

钛吸氘氚混合气的同位素效应

黄刚, 曹小华, 龙兴贵, 罗顺忠, 杨本福, 刘文科

(中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 本工作研究不同温度下钛吸收氘氚混合气体的特性, 并计算其分离因子 α 。结果表明, 在 100~300 °C 温度范围内, $\ln \alpha$ 与温度 T 的倒数间存在线性关系 $\ln \alpha = -0.13 + 107/T$ 。在 200 °C 下, 当混合气中的氘浓度在 10.0%~87.2% 范围内变化时, 钛吸收氘氚混合气的分离因子恒定不变。钛对氘氚混合气的吸收存在明显的同位素效应, 钛更易于吸收氘气。

关键词: 钛; H_2-D_2 混合气体; 分离因子; 同位素效应

中图分类号: O642.31

文献标识码: TL933

文章编号: 1000-6931(2006)S0-0044-04

Isotope Effects of Absorbing H_2-D_2 Mixed Gas in Titanium

HUANG Gang, CAO Xiao-hua, LONG Xing-gui, LUO Shun-zhong,
YANG Ben-fu, LIU Wen-ke

(*Institute of Nuclear Physics and Chemistry,
China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China*)

Abstract: The characteristics of absorbing H_2-D_2 mixture in titanium was researched and the separation factor of hydrogen isotopes was measured. It is found that there is a linear relation between the separation factor's logarithm and absolute temperature's reciprocal as $\ln \alpha = -0.13 + 107/T$ in the temperature range of 100~300 °C. The separation factors of titanium absorbing mixed gas with various composition at 200 °C are independent of the composition of mixed gas, and there is an obvious isotope effect for the absorption of H_2-D_2 mixed gas in titanium and it is easier to absorb protium in titanium.

Key words: titanium; H_2-D_2 mixed gas; separation factor; isotope effect

纯钛是一种应用较早的单质贮氢材料, 它的吸氢密度高达 $9.2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, 比液氢密度高 1 倍多, 常用于贮存氢气及其同位素氘和氚^[1]。对钛氢体系已有较多研究^[2,3], 但对钛氘和钛氚体系的研究较少, 有关钛与氘同位素混合气体方面的研究报道则更少。由于氢、氘和

氚在质量上的差异, 在钛贮存和释放氢同位素混合气体的过程中不可避免的存在同位素效应, 导致钛在重复吸收和解吸混合气体时气体的百分组成偏离预期值, 从而造成氢同位素的计量不准确。因此, 有必要针对这一现象进行研究, 实验观测其同位素效应, 以便在使用过程

中准确控制氢同位素含量。基于此, 本工作研究钛吸气混合气的同位素效应。

1 实验

1.1 实验装置

实验装置为金属氢化物热力学及动力学测试系统。该装置由真空系统、加热系统、气体引入系统和测量系统等组成。真空系统由 1 台干式机械泵、1 台分子泵和 1 台离子泵构成, 系统的极限真空为 10^{-6} Pa; 加热系统由管式电炉和控温装置(控温精度为 ± 1 °C) 组成; 气体引入系统包括 1 只贮氢铀床和 2 只贮氦铀床; 测量系统包括 1 台电离真空计(量程为 $10^{-8} \sim 10^{-1}$ Pa) 和 2 台薄膜压力测量仪(量程分别为 $10^{-1} \sim 266$ Pa 和 $0 \sim 100$ kPa)。另外, 系统还配置四极质谱仪, 可进行气体成分分析。该实验装置的密封性能良好, 系统压力保持在 10^{-2} Pa 量级上的时间大于 48 h。

1.2 实验方法

1) 金属钛样品清洗

实验用金属钛纯度为 99.99%, 经机械加工制成 $\phi 6$ mm \times 1 mm 的圆片, 质量约为 120 mg。将钛样品放入 NaOH 溶液中煮沸约 15 min, 边煮沸边搅拌, 以防暴沸。重复煮沸 1 次, 以确保钛表面油污清洗完全; 碱煮清洗后用

水冲洗, 尔后放入 HF 稀溶液中浸泡, 以除去钛样品表面的氧化层; 酸洗后, 用蒸馏水清洗, 自然风干后放入真空室贮存待用。

2) 金属钛样品真空除气

为有利于钛样品的吸氢, 氢化前, 需将样品进行除气处理。将样品装入样品室中的样品架上, 分步启动机械泵、分子泵和离子泵, 将系统抽真空。真空度达到 1×10^{-3} Pa 后, 将样品升温, 升温速率为 15 °C/min。除气完毕后, 停止加热, 将样品冷却至室温。

3) 金属钛样品的活化

在样品除气后, 将氢化铀床加热释放一定量氢气, 并将样品加热升温, 钛样品约在 410 °C 开始吸氢。吸收一定量氢气后, 将样品加热到 700 °C 以上, 使氢解吸, 并用铀床回收解吸气体。如此反复数次, 以将样品充分活化。经活化处理后, 样品在较低温度(接近室温)下即能快速吸氢。

4) 不同温度下分离因子测定

释放一定量气气混合气于实验装置的主管道中, 记录平衡压力; 加热样品至预定温度后恒温; 将主管道中的混合气引入样品室, 待气固两相平衡后, 记录体系的平衡压力。关闭样品室阀门, 取主管道中的气体进行成分分析, 计算不同温度下钛吸气混合气的分离因子。

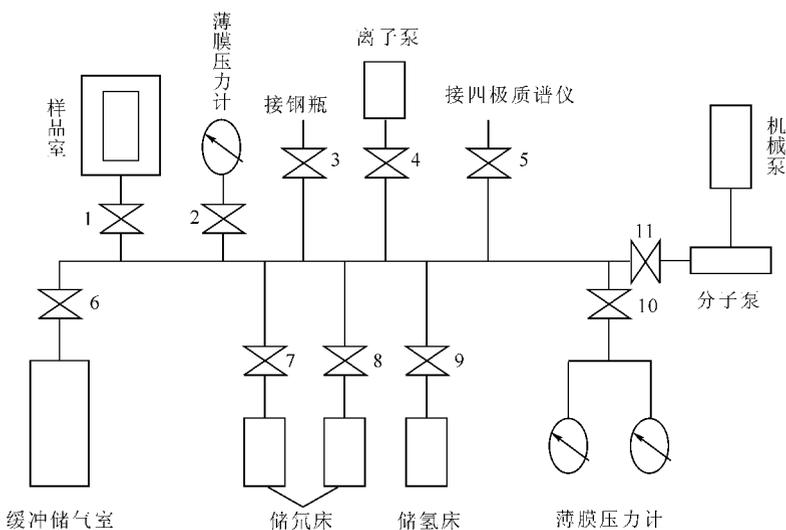


图 1 高真空金属测试系统

Fig. 1 Metallic measure system of high vacuum

1~11——高真空阀门

5) 不同氘配比下的分离因子测定

为考察氘浓度对分离因子的影响,将样品温度固定在 200 °C,释放相同体积、不同配比的氘混合气让样品吸收,达到吸附平衡后测定分离因子。

2 结果与讨论

2.1 温度对分离因子的影响

实验选定混合气中的氘/氕原子比约为 1,在 100~300 °C 温度范围内测定分离因子,测量数据列于表 1。

钛吸氘混合气的同位素效应用分离因子 α 表征^[4]:

$$\alpha = N(D/H)_g / N(D/H)_s \quad (1)$$

式中: $N(D/H)_g$ 和 $N(D/H)_s$ 分别为平衡后气相中的氘/氢原子比和氢化钛固相中的氘/氢原子比。

从表 1 中的数据可以看出,在实验温度范围内,气相中的氘含量比配气中的氘含量高,与之对应,进入钛基体形成氢化钛的氘的含量则比配气中的低,即钛更容易吸氘。这种现象的产生归因于钛在吸氘和氕时平衡压的不同。从热力学同位素效应^[5,6]可知,在相同的温度和相同的原子比条件下,钛吸氘的平衡压比吸氕的平衡压高,当钛吸氘混合气时,体系中吸氘的相对平衡分压比吸氕的相对平衡分压为高,从而使得氘易于进入钛基体。从表 1 还可看出,吸气温度升高时,气相中的氘含量与配气间氘含量的差异减小,有更多的氘被吸进钛基体中,与之相对应,钛吸氘混合气的分离因子逐

渐减小,并已接近于 1。随着温度的升高,氢化物中的氢/钛原子比有微小变化,从 100 °C 到 300 °C,氢/钛原子比减小了 6%。

将实验所得分离因子取对数,与实验温度(绝对温度)的倒数绘制 $\ln \alpha^{-1}/T$ 关系曲线(图 2)。

从图 2 可知, $\ln \alpha$ 与 T^{-1} 间呈现良好线性关系。将数据点进行直线拟合,得到分离因子与温度之间的如下关系:

$$\ln \alpha = -0.13 + 107/T \quad (2)$$

此公式仅在 100~300 °C 温度范围内适用。

2.2 氘浓度对分离因子的影响

为考察氘浓度对分离因子的影响,配制不同氘浓度的氘混合气样品,在 200 °C 下测定分离因子,结果列于表 2。

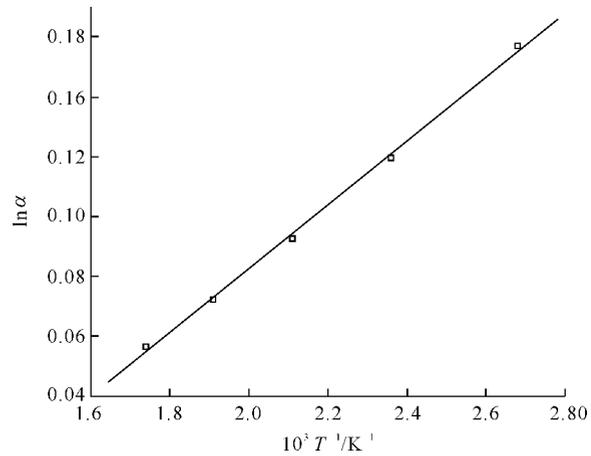


图 2 钛吸氘混合气的分离因子与温度的关系
Fig. 2 Relationship between separation factor and temperature when absorbing H_2-D_2 mixed gas in titanium

表 2 氘浓度对钛吸氘混合气分离因子的影响

Table 2 Effect of deuterium concentration to separation factor for absorbing H_2-D_2 mixed gas in titanium

温度/°C	配气中氘含量/%	平衡后氘含量/%		α	氢化物组成
		气相	固相		
100	51.2	53.0	49.1	1.169	TiH _{0.97} D _{0.94}
150	51.2	52.6	49.4	1.127	TiH _{0.95} D _{0.93}
200	51.2	52.3	49.9	1.097	TiH _{0.93} D _{0.93}
250	51.2	52.0	50.2	1.075	TiH _{0.92} D _{0.93}
300	51.2	51.8	50.4	1.058	TiH _{0.91} D _{0.92}

温度/°C	配气中氘含量/%	平衡后氘含量/%		α	氢化物组成
		气相	固相		
200	10.0	10.3	9.5	1.098	TiH _{1.68} D _{0.18}
200	29.1	30.2	27.9	1.110	TiH _{1.34} D _{0.52}
200	51.2	52.3	49.9	1.097	TiH _{0.93} D _{0.93}
200	67.8	68.9	66.5	1.112	TiH _{0.62} D _{1.23}
200	87.2	87.7	86.6	1.096	TiH _{0.25} D _{1.59}

从表 2 可看出,在 200 °C 下,在 10.0%~87.2% 氘浓度范围内,气相中的氘含量均比配气中的氘含量高,而分离因子则不随氘浓度变化而改变。这一结果表明,在 200 °C 下,氘气混合气的组成对钛吸氘混合气的分离因子无影响。

3 结论

在 100~300 °C 温度范围内,钛吸收氘气混合气体时的分离因子的对数值与温度的倒数间呈现线性关系 $\ln \alpha = -0.13 + 107/T$ 。在 200 °C 下,氘气混合气中的氘浓度对钛吸氘混合气的分离因子无影响。钛在吸收氘气混合气时存在同位素效应,钛更易于吸收氘气。

参考文献:

[1] ALEFELD G, VÖLKL J. Hydrogen in metals II [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1978: 11-67.

- [2] PAPAOGLOU T P, HEPWORTH M T. Diffusion of hydrogen in α -titanium[J]. Trans Met Soc Alme, 1968, 242: 682-686.
- [3] WASILEWSKI R J, KEHL G L. Diffusion of hydrogen in titanium[J]. Metallurgia, 1954, 50: 225-230.
- [4] MARTINS M E, CALANDRA A J, ARVIA A J. The influence of temperature on the hydrogen/tritium separation factor on platinum[J]. Electrochimica-Acta-UK, 1974, 19(2):99-100.
- [5] 黄刚,曹小华,龙兴贵,等. 钛吸氘、氘和氚的热力学同位素效应[J]. 同位素,2004,17(4):218-221.
HUANG Gang, CAO Xiaohua, LONG Xinggui, et al. Research on the thermodynamics isotope effects of titanium absorbing hydrogen, deuterium and tritium[J]. Journal of Isotopes, 2004, 17 (4): 218-221(in Chinese).
- [6] SICKING G H. Isotope effects in metal-hydrogen systems[J]. Journal of Less-Common Metals, 1984, 101:169-190.