

β - $^6\text{LiAl}$ 晶体中氚释放行为的研究

缪 增 星

(中国原子能科学研究院, 北京, 102413)

β - $^6\text{LiAl}$ 金属间化合物晶体用 Tammann 方法生长, X 射线劳厄法分析。在中子照射过的 β - $^6\text{LiAl}$ 中, 氚的示踪扩散系数用放射性色谱法测定。指出氚扩散系数的 Arrhenius 对数直线在 700K 附近的弯曲可能与晶体缺陷结构的变化有关。

关键词 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体, 氚, 等温释放, 金属间化合物, 扩散系数。

一、引 言

β -LiAl 晶体是一种包含 43%—56% 锂的金属间化合物。它以相互渗透的 NaTi 型金刚石结构形成结晶, 其中锂和铝原子各自形成金刚石子晶体^[1,2]。近些年来, β -LiAl 晶体作为一种高能量密度电池的电极材料正开展广泛研究。它包括电阻率和 Hall 系数的测量, Li^+ 原子传输研究, NMR 研究等等。Ashida 等^[3]研究了 β - $^6\text{LiAl}$ 在低于室温下的电导率及中子嬗变对 β - $^6\text{LiAl}$ 电阻率的影响。在中子照射过的固体锂基材料中, 氚的释放行为如 $^6\text{Li-Al}$ 合金、 $^6\text{Li}_2\text{O}$ 、 γ - $^6\text{LiAlO}_2$ 、 $^6\text{Li}_2\text{SO}_4$ 等已被详细地进行过研究。Hayashi 等^[4]比较了氚在 $^6\text{Li-Al}$ 合金、 $^6\text{LiAl}$ 金属间化合物和纯铝中氚的释放行为。本文将介绍用管式电炉制备 β - $^6\text{LiAl}$ 多晶的简单方法。并着重介绍和讨论中子照射过的 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体样品中氚的释放行为。

二、实验部分

1. β - $^6\text{LiAl}$ 晶体的制备和中子辐照

高纯铝丝(直径为 0.5mm, 99.99%)和金属浓缩锂(^6Li 同位素丰度 95.5%, 纯度 99.9%)用于合成 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体。

热解氮化硼坩埚(PBN)被选作熔融这两种材料的容器, 这是因为 PBN 对熔融 $^6\text{LiAl}$ 是稳定的, 所生成的 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体块可以较容易地从该容器中取出。

按化学计量控制 β 相范围, 小心定量称取 Al 和 ^6Li 。铝丝切成 3—5mm 长的小段, 金属锂块

1991年5月29日收到, 1992年2月10日收到修改稿。

切成约2—4mm 方形小块(称量前锂块表层的脏皮必须用小刀仔细刮除)。然后将两者混合放入坩埚中,再将坩埚放在石英管反应器内。坩埚和石英管间由0.5mm 厚的钽片隔开。反应器密封后连接到高真空系统上,抽空至大约 1.3×10^{-4} Pa,加热400℃并维持2h 左右以除去表层油污等杂物。充入 1×10^5 Pa 氩气后升温到700—800℃,维持3—4h 以保证 ^6Li 和 Al 熔化并混合均匀。让熔融态合金缓慢冷却到室温(1℃/min 左右的速度),用这种方法制得了很好的 $\beta\text{-}^6\text{LiAl}$ 多晶棒锭。

依据 Tammann 法,在不必添加晶种的情况下可以制得 $\beta\text{-}^6\text{LiAl}$ 单晶,但这种单晶的生长只能在很狭窄的化学计量范围内(含48%—52% ^6Li)及严格的条件下才能实现^[5-7]。我们试图依据上述介绍的制备多晶的方法,通过仔细控制 ^6Li 和 Al 混合物的顶部和底部间的温度差在10—18℃范围内,坩埚的冷却速率为0.5—1.5℃/min 之间来制取单晶,但实验结果只获得部分的成功。 $\beta\text{-}^6\text{LiAl}$ 晶体的特性测定采用背散射和透射劳厄(Laue)X 射线分析法。

$\beta\text{-}^6\text{LiAl}$ 晶体是一种硬而脆的金属间合物,尺寸比较规则的样品,需要使用金钢锯在石蜡油保护下缓慢切割制成。样品为平行六面体,厚度1—2mm,体积15—40mm³。 $\beta\text{-}^6\text{LiAl}$ 样品经过称重和体积测量以后,它被密封在真空或充有低压 He 气氛的石英安瓿瓶中,然后将安瓿瓶封装在铝筒内并置于 JRR-4反应堆 T-管道中照射2h,中子注量率 $5.5 \times 10^{13}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 。

2. 实验装置

氙释放实验装置示于图1。它主要由石英加热管,管式电炉(由818型“EUROTHERM”程序温度控制仪控制),钽吸附床,20ml 小电离室,液氮冷阱,数据分析器系统,分子筛柱和皂膜流量计组成。

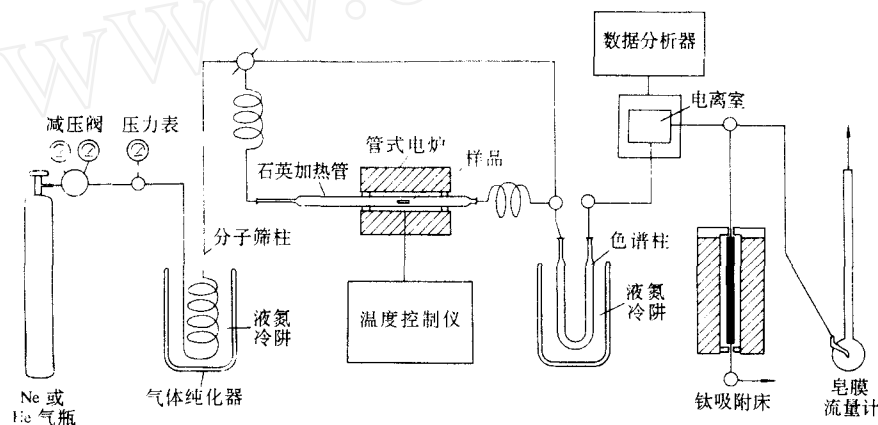


图1 $\beta\text{-}^6\text{LiAl}$ 晶体氙等温释放实验装置

3. 等温氙释放

在密闭系统中打破石英样品瓶,测定中子辐照期间从晶体样品内部逃逸到气相中的氙量。取出照射过的 $\beta\text{-}^6\text{LiAl}$ 样品,送入石英加热管中使其处在管式电炉的端点上。通入流速为60ml/min的氙载带气,升高管式电炉温度达到所需要的数值,迅速将样品推入电炉中心。加热过程中释放的氙不断被氙载带气带走。微量的 HTO 被收集在液氮冷阱中待测,气态氙(HT)的浓度由电离室按事先选定的时间间隔连续记录。测过浓度的 HT 经450℃的钽吸附床除去。等

温加热实验后,继续将炉温升高到750℃,使样品熔化。保持该温度1h左右以便样品中的氚达到完全释放。用稀 HCl 溶解样品,残留的氚量由液体闪烁计数器测量。

三、结果与讨论

1. β - $^6\text{LiAl}$ 单晶

我们试图在制备多晶期间依靠严格控制 $^6\text{LiAl}$ 混合物上下两端的温度差及冷却温度的下降速率来建立单晶的生长条件。由于沿管式电炉长度方向温度分布不均匀,使得促进晶体生长的温度梯度呈非线性关系,因此实验中未能获得完整的单晶。但我们在生成的 β - $^6\text{LiAl}$ 多晶下端得到2—3mm长的纯单晶组分。实验观察到的一些结果列入表1。表中实验4和6是在相同条件下得到的不正常晶体,它具有一些不同于正常多晶的特性。例如,金属光泽不好,在大气中表面容易变为深兰色而且比其他晶体更硬一些。我们没有对该晶体进行金相分析及其他特性分析。

表1 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体生长条件及结果

实验号	加热温度/℃	温度差/℃	温度下降 速率/℃·min ⁻¹	晶体状况
1	770	12.8	1.0	含~2mm 纯单晶
2	770	10.0	1.0	含~2mm 纯单晶
3	780	10.0	0.8	含~2mm 纯单晶
4	780	18.4	1.5	异常晶体
5	780	11.6	1.5	正常类单晶
6	780	13.2	0.5	异常晶体
7	780	11.5	0.8	正常类单晶
8	790	13.7	1.0	正常类单晶
9	790	17.7	1.0	正常类单晶

对 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体样品的X射线分析结果(图2)揭示了一些晶体块看起来象是类单晶(在多晶中包含一些小的单晶),而有些晶块在其 β - $^6\text{LiAl}$ 晶棒底部包含2—3mm长的真正单晶(图3—5)。单晶的生长条件一般是极其严格的,是否可以通过改进管式电炉的温度线性特性或通过在电炉中缓慢移动合成材料来制取更加完整的单晶^[6],还需要进一步加以研究。

2. 氚的等温释放

β - $^6\text{LiAl}$ 辐照样品的物理特征和这些样品的氚释放实验数据列入表2。表中数据说明在照射期间逃离 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体样品的气态氚少于1%,而以HTO(氚化水)形式存在的氚量很少,可以忽略不计。等温加热过程中各样品所释放的HTO量有较大的差别,最大值达到总氚量的3.6%。HTO含量的不同,可能与样品在大气中暴露时间的长短有关。

等温实验表明,存在 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体中的氚主要以气态形式释放出来。经 750°C 加热后,残留在 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体中的氚量很少,这说明在该温度下样品中氚的释放是完全的。

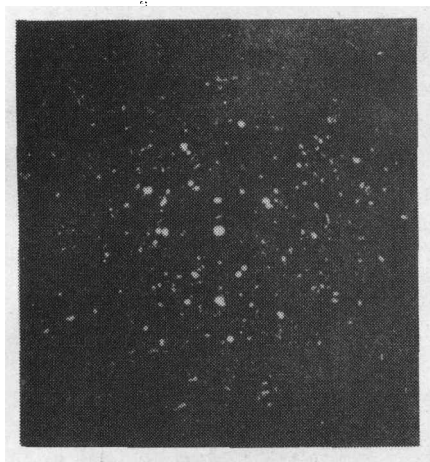


图2 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体的透射劳厄照片

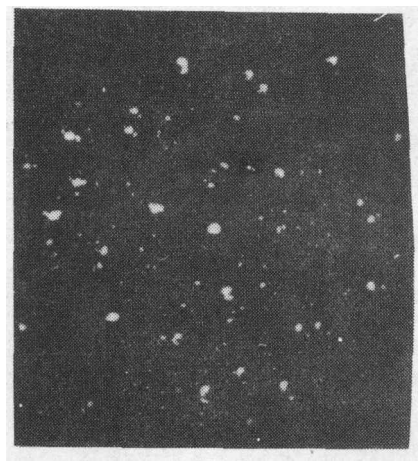


图3 β - $^6\text{LiAl}$ 类单晶的透射劳厄照片
X 射线垂直于(111)平面,该单晶不完全,
除了来自(111)面的大衍射点外还存在小的衍射点。

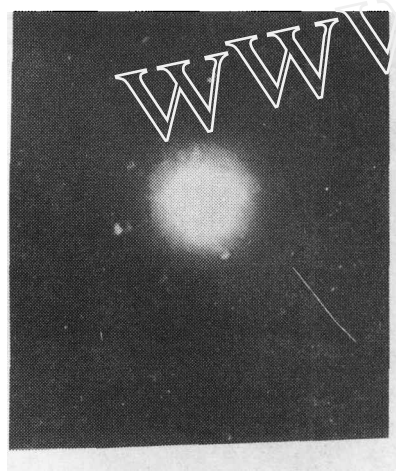


图4 与图3同样品的 β - $^6\text{LiAl}$ 单晶的
背散射劳厄照片
X 射线垂直于(111)劈裂面,该面不
够平滑,以致衍射点不清楚。

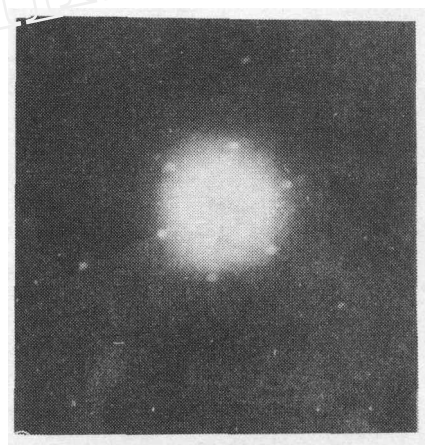


图5 β - $^6\text{LiAl}$ 单晶的背散射劳厄照片
X 射线垂直于(111)劈裂面,该面
很平滑,所以衍射点清晰。

表2 氚释放数据

实 验 号	样品 体积 /mm ³	样品重 /mg	释放出氚				750℃加热 后保留氚量 /10 ⁴ Bq	占总氚量 份额/%	样品中 总氚量 /10 ⁴ Bq	比活度 /10 ⁴ Bq·mg ⁻¹
			的放射性活度/10 ⁴ Bq							
			密封时	等温加热						
			HT+T ₂	HTO	HT+T ₂	HTO				
1	13.79	22.1	12.24	0.29	2861.2	4.66			2878.6	130.2
2	15.62	25.1		0.33	3129.4	118.4	7.07	0.22	3255.3	129.5
3	14.03	22.2	13.46	0.52	2761.7	7.51			2783.1	125.4
4	21.80	29.4	13.39	0.44	3078.8	46.6	1.85	0.0	3139.1	106.9
5	20.36	32.0	19.76	0.26	3415.8	14.5			3450.3	107.7
6	17.42	25.4	15.24	0.44	3024.0	37.6			3077.3	121.0
7	19.94	30.5	12.35	3.33	3519.8	76.7			3612.3	118.4
8	16.86	25.1	11.58	0.37	3004.4	8.29			3024.8	121.0
9	23.86	36.8	25.90	0.93	3989.7	9.29			4026.0	109.5
10	19.88	30.1	19.94	1.11	3382.5	21.5			3425.1	113.9
11	19.75	30.3	14.72	0.33	3455.8	64.5	6.73	0.19	3542.0	116.9

图6 是氚等温释放速率对加热时间函数的关系图。这些曲线说明，在 β - 6 LiAl的熔点以下氚的释放速度随着加热温度的升高而迅速增加。在加热约30min以后，氚的释放速度很快缓慢下来并逐渐达到恒定的数值。

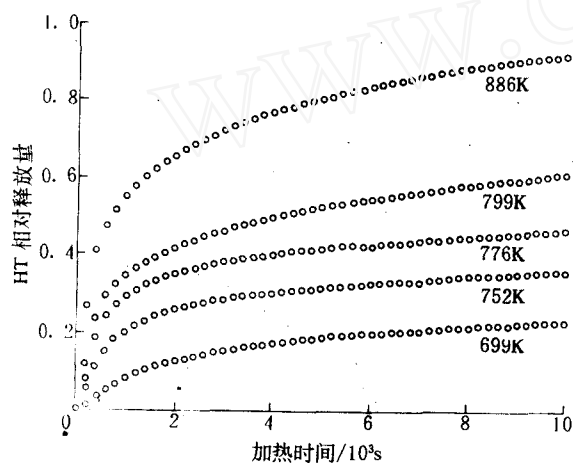


图6 β - 6 LiAl 晶体中氚的
典型等温释放曲线

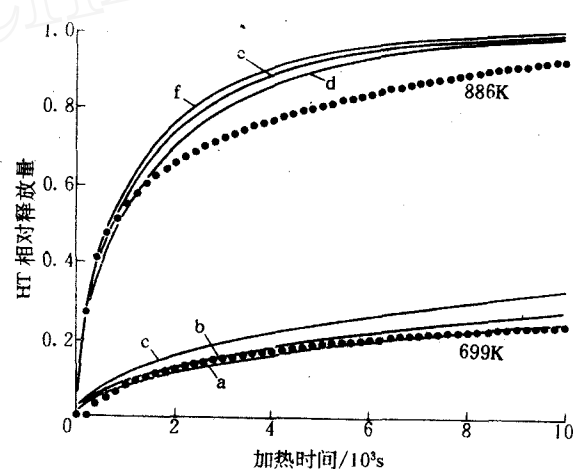


图7 理论和实验释放曲线的比较

图中黑点曲线点表示实验值；

曲线 a、b、c 为 699K 下扩散系数的理论曲线；

曲线 c 的扩散系数 $D = 1.5 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ；

d、f、e 为 886K 下扩散系数的理论曲线；

曲线 e 的扩散系数 $D = 8.0 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

3. 扩散系数

β - $^6\text{LiAl}$ 晶体中氟的扩散系数可以由固体中稀有气体动力学方程得到^[8,9]。我们利用原有圆柱形晶体中氟扩散的计算机程序,按等体积概念改变长度参数为等价圆柱半径来分析平行六面体晶体样品中氟的扩散系数,获得比较满意的结果。

氟扩散系数可以通过氟的等温实验曲线和理论计算曲线的相互比较求得(见图7)。然而,实验中只有在加热释放氟的前20min左右或在比较高的加热温度下理论曲线才与实验曲线较好地相吻合,其他情况下两曲线偏离较大。这可能是由于加热期间晶体表面结构发生某些变化所引起。氟扩散系数的对数对温度的倒数作图按最小二乘法处理可以得到一条直线。实验结果见表3和图8。图8中直线(2)是通过分析全部的实验点(表3)实验(1—11)得到的,该直线斜率为5.40,它比 Hayashi^[4]得到的结果大一些(见图9,斜率3.32)。

表3 在不同加热温度下的氟扩散系数

实验号	温度 T/K	$10^3\text{K}/T$	扩散系数 $D/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$\lg(D/\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$
1	886	1.129	8.0×10^{-7}	-6.10
2	873	1.145	6.0×10^{-7}	-6.22
3	849	1.178	5.0×10^{-7}	-6.30
4	824	1.214	2.5×10^{-7}	-6.60
5	822	1.217	2.5×10^{-7}	-6.60
6	799	1.255	2.0×10^{-7}	-6.70
7	776	1.289	1.5×10^{-7}	-6.82
8	752	1.330	3.0×10^{-8}	-7.10
9	747	1.339	7.0×10^{-8}	-7.15
10	722	1.385	3.0×10^{-8}	-7.52
11	699	1.431	1.5×10^{-8}	-7.82

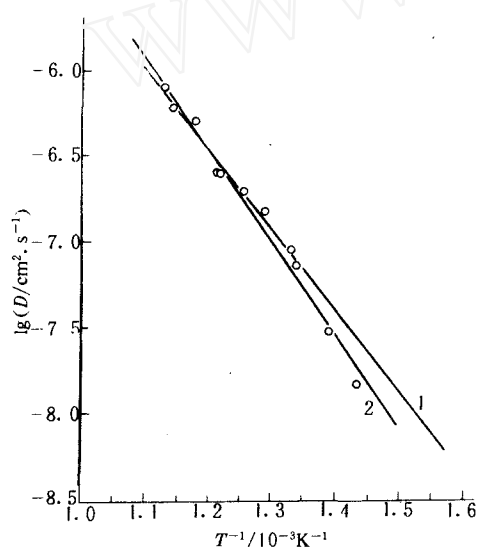


图8 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体中氟扩散系数的 Arrhenius 图
1——舍去 699K 和 722K 两点后,其余 9 个实验点求得的 Arrhenius 直线;

2——11 个实验点按最小二乘法求得的 Arrhenius 直线。

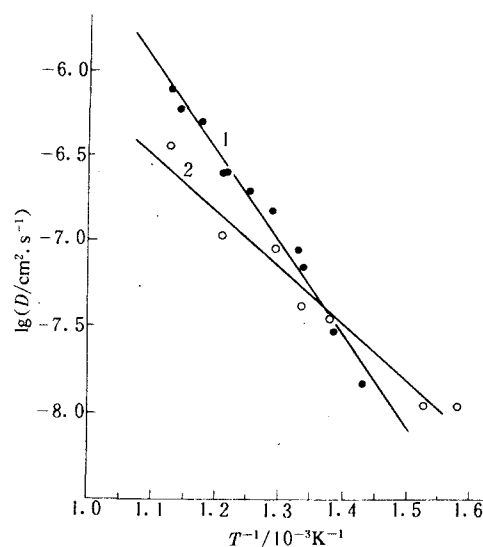


图9 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体中氟扩散系数的 Arrhenius 图间的比较
1——本工作;2——Hayashi 等^[4]的工作。

表3中实验10、11(相应699K和722K两点)的扩散系数似乎有一些偏低。如果舍去该两点以后,利用其余9个实验点可以做出另一条直线(1),其斜率为4.7,该直线可能更合理一些。因为 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体的内部缺陷结构在700K附近可能发生某些变化,因而使氚的释放出现反常。Kuriyama等^[10]在600—700K温度范围曾经观察到了 β - $^6\text{LiAl}$ 晶体电阻率的反常行为,即电阻率出现突然下降现象。所以,扩散系数的Arrhenius直线在该温度下的偏低是否与电阻率的反常行为之间存在某种关联,还有待进一步证实。

本工作得到日本原子能研究所工藤博司博士和须贝宏行先生的支持和帮助,谨表谢意。

参 考 文 献

- [1]Walsh W J, Allen J W, Arntzen J D, et al. Proc. 9th IECEC, San Francisco, 1974. 911.
- [2]Kishio K, Brittain J O. J Phys Chem Solids, 1979, 40: 933.
- [3]Ashida T, Yahagi M, Shinozaki E, et al. Report of Research Center of Ion Technology, Hosei Univ. Supplement No. 5, March, 1988.
- [4]Hayashi T, Okuno K, Kudo H, et al. Less-common Met, 1988, 141: 169.
- [5]Yahagi M. J Cryst Growth, 1980, 49: 396.
- [6]Suman S, Brun T O. Solid State Ionics, 1980, 1: 133.
- [7]Kitahama K, Hiratani M, Kawai S. J Cryst Growth, 1983, 62: 177.
- [8]Lagerwall T, Zimen K E. The Kinetics of Rare-gas Diffusion in Solids. H₂/I-B. 1963. 25.
- [9]Ishizuka E, Kawamura H, Sugai H, et al. JAERI-M, 1990, 59: 103.
- [10]Kuriyama K, Yahagi M, Nakaya T, et al. Phy. Rev. 1984, B29: 5524.

STUDY OF RELEASE BEHAVIOR OF TRITIUM IN β - $^6\text{LiAl}$ CRYSTAL

MIAO ZENGXING

(China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275, Beijing, 102413)

ABSTRACT

The crystal of intermetallic compound β - $^6\text{LiAl}$ is grown by the Tamman method and is examined by X-ray Laue method. This crystal is a polycrystal containing a few small mono-crystals.

The tracer diffusion coefficient of tritium in neutron-irradiated β - $^6\text{LiAl}$ is determined by radiometric method. It is suggested that Arrhenius plots of the diffusion coefficients tends around 700K, associated probably with the defect structure change.

Key words β - $^6\text{LiAl}$ crystal, Tritium, Isothermal release, Intermetallic compound, Diffusion coefficient.