

文章编号: 0253-9950(2002)01-0030-04

## LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>合金贮氘氚后的老化效应

李 嵘, 蒋国强, 薛 炎, 张义涛, 郭文胜

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

**摘要:**将氘氚装载到 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>合金样品中并在室温下贮存 480 d 或 1 120 d,发现 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>合金几乎能保留所有的衰变子体氦-3。通过测定氘氚化物的解吸等温线,观察到该合金存在显著的氘老化效应:坪压降低,坪斜增加,可逆容量减少及被称为“渣”(heel)的深捕陷氘同位素形成。实验还发现,在 623 K 下除气可以部分消除这些老化效应。

**关键词:** LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>; 氘; 老化; 氦-3

**中图分类号:** TG139.7    **文献标识码:** A

贮氢材料的氘老化效应,是指当氘以金属氘化物形式贮存时,随着体系中的氘衰变成氦-3,材料的宏观和微观性能发生的变化。当纯金属或合金被用于氘的高密度贮存时,必须重视老化效应。衰变子体氦-3的行为至关重要,对它的研究已十分广泛<sup>[1~3]</sup>。氘老化效应与贮氢合金的种类有关,如 LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub>合金(LANA-75)的氘老化效应表现为氘平衡压力的降低和坪区的倾斜<sup>[4]</sup>,但钴

镍化物的氘平衡压力却表现为升高<sup>[5]</sup>。本文以 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>合金为贮氢材料,研究氘氚在 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>合金上的氘老化效应。

### 1 实验部分

LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>合金购自北京有色金属研究总院,用 X 射线衍射复检合格。装载氘氚后各小样品床的基本参数列入表 1。

表 1 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>小样品化学床的实验参数

Table 1 Parameters of LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> samples loaded with deuterium/ tritium

No.	W/g	W(D-T)/g	R(D/T)	t/d
1	14.299	0.51	1.33	480
2	14.362	0.52	1.33	1 120
3	13.352	0.48	1.33	1 120

气体计量:计量罐容积  $V$  事先用注水称重法精确测定,在计量时,将计量罐保持在恒定温度  $T$ ,由注入气体的压力  $P$  根据气体方程计算即可得到气体的总量。实验中气体成分分析由 3038 质谱计和 GC-7A 色谱仪完成,根据气,氘,氚和

氦-3的释放量可以在获得解吸等温线数据的同时观察氘同位素的分馏效应和氦-3的释放规律。渣(heel)的量化一般采用同位素交换法<sup>[6]</sup>或高温(1 000~1 230 K)解吸法。在本文中,吸附量  $c$  表示单位质量(g)的合金所吸附的气体量(mol)。

收稿日期:2001-08-08; 修订日期:2001-10-11

作者简介:李 嵘(1970-),男,甘肃武都人,工程师,硕士,从事核燃料循环与材料研究。

## 2 结 果

### 2.1 热力学性能

LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>合金在 370.5 K 时的解吸等温线示于图 1。与新鲜材料相比,LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>合金表现出严重的氘老化效应:贮存氘 480 d 后,坪压由 0.99 MPa 降至 0.38 MPa;1 120 d 后,降至 0.19 MPa;480 d 后,坪曲线右移约 0.9 mmol/g;1 120 d 后,则超过 1.2 mmol/g;1 120 d 的等温线内缩超过 1.5 mmol/g,坪区变窄到只有新鲜时的 50% 左右。图 1 中倒黑三角所示的数据,是在 623 K 下解吸氘气和抽空后重新装载氘取得的,可以看出,老化效应有所减轻。

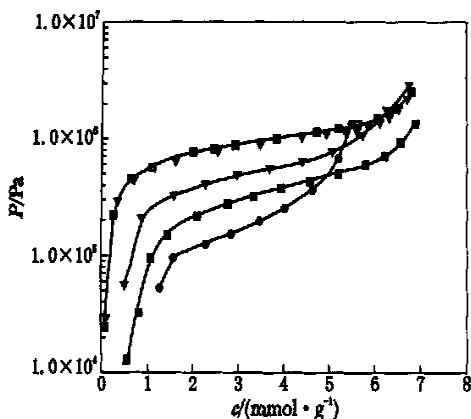


图 1 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>在 370.5 K 时的解吸等温线

Fig. 1 Equilibrium desorption isotherms

of LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> at 370.5 K

- ▽ — 新鲜, 纯氘 (Virgin, D<sub>2</sub>);
- 新鲜, 氘气 (Virgin, R(D/T) = 1.33);
- 老化 480 d (480 d, R(D/T) = 1.43);
- 老化 1 120 d (1 120 d, R(D/T) = 1.60);
- ▼ — 老化 480 d, 623 K 除气后吸氘 (480 d, D<sub>2</sub> vacuumized at 623 K)

采集一个以上温度点的压力-组成 (P-c) 等温线, 拟合  $\ln P - 1/T$  为一直线, 根据 Van t Hoff 方程可得到金属氢化物 - 相变的热力学参数焓变  $H^0$  和熵变  $S^0$ :

$$\ln P = \frac{H^0}{RT} - \frac{S^0}{R} \quad (1)$$

式中, R 是气体常数。由 351 K 和 370.5 K 解吸等温线数据得到的 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>合金坪区的热力学参数列入表 2。从表 2 可以看出, 氘老化使释氢反应焓和熵变大。

### 2.2 氢同位素分馏效应

不同温度下老化 1 120 d 后, LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>对氘气的分离系数示于图 2。由图 2 可见, 坪区的 D-T 与新鲜状态的相比没有明显变化。值得注意的是坪曲线右移区的 D-T, 由于 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>对氘气的分离系数通常是随温度升高而降低的, 所以由图中数据可以推断, 在这一区域分离系数可能因渣的存在而表示出相反的变化。

### 2.3 氦-3 释放

在室温下老化 1 120 d 后, 将有 15.8% 的氘衰变成氦-3, 这些氦-3 包括由化学床空腔中的氘衰变产生的和由金属氘化物中的氘衰变产生的两部分。一般来说, 气相中产生的氦-3 约占衰变总量的 0.1% ~ 0.6% (具体数值与初始压力有关), 这部分氦-3 仍将留在气相中。因此, 在测量氦-3 释放时, 应将这部分氦-3 扣除。实验发现, 对于 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>材料, 当温度低于 673 K 时, 固相产生的氦-3 全部保留在合金晶格中; 在 900 K 时, 累积氦-3 释放量约占衰变总量的 0.2%; 即使到了 1 020 K, 累积氦-3 释放量也仅占衰变总量的 0.4% 左右; 但到了 1 270 K, 则几乎所有的氦-3 都被释放出来。

表 2 由解吸等温线数据得到的 LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>坪区的热力学参数值

Table 2 Thermodynamic parameters obtained from the isotherms of LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> deuterotritides

c/ (mmol g <sup>-1</sup> )	H <sup>0</sup> / (kJ mol <sup>-1</sup> )		S <sup>0</sup> / (J mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> )	
	0 d	1 120 d	0 d	1 120 d
2.00	36.5 ± 0.3	43.2 ± 0.5	114 ± 1	117 ± 2
2.50	36.5 ± 0.3	44.0 ± 0.5	114 ± 1	121 ± 2
3.00	36.4 ± 0.3	44.9 ± 0.5	115 ± 1	126 ± 2
3.50	36.4 ± 0.3	45.8 ± 0.5	115 ± 1	130 ± 2
4.00	36.3 ± 0.3	46.7 ± 0.5	116 ± 1	134 ± 2
4.50	36.3 ± 0.3	47.7 ± 0.5	116 ± 1	139 ± 2
5.00	36.2 ± 0.3	48.6 ± 0.5	117 ± 1	143 ± 2

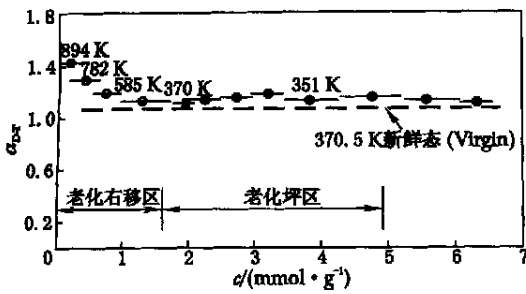
图 2 老化 1 120 d 后  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  的氢同位素分馏效应

Fig. 2 Separation factor for the D-T/LANA. 3 system after 1120 d

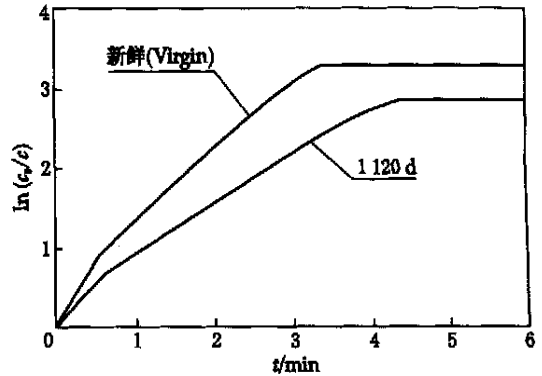
图 3  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金在 370.5 K 时的  
释放氘动力学

Fig. 3 Desorption data of  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  deuteritride at 370.5 K

## 2.4 动力学性能

$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金在 370.5 K 时的释氘动力学等数据示于图 3。图中,  $c_0$  为饱和状态时的吸附量。从图 3 可以看出, 放氘反应属一级反应, 曲线的斜率对应释氘反应的速率常数。与新鲜材料相比, 老化 1 120 d 后, 速率常数降低了约 35%, 达到平衡所需的时间也延长了近 30%。这些现象表明,  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金在放气速率上也存在严重的氘老化效应。

## 3 讨论

在  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金中, 氘一般位于四面体的间隙位。氘衰变后, 氦-3 获得的平均能量约为 1 eV, 这一能量足以使其扩散到邻近的八面体间隙位。从这一点来看, 氦既可以占据四面体间隙位, 也可以占据八面体间隙位。一般来说, 当八面体间隙位被氦占据后, 四面体间隙位还可以补氘, 而当四面体间隙位被氦占据后, 则不能补氘。由老化  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  的解吸等温线知道,  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  是不能补氘的。由此推断, 在老化  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  中, 衰变子体氦-3 可能占据了四面体间隙位。Nobile 等发现, 氘老化使  $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$  合金的 XRD 图谱的峰出现了严重展宽<sup>[7]</sup>。本实验发现,  $\text{LaNi}_5$  合金也有此现象。由 Bragg 定律, 峰的展宽表明晶面距有了分布, 即不溶性的氦-3 原子使晶面扭曲。可以认为, 老化  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  的晶格也存在这种畸变。这种畸变提高了晶胞内氘的稳定性, 降低了解吸等温线的坪压, 同时, 坪斜也因晶胞的变形而增加。值得注意的是图 1 中老化后纯氘获得的数

据, 显然, 伴随着解吸氘气和吸附纯氘的操作, 使解吸等温线得到较为显著的恢复。有趣的是, 这种恢复对老化效应的四个特征有着明显的倾向, 即恢复主要集中在坪压和渣这两方面, 对坪斜和可逆容量效果甚微。实验还发现, 在此后的吸/放氘循环中, 虽然解吸温度也达到了 623 K, 但没有观察到老化效应的进一步消除。这种现象表明, 氘老化效应与衰变子体氦-3 在合金中的分布有关, 改变氘的分布必定会改变解吸等温线的坪特性。参考表征氘与镍中氦泡结合的离子束注入实验的结果<sup>[8]</sup>, “渣”的存在也与衰变子体氦-3 的滞留有关: 随着氘浓度增加, 氘通过自捕获形成一个氦泡, 这些在金属中广泛分布的氦泡(包括单个氘原子)便成为氘的陷阱, 被氦泡捕获的氘有更高的激活能, 解吸需要高得多的温度。正是由于这一部分深捕获氘(即“渣”)的存在, 解吸等温线才产生大幅度右移。

## 4 结论

$\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金在贮氘 1 120 d 后, 仍能保留几乎所有的衰变子体氦-3。这些滞留的氦-3 改变了  $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  氘化物平衡等温解吸线的形貌, 增强了氘化物的稳定性。 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$  合金的这些氘老化效应是由于衰变氦-3 在合金晶格中的滞留引起的。氘老化效应的严重程度与合金中衰变氦-3 的浓度和分布有关。

致谢: 常元庆, 敬文勇, 吴晓阳等同志参加了实验工作, 特此致谢!

## 参考文献:

- [1] EMIG J A, GARZA R G, CHRISTENSEN L D, et al. Helium Release From 19-Year-Old Palladium Tritide [J]. J Nucl Mater, 1992, 187: 209 ~ 214.
- [2] TAKUMI HA YASHI, TAKUMI SUZUKI, KENJI OKUNO. Long-term Measurement of Helium-3 Release Behavior From Zirconium-Cobalt Tritide [J]. J Nucl Mater, 1994, 212 ~ 215: 1 431 ~ 1 435.
- [3] BEREZHKO P G, VEDENEEV A I, DADONOV B F, et al. Radiogenic Helium Thermodesorption From Uranium Deuterotritide [J]. Fusion Technol, 1996, 30: 1 281 ~ 1 284.
- [4] WERMER J R. Characterization of LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> Tritide for Use as a Long Term Tritium Storage Medium [R]: WSRE-MS-94-0476. South Carolina: Westinghouse Savannah River Company.
- [5] MAYNARD K J, SHMAYDA W T, HEICS A G. Tritium Aging Effects in Zirconium-Cobalt [J]. Fusion Technol, 1996, 28: 1 391 ~ 1 398.
- [6] WERMER J R. Quantification of Tritium "Heels" and Isotope Exchange Mechanisms in La-Ni-Al Tritide [R]: WSRC-TR-92-368. South Carolina: Westinghouse Savannah River Company.
- [7] NOBLE A Jr, WALTERS R T, MOSLEY W C. Effects of Radiolytic Tritium Decay on the Thermodynamic Behavior of LaNi<sub>4.25</sub>Al<sub>0.75</sub> Tritides [J]. J Less-Common Met, 1991, 172 ~ 174: 1 352 ~ 1 362.
- [8] MYERS S M, RICHARDS P M, WAMPLER W R. Ion beam Studies of Hydrogen-Metal Interactions [J]. J Nucl Mater, 1989, 165: 9 ~ 64.

## AGING EFFECTS OF LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> LOADED WITH DEUTERIUM TRITIUM

LI Rong, JIANG Guo-qiang, XUE Yan, ZHANG Yi-tao, GUO Wen-sheng

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

**Abstract:** Deuterium-tritium hybrid has been loaded on some LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> samples and stored at room temperature for 480 and 1 120 days. The LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub> deuterotritide can retain nearly all the decay <sup>3</sup>He. The tritium aging effects are observed by determining the equilibrium desorption isotherms for the deuterotritide. These effects include: (1) a decrease in the equilibrium plateau pressure; (2) an increase in the plateau slope; (3) a reduction in the reversible storage capacity; (4) the formation of tightly bound tritium or deuterium which is often referred as the hydrogen isotopic heel. It is found that heating to 623 K and vacuuming can reverse some of the tritium aging effects.

**Key words:** LaNi<sub>4.7</sub>Al<sub>0.3</sub>; tritium; aging; helium-3