

文章编号:0253-9950(2009)03-0186-03

UT_x 老化释氦研究

蔚勇军¹, 敖冰云², 常元庆¹, 敬文勇¹

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_{0.9~1.2} 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³He 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;³He 释放

中图分类号:TG139.7 **文献标志码:**A

Helium Release From Aged Uranium Tritide

WEI Yong-jun¹, AO Bing-yun², CHANG Yuan-qing¹, JING Wen-yong¹

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 ³He 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; ³He 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³He 的存在会降低铀吸附氟气的速率等。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^[1-7]。由于氟以 12.33 a 的半衰期持

续衰变成³He,金属氟化物中将不断积累大量的³He,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_x($x=0.9\sim 1.2$)老龄氟化铀上进行³He 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³He 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 ^3He 气体的释放量,二是分析固相中保留的 ^3He 数量及其分布。本工作采用静态方法测量 ^3He 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℃,用气体循环泵将金属氟化物中释放的气体全部转移至标准容器内,分析计量释放的 ^3He ,以确定固相中保留的 ^3He 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 ^3He 浓度。

2 结果和讨论

2.1 氟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2.9~3.51 g,氟丰度为99.3~99.5%,老化时间 $t=6\sim 7\text{ a}$,老化温度 θ 为室温,自由空腔体积为270 mL。氟化铀中的氟一般位于晶格的四面体间隙位,氟衰变后产生 ^3He , ^3He 获得约1 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。随着氟衰变和 ^3He 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 ^3He 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)的铀氟化物样品中释放的 ^3He 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 ^3He 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280~300 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 ^3He 的生成速率,使 UT_3 样品中保留的 ^3He 维持在一个大致不变的浓度,即为临界浓度。贮存到1000 d的 UT_3 粉末,放出的 ^3He 量为氟衰变生成 ^3He 总量的60%~70%。

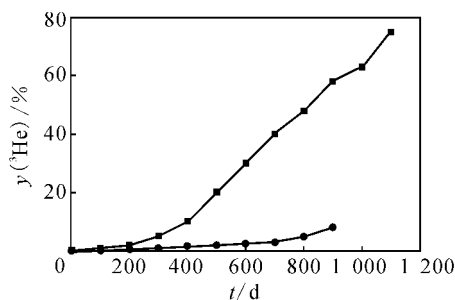


图1 UT_x 样品的 ^3He 放气

Fig. 1 Helium desorption from UT_x sample

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

2.2 老龄氟化铀 ^3He 释放的压力测量

老龄氟化铀释放 ^3He 的4次压力测量结果如下:储存6 a的氟化铀 $p(\text{He})=1.19, 1.22, 1.17, 1.17\text{ MPa}$;储存7 a的氟化铀 $p(\text{He})=1.15, 1.18, 1.36, 1.11\text{ MPa}$ 。由结果可知,在储存期间约有28.27%(6 a),32.5%(7 a)的氟衰变成了 ^3He ;氟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 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 ^3He 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,氟化铀固相产生的 ^3He 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 ^3He 量,在分析测量游离 ^3He 气体后,将游离气体转移,再将贮氦铀床加热至650℃,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。氟的衰变按公式(1)计算:

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

式中, m 为衰变后剩余氟的质量,g; m_0 为氟初始质量,g; λ 为氟衰变常数, $0.4684 \times 10^{-2}/\text{mon}$; t 为贮存时间,mon。由(1)式可计算出,贮存6 a后衰变剩余氟质量分数为0.7173 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 ^3He 从固相中释放至自由空间。这一数据与 Wilson^[8] 等人报道的贮存 1 100 d(3 a) 的 UT_3 粉末放出的 ^3He 量为氦衰变生成 ^3He 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 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: ^3He 的纯度均为 99.9% ($n=4$)。由于 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 ^3He 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/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 ^3He 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 ^3He 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 ^3He 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 UT_3 , SAND-8221[R]. Albuquerque, N. Mex, USA: Sandia Labs, 1976.