PHILIPS

research laboratories

Nat.Lab. Verslag No. 3663

J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

Onderzoekingen naar de tempera
vastheid van fijnverdeelde met
tritium-systemen in vacuüm

TERUG AAN ADM.

PROPERTY AND COPYRIGHT
RESEARCH LABORATORIES
N.V. PHILIPS' GLOEILAMPENFABRIEKEN
EINDHOVEN-NETHERLANDS

Disclosure to third parties or reproduction, in any form whatsoever, without written consent is forbidden.

Nat.Lab. Verslag No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

Onderzoekingen naar de temperatuur-
vastheid van fijnverdeelde metaal-
tritium-systemen in vacuüm

TERUG AAN ADM.
NAT. LAB.

Administratie

INHOUD

A. Inleiding
B. Apparatuur en meetmethoden
C. Experimentele resultaten en discussie
  I. Tritiden
    a) endotherme systemen (Fe en Ni)
    b) exotherme systemen (Ti en Th)
  II. Metaal-tritium-zuurstofsystemen
  III. Met goud bedekte titaniumpoeders
D. Samenvatting.

NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

ONDERZOEKINGEN NAAR DE TEMPERATUURVASTHEID VAN FIJNVERDEELDE METAAL-TRITIUM-SYSTEMEN IN VACUÜM

Tijd van onderzoek : januari t/m augustus 1960
Waarnemingsboek : geen

SUMMARY:

The temperature stability of finely dispersed metal-tritium systems in vacuum was investigated.
The tritium content of the metals was measured by a new method based on the radio-activity of the tritium.
Ways were found to prepare metal-tritium systems, sufficiently temperature-stable for technical applications.
In addition, the experiments were found to be of interest in checking various classical and modern theories on the formation of hydrides.

A. Inleiding

Er zijn verschillende toepassingen waarbij radioactieve isotopen als ladingsdragerbronnen worden gebruikt. Een uit de vacuümtechniek bekend voorbeeld is het alphatron: een ionisatiemanometer bij welke de door een alphapraeparaat opgewekte ionisatiestroom een maat is voor de druk. Technisch heel belangrijk is ook de toepassing van radioactieve stoffen in gasontladingsbuizen ter reductie van ontsteekvertraging. In het algemeen vergaat er enige tijd tussen het aanleggen van de spanning en het ontsteken van de gasontlading. Dit tijdsinterval welks grootte statistisch verdeeld is, kan door de aanwezigheid van een zwakke ladingsdragerstroom sterk verminderd worden. Een dergelijke zwakke stroom wordt bijzonder gemakkelijk geleverd door een radioactieve stof, welke op een geschikte plaats in de buis is aangebracht.

Voor dit doel werd tot nu toe vooral radium gebruikt; doch dit is een stof die bijzonder gevaarlijk is, vooral als ze bij door ongeschoold personeel uitgevoerde fabricageprocessen gebruikt wordt. Er zijn daarom pogingen gedaan om het radium door minder gevaarlijke stoffen te vervangen en tritium is door zijn speciale eigenschappen bijzonder aantrekkelijk. [1)]

Tritium is een β-straler met een halveringstijd van 12,4 jaar en een continu energiespectrum met E_{max} = 18,0 keV, een gemiddelde energie van 5,7 keV en een intensiteitsmaximum bij 2,5 keV (fig.1).[2)] Bij de desintegratie van een tritiumatoom ontstaat een negatief electron, een heliumkern met een massa 3 en een neutrino, dat verondersteld wordt te zijn ontstaan om het continue β-energiespectrum en de discrete energiewaarden van de kern voor en na β-emissie in overeenstemming met de wet van behoud van energie te brengen. Er zijn ook discrepanties met de wet van behoud van impulsmoment die de hypothese van het neutrino rechtvaardigen. De energie van het electron is bij tritium dermate klein dat de maximale dracht van de elektronen 0,65 mgr/cm^2 bedraagt. Dit komt ook tot uitdrukking in de hoge toegestane maximale doses. De maximaal toegestane hoeveelheid tritium die de mens continu in het lichaam mag hebben is 3,7 mC en de hoogst toegestane concentratie tritiumoxide in lucht voor zes uur/dag continu verblijf in deze omgeving is 5×10^{-6} μC/ml. Aangenomen dat de stofwisseling van het water 2,2 Ltr/dag is, is de maximaal toegestane tritiumconcentratie in water 0,1 mC/Ltr. 2,6 Curie tritium komt overeen met 1 cc bij 0°C en 76 cm Hg (zie appendix 1). Het is helaas niet mogelijk tritium voor de toepassing in gasontladingsbuizen in gasvorm aan te wenden. Daarom is er een techniek ontwikkeld om het tritium te introduceren geabsorbeerd in een fijngepoederd waterstofopnemend metaal (bijv. titanium). In titanium is de maximale dracht van de elektronen 1,4 μ. Als men titaniumtritide als een rendabele ladingsdragersbron wil gebruiken dan moeten dus de afmetingen van de titaniumtritidekorreltjes verwaarloosbaar zijn

ten opzichte van 1 μ. Om hieraan te voldoen gebruikt men momenteel een techniek waarbij het metaal (i.e. titanium) in een inerte argonatmosfeer met een druk van 2 cm Hg wordt verdampt.[1] Er ontstaat dan een fijn poeder dat tritium snel sorbeert, terwijl de gemiddelde korrelgrootte, met de elektronenmicroscoop gemeten, 200 Å bedraagt (zie Fig.2). Bij enige korreltjes zijn kristalvlakken waar te nemen.

In het geval van de gasontladingsbuizen wordt de buis bij maximaal 460°C in vacuüm ontgast alvorens afgesmolten te worden. Tijdens dit proces is het titaniumtritidepoeder reeds in de buis aanwezig en aangezien dit poeder onder deze omstandigheden dissocieert en het tritiumgas dan afgepompt wordt, is er behoefte aan een tritiumverbinding die stabiel is in genoemde omgeving.

Het doel van dit werk is het zoeken naar fijnverdeelde tritiumverbindingen die temperatuurvast zijn. Onder "temperatuurvast" moet verstaan worden dat het poeder met ongeveer 100 mC/50 mgr metaal in een uur bij 450-460°C een activiteitsafname van ten hoogste 10-20% mag vertonen. Over dit speciale thema zijn tot nu toe nog geen onderzoekingen gepubliceerd. Weliswaar bestaat er een uitgebreide literatuur over metaal-waterstofsystemen doch deze bronnen kunnen niet direct van dienst zijn voor de oplossing van het probleem. Het gedrag van verschillende metaaltritiumsystemen bij verhitten in vacuüm werd onderzocht met behulp van een speciale hiervoor ontwikkelde experimentele techniek, waarbij gebruik werd gemaakt van de radioactiviteit van het tritium.

Bij het zoeken naar de oplossing van het meer technologische probleem der temperatuurvastheid rezen tevens meer fundamentele vragen op. Hierdoor zijn de experimenten ook van belang in verband met klassieke en moderne theorieën over gedrag en vorming van hydriden.

B. Apparatuur en meetmethoden

De gebruikte metalen werden in een zeer fijngepoederde vorm gebracht volgens de in de inleiding genoemde

methode, waarbij het metaal van een molybdeen- of wolfraamspiraal verdampt werd en gecondenseerd op een glaswand in een argonatmosfeer van 0,5 - 2 cm Hg. De verdamper is geplaatst in het midden van een watergekoelde glazen ballon (zie fig.3a). De verdamping geschiedt bij enkele volts met een stroom van 30 A; de metalen zijn enkele honderden graden boven hun smeltpunt. De gevormde metaalpoeders hebben een gemiddelde korrelgrootte van 200 Å en bezitten zeer sorptieve eigenschappen: zij sorberen bijv. binnen enkele seconden 1 Curie tritium dat na verdamping van het metaal met behulp van een bolcapillair ("breaking seal") in de verdampingsruimte toegelaten wordt. Afhankelijk van de ouderdom van het tritium is een zekere hoeveelheid He^3 aanwezig tengevolge van het radioactieve verval van tritium. Het heliumgas wordt niet door het metaalpoeder opgenomen en kan afgepompt worden. De tritiumopname wordt als regel gevolgd aan de hand van het drukverloop.

Daarna wordt voorzichtig - om ontbranding te voorkomen - lucht toegelaten, de ballon van het pompstel afgenomen en de inhoud van de ballon tot een stabiele suspensie gemaakt door ultrasonoor trillen met butylacetaat, waarin nitrocellulose (1%) is opgelost. Deze suspensies zijn tot nu toe gebleken langer dan een jaar houdbaar te zijn.
Het is wel mogelijk om de hoeveelheid tritium direct te meten met behulp van de β-elektronen. Het tritium zou daartoe in de detectie-apparatuur gebracht moeten worden.[4] Dit is echter experimenteel vrij moeilijk en het is op deze wijze ook niet mogelijk de hoeveelheid tritium continu bij een experiment te meten.

In de gevallen waarbij de hoeveelheid tritium gemeten is met behulp van de radioactiviteit is niet het aantal β-elektronen gemeten, maar de bij de remming van elektronen ontstane remstraling. Als het desintegratie-elektron het tritiumatoom verlaat ontstaat namelijk γ-straling, de zgn. interne remstraling. Deze straling is onafhankelijk van de omgeving van het tritiumatoom, in tegenstelling tot de buiten

het atoom geproduceerde röntgenstraling - externe remstraling genaamd -, welk proces een opbrengst geeft tennaastebij evenredig met de kernlading van de atomen van de remmende materie. De maximale energie van dit continue energiespectrum van de interne en externe remstraling is gelijk aan de maximum energiewaarde in het continue energiespectrum van de elektronen. De radio-activiteit die gemeten wordt is de som van interne en externe remstraling en is, als de omgeving hetzelfde is en de geometrie constant gehouden wordt, een relatieve maat voor de aanwezige hoeveelheid tritium.

Temperatuurvastheidsmetingen zijn aanvankelijk maar ook later gedaan door een afgemeten hoeveelheid suspensie op een standaard nikkelen schijfje te brengen en dit, na indrogen van de suspensie, in vacuüm te verhitten. De telsnelheid is gemeten door het nikkelen schijfje in een reproduceerbare geometrie voor het venster van een Geiger-Müllertelbuis te plaatsen. Tijdens het verhitten van het schijfje ontleedt bij ± 220°C de nitrocellulose, waardoor de telsnelheid met ± 20% wordt vergroot ten gevolge van de verminderde absorptie.

Om meer gegevens te verkrijgen omtrent sorptie van tritium door de metaalpoeders en het gedrag tijdens verhitten, is een andere methode dan bovenstaande "schijfjesmethode" ontwikkeld. Dezelfde verdamptechniek als boven wordt gevolgd, alleen is de glaswand gedeeltelijk vervangen door een folie, waardoor een bepaald percentage van de straling naar buiten kan treden en daar met behulp van een venster G.M.-buis kan worden gemeten. Dit folie is op twee manieren vacuümdicht bevestigd. De eerste wijze is die waarbij de glazen buis (zie fig.4) overgaat in een metalen buis met flens waarop met enige bouten een metalen ring bevestigd kan worden. Tussen ring en flens is een dun Cr-Ni-staal-folie (dikte 18 μ) geklemd. De vacuümdichtheid wordt met behulp van koperringafdichtingen verkregen. Op deze wijze kan een gedeelte van de remstraling van de metaaltritiumpoeders gemeten worden. Omdat deze buis een tamelijk grote warmtecapaciteit heeft, waardoor opwarmen en afkoelen vrij lang-

zaam geschiedt, zijn latere experimenten met een buis met een ingesoldeerde nikkelfolie van 50 μ dikte gedaan (fig.5). Als tijdens de meting verhit moet worden is in de bodem van de oven een opening uitgespaard met twee Al-folies van 8 μ dikte, waardoor de straling naar buiten kan treden. De telbuis wordt dan met blaaslucht gekoeld (fig.4).

De remstraling is gemeten met een venster-G.M.-telbui (type 18507) met Ratemeter (type PR 4042) en bij continue metingen nog een recorder.
Behalve met de op de radio-activiteit van het tritium berustende meetmethoden werd bij enige experimenten het gedrag van de tritiumsystemen door het meten van de gasdruk in een afgesloten vat bepaald.

De temperaturen zijn gemeten door middel van een NiCr-Ni-thermokoppel geplaatst tegen de buitenwand van de buis.

De drukken zijn als regel gemeten met een ionisatiemanometer met een meetbereik van 10^{-8} tot 10^{-2} mm Hg. Aangezien deze manometerbuizen pompen, waardoor tritium verloren zou gaan, is de manometer slechts ingezet als gemeten moest worden. In sommige gevallen waarbij de druk te hoog was voor de ionisatiemanometer, is gemeten met een McLeod- of een thermokruismanometer.

Alle vacuümapparatuur is vóór gebruik onder vacuüm ontgast op de hoogst mogelijke temperatuur.

In zoverre sprake is van de hoeveelheid metaalpoeder is dit gewicht de hoeveelheid metaal die op de verdamperspiraal aangebracht is om te verdampen. Het verlies bij verdampen is ongeveer 15%; in hoofdzaak tengevolge van legeren met het metaal van de verdamperspiraal.

C. Experimentele resultaten en discussie

I. Tritiden

De in de literatuur gedane mededelingen over tritide zijn zeer schaars. Meer is bekend over deuteriden en het verschil met hydriden. Volgens Sieverts, Zapf en Moritz [5] liggen de oplosbaarheden van deuterium in metalen lager dan die

van waterstof bij dezelfde druk en temperatuur. Eveneens Hurd [6] is van mening dat deuteriden minder stabiel zijn dan hydriden en illustreert dit aan de hand van de dissociatiedrukken bij 345°C van natrium- en kaliumdeuteride resp. -hydride. De alkali-deuteriden hebben een tweemaal grotere dissociatiedruk bij 345°C dan de hydriden. Hurd verwacht dan ook dat de tritiden een nog groter isotopieverschil zullen vertonen dan de deuteriden ten opzichte van de hydriden. Haag en Shipko [7] vinden geen isotopiceffect tussen H, D en T bij titanium. Daarentegen constateren Chitani, Naito en Konishi [8] dat D_2 10% meer gesorbeerd wordt dan H_2 bij dezelfde temperatuur en druk. Het laatste lijkt waarschijnlijker, want de activeringsenergie bij dissociatie van een molecuul wordt verhoogd door substitutie van een atoom door een zwaarder isotoop, omdat de vibratie-rotatieënergieën van het molecuul door genoemde substitutie worden verminderd. Deuteriden zullen in het algemeen stabieler zijn dan hydriden. Dit geldt natuurlijk in nog sterker mate bij het voorspellen van eigenschappen van tritiden aan de hand van gegevens over hydriden.

Voor de verklaring van het gedrag van metaal-waterstofsystemen bestaan twee theorieën: 1) de "spleet"-theorie van Smith [9]: spleten in het metaal kunnen dichttrekken of wijder worden ten gevolge van verwarming, mechanische deformatie, enz. De waterstofatomen worden daardoor verdreven of steviger vastgehouden. 2) De "oxidefilm"-theorie, waarbij een samenhangende oxidefilm de passage van waterstof door het oppervlak belemmert. Deze laag kan opgelost worden door verhitten. De resultaten kunnen het beste geïnterpreteerd worden met de "oxidefilm"-theorie. Het schijnt ook dat de experimentele resultaten waarop Smith's theorie steunt niet reproduceerbaar zijn [10]. Libowitz [11] leidt af dat de hydriden van metalen van de groepen III.A en IV.A evenals de lanthaniden en de actiniden uitgesproken chemische verbindingen zijn. Het berthollide-karakter is dan te verklaren met roosterfouten als bij overgangsmetaaloxyden en sulfiden.

De onderzochte metaaltritiumsystemen zijn aan de hand van het calorisch verloop in te delen in exotherme en endotherme verbindingen.

a) Endotherme systemen (Fe, Ni)

In de eerste plaats is gedacht aan endotherme tritiumsystemen omdat deze, hoewel ze een relatief geringe capaciteit hebben, de gesorbeerde waterstof bij verwarmen niet meer afstaan aangezien de oplosbaarheid toeneemt met stijgende temperatuur. Algemeen geldt voor tritiumverbindingen:

$$\log S = A + \frac{B}{T} + \frac{1}{2} \log p \quad ,$$

waarin S de oplosbaarheid is bij absolute temperatuur T en druk p. A en B zijn constanten. Van de endotherme verbindingen geldt dus: $B < o$. Voor de onderzochte metalen, ijzer en nikkel, zijn A en B:

Fe ($T < 910°C$) : $A = -0,205$ en $B = -1,500$ [9]
Ni : $A = 1,732$ en $B = -645$ [9].

De metalen zijn onderzocht op hun temperatuurvaste eigenschappen met de onder B beschreven schijfjesmethode. De suspensies werden gemaakt door het metaal te verdampen in 2 cm Hg argon, de argon af te pompen en tritium toe te laten. Beide metaalpoeders namen het tritium snel op. Nadat, na langzaam lucht toelaten, de ballon met poeder van de pomp afgenomen is, is de ballon-inhoud ultrasonoor met het suspensiemiddel tot een stabiele suspensie gemaakt. De resultaten van de uitstookproeven in vacuüm vindt men in tabel

De gevonden temperatuurvastheden zijn zeer gering, doch de resten die achterblijven zijn veel groter dan de literatuur doet verwachten. Smith [9] (pg.34) geeft voor de oplosbaarheden van ijzer en nikkel bij 400° en 1 atm.:

S_{Fe} 18×10^{-3} at% waterstof bij 1 atm.
S_{Ni} 56×10^{-4} " " " " .

Aangezien volgens bovenstaande formule voor de oplosbaarheid de gegeven oplosbaarheden over 1 atm. voor omrekening op 10^{-5} mm Hg nog met een factor 10^{4} verkleind zouden moeten

worden - het temperatuureffect 300° - 400° is te verwaarlozen - , zijn de temperatuurvaste Fe- en Ni-poeders sterk oververzadigd. Aangenomen moet worden dat de oplosbaarheidsgegevens over ijzer en nikkel onjuist zijn. Mogelijk zijn de reactiesnelheden met niet zeer fijn-gepoederde metalen te klein (kleiner actief oppervlak en eventueel belemmerende oxydehuid) om betrouwbare oplosbaarheden te meten. Ook mogelijk is dat de ontlede binder met het metaal reageert waardoor een meer temperatuurvaste verbinding gevormd kan worden. Van invloed zou echter ook kunnen zijn dat de poeders aan lucht blootgesteld zijn geweest. Verder zou het van de literatuur afwijkende gedrag erop kunnen wijzen dat geen endotherm maar een exotherm systeem onderzocht is, of dat een exotherm proces als bijv. adsorptie, de endotherme eigenschappen van ijzer en nikkel verdringt.

Het verlies van bijna alle tritium reeds bij 350°C maakt ijzer en nikkel in de gebruikte vorm ongeschikt als metaal in een temperatuurvast metaal-tritiumsysteem.

b) Exotherme metaaltritiumsystemen

Verder is onderzocht of er een exotherme tritiumverbinding is die goede temp.vastheid heeft. Weliswaar neemt de oplosbaarheid S met toenemende temperatuur af $\left(\left(\frac{\delta S}{\delta T}\right)_p < 0,\right)$ echter is S bij niet al te hoge temperaturen nog altijd tientallen malen die van endotherme tritiumsystemen. Naast uitgebreide onderzoekingen over titanium zijn experimenten met thorium gedaan.

1) 1ste experiment met titanium (100 mC T_2/56 mgr Ti

Bij een eerste experiment met titanium is in een glazen ballon (fig.3b) 56 mgr titanium verdampt in een argonatmosfeer van 2 cm Hg druk. Nadat de argon is afgepompt, is 100 mC tritium toegelaten. De heliumrest uit het tritium is daarna afgepompt en de ballon afgesmolten. De ballon is voorzien van een ionisatiemanometer en een bolcapillair om verdere gassen zonder blootstellen aan lucht toe te kunnen laten. Om een eerste indruk over het gedrag van het tritide bij temperatuurverhoging te verkrijgen

is dit afgesloten systeem tweemaal opgewarmd tot 480° en afgekoeld, terwijl het drukverloop is geregistreerd (fig.6a en b). De eerste temperatuurcyclus vertoont een hysterese verschijnsel. De druk blijft bij opwarmen tot ± 320° constant en stijgt daarna, terwijl bij afkoelen blijft de druk eerst beneden ± 230° constant op de oorspronkelijke waarde. De tweede temperatuurcyclus geeft een drukverloop dat in de grafiek samenvalt met de eerste afkoelcurve. Uit het hysterese verschijnsel in de eerste en het uitblijven van dit verschijnsel in de tweede temperatuurcyclus kan men concluderen dat een irreversibele verandering heeft plaatsgevonden boven of bij 320°C. Deze irreversibele verandering zou verklaard kunnen worden door het oplossen boven 320°C van een dunne belemmerende huid van verontreinigingen op het titaniumoppervlak, die bij 320°C doorbroken wordt. De verontreinigingen kunnen ontstaan zijn bij het afsmelten van de ballon. Na de eerste opwarmcurve kunnen dan zowel de eerste afkoelcurve als de tweede temperatuurcyclus beschouwd worden als te zijn uitgevoerd met titaniumtritide zonder contaminerende film. Van Ti $T_{0,003}$ (100 mC T_2/56 mgr Ti) ligt dus volgens deze experimenten en als bovenstaande hypothese juist is, de ontledingstemperatuur bij 230°C.

2) <u>2de experiment met titanium (100 mC T_2 56 mgr Ti)</u>

Bij een tweede experiment met titanium is in de in fig.4 beschreven foliebuis met flensafdichting 56 mgr titanium verdampt in 2 cm Hg argon. Daarna is 100 mC tritium door het gevormde poeder opgenomen en de heliumrest afgepompt. De buis is onder hoogvacuüm verhit tot 430°, terwijl het verloop van de telsnelheid als functie van de temperatuur van de buis is gemeten. De resultaten zijn weergegeven in fig.7. Opvallend is dat tussen 115° en 170°C een afname tot 61% bij ± 270° en een stijging tot 105% bij 350°C plaatsvindt. Dit "dal"-verschijnsel is moeilijk te verklaren. Er gaat geen tritium bij verloren gezien de activiteit bij 360°C, die een weinig

hoger ligt bij 115°C. Bij een constante temperatuur in dit "dal"-gebied behoort een constante telsnelheid zoals geconstateerd werd bij 150° en 300°C. Voor een eventuele verklaring is gedacht aan de verdamperspiraal die nog actief titanium bevat en in temp. achterblijft bij opwarmen van de buis. Aangezien echter, zoals later blijkt, het "dal"-effect ook bij een met lucht geïnactiveerde verdamper optreedt, lijkt het onwaarschijnlijk dat de verdamper een rol speelt tussen 150° en 360°C. Boven 360°C treedt, bij verder opwarmen, een sterke afname der telsnelheid op die verklaard kan worden met ontleding van titaniumtritide. Het tritium wordt afgepompt. Bij 420° is haast geen tritium meer te detecteren.
Titaniumtritide

3) 3de experiment met titanium (100 mC T_2 30 mgr Ti)

Bij een verder experiment is een dubbele tritiumconcentratie als bij experiment no.2 gebruikt. In de foliebuis met flensafdichting (zie fig.4) is 30 mgr titanium verdampt in 2 cm Hg argon. Deze 30 mgr titanium heeft na verdampen 100 mC tritium opgenomen. Onder voortdurend afpompen is deze buis met titaniumpoeder verhit tot 430°C, terwijl weer de activiteit met de G.M.-buis gemeten is. Een grafiek van het telsnelheidsverloop als functie van de temperatuur is in fig.8 gegeven. Tot ± 320°C stijgt de telsnelheid langzaam ten gevolge van verminderde absorptie door expansie van de lucht tussen telbuis en folie. Boven ± 320°C begint het titaniumpoeder het gesorbeerde tritium snel te verliezen. Bij 420-430°C is het tritium afgepompt tot een hoeveelheid die niet meer waar te nemen is.

Vergelijken we de gevonden waarden uit 1), 2) en 3) wat betreft de temperatuur waarbij tritium verdreven wordt bij verhitten dan zien we:

1) (56 mgr Ti en 100 mC tritium): drukstijging bij 320°C; (Fig.6). Om een eerlijke vergelijking te maken met de resultaten uit 1) moet men de lineaire grafiek fig.6b gebruiken, omdat in deze grafiek de gevoeligheid van de opstelling met de ionisatiemanometer tot een met 2) en

3) overeenkomende waarde wordt verkleind. Het is verder ook het beste de ontledingstemperatuur (± 320°C) uit de tweede temperatuurcyclus als de ontledingstemperatuur van tritide met 0,3 at% T aan te nemen, als tenminste de verklaring van het hysterese verschijnsel aldaar - verontreinigd oppervlak - goed is. De contaminerende laag geeft een stijging van de ontledingstemperatuur tot ± 360°C,

2) (56 mgr Ti en 100 mC tritium): telsnelheidsafname bij 360°C (Fig.7),

3) (30 mgr Ti en 100 mC tritium): telsnelheidsafname bij 320°C (Fig.8).

De op analoge wijze gevonden temperaturen uit 2) en 3) vergelijkend zien we dat titanium met 0,3 at% tritium bij 360°C en 0,56 at% tritium bij 320°C ontleedt. Voorzichtigheidshalve moet hierbij gezegd worden dat een dunne verontreiniginglaag, die misschien nimmer te vermijden is, het aannemen van reserves ten aanzien van de betrouwbaarheid gebiedt. Een dergelijke laag zal de dissociatietemp. verhogen, zoals ook blijkt uit de experimenten van 1). De overeenstemming is zeer goed als men de ontledingstemperatuur van 2) vergelijkt met die van tritide met verontreinigd oppervlak uit 1): beide 360°C. De verontreinigingshuid zou kunnen zijn ontstaan door gassen (CO, H_2O, etc.) die uit kranenvet of uit de wand van de buis vrijkomen (ev. bij verhitten)

4) <u>4de experiment met titanium (1C T_2/56 mgr Ti)</u>

Bij een verder experiment met titanium zijn met behulp van twee gesoldeerde foliebuizen (zie fig.9) experimenten gedaan over getriteerd titaniumpoeder in evenwicht met ongetriteerd titaniumpoeder. De radioactiviteit bij beide buizen werd weer gemeten met behulp van venster-G.M.-buizen. In beide buizen (H en N) is 56 mgr titanium in 2 cm Hg argon verdampt. Na afpompen van de argon uit beide buizen is één ervan (H) 1 C tritium toegelaten en de heliumrest

afgepompt. Daarna werd de weg naar de pomp met kraan 2 afgesloten en werden de beide buizen door het openen van kraan 3 met elkaar in verbinding gesteld.

Hierdoor is het tritiumgas in H dat in evenwicht verkeerde met het titaniumtritiumpoeder gesorbeerd door het zeer actieve poeder in buis N.

Er treedt echter geen waarneembare verhoging van de telsnelheid van buis N boven het nuleffect op. De dissociatiedruk van het titanium-tritium-systeem bij kamertemp. is blijkbaar zo klein dat geen sorptie van tritium door het poeder in N kan worden vastgesteld. Dit stemt overeen met berekeningen m.b.v. de druk-temperatuurrelatie van Libowitz [11] waaruit een dissociatiedruk boven Ti $T_{0,03}$ (1 C T_2/56 mgr Ti) van 10^{-17} mm Hg volgt. Het poeder in N is terwijl de druk steeds 2,0 x 10^{-5} mm Hg bedroeg slechts vijf minuten na verdampen met H in verbinding gesteld, zodat het niet waarschijnlijk is dat het actieve oppervlak van het poeder in N belangrijk verontreinigd is. Het experiment is voortgezet met opwarmen van buis H, terwijl de telsnelheden bij N en H zijn gemeten en als functie van de temperatuur weergegeven in fig.10.

Zoals men ziet vertonen aanvankelijk noch N noch H enige verandering in de telsnelheid. Echter bij 185°C begint N plotseling snel toe te nemen. Deze tritiumverplaatsing manifesteert zich pas bij H door een afname van de telsnelheid bij 212°C, door de ongevoeliger stand van de telapparatuur bij H. Aangenomen moet worden dat bij 185° de ontledingstemperatuur van de berthollide Ti $T_{0,03}$ bereikt is. Bij stijgende temperatuur neemt de telsnelheid bij H af en die bij N verder toe. Bij 313°C is de temp. van H constant gehouden gedurende 15 min. De telsnelheid bij H is dan 40,1% van die van H vóór de verhitting en verandert tijdens het constant houden van de temperatuur slechts weinig na verloop van tijd. Met deze gegevens kan berekend worden dat de ontladingstemperatuur van de berthollide Ti $T_{0,012(2)}$ ligt bij 313°C.

Hierna is de temperatuur verhoogd tot 442°C en hierop gedurende anderhalf uur constant gehouden. De rest tritium die zich bij deze temp. nog in H bevindt is 0,62% van de oorspronkelijke hoev. tritium hetgeen overeenkomt met de berthollide Ti $T_{0,0019}$

5) Thorium

Het systeem Thorium-tritium is eveneens in de foliebuis met flensafdichting (zie fig.4) onderzocht. Hiertoe is 50 mgr thorium in een argonatmosfeer van 0,5 cm Hg verdampt. De argondruk is zo laag gekozen omdat anders zoveel spanning aan de verdamper aangelegd moet worden om tot verdampen te komen dat een gasontlading in de argon plaatsvindt. Na afpompen der argon is 100 mC tritium toegelaten en de heliumrest afgepompt.

De telsnelheid is 1,3 maal die van titanium bij dezelfde geometrie en hoeveelheid tritium. Dit is een gevolg van de grotere efficiency van het externe remstralingsproces in thorium als in titanium. Dit rendement is ongeveer evenredig met het atoomnummer dat bij thorium (Z = 90) veel groter is dan bij titanium (Z = 22). De telsnelheidsverhoging van 30% van thoriumtritide tegenover titaniumtritide stemt goed overeen met eigen metingen over het rendement van het externe remstralingsproces als functie van het atoomnummer, als men het β -elektronenverlies aan beide zijden van de poederlaag in aanmerking neemt. De buis met poeder is verder in vacuüm verhit tot 400°C.

Het verloop van de telsnelheid is gevolgd en weergegeven in fig.11. De aanvankelijke toename der telsnelheid is te verklaren met vermindering van absorptie tengevolge van het expanderen van de lucht tussen foliebuis en G.M.-teller bij het opwarmen. De afname na 230° is waarschijnlijk een gevolg van ontleding van thoriumtritide boven deze temperatuur. Bij 400°C is deze ontleding volledig zoals blijkt uit vergelijken van de activiteit van de folie-buis met de "background" vermeerderd met de activiteit van het thorium. Deze laatste is van te voren gemeten

direct na verdampen van het thorium en voor het tritium toelaten.

Als we aannemen dat de overwegingen en veronderstellingen in $C_{I_{b_3}}$) juist zijn kunnen we vaststellen dat de ontledingstemperaturen van de metaaltritiumsystemen: titanium-tritium en thoriumtritium verschillend zijn. Het thorium-tritiumsysteem van 100 mC T_2/50 mgr Th (1,6 at% Ti) ontleedt reeds bij 230°C d.i. veel lager dan bij titanium. De ware ontledingstemperatuur van het onderzochte Th-T-systeem zal nog veel lager komen te liggen als het poeder verontreinigd is geweest met een dunne oppervlaktehuid.

II. Metaal-tritium-zuurstofsystemen

De meeste plaats in het onderzoek werd ingeruimd voor metaal-tritium-zuurstof-systemen omdat toevallig gevonden werd dat na herhaaldelijk blootstellen aan lucht en daarna telkens opwarmen van titanium-tritiumpoeders een temperatuurvaste tritiumrest verkregen werd. Ook zijn andere metaaltritiumpoeders onder dit hoofd geplaatst omdat de meeste metaaltritiden spontaan oxyderen aan lucht tot metaal-tritium-zuurstofsystemen. Dat hierbij de andere bestanddelen van de lucht dan zuurstof een secundaire rol spelen daarop wijzen experimenten van Stout en Gibbons[12]. Deze delen mede dat titanium veel geringere affiniteit heeft voor stikstof dan voor zuurstof en eveneens dat titanium inactief is voor kwikdampen en argon. Eigen experimenten toonden verder aan dat met zuurstof dezelfde verschijnselen verkregen worden als met lucht. Omdat zij spontaan oxideerden aan lucht zijn hier ook gegeven de resultaten en discussie van experimenten met "Mischmetall" (30% Fe, 70% Ce La, etc.), Ce Th_3, Ce en Th.

De verklaring van het bovengenoemde verschijnsel der temperatuurvaste tritiumrest werd aanvankelijk gezocht in de aanwezigheid van een oxideschil, gevormd tijdens het blootstellen aan lucht. (zie verder volgende pg.)

Het is de verdienste van Hall, Martin en Rees[13] en ook van Gulbransen en Andrew[10] erop gewezen te hebben dat een

oppervlakte-oxidelaag op de metalen in sterke mate de sorptie van waterstof en ook de dissociatie van hydriden beïnvloedt. Zij verklaren hieruit de uiteenlopende literatuurgegevens over oplosbaarheden, dissociatietemperatuur etc. Ook vonden zij dat de dikte van de oxidelaag een belangrijk aspect is en dat deze dikte bepaald wordt o.m. door de temperatuur tijdens de vorming en een eventuele verhitting erna. Bij een voldoend hoge temperatuur zullen de zuurstofatomen zich over de massa van het metaal verdelen en dan geen belemmerende oxidelaag vormen. Op deze wijze kan een reeds aanwezige oxidelaag verwijderd worden. Het is om deze reden dat het gesignaleerde temp.vastheidsverschijnsel niet aan de aanwezigheid van een oxideschil kan worden toegeschreven omdat boven 450°C deze oxideschil wel verdwenen zal zijn. Daarom is bij de verklaring gedacht aan de vorming van een chemische verbinding met hydroxyde-achtig karakter. Deze is op verschillende wijzen getracht te synthetiseren.

1) Experimenten met "Mischmetall", Ce, $CeTh_3$ en Th

Op gelijke wijze als bij ijzer en nikkel - met behulp van de schijfjesmethode - is de bruikbaarheid als partner in een temperatuurvaste tritiumverbinding van "Mischmetall", Ce, $CeTh_3$ en Th onderzocht. Bij blootstellen aan lucht van de overeenkomstige metaaltritiumpoeders (de pyroforiciteit werd eerst gereduceerd door toelaten van stikstof met een druk van 15 cm Hg) trad langzame oxidatie op met verlies van tritium, zoals ook in tabel te zien is. De tritiumafname in het poeder kan gevolgd worden door de glazen ballon met metaal-tritiumpoeder direct na lossnijden van het pompstel voor een venster-G.M.-buis te plaatsen als in de opstelling van fig.22. In dezelfde tabel zijn de resultaten van de uitstookproeven weergegeven. De samenstellingen na blootstellen aan lucht zijn berekend door de activiteit van de suspensie te vergelijken met die van een ijksuspensie.

We constateren dat het "Mischmetall"-tritium-systeem de geringste temperatuurvastheid bezit. Het verliest reeds

twee-derde van zijn activiteit bij blootstellen aan lucht. Waarschijnlijk is de daarna nog aanwezige tritium opgesloten tijdens de oxidatie. In ieder geval is het tritium zwak-gebonden want de activiteit van het poeder is bij 400°C onmeetbaar klein geworden.

Uit het feit dat de beide experimenten met thorium bij verschillende aanvangspercentages tritium, bij 450° nog afwijkende samenstelling hebben, kunnen we besluiten:

a) òf een evenwicht heeft zich nog niet ingesteld omdat de ontledingsreacties bij deze temperatuur (450°C) nog zeer langzaam verlopen.

b) òf een evenwicht stelt zich wel in maar bij verschillende aanvangspercentages tritium ontstaan andersoortige verbindingen die in méér dan in samenstelling verschillen bijv. in structuur.

Aannemend dat de eerste hypothese juist is, mogen we zeggen dat de geringste atoompercentages tritium het dichtst bij het bij de proeftemperatuur behorende stabiele percentage liggen, dus: 400°C met 0,019 at% tritium en 470° met 0,016 at% tritium. Door schatting van de absorptie van de thorium-α-straling ten opzichte van de tritium-remstraling is aangetoond dat de gemeten activiteit inderdaad die van tritium en verwaarloosbaar van thorium zelf is.

Het is blijkbaar niet mogelijk, dat de actieve rest na uitstoken, ook verkregen kan worden door uit te gaan van getriteerd thorium met samenstelling gelijk aan genoemde rest.

Cerium heeft de beste temperatuurvastheid van de vier onderzochte metalen. De rest bij uitstoken 30 min. op 400° is bij cerium 3,5 maal groter dan bij $CeTh_3$ en $Th_{(2)}$, die onderling gelijk zijn. Thorium heeft dus geringere temperatuurvastheid dan cerium en ook 25% cerium kan hierin geen merkbare verandering brengen. Zou dit verschil in eigenschappen een roosterkwestie zijn, dan zou dus de legering $CeTh_3$ nog een aequivalent rooster hebben als Th. Thorium kan theoretisch hydriden vormen: ThH_2 en $ThH_{3,75}$, dus altijd nog evenveel als of meer dan Ce: CeH_2; CeH_3 is

waarschijnlijk nog nooit waargenomen.

2) Zirkoniumoxyde-tritiumoxyde-systeem

Omdat een tot 550°C stabiele zirkoonhydroxyde, $ZrO_2\ xH_2O$, bekend is [14], is geprobeerd een dergelijk zirkonium-tritium-zuurstof-systeem te bereiden. Aangezien zirkoonoxyde hygroscopisch is, werd getracht $ZrO_2.xT_2O$ te maken door toelaten van T_2O op fijnverdeeld ZrO_2-poeder in vacuo. Zirkoniumpoeder werd bereid door verdamping van 50 mg Zr in 0,5 cm Hg argon en daarna door verhitten in 15 cm Hg zuurstof geoxydeerd tot wit zirkoonoxyde (zie fig.3c). Om T_2O te maken werd in het bovengedeelte van het systeem op analoge wijze fijn koperpoeder verkregen, waaraan door verhitten op 350°C zuurstof werd gebonden en waarmee bij 200°C door de katalytische werking van koperpoeder 100 mC tritium werd omgezet in tritiumoxyde. Dit tritiumoxyde werd onmiddellijk door het zirkoniumoxyde opgenomen zoals door het meten van het drukverloop tijdens de katalytische oxydatie en het meten van de radioactiviteit van het koperoxydepoeder en van het zirkoniumoxydepoeder na openen van het systeem vastgesteld werd. Tijdens het opwarmen van het koperoxydegedeelte tot 200°C zakte namelijk de druk van $4x10^{-2}$ tot $5x10^{-3}$ mm Hg. Na openen van het systeem was in het koperoxyde geen tritium meer te detecteren. Het zirkoonoxydepoeder met T_2O is in het gesloten systeem tweemaal verhit tot 380°C, waarbij het drukverloop met een ionisatiemanometer gemeten werd (fig.12). In de eerste temperatuurcyclus (I) treedt een hystereseverschijnsel op: de temperatuur waarbeneden de druk constant is ligt voor opwarmen bij 260°C en voor afkoelen bij 200°C. Dit duidt erop dat de structuur van het ZrO_2-poeder is veranderd tussen 260° en 380°C, hetzij in macro (analoog Smith's theorie[9]), hetzij in micro doordat interstitiële ruimten in het poeder, terwijl de T_2O-damp verdreven was, bezet werden door gemigreerde zuurstofatomen of onbereikbaar geworden waren. In de tweede cyclus II verlopen de opwarm- en afkoelcurve gelijk. Dit stemt overeen met de twee hypothesen van boven,

die irreversibiliteit van het verschijnsel veronderstellen.

Het systeem is na deze cycli geopend, waarna direct de activiteit gecontroleerd is in een opstelling zoals fig.22 die geeft.

Hierbij werd een snelle telsnelheidsafname geconstateerd. Deze afname kan een gevolg zijn van verlies van zwakgebonden T_2O òf uitwisseling van tritiumoxyde met de waterdamp van de lucht. Het poeder is vervolgens gesuspendeerd. Het na suspenderen nog in het poeder aanwezige tritium werd berekend door vergelijken van de activiteit met die van een ijksuspensie. Daarna is met behulp van de schijfjesmethode de temperatuurvastheid bepaald. Het resultaat vindt men in tabel. Daaruit blijkt dat de op deze wijze gebonden tritium tamelijk zwak aan het poeder bevestigd is.

3) 1ste experiment met titanium-lucht (100 mC T_2/56 mgr Ti)

De foliebuis met koperringafdichting, vermeld onder $C_{I_{b_2}}$, is na de aldaar beschreven uitstookproef, gebruikt om met hetzelfde poeder (56 mgr) titanium-tritium-zuurstofsystemen te onderzoeken. Daartoe werd 100 mC toegelaten in de buis. Het tritium werd door dit titaniumpoeder gesorbeerd. Daarna is het poeder langzaam aan lucht blootgesteld, waarbij de afname van de telsnelheid als functie van de druk is gemeten (fig.13). Deze afname is een gevolg van absorptie der remstraling van tritium dat zich in het poeder langs de wand van de buis bevindt door de lucht in de buis. Naarmate de druk en daarmee de dichtheid van de lucht in de buis toeneemt, stijgt de absorptie van de röntgenstraling met het bovenvermelde gevolg. Nadat de luchtdruk 1 atm. is geworden, treedt nog steeds een langzame telsnelheidsafname op. De lucht is na 2 uur weer afgepompt.
De langzame afname van de telsnelheid die optreedt als het getriteerde titaniumpoeder met lucht in aanraking wordt gebracht, is nog nader onderzocht. Het eerste verschijnsel - de snelle afname der telsnelheid bij lucht toelaten - bleek reversibel te zijn. Direct afpompen van de lucht in

de buis na toelaten gaf namelijk de telsnelheid van voor lucht toelaten. Dit steunt dus de bovengegeven verklaring van dit verschijnsel. De afname van de telsnelheid tijdens langer verblijf aan lucht is irreversibel zoals bleek na wegpompen van de toegelaten lucht. Het irreversibele telsnelheidsverschil voor lucht toelaten en na evacueren bleek namelijk gelijk te zijn aan de irreversibele telsnelheidsafname aan lucht. De irreversibele afname is eveneens gevolgd in de opstelling van fig.22 met twee glazen ballonnen A en B met getriteerd titaniumpoeder met verschillende tritiumconcentraties: 500 mC tritium/100 mgr Ti (A) en 100 mC/50 mgr Ti (B) (zie fig.14). De glazen ballonnen werden direct (ongeveer 1 minuut) na afnemen van het pompstel voor de G.M.-buis geplaatst. A vertoont een afname tot 89% in 1 uur, terwijl B tot 93% afneemt in dezelfde tijd. De afname is dus groter voor ballon A die een sterker verzadigd titaniumtritidepoeder bevat dan B. Bij het aan lucht blootstellen vormt zich aan het oppervlak van de poeders een oxidelaag van ongeveer 10 tot 50 Å [10]. Er zijn nu twee mogelijkheden om de irreversibele telsnelheidsafname te verklaren. Allereerst zou men kunnen veronderstellen, dat de zuurstof der oxidehuid door zijn lagere atoomnummer een vermindering van het rendement van het externe remstralingsproces tengevolge heeft. De grootste van dit laatste effect kan geschat worden met behulp van bij andere experimenten verkregen resultaten over de verhouding tussen interne en externe remstraling in verschillende materialen. Daarbij blijkt dat het percentage externe remstraling voor β -elektronen van tritium in titanium 14% van de interne remstraling bedraagt. Daarentegen in zuiver TiO_2 is dit percentage 7,8%. Omgerekend geeft dan een volledige oxidatie van titanium tot TiO_2 een afname van ~~de~~ totale remstraling van 5,4%. De gevormde oxideschil heeft echter een dikte van ongeveer 10% - 50% van de totale afmetingen der titanium-deeltjes (zie boven) en waarschijnlijk een lager zuurstofgehalte dan TiO_2. Het verminderde rendement door de zuurstof der oxydeschil voor de

opwekking van externe remstraling zou dus maar een afname der telsnelheid met 0,5 tot ten hoogste 2,5% kunnen bewerken. De gevonden telsnelheidsafname van ongeveer 10% kan dus met dit verschijnsel niet verklaard worden. Daarom moet de belangrijkste oorzaak voor de afname van de telsnelheid gezocht worden in de grotere affiniteit van zuurstof voor titanium dan tritium, waardoor tritium verdreven wordt. Ongeveer 10% tot maximaal 50% van het volume der titaniumdeeltjes wordt bezet door zuurstof, zodat de afname der telsnelheid met 10% verklaard kan worden met verdrijving van tritium. De afname bij A is groter dan bij B (resp. 11 en 7%). Het zou kunnen zijn dat een grotere tritiumconcentratie met zich mee brengt dat relatief meer tritium aan de oppervlakte gebonden is zodat de verdreven hoeveelheid tritium procentueel dan ook groter is.

De foliebuis waaruit de lucht na 2 uur is afgepompt, is daarna in vacuüm verhit tot 400°C, waarbij het verloop van de activiteit van het poeder in de buis is gevolgd (zie fig.15). Tussen 150° en 350°C treedt weer een "dal" in de telsnelheid op zoals onder $C_{I_{b_2}}$ al beschreven werd. Het loslaten van het tritium blijkt bij 300°C al te beginnen en het poeder heeft bij 390°C vrijwel alle activiteit verloren. Dit verschijnsel kan verklaard worden met de "oxideschil-hypothese": de oxidehuid die gevormd is aan de lucht, is een belemmering voor het tritium om te ontwijken, doch bij 300°C wordt deze oxidelaag doorbroken en kan het tritium ontwijken. Na dit experiment werd het poeder gesuspendeerd en met de "schijfjesmethode" op temperatuurvastheid onderzocht. Het resultaat vindt men in tabel De aanvangsconcentratie werd bepaald door vergelijken met een ijksuspensie. Het blijkt dat het op deze wijze verkregen poeder goede temperatuurvaste eigenschappen heeft. Aangezien de temperatuurvaste rest pas optrad bij de uitstookproef nadat het poeder aan lucht was geweest, zijn in die richting verdere experimenten gedaan.

4) 2de experiment met titanium-lucht (1 C T_2/30 mgr Ti)

In de buis met flens waarin 30 mgr titaniumpoeder aanwezig is waarmee in experiment C_{Ib_3} gewerkt en het tritium uitgestookt is, is 1 C tritium in plaats van 100 mC toegelaten. De telsnelheid is tienmaal groter. Na toelaten van 1 C tritium is het poeder drie dagen aan lucht geweest. Daarna is de lucht afgepompt en de buis met poeder opgewarmd tot 284°C. Het verloop der telsnelheid als functie van de temperatuur is weergegeven in fig.16. Ook hier ziet men weer een "dal", doch nu van 130° tot 240°C en minder diep dan bij C_{Ib_2}. Afgezien van dit "dal" vertoont de grafiek een zwakke toename der telsnelheid bij stijgende temperatuur. Dit is een gevolg van verminderde absorptie der remstraling door expansie der lucht tussen telbuis en folie zoals vroeger vermeld. Bij 284°C treedt al ontleding op. Waarschijnlijk wordt, omdat de tritiumconcentratie hoger is dan bij het vroegere experiment, al bij deze temperatuur de oxideschil, die tijdens blootstellen aan lucht gevormd is, doorbroken. De temperatuur is toen constant gehouden op 292°C en het verloop van de activiteitsafname als functie van de tijd opgenomen. Daarna is steeds de temperatuur verhoogd en bij een constante temperatuur de afname als functie van de tijd bepaald (zie fig.17). De activiteitsafname als functie van de tijd bij een bepaalde temperatuur T bleek beschreven te kunnen worden als $CR = A\ e^{-Bt} + C$, waarin A en B positieve constanten zijn en C de eindactiviteit voor $t = \infty$ bij de temperatuur T. Hieruit blijkt dat de dissociatie-snelheid evenredig is met de hoeveelheid aanwezig tritium verminderd met een van de temperatuurafhankelijk bedrag. De dissociërende atomen moeten blijkbaar een bepaalde energie hebben alvorens los te kunnen geraken van het titanium. Het is waarschijnlijk dat de barrière gevormd wordt door een oxidehuid. Zet men log C uit tegen 1/T (zie fig.18) dan krijgt men een zwakgekromde lijn die naar een grenswaarde schijnt te lopen. Bij 450°C is de restactiviteit nog $4{,}3 \times 10^{-3}$ at% T. De zwakke kromming in de grafiek log C = f(1/T) kan een ge-

volg zijn van een systematisch veranderde tegendruk (ondanks afpompen) van tritiumgas bij temperatuurstijging. Het is ook mogelijk dat een geringe inlek tijdens het vrij lange verloop van het experiment invloed heeft op het systeem. Er zou dan steeds meer temperatuurvaste rest gevormd worden als meer verontreiniging is opgenomen door het poeder.

5) 3-5de experiment met titanium-lucht (0,1 en 1 C T_2/30 mgr Ti)

In de volgende experimenten is de volgorde van de inwerking van tritium en lucht resp. zuurstof op het titaniumpoeder omgekeerd. Het poeder is dus eerst enige tijd aan lucht blootgesteld en daarna, na afpompen van deze lucht, tritium toegelaten. De buis met poeder is daarna afgesloten en, zonder het tritium af te pompen, verhit tot 450° - 460°C. Daarna is de kraan naar de hoogvacuümpomp geopend en de buis enige tijd op 460°C afgepompt. Deze proeven zijn herhaald met verschillende hoeveelheden tritium. De gebruikte buis met poeder is die van het voorgaande experiment na de genoemde uitstookproef. De telsnelheden als functie van de temperatuur van de buis zijn weergegeven in de grafieken van fig.19. De tijden, die het poeder aan lucht is verbleven, zijn resp. voor A, B en C:

A (100 mC tritium): 16 uur aan lucht van 1 atm. druk
B (1 C tritium): 1 uur aan lucht van 1 atm. druk
C (1 C tritium): 16 uur aan lucht van 10^{-3} mmHg druk.

De proeven zijn met genoemd poeder gedaan in alfabetische volgorde. Bij het toelaten van het tritium namen de poeders minder tritium op dan bij de experimenten waarbij de poeders niet van te voren aan lucht blootgesteld waren. De sorptie geschiedde echter in enkele seconden, in tegenstelling tot thoriumpoeder dat na blootstellen aan lucht inactief bleek te zijn. Door vergelijken met voorgaande experimenten met dezelfde foliebuis met titaniumpoeder, waarbij alle tritium opgenomen werd, is het percentage gesorbeerde tritium berekend. Deze zijn voor de verschillende experimenten:

A	17,5%	van	100 mC	=	17,5	mC
B	9,6%	"	1 C	=	96	mC
C	8,1%	"	1 C	=	81	mC.

De afname van de telsnelheid bij A en B tijdens opwarmen tot ± 200° kan verklaard worden door aan te nemen dat tijdens dit opwarmen zwakgebonden tritium uit het titaniumpoeder verdreven wordt. Dit tritium is gesorbeerd op de vrije plaatsen op het titaniumoppervlak die mogelijk ontstaan zijn doordat bij het afpompen zwakgebonden zuurstofatomen van het oppervlak zijn losgeraakt. De afname is bij A vroeger beëindigd, hetgeen past in de hypothese omdat de tritiumdruk in de buis bij B hoger is dan bij A. De toename van de telsnelheid bij experiment C tijdens opwarmen tot 120° is de voortzetting van een langzame toename volgende op de snelle toename na het toelaten van tritium. Dit verschijnsel kan verklaard worden door aan te nemen, dat 16 uur blootstellen van een Ti-poeder aan lucht van 10^{-3} mmHg slechts een dun oxydelaagje tengevolge heeft. Dit oxydehuidje vertraagt weliswaar, als bij A en B, de sorptie van tritium naar binnen in de titaniumkorrels maar belemmert ze niet als bij A en B. De telsnelheidsafname in curve C tussen 140° en 350°C is waarschijnlijk een overeenkomstig verschijnsel als de afname bij A en B tot 200°C: de losgebonden tritium aan het oppervlak wordt verdreven. Als deze losgebonden tritium verdreven is treedt bij A een gelijkblijven der telsnelheid op als de temperatuur stijgt, terwijl onder dezelfde omstandigheden de telsnelheid bij B en C om eerder genoemde redenen nog langzaam afneemt. Bij 270-280° begint de telsnelheid bij A en B plotseling snel te stijgen. Deze stijging kan verklaard worden met een poreus worden van de oxide-schil waardoor het tritiumgas door de titaniummassa kan gesorbeerd worden. Voor het meer complexe geval C waar de tritiumsorptie door de oxydehuid reeds bij kamertemperatuur begonnen is, krijgt deze sorptie eerst bij 350°C weer de overhand over de bij 140° begonnen verdrijving van oppervlakkig gebonden tritium. Dat dit verdrijvingsproces zolang duurt is, weer in overeenstemming met de gestelde hypothese, want, doordat

met de dunne oxidefilm bij C meer actieve plaatsen voor tritium open zijn op het oppervlak en er ook een redelijke tegendruk van tritiumgas is (1 Curie), is het verschijnsel van de afname ook langduriger dan bij A en B. De tritium diffundeert naar binnen door de poreuse oxydehuid tot de oplosbaarheidsconcentratie bereikt is. De oplosbaarheidsconcentratie is afhankelijk van de temperatuur zoals in C_{II_4} geconcludeerd is. Omdat in geval A minder tritium dan bij B en C aanwezig is, zou men dan ook een hogere ontledingstemp. dan bij B en C verwachten. Dit blijkt niet juist te zijn. De ontledingstemperaturen zijn bij A en B resp. 389°C en 410°C. Experiment C is bij 460° juist aan zijn oplosbaarheidsconcentratie gekomen. Deze oplosbaarheidconcentratie is reproduceerbaar want exp. B vertoont bij 460°C nagenoeg dezelfde telsnelheid als C. De discrepantie tussen de conclusie in C_{II_4} t.a.v. het verband tussen ontledingstemp. en -concentratie en de ontledingstemp. van A en B zou verklaard kunnen worden met het verschil in dikte van de oxidelaag of een andere invloed van de verschillende behandelingen. Experiment A heeft 16 maal langer aan lucht gestaan dan B en zal dus ook een dikkere oxidehuid hebben. Zijn de genoemde conclusies van C_{II_4} juist, dan mogen we dus zeggen dat een dikkere oxidehuid de thermo-stabiliteit van een gevormde titaniumtritide vermindert. Dit is in overeenstemming met ervaringen van Gulbransen en Andrew [10]. Hiermee kan ook een verklaring worden gegeven voor de tegenstrijdige gegevens over de ontledingstemperatuur van titanium-hydride bijv. Hurd[15] en Sievertz[9]. Er treedt bij A en B bij verwarmen na de toename der telsnelheid tot resp. bij 389°C en 410°C een afname op. Deze telsnelheidsafname is in overeenstemming met de conclusie in C_{II_4} dat bij een hogere temperatuur een lagere stabiele maximale tritiumconcentratie behoort.

Bij afpompen op 450° - 460°C zakte de telsnelheid bij A plotseling tot 66% en nam daarna langzaam af in 30 min. tot 54% (fig.19a) voor de telsnelheid vóór afpompen. Dit

laatste komt overeen met een concentratie van 0,074 at% tritium (verkregen door vergelijken van de telsnelheid met die van 1 C tritium in dezelfde buis met poeder, onder CH_4). Het zakken van de telsnelheid direct na afpompen kan verklaard worden met wegpompen van gasvormig tritium.

Bij experiment B is de temperatuur constant gehouden op 460° zonder af te pompen. Het verloop van de telsnelheid als functie van de tijd is weergegeven in de grafiek van fig.19a. De telsnelheid bleef de eerste 15 min. ongeveer constant om daarna met de tijd af te nemen. Klaarblijkelijk is het gevormde tritiumsysteem geheel of gedeeltelijk instabiel, hetgeen verklaard zou kunnen worden met een langzame diffusie van de zuurstofatomen van het oppervlak naar binnen, waarbij de configurantie energetisch het gunstigst is als het tritium geheel of gedeeltelijk verdreven wordt. Als, nog steeds bij 460°, afgepompt wordt, zakt de telsnelheid direct tot een waarde overeenkomend met 0,67 at% tritium (verkregen door vergelijken met CH_4). Dit verschijnsel is reeds bij A verklaard- wegpompen van tritiumgas. Na 60 minuten is de telsnelheid gezakt tot een met 0,54 at% tritium corresponderende waarde. Deze laatste afname kan men beschouwen als het verlengde van de afname zonder afpompen. Hierbij valt, behalve dat het tritiumontwijken onafhankelijk is van de boven het poeder staande tritiumdruk, ook op dat met een tienmaal grotere uitgangsconcentratie aan tritium (1 C en 100 mC) een temperatuurvaste verbinding gesynthetiseerd kan worden met een tennaastebij tienmaal grotere tritiumconcentratie. Deze afhankelijkheid van de uitgangstritiumconcentratie is reeds eerder gesignaleerd.

Bij experiment C neemt de telsnelheid direct af na begin van het constant houden der temperatuur in tegenstelling tot de experimenten A en B. Voor deze afname kan dezelfde verklaring gelden als voor de afname bij A en B. Vóór deze verklaring, het diffunderen van zuurstofatomen, spreekt ook het geconstateerde feit dat halveren van de tritiumdruk niet van invloed is op de afnamesnelheid van de telsnelheid. Laat men 0,6 Ltr. mm Hg lucht toe in het

systeem dan neemt de telsnelheid toe. Dit kan verklaard worden door een groter rendement van het externe remstralingsproces doordat de zuurstofatomen een extra absorber vormen (de dikte van de laag is maar ongeveer een derde van de maximale dracht van de β -elektronen in titanium!). Het is ook mogelijk dat met medewerking van de zuurstof tritium chemisch gebonden wordt.

Een tweede hoeveelheid 0,6 Ltr. mm Hg lucht geeft een, weinig kleiner, toename, terwijl verder toelaten van resp. 1,2 , 1,2 en 2,4 Ltr. mm Hg een steeds kleinere aanvankelijke toename veroorzaakt. De afnamesnelheid van de telsnelheid later wordt bij deze behandelingen echter groter. Bij het toelaten van de lucht diffundeert de zuurstof eruit naar binnen met het reeds bovenvermelde gevolg van tritiumverdrijving.

Deze verdrijving zal door het vergroten van de zuurstofdruk boven het titanium nog sneller plaatsvinden. De hoeveelheid temperatuurvaste rest zal, als de bovengegeven verklaring van de opgetreden verschijnselen juist is, bestaan uit door zuurstofatomen ingesloten tritium in de titaniumkorreltjes en uit tritium die zich misschien in een chemisch titanium-tritium-zuurstofsysteem bevindt. Dit laatste systeem zou analoog $ZrO_2.nH_2O$ hydraatachtig karakter kunnen hebben, omdat zoals eerder vermeld van $ZrO_2.nH_2O$ bekend is dat het tot 550°C stabiel is. Het temperatuurvaste poeder heeft een specifieke activiteit van 0,65 at% T hetgeen voldoende is voor technische toepassing.

De afname in hoogvacuüm bij 460° is echter groter dan bij de voorgaande uitstookproef (B) met hetzelfde poeder: in 30 minuten van 0,65 at% tot 0,54 at% tritium. Dat het poeder niet ideaal temperatuurvast is, doch langzaam op 460° in hoogvacuüm zijn radioactiviteit verliest, zou een gevolg kunnen zijn van mogelijke diffusie van opgesloten tritium naar het oppervlak van het poeder, waar het afgepompt wordt.

6) 1ste experiment met titanium-zuurstof (0,1 en 1 C T_2/56 mgr Ti)

Om een eventueel verschil in gedrag te kunnen vaststellen tussen lucht en zuurstof werd een apart experiment met zuurstof gedaan. In een buis met ingesoldeerd nikkelfolie is 56 mgr titanium verdampt in een atmosfeer van 2 cmHg argon. Het verkregen poeder in de buis werd eerst gedurende 15 minuten aan 0,14 mmHg O_2 blootgesteld waarbij de druk over een volume van 2,5 Ltr. afnam met 10^{-2} mmHg. Als we veronderstellen dat de zuurstof geadsorbeerd is, dan zou het de helft van het beschikbare oppervlak in beslag nemen hetgeen met 0,25 at% zuurstof over de gehele titaniummassa overeenkomt. Na afpompen der zuurstof is 1 C tritium toegelaten waarvan tot 0,55 at% tritium wordt opgenomen. Dit systeem (± 500 cc) is afgesloten verhit tot 460°. De telsnelheid is gemeten als functie van de temperatuur van het systeem en weergegeven in de grafiek van fig.20. Ook hier ziet men weer bij stijgende temperatuur een telsnelheidsafname tot ± 200°C, die waarschijnlijk een gevolg is van vrijkomen van losgebonden tritium aan het titaniumoppervlak (zie boven). De toename van de telsnelheid hierna begint echter vroeger dan bij de experimenten onder C_{II_5} nl. bij 220°-240°. Dit kan een gevolg zijn van de geringe dikte van de oxidefilm. Onder invloed van de relatief vrij grote druk van bijna 1 C tritium zou de oxidehuid kunnen worden doorbroken zodra de temperatuur voldoende hoog is om de zuurstofatomen een beperkte beweeglijkheid te geven. De telsnelheid blijft verder toenemen bij verhitten tot 460°C en blijft bij deze temperatuur (fig.20a) gedurende 50 minuten constant en neemt daarna af. Na afpompen zakt de telsnelheid verder tot 56% en neemt in 15 min. langzaam af tot 48% van de telsnelheid voor afpompen. De verklaring van de verschijnselen werd vroeger gegeven. Door toelaten van 100 mC tritium kon eveneens geconstateerd worden dat de tritiumdruk boven het poeder niet van invloed is op de activiteit van het poeder. Na afpompen van de 100 mC tritium bleef de telsnelheid nog gedurende 13 minuten constant.

De aldus gevormde temperatuurvaste tritiumverbinding bevat 0,74 at% tritium. Dit gehalte is bepaald door vergelijken van de suspensie van het reactieproduct van dit poeder met een suspensie met bekende activiteit. Omdat 0,74 at% correspondeert met een berekende telsnelheidsafname van 78% en slechts een afname tot 48% is geconstateerd, moet dus aangenomen worden dat een niet onbelangrijk deel van het tritium nog als gas in de buis aanwezig is geweest voor afpompen. Door verdere volledige oxidatie bij 460°C werd een afname van de activiteit tot 27% van de activiteit voor afpompen waargenomen. Na afpompen van de zuurstof nam de telsnelheid in 15 min. nog af tot 25% van die toen 1 C tritium in de buis aanwezig was. Door suspenderen verkreeg men een witte suspensie met een specifieke activiteit van 0,37 at% tritium. Beide temperatuurvaste poeders, die vóór de volledige oxidatie alsook de volledig geoxideerde, hebben eigenschappen die de poeders voor technische toepassing bruikbaar maken.

Met 100 mC tritium is op dezelfde wijze geexperimenteerd. De gebruikte methode met de gesoldeerde foliebuis is echter vanwege de relatief grote dikte van het nikkelfolie (50 μ) minder gevoelig waardoor weinig was waar te nemen van een verloop in de telsnelheid bij temperatuur verhogen. Echter bleek wel dat met 100 mC tritium na 30 min. uitstoken nog een restactiviteit overeenkomende met $\pm$ 0,05 at% tritium gemeten kon worden. Deze restconcentratie is beduidend minder dan bij de uitgangsconcentratie van 1 Curie. Deze afhankelijkheid van de temperatuurvaste rest van de tritiumuitgangsconcentratie werd eveneens bij het thoriumzuurstof-tritiumsysteem en ook bij experimenten met lucht geconstateerd.

7) 2de Experiment met titanium-zuurstof (100 mC T_2/56 mgr Ti)

Met het systeem besproken onder $C_{I_{b_1}}$ zijn nog meerdere experimenten gedaan. In dit systeem (zie fig.3^b), waarin 100 mC tritium met 56 mgr titaniumpoeder tweemaal is opge-

warmd en afgekoeld, is 5 cmHg zuurstof (totaal vol. ± 2 Ltr) toegelaten en verwarmd tot 460°C. Het poeder is na afkoelen lichtgrijs verkleurd, hetgeen wijst op een bijna volledige oxydatie. De overmaat zuurstof is afgepompt en het systeem afgesmolten. Het verloop van de druk als functie van de temperatuur in dit systeem vertoont tijdens de eerste opwarmcurve (zie fig.21) een maximum bij 300° - 320°. De druktoename wijst op vrijkomend gas, hetgeen zuurstof en/of tritium zou kunnen zijn. De drukafname boven 300° - 320° kan dan door reactie van dit vrijgekomen gas met het titaniumpoeder verklaard worden. In de eerste afkoelcurve treedt dit maximum niet op. Hieruit blijkt dat hetgeen bij opwarmen gebonden wordt niet meer vrijkomt, terwijl de rest die niet vastgebonden wordt, verantwoordelijk is voor de vorm van de eerste afkoel- en tweede opwarm- en afkoelcurve. Hierbij blijft de druk constant beneden 190°C.

De ballon met poeder is vervolgens van het systeem losgemaakt, waarna in de opstelling van fig.22 een afname van de telsnelheid werd waargenomen van 1100 tot 1010 c/min. Daarna is de inhoud van de glazen ballon gesuspendeerd en door vergelijken van de activiteit met die van een standaardsuspensie werd vastgesteld dat 0,28 at% tritium in het geoxydeerde poeder aanwezig is. De temperatuurvastheid is onderzocht met de schijfjesmethode en de resultaten zijn weergegeven in tabel. De conclusie is dat het poeder tot 400°C stabiel is doch bij 450° nog slechts 10% van zijn oorspronkelijke hoeveelheid tritium bevat, hetgeen overeenstemt met resultaten van voorgaande experimenten.

8) Bijkomende resultaten

Eveneens moet nog een waarneming gesignaleerd worden die in het kader van andere experimenten gedaan werd, waardoor echter interessante qualitatieve gegevens over mogelijke temperatuurvaste tritiumsystemen verkregen werden. Een titanium-tritiumsuspensie met een specifieke activiteit van 2 C tritium/20 mgr Ti (≈ 16,5 at%) werd gebruikt. Een kleine hoeveelheid van deze suspensie op schijfjes was na enige

temperatuurcycli tot 230° in vacuüm, temperatuurvast tot minstens 450° in vacuüm. Belangrijk is dat op de uitstookschijfjes naast het titaniumtritidepoeder een in vergelijking met andere experimenten volgens de schijfjesmethode tienmaal meer nitrocellulose aanwezig was. Als hierin de verklaring ligt is dit systeem zo complex (bij verhitten treedt naast restloze ontleding ook verkoling op) dat een uitgebreide discussie hier achterwege gelaten wordt. Misschien is de vorming van een sterke carbideschil een reden voor de abnormale temperatuurvastheid. Is de binder evenwel geen medespeler dan zijn het misschien de temperatuurcycli tot 230°. Er zijn echter aanwijzingen dat geen van beide effecten een rol spelen. Bij dezelfde experimenten werd nl. geconstateerd dat bij een 10x kleinere hoeveelheid nitro-cellulose binder en zonder temperatuurcyclus ook nog een grote temperatuurvaste tritiumrest achterbleef, die slechts boven 500°C gedeeltelijk en eerst bij 650°-700°C volledig, hoewel langzaam, tritium afstaat.

III. Met Au bedekt Ti-poeder

Tot slot is nog een vierde mogelijkheid voor het bereiden van temperatuurvaste tritiumverbindingen onderzocht. Deze berust op de werkhypothese dat een bedekkende metaallaag over de titaniumkorrels na sorptie van tritium de waterstofdiffusie zou kunnen belemmeren. Goud is hiertoe geschikt vanwege zijn kleine diffusiecoëfficiënt voor tritium[16]. Een op deze wijze met goud bedekt titanium-tritiumsysteem werd in het volgende experiment getracht te maken.

In een glazen ballon van 6 cm Ø zijn drie polen gemonteerd waartussen twee W-spiralen in het middelpunt van de ballon zijn geplaatst resp. met 56 mgr Ti en 150 mgr Au. Het maken van het poeder geschiedt nu als volgt. Eerst wordt het titanium verdampt in een atmosfeer van 2 cmHg argon. Daarna wordt tritium toegelaten en de heliumrest afgepompt. Vervolgens wordt in vacuüm een Au-film over dit poeder gedampt en erna de ballon losgesneden. Suspenderen van de balloninhoud door ultrasonoor trillen gaf een radioactieve suspensie waarvan de temp.vastheid

werd bepaald met behulp van de schijfjesmethode. Geëxperimenteerd werd met 100 mC en 1 C tritium. De resultaten hiervan ziet men in tabel.

Ti-Au-$T_{(II)}$ met een uitgangsconcentratie van 2,8 at% tritium levert een temp.vaste rest met een vrij hoge specifieke activiteit (0,65 at% tritium). Het is de vraag of dit gedrag aan een volledig gesloten Au-schilletje om de Ti-deeltjes toe te schrijven is: nl. of de Au-atomen tijdens verdampen zich ook vastzetten op oppervlakken die niet gezien kunnen worden vanuit de verdamper. In ieder geval zal ook een slechts gedeeltelijk omsluitende Au-laag een vertraging vormen voor ontwijkend tritium. Immers de hoeveelheid die bij diffusie per tijdseenheid verplaatst wordt (de tritiumatomen diffunderen naar buiten als dissociatie plaatsvindt) is niet alleen afhankelijk van de diffusiecoëfficiënt D (die dus voor tritium in Au zéér klein is in vergelijking met titanium), maar ook van het oppervlak waardoor de diffusie plaatsvindt. Het is dus mogelijk dat de afname die geconstateerd wordt bij verhitten een gevolg is van langzame diffusie door de nog onbedekte titaniumoppervlakken. Een verklaring kan ook zijn het verschil in uitzettingscoëfficiënt α tussen de twee metalen: $\alpha_{Ti} = 12 \times 10^{-6}/°C$ en $\alpha_{Au} = 14,2 \times 10^{-6}/°C$. De Au-laag zou dus als een te grote schil om de titaniumdeeltjes komen te liggen en heeft weinig stevigheid. Hierdoor ontstaan dan gemakkelijk scheurtjes en verliest de Au-schil veel van zijn functie omdat hij lek is.

D. Samenvatting

Het doel van dit werk is het zoeken naar fijnverdeelde tritiumverbindingen die bij verhitten in vacuüm tot 450°-460° stabiel zijn. Voor het onderzoek van het gedrag van metaal-tritium-systemen in vacuüm werd een nieuwe experimentele techniek ontwikkeld die gebruikmaakt van de radioactiviteit van het tritium. Bij enige experimenten werd de ontleding der tritiumverbindingen vastgesteld door de drukverhoging in een afgesloten systeem.

Allereerst werden endotherme metaal-tritium-verbindingen onderzocht (ijzer en nikkel). De reeds zeer geringe resten tri-

tium na uitstoken op 300° - 350°C van de getriteerde ijzer- en nikkelpoeders maken deze metalen voor toepassing in een temperatuurvaste verbinding ongeschikt. Bij de onderzoekingen aan de tritiumsystemen met deze metalen is ook gebleken dat de gedragingen anders zijn dan de literatuur aangeeft.

Van de exotherme systemen werd het titanium-tritiumsysteem op drie manieren onderzocht. Ten eerste werd in het afgesmolten systeem voorzien van een ionisatiemanometer op zeer gevoelige wijze de ontledingstemperatuur bepaald. Een sterke drukverandering in dit systeem vindt voor 0,29 at% T eerst bij 320°C plaats, doch blijkt in de volgende cycli bij 230°C op te treden. De "oxideschil-theorie" geeft hiervoor een verklaring. Deze theorie verklaart veel van het gedrag van verontreinigde poeders. De tweede methode is eveneens zeer gevoelig. Zij maakt gebruik van twee met titaniumpoeder gevulde foliebuizen waarmee een relatieve meting van de activiteit van de poeders en daarmee het tritiumgehalte, tijdens het experiment mogelijk is. Het poeder in één buis bevat tritium, terwijl in de andere buis het (bijv. bij verhitten) vrijkomend tritiumgas kan worden opgevangen en gedetecteerd. Voor titanium met 2,8 at% T blijkt de ontledingstemperatuur bij 185°C te liggen. Een derde methode met een enkele foliebuis met titanium-tritium-poeder geeft, behalve een voorlopig onverklaarbaar "dal-effect", bij opwarmen en voortdurend afpompen een ontledingstemperatuur van 320°C voor titanium met 0,53 at% T. Een ander, waarschijnlijk verontreinigd, poeder (0,29 at% T) ontleedt pas bij 360°C. Beide temperaturen -320°C en 360°C- komen overeen met de temperaturen waarbij drukverandering optreedt in fig.6^{b}: 1ste en 2de cyclus met Ti-poeder resp. met en zonder contaminerende oxide-huid.

De ontledingstemperatuur van een Th-T-systeem (1,6 at% T) blijkt bij 230°C te liggen.

Van "Mischmetall", Ce, $CeTh_3$ en Th zijn "Mischmetall" en $CeTh_3$ waarschijnlijk ongeschikt voor toepassing in temperatuurvaste tritiumsystemen. Door onvermijdelijke oxidatie van de metaalpoeders aan de lucht bevatten de onderzochte systemen naast tritium ook zuurstof. Ce en Th zijn geschikt voor verder onderzoek. Bij Th kan met een hogere uitgangsconcentratie aan

tritium een temperatuurvaste rest met een grotere specifieke activiteit worden verkregen dan bij een lagere uitgangsconcentratie.

Onderzoekingen aan $ZrO_2.nT_2O$, bereid door opname van T_2O door het hygroscopische ZrO_2, tonen aan dat deze verbinding een geringe temperatuurvastheid heeft.

Bij toelaten van lucht bij verse Ti-T-poeders blijkt oxidatie op te treden met verdrijving van tritium. Verhitten in vacuüm daarna geeft ontledingstemperaturen van 300°C voor 0,29 at% T en 280°C voor 4,5 at% T. De temperatuurvaste resten zijn echter gering.

Een aanzienlijke verhoging van de temperatuurvastheid ten opzichte van de voorgaande experimenten werd verkregen als men het Ti-poeder eerst enige tijd aan lucht blootstelt en na toelaten van tritium het systeem afgesloten tot 460°C verhit. De temperatuurvaste rest heeft een specifieke activiteit die groter is naarmate de uitgangsconcentratie hoger is. Interessant is ook dat deze rest eveneens afhankelijk is van de hoeveelheid in het poeder aanwezige zuurstof. De temperatuurvaste rest bestaat waarschijnlijk uit een hoeveelheid chemisch (in een titanium-tritium-zuurstofsysteem) gebonden tritium en door zuurstofatomen ingesloten tritium. Met zuurstof worden dezelfde resultaten verkregen als met lucht. De gevormde poeders hebben een voor technische toepassing voldoend grote specifieke activiteit en temperatuurvastheid.

De resultaten der experimenten van de met goud bedekte titanium-tritium-poeders wijzen erop dat ook met deze methode een voldoend actieve temperatuurvaste rest kan worden verkregen.

Eindhoven, 20 januari 1961

Natuurkundig Laboratorium der
N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken

Joh. O. van de Vate

O. Nijsenhuis

C. van Leigh

LK

APPENDIX

(Berekening van de specifieke activiteit van tritium).

Bij het radioactieve verval van een element is het aantal desintegraties per seconde evenredig met het aantal atomen N van het element: $-\frac{dN}{dt} = \lambda N$ ..... (1)

Als $t_{\frac{1}{2}}$ de halfwaardetijd is dan geldt $\lambda = \frac{\log \frac{1}{2}}{t_{\frac{1}{2}}} = \frac{0,693}{t_{\frac{1}{2}}} \sec^{-1}$ (2)

Voor tritium is $t_{\frac{1}{2}} = 12,4$ jaar $= 12,4 \times 3,156 \times 10^7$ sec. .... (3)

Als V_{1c} het volume in cc is van 1 C tritium dan is:

$$N = \frac{V_{1c}}{11,2 \times 10^3} \cdot 6,02 \times 10^{23} \quad \text{.....} \quad (4)$$

Per definitie is een hoeveelheid stof 1 Curie als er in die stof per seconde $3,7 \times 10^{10}$ desintegraties plaatsvinden. Dus

$$-\frac{dN}{dt} = 3,7 \times 10^{10} \quad \text{.....} \quad (5)$$

Uit (1), (2), (3), (4) en (5) volgt:

$$3,7 \times 10^{10} = \frac{0,693}{12,4 \times 3,156 \times 10^7} \times \frac{V_{1c} \cdot 6,02 \times 10^{23}}{11,2 \times 10^3} \quad \text{of:}$$

$$V_{1c} = \frac{3,7 \times 12,4 \times 3,156 \times 11,2}{0,693 \times 6,02} \times 10^{-3} \text{ cc} \qquad 0,39 \text{ cc van 1 atm. en } 0°C$$

of ook: 1 cc tritium $\equiv$ 2,6 Curie.

TABEL. Experimenten met schijfjesmethode

materiaal en ref.	at % tritium, behandeling in vacuüm					
	uitgangs-concentratie bij 20°C	hoev. verdampt metaal	hoev. gesorb. T_2			
$Fe(C_{I_a})$	0,037	100 mgr	20 mC	30 min. 350° 0,006		
$Ni(C_{I_a})$	0,69	28 mgr	100 mC	30 min. 300° 0,004		
Mischmetall (C_{II_1})	in vacuo in lucht 0,80 0,26	50 mgr	100 mC	30 min. 400° niet meetbaar		
$Ce(C_{II_1})$	in vacuo in lucht 0,86 0,66	54 mgr	100 mC	30 min. 400° 0,066	30 min. 460° 0,024	60 min. 450° 0,023
$CeTh_3(C_{II_1})$	in vacuo in lucht 1,41 0,51	47 mgr	100 mC	30 min. 400° 0,019		
$Th_1(C_{II_1})$	in vacuo in lucht 1,93 1,51	40 mgr	100 mC	30 min. 410° 0,13	30 min. 450° 0,057	
$Th_2(C_{II_1})$	in vacuo in lucht 0,077 0,077	99 mgr	10 mC	30 min. 400° 0,019	30 min. 470° 0,016	
$ZrO_2 . xT_2O$ (C_{II_2})	0,06	50 mgr	100 mC	30 min. 400° 0,006		
Ti-T-O (C_{II_7})	0,28	50 mgr	100 mC	30 min. 450° 0,023		
$Ti-Au-T_I(C_{III})$	0,28	56 mgr Ti 150 " Au	100 mC	30 min. 400° 0,061	30 min. 470° 0,036	45 min. 465° 0,025
$Ti-Au-T_{II}(C_{III})$	2,8	56 mgr Ti 150 " Au	1 C	30 min. 400° 1,8	30 min. 465° 0,65	
$Ti-T-O(C_{II_3})$	0,06			30 min. 430° 0,06	30 min. 480° 0,06	

LITERATUUR

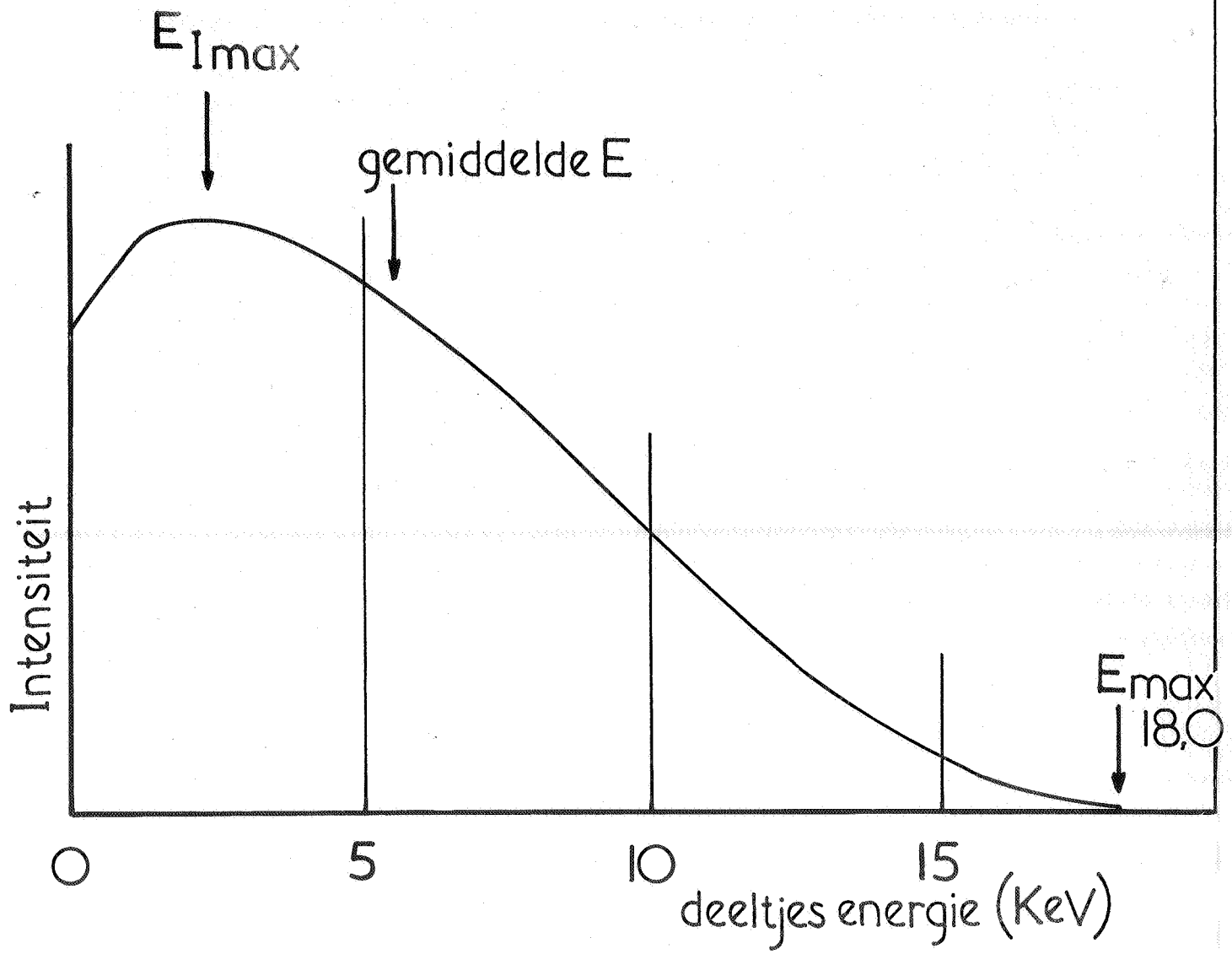
1) O. Reifenschweiler, "A Suitable Tritium Carrier for Gas Discharge Tubes", 2nd U.N. Geneva Conference 1958, Pergamon Press, London.
2) "Radiations from Radioactive Atoms in frequent Use", U.S. Atomic Energy Commission, Febr. 1959.
3) E.A. Pinson en W.H. Langham, "Physiology and Toxicology of Tritium in Man", J. Appl. Physiol., 10, 108 (1957)
4) W.G. Brown, L. Kaplan, A.R. Van Dijken, K.E. Wilzbach, "Tritium as a Tool for Industrial and Chemical Research", Genf Proc. Vol. 15, 16, 1955
5) A. Sievertz, G. Zapf en H. Moritz, Z. Physik. Chem. A 183, 19-37 (1938).
6) D.T. Hurd, "Chemistry of the Hydrides", pg.210.
7) R.M. Haag en F.J. Shipko, J. Am. Chem. Soc. 78, 5155 (1956)
8) T. Chitani, Y. Naito en A. Konishi, J. Chem. Soc. Japan (Pure Chem. Sect.) 77, 295-7 (1956).
9) D.P. Smith, "Hydrogen in Metals", University of Chicago Press, Chicago (1948).
10) E.A. Gulbransen en K.F. Andrew, J. Electrochem. Soc. 101, 7, 348-353, July 1954.
11) G.G. Libowitz, J. Nucl. Mat. 2, 1, 1-22 (1960).
12) L. Stout en M. Gibbons, J. Appl. Phys. 26, 12, 1488 (1955)
13) M.N.A. Hall, S.L.H. Martin en A.L.G. Rees, Trans. Faraday Soc. 41, 306 (1944).
14) Handbook of Chemistry and Physics, 40th ed. pg.686, 687
15) D.T. Hurd, "Chemistry of the Hydrides" (zie 6), pg.182
16) K. Fiebiger, Z. f. angew. Phys. u. Nukl. 9, 5, 213-223 (1957)

Verdere literatuur in verband met de in dit verslag behandelde onderwerpen

Nature, 162, pg. 302, (1948)
Ber. 56, 2230 (1923)
Ann. 447, 64 (1926)
Monatshefte 38, 359-84 (1917)
Compt. Rend. 190, 1417-19 (1930)
" " 192, 623-25 (1931)
" " 192, 1096-98 (1931)
" " 193, 1084-85 (1931)
" " 196, 1660-63 (1933)
Bull. Soc. Chim. 5, 1, 679-88 (1934)
Rev. Mét. 52, 135-138 (1955)
U.S. Atom. En. Comm., NBS-4877, (1956)
" " " " , KAPL-1097, (1956)
Proc. Roy. Soc. A152, 445-447 (1935)
" " " A161, 141 (1937)
" " " A177, 62 (1940)
" " " A204, 309 (1950)
Rev. Mod. Phys., 17, 61 (1945)
Journ. Coll. Sci., 3, 505 (1948)
" Chem.Phys., 7, 631 (1939)
" " " 31, 89-90 (1957)
Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs (J. Metals), 185, 741 (1949)
Proc. Phys. Soc. B64, 57 (1951)
" " " A65, 377 (1952)
Brit. Journ. Appl. Phys. 10, 2, 91 (1959)
J. Am. Chem. Soc. 73, 1587 (1951)
" " " " 73, 2261 (1951)
" " " " 78, 5155 (1956)
Sbornik Trudov Konferents Adsorbtsii, 73-8 (1957)
W.E. Garner, "Chemisorption", Trans. Far. Soc. 56 (3), 351 (maart 1960)
J. Wulff, "Powder Metallurgy"
S.J. Gregg, "The surface chemistry of solids" (1951)
Z. El. Chem. 373-380 (mei 1912)
J. Phys. Rad. 13, 94-106 (1952)

Rev. Sci. Instr. 28 (9), 725-726, (1957)
Iron Age, 186 (2), 108 (1960)
Mem. Sci. Rev. Met., 57 (7), 502, (1960)
S. Dushmann, "Scientific Foundations of Vacuum Technique" (1949)
Research (Appl. in Ind.) 13 (8), 323 (1960)
Bull. Acad. Polon. Sci. 8 (5), 243 (1960) (chim.)
W.M.H. Sachtler en G.J.H. Dorgelo, Fourth International Conference on Electron Microscopy, Berlin 1958, Bd I, 801-807.

Nat.Lab.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt



β-energiespectrum van Tritium[2)]

Fig. 1

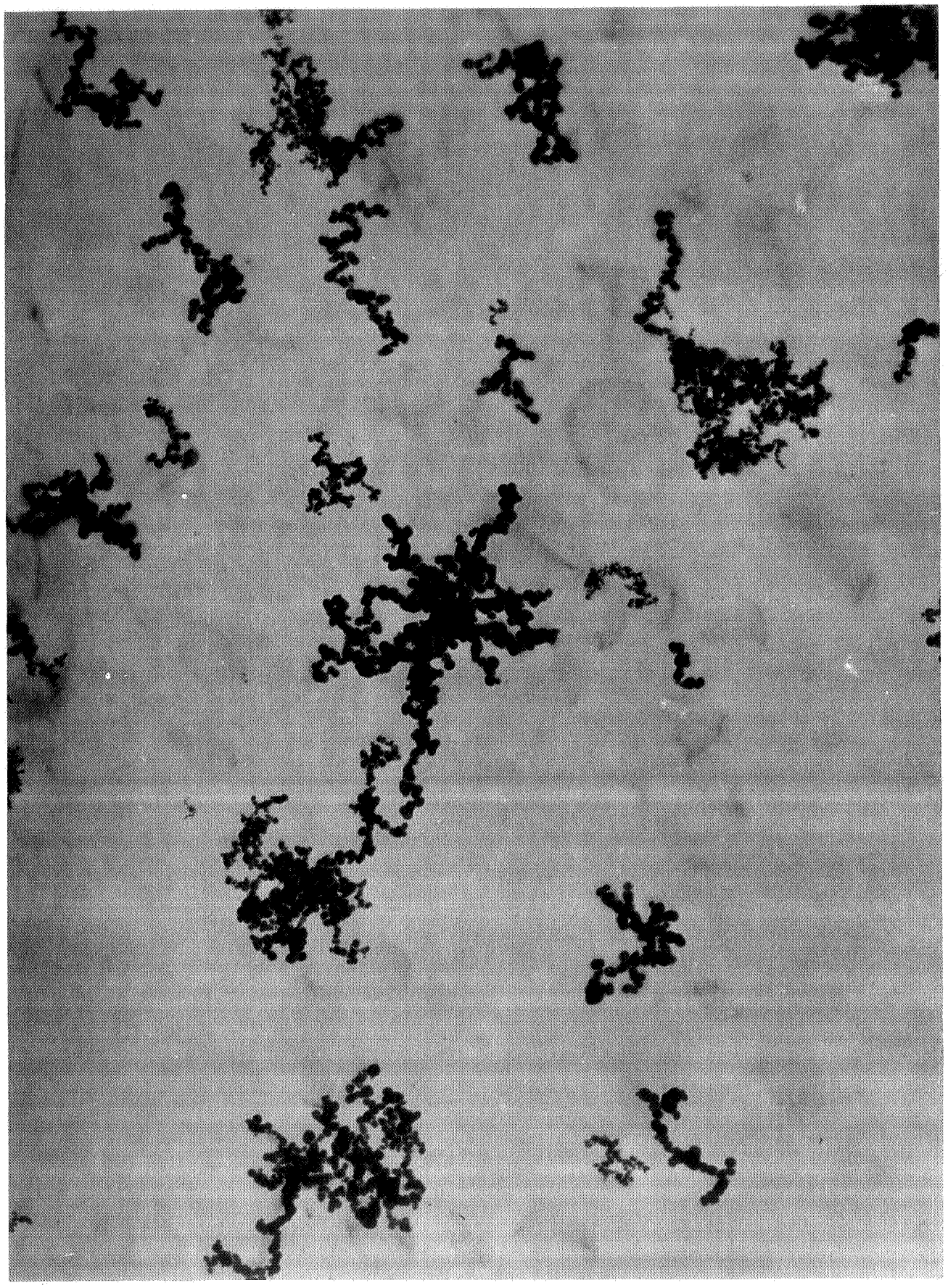


Fig. 2

Electronen Microscopische opname van een Titaanpoeder, bereid door verdampen in Argon. Argondruk 2,5 cm Hg., vergroting 50000 x

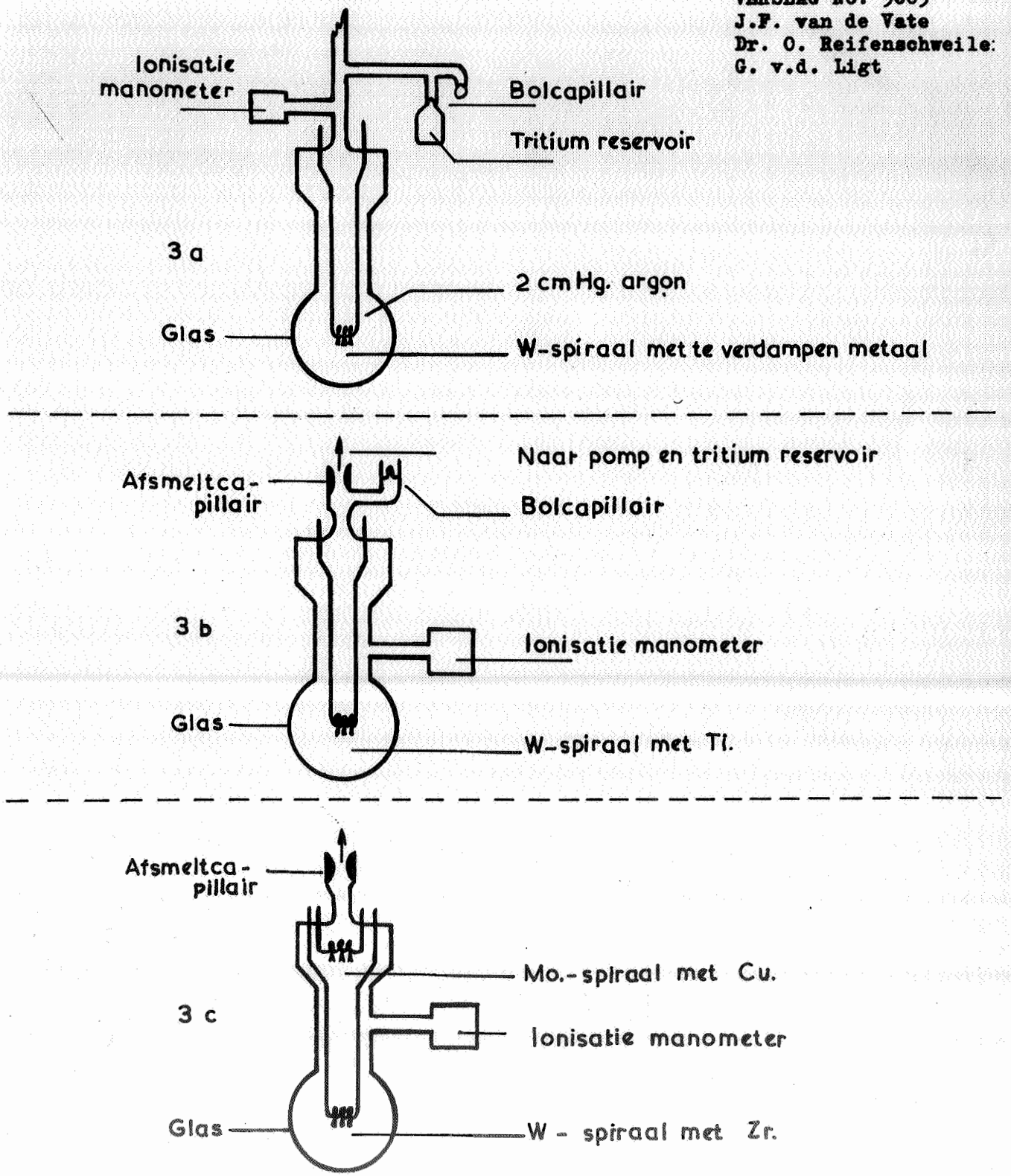


Fig. 3.

Experimentele opstellingen voor de bereiding van metaalpoeders.

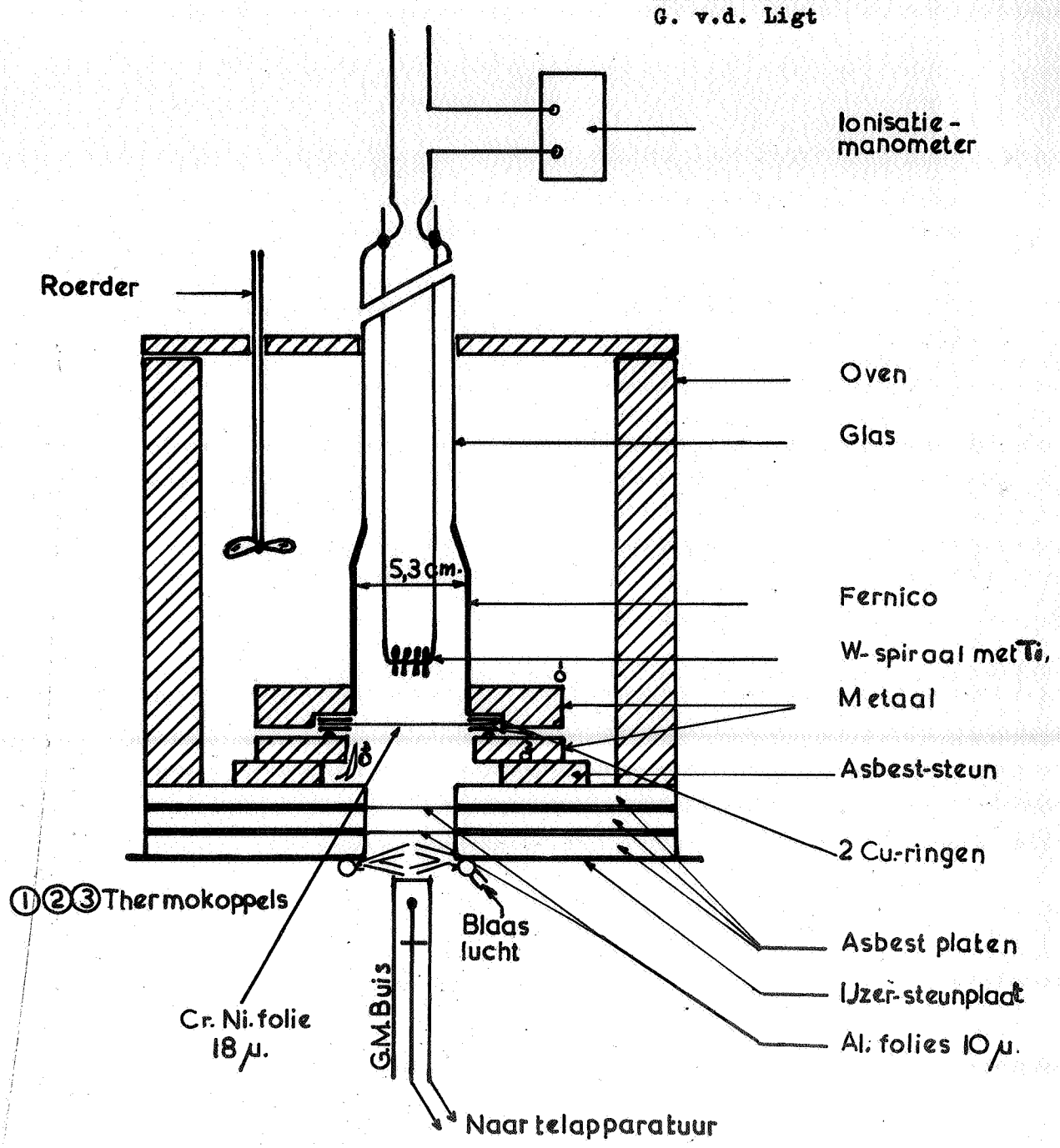


Fig. 4.

Foliebuis met flensafdichting.

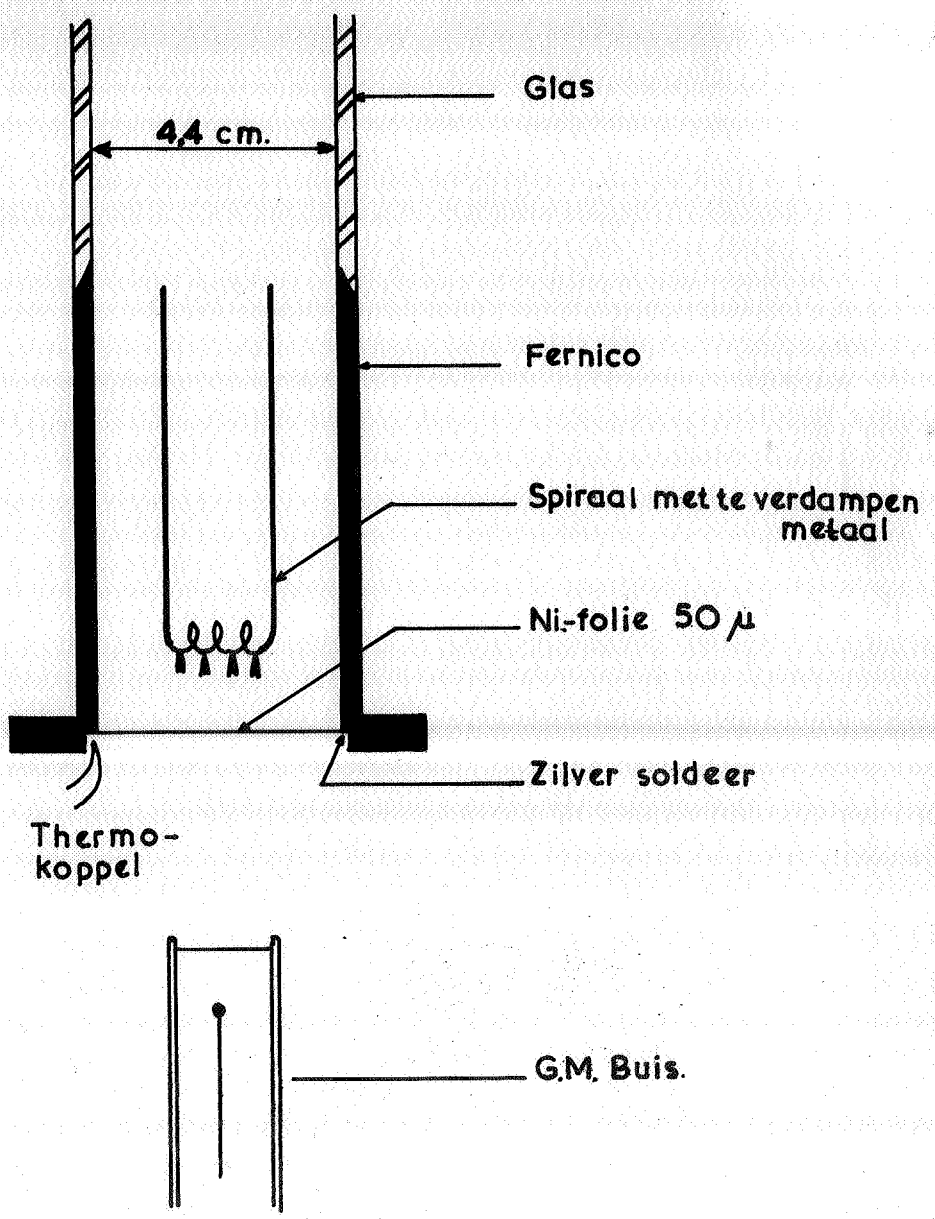


Fig. 5

Gesoldeerde foliebuis.

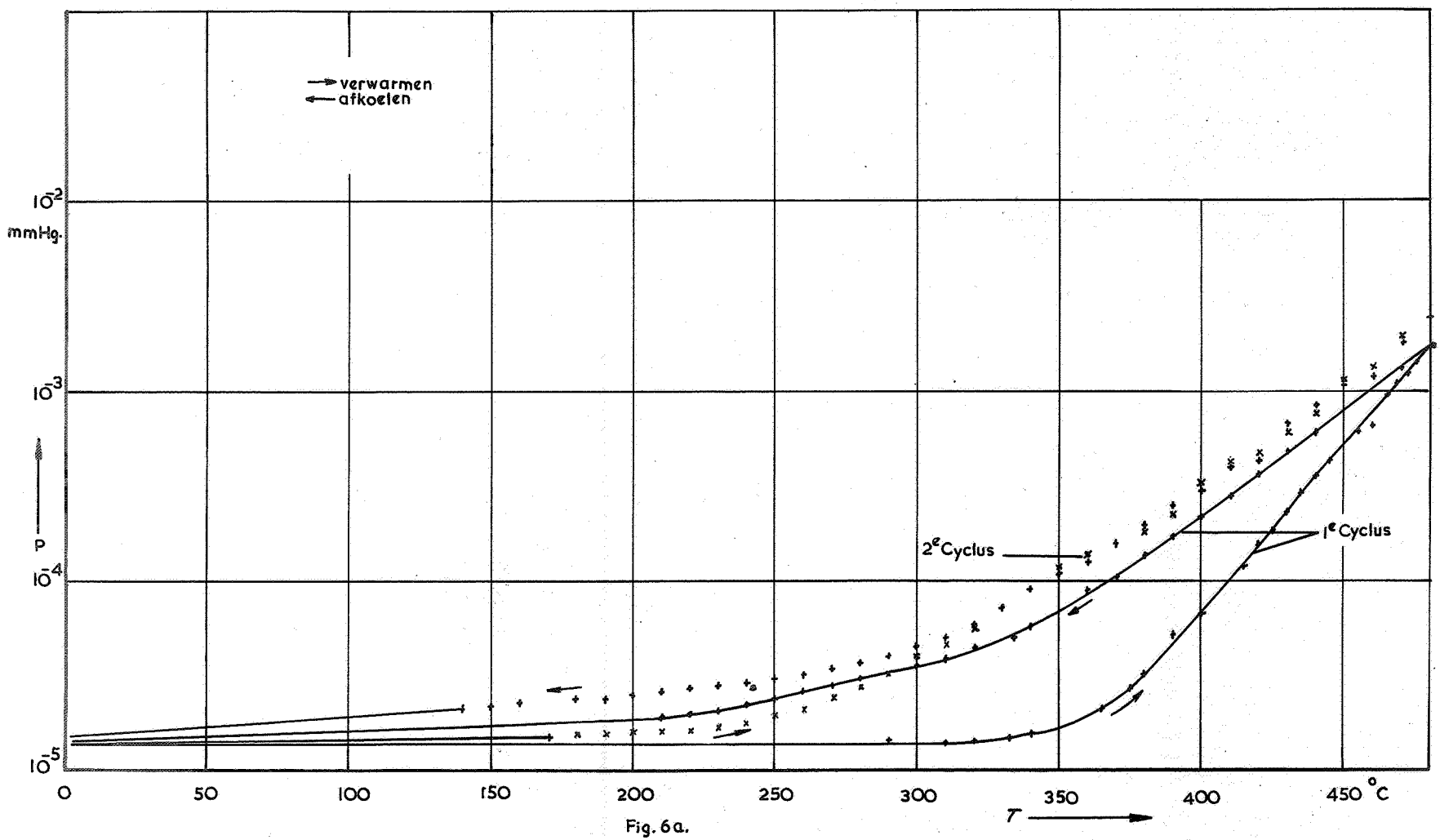


Fig. 6a.

Gasdruk in afhankelijkheid van de temperatuur voor afgesmolten systeem met Ti-T-poeder (100 mC T_2/56 mg.Ti).

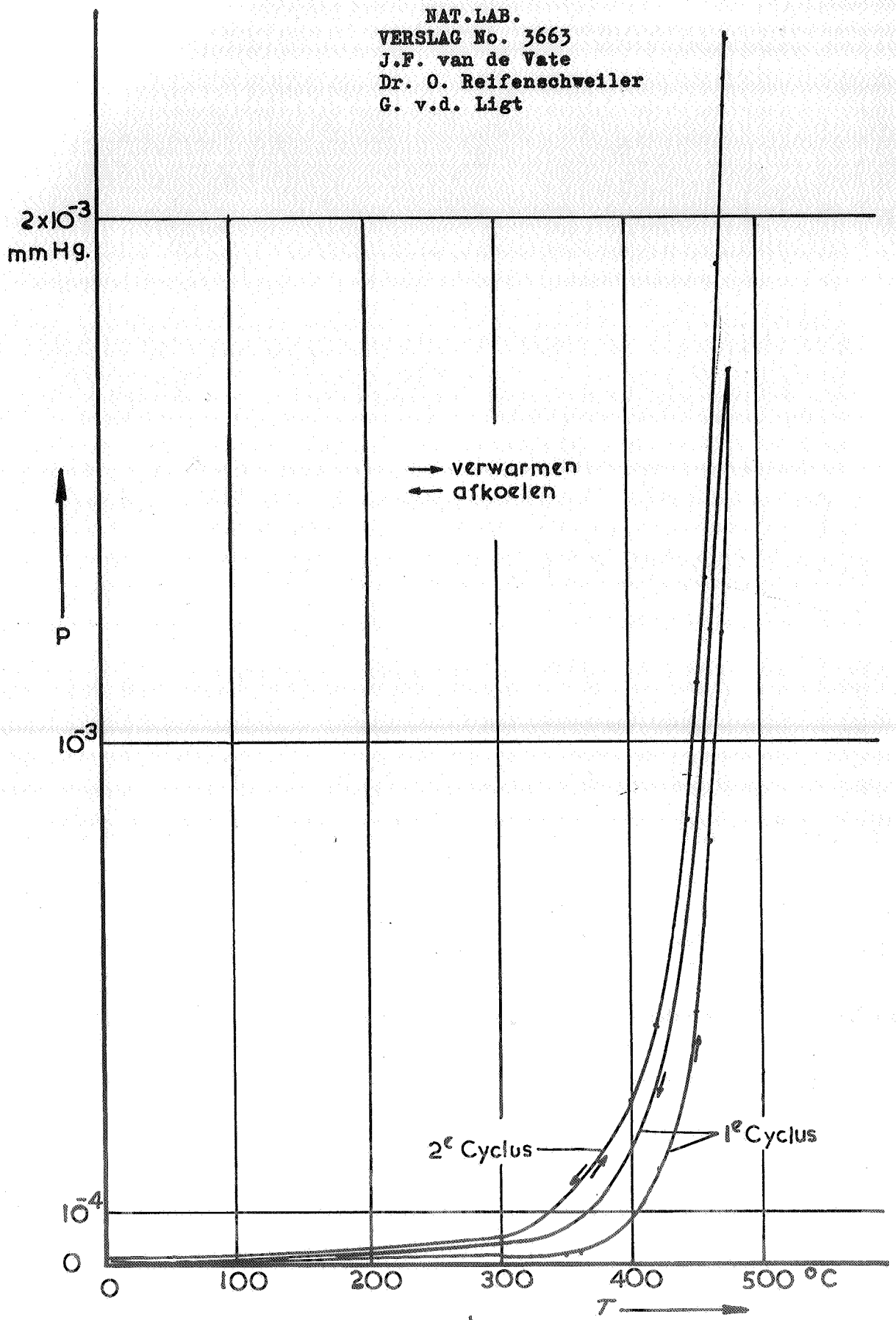


Fig. 6.b

Zoals fig. 6a. met lineaire drukschaal.

NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

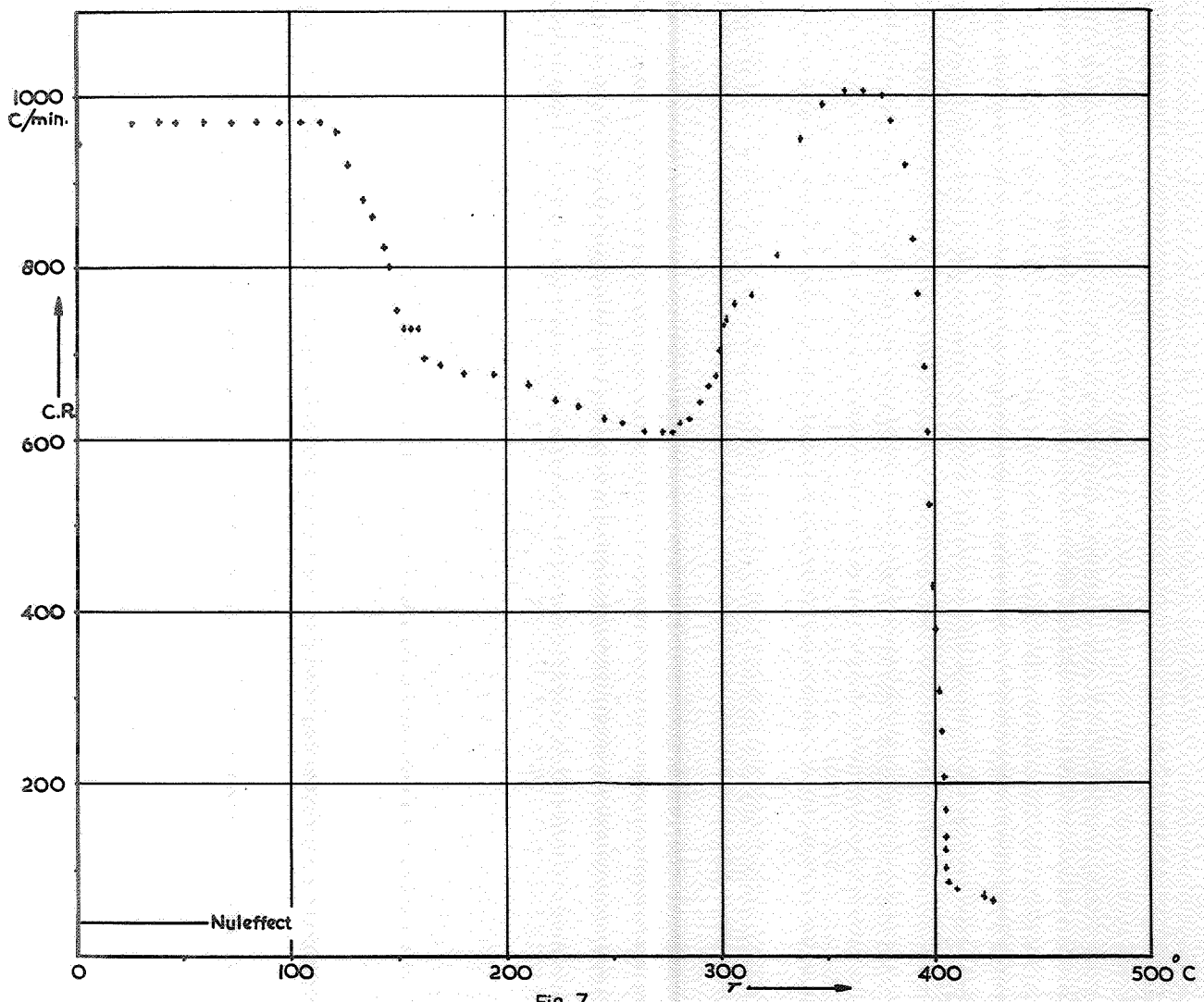


Fig. 7

Telsnelheid als funtie van de temperatuur.
Ti-T- poeder in foliebuis (100 mCT$_2$/ 56 mg. Ti.)

NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

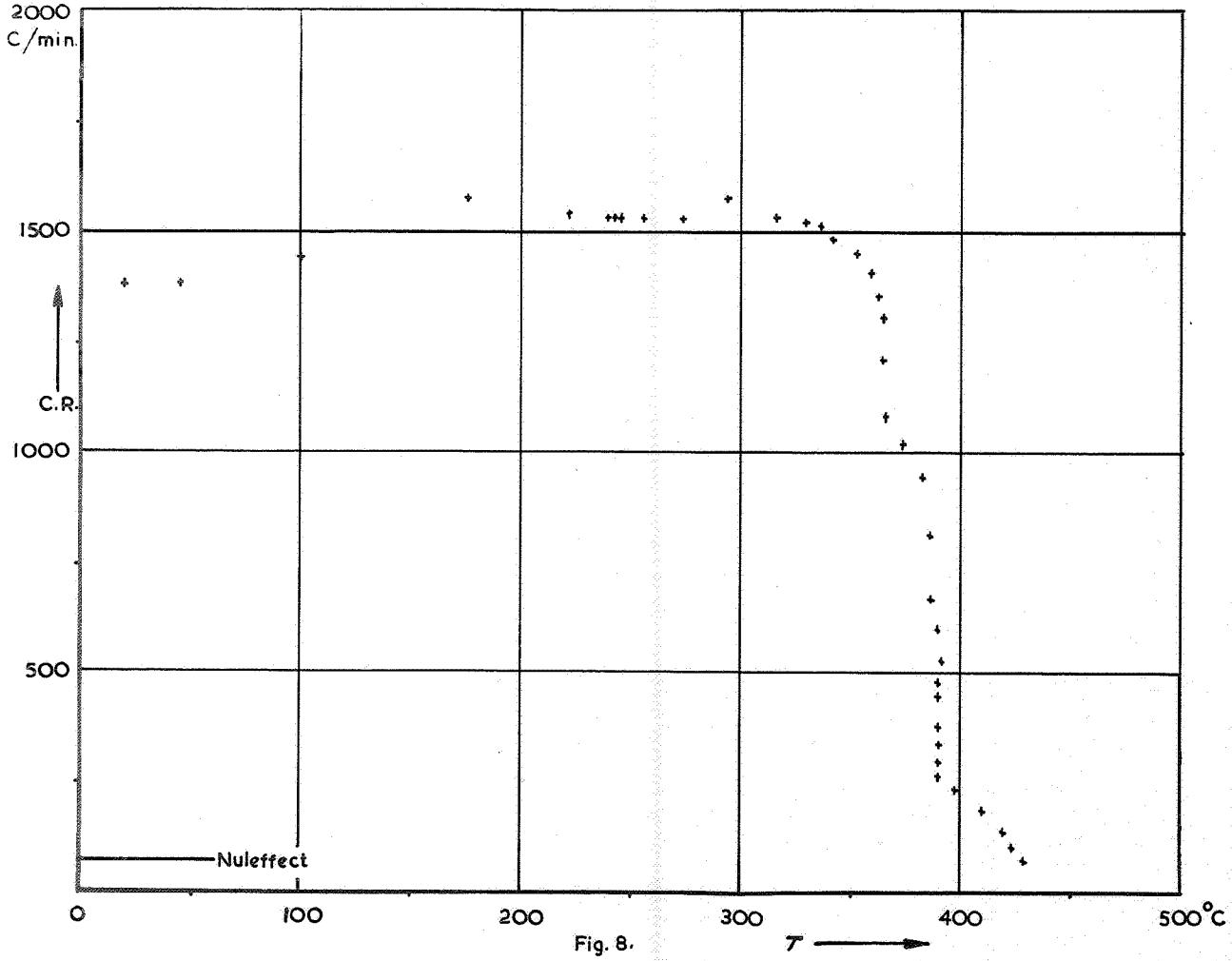


Fig. 8.

Telsnelheid als functie van de temperatuur. Ti-T-poeder in foliebuis ($100 mCT_2$/30mg. Ti.)

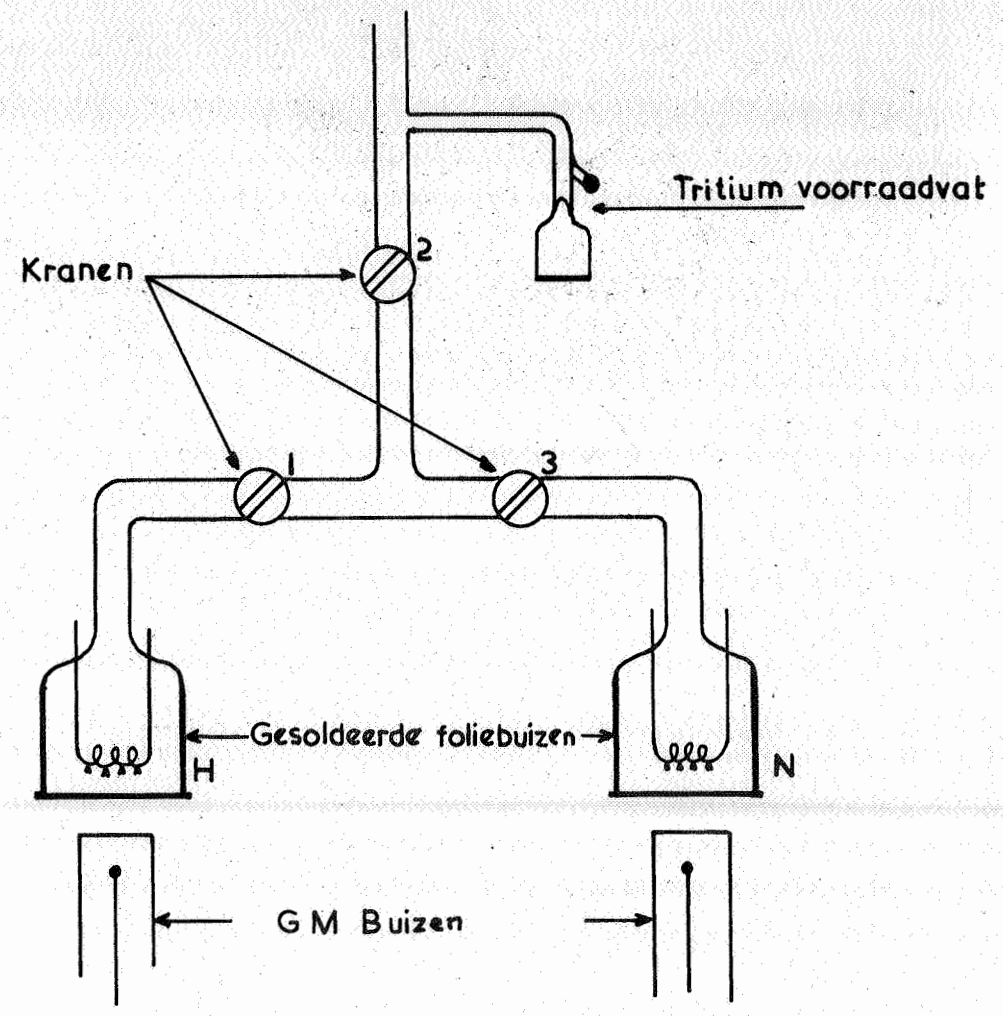
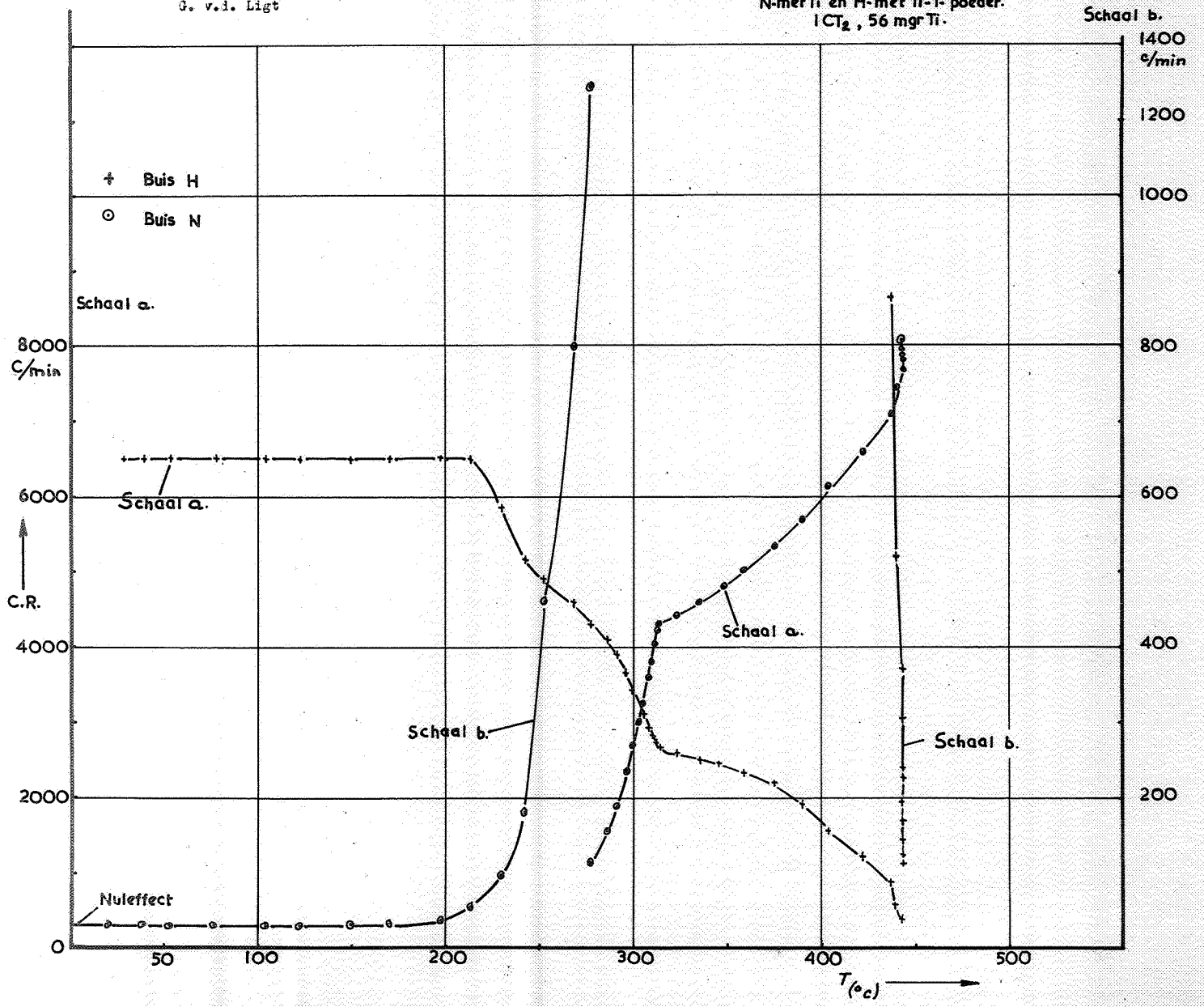


Fig. 9.

Experimentele opstelling met 2 foliebuizen.

NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

Fig. 10
Telsnelheid als functie van de temperatuur.
Twee verbonden folie buizen H en N.
N-met Ti en H-met Ti-T- poeder.
1 CT_2, 56 mgr Ti.



NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

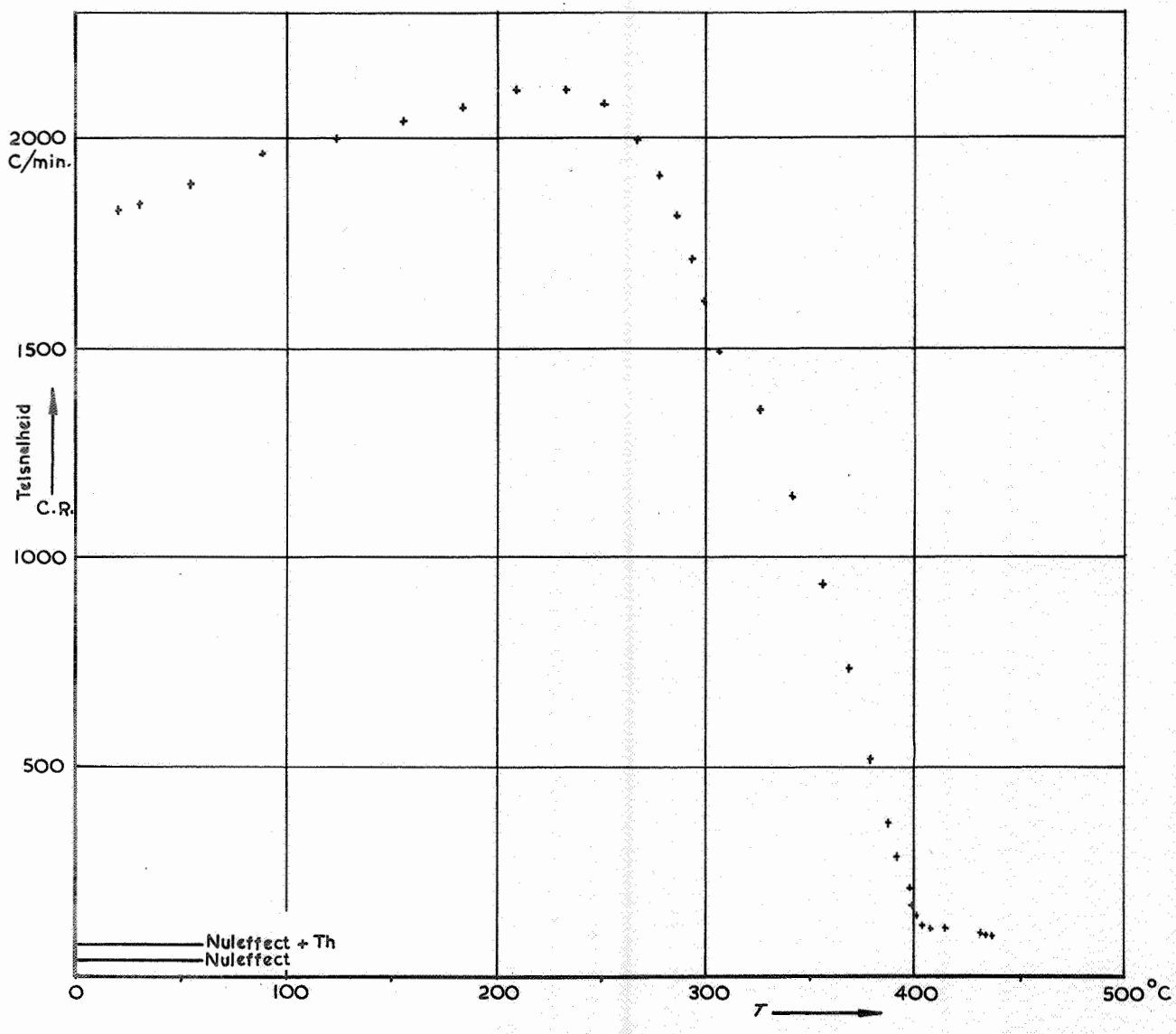


Fig. 11.

Telsnelheid als functie van de temperatuur. Th. in foliebuis ($100 mCT_2$/50 mg. T).

NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

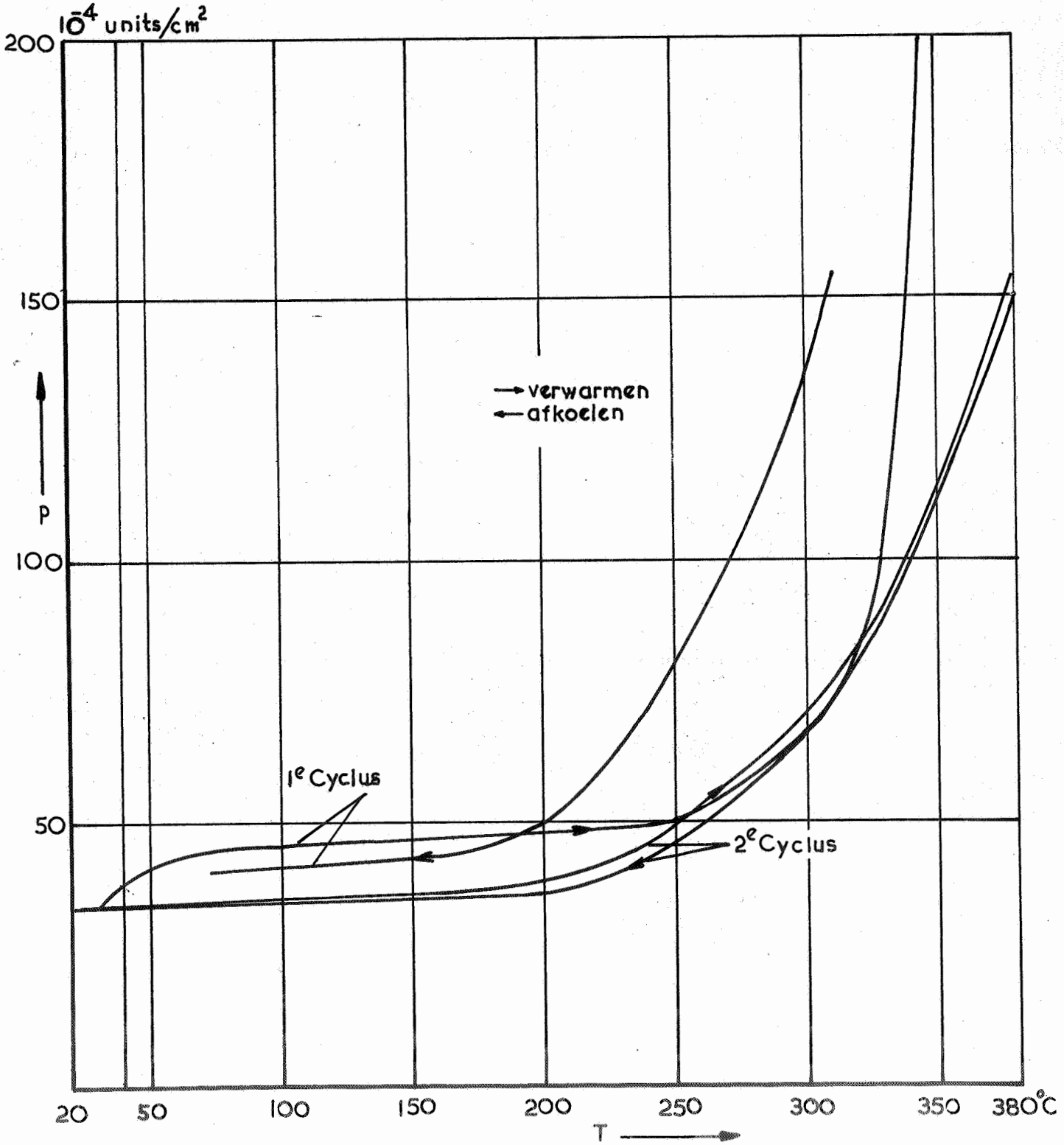


Fig. 12
Druk als functie van de temperatuur. $ZrO_2.xT_2O$ in een afgesloten systeem.
(100mCT/50mgr Zr)

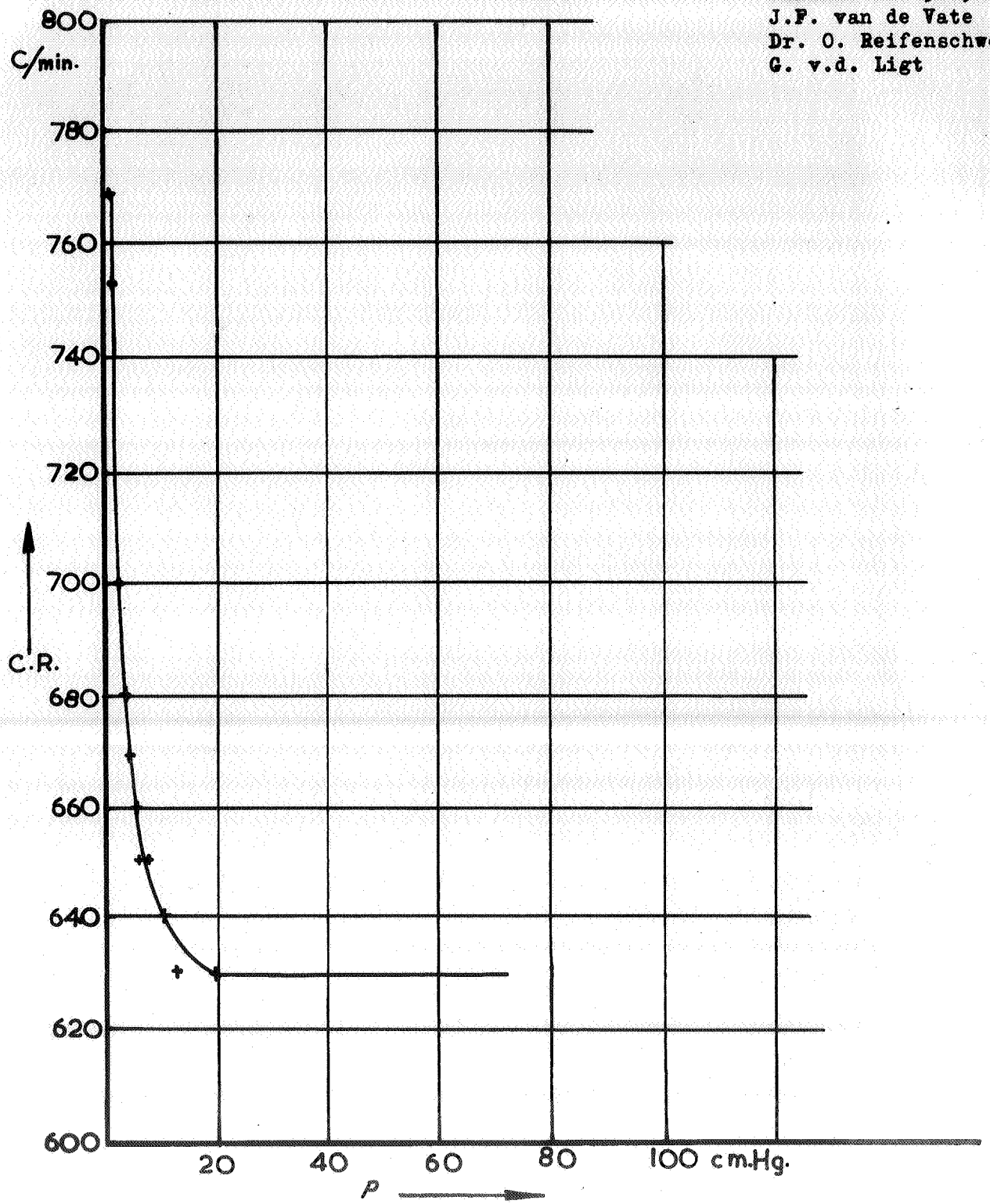


Fig. 13

Telsnelheid als functie van de druk bij lucht toelaten.

Foliebuis met Ti-T- poeder. (100 mCT_2/56mg. Ti.)

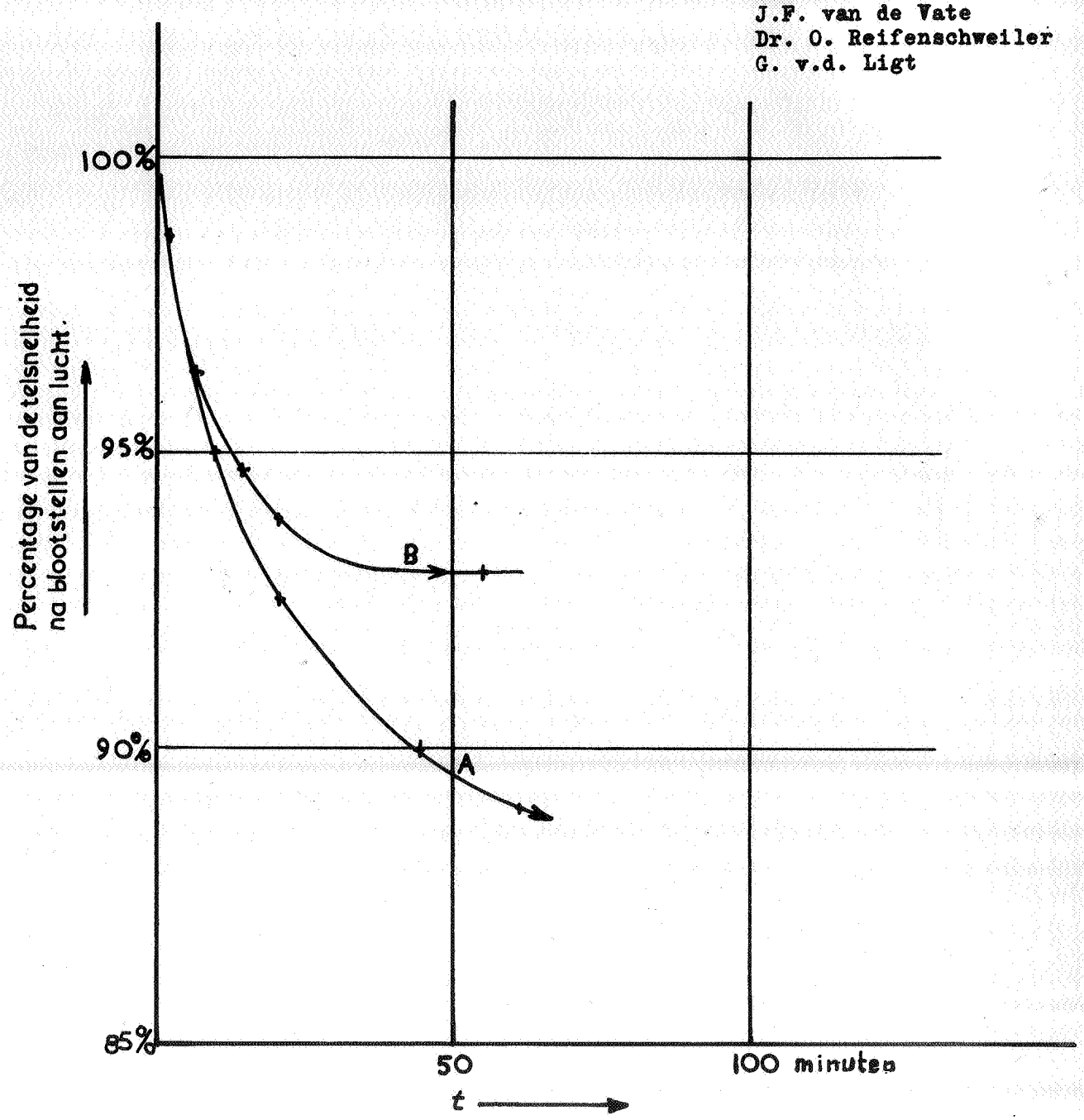


Fig. 14

Telsnelheidsafname van getriteerd Ti- poeder na blootstellen aan lucht.

A: 100 mg. Ti + 500 mCT_2

B: 50 mg. Ti + 100 mCT_2

NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

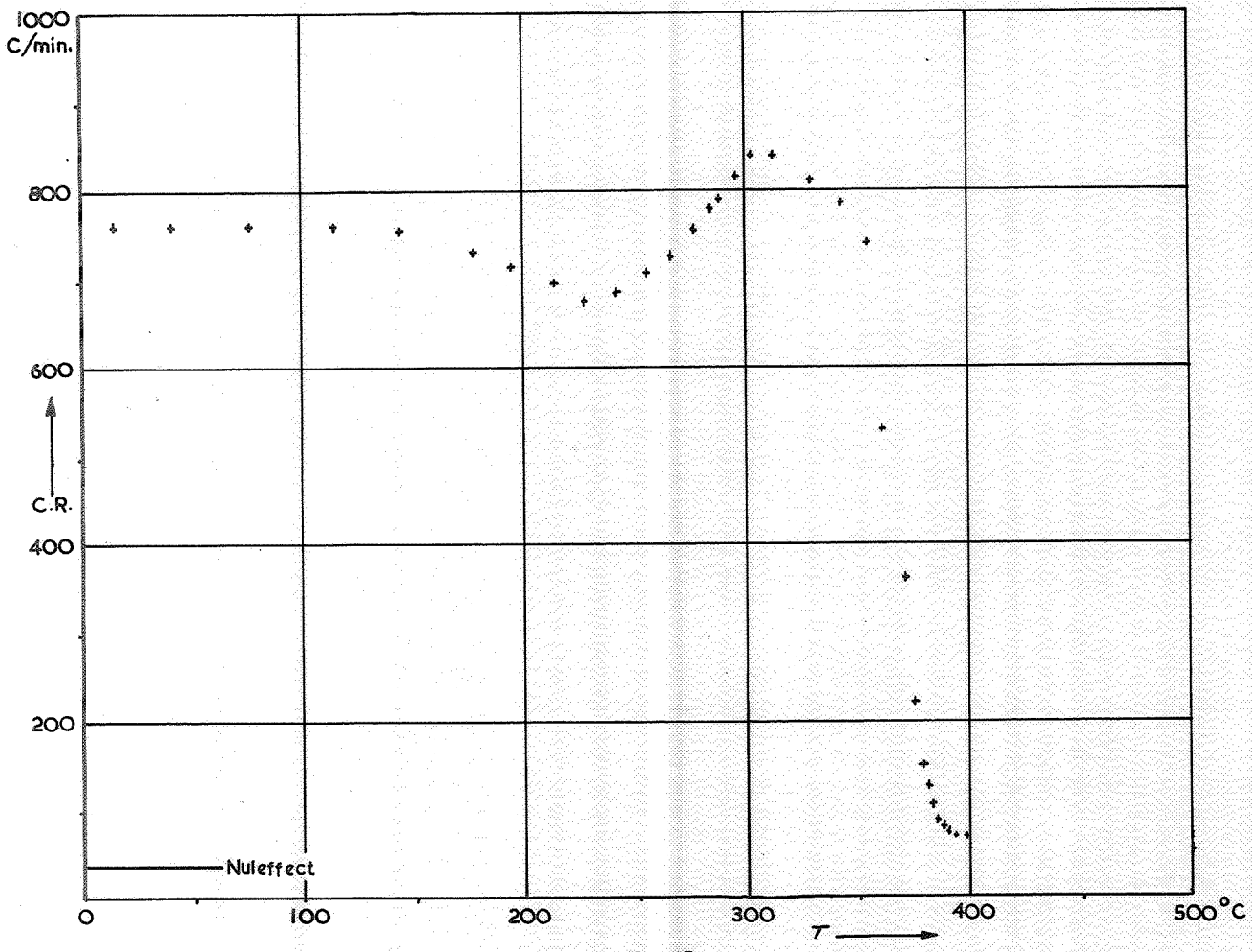


Fig. 15

Telsnelheid als functie van de temperatuur. Ti T poeder in folibuis (eerst tritium dan lucht toegelaten); 100 mCT$_2$/56 mg. Ti.

NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

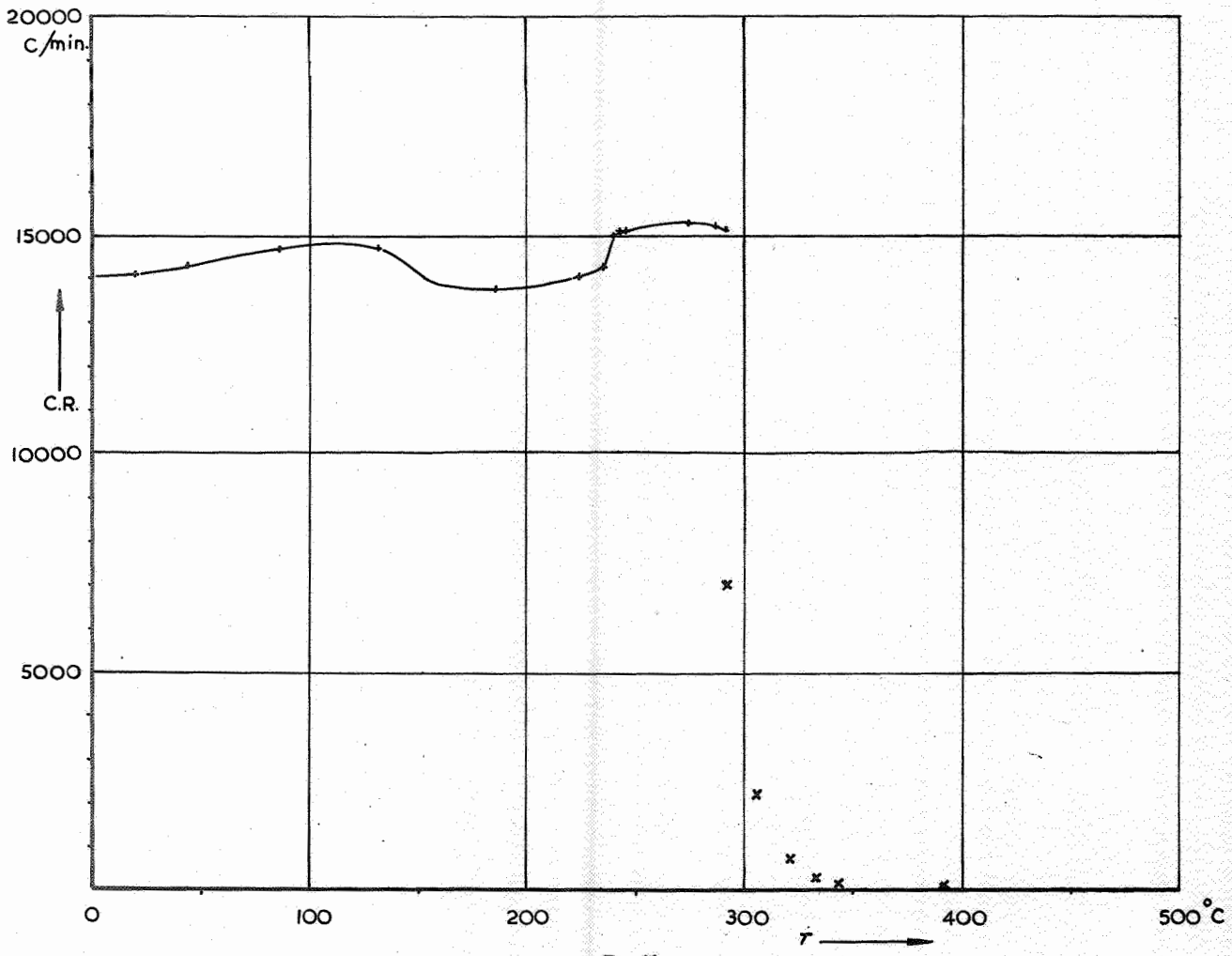


Fig. 16

Telsnelheid als functie van de temperatuur.
Ti-T- poeder in foliebuis (lucht na tritium toegelaten; 1 CT_2/30mg. Ti)

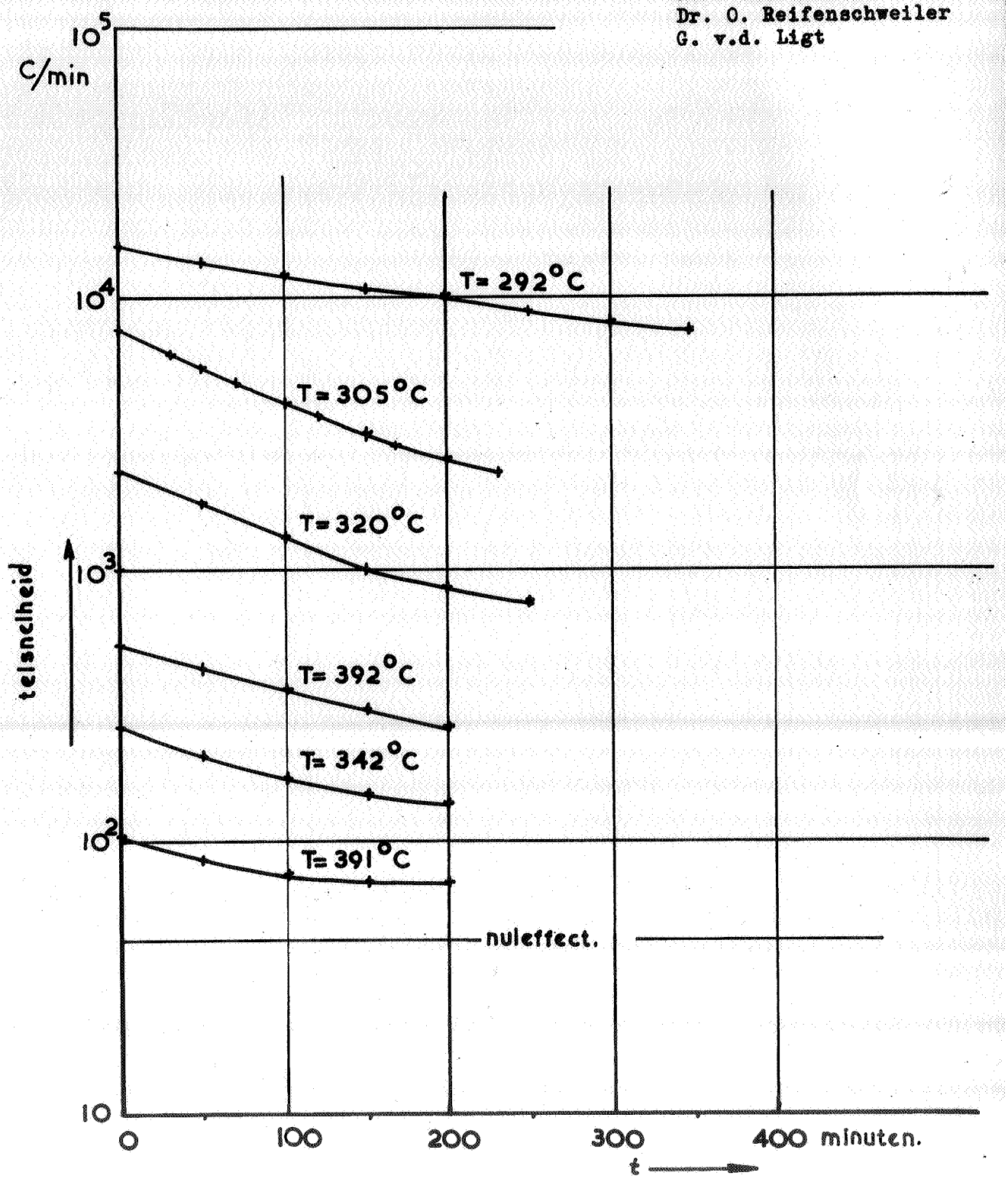


Fig. 17

Telsnelheid als functie van de tijd bij verschillende temperaturen.
Ti-poeder in foliebuis (lucht na tritium toegelaten, zie fig. 16).

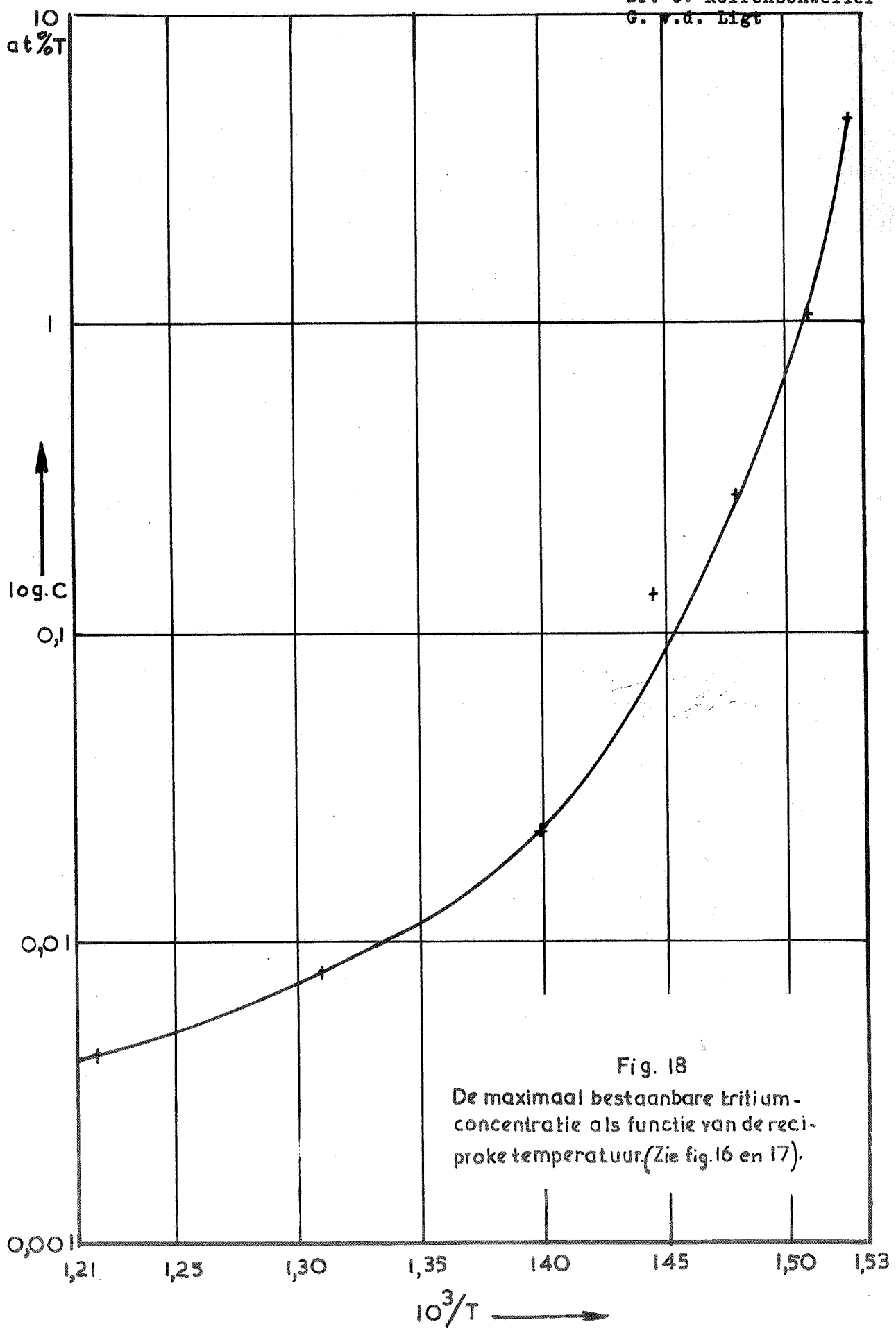
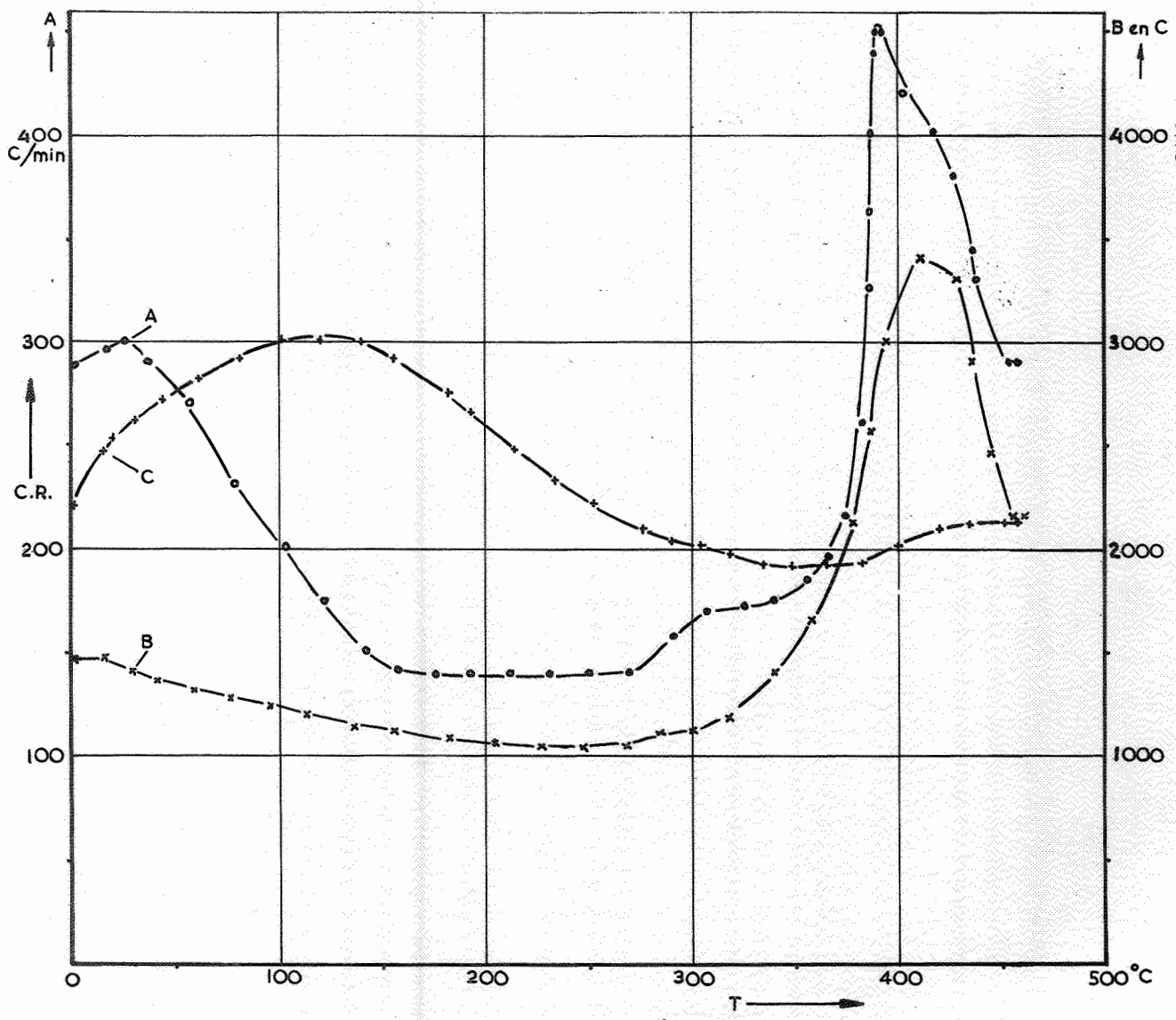


Fig. 18
De maximaal bestaanbare tritium-concentratie als functie van de reciproke temperatuur. (Zie fig. 16 en 17).

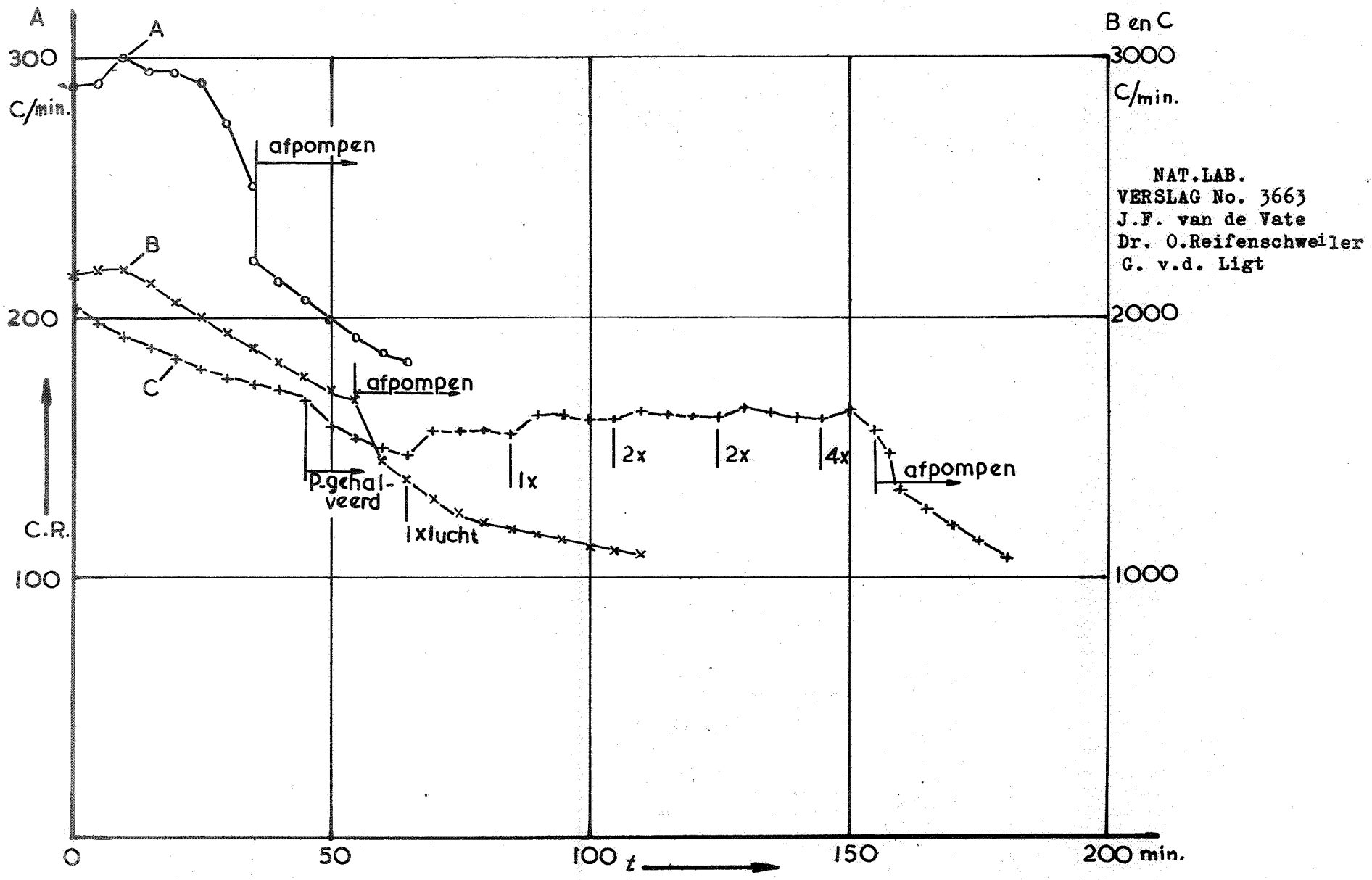


NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. .v.d. Ligt

Fig. 19.

Telsnelheid als functie van de temperatuur voor verschillende poeders. T_2- toegelaten na blootstellen aan lucht.

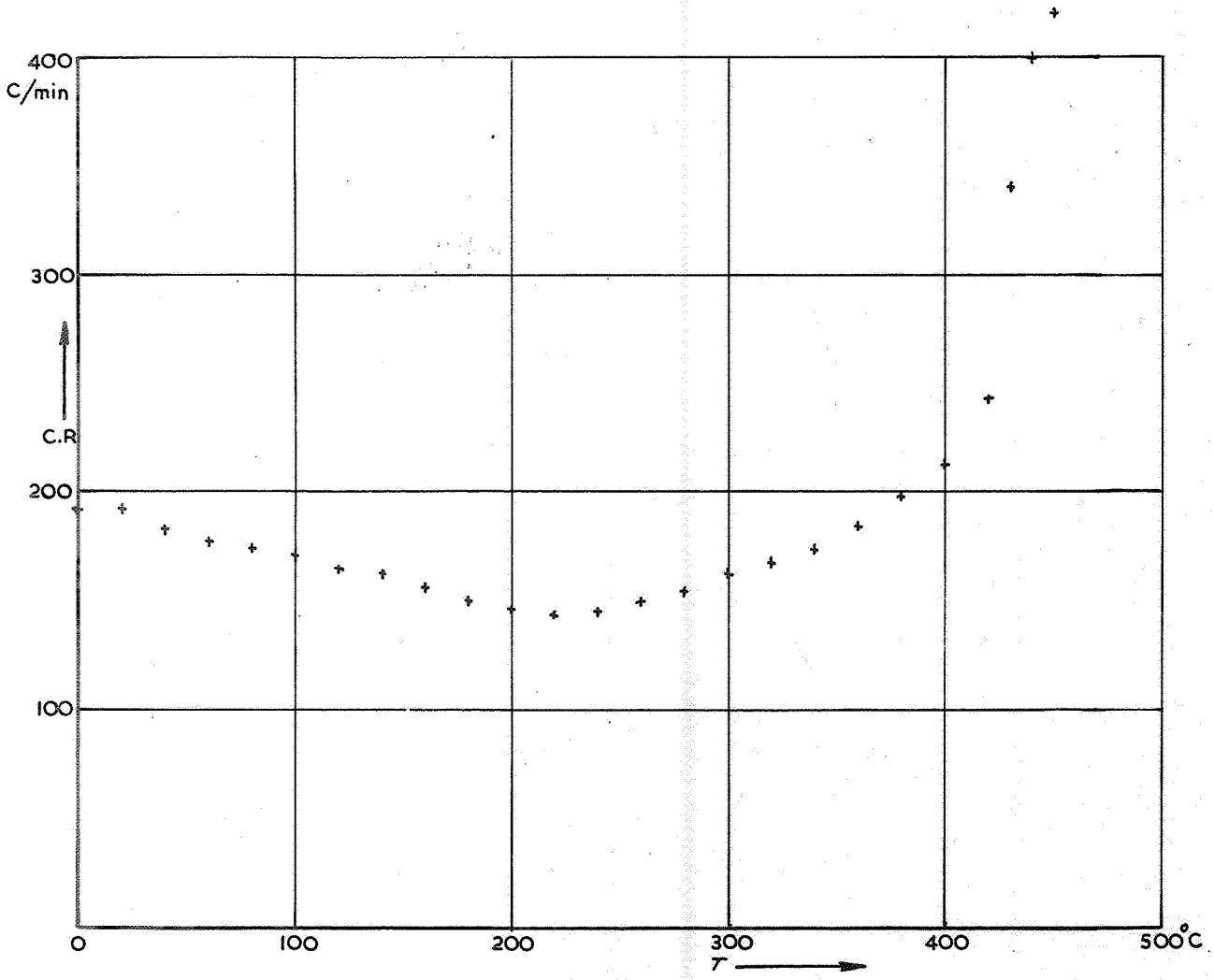
A: 100 m CT_2, 16 uur aan 1 atm. lucht.
B: 1 CT_2, 1 " " 1 " "
C: 1 CT_2, 16 " " lucht van 10^{-3} mm Hg.



NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O.Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

Fig. 19 a.

Telsnelheid als functie van de tijd bij 460°C (zie fig. 19).



NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

Fig. 20.

Telsnelheid als functie van de temperatuur voor Ti-poeder in foliebuis. T_2 toegelaten na blootstellen aan O_2.

1 CT_2/56 mg. Ti.

NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

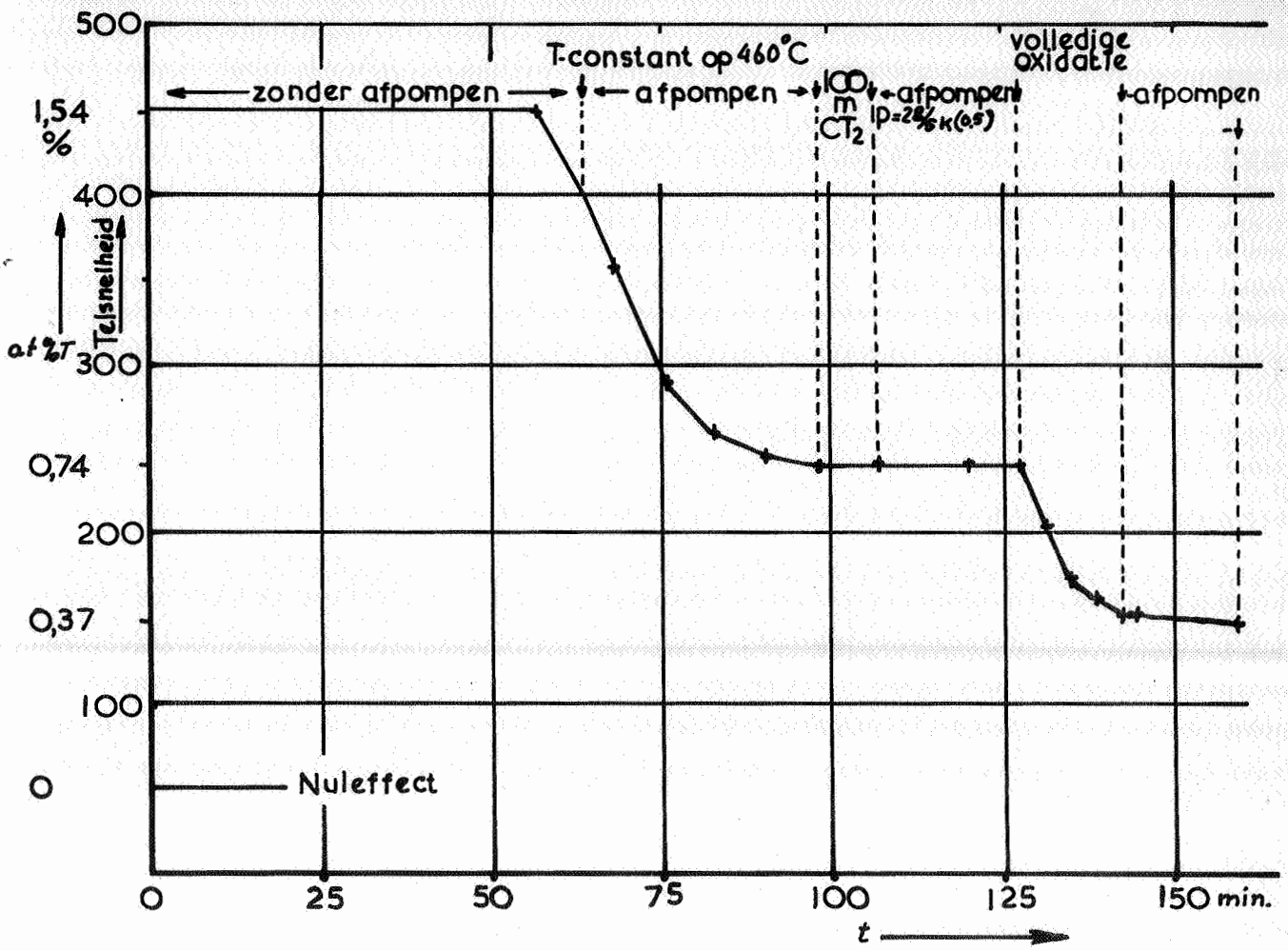


Fig. 20a.

Telsnelheid als functie van de tijd bij 460° (zie fig. 20).

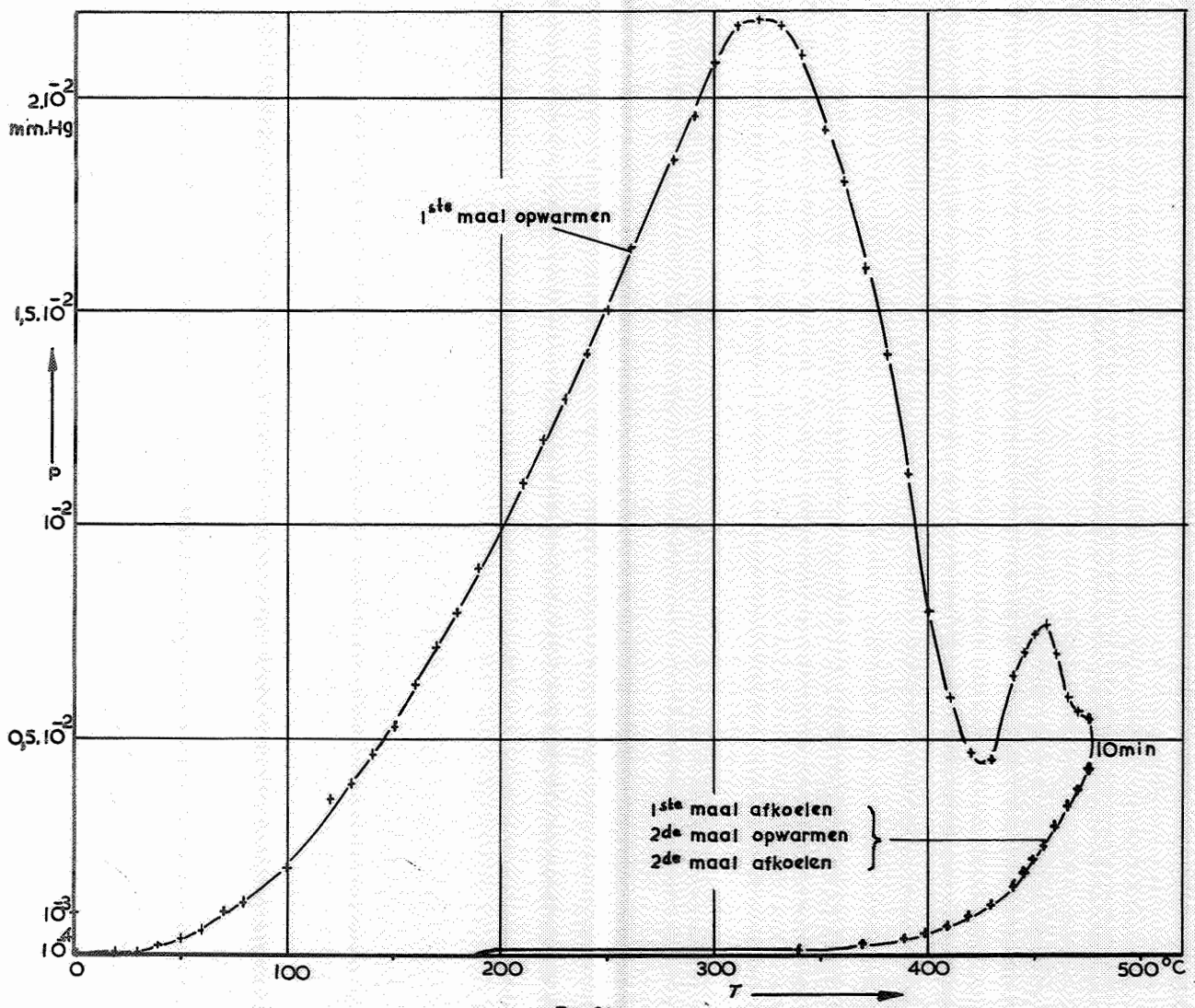


Fig. 21

Druk als functie van de temperatuur voor een geoxydeerd Ti-T-poeder in een gesloten systeem.
100 mCT$_2$/56mg. Ti.

NAT.LAB.
VERSLAG No. 3663
J.F. van de Vate
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt

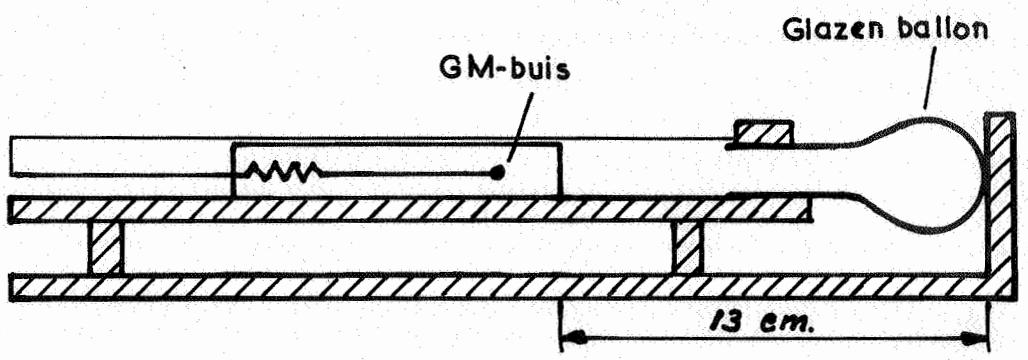


Fig. 22

Experimentele opstelling voor het meten van de activiteiten van getriteerde poeders in afgesneden ballonnen.