

文章编号: 0253-9950(2001)04-0193-05

LaNi_{4.9}Al_{0.1}热力学性能的氚老化效应

熊义富, 李 嵘, 罗德礼

(中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘要:测定了 LaNi_{4.9}Al_{0.1}热力学性能的氚老化效应。结果表明, 吸氚 1 120 d 后, LaNi_{4.9}Al_{0.1} 氚化物的解吸等温线表现出坪台压力和可逆吸氢容量随时间的增加而降低, 并形成残留氚 (tritium heel); 坪斜和热力学焓变 ΔH 和熵变 ΔS 随时间的增加而增加。

关 键 词: LaNi_{4.9}Al_{0.1}; 氚老化; 热力学性能

中图分类号: O561.4 **文献标识码:** A

近年来, LaNi_{5-x}Al_x, ZrCo 等合金已广泛用于氚(氚)的贮存或泵输介质。但据文献[1, 2]报道, 上述合金经过较长时间贮存后, 由于氚逐渐衰变成³He, 使晶格发生肿胀, 从而改变贮氢材料的结构和热力学性能。它表现为: 解吸等温线的坪台压力降低, 坪斜增大, 可逆吸氢容量减少及 α - β 坪台区变窄甚至消失等。Wermer 等^[3~5]对引起氚老化效应的机理进行过探讨, 并用同位素交换法测定了残留氚。此法的缺点是交换次数多, 循环周期长, 操作人员接受剂量大。本文采用老料释氚法, 在恒温、等容条件下, 测定 LaNi_{4.9}Al_{0.1} 氚化物的解吸等温线, 并用高温释氚法测定残留氚, 以探讨氚老化对 LaNi_{4.9}Al_{0.1} 热力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。系统由真空泵、真空表、压力传感器、压力表、高压阀门、铀床、标准体积计量罐及不锈钢管道等组成。

1.2 老化样品制备

实验所用 LaNi_{4.9}Al_{0.1} 合金购自北京有色金属研究总院, 并用 X 射线探伤法检验合格。化学床装料量: 13.348 g; 活化处理: 化学床在真空条件下, 加热至 623 ~ 673 K, 维持 2 h 后, 冷却到室温。充入过量的纯氚(纯度大于 99.99%) 使其充分吸收。在放掉未被吸收的氚气后, 再加热抽真空。这样反复 5 ~ 7 次活化后, 充入定量的氚气(D 与 T 的摩尔比为 1.33), 静态

收稿日期: 2000-12-11; 修订日期: 2001-05-08

基金项目: 中国工程物理研究院基金资助项目(20000556)

作者简介: 熊义富(1970-), 男, 四川达县人, 助理研究员, 硕士研究生, 主要从事氚工艺研究

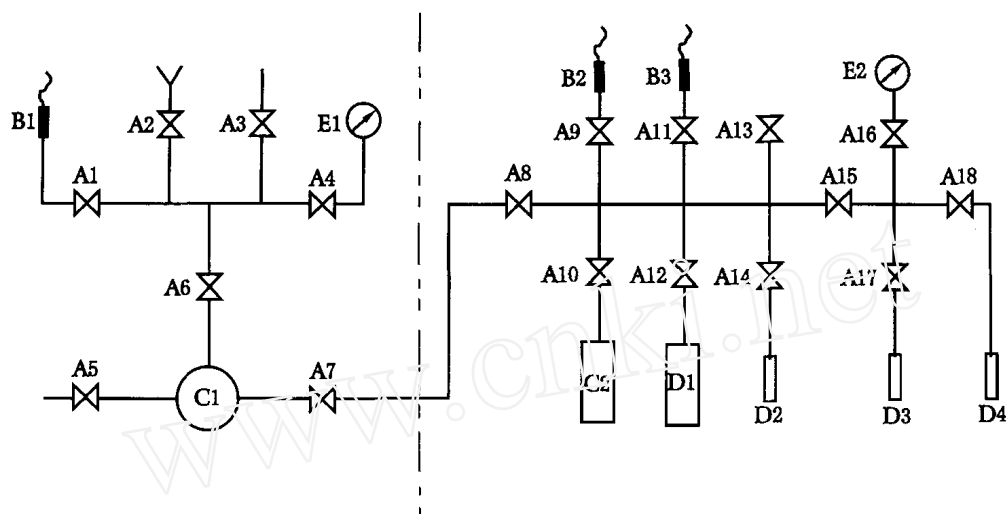


图 1 热力学性能测试装置图

Fig. 1 Apparatus for measuring thermodynamic parameters

A1 ~ A4 ——0.2 MPa 阀门(valve), A5 ~ A7 ——10 MPa 阀门(valve), A8 ~ A18 ——60 MPa 阀门(valve), B1 ——真空规管(vacuum tube), B2 ——0 ~ 60 MPa 压力传感器(pressure transducer), B3 ——0 ~ 6.0 MPa 压力传感器(pressure transducer), C1 ——312 mL 标准计量罐(standard measuring tank), C2 ——30 mL 高压贮气罐(high pressure bal-last), D1 ——LaNi₅ 床(bed), D2 ~ D4 ——待测样品床(sample chambers), E1 ——0.1 ~ 0 MPa 精密压力表(pressure gauge), E2 ——0 ~ 60 MPa 压力表(pressure gauge)

贮存 480, 1 120 d 后, 进行老化样品的热力学性能测试。

金属氚化物的氚老化效应研究一般要经历相当长的时间使合金内积累足够的氚量。为了加速氚的老化效应, 采用老料释氚法, 即利用长期贮存过氚, 且没有³He 释放的贮氚材料, 在中等温度下抽空除氚, 并于惰性气氛中转移到化学床内, 然后重新吸气以开展相关研究。用氚模拟氚是因为贮氢材料对氚的分馏效应一般要比对氚气的小得多。因此, 只要在氚解吸过程中无氚析出, 由老料释氚法获得的数据即具有很大的代表性^[4]。

1.3 解吸等温线及热力学参数测定

MT-T₂ 反应体系的解吸等温线可通过等容法测定。等容法测定的一般步骤是: 以大约相等的 $r(T/M)$ 分几次从金属的氚化物中解吸氚。在等容和固相组成不变的条件下, 测量每次解吸出氚后的平衡压力。将一定温度下得到的平衡压力对 $r(T/M)$ 作图, 即得 MT-T₂ 反应体系的解吸等温线。

氚化物的产生基于下列反应:



该反应自发进行, 并在一定条件下达平衡。MT-T₂ 体系存在 α 相, β 相及 $\alpha + \beta$ 相。对于一定温度下的解吸等温线, 存在一坪台压力。对于给定组成的氚化物, 温度与平衡坪台压力的依赖关系可用 Van't Hoff 方程描述:

$$\lg P = -\Delta H / 2.303 RT + \Delta S / 2.303 R \quad (2)$$

式中： P 为某温度点的坪台压力 (Pa)； ΔH 为平衡体系的热力学焓变 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)； ΔS 为平衡体系的热力学熵变 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)； R 为摩尔气体常数。通过测定不同温度下，一定组成的 MT-T_2 体系的平衡压力，根据式 (2) 即可计算平衡体系的热力学焓变 ΔH 和熵变 ΔS 。

2 结果和讨论

2.1 氚老化对 LaNi_{4.9}Al_{0.1} 的解吸等温线的影响

LaNi_{4.9}Al_{0.1} 合金氚化物在 370 K 的解吸等温线示于图 2。由图 2 看出，氢同位素组成对材料解吸等温线的影响不大。与新材料相比，LaNi_{4.9}Al_{0.1} 合金贮氚 480 d 后，坪台压力由 1.9 MPa 降至 0.95 MPa，1 120 d 后，继续降至 0.45 MPa；可逆吸氢容量减少（可逆吸氢容量是指落在 αP_{mid} 至 P_{mid}/α 范围内用合金氢化物组成表示的氢量， P_{mid} 为等温线坪区中点的压力，因子 α 的最大点落在等温线的 β 相区，最小点落在等温线的 α 相区），新 LaNi_{4.9}Al_{0.1} 合金贮存氚容量为 6.6 mmol/g，480 d 后坪曲线右移约 0.8 mmol/g，1 120 d 后则超过 1.0 mmol/g，且等温线呈现内缩趋势，导致坪区变窄。可见 LaNi_{4.9}Al_{0.1} 合金在贮存氚过程中表现出严重的氚老化效应。

坪斜是指由坪区中点两侧共析出一半可逆容量的两点间的压力变化，用单位容量内压力对数的变化表示：

$$\Delta \lg P / \Delta \rho = (\lg P_1 - \lg P_2) / (\rho_1 - \rho_2)。$$
 (3)

式中， P_1 和 P_2 分别为坪区中点两侧的压力 (Pa)； ρ_1 和 ρ_2 分别为坪区中点两侧的浓度 (mmol/g)。根据图 2 的实验结果，由式 (3) 得出在 370 K 时 LaNi_{4.9}Al_{0.1} 氚化物的解吸等温线的坪斜，结果列入表 1。由表 1 可知，坪斜也随老化时间的延长而增大。

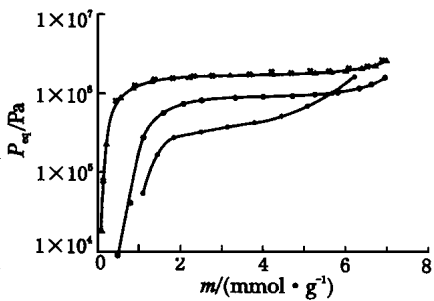


图 2 LaNi_{4.9}Al_{0.1} 的解吸等温线
Fig. 2 LaNi_{4.9}Al_{0.1} desorption isotherms

$T = 370 \text{ K}$
 Δ —— 新材料 (virgin), D_2 ;
 $\times$ —— 新材料 (virgin), $r(\text{D}/T) = 1.33$;
 $\bullet$ —— 480 d, $r(\text{D}/T) = 1.94$;
 $\circ$ —— 1 120 d, $r(\text{D}/T) = 1.60$

表 1 LaNi_{4.9}Al_{0.1} 合金解吸等温线的坪斜
Table 1 Desorption isotherms slope of LaNi_{4.9}Al_{0.1} alloy

t/d	0	480	1 120
$r(\text{D}/T)$	1.33	1.94	1.60
$(\Delta \lg P / \Delta \rho)$	0.033	0.048	0.130

注 (note)： $T = 370 \text{ K}$

不同温度下老化 1 120 d 的 $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ 残留氚的解吸情况示于图 3。由图 3 可看出,可通过高温加热的方式将残留氚进一步释放出来,但仍有一部分氚不能解吸出来,这部分氚只能通过同位素交换析出。

2.2 氚老化对 $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ 热力学参数的影响

测定 333, 353, 373 K 三个温度点的解吸等温线,用最小二乘法拟合 $\lg P-1/T$ 曲线,根据方程(3)可得出金属氢化物 $\alpha\beta$ 相变的热力学参数焓变 ΔH 和熵变 ΔS 。 $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ 坪区的热力学参数值列入表 2。从表 2 可看出,与新鲜材料相比,氚老化效应使氢化反应的热力学焓变 ΔH 和熵变 ΔS 的绝对值随老化时间的延长而增加。

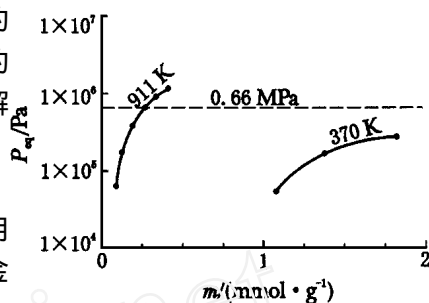


图 3 老化 1 120 d $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ 的残留氚

Fig. 3 Tritium heel in $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ after 1 120 days

表 2 $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ 坪区的热力学参数值

Table 2 Thermodynamic parameters of $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ alloy in plateau region

$m/(\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$			$\Delta S/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$		
	0	480 d *	1 120 d *	0	480 d *	1 120 d *
2.00	30.2 $\pm$ 0.1	34.2 $\pm$ 0.2	41.3 $\pm$ 0.2	130 $\pm$ 2	142 $\pm$ 1	157 $\pm$ 2
2.50	30.2 $\pm$ 0.1	34.1 $\pm$ 0.2	43.1 $\pm$ 0.2	131 $\pm$ 2	144 $\pm$ 1	151 $\pm$ 2
3.00	30.1 $\pm$ 0.1	34.2 $\pm$ 0.2	44.9 $\pm$ 0.2	130 $\pm$ 2	143 $\pm$ 1	156 $\pm$ 2
3.50	30.1 $\pm$ 0.1	34.1 $\pm$ 0.2	44.3 $\pm$ 0.2	131 $\pm$ 2	143 $\pm$ 1	150 $\pm$ 2
4.00	30.2 $\pm$ 0.1	35.0 $\pm$ 0.2	45.1 $\pm$ 0.2	132 $\pm$ 2	142 $\pm$ 1	154 $\pm$ 2
4.50	30.3 $\pm$ 0.1	35.2 $\pm$ 0.2	42.9 $\pm$ 0.2	131 $\pm$ 2	143 $\pm$ 1	159 $\pm$ 2

注(note): “*”表示实验数据由老料释氚法得出(the experimental date are determinted by the mothod of deuterium released from aged materials)

3 结 论

(1) $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ 在贮氚过程中表现出明显的氚老化效应:坪台压力降低,坪斜增加,可逆吸氢容量降低及残留氚(tritium heel)的形成。

(2) 氚老化效应使氢化反应的热力学焓变 ΔH 和熵变 ΔS 的绝对值增加,并且随静态贮存期的延长而增大。

致谢:本工作得到常元庆,薛 炎,敬文勇,蔚勇军等同志的大力支持和帮助,特此感谢!

参考文献:

- [1] PENZHORN R D, DEVILLERS M, SIRCH M. Evaluation of ZrCo and Other Getters for Tritium Handling and Storage[J]. J Nucl Mater, 1990, 170:217~231.
- [2] WALTERS R T, NOBILE A, Mosley. Helium Dynamics in Metal Tritides I. The Effect of Helium From Tritium Decay on the Desorption Plateau Pressure for La-Ni-Al Tritides[J]. J Lesscommon Met, 1990, 157:

97 ~ 108.

- [3] WERMER J R. Characterization of $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ Tritide for Use as A Long Term Tritium Storage Medium [R]: WSRG-MS-94-0476. [s. l.]: Westing House Savannah River Company. 1994.
- [4] WERMER J R. Quantification of Tritium " Heel " and Isotope Exchange Mechanisms in La-Ni-Al Tritides [R]: WSRG-TR-92-368. [s. l.]: Westing House Savannah River Company. 1992.
- [5] WERMER J R. Analysis of $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ (LANA. 75) Tritide After Five Years of Tritium Exposure [R]: WSRG-TR-93-453. [s. l.]: Westing House Savannah River Company. 1993.

TRITIUM AGING EFFECT ON THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$

XIONG Yi-fu , LI Rong , LUO De-li

(China Academy of Engineering and Physics , P.O.Box 919(71) , Mianyang 621900 , China)

Abstract : The influence of tritium aging on thermodynamic function of $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$ is measured. The results show that plateau pressures and reversible hydrogen capacity decrease with aging time , thermodynamics parameters such as ΔH , ΔS and plateau slopes of the $P-T$ curve increase with aging time , tritium heel formed after 1 120 d tritium exposure.

Key words : $\text{LaNi}_{4.9}\text{Al}_{0.1}$; tritium aging ; thermodynamics

新书介绍

GMP 环境中的分析化学 Analytical Chemistry in a GMP Environment

编者 : James M. Miller. 2000 年 John Wiley 公司出版。

本书是实验室分析化学家的实用指南。作者采用由浅入深的方法 , 向读者介绍了在食品药品监督管理局 (FDA) 制定的环境中进行分析时所必需的概念、技术和手段 , 其中包括对各种主要的分析化学方法——从光谱法到色谱法 , 再到溶解的简要说明。因此本书可作为自学指导和正规训练的理想手册。

全书共分 15 章。第 1 章指出了药物研制工艺的方向 , 随后两章介绍了规则和纲要。中间的几章涉及了分析化学中的一些基本内容 , 如气相色谱、液相色谱、HPLC 柱参数以及溶液化学等。最后几章介绍了探测器、定量分析和数据系统方面的工作 , 如药品中杂质的测定方法、定量分析的基本原理、实验室数据系统和实验室仪表的质量鉴定等。