

氧化层对钛吸附与解吸氘的动力学影响研究()

——吸氘动力学

刘文科, 曹小华, 彭述明, 龙兴贵, 杨本福, 李宏发, 颜登云, 王维笃, 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:应用反应速率分析方法,测定了钛片和表面有氧化层的钛片在恒容体系和 475 ~ 680 范围内吸氘反应的速率常数,得到钛片和 400 氧化 5 h 和 2 h 的钛片吸氘反应的表现活化能分别为 (112 ± 2) 、 (181 ± 4) 和 (115 ± 3) kJ/mol;钛表面氧化层越厚,表现活化能越大;氧化层具有阻氘性能。

关键词:钛;氧化层;动力学;表现活化能

中图分类号: TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1000-6931(2004)05-0419-05

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

——Deuterium Absorption Kinetic

LIU Wen-ke, CAO Xiao-hua, PENG Shu-ming, LONG Xing-gui,

YANG Ben-fu, LI Hong-fa, YAN Deng-yun, WANG Wei-du, CHENG Gui-jun

(Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,

Mianyang 621900, China)

Abstract: The deuterium absorption behavior of titanium and titanium with oxide layer in a constant volume system was investigated in the temperature range of 475 to 680 . A method of the reaction rate analysis was used and examined for determining the rate constant. The activation energy values obtained by this analysis for absorption of titanium and titanium oxidized for 2 and 5 h at the temperature of 400 are (112 ± 2) , (181 ± 4) and (115 ± 3) kJ/mol, respectively. Thicker the surface oxide layer of titanium is, larger the activation energy values are. The experimented results prove the oxide layer has the property of blocking deuterium.

Key words: titanium; oxide layer; kinetic; activation energy value

收稿日期:2003-04-03;修回日期:2003-09-25

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

钛用于储存氢同位素,其吸氢性能很关键。由于钛表面氧化层可能具有降低吸氢活性和提高吸氢温度的特性,可能表现出一定阻氢性能,即阻碍氢的扩散能力,因此,有必要研究钛表面氧化层的阻氢性能。Wasilewski 和 Kehl^[1]给出 650~1 000 °C 内氢在 α -Ti 和 β -Ti 中扩散的活化能分别为 51.8 和 27.6 kJ/mol。Papazoglou 和 Hepworth^[2]给出 610~900 °C 范围内氢在 α -Ti 中扩散的活化能为 61.4 kJ/mol。Hirooka 等^[3]研究了金属钛的吸氢动力学,其温度范围为 450~650 °C,通过研究恒容体系中氢压随时间的变化,计算了金属钛氢化的活化能为 70 kJ/mol,其值较其它报道的大,主要原因是在实验过程中金属钛表面生成了氧化层。

目前对具有表面氧化层的钛的吸氢动力学研究尚未见文献报道。本工作拟进行钛片和表面有氧化层的钛片的吸氢动力学研究,计算钛片和表面有氧化层的钛片吸氢反应的表现活化能,通过反应的表现活化能解释判断吸氢反应的快慢,由此判断钛表面氧化层是否具有阻氢性能。本研究体系为恒容体系,研究对象是钛片和表面具有氧化层的钛片与氢气在一定温度和压力下的反应,根据系统压力随时间的变化判断反应进行的程度,计算不同温度下的反应速率常数,进而计算钛氢化反应的表现活化能。

1 吸氢动力学原理

对恒容体系中金属吸氢的速率分析主要依据达到平衡时的反应速率正比于对平衡偏离程度,恒容系统中的氢压变化是由吸氢反应所致。应用这一假定即可得到吸氢速率与任意 t 时刻系统的氢压 p 和反应平衡状态下的氢压 p_f 之差成正比,则吸氢速率可表示为因吸氢引起的氢压变化 dp/dt 。

设系统初始压力为 p_i ,反应平衡压力为 p_f ,任意反应时刻 t 时系统的氢压为 p ,反应速率常数为 k_a ,则钛的吸氢反应速率方程为

$$- dp/dt = k_a(p - p_f)$$

求解此微分方程,有

$$\ln \frac{p - p_f}{p_i - p_f} = -k_a t$$

根据反应速率常数的阿累尼乌斯定律即可求得吸氢反应的表现活化能 E_a 。

2 吸氢实验

2.1 实验装置

图 1 是金属氢化物热力学和动力学参数测试系统示意图。装置为超高真空金属系统,由真空系统、电加热系统、气体引入系统和电脑软件控制监测系统组成。采用该测试装置测定氢化物热力学和动力学参数。

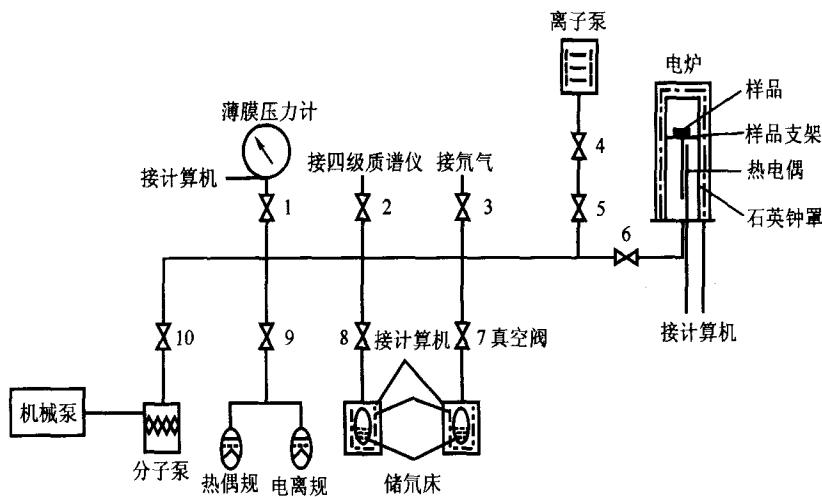


图 1 金属氢化物热力学和动力学参数测试系统

Fig. 1 Measuring system of thermodynamics and kinetics parameters for metal hydride

1~10:高真空阀门

2.2 实验样品

- 1) 钛片: $\phi 8 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 。
- 2) 400 °C 下氧化 5 h 的钛片: $\phi 8 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 在约 0.1 MPa、400 °C 氧气中氧化 5 h。
- 3) 400 °C 下氧化 2 h 的钛片: $\phi 8 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$, 在约 0.1 MPa、400 °C 氧气中氧化 2 h。

2.3 吸氘实验

将试样放入上述实验装置进行恒温吸氘, 温度分别为 475、540、590、640 和 680 °C; 依次开启机械泵、分子泵和离子泵, 系统真空度低于 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 后, 以 15 °C/min 升温速率对试样除气, 除气时最高温度为 680 °C; 除气后的试样温度降至预设温度恒定, 快速充入初始压力约 $3.7 \times 10^3 \text{ Pa}$ 的氘气, 并由计算机自动记录实验

数据, 直至系统压力稳定后停止加热, 待系统自然冷却至室温后, 开启阀 7 或 8, 回收氘气。

3 结果与讨论

3.1 吸氘

图 2 示出了钛片、经 400 °C 氧化 5 h 和 400 °C 氧化 2 h 的钛片在不同温度下的吸氘曲线。从图 2 可知: 试样的初始吸氘速率随温度的升高而增大, 随着吸氘量的增加, 吸氘反应速率降低; 温度升高, 达到吸氘平衡的时间变短; 吸氘量和氘钛原子比 ($n(\text{D})/n(\text{M})$) (表 1) 随温度升高而减小, 即吸氘平衡压随温度升高而增大。

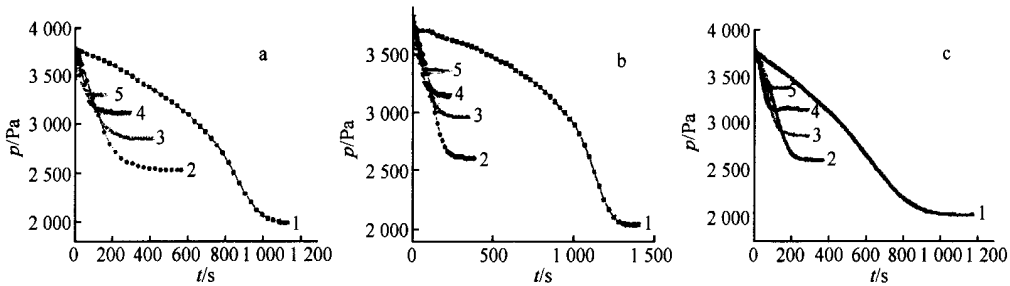


图 2 3 种钛片在不同温度下的吸氘曲线

Fig. 2 Deuterium absorption curves of three types of titanium at various temperature

a——金属钛; b——400 °C 氧化 5 h 的钛片; c——400 °C 氧化 2 h 的钛片
1——475 °C; 2——540 °C; 3——590 °C; 4——640 °C; 5——680 °C

表 1 各类试样在不同温度下的吸氘量和 $n(\text{D})/n(\text{M})$

Table 1 Deuterium absorption volume and $n(\text{D})/n(\text{M})$ of specimens in various temperature

试样	不同温度 $T(\text{K})$ 下的吸氘量/ Pa					不同温度 $T(\text{K})$ 下的 $n(\text{D})/n(\text{M})$				
	748	813	863	913	953	748	813	863	913	953
钛片	1 958	1 465	1 238	1 078	973	0.89	0.67	0.57	0.49	0.44
400 °C 氧化 5 h 的钛片	1 913	1 385	1 092	1 064	959	0.87	0.63	0.50	0.49	0.44
400 °C 氧化 2 h 的钛片	1 905	1 318	1 185	972	692	0.87	0.60	0.54	0.44	0.32

钛的吸氘反应是可逆反应, 在一定温度下, 反应生成的氘化钛可分解成氘与钛原子, 这样, 在温度应力和氘原子浓度梯度作用下, 氘化钛中氘原子的能量一旦大于钛对它的束缚能, 氘将摆脱钛原子的束缚向外扩散, 导致氘在钛中的固溶度降低, 从而引起吸氘反应平衡压增大。

图 3 示出各类试样的吸氘反应动力学曲线。由图 3 得到的每一温度下的速率常数列于表 2。由图 3 和表 2 可知: 随着温度升高, 钛的吸氘反应速率常数增大, 反应加快, 变化规律符合阿累尼乌斯方程。

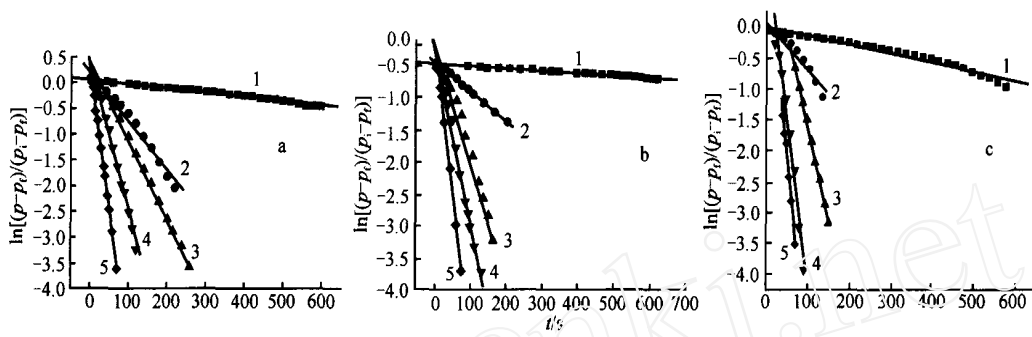


图3 3种钛片的吸氘动力学曲线

Fig. 3 Kinetic of the deuterium absorption of three types of titanium
 a——金属钛;b——400 氧化5 h的钛片;c——400 氧化2 h的钛片
 1——475 ;2——540 ;3——590 ;4——640 ;5——680

表2 各类试样在不同温度下反应的速率常数 k_a

Table 2 Rate constant k_a of specimens at various temperature

试样	不同温度 T (K) 下的反应速率常数 k_a/s^{-1}				
	748	813	863	913	953
钛片	0.000 784 2	0.009 33	0.014 12	0.027 87	0.052 61
400 氧化5 h的钛片	0.000 369 3	0.004 710	0.016 64	0.027 08	0.046 99
400 氧化2 h的钛片	0.001 480	0.007 810	0.031 29	0.053 64	0.071 29

3.2 表观活化能

图4示出了 $\ln(k_a/s^{-1}) \sim T^{-1}$ 之间的关系曲线。对钛片、氧化5 h和2 h钛片,拟合直线的相关系数分别为0.99、0.97和0.99,两者均呈现良好线性关系。由此得到钛片、400 氧

化5 h和400 氧化2 h钛片的拟合直线的斜率分别为 -1.35×10^4 、 -2.19×10^4 和 -1.39×10^4 ,并由此斜率计算得到上述试样的吸氘反应的表观活化能 E_a 分别为 (112 ± 2) 、 (181 ± 4) 和 (115 ± 3) kJ/mol。

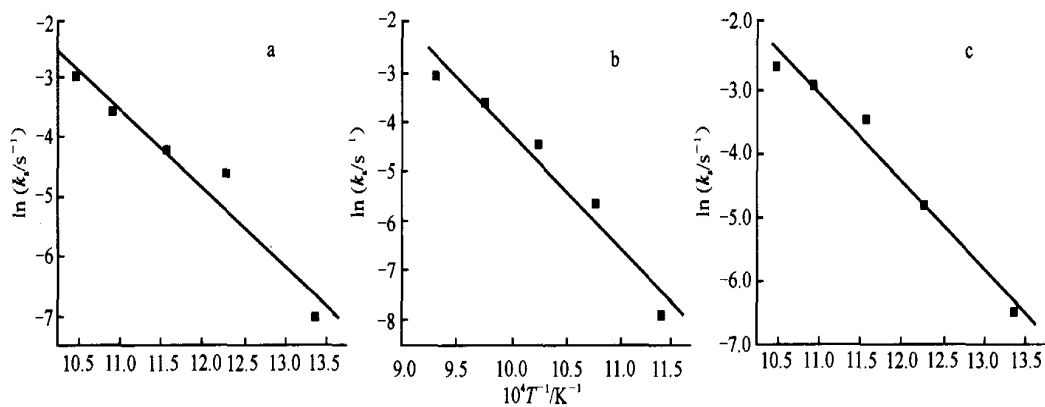


图4 3种钛片的 $\ln k_a \sim T^{-1}$ 关系曲线

Fig. 4 A plots of $\ln k_a \sim T^{-1}$ for three types of titanium specimens
 a——金属钛;b——400 氧化5 h的钛片;c——400 氧化2 h的钛片

钛片吸氢反应的表观活化能较之文献报道的吸氢的表观活化能大,可能原因有三:一是氢的同位素效应引起吸氢反应比吸氢反应的表观活化能大;二是测试反应表观活化能的装置有差异;三是钛片上存在自然氧化层(据文献[4]报道,该自然氧化层约为 20 nm)。

E_a 表征反应速率,钛片吸氢最快,400 氧化 5 h 的钛片吸氢最慢。对试样进行 AES 深度剖析,结果表明:400 氧化 5 h 的钛片表面氧化层厚约 0.5 μm ,400 氧化 2 h 的钛片表面氧化层厚约 0.22 μm 。由此可知,试样氧化层越厚,反应表观活化能越大,吸氢反应的速率越低。吸氢过程首先发生氢在基体材料表面吸附,然后是氢在基体中溶解,并向基体内扩散,以及发生氢钛反应。因此,氧化层越厚,氢的扩散时间越长,宏观上则表现为氢气压力下

降慢,即吸氢反应速率小,反应表观活化能高。

4 结论

1) 钛片、400 氧化 5 h 的钛片和 400 氧化 2 h 的钛片的吸氢反应表观活化能分别为 (112 \pm 2)、(118 \pm 4)和(115 \pm 3) kJ/mol。

2) 试样氧化层越厚,吸氢反应的活化能越高,吸氢速率越低。

3) 吸氢速率由快到慢顺序为钛片、400 氧化 2 h 的钛片、400 氧化 5 h 的钛片。

4) 氧化层具有一定的阻氢性能。

感谢郝万立、袁美芳、何定荣等的帮助;感谢中国工程物理研究院核物理与化学研究所动力科的王国忠师傅的帮助;感谢中国工程物理研究院材料研究所杨江荣做的 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] Wasilewski RJ, Kehl GL. Diffusion of Hydrogen in Titanium[J]. Metallurgia, 1954, 50:225 ~ 230.
- [2] Papazoglou TP, Hepworth MT. Diffusion of Hydrogen in α -Titanium[J]. Trans Met Soc ALME, 1968, 242:682 ~ 687.
- [3] Hirooka Y, Miyake M, Sano T. A Study of Hydrogen Absorption and Desorption by Titanium[J]. Nucl Mater, 1981, 96:227 ~ 232.
- [4] 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]. Surface and Interface Analysis, 1998, 26:213 ~ 219.