

氧化层对钛吸附与解吸氘的 动力学影响研究() ——氧化层对氘化钛热解吸动力学的影响

刘文科,曹小华,彭述明,龙兴贵,杨本福,李宏发

(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:测定了3种不同氧化层厚度的氘化钛在873~1073 K范围内的热解吸反应速率常数,得到673 K下氧化5、2 h的氘化钛和未经氧化处理的氘化钛热解吸氘的活化能分别为 (29.0 ± 1.0) 、 (27.6 ± 1.0) 和 (24.9 ± 1.4) kJ/mol。实验表明:氘化钛表面氧化层具有阻氘性能,氘化钛表面氧化层越厚,表观活化能越大。

关键词:氘化钛;氧化层;热解吸;动力学;表观活化能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2005)03-0222-04

Effects of Oxide Layer on Deuterium Adsorption and Desorption Kinetics of Titanium ()

——Effect of Oxide Layer on Desorption Kinetics of Titanium Deuteride

LIU Wen-ke, CAO Xiao-hua, PENG Shu-ming,

LONG Xing-gui, YANG Ben-fu, LI Hong-fa

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

Abstract: The deuterium desorption behavior of titanium deuteride with oxide layer on the surface in a constant volume system was investigated in the temperature range of 873 to 1073 K. The activation energy obtained by the desorption analysis is (29.0 ± 1.0) 、 (27.6 ± 1.0) and (24.9 ± 1.4) kJ/mol, respectively for titanium deuteride oxidized for five, two hours at 673 K and non-oxidized. The experimental results prove that the thicker the oxide layer in surface of titanium deuteride is, the larger the activation energy is; and that the oxide layer has the property of blocking deuterium.

Key words: titanium deuteride; oxide layer; desorption; kinetics; activation energy

收稿日期:2003-10-30;修回日期:2004-02-17

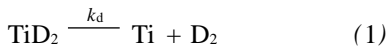
基金项目:中国工程物理研究院行业预研基金资助项目(20020536);中国工程物理研究院核物理与化学研究所科技创新基金资助项目(421040403)

作者简介:刘文科(1968—),男,四川阆中人,副研究员,博士,核燃料循环与材料专业

为了考察钛表面氧化层是否具有阻碍气向外扩散的能力,即阻气性能,应进行表面有氧化层的氘化钛的热解吸实验,从分析气的热解吸速度或采用其表观活化能研究氧化层对气的热解吸的影响。Hirooka 等^[1]曾研究了 873 ~ 1 073 K 温度范围内的氘化钛的热解吸动力学,研究的体系是恒容体系,得到氘化钛热解吸的活化能为 25 kJ/mol。目前,对具有表面氧化层的氘化钛的热解吸动力学缺乏研究,所以,本工作将进行表面含有氧化层的氘化钛的热解吸动力学研究,计算其热解吸反应的表观活化能,通过反应的表观活化能解释判断热解吸反应的快慢,由此判断氧化层是否具有阻气性能。

1 氘化钛热解吸动力学原理

对恒容体系内表面含有氧化层的氘化钛进行 873 ~ 1 073 K 温度范围内的热解吸试验。设系统初始压力 $p_i = 0$, 反应平衡压力为 p_r , 反应速率常数为 k_d , 任意时刻 t 的系统压力为 p , 则氘化钛的热解吸反应式为:



对于该反应,其速率方程为:

$$dp/dt = k_d (p_r - p) \quad (2)$$

积分得:

$$\ln \frac{p_r - p}{p_r} = -k_d t \quad (3)$$

$$k_d = A e^{-E_d/RT} \quad (4)$$

式中: k_d 为氘化钛热解吸反应的速率常数; A 为指前因子; E_d 为热解吸反应的表观活化能; T 为温度; R 为摩尔气体常数。

由实验测得一组不同温度下的 k_d , 绘制 $\ln k_d - 1/T$ 关系曲线, 可图解求得热解吸反应的

表观活化能 E_d 。

2 实验

2.1 实验装置及参数

试验在金属氢化物热力学和动力学参数测试系统^[2]上进行。

试样尺寸均为 $\phi 8 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 在 673 K、约 0.1 MPa 氧气氛中氧化 5 h (1# 样品) 与 2 h (2# 样品) 的氘化钛试样以及未经氧化处理的氘化钛试样 (3# 样品) 的氘钛原子比分别为 0.83、0.79 和 0.99; 氧化层厚度分别为 0.50、0.22 和 1.3×10^{-2} [3] μm 。

2.2 实验内容和方法

将试样放入系统中, 依次开启机械泵、分子泵和钛离子泵, 当系统真空度低于 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 时, 以 15 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率对试样除气 10 min, 将除气后的试样降至室温, 把管式电炉加热至试样热解吸所需温度, 试样发生热解吸反应, 并由计算机自动记录实验参数, 直至系统压力稳定后停止加热, 回收氘气, 并除去管式电炉, 将系统降至室温。

恒温热解吸实验温度分别为 873、923、973、1 023 和 1 073 K。

3 结果与讨论

3.1 热解吸和动力学曲线

图 1 是 3 种试样在不同温度下的热解吸曲线。试样在不同温度下热解吸的平衡压列于表 1。从图 1、表 1 可知: 热解吸温度不同, 其热解吸气的速率和平衡压各异, 随着热解吸温度升高, 热解吸气的速率加快, 平衡压增大。

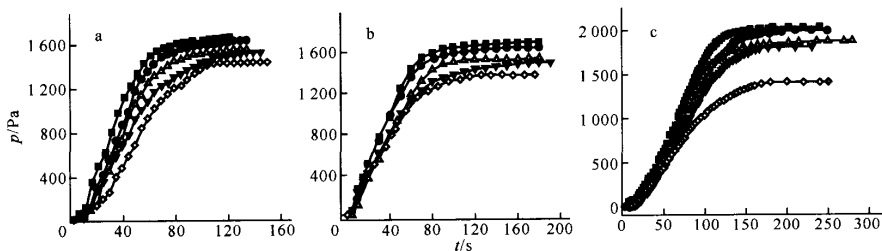


图 1 3 种状态的氘化钛在不同温度下的热解吸曲线
 Fig. 1 Curves of thermal desorption at various temperature for titanium deuteride in three states
 a—1# 样品; b—2# 样品; c—3# 样品
 热解吸温度: —1 073 K; —1 023 K; Δ —973 K; \blacktriangledown —923 K; —873 K

图 2 是 3 种试样在不同温度下的动力学曲线。由此获得的不同温度下氘化钛热解吸速率常数列于表 1。由表 1 可知,热解吸速率常数随热解吸温度的升高而增大。

3.2 表观活化能

图 3 是 1#、2# 和 3# 试样的速率常数的自然对数值和热解吸温度的倒数之间的关系曲

线。图 3 显示,拟合直线的线性良好,相关系数分别为 0.99、0.98 和 0.99。拟合直线斜率分别为 -3.5×10^3 、 -3.3×10^3 和 -3.0×10^3 。由式(4)计算得到 1#、2#、3# 试样的热解吸表观活化能分别为 (29.0 ± 1.0) 、 (27.6 ± 1.0) 和 (24.9 ± 1.4) kJ/mol。

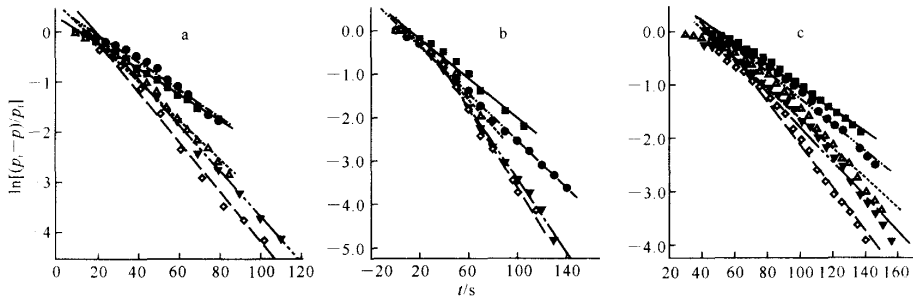


图 2 3 种状态的氘化钛在不同温度下的动力学曲线

Fig. 2 Kinetic curves of deuterium desorption at various temperature for titanium deuteride in three states
a —1# 样品; b —2# 样品; c —3# 样品

热解吸温度: —873 K; - -923 K; Δ —973 K; ∇ —1023 K; —1073 K

表 1 不同温度(K)下试样热解吸的平衡压和速率常数

Table 1 Equilibrium pressure and rate constant of desorption deuterium at various temperature(K) for 3 kinds of samples

试样	873 K		923 K		973 K		1 023 K		1 073 K	
	p/Pa	k_d/s^{-1}	p/Pa	k_d/s^{-1}	p/Pa	k_d/s^{-1}	p/Pa	k_d/s^{-1}	p/Pa	k_d/s^{-1}
1#	1 386.5	0.025 7	1 533.2	0.027 6	1 599.8	0.038 8	1 653.2	0.045 9	1 679.8	0.050 5
2#	1 453.2	0.022 8	1 506.5	0.027 1	1 546.5	0.031 7	1 653.2	0.041 4	1 666.5	0.045 1
3#	1 701.6	0.020 6	1 826.5	0.024 4	1 893.1	0.028 2	2 013.1	0.032 1	2 048.1	0.040 0

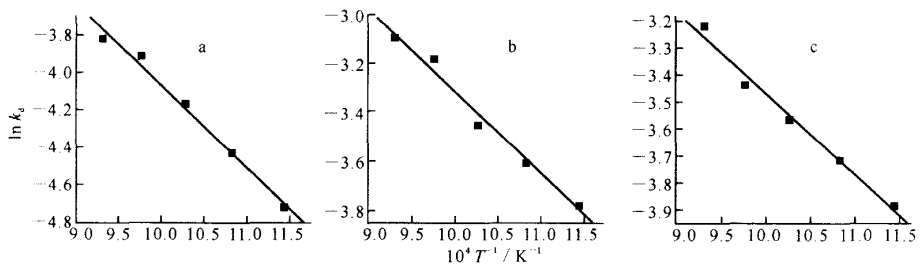


图 3 3 种状态的氘化钛热解吸的 $\ln k_d - 1/T$ 关系曲线

Fig. 3 Relation between $\ln k_d$ and T^{-1} for titanium deuteride in three states
a —1# 样品; b —2# 样品; c —3# 样品

3.3 表观活化能与氧化层厚度间的关系

表观活化能的高低表征化学反应速率的大小。以上结果表明,未经 673 K 氧化的 3# 试样的热解吸最快,673 K 氧化 5 h 的氕化钛试样的热解吸最慢。从表 1 可知,1# 试样的氧化层最厚,它的热解吸氢的速率最小,3# 试样氧化层最薄,其热解吸氢的速率最大,2# 试样的氧化层厚度低于 1# 但高于 3#,它的热解吸速率处于 1# 与 3# 试样之间。热解吸氢过程受氕化钛热分解以及分解出的氕原子向外扩散联合控制,氧化层越厚,氢在氧化层中的扩散时间越长,热解吸氢的速率越慢,其热解吸反应的表现活化能越高。

4 结论

1) 673 K 氧化 5 h 与 2 h 的氕化钛和未经 673 K 氧化的氕化钛的热解吸表现活化能分别为 (29.0 ± 1.0) 、 (27.6 ± 1.0) 和 (24.9 ± 1.4) kJ/mol。

2) 试样氧化层越厚,其热解吸反应的表现

活化能越高,热解吸氢的速率越慢。氕化钛表面氧化层具有阻氢性能。

感谢郝万立、王维笃、程贵钧、袁美芳、何定荣、王国忠等的帮助。感谢中国工程物理研究院材料研究所杨江荣等所做的 AES 深度剖析;感谢中国工程物理研究院材料研究所赖新春、白彬等的支持和帮助。

参考文献:

- [1] Hirooka Y, Miyake M, Sano T. A Study of Hydrogen Absorption and Desorption by Titanium [J]. J Nucl Mater, 1981, 96:227 ~ 232.
- [2] 刘文科,曹小华,彭述明,等. 氧化层对钛吸附与解吸氢的动力学影响研究() [J]. 原子能科学技术, 2004, 38(5):419 ~ 423.
- [3] Lisowski W, van den Berg AHJ, Smithers M. Characterization of Titanium Hydride Film After Long-term Air Interaction: SEM, ARXPS and AES Depth Profile Studies [J]. Surf Interface Anal, 1998, 26: 213 ~ 219.