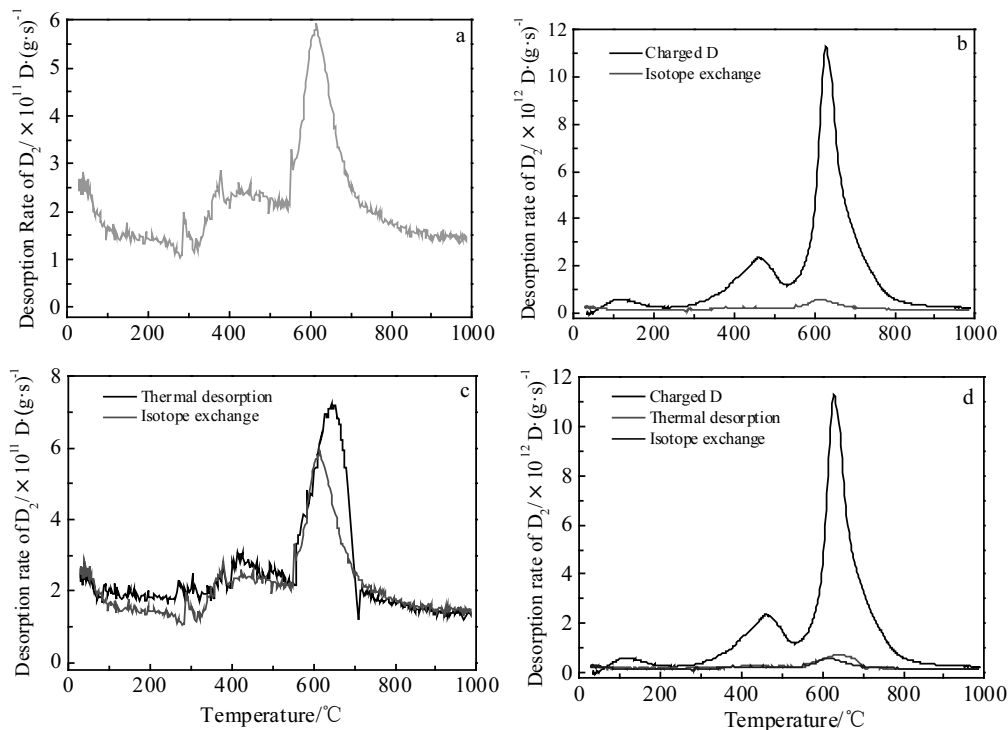


图 5 钨粉同位素置换法驱逐滞留氙热脱附谱

Fig.5 TDS patterns of powder W with charged D after isotope exchange: (a) the pattern, (b) comparison between before and after isotope exchange, (c) comparison between two removal ways, and (d) comparison with all samples

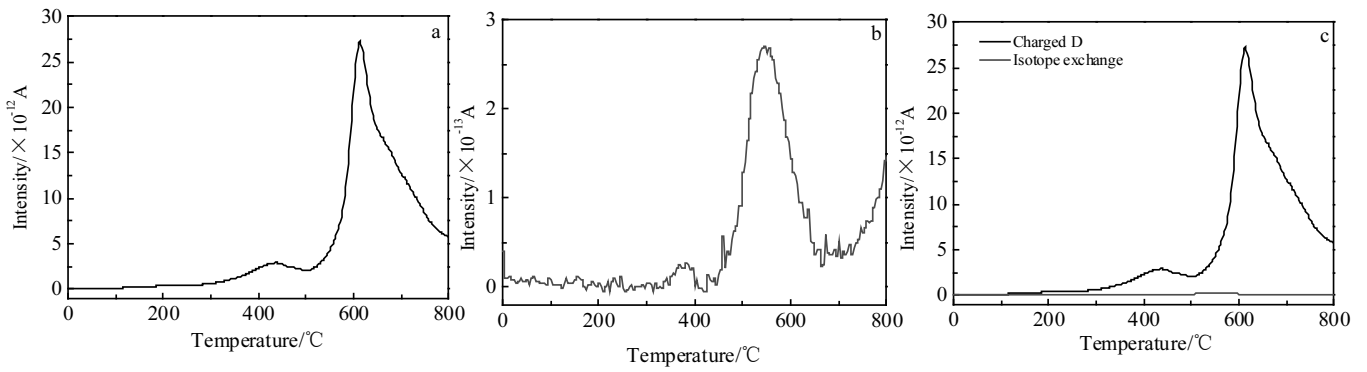


图 6 钨粉同位素置换法驱逐滞留氘热脱附谱 (HD 谱线)

Fig.6 TDS patterns (HD pattern) of powder W with charged D after isotope exchange: (a) charged D, (b) after isotope exchange, and (c) the comparison

表 1 钨粉中滞留氘去除方法对比

Table 1 Comparison between two different ways of removal D in powder W

Sample	Characteristic peak/K	Desorption of D ₂ /× 10 ¹⁵ D·g ⁻¹	Solid solubility/appm	Removal rate/%
Charged D	919	88.3	114	-
Thermal desorption	920	1.38	18	84
Isotope exchange	899	1.28	16	86

阻碍作用,使得置换反应相对缓慢,但是升温可以加快这一反应的进行。这里的结果与第 2 种解释比较相近,说明氢同位素置换主要是通过同位素以体相扩散进入钨然后发生置换反应的方式进行。

图 6 为同位素置换前后钨粉脱附 HD(氘)的 TDS 谱线。从图 6c 的对比谱线中,可以明显看到置换后 HD 的量明显减少。说明同位素置换能够将大部分氘原子从钨粉中置换出来,氘原子的量减少后,HD 的量相应减少。同时从图 6a 中可以看到,同位素置换前,HD 的高能陷阱脱附特征峰位于 613 °C (886 K)。而图 6b 中同位素置换后,HD 的高能陷阱脱附特征峰位于 544 °C (817 K) 处,这也印证了上文的同位素置换的假设。

图 5c 为采用的 2 种去除方式的结果对比谱图。可以看到,同位素置换之后热脱附的氘的量要少于热解吸处理之后脱附的氘,但减少量不明显。对氘热脱附谱线随时间变化进行积分,得到同位素处理后 W 中 D 的热解吸总量为 1.28×10¹⁵ D/g,脱附出氘在钨中滞留原子浓度为 16 appm,去除率为 86%,具体数据对比参见表 1。可以看到,同位素置换去除效果对比热解吸法差别不大,并且会向材料内部引入氢原子,提升材料发生氢脆的风险。综合考虑到实际成本和操作难度等各方面因素,同位素置换法相比热解吸法去除钨粉中滞留的氘并无明显优势。

3 结论

1) 钨粉中滞留的氘主要分为 3 种,表面物理吸附的氘以及固溶在钨内部低能陷阱和高能陷阱中的氘,2 种去除方式对 3 种滞留氘均有较明显的去除效果。

2) 2 种去除方式达到平衡的条件与时间不同: 500 °C/4 h 的热解吸处理会使钨粉体内氘的扩散达到平衡,不会改变氘高能陷阱脱附峰的形状与位置,但 500 °C/4 h 的氢同位素置换并未达到平衡,氘高能陷阱脱附峰存在 20 K 的左移。

3) 同位素置换法去除效果相较热解吸法更好,但是 2 种去除方式的效率差别不大,综合考虑各方因素后,去除钨粉中滞留氘,热解吸法更加合适。

致谢: 感谢对本工作提供支持及帮助的中国工程物理研究院材料研究所陈长安研究员、谈笑博士、高博博士、潘启发博士。

参考文献 References

[1] Shimomura Y, Aymar R, Chuyanov V *et al. Nuclear Fusion*[J], 39(9Y): 1295
 [2] Ding Wenyi(丁文艺), He Haiyan(何海燕), Pan Bicai(潘必才). *Journal of Anhui Normal University: Nature Science*(安徽师范大学学报:自然科学版)[J], 2014(37): 319
 [3] Ding Xiaoyu(丁孝禹), Li Hao(李浩), Luo Laima (罗来马) *et*

- al. Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2013, 37(11): 6
- [4] Lv Guanghong(吕广宏), Luo Guangnan(罗广南), Li Jiangang(李建刚). *Materials China*(中国材料进展)[J], 2010(7): 46
- [5] Wu Yucheng(吴玉程), Yao Gang(姚刚), Luo Laima(罗来马) *et al. The Chinese Journal of Nonferrous Metals*(中国有色金属学报)[J], 2018, 28(4): 81
- [6] Zhou Zhangjian(周张健), Zhong Zhihong(钟志宏), Shen Weiping(沈卫平) *et al. Materials Reports*(材料导报)[J], 2005, 19(12): 5
- [7] Fukai Y, Mori K, Shinomiya H. *Journal of Alloys and Compounds* [J], 2003, 348(1-2): 109
- [8] Yuan Yue(袁悦). *Thesis for Doctorate*(博士论文)[D]. Beijing: Tsinghua University, 2013
- [9] Liu F, Zhou H, Li X C *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2014, 455(1-3): 248
- [10] Barton J L. *Thesis for Doctorate*[D]. California: University of California, 2016
- [11] Roth J, Schwarz-Selinger T, Alimov V K *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 432(1-3): 341
- [12] Barton J L, Wang Y Q, Dittmar T *et al. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*[J], 2014, 332: 275
- [13] Incropera F P. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*[M]. New York: Wiley, 1985
- [14] Wang Wei(王维), Zhang Xuexi(张学希), Ye Xiaoqiu(叶小球) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(12): 161
- [15] Ogorodnikova O V, Roth J, Mayer M. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2003, 313(2): 469
- [16] Shu W M, Luo G N, Yamanishi T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2007, 367-370(part-PB): 1463
- [17] Middleburgh S C, Voskoboinikov R E, Guenette M C *et al. Journal of Nuclear Materials* [J], 2014, 448(1-3): 270
- [18] Shu W M, Kawasuso A, Miwa Y *et al. Physica Scripta*[J], 2007, T128: 96
- [19] Shu W M, Kawasuso A, Yamanishi T. *Journal of Nuclear Materials*[J], 2009, 386-388: 356
- [20] Ogorodnikova O, Markelj S, Efimov V *et al. Journal of Physics: Conference Series*[J], 2016, 748: 012 007
- [21] Pitts R A, Carpentier S, Escourbiac F *et al. Journal of Nuclear Materials*[J], 2013, 438: S48
- [22] Roth J, Tsitroni E, Loarer T *et al. Plasma Physics and Controlled Fusion*[J], 2008, 50(10): 103 001

Deuterium Removal Technology in Tungsten Powder

Yu Wenzhen^{1,2}, Huang He², Wang Zhanlei¹, Yan Jun¹, Ye Xiaoqiu^{1,2}, Wang Xuefeng¹, Luo Linling¹, Feng Chunrong¹,
Li Bingqing², Rao Yongchu^{1,2}, Xiao Yao¹

(1. Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621908, China)

(2. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China)

Abstract: Tungsten is the material of choice for the first wall of magnetically constrained thermonuclear fusion reactors. The retention and effective removal of hydrogen isotopes in tungsten-based materials is of great significance for the damage assessment of materials under the conditions of fusion reactors and the placement of hydrogen isotope fuels. In order to eliminate the influence of the geometrical factors of bulk tungsten in the study of hydrogen isotope retention and effective removal, the work of hydrogen isotope retention and effective removal was carried out in this work, using thermal desorption and isotope exchange. By using these two methods, the deuterium retained in powder tungsten has been removed, and the residual amount, desorption characteristic peak and solid solubility of the tungsten powder in the two methods were obtained. The results show that the two removal methods have obvious removal effects on the three types of deuterium residing in tungsten powder; the time and conditions for the two removal methods to reach equilibrium are different. Although the isotope exchange is more effective than the thermal desorption, its operation is more difficult; so the thermal desorption method has a greater advantage.

Key words: tungsten; deuterium; thermal desorption; isotope exchange

Corresponding author: Ye Xiaoqiu, Ph. D., Associate Researcher, Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621908, P. R. China, Tel: 0086-816-3620127, E-mail: xiaoqiugood@sina.com