

文章编号: 0253-9950(2005)0169-04

钛-氚反应特性研究 · 热力学特性

黄 刚, 曹小华, 龙兴贵, 罗顺忠, 杨本福,
刘文科, 牟方明, 程贵钧

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:测定了纯钛在 523, 773, 798 和 823 K 下吸氚、放氚的 P - C - T 曲线、吸气平衡压与温度的关系曲线; 确定了钛吸氚的吸气平衡压和饱和吸气容量, 并给出了吸氚热力学参数。钛吸氚在不同的相组成时, 标准焓变 $\Delta H^\ominus$ 值在第一平台 ($\alpha + \beta$ 相) 为 $(-101.5 \pm 1.9) \text{ kJ/mol}$, 在第二平台 ($\beta + \gamma$ 相) 为 $(-179.6 \pm 5.6) \text{ kJ/mol}$; 而标准熵变 $\Delta S^\ominus$ 值在第一平台为 $(-165.3 \pm 1.9) \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$, 在第二平台为 $(-290.3 \pm 7.1) \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$; 在吸氚和放氚这一可逆过程中没有发现明显的滞后效应。

关键词: 钛; 氚; P - C - T 曲线; 热力学参数

中图分类号: TG139.7 **文献标识码:** A

纯钛的吸氢密度高达 9.2×10^{22} 氢原子/ cm^3 , 比液氢密度大一倍多, 是一种吸氢密度很高的功能材料, 因此, 常用钛作为吸氢(及其同位素)的材料。目前国内外有关钛吸、放氢和氚方面的报道已较多^[1-3]。有作者报道, TiH_2 的氢化反应热为 125.1 kJ/mol , Maeland^[2] 等报道了纯钛与氚反应的反应热为 82.6 kJ/mol 。氚是氢的放射性同位素, 在聚变反应堆、油田探测、武器制造等方面都有重要的应用价值, 因此, 有必要研究钛与氚作用的各种物理化学特性。但由于氚是放射性核素, 在实际研究工作中受到很多限制, 有关钛吸、放氚的反应特性方面的报道还比较少。为此, 本工作进行钛吸、放氚的实验研究, 并对其热力学特性进行探讨。

1 实验部分

1.1 实验装置

实验装置示于图 1, 为无油高真空金属测试系统。该系统由真空系统、加热系统、气体引入系统和测量系统等组成。真空泵由 1 台干式机械泵、1 台分子泵和 1 台离子泵组成, 系统的极限真空为 10^{-6} Pa ; 加热装置由电炉和控温装置(控温

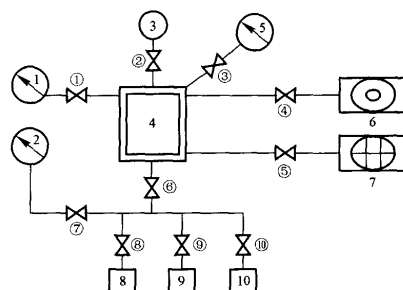


图 1 无油高真空金属测试系统

Fig. 1 Metalcoil-free high vacuum measurement system

1, 2 —— 薄膜压力计 (Diaphragm manometer), 3 —— 离子泵 (Ion pump), 4 —— 样品室 (Sample chamber), 5 —— 电离真空规 (Ionization gauge), 6 —— 机械泵 (Mechanical pump), 7 —— 分子泵 (Molecular pump), 8 —— 储氚床 (Tritium storage bed), 9 —— 储氘床 (Deuterium storage bed), 10 —— 废氚回收床 (Tritium recovery bed)

精度为 ± 1) 组成; 气体引入系统包括 1 只贮氚铀床和 1 只回收废氚用金属铀床; 测量系统为 1 台电离真空计(量程为 $10^{-8} \sim 10^{-1} \text{ Pa}$) 和 2 台薄膜压力测量仪(量程为 $0 \sim 100 \text{ kPa}$)。

收稿日期: 2004-11-19; 修订日期: 2005-04-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50371079) 和中国工程物理研究院重大科学技术基金资助项目 (2003Z0501)

作者简介: 黄 刚 (1980 —), 男, 四川泸州人, 硕士生, 核燃料循环与材料专业。

1.2 实验方法

1.2.1 实验准备 (1) 将纯度为 99.99 % 的钛经机加工成 $\phi 6 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 的小圆片, 质量约为 120 mg。未经处理的钛样品表面呈暗灰色。

实验用氙纯度为 98 %, 贮存于金属铀床中。

(2) 将样品放入氢氧化钠溶液中煮沸约 15 min, 边煮边搅拌以防止暴沸。该操作重复 2 次以保证表面油污清洗完全。清洗完毕后用自来水冲洗, 再放入氢氟酸稀溶液中以除去表面的氧化层, 使暗灰色的样品表面逐渐变成明亮的银白色。最后将样品用蒸馏水清洗干净, 晾干后放入真空室贮存待用。

(3) 为有利于样品吸氙, 在氙化前样品需除气。先将钛样品装入系统的样品架上, 固定加热电炉, 进行系统抽真空。分步启动机械泵、分子泵抽真空, 当真空度达到 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 后升温, 升温速率为 $15^\circ \text{C} / \text{min}$, 温度设定为 700°C 。当样品温度升至 700°C 后, 将温度保持在此温度约 1 h, 待系统的真空度达到 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 后停止加热, 将样品冷却至室温。

(4) 样品除气后, 加热氙化铀床放出一定量氙气, 加热样品使之升温, 样品在 450°C 左右开始吸氙。吸收一定量氙气后, 将样品加热到 750°C 以上, 使氙解吸, 用铀床回收解吸的气体。如此反复数次, 使样品在较低温度 (接近于室温) 即能快速吸氙。

1.2.2 吸氙压力-组成等温线测定 (1) 加热样品至预定温度后恒温。

(2) 关闭阀门, 加热氙化铀床放出一定量氙气于主管道 (体积记为 V_1) 中, 记录平衡压力 p_1 ; 此时样品室压力记为 p_2 , 初次吸气时为 p_2 为 0, 以后每次为前次吸气平衡后的平衡压。

(3) 开启阀门, 将主管道中的氙气引入样品室 (体积记为 V_2), 记录引入氙气后反应完毕的平衡压 p_3 。

(4) 关闭阀门, 由系统中管道和样品室的气体压力变化计算样品的吸氙量以及氙钛原子比增量。

(5) 重复 (2) 到 (4) 项, 直至样品接近于吸附饱和, 以测定氙化过程中的压力-组成等温线。

每次吸氙达到平衡后, 样品都有一定的吸氙量, 即氙的增量 $\Delta n(\text{T})$, 其 $\Delta n(\text{T}) / n(\text{Ti})$ 的计算式如下:

$$\Delta n(\text{T}) / n(\text{Ti}) = \frac{2A_r(\text{Ti})}{mR}$$

$$\left[\frac{V_1(p_1 - p_3)}{T_1} + \frac{V_2(p_2 - p_3)}{T_2} \right] \quad (1)$$

式中, $\Delta n(\text{T}) / n(\text{Ti})$ 为一吸气增量与钛金属的原子比; $A_r(\text{Ti})$ 为钛的相对原子质量; m 为样品的质量, g; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} / (\text{mol} \cdot \text{K})$; p_1 , p_2 , p_3 为管道初始压力、样品室初始压力和反应平衡压力, Pa; V_1 为管道体积, 1134 mL; V_2 为样品室体积, 339 mL; T_1 为管道温度 (室温), K; T_2 为样品室温度, K。

将第 i 次计算所得值 $\Delta n(\text{T}) / n(\text{Ti})_i$ 与前几次计算值累加, 并与对应的平衡压力 p_3 在压力-组成等温线上可作得第 i 个点, 将所有的点连接起来, 即可得钛在某一温度的吸氙压力-组成等温线 (即 P-C-T 曲线)。由于实验时要等待钛吸氙达到平衡, 所以测定一个点大约需 3 h 左右。

1.2.3 钛解吸氙压力-组成等温线测定 将接近饱和的样品温度恒定, 记录吸氙平衡压力。关闭样品室阀门, 用铀床回收管道里的气体后抽真空, 然后再打开样品室阀门, 让钛解吸氙, 记录平衡压力, 计算钛氙原子比。如此循环直至氙接近完全解吸。

2 结果与讨论

2.1 真空除气曲线

真空除气过程中, 压力随温度的变化示于图 2。从图 2 可知, 钛的真空除气曲线存在 3 个峰。由四极质谱分析得知, 在 373 K 附近的尖峰主要是 H_2O 峰, 在 603 K 附近的一个小峰主要是 CO_2 峰, 在 723 K 附近的峰主要是 O_2 峰, 这说明 O_2

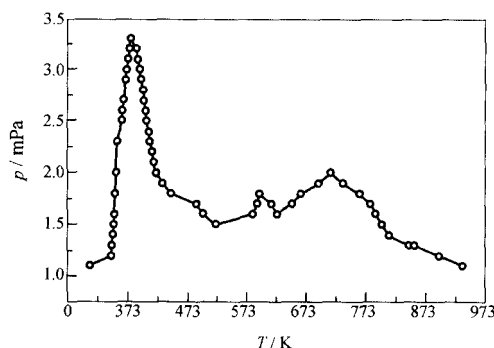


图 2 真空除气过程中压力随温度的变化

Fig. 2 Pressure variation with temperature during procedure of removing gas in vacuum

与钛的吸附结合更为牢固。为了减少 O₂ 对钛表面的污染,有必要进行高温除气。

2.2 钛吸氚的压力-组成等温线

钛吸氚的 P-C-T 曲线结果示于图 3。由图 3 可知,钛吸氚在 523 K 时只存在一个平台,平台平衡压也只有 4 Pa 左右。由于氢钛体系在氢浓度较低范围内时为六方密堆积的 α 金属相区,随着氢浓度增加,当氢钛原子比达到 1.5 后,出现具有 CaF₂ 结构的面心立方的单一 γ 相,介于其间的是 α + γ 两相区,同时由于 H-D-T 的同位素效应对钛氢相图影响不大^[4],所以可以认为图中仅有的一个平台就对应于钛氚化物的 α + γ 相;而在图中示出高于 593 K 的高温区域的吸氚曲线出现了两个平台,把曲线粗略分成了 5 个区域,如图 3 中数字所示,曲线形状与吸氢曲线^[5]相同,表明当温度超过 593 K 时,钛氢相平衡变得较复杂,随着氢浓度的增加,钛由最初的 α 相转变为 β 相,β 相又逐渐转变为 γ 相。在这个相变过程中,钛氢化物物相共存在 5 种不同的组合形式,分别是 α 相、α + β 相、β 相、β + γ 相和 γ 相,图 3 中的 5 个区域分别对应于上述 5 个相区,其中平台区是相转变过程中的双相共存区。可以看出,钛吸氚 P-C-T 曲线的双相平台非常平坦,显示了钛良好的贮氚性能,而在单相区时,随着原子比的增大,平衡压也上升得很快。在钛吸氚的实验中发现,在 α 相、α + β 相和 β 相区域,钛吸氚的速度较快,达到平衡的时间也短,当原子比达到 1.0 左右时,开始进入第二个平台区,即 β 相开始向 γ 相转变时,吸氚速率明显降低,平衡时间延长。这说明在吸气过程中,相

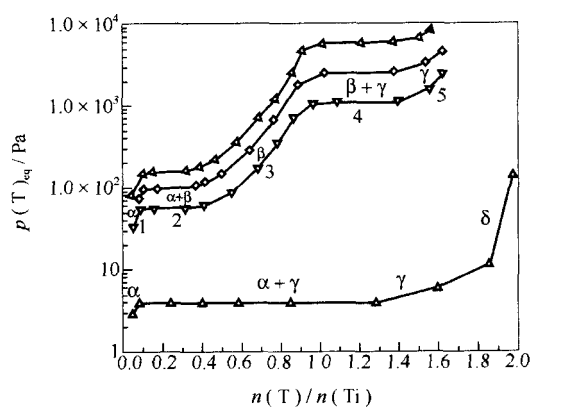


图 3 钛吸氚的 P-C-T 曲线
Fig. 3 P-C-T curves of titanium absorbing tritium
——523 K, ▽——773 K,
——798 K, ▲——823 K

结构的转变对钛吸氚的速率影响很大,其机理还需要从动力学角度去研究。

2.3 钛吸氚容量

由图 3 中钛在 523 K 吸氚的 P-C-T 曲线可知,钛在原子比接近 1.4 的时候平台结束,开始出现单一的 γ 相;在原子比达到 1.85 左右时,曲线再次转折,表明 γ 相经过再次变形,转变为易碎的 δ 相,这时钛的吸氚容量达到了 1.98,非常接近于钛吸氢的理论值 2.0。由此可知,钛对氚的容留能力很强,而且平衡压力低,很适合用作贮氚材料。而在实验进行的高温(773 ~ 823 K)时,由于随原子比的增加,平衡压力升高很大,原子比已经很难达到那么高了。实际应用时关心的是平台压力,不需要达到那么高的原子比。

2.4 吸氚平衡压与温度的关系

在平台区,钛吸氚的吸气平衡压与温度的关系示于图 4。由范德荷夫方程式计算金属氢化物的热力学性质^[6]:

$$\ln p(\text{H}_2)_{\text{eq}} = \Delta H^\ominus / RT - \Delta S^\ominus / R. \quad (2)$$

式(2)中, $p(\text{H}_2)_{\text{eq}}$ 为温度 $T(\text{K})$ 时的吸氢平衡压; $\Delta H^\ominus$, $\Delta S^\ominus$ 分别为标准焓变和标准熵变。将 $\ln p(\text{H}_2)_{\text{eq}}$ 对 $1/T$ 作图即可求得反应的热力学参数 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 。

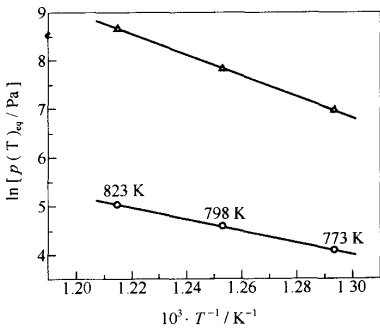


图 4 钛吸氚的平衡压力与温度的关系
Fig. 4 Relation between absorption equilibrium and temperature of titanium absorbing tritium
○——第一平台(First plateau),
——第二平台(Second plateau)

图 4 表明,在平台区, $\ln p(\text{H}_2)_{\text{eq}}$ 与 $1/T$ 呈良好的线性关系,对图中实验点进行线性拟合就可确定钛吸氚在不同物相时的热力学参数 $\Delta H^\ominus$, $\Delta S^\ominus$, 结果列入表 1。由表 1 可知,钛吸氚在形成不同的相组成时有不同的标准焓变和标准熵变。

表 1 钛氚化物的热力学参数

平台区域 (Plateau)	$\Delta H^\ominus /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S^\ominus /$ (J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	对应相组成 (Phases)
第一平台 (First plateau)	- 101.5 ±1.9	- 165.3 ±1.9	α+β 相
第二平台 (Second plateau)	- 179.6 ±5.6	- 290.3 ±7.1	β+γ 相

钛氢平衡相图显示,在 H/ Ti 原子比为 1. 5 时,从室温到接近 873 K 的范围内,钛氢化物的物相一直保持在单一的 γ 相,升降温过程不会引起物相结构和热力学性能的变化,所以,由范德荷夫方程吸氚曲线计算吸氚原子比为 1. 5 时的热力学参数 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$ 分别为 (- 151. 1 ±2. 0) kJ · mol⁻¹ 和 (- 256. 9 ±2. 6) J · K⁻¹ · mol⁻¹,由关系式外推纯钛在 20 的吸氚平衡压力为: $3. 4 \times 10^{-14}$ Pa,这与纯钛 20 吸氢平衡压力的外推值 $1. 5 \times 10^{-14}$ Pa 在一个数量级水平。

2. 5 钛放氚压力-组成等温线与滞后效应

钛在 798 K 和 823 K 放氚的 P-C-T 曲线示于图 5。为了便于比较,将其吸气曲线也一并放在其中。由图 5 可知:钛放氚的 P-C-T 曲线在刚开始时由于平衡压高,释放的氚气量大,致使数据点较少,平台不是很明显,但还是可以看出它在相间的转折。在整个曲线内,氚释放的点基本上与吸气的点重合,吸、放氚的平衡压基本相等。说明钛在吸、放氚这一逆过程中没有滞后效应。

3 结 论

通过对钛吸、放氚 P-C-T 曲线的测定,得出钛吸、放氚在 523 K 时只存在一个平台,在高于 593 K 的高温区存在两个平台,实验结果与钛氢相图符合得很好,整个吸、放过程无滞后效应,并获得了其热力学参数 $\Delta H^\ominus$ 和 $\Delta S^\ominus$,表明钛吸氚

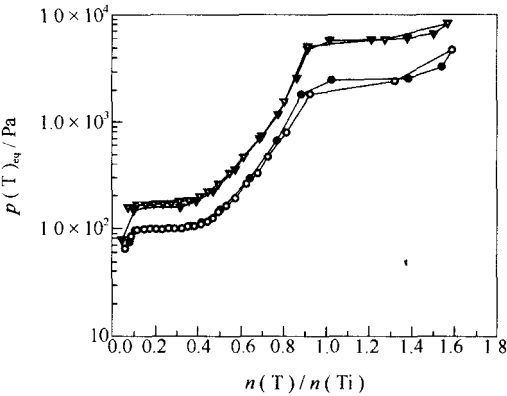


图 5 钛放氚的 P-C-T 曲线

Fig. 5 P-C-T curves of titanium desorbing tritium
●—798 K, ³H absorption; ○—798 K, ³H desorption;
▼—823 K, ³H absorption; ▽—823 K, ³H desorption

在不同的相组成有不同的标准焓变和标准熵变,由 Van t Hoff 关系式外推 γ 相的室温平衡压在 10^{-14} Pa 数量级水平。

参考文献:

[1] Schur D V, Zaginaichenko S Y U, Adejev V M, et al. Phase Transformations in Titanium Hydrides [J]. Int J Hydrogen Energy, 1996, 21 (11-12): 1 121 - 1 124.
[2] Maeland A J, Libowitz G G, Lynch J F, et al. Hydride Formation Rates of B. C. C. Group V Metals [J]. J Less-common Met, 1984, 104:133 - 139.
[3] Sicking G H. Isotope Effects in Metal-Hydrogen Systems[J]. Less-Common Met, 1984, 101: 169 - 190.
[4] 罗顺忠,杨本福,龙兴贵. 中子发生器用氚靶的研究进展[J]. 原子能科学技术,2002,36 (4/5): 290 - 296.
[5] 黄 刚,曹小华,龙兴贵,等. 钛吸气、气和氚的热力学同位素效应[J]. 同位素,2004,17 (4): 218 - 221.
[6] 胡子龙. 贮氢材料[M]. 北京:化学工业出版社, 2002. 68 - 69.

Investigation on the Characteristics of Titanium-tritium Reaction
. Characteristics of Thermodynamics

HUANG Gang, CAO Xiao-hua, LONG Xing-gui, LUO Shun-zhong, YANG Ben-fu,
LIU Wen-ke, MOU Fang-ming, CHENG Gui-jun

(下转第 177 页,Continued on page 177)

Fabrication of Low-density Porous Perdeuterated Polystyrene Foams

L UO Xuan¹ , ZHANG Lin¹ , DU Kai¹ , DU Ai-min¹ , LIU Ning²

1. Research Centre of Laser Fusion , China Academy of Engineering Physics ,
P. O. Box 919(987) , Mianyang 621900 , China ;
2. Key Laboratory of Radiation Physics and Technology , Ministry of Education , Institute of
Nuclear Science and Technology , Sichuan University , Chengdu 610064 , China

Abstract :In this paper , the low density porous perdeuterated polystyrene foams with open-network structure , density of 0.02 ~ 0.2 g/cm³ , corresponding cell sizes of 10 ~ 0.2 μm , and the deuterated ratio above 98 % have been fabricated by the thermally-induced phase separation (TIPS) technique and the freeze-drying technique. The experiments show that the morphologies of these foams are determined by the thermodynamics and kinetics of phase separation.

Key words : freezing-dry ; phase separation ; perdeuterated polystyrene ; foam

(上接第 172 页 ,Continued from page 172)

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

Abstract :The P-C-T curves and the relation between equilibrium pressure and temperature of tritium absorption and desorption for Ti are measured at 523 , 773 , 798 and 823 K. Equilibrium pressure of the absorption and desorption at different temperature of Ti are given and then the thermodynamic parameters and the tritium absorption capacity are calculated according to Van 't Hoff equation. There are different changes enthalpy and entropy for titanium in different phases. The enthalpy and entropy changes are (- 101.5 ±1.9) kJ/mol and (- 165.3 ±1.9) J/(K · mol) in the first plateau and (- 179.6 ±5.6) kJ/mol and (290.3 ±7.1) J/(K · mol) in the second plateau , respectively.

Key words : titanium ; tritium ; P-C-T curve ; thermodynamic parameters