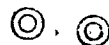


密 级



科研成果报告

溴化锌观察窗综合实验报告

曹启馨 沙仁里

北京一九四所

一九七二年五月 日

溴化鋅觀察窗綜合實驗

觀察窗是強放射性物質觀察和操作的防護設備，其介質有固體、液體兩類。液體觀察窗是在第二次世界大戰中開始應用的。首先用的介質是水。在1948年初有的實驗室開始使用 ZnBr_2 水溶液。1948年未有的研究所對適用做觀察窗介質的液體進行了廣泛的研究。確定 ZnBr_2 水溶液是最有發展前途的。其它的濃溶液均以價格貴、強毒性或化學不穩定性或在輻照下易變色而被放棄。

目前，在國外， ZnBr_2 觀察窗是在廣泛地使用着。其所以被如此廣泛地應用。主要是由於它具有如下優點：

1、有良好的透光性；

2、濃 ZnBr_2 水溶液（密度為 2.50 g/cm^3 ）的屏蔽性能與混凝土相同。這樣熱室壁和窗的厚度就可以相同，同時濃 ZnBr_2 水溶液有較高折光率（ 1.56 ）。這也就給予操作者以廣闊的視野和較好的立體感。

3、具有良好的抗輻照效應。經受 10^7 倫的 γ 照射後無顯著變化。

4、可消除玻璃所存在的光學上缺點，如：氣泡、不透明質點、條紋等。

5、價格低廉。

ZnBr_2 觀察窗不是完美無缺的。它和其它液體窗一樣具有突然破

裂和洩漏的危險，而且還有其本身所特有的腐蝕問題（這是洩漏的原因之一）。雖然這些缺點隨着研究工作的進展已有了很大的改善和克服，但是關於某些材料在 $ZnBr_2$ 溶液中腐蝕問題系統研究的報導還是很少的。對於和 $ZnBr_2$ 相接觸的觀察窗所用材料的基本要求是，既具備有必要的機械強度，又耐 $ZnBr_2$ 溶液的腐蝕，而且二者接觸後又不影響 $ZnBr_2$ 溶液的透光性能。目前認為滿意的材料有：聚四氟乙烯、環氧樹脂、銀、銅、AISI 347 不銹鋼等。

本實驗的目的有二個，一是製造出合乎規格的 $ZnBr_2$ 水溶液，並實驗在輻照條件下 $ZnBr_2$ 溶液的某些性質。另一目的是選擇滿意的窗殼材料、墊圈材料、密封材料、防護玻璃材料。

實驗工作

一、介質

1、觀察窗用 $ZnBr_2$ 水溶液的規格。

(1) 密度為 $2.50 \sim 2.54 \text{ g/ml}$ ，相應於此密度溶液的濃度為 $77.0 \sim 78.3\% (Wt)$ ，此濃度溶液的冰點與水相近，所以很便於運輸和貯存。

(2) 雜質含量：要最大限度地減少溶液中 Fe^{++} 的濃度，使之不超過幾個 PPM，因為 Fe^{++} 可被空氣氧化，或由輻照而氧化生成不溶性的三價鐵化合物，使溶液呈現棕色混濁。

要尽可能完全的除去硫離子，使其含量不超過 1 個 PPM，因為 S^{--}

被氧化后析出孔状混浊的硫。更严重的是它不会被一般的还原剂所还原所以一旦生成很难去除。

碱土金属离子会和 SO_4^{2-} 形成难溶性的白色沉淀。因此二者的含量也要尽量减少。

(3) 稳定剂及其浓度的确定。

为了阻止辐照作用而引起的溶液消耗。着色混浊需向新制出的 ZnBr_2 溶液中加入稳定剂。盐酸羟胺是目前通用的认为合适的稳定剂。因为它的水溶液是无色的。氧化后的产物。既不使溶液混浊。又不使溶液着色。对溶液透光度无影响。

Co^{60} 的 γ -射线对 ZnBr_2 溶液的辐照氧化性能力是 8.9×10^{-3} 当量/ 10^6 伦/升。所以约 0.01% (w/w) 的盐酸羟胺可保护溶液经受 10^6 伦的辐照。再考虑到“热、冷”面的循环对比。对3呎厚的窗来说。稳定剂的作用约提高十倍。但在最初可加入比 0.01% 为多的稳定剂。对中等量的辐照作用可加入 0.1% 的盐酸羟胺（如还原剂的浓度大于百分之几时。就会降低溶液的密度）

稳定剂的含量。至少每年分析一次。以确定余量。需要时再次加入稳定剂。

(4) 溶液的碱度

碱度要求是很重要的。因为它既影响着稳定剂对 Fe^{3+} 的还原速率又影响着溶液的冰点。

碱度的定义是，在100毫升水中加入10克 $ZnBr_2$ 溶液，然后用0.1N的盐酸滴定，以甲基红为指示剂，当溶液呈粉红色时需用盐酸毫升数，就为此溶液的碱度。

碱度范围规定在8~16，碱度的上限考虑到 Fe^{3+} 的适中的还原速率，碱度的下限是考虑到溶液的酸性不超过腐蚀实验所采用的数值。

碱度在8~16范围内，对密度为2.50~2.54 g/m³的 $ZnBr_2$ 溶液来说，冰点范围约是-12~0℃。

(5)透光度

对 $ZnBr_2$ 溶液透光度的要求是，50m厚的吸收池对钠光来说至少为蒸馏水（以100%为标准）的97%，对白光来说至少为蒸馏水（以100%为标准）的96%。

(6)其它要求

经多次试验表明，不同批次生产出的 $ZnBr_2$ 溶液混合后，会产生白色沉淀，而有碍观察（此沉淀经分析确定为碱土金属硫酸盐）。因此最好用同一批生产出的 $ZnBr_2$ 溶液来充满观察窗。或者不同批次子先混合放在置一段时间后再使用。

2. 我们使用的 $ZnBr_2$ 溶液

北京市化工总厂根据我们提出的要求，试制出四批 $ZnBr_2$ 水溶液（2.5, 10, 150公斤），经两年实验证明是良好可用的，实验结果如下：

(1)密度为2.53 g/m³，百分含量79% (W%)

(2) 杂质含量

$$Fe^{++} < 0.0005\% \quad SO_4^{2-} = 0.001\%$$

$$Ca^{++} = 0.003\% \quad Si^{++} = 0.0001\%$$

S^{--} 不能分析。但同一批次的空白 $ZnBr_2$ 溶液，在长期辐照条件下，无混浊现象出现，根据此点可定性地说明 S^{--} 的含量是在允许范围之内。

(3) 稳定剂的浓度

除第一批用 0.01% (W.) 的盐酸羟胺外，其余批次所用盐酸羟胺的浓度为 0.1% 。

(4) 溶液的碱度

均在 $10-12$ 之间。第一批 $ZnBr_2$ 溶液我们自己又做了碱度的重复测定，结果是 12.00 。

(5) 透光率

均用 3 cm 厚的吸收池

标准 \ 透光率	589nm 的透光率	对白光的平均透光率 (%)
做为 100%	100.4%	98.6%
做为 90%	90.3%	88.7%

平均透光度是取在 $450 \sim 650\text{ nm}$ 波长范围内的透光率平均值。

(6) 其它要求

同一批次 $ZnBr_2$ 溶液，在长期辐照的条件下也无混浊现象。

不同批次 $ZnBr_2$ 溶液混合后，在辐照条件下约半个月左右就有白色悬浮状沉淀出现，在不辐照条件下，约4个月左右开始出现白色悬浮状沉淀。这两种情况下出现的沉淀量都是极少的，不仔细观察不会发觉，因此不影响观察。

(7) 抗辐照性能的粗略实验

实验目的是粗略确定含有 0.01% 稳定剂的 $ZnBr_2$ 溶液抗辐照性能如何，在此实验中采用的是粗略定性标准——即是当观察到 $ZnBr_2$ 溶液刚刚发黄（即肉眼刚看到有 Br_2 析出）做为稳定剂用尽的标准。实验结果表明，0.01% 的盐酸羟胺可保护溶液经受 10^6 伦的 γ 辐照 (1) 1.5×10^6 (2) 8.6×10^5 。实验是在小体积容器中进行的，可认为没有“冷”“热”面的循环对流，此结果和文献记载附合。

* 说明：辐照后的 $ZnBr_2$ 溶液在 $3900 \text{ \AA}$ 的透光度如在 75% 以下，就需定量测量稳定剂含量，考虑重新加稳定剂。如果可见有发黄的 $ZnBr_2$ 溶液，在 $3900 \text{ \AA}$ 的透光为 33%，因此可用此标准做为稳定剂耗尽的粗略标准。

(8) 辐照后产生气体对观察的影响

$ZnBr_2$ 溶液在剂量率为 $3.0 \times 10^3 \rightarrow 4.8 \times 10^4$ 伦范围内取 5 点，进行辐照实验结果表明，在 2 小时内均无气体

产生。2小时后均有气泡出现，剂量率愈大产生的气泡愈多，但连续辐照10小时之间均不影响观窗，连续辐照10小时后对 4.8×10^4 伦的剂量率 $ZnBr_2$ 溶液来说，产生了极多的气体，以致无法藉此溶液进行观窗。小于此剂量率的溶液，仍不影响观窗。

二、材料试验

试验用的材料如下

(1) 做为观察窗壳体的材料

金属材料有：不锈钢、碳钢、紫铜、黄铜、不锈钢焊丝。
碳钢基体上的油漆涂层有：652⁺环氧树脂漆，651⁺环氧树脂漆，聚三氟氯乙烯漆，609⁺环氧酚醛漆，环氧沥青漆。

(2) 垫圈材料：

塑料材料有：聚四氟乙烯、软聚氯乙烯。

橡胶材料有：丁基橡胶、氟橡胶、丁晴硅橡胶、低苯基硅橡胶。

密封材料：6101环氧树脂漆。

铅、玻璃、TФ-5、K108

试验材料在实验前后的处理 见附录

实验条件：(1) 35℃恒温（除铅玻璃和橡胶样品在室温实验外）

(2) 0.60γ - 辐照

(8)在空气存在条件下(通氩气实验除外)

1、窗壳材料试验:

各种样品分别放在盛有 $ZnBr_2$ 溶液的磨口广口瓶内(通氩气除外)金属样片各制6片(气、液、水线,各二片),油漆样片各制2~3片,使其表面完全浸没在溶液中。

为了了解廉价碳钢在氩气氛下的 $ZnBr_2$ 溶液中行为,我们进行了实验。磨光表面和喷砂表面的样片各二片,分别浸入在特制容器的 $ZnBr_2$ 溶液中,实验前通氩气1小时以排除溶解的和瓶内的空气后进行辐照,以后每隔二周重新通氩气一次。

为了更好地考虑筛选试验中的较好材料和了解还原剂浓度对腐蚀作用的影响对黄铜、不锈钢、聚三氟乙烯漆651[#]环氧漆、609[#]环氧漆进行了改变条件的重复实验。又重新做652[#]环氧树脂实验(介质换了另一批次,还原剂浓度增大10倍)。

窗壳材料腐蚀、辐照实验结果如表I、表II

表 I: 窗壳材料腐蚀、辐照实验结果

材料名称	实验项目	稳定剂浓度 (%)	实验时间 (日)	辐照剂量 (伦)	平均腐蚀速度 (g/m ²)			最深点坑深度 (mm)		
					液相	水线	气相	液	水线	气相
黄铜		0.01	173	1.1×10 ⁷	0.0057 0.0060	0.0123 0.0121	0.0084 0.0077			
紫铜		0.01	173	1.0×10 ⁷	0.0164 0.0144	0.0011 0.0020	0.0005 0.0005			
不锈钢		0.01	135	9.0×10 ⁶	0.0016 0.0018	0.0014 0.0015	0.0014 0.0013		0.004 0.006	
不锈钢焊缝		0.01	135	5.6×10 ⁶				0.360 0.450		0.080
碳钢		0.01	211	1.1×10 ⁷	0.020 0.015	0.013 0.018	0.005 0.005			
碳钢 (氩气)		0.1	219	1.1×10 ⁷						
黄铜		0.1	148	2.9×10 ⁷	0.0075 0.0073	0.0181 0.0209	0.0108 0.009			
不锈钢		0.1	148	2.4×10 ⁷		0.0018 0.0024		未做	未做 0.500	未做
不锈钢焊缝		0.1	148	3.7×10 ⁷				0.512 0.508		未做

表 4

实验项目 样品名称	还原剂浓度(%)	辐照剂量(伦)	辐照时间(日)	表面观察结果
环氧沥青漆	0.01	468	1.4×10^7	在三个月后,样片的漆膜起泡,溶液变为黄色混浊,透光度降低很厉害
聚三氟氯乙烯漆	0.01	873	4.0×10^7	漆膜无任何变化,溶液透光度一直保持不变,重复实验仍如此。
609 ⁺ 环氧酚醛漆	0.01	873	3.4×10^7	漆膜无任何变化,溶液透光度变化很少,重复实验溶液的透光度一直保持不变。
652 ⁺ 环氧树脂漆	0.1	525	2.3×10^7	漆膜无任何变化,溶液透光度一直保持不变。
65 ⁺ 环氧树脂漆	0.1	873	2.7×10^7	漆膜无任何变化,溶液透光度变化很少,重复实验下降较多。
6101环氧树脂胶	0.1	525	2.3×10^7	漆膜无任何变化,溶液透光度变化很少。

2. 密封材料实验

根据我组同志对于多种环氧树脂胶所进行的耐酸、耐碱试验结果,认为6101环氧树脂胶为最好。本实验採用6101环氧树脂胶为密封材料。

实验内容有两个:

• 10 •

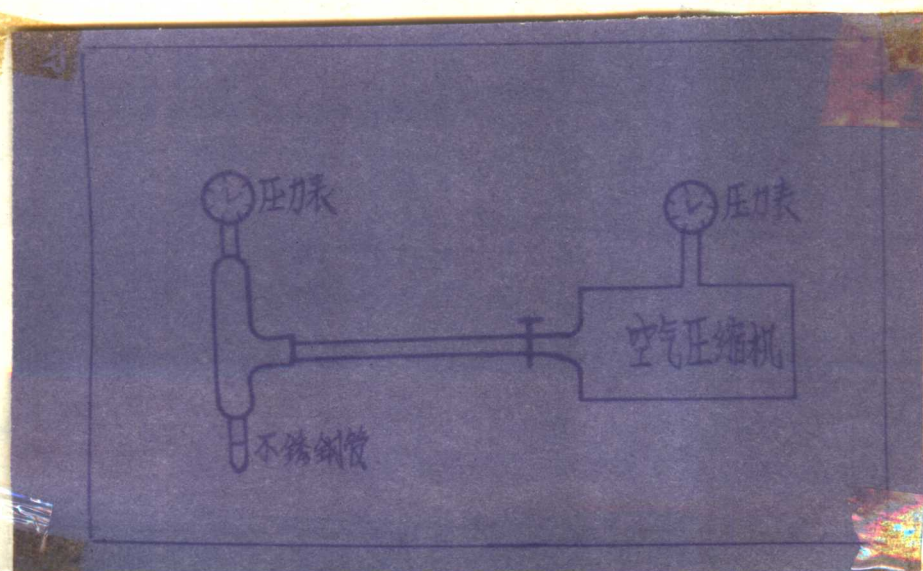
(1) 确定其抗腐蚀、辐照的性能

本实验是在喷砂的碳钢表面上涂敷环氧(树脂胶)(涂敷工艺见附录)。干后样片浸入在 $ZnBr_2$ 溶液中在 $35^\circ C$ 恒温下辐照在总剂量为 $1 \cdot 1 \times 10^7$ 时取出。漆膜无变化。

(2) 确定其它封性能。

特制不锈钢管的细缝处($\Phi=18\text{ mm}$ 的 $KY18N, 19T$ 不锈钢管及筒各一个, 二个管口对起来焊住一段, 留下约 20 mm 长度不焊。此即为细缝)。从细缝的外壁均匀地涂上环氧树脂胶, 干后将 $ZnBr_2$ 溶液倒入管内。液面高于细缝, 然后将此管放在空烧杯中。此烧杯放入 $35^\circ C$ 恒温槽内。进行辐照。在剂量为 $1 \cdot 1 \times 10^7$ 伦时取出。倒掉 $ZnBr_2$ 溶液, 然后将此管放到耐压系统中考验。所承担的最大压力为 $5\text{ Kg}/\text{cm}^2$ 。

耐压实验的示意图如下。



表三： 耐压 实验结果

样品	辐照剂量	P_{max} (气压)	P_{min} (大气压)	时间 (时)	压力降 (大气压/时)	破坏情况
I	1.1×10^7	5.00	3.28	172	0.01	无
II	" "	5.00	3.50	172	0.009	无

由表可见。压力降很小。而且平行样品的压力降的数值很接近所以可认为。此致小的压力降是由于系统漏气而引起。

通过上述试验可见。6010环氧树脂胶辐照腐蚀后的密封性能仍然良好。

3、玻璃实验

实验条件与制实结果处理。

实验用的铅玻璃均加工成高×宽×厚— $43 \times 10 \times 10$ mm的形状。以利进行透光度测定。

玻璃在实验前处理。水洗后用绢布擦镜纸擦干净。

由于玻璃辐照后透光度性能的变化是和辐照的剂量率、总剂量辐照的逆流性。辐照当时和以后的温度。反射光的类型和光量等因素有关。因此本实验的条件是。室温 20°C 。黑暗条件。实验后也保持不见光(用黑纸包上)的情况下。立即做透光度测定。

颜色恢复是在 20°C 的恒温室内日光自然恢复的情况下进行的。

实验内容有两个。

实验内容有两个：(1) 铅玻璃辐照后透光性能变化（见表四）

实验 样号	辐照 时间 (时)	剂量率 (伦)	透光率(90% 水标准) 589mu	实验 样号	辐照时间 (时)	剂量率 (伦)	589mu的透 光率(90%水 标准)
铅 I	0		91.0	铅 I	0		92.0
	24	3.3×10^4	12.5		24	3.3×10^4	82.0
					48	"	78.2
					72	"	77.2
					96	"	75.8
铅 II	0		86.8	铅 II	120	"	73.8
	24	3.3×10^4	6.8		144	"	72.9
					172	"	70.4
					0		92.2
					24	"	81.8
					172	"	69.2

(2) 辐照后的鉛²¹⁰玻璃。在不辐照条件下透光性能的恢复情况
(见表五)

表 五

实验 样号	辐照 剂量 (倫)	辐照 时间 (时)	恢复时间 (时)	589mu 的透光 率(90%水)	恢复程度(%)
鉛 III	8.4×10 ⁵	0		88.1	
		24		15.5	
			24	54.5	61.8
			48	65.8	74.6
			72	70.2	79.5
			96	74.1	84.1
			120	76.0	86.2
			168	77.9	88.4
鉛 III	8.4×10 ⁵		1176	85.0	96.5
		0		88.2	
		24		14.2	
			24	55.8	63.3
			120	74.1	84.1
鉛 V	8.4×10 ⁵		168	75.6	86.1
			1176	83.0	94.2
		0		93.2	恢复能力(%)
		24		82.0	
		24	24	86.9	93
鉛 VI	8.4×10 ⁵	24		79.1	
			24	83.8	96
		24		77.0	
			24	82.0	98
		24		93.8	
鉛 VI	8.4×10 ⁵	24		81.8	
			24	86.2	92
		24		78.0	
			24	83.1	96
		24	24	76.3	
			24	81.3	98

4. 垫圈材料

溴化铯观察窗用的垫圈材料应满足一般垫圈的密封性能外，还应满足抗辐照腐蚀的要求，为此我们选择二种塑料（聚四氟乙烯，软聚氯乙烯）和四种橡胶（丁基橡胶、氟橡胶、丁睛硅橡胶、低苯基硅橡胶）进行辐照腐蚀试验。聚四氟乙烯样品按化工部标准对试验前后的抗张强度做了检验。其余样品均加工成长方形，记录了试验前后的重量和体积变化结果如表六所示。

表六： 垫圈材料试验结果

	辐照剂 量(伦)	实验时 间(时)	样品尺寸			重量 (克)	重量变化 (失重%)	外观 变化	抗张强度 (Kg/cm ²) (平均值)
			长	宽	厚				
聚 四 氟 乙 烯	1、 0 8.6×10 ⁶	0 2312	24.75			12.62250	0.02%	无	181
			110.00	3.05					160
			24.65			12.62006			
	2、 0 8.6×10 ⁶	0 2312	109.35	3.10			0.02%	无	181
			25.00			12.72852			160
			110.00	3.05					
软 聚 氯 乙 烯	1、 0 1.0×10 ⁷	0 2184	25.08			6.9330	0.76%		显著变硬
			40.02	5.50					
			25.03			6.8801			
	2、 0 1.0×10 ⁷	0 2184	39.75	5.50			0.92%		显著变硬
			24.84			6.8959			
			40.13	5.50					
丁 基 橡 胶	1、 0 1.0×10 ⁷	0 2184	21.55			4.6656	0.02%	由奶白 变浅奶 黄	
			36.18	5.20					
			21.43			4.6646			
			36.10	5.20					

实验 项目 名称	辐照剂 量(伦琴)	实验时 间(小时)	样品尺寸 长 宽 厚	重 量 (g)	重量 变化 (失重%)	外观 变化	抗张 张度
丁 基 橡 胶	2, 0	0	22.46 35.81 5.20	4.8803		由奶 白变	
	1.01.10 ⁷	2184	22.48 35.78 5.20	4.8792	0.02%	浅黄	
氯 橡 胶	1, 0	0	24.23 39.73 8.10	16.5495			
	1.0210 ⁷	2808	24.23 39.73 8.10	16.54215	0.045		
	2, 0	0	24.10 39.42 8.15	16.2248			
	1.02.10 ⁷	2808	24.12 39.78 8.10	16.21786	0.043		
低苯基 硅橡胶	0	0	25.22 39.60 1.85	2.0534		由桔 红变	
	1.02.10 ⁷	2808	25.18 39.60 1.85	2.05283	0.03	暗红	
	0	0	25.22 40.03 1.85	2.0715		由桔 红变	
	1.02.10 ⁷	2808	25.43 39.93 1.85	2.06114	0.5	暗红	
丁晴硅橡 橡胶	0	0	22.06 39.80 2.00	2.0327	增重 5%		
	1.02.10 ⁷	2080	22.22 39.82 2.00	2.1349			
	0	0	21.97 39.93 2.00	2.0166	增重 5%		
	1.02.10 ⁷	2808	21.97 39.93 2.00	2.1147			
说明: 重量变化 = $\frac{\text{失重}}{\text{原重}} \times 100\%$							