

文章编号: 0253-9950(2004)02-0114-04

老化氚化铀的解吸等温线测定

李 嵘, 孙 颖, 薛 炎, 郭文胜

中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900

摘要:为丰富氚化铀老化后的解吸等温线数据,测定了氚化铀样品静态贮存 0, 460, 610, 1 720 d 的解吸等温线。实验结果表明,氚化铀贮存一段时间后,样品解吸等温线的坪区依然平坦,坪压没有显著改变,氚解吸后不会留有显著的氚渣(Tritium heel),且氚在铀中的可逆吸附容量不因老化而显著减少,表明铀的氚老化效应比较轻微,适合长期贮氚。

关键词:铀; 氚; 老化

中图分类号: O614.62 **文献标识码:** A

贮氢合金的氢化物多具有特征的解吸等温线,这是衡量贮氢合金性能的关键指标。若贮存的是气或氚,即使经过很长时间,解吸等温线仍能保持原状。近年来的研究表明^[1,2],一些合金若贮存含氚的氢同位素(如用 LaNi_{4.25}Al_{0.75}合金贮存纯氚或用 LaNi_{4.7}Al_{0.3}合金贮存氚氘混合物等),经过一段时间,解吸等温线坪区将变窄、变斜,合金对氚的可逆吸附容量减少,并留下大量在通常工艺条件下(加热和真空)不能解吸的紧密结合氚,即氚渣(Tritium heel),表现出显著的氚老化效应,影响其长期贮氚。

作为一种广泛使用的贮氚材料,铀与氚相互作用的许多实验早已完成^[3],但在氚老化效应方面,除了对氚-3 释放关注较多外^[4~6],其它如老化对氚化铀解吸等温线的影响等,还未见文献报道。为此,本文测定老化氚化铀的解吸等温线,为衡量贮氢合金性能提供基础数据。

1 实验部分

将 $\phi 8 \text{ mm} \times 16 \text{ mm}$ 的贫铀样品(15.0 ~ 15.6 g)进行表面处理,称重后装入 HR-1 不锈钢容器($\phi 18 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$,内腔容积约为 5 mL)中,焊封后充入 25 MPa 的氚,并用 UL100 型氚检漏仪测定其漏率,确认密封合格(漏率低于 $3 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)。小样品铀床活化后,吸入丰度约 99.3 % 的

纯氚(氢同位素纯度高于 99.995 %),在环境条件下进行老化贮存。

测定氚化铀解吸等温线时,先用紫铜套将待测样品包裹,加热紫铜套到设定温度后保持,由于铜的优良导热性能,容易在套内建立近乎均匀的温度场,可使待测样品保持在恒定温度(模拟试验表明,床内平衡温度波动不超过 $\pm 2 \text{ K}$)。用压力传感器测定平衡时的压力,逐次向标准计量罐释放一定量的解吸气,即可得到该温度下的解吸等温线。实验中气体计量采用 P-V-T-c(压力-体积-温度-浓度)方法,其中气体成分分析由 3038 质谱计和 HP5880A 色谱仪完成。对老化后的氚化铀床,为了减少解吸气中的氚-3 含量,一般先将其加热到 520 K 保持 2 h,将释放的氚-3 转移后再升温至预定温度。

实验共贮存了 7 套小样品氚化铀床,其主要参数列入表 1。其中样品 A, B, C 是这些化学床在新鲜状态时顺便获取的,没有单独制作(因为包含了物理吸附,其初始组成超过了氢化铀的最大化学组成 UH₃)。在本文中,铀-氚体系或铀-氘体系的组成用原子数比 $r(\text{T}/\text{U})$ 或 $r(\text{He}/\text{U})$ 表示。

由老化时间相同的氚化铀样品在不同温度下的解吸等温线数据,通过 Van 't Hoff 方程可得到氚化铀去氚化过程中坪区的热力学参数焓变 H^0 和熵变 S^0 :

收稿日期:2003-07-03; 修订日期:2003-10-13

基金项目:中国工程物理研究院基金资助项目(1999ZD505)

作者简介:李 嵘(1970—),男,甘肃武都人,高级工程师,硕士,从事核燃料循环研究。

表 1 小样品氟化铀床的主要参数

Table 1 Primary parameter of the uranium tritide samples

No.	$m(\text{U})_{\text{add}}/\text{g}$	$r(\text{T}/\text{U})_0$	t_{aged}/d	$r(\text{He}/\text{U})_{520\text{K}}$	T/K
1	15.399	2.10	460	0.13	770
2	15.320	2.42	460	0.15	698
3	15.510	2.88	610	0.18	900
4	15.329	2.90	610	0.18	717
5	15.010	2.91	610	0.20	770
6	15.499	2.55	1 720	0.25	770
7	15.184	2.97	1 720	0.27	900
A		3.08	0		695
B		3.11	0		770
C		3.12	0		900

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

式中, P 为解吸温度 T 恒定时坪区的平衡压力, R 是气体常数。

2 结果和讨论

氟化铀的解吸等温线数据示于图 1, 其中老化等温线的压力包括了氦-3 的贡献。从图 1 可以

看出, 即使经过长期贮存, 氟化铀在高于 0.1 MPa 下解吸氦所需的温度依然不超过 800 K。这意味着如果选用 HR-1 等抗氢脆不锈钢作氟化铀床的结构材料, 氦解吸时的渗透损失可以忽略。在解吸等温线的测量过程中注意到, 每次放气后压力很快(约 10 min) 达到平衡, 说明氟化铀具有较高的解吸速率。

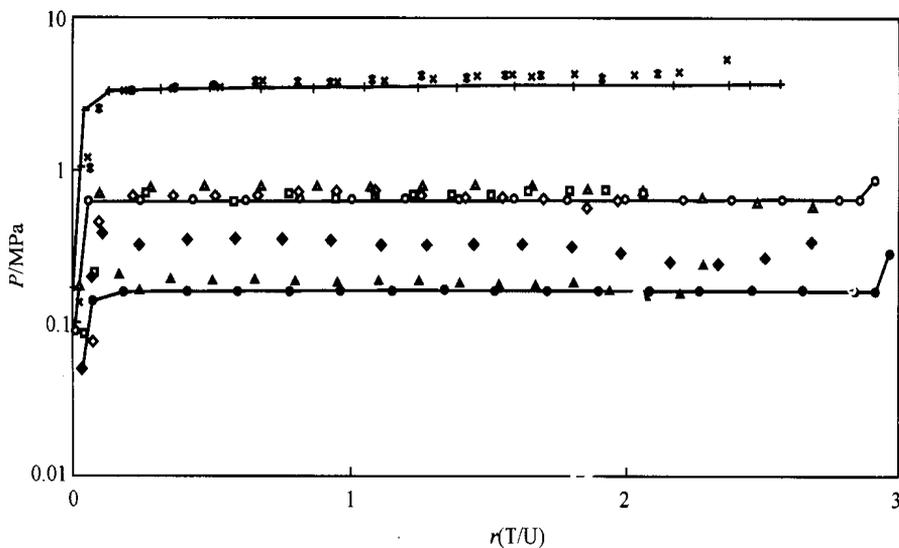


图 1 氟化铀的解吸等温线

Fig. 1 Equilibrium desorption isotherms for the uranium tritides

—No. 1, —No. 2, x—No. 3, —No. 4, —No. 5,
—No. 6, *—No. 7, —A, —B, +—C

图 1 中新鲜氟化铀的解吸等温线比较光滑,坪区宽而平坦,反映了铀的优良贮氦性能。老化氟化铀的解吸气中不免混有衰变氦-3,由于其在测定解吸等温线数据时的不均匀释放,同一老化样品的解吸等温线数据存在波动(在低温下尤为明显)。测定 No. 6 样品解吸等温线时氦-3 的伴随释放结果示于图 2。从图 2 可以看出,氦-3 基本上维持在 10% 左右(在对数坐标下,相当于将压力数据均匀抬高 $\lg 1.1$)。为减少氦的损失及其对环境的放射性污染,其他老化样品未进行如此详细的氦-3 分析,但对于 No. 1 样品和 No. 5 样品,由于样品中总的氦-3 保留量比 No. 6 样品的要少,影响应当更小,770 K 时的数据具有可比性。比较氟化铀老化 0, 460, 610 d 以及 1 720 d 后在 770 K 时的解吸等温线数据,可以看出:在低组分端,老化样品的数据基本上在新鲜样品的等温解吸线以内,但相差不大。这意味着老化氟化铀解吸后的氦渣比较轻微,老化样品的坪区依然平坦且坪压没有显著改变。氦老化引起的等温解吸线形状变化很小,说明氦在铀中的可逆吸附容量不因老化而显著改变。

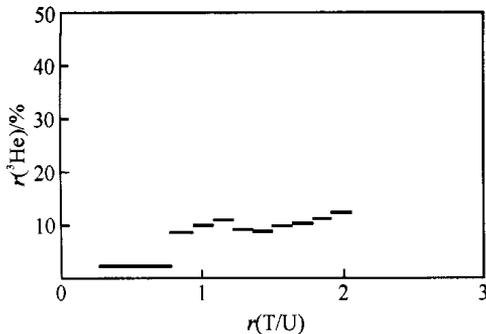


图 2 氟化铀在 770 K 解吸时氦-3 的伴随释放

Fig. 2 Helium-3 release from the uranium tritide at 770 K
 $t_{\text{aged}} = 1\ 720\ \text{d}$

根据式(1)获取热力学参数值,通常做法是对同一老化时间的样品至少采集 5 个温度点的等温线数据进行拟合(这需要动用大量的氦)。限于样品数量,这里只能利用 2~3 个温度点的数据对不同老化时间氟化铀的 H^0 和 S^0 进行估算,得到的数据列入表 2。从表 2 看出,新鲜氟化铀样品的热力学参数值与 Penzhom 等^[3]收集的其他研究者的数据是一致的,但老化氟化铀样品的热力学

参数值未见文献报道。有了 H^0 和 S^0 的值,就可以用式(1)估算任一温度下氟化铀的平衡氦压,例如在环境温度下,新鲜和老化氟化铀的平衡氦压均不大于 $1 \times 10^{-2}\ \text{Pa}$,这样,长期贮氦的安全就有了保障。

表 2 由解吸等温线数据得到的氟化铀的热力学参数值

Table 2 Thermodynamics parameters obtained from the equilibrium desorption isotherms of the uranium tritides

t_{aged}/d	$H^0/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S^0/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$
0	- 79.5 \pm 0.2	- 116.7 \pm 0.3
460	- 83 \pm 2	- 123 \pm 4
610	- 77 \pm 1	- 116 \pm 2
1 720	- 80 \pm 3	- 119 \pm 5

3 结 论

综上所述,在本项目的研究周期内,氟化铀能够满足下述要求:(1)环境温度下的平衡氦压很低,确保贮存安全;(2)解吸温度合适,避免氦的高温渗透损失;(3)解吸等温线存在一较为宽广的坪区,氦能够以较为恒定的压力释出;(4)氦渣的量较低,便于氦的衡算管理;(5)较大的可逆吸氦容量和较快的解吸速率。总之,铀的氦老化效应比较轻微,适合长期贮氦。当然,铀作为贮氦材料也有一些众所周知的缺点,如易粉化和自燃等,在使用时应特别注意。

致谢:常元庆,敬文勇,俞祯静,张义涛等同志参与了实验工作,特此致谢!

参考文献:

- [1] Wermer J R. Characterization of $\text{LaNi}_{4.25}\text{Al}_{0.75}$ Tritide for Use as a Long Term Tritium Storage Medium[R]: WSRG-MS-94-0476. USA: Westing-house Savannah River Company, 1994.
- [2] 李 嵘,蒋国强,薛 炎,等. $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金贮氦后的老化效应[J]. 核化学与放射化学, 2002, 24(1): 30~33.
- [3] 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.
- [4] Bowman R C, Attalla A. NMR Studies of the Helium Distribution in Uranium Tritide [J]. Phys Rev, B, 1977, 16

- (5) :1 828 ~ 1 843.
- [5] Limacher B ,Leroy D , Arnoux C ,et al. Helium-3 Release From Uranium Tritide [J]. Zeitschrift Für Physikalische Chemie ,1994 ,183 :465 ~ 472.
- [6] 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.

Determination of the Equilibrium Desorption Isotherms for Aged Uranium Tritides

LI Rong , SUN Ying , XUE Yan , GUO Wen-sheng

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

Abstract : The desorption isotherms of uranium tritide samples that have been stored at ambient temperature for 0 , 460 ,610 ,or 1 720 d respectively under different desorption temperatures are measured. The experimental results show that the range ,slope ,and pressure of the plateau on the isotherm of each aged UT_x samples are kept essentially unchanged in comparison with that of unaged UT_x sample. Tritium heels left in the samples after desorption are negligible. No remarkable decrease in the reversible storage capacity for tritium is observed. It is concluded that the effect of tritium aging on tritium storage is very small , and uranium tritide seems suitable as a good medium for long term storage of tritium.

Key words : uranium ; tritium ; aging

启 事

本刊已与中国学术期刊(光盘版)电子杂志社合作,编辑出版本刊从创刊以来的科技期刊精品库,作者如不同意的,请从速函告,以便删除。

《核化学与放射化学》编辑部