

文章编号:0253-9950(2009)03-0186-03

# UT<sub>x</sub> 老化释氦研究

蔚勇军<sup>1</sup>, 敖冰云<sup>2</sup>, 常元庆<sup>1</sup>, 敬文勇<sup>1</sup>

1. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900;  
2. 表面物理与化学国家重点实验室, 四川 绵阳 621907

**摘要:**为研究老龄氟化铀释放氦的规律,对室温贮存多年的老龄 UT<sub>0.9~1.2</sub> 释放的氦压力与组分进行了分析。结果表明,氟化铀经过 6~7 a 老化,氦衰变产生的<sup>3</sup>He 气体约有 38.1%~45.3% 释放至贮氟铀床空腔内,其纯度为 99.9%,贮氟铀床空腔气体压力达 1.11~1.36 MPa;部分 He 保留在固相中,He 和 U 的原子比为 0.177~0.201。

**关键词:**氟化铀;老化;<sup>3</sup>He 释放

**中图分类号:**TG139.7 **文献标志码:**A

## Helium Release From Aged Uranium Tritide

WEI Yong-jun<sup>1</sup>, AO Bing-yun<sup>2</sup>, CHANG Yuan-qing<sup>1</sup>, JING Wen-yong<sup>1</sup>

1. China Academy of Engineering Physics, P. O. Box 919(71), Mianyang 621900, China;  
2. National Key Laboratory for Surface Physics and Chemistry, P. O. Box 718(35), Mianyang 621907, China

**Abstract:** Helium desorption rule from aged uranium tritide was investigated through the pressure measurement and the composition of helium released from uranium tritide stored at room temperature was analysed. After 6 to 7 years aging of uranium tritide, about 38.1%-45.3% He produced by disintegration of <sup>3</sup>He from uranium tritide was released in the cavum of the uranium bed with the gas pressure of 1.11-1.36 MPa and the purity of 99.9% above, the rest of helium is kept in the solid of uranium tritide with the He/U ratio of 0.177-0.201.

**Key words:** uranium tritide; aging effect; <sup>3</sup>He release

铀的氢(氟)化物以其贮氢密度大、平衡离解压低等优点,一直用于氟的贮存、回收与输送,是广泛使用的贮氟材料之一。尽管铀床具有良好的运用特性,但铀是放射性材料,活性铀易自燃,少量<sup>3</sup>He 的存在会降低铀吸附氟的速率等。随着氟的使用日增,与金属氟化物有关的一系列研究逐渐受到重视,尤其是金属氟化物中氦的形成、积累及释放等<sup>[1-7]</sup>。由于氟以 12.33 a 的半衰期持

续衰变成<sup>3</sup>He,金属氟化物中将不断积累大量的<sup>3</sup>He,并逐渐通过金属表面释放出来。本工作拟在贮存 6~7 a 的 UT<sub>x</sub>(x=0.9~1.2)老龄氟化铀上进行<sup>3</sup>He 释放测量的研究,其结果可对长期贮氟容器的结构设计提供借鉴。

### 1 实验部分

研究<sup>3</sup>He 在金属氟化物中的分布及释放,一

般从 2 个角度进行。一是测定  $^3\text{He}$  气体的释放量,二是分析固相中保留的  $^3\text{He}$  数量及其分布。本工作采用静态方法测量  $^3\text{He}$  气体的释放量,即在室温下对与贮氦铀床相连的压力传感器抽真空至 5 Pa 后,打开老龄贮氦铀床的阀门,测定贮氦铀床内的气相压力,并对气体组分进行取样分析,再将游离气体全部转移到尾气罐中。然后,将贮氦铀床加热至  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ,用气体循环泵将金属铀化合物中释放的气体全部转移至标准容器内,分析计量释放的  $^3\text{He}$ ,以确定固相中保留的  $^3\text{He}$  数量。

采用 PMA 公司 P40 型压力传感器测量贮氦铀床腔体内气相压力,利用上海 Agilent 公司 T1790 气相色谱计分析气相中氦同位素丰度和  $^3\text{He}$  浓度。

## 2 结果和讨论

### 2.1 铀化铀中氦的释放特性

实验选用的贮氦化学床基本情况如下:  $m(\text{U})=240\text{ g}$ ,贮氦质量为  $2.9\sim 3.51\text{ g}$ ,氦丰度为  $99.3\sim 99.5\%$ ,老化时间  $t=6\sim 7\text{ a}$ ,老化温度  $\theta$  为室温,自由空腔体积为  $270\text{ mL}$ 。铀化铀中的氦一般位于晶格的四面体间隙位,氦衰变后产生  $^3\text{He}$ ,  $^3\text{He}$  获得约  $1\text{ eV}$  的反冲能量,这一能量足以使其离开四面体间隙位而扩散至邻近的八面体间隙位。同时,晶格中的间隙氦原子是可动的,可迁入邻近氦原子束缚能力较强的空位、位错、晶界等区域,在这些区域优先进行氦泡的成核和长大。随着氦衰变和  $^3\text{He}$  增加,氦泡不断长大,当其达到临界尺寸或临界压力时就会发生破裂而不可逆地放出其所含的气体。对于作为贮氢材料使用的金属铀,为快速吸氦,通常需经多次吸放氢处理,这将导致颗粒细化,且具有大的表面积,从而在较短时间内就会有  $^3\text{He}$  的放出。

饱和(T和U的原子比为 3.0)和未饱和(T和U的原子比为 1.9)的铀铀化物样品中释放的  $^3\text{He}$  的摩尔分数( $y$ )随老化时间( $t$ )的变化曲线示于图 1。由图 1 可见,在贮存的初始阶段,大部分的  $^3\text{He}$  保留在铀颗粒内,只有少量气体稳态释放,随着老化时间的延长,初始饱和吸氦的样品开始加速释放氦,而初始未饱和吸氦的样品仍保持原来的速率释放。由于时间较短,未能观察到未饱和吸氦样品氦的加速释放。

对初始饱和吸氦的样品,在  $280\sim 300\text{ d}$  内,相对释放量(释放率与产氦率的比值)不超过

4%;持续一段时间以后,样品即进入到加速释放气体的第二阶段,且速率迅速增大,不久即接近于  $^3\text{He}$  的生成速率,使  $UT_3$  样品中保留的  $^3\text{He}$  维持在一个大致不变的浓度,即为临界浓度。贮存到  $1\ 000\text{ d}$  的  $UT_3$  粉末,放出的  $^3\text{He}$  量为氦衰变生成  $^3\text{He}$  总量的  $60\%\sim 70\%$ 。

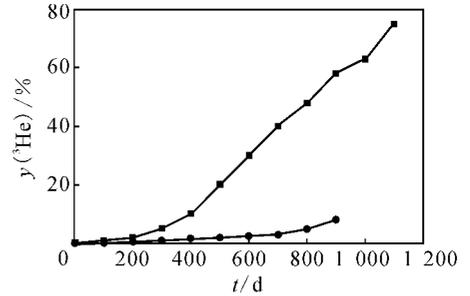


图 1  $UT_x$  样品的  $^3\text{He}$  放气

Fig. 1 Helium desorption from  $UT_x$  sample

$r(\text{T}/\text{U})$ : ■——3.0, ●——1.9

### 2.2 老龄铀化铀 $^3\text{He}$ 释放的压力测量

老龄铀化铀释放  $^3\text{He}$  的 4 次压力测量结果如下: 储存 6 a 的铀化铀  $p(\text{He})=1.19, 1.22, 1.17, 1.17\text{ MPa}$ ; 储存 7 a 的铀化铀  $p(\text{He})=1.15, 1.18, 1.36, 1.11\text{ MPa}$ 。由结果可知,在储存期间约有  $28.27\%$ (6 a),  $32.5\%$ (7 a) 的氦衰变成了  $^3\text{He}$ ; 铀化铀床经过长期贮存后,容器内积累的气相压力均超过  $1.1\text{ MPa}$ 。

在工程化应用中,过大的氦压力可能会超过容器的设计极限,尤其是容器阀门的耐压极限。因此,对于长期贮存的贮氦铀床,在其结构设计时,应对容器及阀门等组件的耐压性能进行设计。

### 2.3 固相内 $^3\text{He}$ 的测量

由于金属铀有较强的固氦能力,在室温下的长期贮存中,铀化铀固相产生的  $^3\text{He}$  始终以一定的临界浓度保留在其固相内。为精确测量固相内保留的  $^3\text{He}$  量,在分析测量游离  $^3\text{He}$  气体后,将游离气体转移,再将贮氦铀床加热至  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ,将气体全部解吸,用气体循环泵转移至气体计量罐分析计量,结果列入表 1。氦的衰变按公式(1)计算:

$$m = m_0 - m_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

式中,  $m$  为衰变后剩余氦的质量,  $g$ ;  $m_0$  为氦初始质量,  $g$ ;  $\lambda$  为氦衰变常数,  $0.4684 \times 10^{-2}/\text{mon}$ ;  $t$  为贮存时间,  $\text{mon}$ 。由(1)式可计算出,贮存 6 a 后衰变剩余氦质量分数为  $0.7173\text{ g/g}$ ,贮存 7 a

后衰变剩余氦质量分数为 0.674 7 g/g。

从表 1 可看出, 室温下氟化铀贮存 6 a, 氟化铀固体材料中保留的 He 和 U 的原子比  $r_s(\text{He}/\text{U})=0.178\sim 0.199$ , 而老化 7 a 的氟化铀固体中保留的 He 和 U 的原子比  $r_s(\text{He}/\text{U})=0.177\sim 0.201$ 。同一初始条件下产生的差异, 可能是由于初始阶段铀床活化状态不同而导致的铀粉颗粒细化差异引起。同时, 由结果可知, 氟化铀经过 6~7 a 的老化, 有 38.1%~45.3% 的衰变  $^3\text{He}$  从固相中释放至自由空间。这一数据与 Wilson<sup>[8]</sup> 等人报道的贮存 1 100 d(3 a) 的  $\text{UT}_3$  粉末放出的  $^3\text{He}$  量为氦衰变生成  $^3\text{He}$  总量的 65%~75%

有差异。差异与实验方法不同有关; 这些研究者在实验中保持样品上方有一定压力的氦气, 以保证  $\text{UT}_3$  的化学计量成分基本不变。

#### 2.4 老龄氟化铀床的气体组分分析

储存 6 a 和 7 a 的老龄氟化铀床气体组分的分析结果如下:  $^3\text{He}$  的纯度均为 99.9% ( $n=4$ )。由于  $\text{UT}_3$  样品很难发生氦与铀的辐照分解, 因此氦原子都被固定在金属铀中, 一般没有分子氦气泡的形成。这样, 当氦气泡达到临界尺寸或临界压力而不可逆地放出所含气体时, 不会将氦载带出来。

表 1 老化氟化铀固相中  $^3\text{He}$  的保留数量

Table 1 Helium quantity held in the solid of the uranium bed

No.	$r_0(\text{T}/\text{U})$	$t/\text{a}$	$n_{\text{dec}}(\text{He}) / \text{mol}$	$n_{\text{cav}}(\text{He}) / \text{mol}$	$n_s(\text{He}) / \text{mol}$	保留率(Retained atomic percent)/%	$r_s(\text{He}/\text{U})$
1	1.155	6	0.329	0.129	0.200	60.8	0.198
2	1.155	6	0.329	0.132	0.201	61.1	0.199
3	1.153	6	0.328	0.128	0.200	61.0	0.198
4	1.078	6	0.307	0.127	0.180	58.6	0.178
5	1.000	7	0.328	0.125	0.203	61.9	0.201
6	0.998	7	0.327	0.128	0.199	60.8	0.197
7	0.997	7	0.327	0.148	0.179	54.7	0.177
8	0.963	7	0.315	0.121	0.194	61.6	0.192

### 3 结 论

贮氦铀床在长期贮存 6~7 a 中, 有 38.1%~45.3% 的  $^3\text{He}$  气体释放至自由空腔。对自由空腔为 270 mL 的氟化铀床, 释放的  $^3\text{He}$  气体压力达 1.11~1.36 MPa, 引起贮氦容器压力的显著升高。老化贮存 6~7 a 的氟化铀床, 释放的气体  $^3\text{He}$  纯度达 99.9%, 固相内 He 和 U 的原子比为 0.177~0.201。

#### 参考文献:

[1] Berezhko P G, Vedenev A I, Dadonov B F, et al. Radiogenic Helium Thermodesorption From Uranium Deuterotritide[J]. Fusion Technol, 1996, 30: 1 281-1 284.  
 [2] Limacher B, Leroy D, Arnoux C, et al, Helium-3

Release From Uranium Tritide[J]. Z Phys Chem, 1994, 183: 465-472.  
 [3] 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.  
 [4] Laser R. Tritium and Helium-3 in Metals[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1989: 108-133.  
 [5] Penzhorn R D, Devillers M, Sirch M. Evaluation of ZrCo and Other Getters for Tritium Handling and Torage[J]. J Nucl Mater, 1990, 170: 217-231.  
 [6] 王佩璇, 宋家树. 材料中的氦及氦渗透[M]. 北京: 国防出版社, 2002: 4.  
 [7] 山常起, 吕延晓. 氦及放氦渗透材料[M]. 北京: 原子能出版社, 2005: 1.  
 [8] Wilson K I, Malinowski M E, Baskes M I. Helium Release From  $\text{UT}_3$ , SAND-8221[R]. Albuquerque, N. Mex, USA: Sandia Labs, 1976.