

LaNiAl 材料储氚老化氚踵特性

梁斌斌, 杨洪广, 赵巍巍

中国原子能科学研究院 反应堆工程设计研究所, 北京 102413

摘要: 采用研制的全金属吸放氚系统, 恒温等容条件下, 针对 LaNiAl 系列储氚材料, 测定了储氚老化 300、1 000、1 200 d 左右吸放氚等温解吸曲线(PCT 特性曲线)、氚踵特性, 并开展了氚踵的氢排代回收工艺研究。测试结果表明: 随着老化时间的延长, LaNiAl 材料均表现出明显的氚老化特性: 吸放氚 PCT 特效曲线改变, 坪台压降低, 坪斜增大, 可逆吸放氚容量减少, 氚踵逐渐形成并升高。建立了氚踵数学模型, 并与美国氚老化测试结果进行了对比。氢氚排代置换实验研究结果表明: 经过 10 次氢排代置换氚, 材料中残余氚量从氚金属原子比(T/M)=0.128 27 降低到 0.000 02, 几乎可全部回收合金中氚。

关键词: LaNiAl; 氚踵; 老化效应; PCT 曲线

中图分类号: O643.14 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2016)01-0025-07

doi: 10.7538/hhx.2016.38.01.0025

Characteristics of Tritium Heel by Aged LaNiAl Alloys

LIANG Bin-bin, YANG Hong-guang, ZHAO Wei-wei

China Institute of Atomic Energy, P. O. Box 275(55), Beijing 102413, China

Abstract: The equilibrium desorption isotherms curves(PCT curves), the characteristics of tritium heels of tritium reacting with LaNiAl alloys which aged for 300, 1 000, and 1 200 days were investigated at constant temperature and volume in our metal hydride research system, and the process of protium exchange tritium heels was also studied. The results show that LaNiAl alloys have significant tritium aging effects with an increase in the aging time, which include the isotherms change, decreasing the desorption pressures, increasing the isotherm plateau slopes, decreasing the total storage capacity, and increasing the tritium heels. The model of tritium heels vs aging time was established and compared with the results of American tritium aging experiments. Exchange of the tritium with the lighter isotopes protium is an effective method for remove of residual tritium from aged LaNiAl alloys. In the study, 10 exchange cycles are effective in reducing the tritium inventory from T/M=0.128 27 to 0.000 02, and the tritium heels are almost recovered.

Key words: LaNiAl; tritium heel; aging effect; PCT curve

固态金属氢化物储氢材料,成为近年来研究的热点。迄今国内外均选用具有储氢能力的金属和金属间化合物作为储氢材料,已研究的有:U、Pd、V、Ti、Ta、Zr、Nb、Y、Er、LaNi₅、La-Ni-Al、La-Ni-Mn、Zr-Co、Zr-Ni、Mg-Ni 等。其中,LaNi₅ 合金储氢性能与传统的储氢材料 U 相比,具有独特的优点^[1-4]:(1) 储氢平衡压适中,可通过调节 Al 含量改变储氢平衡压力;(2) 容易活化,活化温度较低;(3) 抗毒化能力强;(4) 活化后遇空气不易自燃;(5) 固 He 性能优异。

20 世纪 80 年代,美国在新型氢工艺中开始使用 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 作为储氢材料,并开展了持续多年的研究,得到高度关注^[5]。然而,由于氢衰变产生³He,滞留在晶格内,导致晶格畸变,引起材料吸放氢热力学特性变化,表现为材料解吸等温线发生改变,解吸平台压力降低,平台区斜率增大,可逆吸氢容量减少,即产生氢肿^[6-7]。随老化时间延长会导致氢肿的逐渐形成及升高,直到储氢材料吸放氢性能不再被接受而报废。本工作基于 LaNi_{5-x}Al_x 合金独特的储氢优势,开展其吸放氢热力学特性、储氢老化特性相关性能研究,获得材料储氢基本性能参数,建立氢肿增长模型,探索材料性能回复机制。

1 实验部分

1.1 实验系统

涉氢试验系统示意图示于图1,主要由样品

床、氢暂存床、供氢铀床、尾气回收铀床、除杂气床、扩容容器、高低压压力测量传感器(1 000 Pa/300 kPa)、质谱取样口、电离室、真空泵、H₂、Ar 气源等组成。其中,质谱仪:美国 Thermo Scientific Delta V,分辨率 120;电离室:中国辐射防护研究院,GC-B-50 高浓度氢检测仪,量程 4×10⁸~4×10¹² Bq/L。

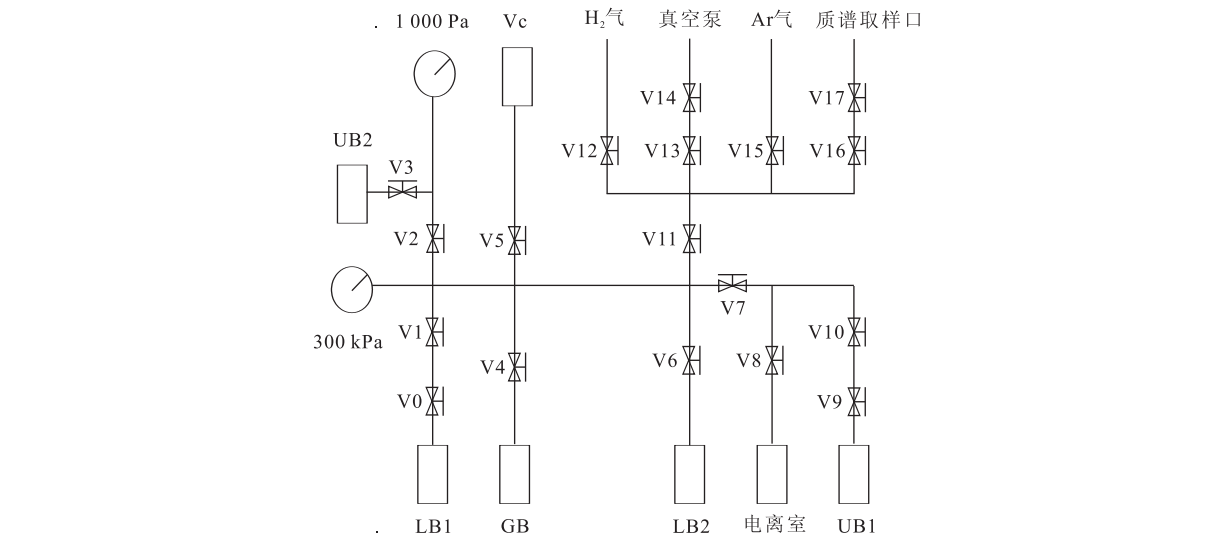
该实验系统可实现储氢材料活化处理,吸放氢同位素热、动力学性能测试,老化放氢性能测试,氢肿测量,He 释放特性测量等功能。

1.2 实验样品与气源

根据储氢工艺潜在应用,实验测试样品分为三类:湖南稀土金属研究院制备的 Al 改性 LaNi₅ 系合金 LaNi_{4.25}Al_{0.75},用于氢中短期安全存储;北京有色金属研究院制备的 Al/Mn 改性 LaNi₅ 合金 LaNi_{3.8}Al_{0.75}Mn_{0.45}、LaNi_{3.7}Al_{0.75}Mn_{0.55},用于氢长期安全存储;中国科学院沈阳金属所制备的采用 SiO₂ 包覆的 Al 改性 LaNi₅ 合金 SiO₂-LaNi_{4.25}Al_{0.75} (LaNi_{4.25}Al_{0.75} 质量分数为 60%),提高了材料抗粉化性能。以上三类合金样品形貌示于图 2。吸放氢同位素气体采用高纯氢气,标称纯度 99.999%,氢纯度高于 99.8%。

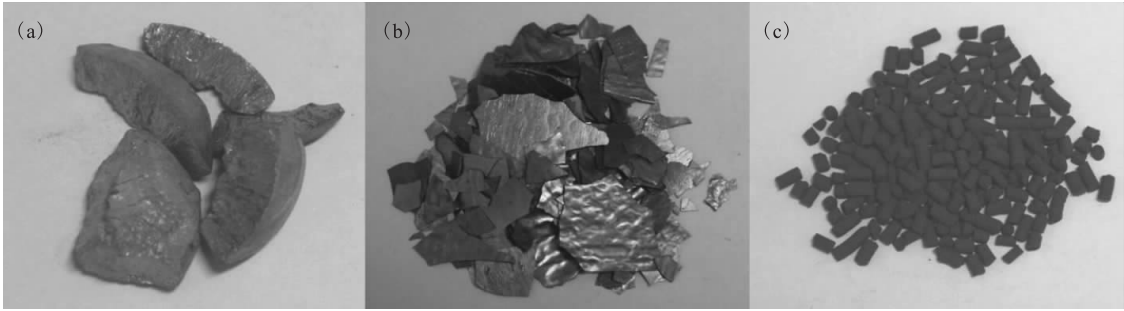
1.3 实验流程

LaNiAl 储氢材料的老化效应实验流程示于图 3。如图 3 所示,材料首先在设定的 80 ℃ (LaNiAlMn 系列在 150 ℃ 放氢)开展放氢 PCT 特性曲线测量,当放氢压力低于1~2 kPa后,再



LB1——样品床, LB2——氢暂存床, UB1——供氢铀床, UB2——尾气回收铀床, GB——除杂气床, Vc——扩容容器, V0—V17——阀门

图 1 LaNiAl 涉氢试验系统示意图
Fig. 1 Schematic representation of LaNiAl experiment system



(a)——LaNi_{4.25}Al_{0.75}, (b)——LaNi_{3.7}Al_{0.75}Mn_{0.55}, (c)——SiO₂-LaNi_{4.25}Al_{0.75}

图 2 实验测试样品
Fig. 2 Experiment samples

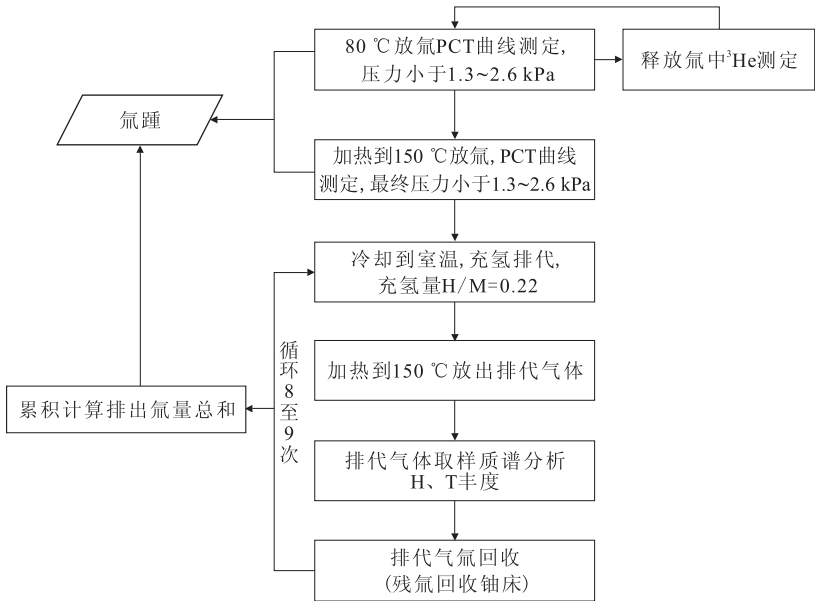


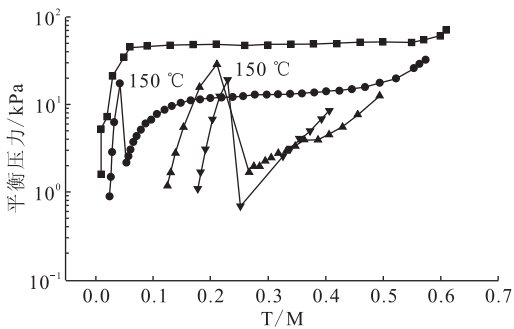
图 3 LaNiAl 储氚材料的老化效应试验流程
Fig. 3 Experimental process for the aging effect of the tritium storage materials LaNiAls

次将材料升温至 150 °C (LaNiAlMn 系列升温至 250 °C),放氚压力升高,继续放氚测量,当压力又降至低于 1~2 kPa 时仍未释放的滞留氚即为氚踵,同时开展³He 测定与氚踵分析。对于需要开展氢排代氚试验的样品,则后续将样品冷却到室温充氢,高温放氢、氚气体,取样分析氢、氚丰度,获得滞留氚量,开展氚踵特性分析。

2 结果与讨论

2.1 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 老化放氚 PCT 特性曲线

LaNi_{4.25}Al_{0.75} 样品不同储氚时间老化放氚特性示于图 4。由图 4 看出,与原始样品相比,随着老化时间的延长,坪台区消失且斜率增大、材料中滞留氚(即氚踵)逐渐增多。表明随着老化材料中



■——原始样品, ●——储氚 302 d,
▲——储氚 975 d, ▼——储氚 1 214 d
图 4 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 80 °C 老化放氚 PCT 曲线
Fig. 4 Equilibrium desorption isotherms at 80 °C
of tritium aged LaNi_{4.25}Al_{0.75}

氚衰变³He 的累积,对晶格带来的损伤越来越剧烈。升温到 150 ℃,由于部分³He 解吸,晶格损伤得到恢复,滞留氚进一步释放出来,但仍有相当数量的氚滞留在材料中,常规解吸温度氚无法得到释放,可采用氢或氘排代置换方法除去氚踵。

比较静态储氚与经过一次吸放氚循环后的 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 材料吸放氚特性,结果示于图 5。由图 5 可知,在储氚时间近似 1 200 d 左右,经过一次吸放氚循环后,材料吸放氚性能明显得到改善:放氚压力升高,室温吸氚平衡压力降低,并出现了类似坪台区特性,吸氚容量增大。表明该材料经过吸放氚循环后,可部分改善吸放氚性能,延长使用寿命。

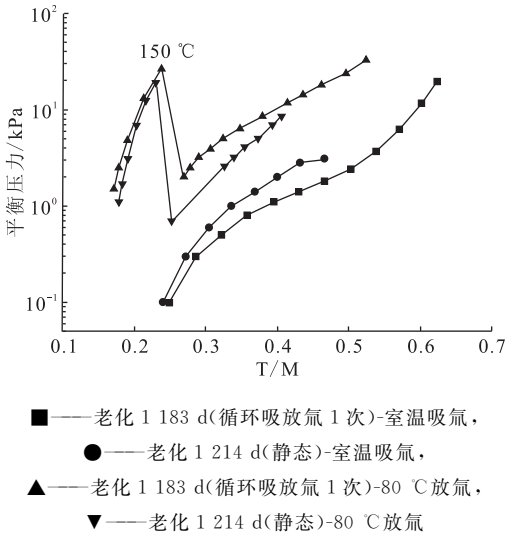


图 5 不同储氚经历的 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 80 ℃ 老化放氚 PCT 曲线比较
Fig. 5 Comparison of equilibrium desorption isotherms of tritium at 80 °C with aged LaNi_{4.25}Al_{0.75} at different contains

由老化前后吸放氚 PCT 曲线可见,两种储氚经历的 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 储氚材料经 1 000 d 以上储氚老化后,均显现出典型的储氚老化效应,即解吸等温线发生改变,放氚平衡压力降低,坪台区消失,氚踵形成,常规的加热放氚不能完全去除样品中残余氚,可采用氢(氘)排代实验去除。

比较老化前后吸放氚 PCT 特性曲线,结果示于图 6。由图 6 可知,老化后的 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 材料放氚曲线有接近原可逆吸氚容量的 20% 的氚量未释放出来,等温线坪台几乎成线性,表明材料中滞留的³He 对晶格带来明显的损伤。升温到

150 ℃,由于部分³He 解吸,滞留氚继续释放,最终形成氚金属原子比(T/M)为 0.125 的氚踵。

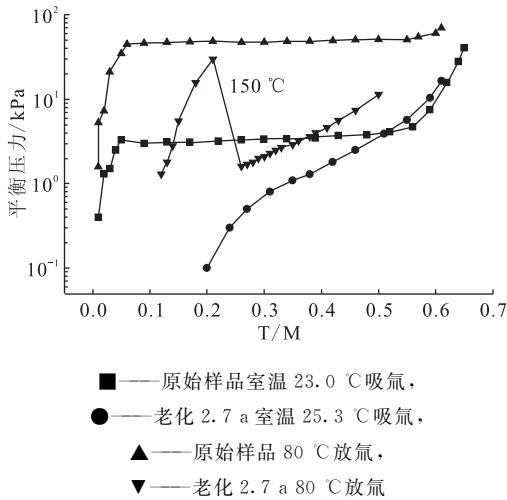


图 6 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 老化前后吸放氚 PCT 曲线比较
Fig. 6 Comparison of equilibrium desorption isotherms of tritium with new and aged LaNi_{4.25}Al_{0.75}

2.2 LaNiAlMn 系材料老化放氚 PCT 特性曲线

图 7 为 LaNi_{3.8}Al_{0.75}Mn_{0.45} 材料老化前后吸放氚性能比较,放氚曲线首先 150 ℃放氚,当放氚压力低于 2 kPa,再次将温度升高至 250 ℃放氚,最终有 T/M=0.09 的氚踵形成。比较老化后两种材料吸放氚 PCT 特性曲线可知,经过 2.7 a 储氚,室温吸氚坪台区基本消失,吸氚平衡压减小,吸氚容量减少。

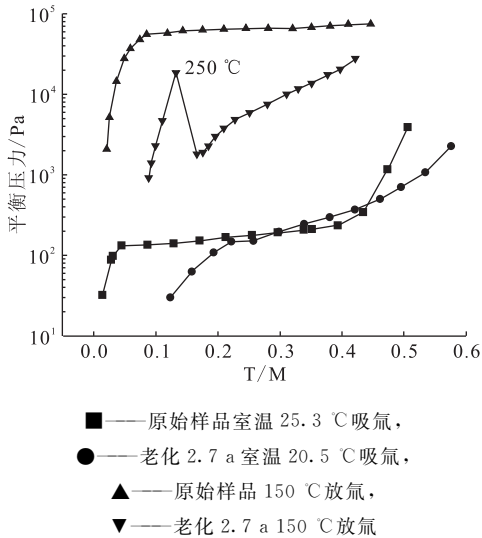


图 7 LaNi_{3.8}Al_{0.75}Mn_{0.45} 老化前后吸放氚 PCT 曲线比较
Fig. 7 Comparison of equilibrium desorption isotherms of tritium with aged LaNi_{3.8}Al_{0.75}Mn_{0.45}

LaNi_{3.7}Al_{0.75}Mn_{0.55} 材料储氚 282 d,经 250 ℃放氚后,有 T/M=0.029 的氚踵形成。从其老化后室温吸氚 PCT 特性曲线与该样品原始室温(RT)吸氚 PCT 曲线(图 8)比较可知,该样品经 282 d 储氚老化后,出现了轻微的氚老化特性:室温吸氚坪台区缩短,坪斜增大,室温时,同一吸氚平衡压力条件下,吸氚容量减小。

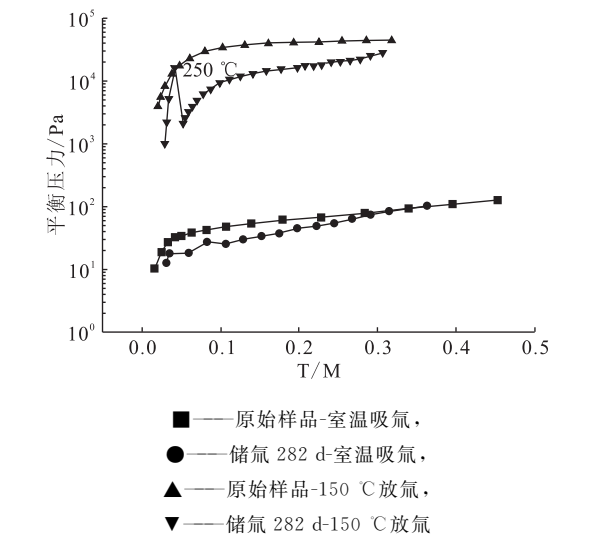


图 8 LaNi_{3.7}Al_{0.75}Mn_{0.55} 室温、250 ℃老化放氚 PCT 曲线

Fig. 8 Equilibrium desorption isotherms

of tritium at RT, 250 ℃ with aged LaNi_{3.7}Al_{0.75}Mn_{0.55}

2.3 SiO₂-LaNi_{4.25}Al_{0.75} 老化放氚 PCT 特性曲线

图 9 为 SiO₂-LaNi_{4.25}Al_{0.75} 材料储氚 298 d, 室温吸氚,80 ℃放氚 PCT 特性曲线。如图 9 所示,经150 ℃放氚后,有 T/M=0.047 的氚踵形成。老化后室温吸氚 PCT 特性曲线与该样品原始室温吸氚 PCT 曲线比较,该样品经 298 d 储氚老化后,仍保持了较好的吸放氚特性,坪台区明显,坪斜变化较小,在相同氚平衡压力条件下,室温吸氚容量略有降低,出现了轻微的氚老化特性:表明经 SiO₂ 改性后的 LaNiAl 材料,经 298 d 储氚老化后,仍具有较好的储氚特性。

2.4 氚踵分析

根据制定的实验流程,氚踵测量采用两种方法:一是直接由储氚材料放氚 PCT 曲线得到(图 10);二是通过氢或氘置换氚试验,将氚踵置换出来,测量未能释放的氚量,即氚踵^[8-9]。

图 10 为样品老化后 80 ℃放氚 PCT 曲线,当放氚压力低于 2 kPa 后,升温至 150 ℃继续放氚,

得到氚踵量 T/M=0.125。

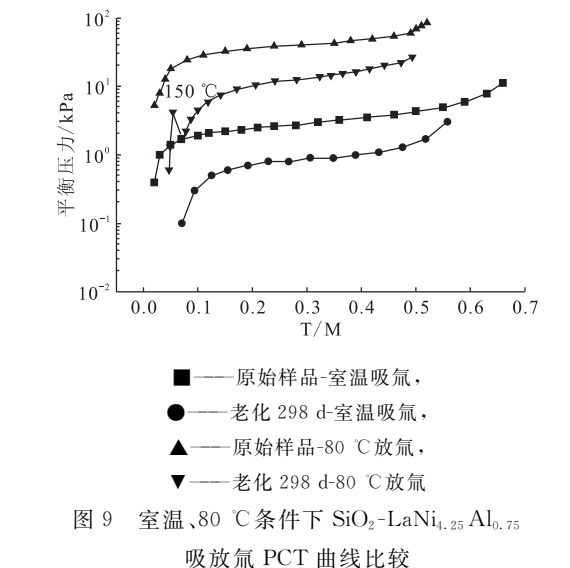


图 9 室温、80 ℃条件下 SiO₂-LaNi_{4.25}Al_{0.75} 吸放氚 PCT 曲线比较
Fig. 9 Equilibrium desorption isotherms of tritium at RT, 80 ℃ with aged SiO₂-LaNi_{4.25}Al_{0.75}

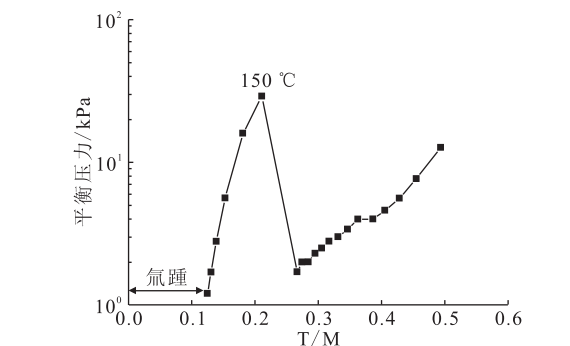


图 10 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 老化 975 d 80 ℃放氚 PCT

Fig. 10 Equilibrium desorption isotherms of tritium at 80 ℃ with 975 d aged LaNi_{4.25}Al_{0.75}

氢置换排代氚实验,可去除回收储氚老化样品中残余的氚,进一步得到氚踵,由质谱仪(1—6 次)和电离室(7—10 次)检测排出的氚量,结果列于表 1、图 11。表 1、图 11 结果显示,经过约 10 次氢排代氚过程,材料中滞留的氚量几乎全部被置换回收。第 10 次氚踵残留量低至 T/M=0.000 02,此时质谱仪与电离室已达到检测下限,不能检测出准确结果,判断材料中的氚已几乎全部置换干净。

与老化放氚 PCT 曲线测量氚踵结果比较,采用氢排代氚得到的氚踵约 T/M=0.128 27,略高于放氚 PCT 测量结果 T/M=0.125。两种方法测量结果较为一致。

表 1 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 氢置换排代氚试验数据

Table 1 Data of protium exchange experiments of the LaNi_{4.25}Al_{0.75} samples

排代次数 N	充氢量/mL(std)	氢解吸量/mL(std)	氚解吸量/mL(std)	氚踵 T/M	检测方式
0				0.128 27	氚踵质谱仪检测
1	50.1	23.65	11.65	0.070 54	
2	36.7	30.15	5.12	0.030 98	
3	36.7	34.09	2.39	0.014 46	
4	36.9	36.33	1.14	0.006 89	
5	36.5	36.65	0.53	0.003 22	
6	36.7	36.16	0.25	0.001 50	氚踵电离室检测
7	36.7	36.77	0.059	0.000 36	
8	36.8	36.68	0.029	0.000 18	
9	36.7	35.81	0.015	0.000 09	
10	36.6	36.43	0.008 5	0.000 02	

注:std 代表标准状况(0 ℃、101.325 kPa)

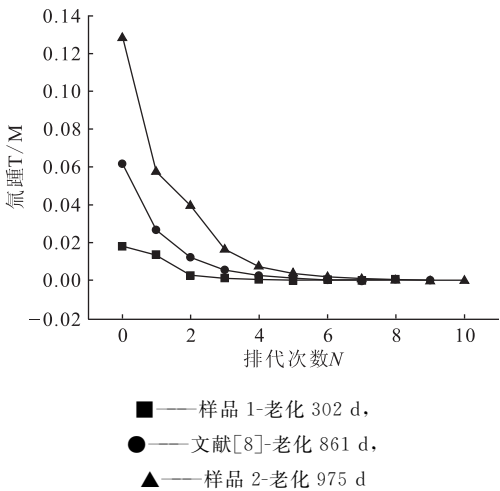


图 11 老化 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 样品氚踵随氚排代次数变化

Fig. 11 Protium exchange experiments of LaNi_{4.25}Al_{0.75} samples

将不同储氚时间氚踵随时间变化作图,结果示于图 12。由图 12 可知,在储氚时间小于 1 214 d 时,LaNi_{4.25}Al_{0.75} 材料氚踵随时间近似呈线性变化,关系式如下:

$$C_{\text{氚踵}} = 1.447 \times 10^{-4} t - 0.009\ 12, r^2 = 0.969\ 8$$

2.5 小结

(1) 与原始样品吸放氚性能相比,三类 LaNiAl 系材料经不同储氚时间储氚老化后,均显现出典型的储氚老化效应,即解吸等温线发生改变,放氚平衡压力降低,坪台区消失,氚踵形成。

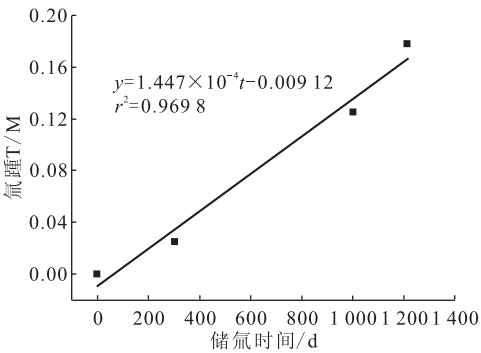


图 12 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 氚踵随时间变化

Fig. 12 Tritium heels vs time of LaNi_{4.25}Al_{0.75} samples

(2) 由于合金元素与结构的不同,三类材料老化特性略有差异:SiO₂ 包覆 LaNi_{4.25}Al_{0.75} 合金,由于 SiO₂ 多孔特性,具有较大的比表面积,有利于³He 扩散至表面释放,因此老化效应较另外两类材料较弱。

(3) 材料中³He 的累积导致晶格肿胀,造成氚捕获的深势阱,形成氚踵。随着储氚老化时间的延长,材料中³He 累积量近似线性增长,因此推断,氚踵量随老化时间近似成线性增长,与试验获得的结果一致。

3 结 论

储氚老化氚踵特性研究结果表明,Al 改性 LaNi₅ 合金、Al/Mn 改性 LaNi₅ 合金,在至少

1 200 d 储氚周期内,可满足中期储氚工艺应用需求;SiO₂ 包覆 LaNi₅ 合金,在至少 300 d 储氚周期内,可满足氚工艺短期储氚应用需求。

致谢:本实验工作得到了中核四〇四有限公司大力支持,在此深表谢意;同时对 TMT 团队郭一帆、刘振兴同志的大力协助表示感谢。

参考文献:

[1] Cuevas F. Energy storage in intermetallic compounds by reversible hydrogen loading[C]. Laboratory of Chemical Metallurgy of Rare Earths CNRS, France.

[2] Wenner J R, Holder J S, Mosley W C. Analysis of LaNi_{4.25}Al_{0.75} tritide after five years of tritium exposure (U), WSRC-TR-93-4 [R]. South Carolina; Westinghouse Savannah River Company, 1993.

[3] Thiebaut S, Douilly M, Contreras S, et al. ³He retention in LaNi₅ and Pd tritides: dependence on stoichiometry, He-3 distribution and aging effects[J]. J Alloy Compd, 2007(446-447): 660-669.

[4] Wermer J R. Analysis of LaNi_{4.25}Al_{0.75} (LANA. 75)

tritide after five years of tritium exposure, WSRC-TR-93-453[R]. South Carolina; Westinghouse Savannah River Company, 1993.

[5] Shanahan K L. Tritium aging effects in LaNi_{4.25}Al_{0.75}, WSRC-MS-2002-00564[R]. South Carolina; Westinghouse Savannah River Company, 2002.

[6] Wermer J R. Characterization of LaNi_{4.25}Al_{0.75} tritide for use as a long term tritium storage medium, WSRC-MS-94-0476[R]. South Carolina; Westinghouse Savannah River Company, 1994.

[7] Walters N A. Effects of radiolytic tritium decay on the thermodynamic behavior of LaNi_{4.25}Al_{0.75} tritides[J]. Journal of Less Common Metals, 1991(172-174): 1352-1362.

[8] Wermer J R. Quantification of tritium “heel” and isotope exchange mechanisms in LaNiAl tritides, WSRC-TR-92-368 [R]. South Carolina; Westinghouse Savannah River Company, 1992.

[9] Shanahan. He-3 recovery from a tritium-aged LANA75 sample, SRNL-STI-2010-00451[R]. South Carolina; Savannah River National Laboratory, Aiken, 2010.