

铀包装容器含水量计算分析*

盛俊杰, 李 佳, 张玉庆, 李树勇, 廖 彬

(中国工程物理研究院 总体工程研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以铀材料腐蚀理论、Henry 定律、渗透与泄漏理论为基础,建立了铀包装容器的含水量理论计算方法,分析了铀包装容器在不同状态下的水分含量及其变化规律.结果表明,水分的泄漏量、渗透量和泄漏渗透处两端的压力差成正比,渗透与材料本身的渗透系数有关;有机材料吸附水不仅与材料自身的饱和含水率有关,而且和有机材料所处的水分分压有关;铀水反应消耗水量与铀材料质量、表面积及时间成正比.水分的渗透、环境湿度及有机材料吸附水是影响铀包装容器中水分的主要因素.

关键词: 铀; 包装容器; 水分; 相对湿度; 渗透与泄漏

中图分类号: TG146.8; TB485.2 **文献标志码:** A **DOI:** 10.21656/1000-0887.390310

引 言

铀是一种化学性质比较活泼的金属,在贮存过程中极易与水分、氧气、氢气反应而腐蚀^[1-5].铀材料长期贮存时需在特定的密封贮存容器中贮存和转运,贮存容器的密封性能(泄漏和渗透)及水分的变化情况对铀材料的腐蚀有明显影响.由于周围环境中的活性气体通过贮存容器密封圈的渗入(包括渗透和泄漏)会造成对铀材料的腐蚀,特别是水分(水分对铀材料有强烈的腐蚀作用).同时,为减小贮存容器在运输过程中的振动,贮存容器内会放置一定的有机材料起到减振及保护作用.因此,准确计算分析铀贮存容器内的水分含量是评估铀贮存可靠性的重要指标之一.

关于贮存用密封容器密封性能及相对湿度对容器内气氛的影响,陈晓丽等^[6]通过实验和理论分析了密封包装容器内湿度的变化规律,包装容器内相对湿度随时间呈递增或递减的指数函数规律变化,在容器中放置适量的分子筛干燥剂可有效降低湿度,重点介绍了包装容器的湿度变化规律和控制手段,未涉及铀材料.蔡建等^[7]针对复合材料长贮密封包装容器开展了干燥控湿设计探讨,提出了复合材料包装容器防潮阻隔结构设计的注意要点,探索确定了一种较为切合实际的干燥剂用量计算方法,但未分析影响密封包装容器内部微环境相对湿度的主要因素.孙贵之等^[8]定性分析了影响弹药储存微环境温湿度变化的因素,弹药的生产原始状态及包装密封技术是影响未来弹药储存寿命的重要因素,提出了控制弹药密封包装微环境温湿度变化的主要技术方法.安振涛等^[9]试验研究了弹药密封包装内部湿度变化规律,但缺少一定的理论和影响因素机理分析;王延忠等^[10]研究表明,泄漏是干气密封失效的主要形式,而密封环端面又是主要的泄漏通道,但仅分析了密封结构的影响.刘文俊等^[11]研究了复合材料纤维在

* 收稿日期: 2018-11-22; 修订日期: 2019-06-03

作者简介: 盛俊杰(1986—),男,高级工程师,博士(通讯作者. E-mail: scu2005sjj@163.com).

不同湿热环境下的力学性能,结果表明湿热环境对材料性能影响比较大。

由于铀材料贮存容器内水分的来源主要包括通过密封结构的泄漏进入、通过密封结构的渗透进入、有机材料吸附水的解附、气相空间水分,水分的消耗主要为铀材料的消耗。而目前几乎所有研究只考虑了单个因素对贮存容器内水分或相对湿度的影响、侧重于实验研究、侧重于湿度控制方式和密封结构设计,未涉及主要因素的影响机理、未综合考虑这些因素对贮存容器内水分的影响。

铀包装容器的水分来源主要包括泄漏与渗透水分、有机材料吸附水分、铀材料消耗水分及气相空间水分。因此,需要针对铀材料的贮存容器,开展容器内的含水量分析计算,分析各类水分来源与消耗的贡献。基于此,本文结合渗透与泄漏理论、铀材料腐蚀理论、Henry 定律分析了渗透与泄漏水分、有机材料释放水、铀材料反应消耗水以及气相空间内的水分,最后给出影响贮存容器水分的主要因素。

1 水分的来源与消耗

通过计算贮存容器内含水量随贮存时间的变化规律可以预测铀材料的腐蚀情况,可以预测贮存容器内含水量与漏率的关系,这样就可以为不同含水量要求控制所需的漏率。因此,需要重点对贮存容器内水分的来源及消耗的变化规律进行分析计算。铀材料贮存容器内水分的来源有三个方面:一是通过密封结构的泄漏进入;二是通过密封结构的渗透进入;三是有机材料释放水。铀材料贮存容器内水分的消耗主要有:铀部件表面反应消耗水、向外渗透与泄漏消耗水等。

1.1 水分的泄漏和渗透

气体进入密封容器内部的途径主要有:通过容器(主要是密封面)的微小漏孔泄漏进入容器,经容器壁及密封圈内部通过固态扩散(即渗透)进入容器。泄漏的实质为气体在漏孔内流动扩散,渗透的实质为气体在固态密封圈中扩散(水分等气体在金属容器壁内部的固态扩散量很少,可以忽略),这两者的机制有所不同,需要分开考虑。

1.1.1 水分的泄漏

水分通过密封面的泄漏量 J_L 可以通过泄漏率 q_L 来描述,泄漏率是指在单位时间内通过某截面泄漏的气体量,也就是通过密封面的流量,单位为 $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$,因此一段时间内通过密封面的总泄漏量为

$$J_L = \int_0^t q_L dt, \quad (1)$$

式中 J_L 为通过密封面的泄漏量, $\text{Pa}\cdot\text{m}^3$; q_L 为泄漏处的泄漏率, $\text{Pa}\cdot\text{m}^3/\text{s}$; t 为时间, s 。

气体泄漏率与泄漏处两端的压力差和气体流动性质有关,其中,压力差可以用如下关系描述^[12-13]:

$$q_L = C_L \cdot \Delta P = C_L (P_h - P_l), \quad (2)$$

式中 P_h 为泄漏处的高压端某组分的分压, Pa ; P_l 为泄漏处的低压端某组分的分压, Pa ; C_L 为泄漏处的流导, m^3/s ; ΔP 为泄漏处两端的压力差, Pa 。

流导的计算与气体的流动性质有关,对于分子流,流导与压力无关,与温度及气体的 Molar 质量有关^[12]:

$$C_L = K \sqrt{T/M}, \quad (3)$$

式中 K 为与密封面结构相关的参数; T 为绝对温度, K ; M 为泄漏气体的 Molar 质量, kg/mol 。

由式(3)可知,在恒温的条件下, C_L 为常数,因此水分通过密封面的总泄漏量为

$$J_L = \int_0^t C_L (P_E - P) dt = C_L \int_0^t (P_E - P) dt, \quad (4)$$

式中 P_E 为高压端水分分压,即贮存容器外的水分分压,Pa; P 为低压端水分分压,Pa。

低压端的水分分压 P ,即为贮存容器密封圈附近的水分分压,本文暂不考虑贮存容器内不同部位水分的浓度梯度问题,因此 P 也就是贮存容器内的平均水分分压。实际上在水分产生部位附近水分分压较高,在水分消耗部位附近水分分压较低,考虑到贮存的时间很长,可以认为水分的浓度梯度较小,本文将忽略,文中在进行其他水分分压计算时均按此方法考虑。

通过水分的标准泄漏率可以换算得到贮存容器的总氦漏率(氦质谱检漏仪检测)。研究表明,容器标准氦泄漏率可以通过下式换算得到^[12]:

$$q_{H_2O} = q_{He} \sqrt{\frac{M_{He}}{M_{H_2O}} \cdot \frac{T}{T_{He}}}, \quad (5)$$

式中 q_{He} 为容器的标准氦漏率,Pa·m³/s; q_{H_2O} 为容器的标准水分泄漏率,Pa·m³/s; M_{He} 为氦的 Molar 质量, $M_{He} = 4$ g/mol; M_{H_2O} 为水的 Molar 质量, $M_{H_2O} = 18$ g/mol; T_{He} 为氦检漏时的温度,K。

标准漏率是指在漏孔入口处压力为 1.013×10^5 Pa,出口压力低于 1.33×10^3 Pa,温度为 (296 ± 3) K 的标准条件下,单位时间内流过漏孔的漏点温度低于 248 K 的空气中的气体量^[12-13]。即进行标准漏率测定时压差接近于 1 个大气压,因此有

$$q_{H_2O} = C_L \times 1.013 \times 10^5. \quad (6)$$

当知道泄漏系数 C_L 的大小后,由式(6)就可以计算出铀贮存容器的总氦漏率要求。

1.1.2 水分的渗透

水分通过密封圈的渗透量 J_T 可以通过渗透率 q_T 来描述,渗透率是指在单位时间内通过密封圈渗透的气体量,单位为 Pa·m³/s,因此在稳态扩散的条件下一段时间内通过密封圈的总渗透量为

$$J_T = \int_0^t q_T dt, \quad (7)$$

式中 J_T 为通过密封圈的渗透量,Pa·m³; q_T 为密封圈的气体渗透率,Pa·m³/s。

气体渗透率与泄漏处两端的压力差可以用如下关系描述^[13-14]:

$$q_T = C_T \times \Delta P = C_T (P_h - P_l), \quad (8)$$

式中 P_h 为密封圈高压端某组分的分压,Pa; P_l 为密封圈低压端某组分的分压,Pa; C_T 为渗透传导系数,m³/s。

密封结构的渗透系数 C_T 与密封圈的结构尺寸、密封圈材料的性能、温度以及气体的种类有关,根据贮存容器的密封形式和密封圈材料,可以估算出密封圈对水分的渗透系数 C_T 。美国的 Keenan^[13] 研究认为,通过 O 形密封圈的稳态渗透系数 C_T 为

$$C_T = (4/\pi)QL(1-s)^2, \quad (9)$$

式中 L 为 O 形密封圈的长度,cm; s 为密封圈的压缩率; Q 为透水率,g/(cm·s·Pa)。

对于 O 形密封圈,设其直径为 D ,则其稳态渗透系数 C_T 为

$$C_T = 4QD(1-s)^2. \quad (10)$$

值得注意的是,穿过 O 形环密封圈的稳态渗透通量与 O 形环截面尺寸无关,只与 O 形环密封圈的压缩量及周长有关。由式(10)可知,在密封结构一定以及恒温的条件下, C_T 为常数,因此水分通过密封圈的总渗透量为

$$J_T = \int_0^t C_T(P_E - P) dt = C_T \int_0^t (P_E - P) dt. \quad (11)$$

1.2 有机材料释放水

有机材料含水量比较大,如硅泡沫、环氧树脂、泡沫塑料饱和含水量可达百分之几.有机材料吸水特性十分复杂,在水蒸汽压力较低时,可认为吸水过程遵守 Henry 定律,而且可以忽略 Henry 定律常数与温度的相关性.在水分分压为 P 时有机材料的平衡含水量可表示为^[12-13]

$$W_m = m_m K_H P / P_s(T), \quad (12)$$

式中 W_m 为全部有机材料的含水量, g; m_m 为全部有机材料的质量, g; K_H 为全部有机材料的平均 Henry 定律常数,即相对湿度为 100%时每克材料饱和含水量, $W(H_2O) / m$ (有机材料),可以称为有机材料的饱和含水率; $P_s(T)$ 为在某温度 T (K)时的饱和水分分压, Pa.

有机材料的饱和含水率范围在 0.009~0.03 之间^[12-13].但是,有机材料的释水需要一定的时间,释水速率一般规律是材料内含水量越大于水分分压为 P 时的平衡含水量,释放速率越快.因此,当有机材料置于水分分压为 P 的环境中时,其释水速率可表示为

$$\frac{dW}{dt} = k_1(W - W_p), \quad (13)$$

式中 W 为 t 时间后有机材料中的含水量, g; W_p 为有机材料在水分分压为 P 的环境中的平衡含水量, g; k_1 为水分释放速率常数.

水分释放速率常数 (k_1) 由实验确定,或由已有的实验数据推导.

1.3 铀材料反应消耗水

铀与水的反应是一种表面反应,反应的产物为氧化铀和氢气,反应消耗水的量与铀材料的表面积、铀的材料特性(即表面特性)、温度、水分浓度和压力、其他气体(主要指 O_2)的浓度以及时间等有关,与水分反应时铀部件的增重量与时间的关系可由下式表示^[15-16]:

$$\Delta W = Akt^n, \quad (14)$$

式中 ΔW 为铀的增重, g; A 为参与反应的部件表面积, cm^2 ; k 为速率常数, $g/(cm^2 \cdot s)$; t 为时间, h; n 由实验确定,在稳定腐蚀阶段 $n = 1$,即铀的增重为线性增长.

在水分与氧气共存时,铀主要与水分进行反应,因此铀的增重来源于水中的氧元素,则铀水反应造成的气相中水分的消耗量为(取 $n = 1$)

$$W_U = 18.0 \times \Delta W / 16.0 = 18 \times Akt / 16, \quad (15)$$

式中 W_U 为铀水反应造成的气相中水分的消耗量, g.

有研究认为^[16-17],在有 O_2 存在的条件下,在相对湿度 2%~90%、温度 20 °C~100 °C 的环境中,反应速率常数 k 值为

$$k = 4.8 \times 10^{10} \times e^{-12500/T} (g \cdot cm^{-2} \cdot h^{-1}), \quad (16)$$

式中 T 为绝对温度, K.

根据式(15)及(16),在 20 °C 时,在有氧气及水分的环境中,在时间 t 内因与铀反应而消耗的水分为

$$W_U = A \times 1.601 \times 10^{-8} \times t (g). \quad (17)$$

由以上分析可知:水分的泄漏量和泄漏处两端的压力差成正比,水分的渗透量和渗透处两端的压力差成正比,渗透与材料本身的渗透系数有关;有机材料吸附水不仅与材料自身的饱和含水率有关,而且和有机材料所处的温度和水分分压有关;有机材料的释水需要一定的时间,释水速率一般规律是材料内含水量越大于水分分压为 P 时的平衡含水量,释放速率越快;铀

材料与水反应消耗水量与铀材料的质量、零件的表面积及时间成正比。

2 贮存容器含水量计算分析

2.1 计算方法与参数

综合考虑以上几种情况中水分的来源与消耗,结合第1节的分析,只有铀材料为消耗源,其他皆为产生源,这些消耗和产生源的总和可以认为是密封贮存容器内水分总量:

$$W = W_L + W_T + W_I - W_U + W_A, \quad (18)$$

式中 W 为任意时刻贮存容器内水分总量, g; W_L 为任意时刻通过泄漏进入贮存容器内水分的质量, g; W_T 为任意时刻通过渗透进入贮存容器内水分的质量, g; W_I 为任意时刻贮存容器内有机材料释放水分的质量, g; W_U 为任意时刻贮存容器内铀材料反应消耗水分的质量, g; W_A 为任意时刻贮存容器气相空间中水分的质量, g.

假设贮存容器在密封前置于 20 °C 以及相对湿度为 50% 的环境中 (20 °C 时饱和水分分压为 2 338.5 Pa, 则相对湿度为 50% 时水分分压为 1 169.3 Pa)。根据贮存容器内水分的分压, 由理想气体状态方程可计算出气相空间中水分的质量为 $18.0 \times PV/(RT)$ 。结合第 1 节的分析, 可知贮存容器内气相空间中的含水量为

$$W = \frac{18}{RT}(C_L + C_T) \int_0^t (P_E - P) dt + \frac{K_H m_m (1\ 169.3 - P)}{2\ 338.5} - A \times 1.601 \times 10^{-8} \times t + 18 \times \frac{(P_0 - P)V}{RT}, \quad (19)$$

式中 P_0 为初始时刻时贮存容器的初始水分的分压, Pa; V 为贮存容器自由空间的容积, m^3 。

根据多年的铀材料贮存容器数据, 贮存间的相对湿度一般在 50% 左右, 贮存容器内的相对湿度可以控制在 5%。由此可以认为贮存容器内的平均湿度为某个恒定值, 可以对上式进行简化, 因此贮存容器内水分总量可以估算为

$$W = \frac{18(C_L + C_T)}{RT}(P_E - P)t + \frac{K_H m_m (1\ 169.3 - P)}{2\ 338.5} - A \times 1.601 \times 10^{-8} \times t + \frac{18(P_0 - P)V}{RT}. \quad (20)$$

2.2 计算分析

假定贮存容器中有 1 处用到密封圈, 其内圈直径为 500 mm, 截面尺寸为 7 mm, 压缩率为 15%。密封圈材料为丁腈橡胶 (一种耐油密封橡胶), 美国 Keenan 的研究结果表明, 丁腈橡胶 (未注明牌号) 在 20 °C 时的透水率为 5.34×10^{-8} std cc/(cm·s·torr) (换算成 1 个大气压下, 即 4.055×10^{-9} m^2/s)^[13], 有研究表明掺碳黑的丁腈-18 橡胶的透水率为 1.02×10^{-7} g·cm/(cm²·h·torr) (换算成 1 个大气压下, 即 2.68×10^{-9} m^2/s), 黄远红等对 25501 丁腈橡胶 (即含有 25% 的丙烯腈) 研究的结果为 7.78×10^{-13} g·cm/(cm²·s·Pa) (换算成 1 个大气压下, 即 9.81×10^{-9} m^2/s)^[18], 三者之间的差异可能来源于丁腈橡胶的种类和配方工艺不同。计算中先按较大值考虑 (9.81×10^{-9} m^2/s), 由式 (10) 可得到贮存容器密封后的水分渗透系数为 $1.416\ 1 \times 10^{-8}$ m^3/s 。上述换算见附录。

2.2.1 泄漏与渗透水分

由式 (5) 和 (6) 可知, 假设密封贮存容器的整体标准氦 (泄) 漏率小于 1.0×10^{-6} Pa·m³/s, 则计算可得 C_L 值:

$$C_L = 1 \times 10^{-6} \times \sqrt{\frac{4}{18} \times \frac{293}{248}} \times \frac{1}{1.013 \times 10^5} = 5.06 \times 10^{-12} \text{ m}^3/\text{s}. \quad (21)$$

可以看出当贮存容器的漏率在 10^{-6} 量级时, 泄漏系数远远小于密封圈的渗透系数(丁腈橡胶为 $1.416 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$). 假设贮存容器外(贮存间)的相对湿度为 10%, 那么 $P_E = 233.86 \text{ Pa}$; 假设贮存容器内部相对湿度为 5%(暂定), 那么 $P = 116.93 \text{ Pa}$. 结合式(20), 泄漏与渗透水含量如图 1 所示, 其中 1 年后泄漏和渗透水分的总量分别为

$$W_L = \frac{18C_L}{RT}(P_E - P)t = \frac{18 \times 5.06 \times 10^{-12}}{8.314 \times 293} \times 1\,169.3 \times \left(\frac{10}{50} - \frac{5}{50}\right) \times 365 \times 24 \times 3\,600 = 1.38 \times 10^{-4} \text{ g}, \quad (22)$$

$$W_T = \frac{18C_T}{RT}(P_E - P)t = \frac{18 \times 1.416 \times 10^{-8}}{8.314 \times 293} \times 1\,169.3 \times \left(\frac{10}{50} - \frac{5}{50}\right) \times 365 \times 24 \times 3\,600 = 0.385 \text{ g}. \quad (23)$$

结合式(22)和(23), 可以得到在贮存容器的整体标准氙(泄)漏率小于 $1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 时, 泄漏和渗透水分的总和为 0.386 g.

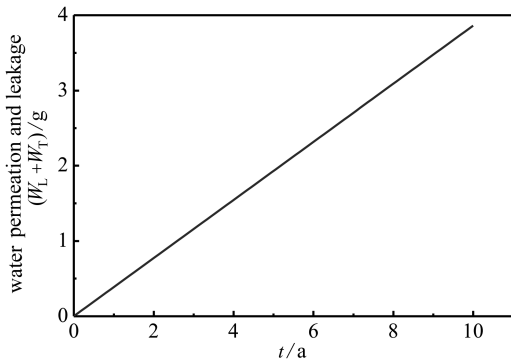


图 1 泄漏与渗透水量与时间的关系

Fig. 1 Water permeation and leakage vs. time

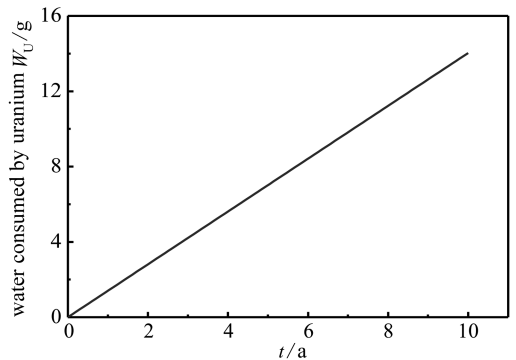


图 2 铀消耗水与时间的关系

Fig. 2 Water consumed by uranium vs. time

2.2.2 有机材料释放水

贮存容器内的有机材料很少, 主要包括丁腈橡胶、硅泡沫等, 其总量约为 500 g. 根据研究资料^[15, 18], 丁基橡胶在相对湿度 70% 时放置 48 h 后的含水量为 0.72%, 由于材料有差别(即 $K_H = 0.0072$), 所得数据仅为参考, 但目前尚无确切数据, 计算中取一个较大的值 $K_H = 0.015$. 这几种材料的平均饱和含水率按 1.5% 考虑, 贮存容器装配初始相对湿度暂按 50% 考虑, 贮存容器的相对湿度按 5% 考虑, 则可计算出铀材料贮存一定时间后, 贮存容器内水分总量.

假设贮存容器内有机材料在装箱前置于 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 以及相对湿度为 50% 的环境中 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ 时饱和水分分压为 $2\,338.5 \text{ Pa}$, 则相对湿度为 50% 时水分分压为 $1\,169.3 \text{ Pa}$), 则有机材料的饱和含水量为

$$W_m = m_m K_H P / P_s(T) = m_m K_H \times 1\,169.3 / 2\,338.5. \quad (24)$$

当有机材料置于水分分压为 P , 温度为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的贮存容器环境中时, 有机材料的平衡含水量为

$$W_p = m_m K_H \times P / 2\,338.5. \quad (25)$$

当饱和吸水的有机材料置于水分分压为 P 的贮存容器环境中时,有机材料的总释水量为

$$W_1 = W_m - W_p = m_m K_H (1\ 169.3 - P) / 2\ 338.5. \quad (26)$$

由式(26)可以计算出贮存一定时间后,有机材料释放水的总量为

$$W_1 = 0.015 \times 500 \times \frac{1\ 169.3(1 - 5/50)}{2\ 338.5} = 3.712\ 5\ \text{g}. \quad (27)$$

如果贮存容器在比较低的湿度下进行装箱,假设相对湿度为 4%,假定贮存 1 年后的相对湿度为 5%,则可计算出贮存 1 年后,有机材料释放水的总量为

$$W_1 = 0.015 \times 500 \times \frac{1\ 169.3(4/50 - 5/50)}{2\ 338.5} = -0.075\ \text{g}. \quad (28)$$

负值表示有机材料没有释放水反而吸水,也就是说如果铀材料装箱前在相对湿度比较低的环境中进行装配,那么贮存容器内有有机材料释放的水含量将是非常低的。

2.2.3 铀材料反应消耗水

每个贮存容器中铀材料的表面积按照 $1\ \text{m}^2$,自由体积为 $100\ \text{L}$,通过式(17)可以计算出铀材料贮存后消耗水与时间的关系如图 2 所示,其中 1 年后消耗的水约为

$$W_U = A \times 1.601 \times 10^{-8} \times t = 1 \times 10^4 \times 1.601 \times 10^{-8} \times 365 \times 24 = 1.402\ 5\ \text{g}. \quad (29)$$

2.2.4 气相空间内的水分

贮存容器与铀材料之间有一定的间隙,装入铀材料和有机材料后,贮存容器内的自由空间按照 $100\ \text{L}$ 计算.贮存间内外温度均为 $293\ \text{K}$,则贮存容器间隙气相空间内的水分为

$$W_G = \frac{18(P_0 - P)V}{RT} = \frac{18 \times 1\ 169.3 \times (1 - 5/50)}{8.314 \times 293} \times 100 \times 10^{-3} = 0.855\ 4\ \text{g}. \quad (30)$$

可以看出,贮存容器自由空间内气相空间内的水分和自由空间体积成正比,当合理控制自由空间体积时就可以很好地控制气相空间内的水分.如 $V = 1\ \text{L}$ 时,水分的含量降低两个数量级(变为毫克量级),将会变得非常少。

2.3 计算结果分析

密封贮存容器含水量与初始湿度和贮存容器的整体漏率相关.密封贮存容器内部初始湿度与装配工艺环境密切相关,根据不同的装配环境并假设贮存容器的漏率在 $10^{-6}\ \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 量级,可通过(总量 = 泄漏渗透 + 有机材料释水 + 气相空间内的水分 - 铀材料消耗)计算贮存容器内部的含水量:

$$W = (W_L + W_T) + W_1 + W_A - W_U. \quad (31)$$

2.3.1 装配湿度的影响

由以上分析可以看出,当贮存容器装配相对湿度控制在 50% 左右时,那么,贮存 1 年后,贮存容器内相对湿度暂按 5% 考虑,该情况下,有机材料总释水为 $3.712\ 5\ \text{g}$,则由式(20)和(31)可以计算出贮存 1 年后贮存容器内的水分总量 W 为

$$W = 0.386 + 3.712\ 5 + 0.855\ 4 - 1.402\ 5 = 3.551\ 4\ \text{g}, \quad (32)$$

式中第一、第二、第三和第四项分别为泄漏渗透进来的水分、有机材料释放的水分、贮存容器内气相空间内的水分和铀材料反应消耗的水分。

当贮存容器在相对低的湿度下装配时,即装配相对湿度控制在 4% 左右时,那么,贮存 1 年后,贮存容器内相对湿度暂按 5% 考虑,该情况下,有机材料总释水为 $-0.075\ \text{g}$,则由式(20)和(31)可以计算出贮存 1 年后贮存容器内的水分总量 W 为

$$W = 0.386 - 0.075 + 0.855\ 4 - 1.402\ 5 = -0.236\ 1\ \text{g}, \quad (33)$$

式中第一、第二、第三和第四项分别为泄漏渗透进来的水分、有机材料释放的水分、贮存容器内气相空间内的水分和铀材料反应消耗的水分。负值表示贮存容器内的水分含量小于0,也就是说在相对低的湿度下装配时,理论上贮存容器内产生的水分总量会被全部消耗掉。由此可以看出,有机材料释放水量是贮存容器内部水分的主要来源之一,通过控制装箱前的相对湿度可以为贮存容器内铀材料营造一个优良的气氛环境,将会大大降低水分引起的铀材料化学腐蚀现象。

由式(32)和(33)可知,当在相对高的湿度下进行装配时,有机材料所释放的水分是贮存容器内水分的重要来源,如果有机材料装配前进行干燥处理,在较低湿度下进行装配,有机材料几乎没有释放水。铀材料在相对湿度低于4%的条件下贮存时腐蚀速率明显降低,因此,铀材料长期贮存理想的环境应该是较低的湿度。

另外,如果进行低湿装配,那么渗透进来的水分是贮存容器内水分的重要来源,由2.2.2小节分析可知,只要选用适当的低透水系数的橡胶材料,那么就可以降低渗透进来的水分。当贮存容器内释放水量很少时,那么铀材料和水的反应将大大降低,因而也就产生少量腐蚀。

由于贮存容器内水分量(湿度)的变化受多种因素的影响,以贮存容器内含水量指标变化来表征贮存容器的密封性能具有较大的不确定性,因为贮存容器的渗透泄漏带入的水分仅是贮存容器内总水分量中较小的一部分,其他因素对贮存容器内湿度的影响更大,如降低装配湿度、减小有机材料的用量、选用低渗透系数的密封橡胶等。也就是说,即使贮存容器的密封性能不高,通过控制装配湿度、贮存环境湿度、密封材料的选用和有机材料的用量也可以使得贮存容器内的含水量达到很低的水平。

2.3.2 密封结构的影响

对比渗透和泄漏的水分,可看出在贮存容器的整体标准氦(泄)漏率小于 $1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 时,相对于泄漏进来的水分,通过渗透进来的水分量是比较多的。也就是说如果需要降低渗透进入贮存容器内的水分,必须降低密封圈材料的透水系数,选择合适的橡胶材料。

同时,由于橡胶的透水率与配方和制备工艺有很大关系,因此丁腈橡胶的实际透水率可能比 $7.78 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 低(实际上有可能通过制备工艺的改进使之降低),设某种橡胶密封圈材料的透水率小于 $3.88 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ ^[4-5],则密封圈的渗透系数 C_p 为 $5.78 \times 10^{-9} \text{ m}^3/\text{s}$ 。按这种情况考虑,可以得到低透水率密封材料下,渗透进来的水分约为 0.2276 g 。可以看出,相对比较高的透水率($7.78 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$),低透水率下,渗透进来的水分下降约41%。

通过分析可以看出:通过渗透进入贮存容器内部的水分和选用的密封圈材料的透水系数成正比例关系,只要选用适当的低透水系数的橡胶材料,那么就可以降低渗透进来的水分。

在贮存容器的漏率为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 时,通过泄漏进来的水分约为 $1.38 \times 10^{-4} \text{ g}$ 。当改变贮存容器的整体漏率为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 时,泄漏进来的水分为 0.138 g ,此时泄漏的水分和渗透的水分在一个量级上。也就是说,保持贮存容器的整体标准氦(泄)漏率只要不小于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$,那么通过密封圈泄漏进来的水分是非常少的。

3 结 论

贮存容器内水分的主要来源是初始水分和外部水分的进入,为控制贮存容器内的水分含量及减小铀材料在贮存容器内腐蚀,需要为贮存容器内部营造一个干燥、钝化的环境,该环境需要在贮存容器初始装配形成就开始考虑。本文通过铀材料腐蚀理论、Henry定律、渗透与泄漏

理论分析了铀贮存容器中的含水量、贮存容器内部水分的来源与消耗情况,并进行了初步估算.计算结果表明:铀贮存容器内部的含水量与初始湿度、有机材料含量、密封结构性能相关,其中水分的渗透、环境湿度及有机材料吸附水是影响铀包装容器中水分的主要因素;初始湿度越大,贮存容器内含水量越大;有机材料的含量越大,贮存容器内含水量越大;密封结构漏率越大,泄漏的水分越大;渗透进入贮存容器内部的水分和密封材料的透水系数成正比例关系。

在相对高的湿度下进行装配时,有机材料所释放的水分是贮存容器内水分的重要来源.当漏率不小于 $1.0 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 的情况下,应重点针对贮存容器的装配环境和后续贮存环境进行控制,以使得贮存容器保持良好的气氛环境。

附 录

1) std 指的是标准状态(0 °C 和 1 atm 下), 1 cc (cubic centimeter) = 1 ml, 1 torr = 133.322 Pa.

2) 为方便式(20)中的气体方程 PV 计算, 2.2 小节中的透水率均换算成体积单位:

$$\textcircled{1} 5.34 \times 10^{-8} \text{ std cc}/(\text{cm} \cdot \text{s} \cdot \text{torr}) =$$

$$5.34 \times 10^{-8} \times 101\,300 \text{ Pa} \times 10^{-6} \text{ m}^3 / (10^{-2} \text{ m} \times 1 \text{ s} \times 133.322 \text{ Pa}) \approx 4.055 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s};$$

$$\textcircled{2} 1.02 \times 10^{-7} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{torr}) =$$

$$1.02 \times 10^{-7} \times (1/18) \times 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \times 101\,300 \text{ Pa} / (10^{-2} \text{ m} \times 3\,600 \text{ s} \times 133.322 \text{ Pa}) \approx 2.68 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$$

(1 g 水气对应的体积为 1/18 mol 对应的标准体积);

$$\textcircled{3} 7.78 \times 10^{-13} \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}) =$$

$$7.78 \times 10^{-13} \times (1/18) \times 2.24 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \times 101\,300 \text{ Pa} / (10^{-2} \text{ m} \times 1 \text{ s} \times 1 \text{ Pa}) \approx 9.81 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}.$$

参考文献 (References):

- [1] 秦建伟, 罗丽珠, 帅茂兵. 金属铀的水蒸气腐蚀行为研究现状[J]. 材料导报, 2017, **31**(13): 17-24, 32. (QIN Jianwei, LUO Lizhu, SHUAI Maobing. Research status of corrosion behavior for uranium in vapor environment[J]. *Materials Review*, 2017, **31**(13): 17-24, 32. (in Chinese))
- [2] 廖昕, 周素芹, 居学海. 铀表面气体吸附及腐蚀行为研究进展[J]. 腐蚀与防护, 2010, **31**(9): 734-744. (LIAO Xin, ZHOU Suqin, JU Xuehai. An overview of gas adsorption and corrosion of uranium[J]. *Corrosion & Protection*, 2010, **31**(9): 734-744. (in Chinese))
- [3] RITCHIE A G. The kinetics of the uranium-oxygen-water vapour reaction between 40 and 100 °C [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1986, **139**(2): 121-136.
- [4] RITCHIE A G. A review of the rates of reaction of uranium with oxygen and water vapour at temperatures up to 300 °C [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 1981, **102**(1/2): 170-182.
- [5] RITCHIE A G, GREENWOOD R C, RANGLES S J, et al. Measurements of the rate of the uranium-water vapour reaction[J]. *Journal of Nuclear Material*, 1985, **140**(3): 197-201.
- [6] 陈晓丽, 周顺期. 密封包装容器内湿度变化规律研究[J]. 包装工程, 2004, **25**(6): 21-23. (CHEN Xiaoli, ZHOU Shunqi. Research on the law of variation of moisture in sealed packages [J]. *Packaging Engineering*, 2004, **25**(6): 21-23. (in Chinese))
- [7] 蔡建, 詹永富, 胡秉飞. 复合材料密封包装容器干燥控湿设计研究[J]. 包装工程, 2014, **35**(3): 112-116. (CAI Jian, ZHAN Yongfu, HU Bingfei. Moisture-proof and humidity-control design of sealed composite packages[J]. *Packaging Engineering*, 2014, **35**(3): 112-116. (in Chinese))
- [8] 孙贵之, 张余清, 祁立雷, 等. 野战条件下弹药微环境温湿度控制技术研究[J]. 装备环境工程, 2005, **2**(4): 46-49. (SUN Guizhi, ZHANG Yuqing, QI Lilei, et al. Research of the temperature and moisture control technique for ammunition in micro environment under field condition

- [J]. *Equipment Environmental Engineering*, 2005, **2**(4): 46-49. (in Chinese))
- [9] 安振涛, 胡君威, 巩永校, 等. 弹药密封包装内部湿度变化规律测试研究[J]. 包装工程, 1994, **15**(1): 29-32. (AN Zhentao, HU Junwei, GONG Yongxiao, et al. Experiment research of the humidity variation inside the sealed ammunition containers [J]. *Packaging Engineering*, 1994, **15**(1): 29-32. (in Chinese))
- [10] 王延忠, 蒲天新, 黄荣瑛, 等. 干气密封环端面结构参数正交优化及热变形研究[J]. 应用数学和力学, 2015, **36**(6): 628-638. (WANG Yanzhong, PU Tianxin, HUANG Rongying, et al. Thermal analysis and optimization of structural parameters for dry gas seal rings[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2015, **36**(6): 628-638. (in Chinese))
- [11] 刘文俊, 李映辉. 湿热环境下复合材料纤维筒抗扭力学性能研究[J]. 应用数学和力学, 2015, **36**(S): 58-65. (LIU Wenjun, LI Yinghui. Torsion resistance properties of composite fiber material tubes in hot and humid environment[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2015, **36**(S): 58-65. (in Chinese))
- [12] 高本辉, 崔素言. 真空物理[M]. 北京: 科学出版社, 1983. (GAO Benhui, CUI Suyan. *Vacuum Physics*[M]. Beijing: Science Press. (in Chinese))
- [13] KEENAN M R. Moisture control in sealed electronic packages; SAND-89-2106[R]. Sandia National Labs, 1989.
- [14] 寇磊, 徐建国, 王博. 考虑有效孔隙比影响的饱和黏性土中注浆渗透机理[J]. 应用数学和力学, 2018, **39**(1): 83-91. (KOU Lei, XU Jianguo, WANG Bo. Research on grouting infiltration mechanism for time-dependent viscous slurry considering effective void ratios in saturated clay[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2018, **39**(1): 83-91. (in Chinese))
- [15] 陶萍, 陈晓丽, 牛伟. 硅泡沫中水分含量变化及其对压缩性能的影响[J]. 陶瓷学报, 2008, **29**(3): 208-211. (TAO Ping, CHEN Xiaoli, NIU Wei. The moisture variation of silicon foam and its effect on the mechanical performance[J]. *Journal of Ceramics*, 2008, **29**(3): 208-211. (in Chinese))
- [16] TOTEMEIER T C. A review of the corrosion and pyrophoricity behavior of uranium and plutonium; ANL/ED/95-2[R]. Idaho: Argonne National Laboratory, 1995.
- [17] 熊必涛. 铀与水汽反应的实验研究[D]. 硕士学位论文. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2003. (XIONG Bitao. Experiment study on the reaction of uranium corrosion[D]. Master Thesis. Mianyang: China Academy of Engineering and Physics, 2003. (in Chinese))
- [18] 黄远红, 胡文军, 郭静, 等. 橡胶密封材料的渗水性和透气性研究[J]. 橡胶工业, 2004, **51**(3): 176-178. (HUANG Yuanhong, HU Wenjun, GUO Jing, et al. Study on water and air permeability of rubber seal material[J]. *China Rubber Industry*, 2004, **51**(3): 176-178. (in Chinese))

Analysis of Water Contents in Uranium Packaging Containers

SHENG Junjie, LI Jia, ZHANG Yuqing, LI Shuyong, LIAO Bin
(*Institute of Systems Engineering, China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900, P.R.China*)

Abstract: The calculation method and changing rules for water contents in uranium packaging containers were studied based on the corrosion theory of uranium, the Henry law and the permeation and leakage theory. The results show that, the water permeation and leakage are proportional to the partial pressure difference across the seal and the permeation is related to the permeability coefficient of the material. The water mass absorbed by organic materials is dependent not only on the saturated water content but also on the relative humidity. The water consumed by corrosion reaction of uranium with water is a function of the time, the uranium mass and the reacting surface area of the specimen. The water contents in uranium packaging containers are mainly influenced by the water permeation, the relative humidity of environment and the water absorption in organic materials, but is less influenced by the water leakage.

Key words: uranium; packaging container; water content; relative humidity; permeation and leakage

引用本文/Cite this paper:

盛俊杰, 李佳, 张玉庆, 李树勇, 廖彬. 铀包装容器含水量计算分析[J]. 应用数学和力学, 2019, **40**(9): 1048-1058.

SHENG Junjie, LI Jia, ZHANG Yuqing, LI Shuyong, LIAO Bin. Analysis of water contents in uranium packaging containers[J]. *Applied Mathematics and Mechanics*, 2019, **40**(9): 1048-1058.