

文章编号:0253-9950(2009)04-0250-03

利用 X 射线衍射技术分析 LaNi₅ 氚老化效应

王勤国,李 嵘,帅茂兵,敬文勇

表面物理与化学国家重点实验室,四川 绵阳 621907

摘要:利用覆膜法对长期贮存氚的 LaNi₅ 进行了 XRD 分析。经过实验发现,老化后的 LaNi₅ 的谱峰比新鲜的 LaNi₅ 存在明显的展宽,而经过高温除 He 处理后,又恢复到新鲜的 LaNi₅ 水准,氚衰变形成的³He 在晶格中居留并在其中形成部分位错亚结构,这可能是导致 LaNi₅ XRD 衍射峰宽化的主要原因。

关键词:LaNi₅; ³He; 氚老化; XRD

中图分类号:TL817.1 文献标志码:A

Analysis of Tritium-Aging Effects of LaNi₅ Alloys Using XRD

WANG Qin-guo, LI Rong, SHUAI Mao-bing, JING Wen-yong

National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, P. O. Box 718(35), Mianyang 621907, China

Abstract: The crystal structure of LaNi₅ alloy after longterm storage of tritium was investigated by means of X-ray diffraction (XRD). The results show broadened peaks on the XRD spectra of the specimens compared with that of the as-received ones, indicating clear aging effects of the alloy. The main reason causing the aging effects of the alloy is likely due to the tritium produced ³He, which might induce dislocation sub-structures in the crystal. The alloy shows the ability to be near fully recovered through high temperature treatment.

Key words: LaNi₅; ³He; tritium-aging; XRD

金属在贮氚后,金属氚化物经过一段时间由于氚的衰变会表现出老化效应。关于氚老化引起的金属氚化物及对衰变³He 的释放研究已有很多^[1-5]。对于利用 XRD 分析手段研究氚老化,早期有人研究过氚化铀在贮存过程中衰变³He 的释放^[3],近期有学者研究过 LaNi_{5-x}Al_x 合金^[1-2, 6]。本工作拟对 LaNi₅ 氚化物粉末进行 XRD 分析。

1 实 验

实验采用在贮氚化学床上老化了 720, 1 080, 2 140 d 的 LaNi₅ 样品。在高纯氢气氛

保护下的手套箱内将氚解吸后的老化床打开取出样品。由于氚的强放射性和高化学活性,所以在制 XRD 试样时必须考虑将 LaNi₅ 粉末严格与空气隔离。取出适量的粉末用火棉胶混和均匀,装进盲孔的玻璃样品架孔中,粉末表面抹压并与玻璃样品架表面平齐,干燥 24 h,在样品架孔周围涂抹上一层真空脂,覆盖一层塑料薄膜(聚四氟乙烯)密封。然后,用聚丙烯酸脂胶将塑料保鲜膜固定在玻璃样品架上,将固化后的样品从手套箱取出、表面除污,即可拿来作为 XRD 分析。

贮氚化学床中样品基本情况列于表 1。

表 1 贮氚化学床的基本数据

Table 1 Basic information of the specimens

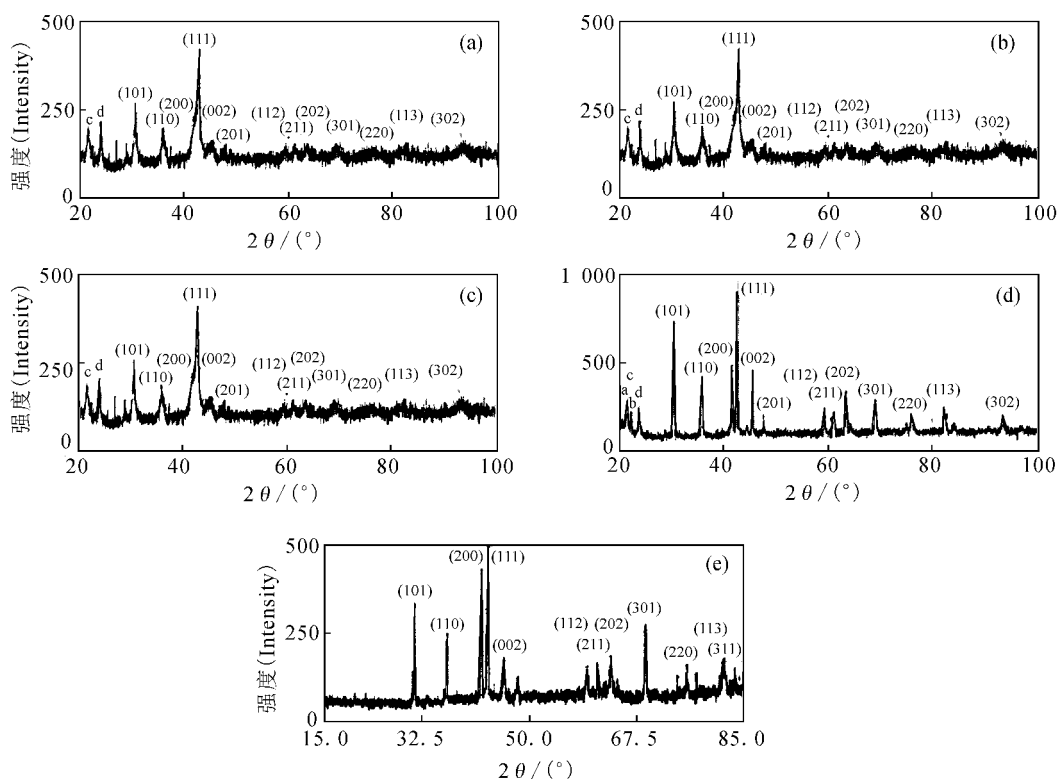
No.	<i>m</i> /g	贮氚量 (Quantity of stored-tritium)/g	氚丰度 (Abundance-ratio of tritium)/%	老化时间 (Aging time)/d	解吸温度 (Temperature of desorption)/K
L1	99.9	1.37	32.7	720	623
L2	99.9	-	-	1 080	623
L3	99.9	-	-	2 140	623

将制好的样品分别标号为 L1, L2, L3, N (新鲜未老化的), 将高温除氦处理后的试样分别标号为 LC1, LC2, LC3。X-衍射是在国产丹东射线集团 Y-4Q 型 X 射线衍射仪上进行, 扫描条件为: Cu K α 辐射, 30 kV, 30 mA, 20°~100°, 连续扫描, 0.06°/s。装样时要使粉末处于正常测量位置, 覆膜略高。得到扫描图谱, 进行分析。

2 结果和讨论

LaNi₅ 合金具有很强的固氦能力, 低于 673 K 时, 固相产生的 ³He 全部保留在合金中, 在高于 1 000 K 时仍可保留 98% 以上的衰变产物 ³He, 在

更高温度可以消除^[5]。图 1 为不同状态下的 LaNi₅ 衍射图谱。图 1 a 峰, b 峰是 LaNi₅ 的 (100) 和 (001) 晶面, c 峰, d 峰则可能是因为覆盖薄膜引起的。在实验过程中所用的覆膜和真空脂只对低角度有一定影响, 例如背底升高、出现较小的杂峰等。从图 1 看来, 氚老化后 XRD 图谱存在着明显的展宽, 峰位置的变化并不明显, 这说明在老化过程中产生的衰变物质 ³He, 可能对晶格只是产生了晶格碎化或者说部分形成了位错亚结构, 而并没有产生极不均匀的弹性畸变(一般不均匀弹性畸变会带来应力, 引起峰的位移)。但是从老化 720, 1 080, 2 140 d 的展宽效果来说差别并

图 1 各种条件下 LaNi₅ 的衍射图谱Fig. 1 Diffraction spectra of LaNi₅ in some conditions

(a)——L1, 老化 (Aging) 720 d; (b)——L2, 老化 (Aging) 1 080 d;

(c)——L3, 老化 (Aging) 2 140 d; (d)——LC3, 老化 (Aging) 2 140 d; (e)——N

不明显,这说明合金中可能存在一定的位错亚结构,随着老化时间的增长这种变化不明显。高温除氦后 XRD 衍射图谱与新鲜的状态基本一致,表明产生上述现象的原因是衰变的 ^3He 在晶格中居留引起的,而晶格间隙又有一定的贮量,可能是由于在高温除氦以后,残余在晶体中的衰变 ^3He 没有超过晶格间隙的贮存极限,不至于引起晶格发生一定畸变的原因所致。

利用最小二乘法^[7]测量各衍射图谱中样品的晶格常数,选取峰形较清晰的峰(图谱中的(101), (110), (200), (111), (002), (211)晶面),采用重心法确定实测的 2θ 角,结果列于表 2。由表 2 可知,随着老化时间的增长,晶格常数 a 要增大, c 变化较小,经除氦处理后, a 比原始的略大,这可能与晶格中位错亚结构没得到完全回复有关。对于简单六方结构的 LaNi_5 合金,La 原子处于底心,而 Ni 原子处于各顶点。晶格常数 a 的变化要比 c 大,是因为在晶格中相邻的 La 和 Ni 原子对应的是晶格常数 a 轴,而 La 和 La 对应的则是 c 轴,可能由于 La—La 键要比 La—Ni 键短,键能较大,所以更加稳定导致。

表 2 各样品的晶格常数测量结果

Table 2 Measured lattice constants for various samples

No.	a/nm	c/nm
L1	0.503 59	0.397 32
L2	0.503 67	0.397 25
L3	0.503 80	0.397 31
LC1	0.502 75	0.397 20
LC2	0.502 77	0.397 35
LC3	0.502 86	0.397 42
N	0.502 45	0.397 40

3 结 论

(1) LaNi_5 合金贮氦老化后, XRD 衍射峰出现宽化现象,显示出一定程度的 LaNi_5 合金老化效应,这可能是由于氦的衰变导致形成的 ^3He 在晶格中居留,从而引起晶格中产生了位错亚结构所致。

(2) 老化使简单六方结构的 LaNi_5 合金 a 轴增长,而 c 轴的变化很小,这可能与位于两底心的原子 La—La 间键能大于底心与顶角间原子 La—Ni 间键能有关。

(3) 经过高温除 ^3He 处理后,晶格常数的变化也不能得到完全回复,这可能是由于残留在晶格中的 ^3He 引起的位错亚结构没得到完全消除所致。

参考文献:

- [1] Paul-Boncour V, Percheron-Guégan A, Achard J C, et al. Z Phys Chem (Munich), 1994, 109-116: 1 133.
- [2] Thiébaud S, Paul-Boncour V, Percheron-Guégan A, et al. Structural Changes in Pd (Rh, Pt) Solid Solutions due to ^3He Formation During Tritium Storage[J]. Phys Rev B, 1998, 57 (17): 10 379-10 387.
- [3] Maynard K J, Shmayda W T, Heics A G. Tritium Aging Effects in Zirconium-Cobalt [J]. Fusion Technol, 1995, 28: 1 391-1 398.
- [4] Wermer J R. Tritium Aging Research; WSRC-MS-94-0467 [R]. USA: West-House Savannah River Company, 1994.
- [5] 李 嵘, 帅茂兵, 王勤国, 等. 镧镍-5 和氦老化效应的 XRD 分析[J]. 核技术, 2000, 26(10): 25-27.
- [6] 屠海令, 干 勇. 物理测试. 金属材料理化测试全书 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 166-169.
- [7] 杨传铮, 黄铁生, 夏保佳. 物相衍射分析. 点阵常数的精确测定 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 218-232.