PHILIPS

research laboratories

3781

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.

TERUG AAN ADM.
NAT. LAB.

NAT.LAB.
VERSLAG Nr.3781
V.Bihl
O.Reifenschweiler
G.v.d.Ligt

EXPERIMENTE ZUR DARSTELLUNG VON TEMPERATURFESTEN METALL-TRITIUM SYSTEMEN

NAT.LAB.
VERSLAG Nr. 3781
V.Bihl
O. Reifenschweiler
G.v.d.Ligt

EXPERIMENTE ZUR DARSTELLUNG VON TEMPERATURFESTEN METALL-TRITIUM SYSTEMEN

Inhaltsverzeichnis

A Summary
Zusammenfassung

B Einleitung

C Apparate und Messmethoden

D Experimente : Ergebnisse und Diskussion

E Schlussdiskussion

A. SUMMARY

The following experiments deal with the preparation of titanium-tritium and zirkonium-tritium systems, which are stable against heating. It could be shown that such systems suitable as priming agent in gas discharge tubes can be preparated by heating the fine dispersed metals in a tritium atmosphere.

Zusammenfassung

Die vorliegenden Experimente beschäftigen sich mit der Darstellung von temperaturfesten Titan-Tritium- und Zirkon--Tritium-Systemen. Es konnte gezeigt werden, dass durch Erhitzen des feinverteilten Metalls in einer Tritiumatmosphäre ein für die Anwendung in Gasentladungsröhren zur Verzögerung des Zündverzugs genügend grosser temperaturfester Rest gebildet wird.

B. Einleitung

Sowohl in der modernen Physik als auch in der Technik werden die H-Isotope H_1^1 H_1^2 und H_1^3 in grossen Mengen benötigt, und zwar an einem festgelegten Ort. Man braucht dazu Wasserstoffverbindungen in fester Form. Oft wird an diese Verbindungen die Anforderung gestellt, dass sie bei höheren Temperaturen weder selbst verdampfen, noch den Wasserstoff (bezw. das Deuterium oder das Tritium) elementar oder als gasförmige Verbindungen abgeben. Ein Beispiel dafür ist die Anwendung von feinverteilten Metall-Tritiumsystemen zur Herabsetzung des Zündverzuges in Gasentladungsröhren, wie dies zum ersten Mal von einem von uns[1] beschrieben wurde. Hierbei soll der Wasserstoff bis zu einer Temperatur von mindestens 450°C im Metall festgehalten werden.

Es sind uns keine geeigneten chemischen Verbindungen bekannt, die bei Temperaturen in der Grössenordnung von 400-500°C den Wasserstoff nicht als H_2, H_2O oder als NH_3 abgeben.

Versuche mit den exothermen Wasserstoffabsorbern Titan, Zirkon, den Lanthaniden und den Aktiniden zeigten zunächst, dass der absorbierte Wasserstoff beim Erhitzen im Hochvakuum auf die obenerwähnten Temperaturen wieder abgegeben wird[1,2]. Weitere Experimente von v.d. Vate, Reifenschweiler und v.d. Ligt[2] sowie von Kalff, Reifenschweiler und v.d. Ligt[3] hatten jedoch zum Ergebnis, dass unter bestimmten Bedingungen ein geringer aber für technische Anwendungen genügender Rest an Wasserstoffisotopen gebunden bleibt. Bei diesen Versuchen wurde das Metall-Tritium-System zunächst in einem abgeschlossenen Volumen auf etwa 450°C erhitzt, so dass das entweichende Tritium einen Gleichgewichtsdruck über dem festen Stoff einstellte, wodurch ein Teil des Tritiums auch bei der hohen Temperatur im Metall festgehalten wurde.

Ausserdem wurde bei diesen Experimenten Luft oder Sauerstoff zu dem Metall-Tritium-System gegeben, sodass eine teilweise Oxydation des Titans eintrat. Wurden die bei diesen Versuchen gebildeten Systeme danach im Hochvakuum Temperaturen von etwa 450°C ausgesetzt, so blieb nach dem Entweichen des grössten Tritiumanteils doch noch ein genügend grosser Rest des radioaktiven Gases gebunden. Ob diese Bindung chemischer oder physikalischer Natur ist, ist noch unbekannt.

Bei der vorliegenden Arbeit soll untersucht werden, welches die günstigsten Bedingungen zu Bildung eines möglichst grossen temperaturfesten Rests sind. Dabei war die erste Fragestellung, ob dieser Rest bei Zimmertemperatur oder bei erhöhter Temperatur entsteht. Ausserdem interessierte die Abhängigkeit von Verhältnis Tritium zu Titan. Da die Mitwirkung von O_2 bzw. Luft an der Bildung des temperaturfesten Rests bei den früheren Experimenten noch unsicher ist, wurden die vorliegenden Untersuchungen ohne diese Beifügungen durchgeführt. Zur Messung des Tritiumgehalts wurden die gleichen Methoden angewandt wie bei den oben angeführten Arbeiten.

Die Menge Tritium im Metall wurde über die radioaktive Zerfallsrate des Tritiums gemessen. Das Tritium zerfällt mit einer Halbwertszeit von 12,4 Jahren nach der Gleichung:

$$H_1^3 \qquad He_2^3 + \quad + \quad + 18 \text{ KeV.}$$

Das -Elektron erzeugt externe und interne Bremstrahlung, deren Summe dem anwesenden Tritium proportional ist. Die Bremstrahlung wurde mittels eines Geigerzählers gemessen.

C. Apparate und Messmethoden

Das Titan wurden in einer Folienröhre (s. Abb. 1a), die mit einer 16 μ dicken Folie aus Cr-Ni-Stahl abgeschlossen war, verdampft. Man benützte dazu eine Spirale aus Wolfram, auf die ein Titandraht aufgewickelt war (s. Abb. 1b und 1c). Die Verdampfung fand in einer Argonatmosphäre bei einen Druck von 10 Torr statt. Während des Verdampfens wurde die Folie mittels eines Wasserstrahls gekühlt. Bei einem Strom von 13 Ampère begann das Titan zu schmelzen. Dies hatte eine Verringerung des Widerstands und somit eine Erhöhung der Stromstärke (auf 16 A) zur Folge. Bei einem Strom von 19 A begann das Titan zu verdampfen. Dies bewirkte eine Erhöhung des Widerstands, wodurch bei gleichzeitiger Erhöhung der Spannung der Strom auf 14 A absank. Dieses Strommimum zeigte

die Vollständige Verdampfung des Titans an - mit Ausnahme desjenigen Titans, das mit dem Wolfram des Spiraldrahts eine Legierung gebildet hatte.

Eine elektronenmikroskopische Aufnahme zeigte, dass sich im Titanpulver die einzelnen Kriställchen (Durchmesser: einige 100 Å) zu Ketten zusammenlagern. Die Oberfläche von 16 mg verdampftem Titan beträgt etwa 1 m^2.

Nach Verdampfen des Titans wurde Tritium zugelassen, das innerhalb weniger Sekunden vom Titan absorbiert wurde. Die Tritiumaufnahme wurde mittels des Druckverlaufs verfolgt. Danach wurde das beim Tritiumzerfall entstandene He^3, das von Titan nicht absorbiert wird, abgepumpt.

Abb. 2 zeigt die Versuchsanordnung: Zur Druckmessung dienten Ionisationsmanometer, thermoelektrische Vakuummeter und ein MacLeod-Manometer. Zur Aufnahme des beim Erhitzen freigewordenen Tritiums wurden die früher von einen von uns[4,5] angegebenen Druckregler verwendet. Die Temperatur wurde mittels der Thermoelemente Te 1 und Te 2 bestimmt.

In Abb. 3a ist der untere Teil der Folienröhre mit Geigerzähler und Ofen masstabsgetreu dargestellt. Diese Versuchsanordnung wurde zur Bestimmung des Tritiumgehalts während des Erhitzens angewendet. Zur empfindlichen Messung des Tritiumrestgehalts wurde der Geigerzähler dicht an die Folienröhre gebracht, wie dies in Abb. 3b zu sehen ist. Zur Messung der Bremsstrahlung wurde der Geigerzähler über das Hochspannungsgerät mit Vorverstärker (PW 4022) und den elektronischen Zeitschalter (PW 4062) an das Universalzählgerät (PW 4032) bezw. an das Stahlungsmessgerät mit Mittelwertanzeige (PW 4042) angeschlossen. Ausserdem wurde der Verlauf der Zählrate durch einen Recorder vom Typ PR2210A/21 aufgenommen.

D. Experimente: Ergebnisse und Diskussion

Versuch 1: 10 C T_2, 16 mg Ti

16 mg Titan wurden nach der beschriebenen Weise verdampft. Daraufhin wurde zunächst eine Eichung der Zählrate auf

Tritiumgehalt mit der empfindlichen Messanordnung nach Abb. 3b durch Zulassen von 100 mC T_2 durchgeführt.
Dann wurden 10 C Tritium zugelassen. Das Tritium wurde spontan vom Titan aufgenommen, wie dies am schnellen Absinken des Drucks und dem Ansteigen des Zählrate zu sehen war. Nach Abpumpen des Tritiumzerfallsprodukts He^3 wurde die Temperatur mit konstanter Geschwindigkeit bei geschlossenem Hahn HA erhöht (10°C in 4 Minuten). Bis zu einer Temperatur von 310°C nahm die Zählrate um etwa 25% zu (Abb. 5). Dieser Effekt, der bei allen folgenden Experimenten (am stärksten bei Versuch 4) auch beobachtet wurde, kann durch Umgruppierungs- und Diffusionserscheinungen des Tritiums im Titan erklärt werden: Das Titan befindet sich nicht nur auf der Folie, sondern auch am Rand der Röhre. Durch die thermische Trägheit der Apparatur wird das am Rande befindliche Titan schneller erhitzt. Es gibt daher das Tritium ab, das von dem kälteren Titan auf der Folie wieder aufgenommen wird. Bei 350°C bleibt die Zählrate konstant, um dann bis 480°C auf die Hälfte ihres Werts abzufallen. Synchron war eine starke Drucksteigerung festzustellen (Abb. 7 und 8).

Die Temperatur wurde dann etwa eine Stunde lang konstant gehalten, was auch eine Konstanz der Zählrate zur Folge hatte. Anschliessend wurde der Druckregler geöffnet (Abb. 6). Die Zählrate nahm innerhalb kurzer Zeit stark ab und betrug daraufhin nur noch 9 °/oo ihres höchsten Werts. Durch Oeffnen von Hahn H1 wurde auf Hochvakuum evakuiert. Dies bewirkte ein nochmaliges Absinken der Zählrate auf etwa 7 °/oo des höchsten Werts. Danach müssten sich also noch 70 mC T_2 im Titan befinden. Der temperaturfeste Rest wurde nach dem Abkühlen nochmals genauer mittels der empfindlichen Messanordnung (Abb. 3b) bestimmt. Im Titan befanden sich noch 63,5 mC T_2. Dies entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis von $Ti_{149}T$ bezw. $Ti\ T_{0,0068}$. Daraus errechnet man, dass im Titan 0,68 at % Tritium temperaturbeständig gebunden sind.

Versuch 2: 16 mg Ti, 10 C T_2

Auf das Titan von Versuch 1, das noch einen temperaturfesten Rest von 0,68 at % T_2 enthielt, wurden geschlossenem Hahn H1 und bei geschlossenem Druckregler nochmals 10C Tritium zugelassen. Das Erhitzen erfolgte wie bei Versuch 1. Nun war jedoch schon ab 180°C eine langsame Abnahme der Zählrate festzustellen (Abb. 5). Ab 320°C wurde das Tritium schneller vom Titan abgegeben. Die Zählrate hatte bei 480°C genau den gleichen Wert wie bei Versuch 1, der sich auch bei Konstanthalten der Temperatur über eine Stunde nicht änderte. Durch Oeffnen des Druckreglers sank die Zählrate auf 12 °/oo ihres Maximalwerts und das anschliessende Abpumpen bewirkte ein weiteres Nachlassen der Zählrate auf 8 °/oo ihres höchsten Werts (Abb. 6). Danach befanden sich noch 80 mC Tritium im Titan. Mit Hilfe der empfindlichen Messmethode (Abb. 3b) wurde ein Tritiumrest von 78 mC bestimmt. Dies entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis von $Ti_{121}T$ bezw. $Ti\ T_{0,0084}$. Das heisst, dass im Titan noch 0,84 at % Tritium temperaturfest gebunden sind. Dies sind 20% mehr als nach Versuch 1.

Die Versuche 1 und 2 zeigen, dass bei einer zweiten gleichwertigen Behandlung ein wesentlich geringerer temperaturfester Rest als bei der ersten Behandlung zusätzlich gebildet wird.

Versuch 3: 10 C T_2, 16 mg Ti (Druckregler offen)

In diesem Experiment sollte festgestellt werden, wie der Aufbau des temperaturfesten Rests von dem Tritiumdruck in der Folienröhre und damit vom Tritiumgehalt des Titans während des Erhitzens abhängt. Zu diesem Zweck wurde während des ganzen Versuchs der Druckregler offen gehalten, um das Tritium, das bei erhöhter Temperatur das Titan verlässt, aufzunehmen. Erhitzt wurde wie bei Versuch 1 und 2 mit konstanter Geschwindigkeit (10°C in 4 Minuten). Im Zählrate-Temperatur--Diagramm (Abb. 9) zeigt sich zwischen 120°C und 210°C wieder der "Muldeneffekt", den schon van de Vate u.a.[2] festgestellt haben. Eine mögliche Erklärung dafür ist die Umgruppierung

des Tritiums innerhalb des Titans auf der Folie und am Rand der Röhre. Von 220°C an beginnt die Zählrate sehr schnell zu fallen; sie betrug, bei 450°C nur noch 4,9 °/oo ihres Maximalwerts. Nachdem die Temperatur eine Stunde lang konstant gehalten worden war, war die Zählrate auf 1,5 °/oo ihres höchsten Werts gesunken. Das Titan enthielt noch 15,3 mC Tritium, was einem stöchiometrischen Verhältnis von $Ti_{617}T$ bezw. Ti $T_{0,0016}$ entspricht. Das bedeutet, dass noch 0,16 at % Tritium im Titan gebunden sind. Dies ist nur ¼ des temperaturfesten Rests von Versuch 1. Man sieht hieran, dass bei Anwesenheit einer Tritiumatmosphäre über dem Titan, durch die während des Erhitzungsvorgangs ein grosser Teil des Tritiums im Metall zurückgehalten wird, ein wesentlich grösserer temperaturfester Rest gebildet wird. Der grösste Teil des temperaturfesten Rests von Versuch 1 kann also nicht bei Zimmertemperatur entstanden sein.

Sehr aufschlussreich sind auch die Druck-Temperatur--Diagramme (Abb. 10 und 11). Bei 180°C beginnt der Druck schnell zu steigen. Das oberhalb dieser Temperatur freigewordene Tritium wird von dem Druckregler nur mit einer endlichen Pumpgeschwindigkeit aufgenommen, sodass der Druck nach Massgabe der pro Zeiteinheit freikommenden Tritiummenge ansteigt. Da die Entwicklungsgeschwindigkeit des Tritiums oberhalb etwa 330°C wieder abnimmt, fällt auch der Druck oberhalb dieser Temperatur stark ab. Bei 410°C beginnt der Druck wieder leicht anzusteigen, um dann von 440°C an endgültig zu fallen.

Diese Effekte lassen sich wie folgt deuten: Das Tritium ist auf drei verschiedene Arten an das Titan gebunden. Eine Bindungsart umfasst den grössten Teil des Tritiums und ist schwach. Sie beginnt bei etwa 180°C zu zerfallen. Etwas fester ist eine zweite Bindung, die allerdings seltener auftritt als die erste. Sie beginnt bei 400°C zu dissoziieren. Den kleinsten Anteil am Tritium hat die dritte Bindung, die den temperaturfesten Rest bildet.

Versuch 4: 1 C T_2, 16 mg Ti

Dieses Experiment wurde unternommen, um die Abhängigkeit der Bildung des temperaturfesten Rests von der Tritiumkonzentration zu untersuchen. Es wurde mit geschlossenem Hahn H1 erhitzt. Hier bleibt die Zählrate bis 180°C konstant, um danach bis 230°C stark anzusteigen (Abb. 12). Wie schon oben erwähnt, kann dies auf Umgruppierung des Tritiums zurückzuführen sein. Wenn der Rand der Röhre, der auch Titan-Tritium-Gemisch enthält, die Temperatur 180°C hat, wird Tritium frei. Dieses Tritium wird von dem Titan auf der Folie aufgenommen, das wegen der grossen Wärmekapazität der Apparatur noch kälter ist. Bei 230°C beginnt die Zählrate zu fallen. Von 380°C bis 420°C ist die Steigung der Kurve stark negativ. Von 420°C bis 430°C bleibt die Zählrate konstant, um dann noch etwas abzufallen. Bei 450°C waren etwa noch 90 mC T_2 im Tritium enthalten, gegenüber 5 C T_2 bei Versuch 1. Oeffnen des Druckreglers und Abpumpen hatte eine weitere Erniedrigung der Zählrate zur Folge (s. Abb. 16). In Abb. 15 ist dafür die Zählrate als Funktion der Zeit logarithmisch aufgetragen. Es zeigt sich dabei, dass es sich um die Funktion

$$CR - CR_o = a\ e^{-\ \ t}$$

handelt, wobei CR_o die Zählrate ist, die durch den temperaturfesten Rest verursacht wird. a und sind positive Konstanten. a hat in diesem speziellen Fall den Wert 1415 (Dimension: Impulse pro Minute), während den Zahlenwert 0,038 und die Dimension einer reziproken Zeit (min^{-1}) besitzt. Die Halbwertszeit beträgt 14,8 Minuten.

Die Zählrate des temperaturfesten Rests beträgt noch etwa 2,5 % der maximalen Zählrate, das heisst, dass 25,5 mC im Titan temperaturfest gelöst waren. Das entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis von $Ti_{370}T$ bezw. $TiT_{0,0028}$. Im Titan befinden sich also noch 0,28 at %. Dies zeigt wieder - wie Versuch 2 - dass keine Proportionalität zwischen Tritiummenge und Menge des temperaturfesten Rests besteht. Vergleicht

man die bei den Versuchen 1 und 4 bis 450°C bei geschlossenem Hahn H1 im Titan anwesenden Tritiummengen mit den bei diesen Versuchen gebildeten temperaturfesten Resten, so sieht man, dass der temperaturfeste Rest nicht bei der Temperatur von 450°C gebildet wird.

Der Verlauf der Temperatur-Druck-Kurve und der Temperatur-Zählrate-Kurve (Abb. 12, 13, 14) scheint die Annahme von Versuch 3 zu bestätigen, dass drei verschiedene Arten der Bindung des Tritiums an das Titan existieren.

Versuch 5: 10 C T_2, 56 mg Ti

Bei diesem Experiment wurde die Titanmenge erhöht, um eine weitere Möglichkeit zu besitzen, die Abhängigkeit der Menge des temperaturfesten Rests vom Verhältnis Titan-Tritium festzustellen. Der Versuch wurde analog den Experimenten 1, 2 und 4 durchgeführt; Hahn H1 war also geschlossen. Das Zählrate-Temperatur-Diagramm (Abb. 17) zeigt von 20°C bis 200°C ein leichtes Ansteigen der Zählrate. Von 200°C bis 300°C ist eine Erhöhung der Zählrate um 60% ihres ursprünglichen Werts festzustellen, was sich wieder mit Umgruppierungen des Tritiums im Titan erklären lässt. Bis 350°C fällt die Zählrate, um dann bis 370°C konstant zu bleiben. Daraufhin ist ein weiteres Abnehmen der Zählrate bis 450°C zu sehen. Sie hat nun den gleichen Wert wie vor Beginn des Erhitzungsprozesses. Konstanthalten der Temperatur bewirkte noch ein Abfallen der Zählrate um etwa 8%. Nach Oeffnen des Druckreglers und Abpumpen beträgt die Zählrate noch 11 $^{o}/oo$ ihres Maximalwerts (Abb. 18). Es sind also noch 110 mC T_2 im Titan. Dies entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis von $Ti^{300}T$ bezw. $TiT_{0,0034}$. Das bedeutet, dass im Titan noch 0,34 at % Tritium temperaturfest gebunden sind. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den Resultaten von Versuch 1 und 2, so sieht man, dass die Menge des temperaturfesten Rest auch schwächer als linear mit der Menge des Titans ansteigt.

Auch bei diesem Experiment scheinen die Druck-Temperatur-Diagramme (Abb. 19 und 20) und die Zählrate-Temperatur-Kurve, die einander entsprechen, auf die Anwesenheit von drei

verschiedenen Titan-Tritium-Verbindungen hinzuweisen. Gegenüber den Versuchen 3 und 4 ist hier allerdings eine Verschiebung in der Temperatur der konstanten Zählrate und des flachen Druckanstiegs festzustellen. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass die 56 mg Ti einen wesentlich grösseren Teil des Röhrenrandes bedecken als die 16 mg Ti bei Versuch 3 und 4. Der Röhrenrand hat aber- wie schon oben erwähnt - eine höhere Temperatur als die Folie. Diese Temperatur wurde jedoch bei dem Experiment nicht gemessen.

Versuch 6: 18,2 C T_2, 16 mg Ti

Da ein von uns in anderem Zusammenhang, unter etwas anderen Umständen durchgeführtes Experiment bei vollständiger anfänglicher Sättigung des Titans mit Tritium einen sehr hohen temperaturfesten Rest ergeben hat *), wurde im folgenden nochmals ein Experiment mit vollständiger Sättigung durchgeführt. Diese Sättigung trat bei 18,2 C ein. Es zeigte sich dabei, dass der Grad der Sättigung dem stöchiometrischen Verhältnis von TiT_2 nahekommt.

Aus Abb. 21 sieht man, dass die Zählrate bis zu einer Temperatur von 170°C konstant bleibt. Dann fällt die Zählrate bis 410°C, um dann bis 420°C konstant zu halten. Anschliessend fällt sie wieder bis 450°C noch etwas ab. Sie beträgt jetzt noch etwa 40% ihres ursprünglichen Werts. Oeffnen des Druckreglers und Abpumpen bewirkte dann einen Abfall der Zählrate auf 8,7°/oo ihres Maximalwerts (Abb. 22). Es befinden sich also noch 155 mC T_2 im Titan. Dies entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis von $Ti_{61}T$ bezw. $TiT_{0,0167}$. Das bedeutet, dass noch 1,67 at % T_2 im Titan enthalten sind.

*) Bei diesem Experiment, von dem in einem anderen Zusammenhang noch berichtet werden soll, wurden insgesamt nach und nach 21,6 C T_2 von 16 mg Titan absorbiert. Die Behandlungsdauer betrug insgesamt 18 Tage, war also wesentlich länger als bei den vorliegenden Experimenten. Der temperaturfeste Rest nach Erhitzen auf 435°C betrug noch 594 mC.

Es zeigt sich tatsächlich, dass ein wesentlich grösserer temperaturfester Rest entstanden ist als dies nach Versuch 1 und 2 zu erwarten war. Dies lässt sich durch die Tatsache erklären, dass bei Sättigung eine andere Phase des "Titantritids" entsteht, die offensichtlich zur Bildung eines grösseren temperaturfesten Rests führt als die ursprüngliche Phase. Abb. 21 zeigt Uebereinstimmung mit den entsprechenden Kurven der Versuche 3, 4 und 5; dies scheint die Annahme von drei verschiedenen Titan-Tritium-Verbindungen zu untermauern (Siehe auch Abb. 22, 23 und 24).

Versuch 7:

Die bei den Versuchen 1 - 6 erhaltenen temperaturfesten "Titan-Tritium-Verbindungen" wurden in Butylacetat mit 1% Nitrozellulose suspendiert und mittels eines Pinsels auf Ni Scheibchen aufgetragen. Von jeder Suspension wurden auf diese Weise 3 Proben hergestellt. Ausserdem wurde zum Vergleich eine aus der Fabrikation stammende, nicht vorbehandelte Suspension bei dem Versuch mitbearbeitet. Dieser Versuch fand ein Jahr nach den Experimenten 1 - 6 statt. Diese Proben wurden dann bei geöffnetem Hahn H1 jeweils eine halbe Stunde Temperaturen von 350°C, 400°C und 450°C ausgesetzt. Nach jeder Erhitzung fand eine Zählrate-Messung statt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und den Abb. 25 - 30 festgehalten. In den Diagrammen sind die Konzentrationen in mC/mg als Funktionen der Temperatur aufgetragen.

Während bei einer Temperatur von 350°C bei allen Proben noch keine wesentliche Zählratenabnahme zu bemerken ist, differieren die Intensitätsverluste der einzelnen Proben bei Erhitzung auf 400° schon sehr stark. Die Proben aus den Versuchen 1, 4 und 5 haben nur geringe Verluste zu verzeichnen, während bei den Proben aus den Versuchen 3 und 6 sowie aus der Fabrikation schon Verluste bis zu 50% (Versuch 6) festzustellen sind. Bei 450°C haben alle Proben einen wesentlichen Teil des Tritiums verloren, jedoch ist der Verlust bei der - nicht vorbehandelten - Fabrikationsprobe weitaus am stärksten. (Die Konzentration beträgt nur noch 8% des ursprünglichen Tritiumgehalts.)

Ausserdem lässt sich aus der Tabelle und den Diagrammen ersehen, dass eine hohe Anfangskonzentration und ein Tritiumgegendruck bei der Erhitzung sich positiv auf die Bildung eines temperaturfesten Rests auswirken; dies ist eine Bestätigung der Ergebnisse der Versuche 1 - 6.

Die Tatsache, dass bei den vorbehandelten Proben überhaupt ein Konzentrationsverlust eintrat, ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass sich während des Jahres, das zwischen den Experimenten lag, das durch die Erhitzung gestörte thermodynamische Gleichgewicht zwischen den drei verschiedenen "Titantritiumverbindungen" teilweise wieder eingestellt hat, und dass sich dadurch aus dem temperaturfesten Rest wieder leicht flüchtige Tritiumverbindungen gebildet haben.

Versuch 8: 56 mg Ti, 30 C T_2

Beim Suspendieren der Titan-Tritium-Systeme der Versuche 1 - 6 zeigte sich, dass sich das Tritium nicht nur im Titan, sondern auch im Fernico der Röhre gelöst hatte. Da dies möglicherweise zu einer wesentlichen Verfälschung der Ergebnisse führen kann, wurde zum Vergleich ein Experiment unternommen, bei dem die Röhre innen mit Gold bedampft worden war. Gold ist erwiesenermassen [7] kein Tritiumabsorber.

Auf 56 mg Ti wurden 30 C T_2 zugelassen. Dann wurde das System bei geschlossenem Hahn H1 auf 510°C erhitzt, anschliessend auf 450°C abgekühlt. Abb. 31 zeigt als Zählrate-Temperatur-Diagramm grundsätzlich den gleichen Verlauf wie die entsprechenden Abbildungen der vorangegangenen Versuche. Zu erwähnen ist dabei, dass nicht alles Tritium, das beim Erhitzen von 450°C bis 500°C aus dem Titan herausdiffundiert war, beim Abkühlen wieder von dem Metall absorbiert wurde. Dies kann auf eine gewisse Trägheit des Systems zurückgeführt werden. Die Zählrate betrug jetzt noch etwa 80% ihres Maximalwerts. Das anschliessende Oeffnen des Druckreglers bewirkte ein Absinken der Zählrate auf 1,5%, während nach Abpumpen die Zählrate nur noch 0,9% ihres Maximalwerts betrug (Siehe Abb. 32).

Das bedeutet, dass noch 270 mC T_2 im Titan gelöst waren. Dies entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis von $TiT_{0,0084}$ bzw. $Ti_{122}T$; es befinden sich also 0,84 at % T_2 im Titan. Dieser "temperaturfeste" Rest wurde 4 Tage lang unter Vacuum gehalten und dann noch einmal auf 450° erhitzt. Dabei ist ein erneutes Absinken der Zählrate festzustellen; 16% des Tritiums verliessen zwischen 310°C und 450°C das Titan. Zwei Stunden nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde das System nochmals auf 450° erhitzt, wobei weitere 15% der Tritium aus dem Titan herausdiffundierten. Diese Erscheinung lässt sich möglicherweise dadurch erklären, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht zwischen den drei "Tritiumtitanverbindungen" teilweise wieder eingestellt hat, wodurch die leichtflüchtige Phase erneut entstand und beim Erhitzen dissozierte.

Versuch 9: 80 mg Zr, 30 C T_2

Da auch Zirkon ein exothermes Tritiumabsorber ist, sollte in diesem Experiment das Verhalten dieses Metalls unter gleichartigen Bedingungen wie beim Titan untersucht werden. Dazu wurde der Versuch analog dem Experiment 8 durchgeführt. Das Zählrate-Temperatur-Diagramm (Abb. 35) zeigt im Prinzip den gleichen Verlauf wie bei Versuch 8. Bei 450°C sind noch 70% des Tritiums im Zirkon enthalten, während nach Oeffnen des Druckreglers die Zählrate auf 8,5% und nach Abpumpen auf 1,5% ihres Maximalwerts gesunken ist. Es sind also noch 450 mC im Zirkon enthalten. Das bedeutet ein stöchiometrisches Verhältnis von Zr_{55} T bzw. $ZrT_{0,018}$. 1,8 at % T_2 sind temperaturfest im Zirkon gebunden. Anschliessend wurde das System noch zweimal auf 450°C erhitzt und dann auf Zimmertemperatur abgekühlt. Der Tritiumgehalt sank beim ersten Mal um 32% und beim zweiten Mal um 8%. Die Erklärung für diesen Effekt ist die gleiche wie bei Versuch 8.

Versuch 10: 56 mg Ti, 20 C T_2

Da die Versuche 1, 2, 4, 5, 6, 8 eine lineare Abhängigkeit des temperaturfesten Rests von der Anfangskonzentration vermuten liessen, wurde ein Versuch mit einer in der noch offenen Lücke zwischen den Werten von 180 mC/mg und 535 mC/mg

liegenden Anfangskonzentration unternommen. (S. Abb.). Dann werden 20 C T_2 zu 56 mg Ti zugelassen, was zu einer Anfangskonzentration von 358 mC/mg führt. Der Erhitzungsvorgang wurde analog den Versuchen 8 und 9 durchgeführt. Jedoch wurde diesmal die Temperatur von 500°C eine Stunde lang konstant gehalten, bevor der Druckregler bei 450°C geöffnet und das System abgepumpt wurde. Der Verlauf der Zählrate-Temperaturkurve entspricht dem des Versuchs 8. Die Zählrate betrug bei 450°C (vor Oeffnen des Druckreglers noch 83,3% ihres Maximalwerts, während nach Oeffnen des Druckreglers die Zählrate auf 2,3 % ihres Maximalwerts abgesank. Nach Abpumpen waren noch 0,9% des Tritiums im Titan enthalten. Während bei den vorigen Versuchen die Konstanz der Zählrate bereits noch weniger als einer Stunde Abpumpen erreicht war, dauerte es bei diesem Experiment mehr als 2,5 Stunden, bevor die Zählrate auf den konstanten Wert gefallen war. Möglicherweise ist der Grund für diese Erscheinung darin zu suchen, dass das Titan bei der Konstanthaltung der Temperatur von 500°C gesintert war, und dass dadurch das Tritium nicht so leicht herausdiffundieren konnte.

Im Titan sind noch 190 mC T_2 enthalten. Das entspricht einem stöchiometrischen Verhältnis von $TiT_{0,0059}$ bzw. $Ti_{169}T$, es befinden sich also noch 0,59 at % T_2 im Titan.

Wie Abb. 36 zeigt, bestätigte dieser Versuch die Annahme von der Linearität der Abhängigkeit zwischen Anfangskonzentration und temperaturfestem Rest.

Durch nochmaliger Erhitzen der Rest auf 450°C wurde ein weiteres Absinken des Tritiumgehalts um 12% bewirkt. Die Erklärung dafür ist die gleiche wie bei Versuch 8.

E. Schlussdiskussion

In der Tabelle 2 sind die wichtigsten Daten und Messergebnisse der einzelnen Versuche nochmals zusammengefasst. Ausserdem sind in Abb. 36 und 37 die temperaturfesten Reste als Funktion der Anfangskonzentration bzw. der Konzentration bei 450°C mit geschlossenen Hahn H1, d.h. mit Tritiumgegendruck aufgetragen. Man kann daraus ersehen, dass beim Erhitzen von

feinverteiltem Titan in einer Tritiumatmosphäre ein für technische Anwendung genügend grosser temperaturfester Rest gebildet wird, und zwar ohne Mitwirkung von Sauerstoff mit anderen Beifügungen. Wichtig ist dabei, dass man von einer hohen Anfangskonzentration des Tritiums im Metall ausgeht und im abgeschlossenen Volumen, also unter Tritiumgegendruck erhitzt, so dass während der Erhitzungsvergangs ein grosser Teil des Tritiums im Metall verbleibt. Dies ist besonders deutlich aus Abb. 36 zu ersehen. Während der temperaturfeste Rest bei den mit geschlossenen Hahn H1 durchgeführten Experimenten proportional mit der Anfangskonzentration zunimmt, liegt der entsprechende Wert beim Experiment 3, bei dem ohne T_2 - Gegendruck erhitzt wurde, wesentlich niedriger. Die Abb. 37 zeigt ausserdem eine starke Zunahme des temperaturfesten Rests mit der Tritiumkonzentration bei 450°C.

Daraus kann man schliessen, dass der temperaturfeste Rest nicht schon bei Zimmertemperatur, sondern bei erhöhter Temperatur gebildet wird.

Aus den Analysen der Zählrate-Temperatur-Diagramme und der Druck-Temperatur-Diagramme kann man folgern, dass ausser dem temperaturfesten Rest noch zwei andere "Titantritium-verbindungen" gebildet werden, die schon bei niedrigeren Temperaturen zerfallen. Das Experiment mit Zirkon lässt ein gleichartiges Verhalten dieses Metalls vermuten.

Experimente mit grösseren und kleineren Volumina des Vakuumsystems und mit verschiedener Regie des Erhitzungsvorgangs würden eine Entscheidung zulassen, bei welcher Temperatur der temperaturfeste Rest vorwiegend gebildet wird. Dies soll das Ziel späterer Untersuchungen sein.

Eindhoven, den 14. Januar 1965

Philips Forschungslaboratorium
N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken

FMS

J. Kaspersma
G. van der Lugt

Literaturliste

1) O. Reifenschweiler: "A Suitable Tritium carrier for Gas Discharge Tubes", 2.Genfer UN Konferenz 1958, Pergamon Press, London

2) J.F. v.d. Vate, O. Reifenschweiler, G. v.d. Ligt: "Onderzoekingen naar de temperatuurvastheid van fijnverdeelde metaal-tritium-systemen in vacuum", Nat.Lab.Verslag Nr. 3663

3) P.J. Kalff, O. Reifenschweiler, G. v.d. Ligt: "Enkele Experimenten aan Metaal-Zuurstof-Tritium-Systemen", Nat.Lab.Verslag Nr. 3772

4) O. Reifenschweiler: "Ein Druckregler für Wasserstoffisotope mit grosser Einstellgeschwindigkeit des Gleichgewichtdruckes", Phys.Verh. (Mosbach) 12, 181, 1961

5) O. Reifenschweiler: "A Pressure regulator and Pumping Device suitable for Hydrogen Isotopes", Rev.Sce. Instr. 35, 456, 1964

6) G.G. Libowitz: "The Nature and Properties of Transition Metal Hydrides", Journal of Nuclear Materials 2, No. 1, 1, 1960

7) Donald P. Smith: " Hydrogen in Metals", Table I, Page XII, The University of Chicago Press, Chicago, Illinois.

TABELLE 1

Versuch	Zimmertemperatur			350°			400°			450°		
	t s 10^4 c	%	mC/mg	t s 10^4 c	%	mC/mg	t s 10^4 c	%	mC/mg	t s 10^4 c	%	mC/mg
1-2	1239	100	1,4	1238	100	1,4	1283	96	1,34	2418	51	0,71
	1524	"	"	1539	99	1,39	1794	85	1,19	2808	54	0,76
	1516	"	"	1546	98	1,37	1750	87	1,22	3020	50	0,7
3	422	100	0,7	477	88	0,62	686	62	0,43	1546	27	0,19
	447	"	"	585	73	0,51	861	52	0,36	1636	27	0,19
	454	"	"	575	79	0,55	972	47	0,33	1968	23	0,16
4	296	100	0,96	320	93	0,89	357	83	0,8	552	53	0,51
	314	"	"	374	84	0,81	434	60	0,68	693	45	0,44
	334	"	"	391	85	0,82	460	73	0,7	773	43	0,42
5	375	100	0,66	380	99	0,65	394	95	0,63	864	43	0,29
	390	"	"	408	96	0,63	447	87	0,57	1080	36	0,24
	391	"	"	395	99	0,65	403	97	0,64	992	39	0,26
6	373	100	5,4	390	95	5,1	663	56	3,2	1739	22	1,15
	402	"	"	445	91	4,9	1034	39	2,1	2063	19	1,05
	452	"	"	491	92	5,0	1095	41	2,22	2235	19	1,1
Fabrikation	87	100	4,5	94	91	4,1	119	80	3,57	1053	8,3	0,37
	91	"	"	100	90	4,0	135	70	3,12	1194	7,6	0,34
	115	"	"	125	92	4,1	162	71	3,17	1413	8,1	0,37

(t s = Zeit in s, in der 10^4 Zählstösse gemessen werden).

TABELLE 2

Versuch Nr.	m_{Ti} (mg)	T_2 (mC)	Anfangs-konzen-tration mC/mg	Konzentration bei 450°C mit T_2 Gegendruck mC/mg	Temperatur-fester Rest %	Temperatur-fester Rest mC/mg	Rest nach nochmaliger Erhitzen auf 450°C %	Rest nach nochmaliger Erhitzen auf 450°C mC/mg
1	16	10^4	180	90	-	-	-	-
2	16	$2x10^4$	180	90	0,8	1,4	52	0,73
3	16	10^4	440	-	0,5	0,7	26	0,18
4	16	10^3	37,5	3,3	2,5	0,96	47	0,45
5	56	10^4	59	35	1,1	0,66	39	0,26
6	16	$1,82x10^4$	630	245	0,87	5,4	20	1,1
8	56	$3x10^4$	535	420	0,9	4,8	70	3,4
9	80(Zr)	$3x10^4$	375	298	1,5	5,0	60	3,0
10	56	$2x10^4$	358	254	0,9	3,3	88	2,9

N.V. Philips Gloeil. fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G. v. d. Ligt
V. Bihl

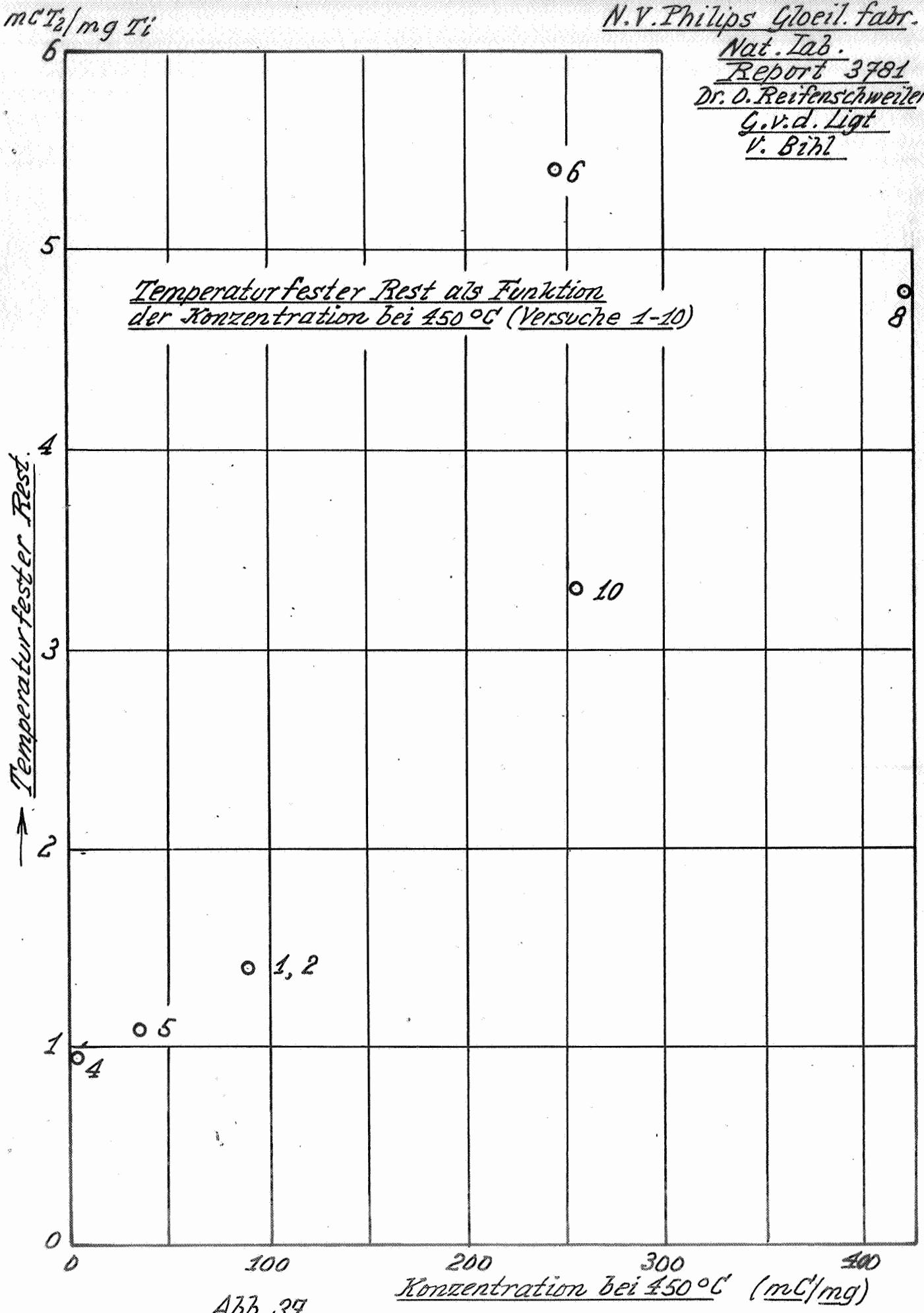


Abb. 37

N.V. Philips Gloeil. fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. D. Reifenschweiler
G. v. d. Ligt
V. Bihl

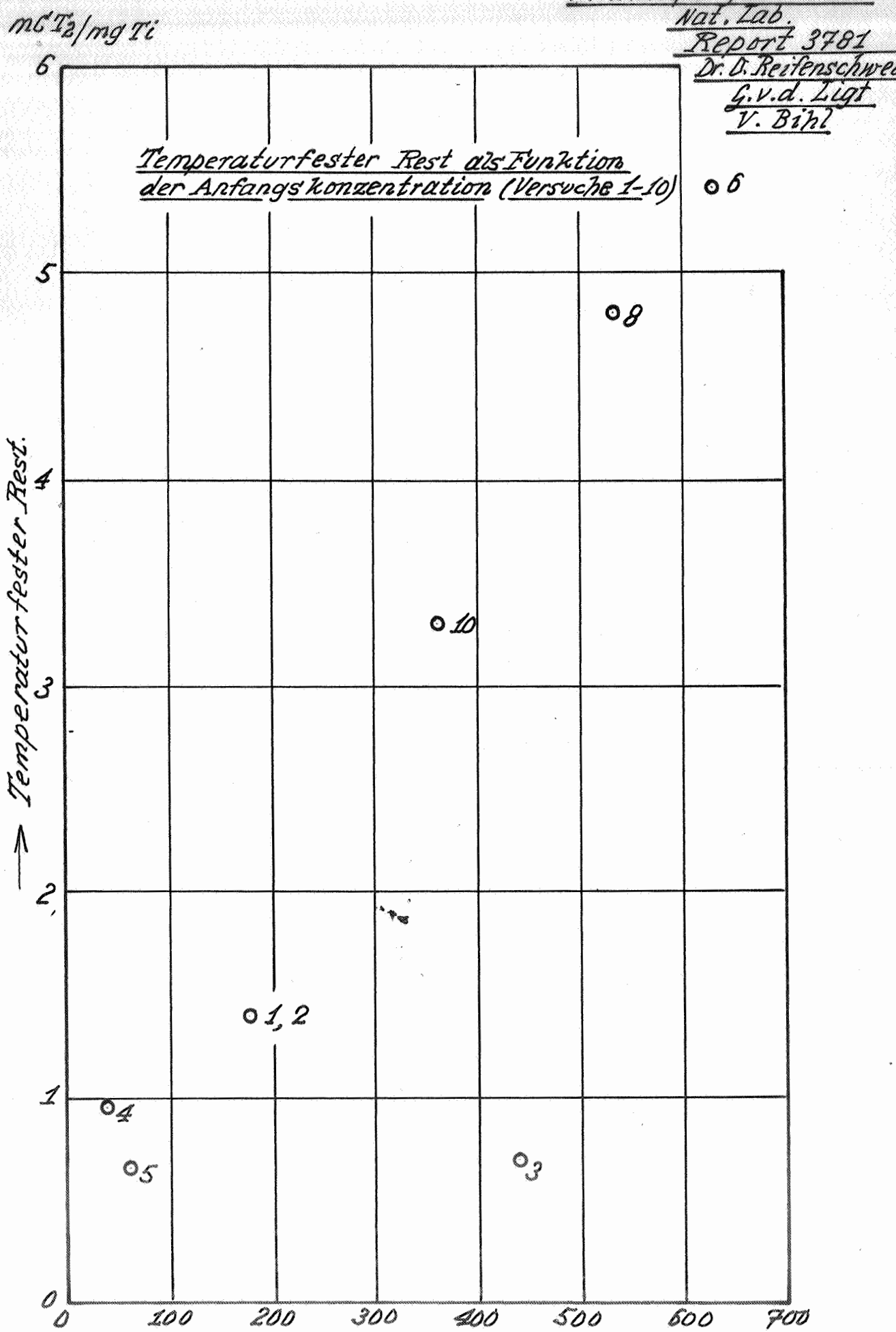


Abb. 36

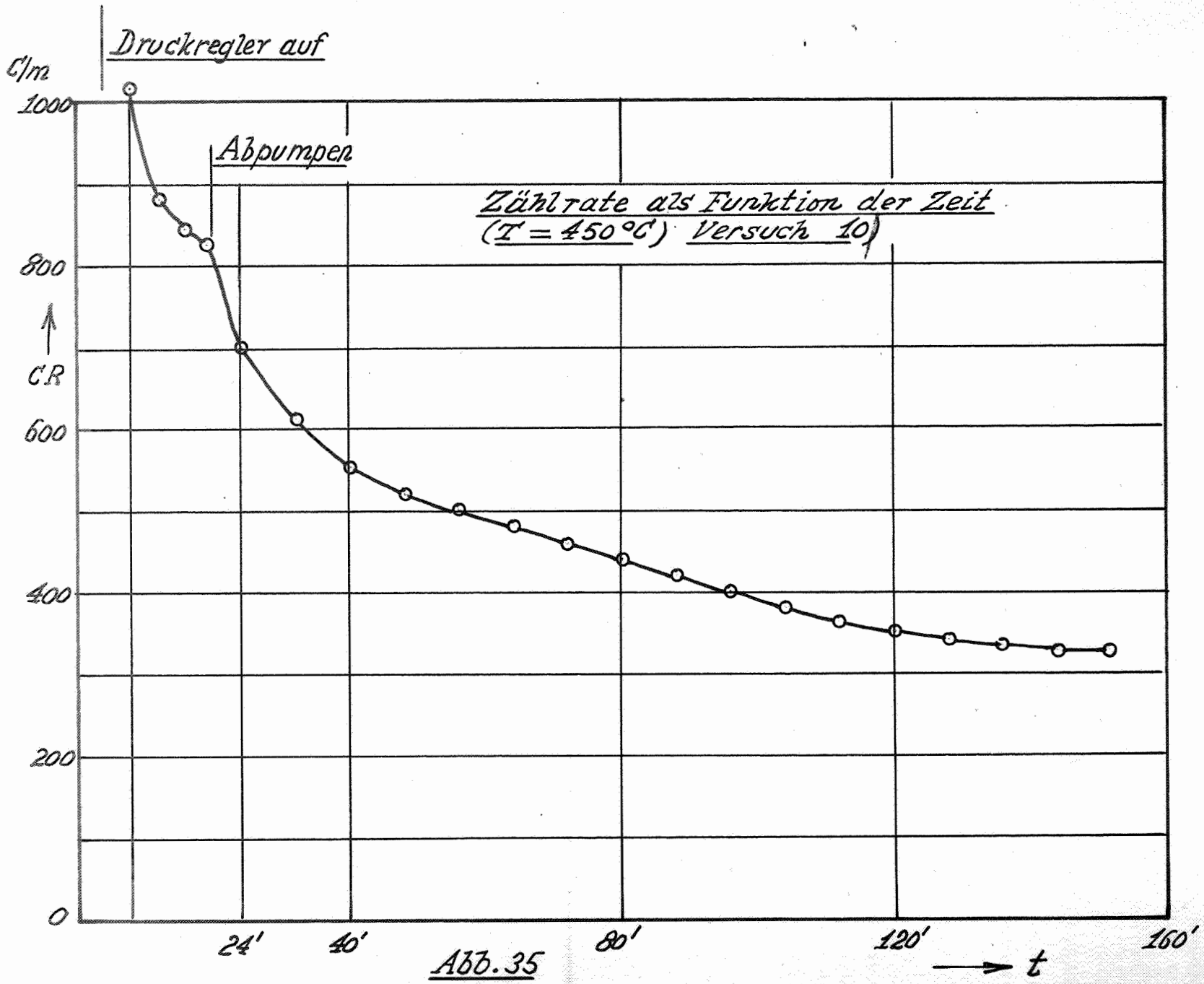


Abb. 35

N.V. Philips' Gloeil. Fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G. v. Ligt
V. Bihl

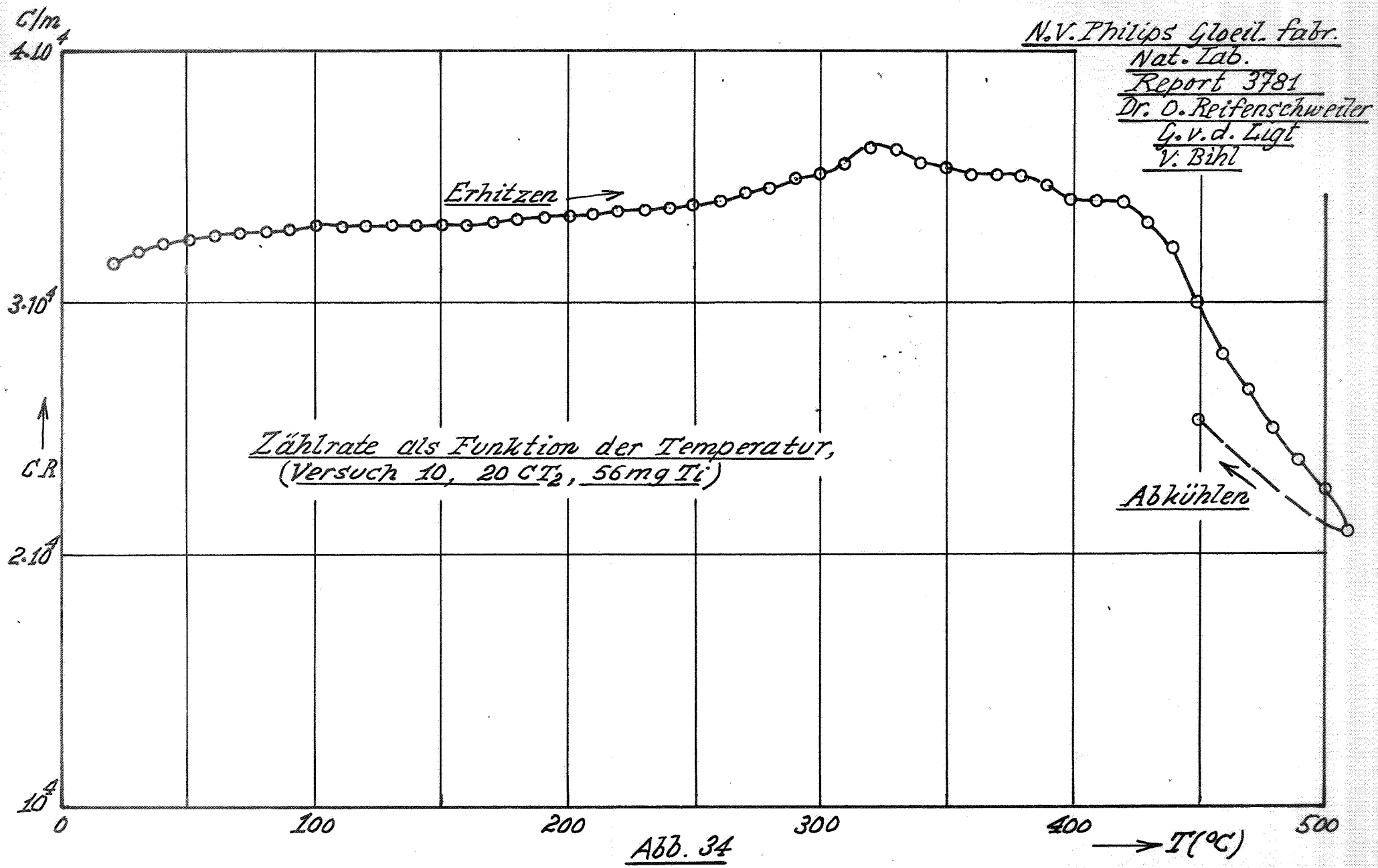

N.V. Philips Gloeil. fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G. v. d. Ligt
V. Bihl
C/m
4.10^4
3.10^4
2.10^4
10^4
CR
Erhitzen
Abkühlen
Zählrate als Funktion der Temperatur,
(Versuch 10, 20 CI_2, 56 mg Ti)
0
100
200
300
400
500
T(°C)

Abb. 34

N.V. Philips Gloeil. fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G. v. d. Ligt
V. Bihl

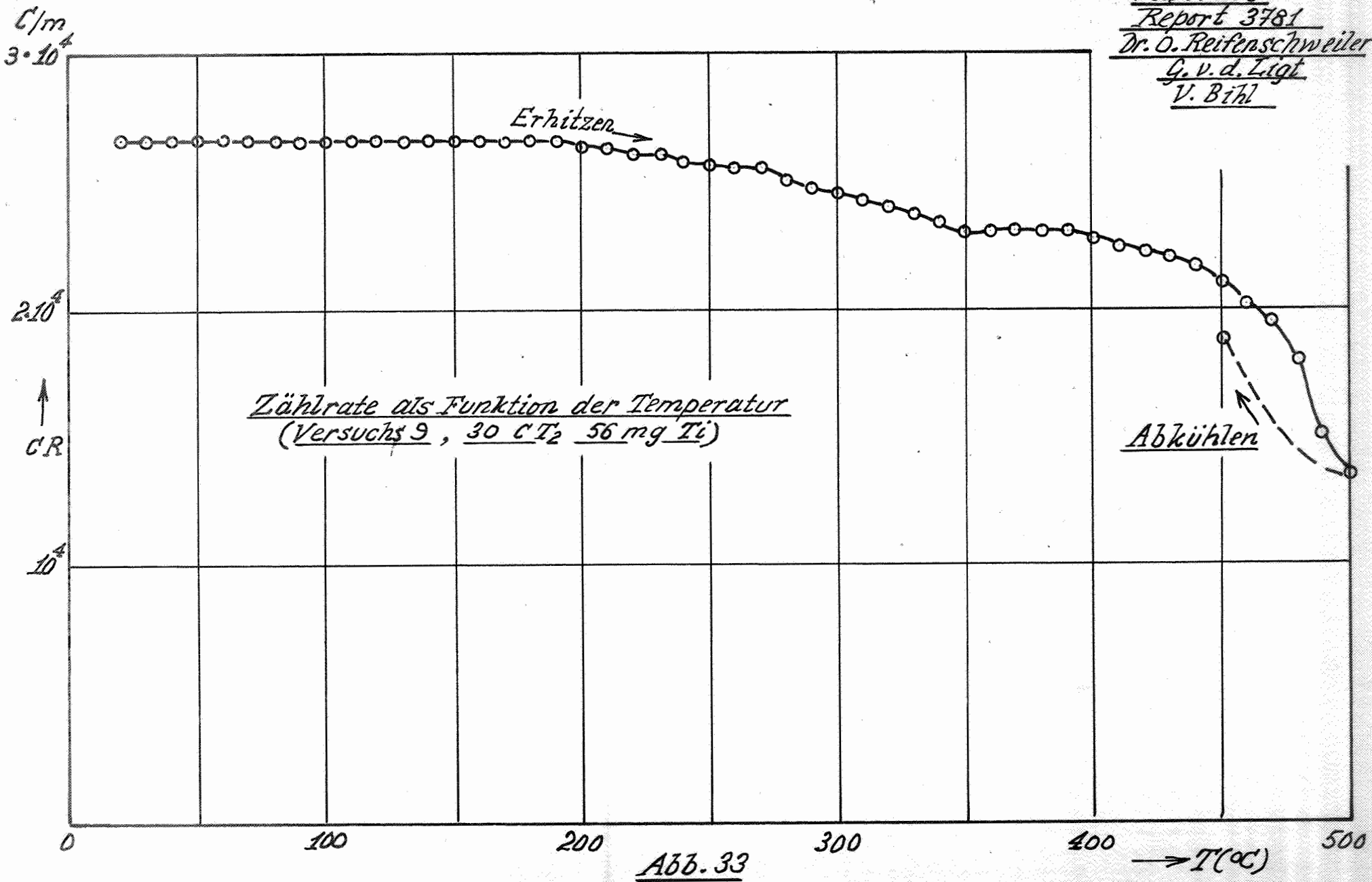


Abb. 33

N.V. Philips Gloeil. fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Ligt
V. Bihl

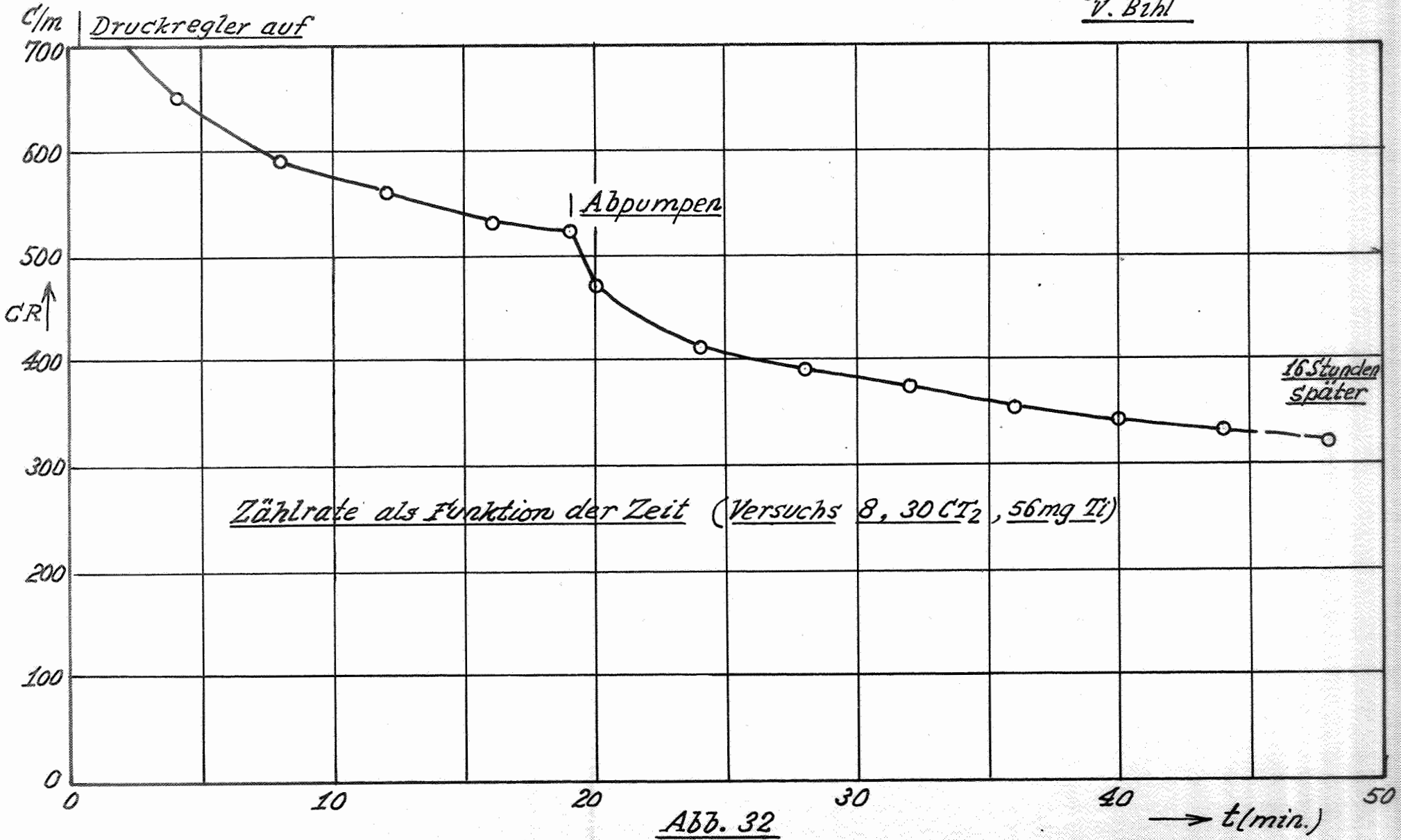


Abb. 32

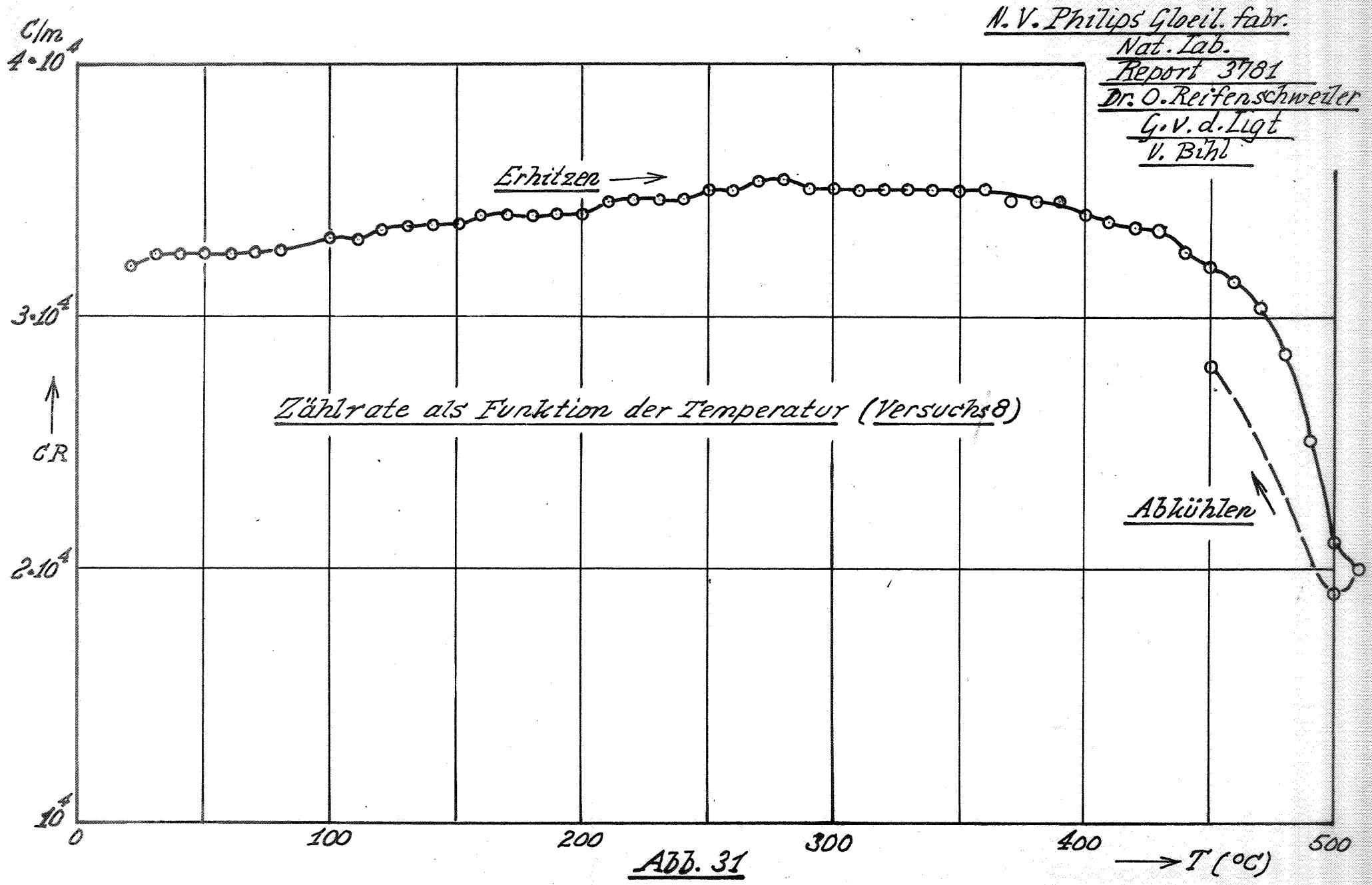

N.V. Philips Gloeil. fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G.v.d. Ligt
V. Bihl
C/m
4·10^4
3·10^4
2·10^4
10^4
CR
Erhitzen
Abkühlen
Zählrate als Funktion der Temperatur (Versuchs 8)
0
100
200
300
400
500
T (°C)

Abb. 31

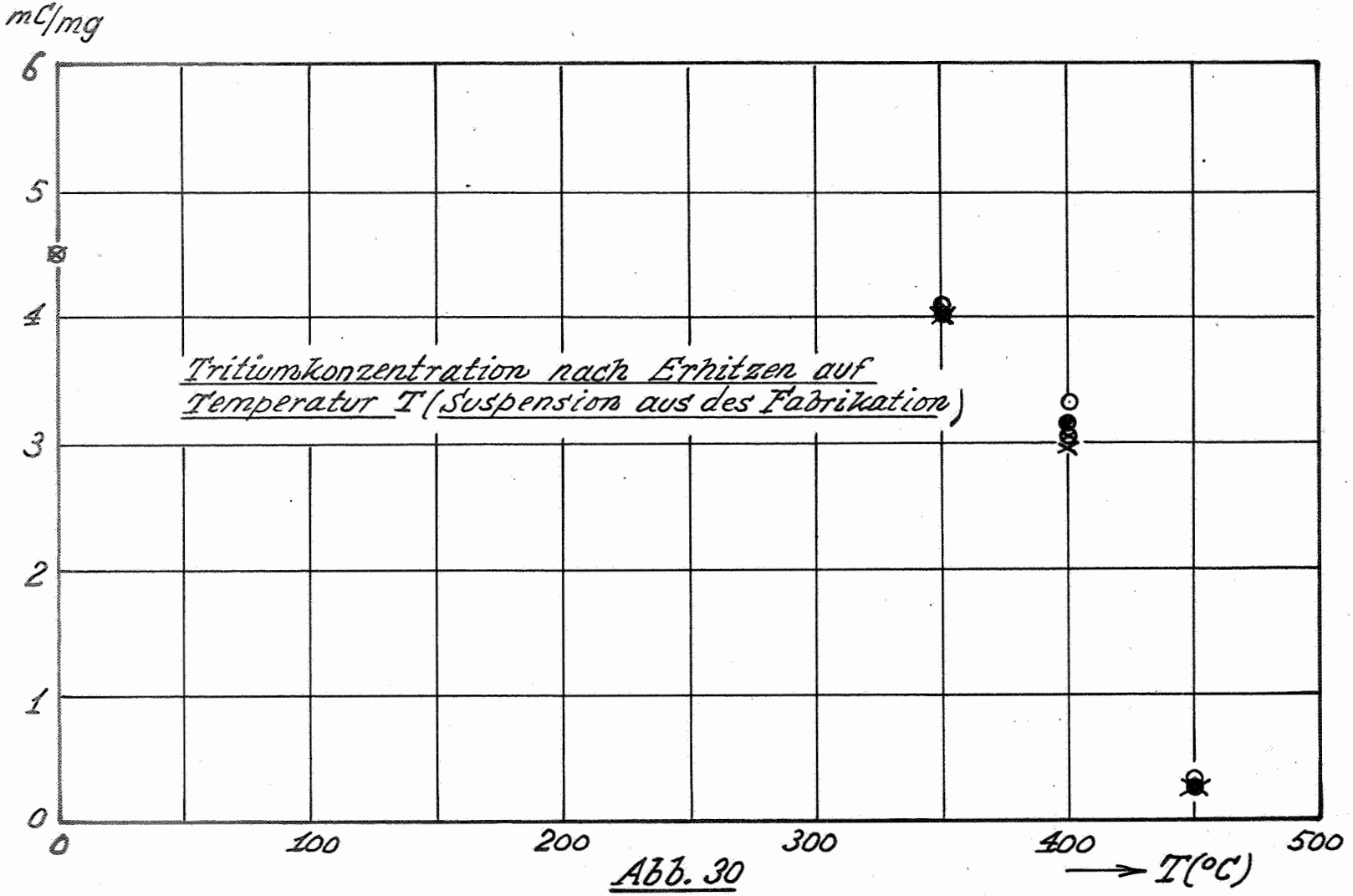


Abb. 30

N.V. Philips Gloeil. Fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G. v. d. Lugt
V. Bihl

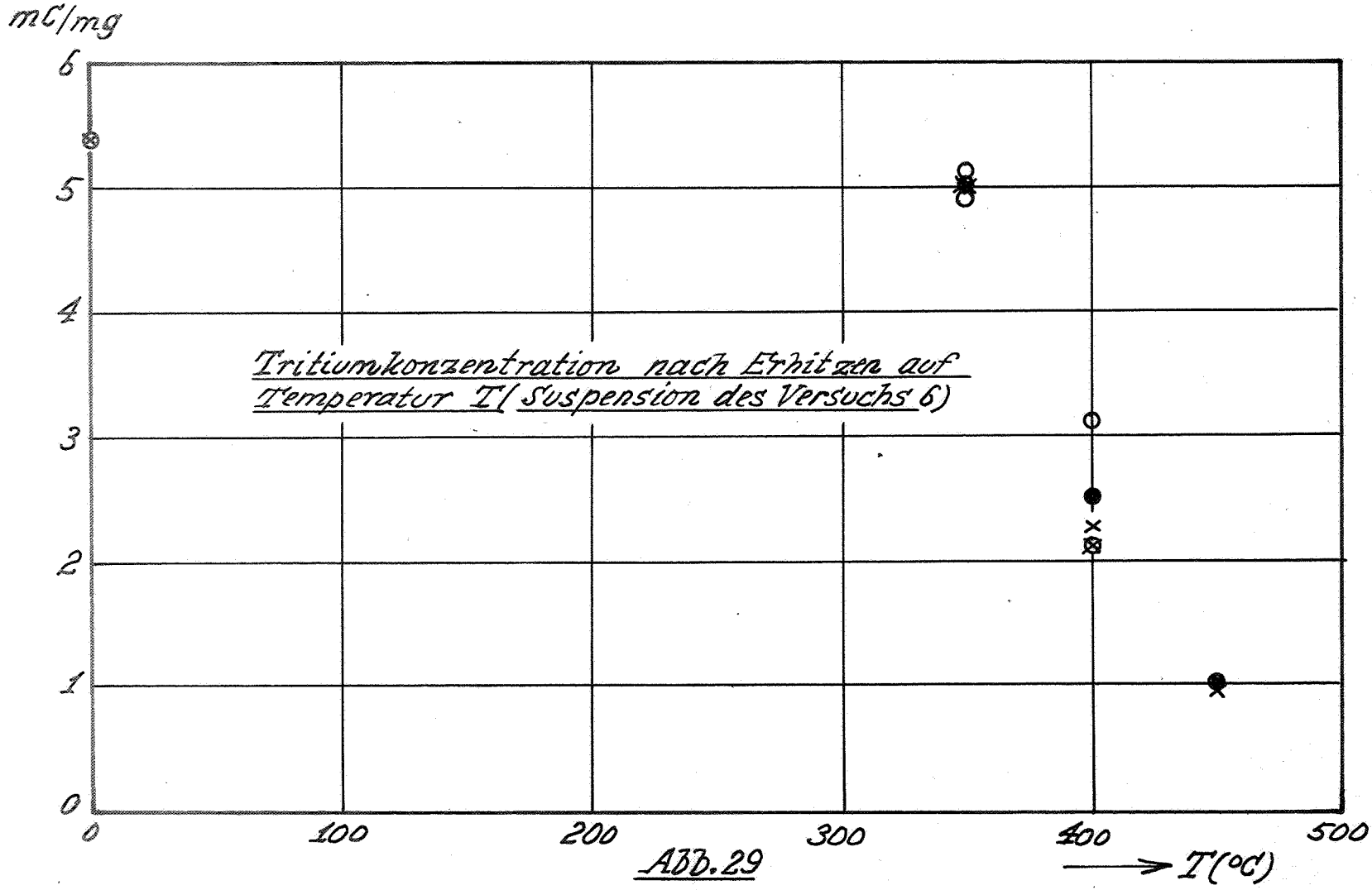


Abb. 29

N.V. Philips' Gloeil. Fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Lijt
H. Bijl

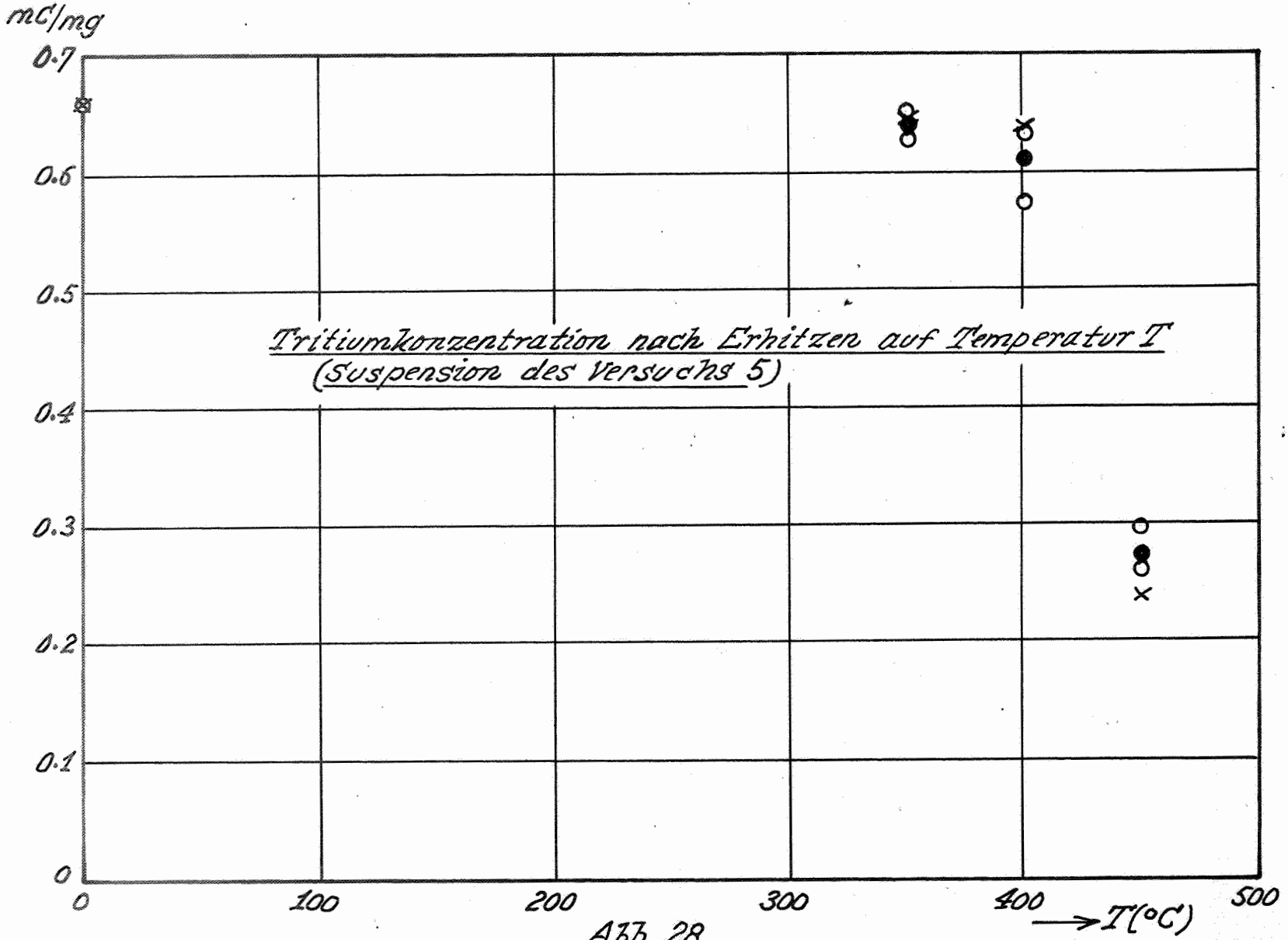


Abb. 28

N.V. Philips Gloeil. Fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reitenschweiler
G. v.d. Zyl
P. Bihl

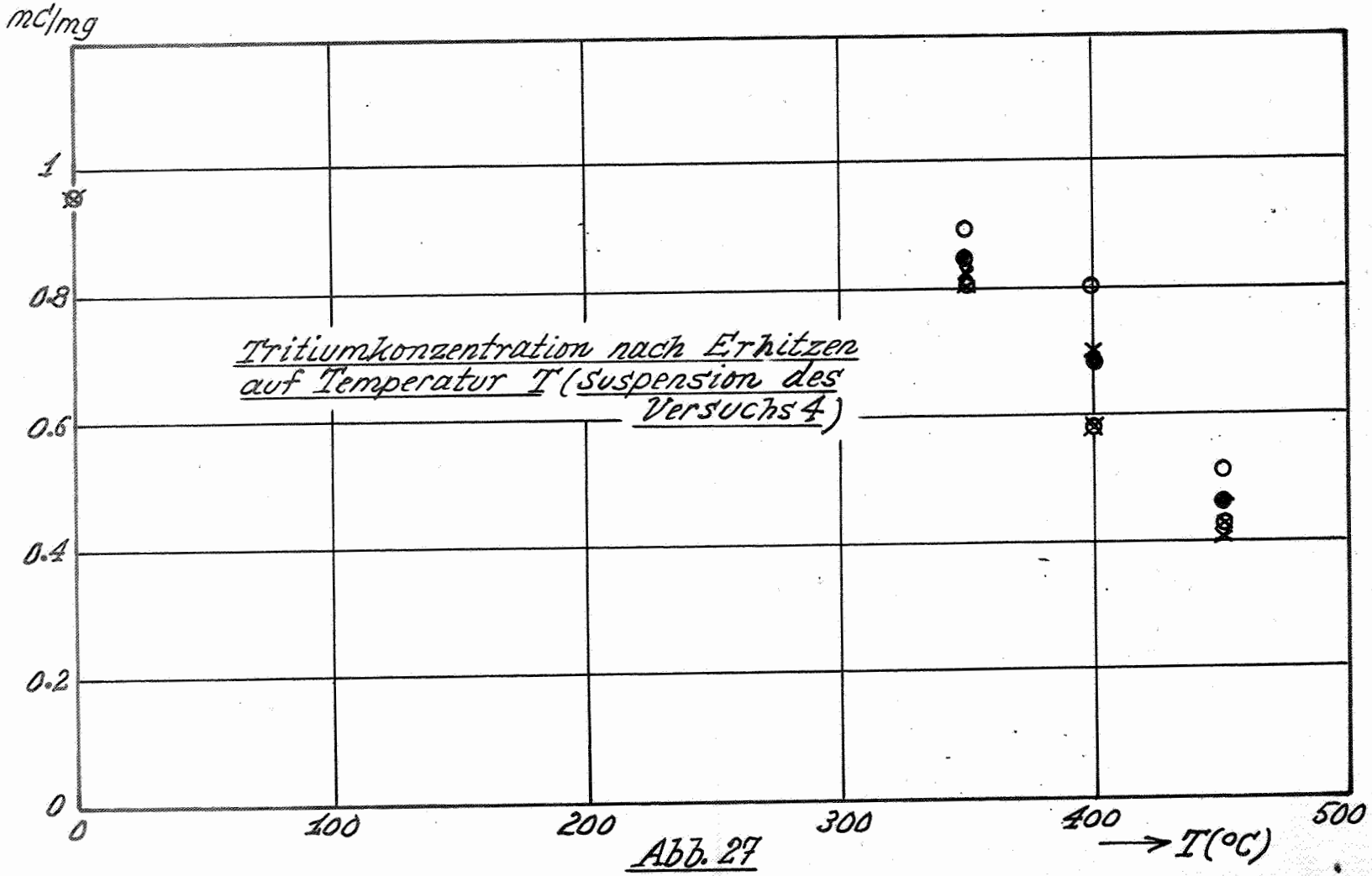


Abb. 27

N.V. Philips Gloeil. Fab.
Afd. Leb.
Report 3781
Dr. O. Reitbrinschweiler
G. v.d. Lugt
G. Bihl

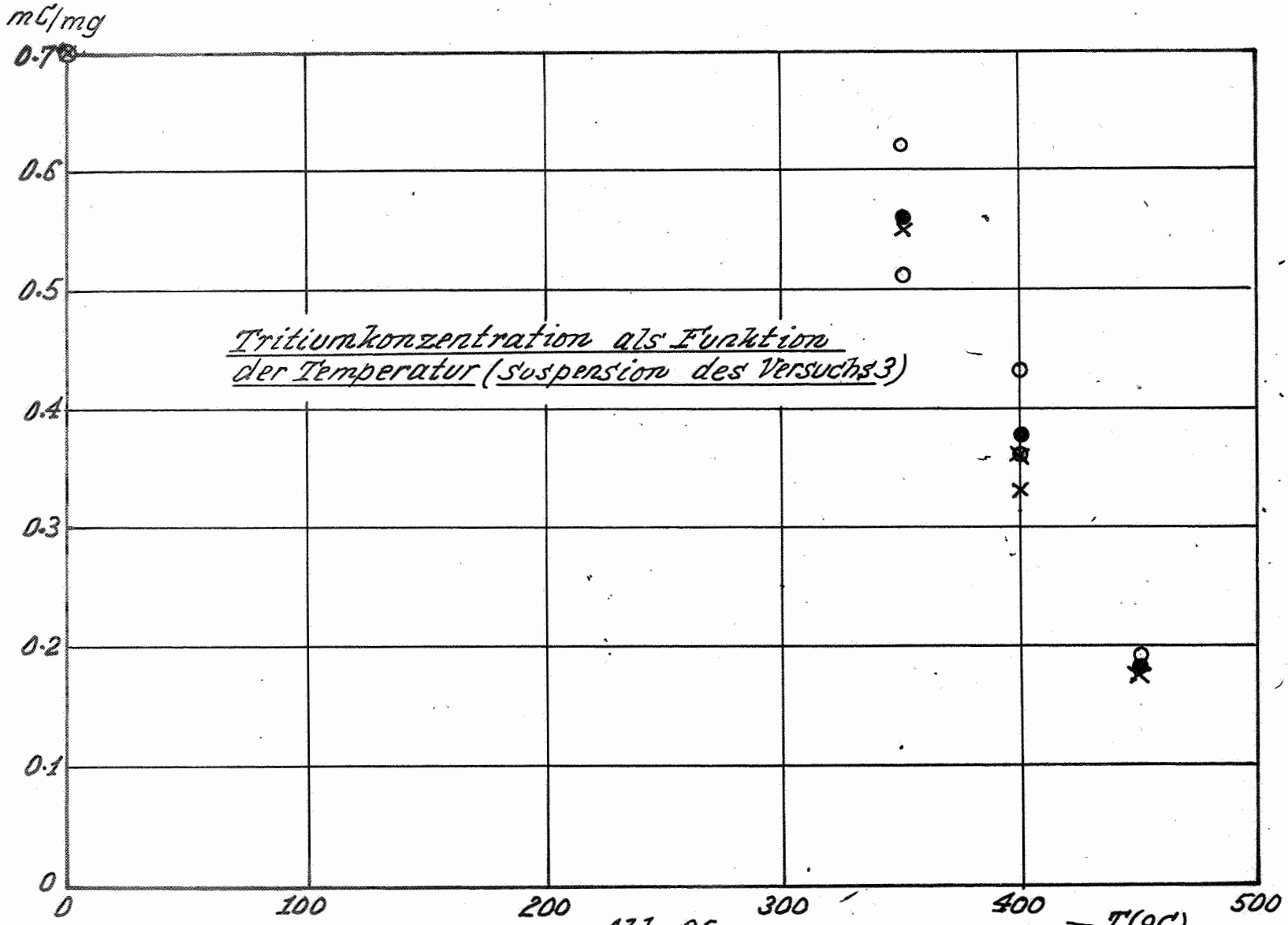


Abb. 26

N.V. Philips Gloeil. Fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reitzenschweiler
G. v. d. Tigt
V. Bihl

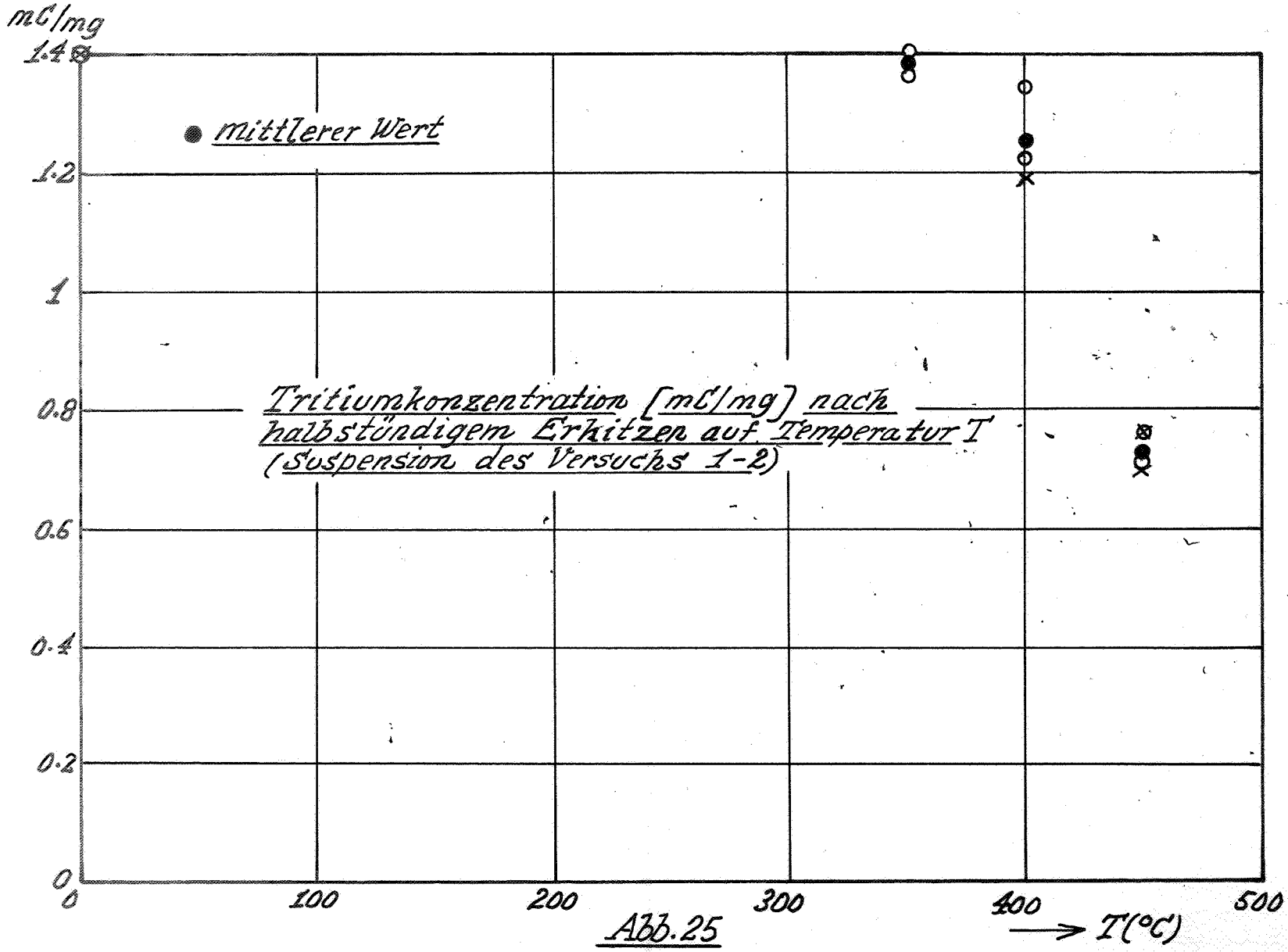


Abb. 25

N.V. Philips' Gloeil. Fab.
Nat. Lab.
Report 3784
Dr. D. Reifenschweiler
G. v.d. Zijpt
V. Bühl

N.V. Philips Gloeil. fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G. v. d. Zigt
V. Bihl

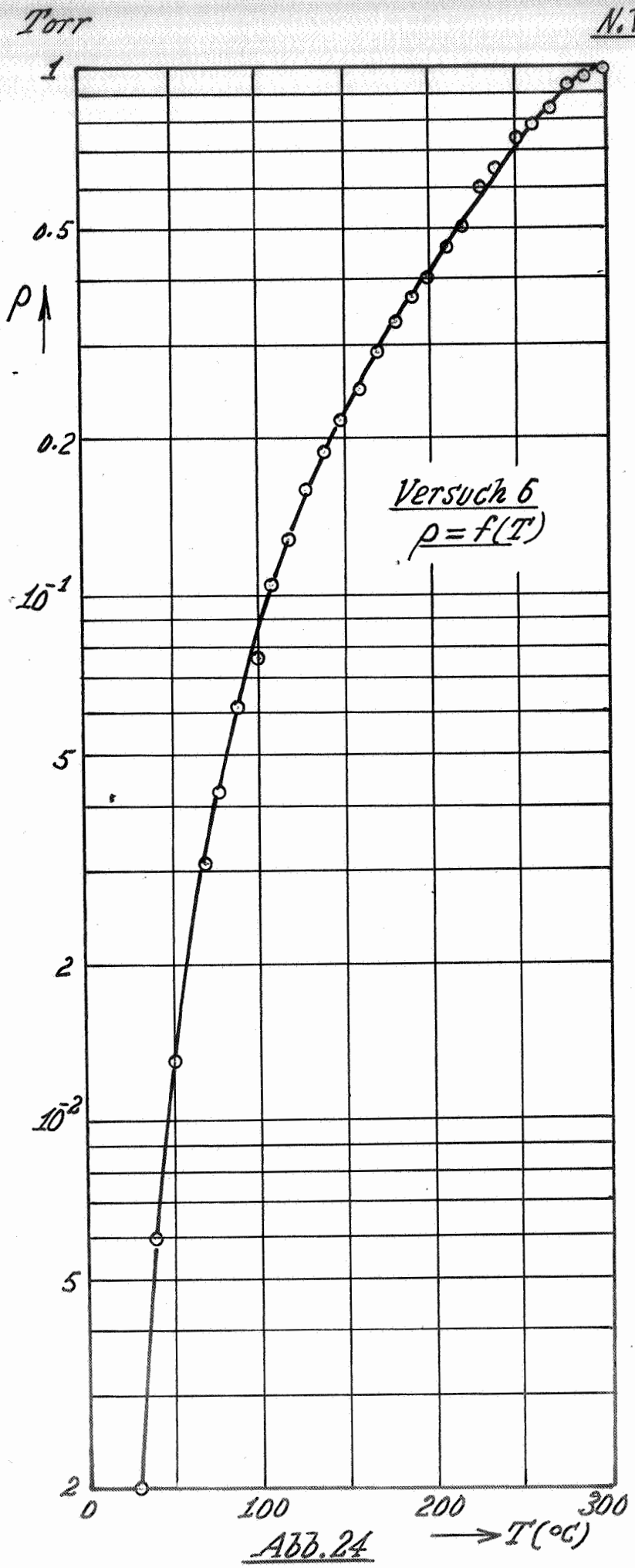


Abb. 24

N.V. Philips Gloeil. fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G. v. d. Ligt
V. Bihl

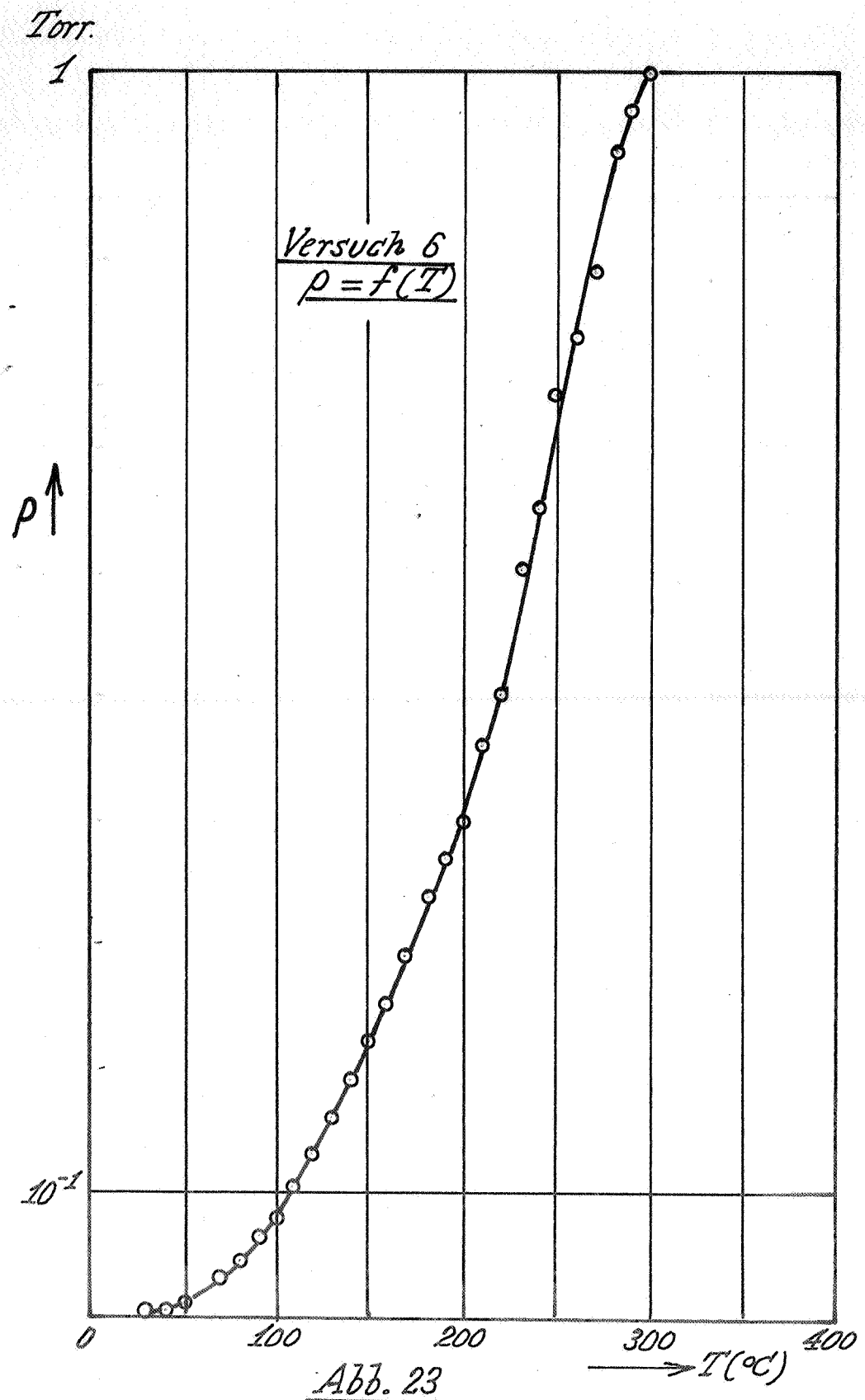


Abb. 23

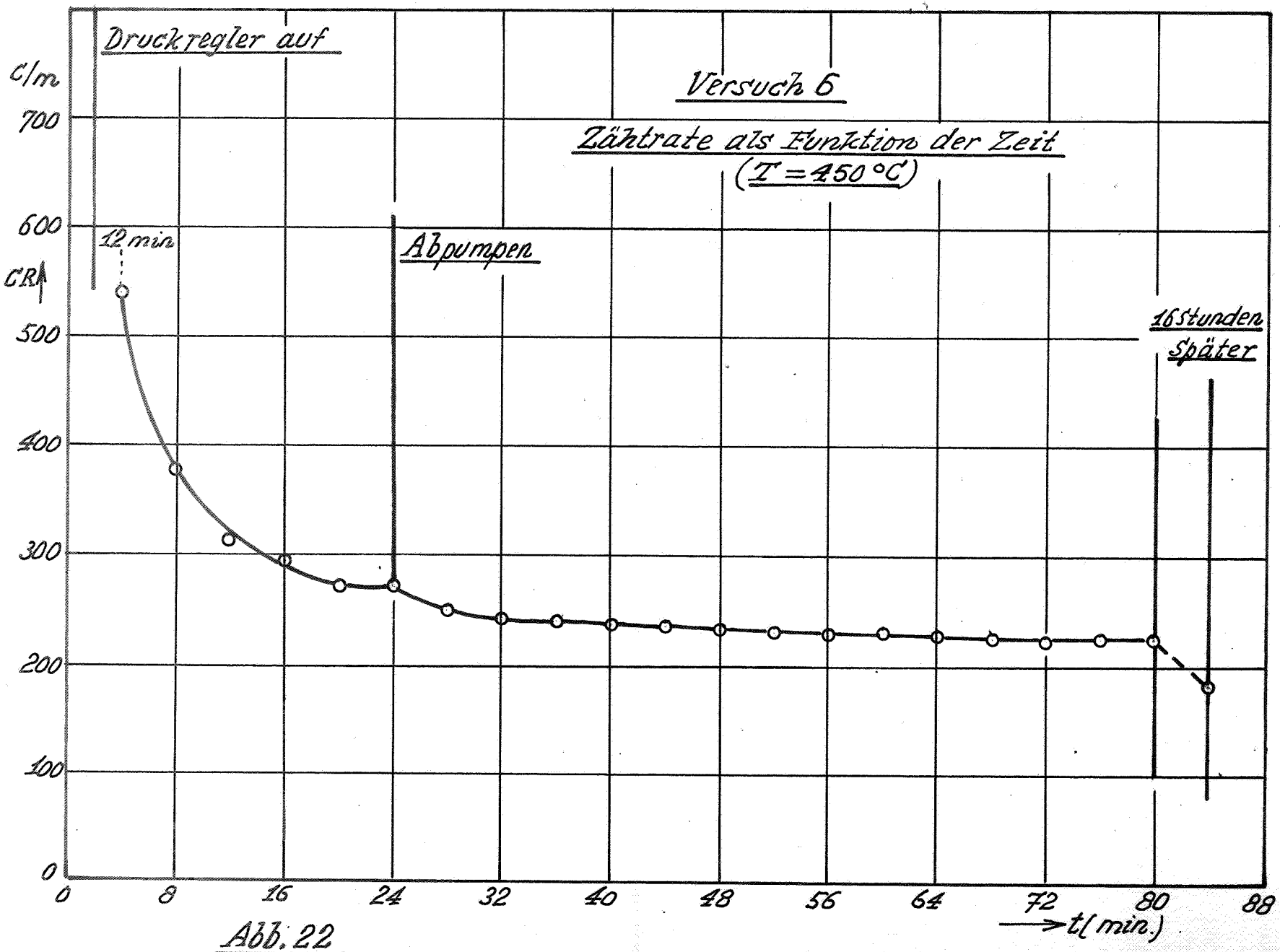


Abb. 22

N.V. Philips' Gloeil. Fabr.
Afd. Röntgen
Rapport 3781
Dr. J. Reitsma
Gr. v. d. Ligt
A. Bijl

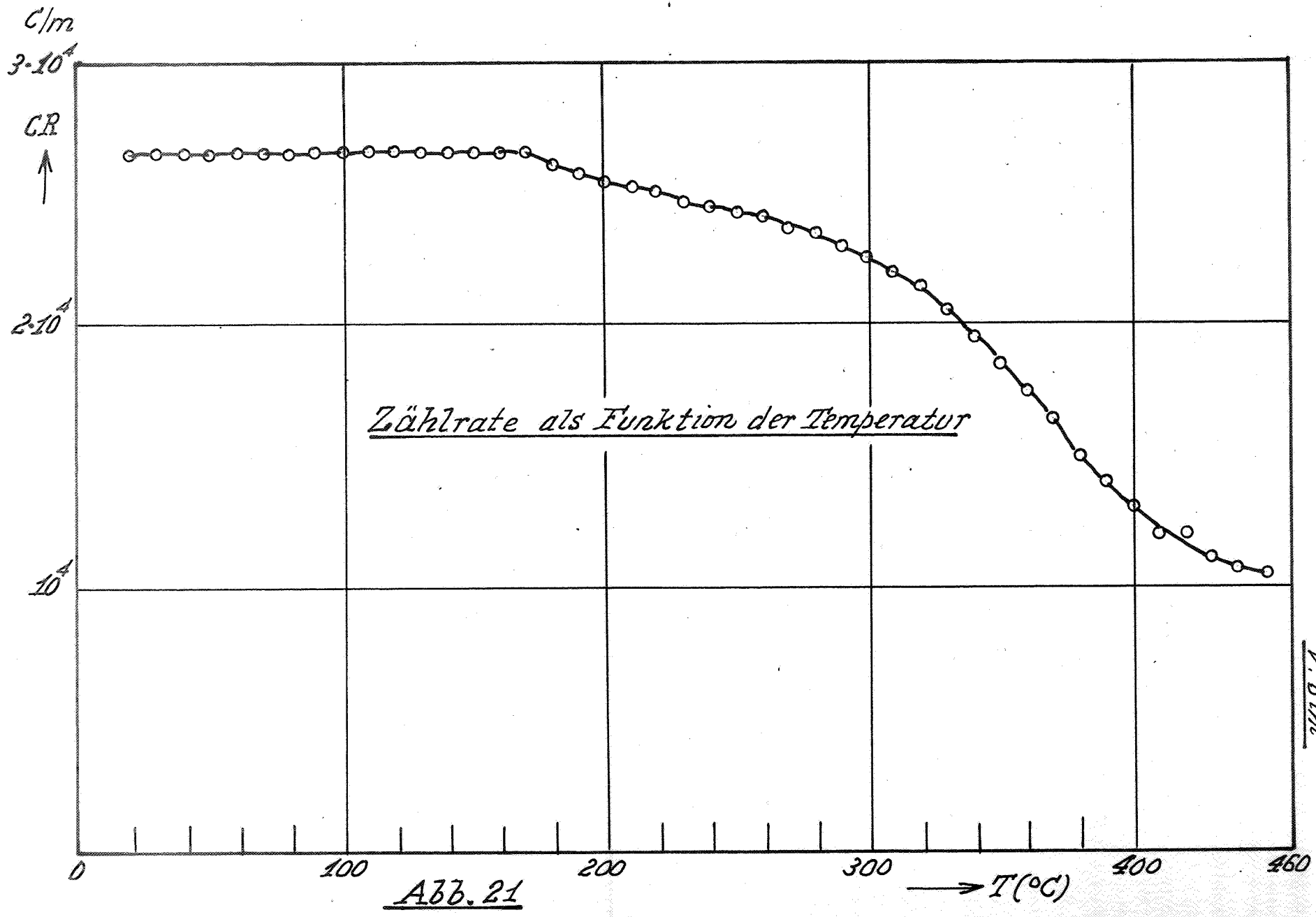


Abb. 21

N.V. Philips Gloeil. Fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G. v.d. Lugt
V. Bahl

N.V. Philips Gloeil. fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G.v.d. Zigt
V. Bihl

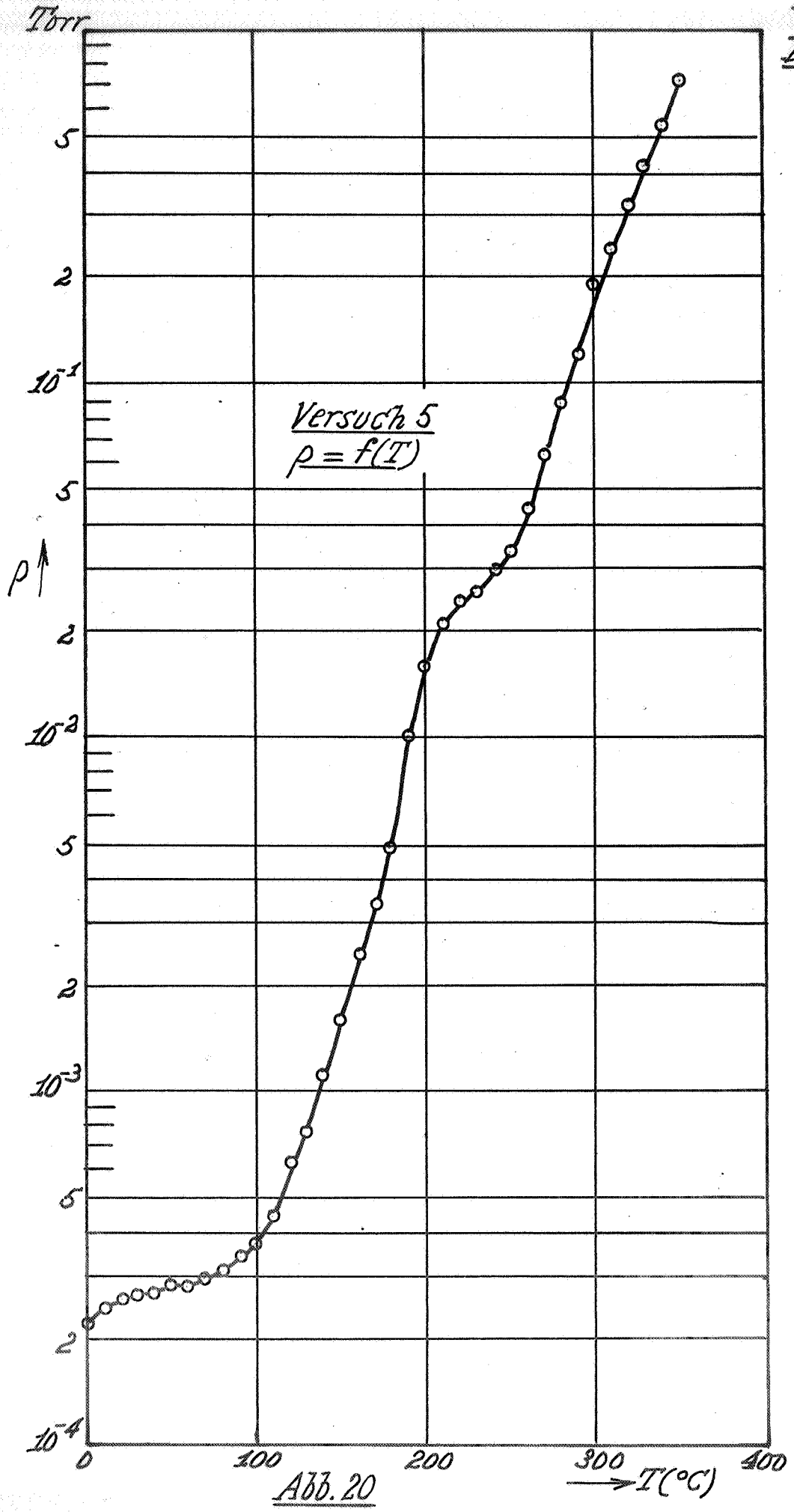


Abb. 20

N.V. Philips Gloeil. fabr.
Nat. Lab.
Report 3781
Dr. O. Reifenschweiler
G.v.d. Ligt
V. Bihl

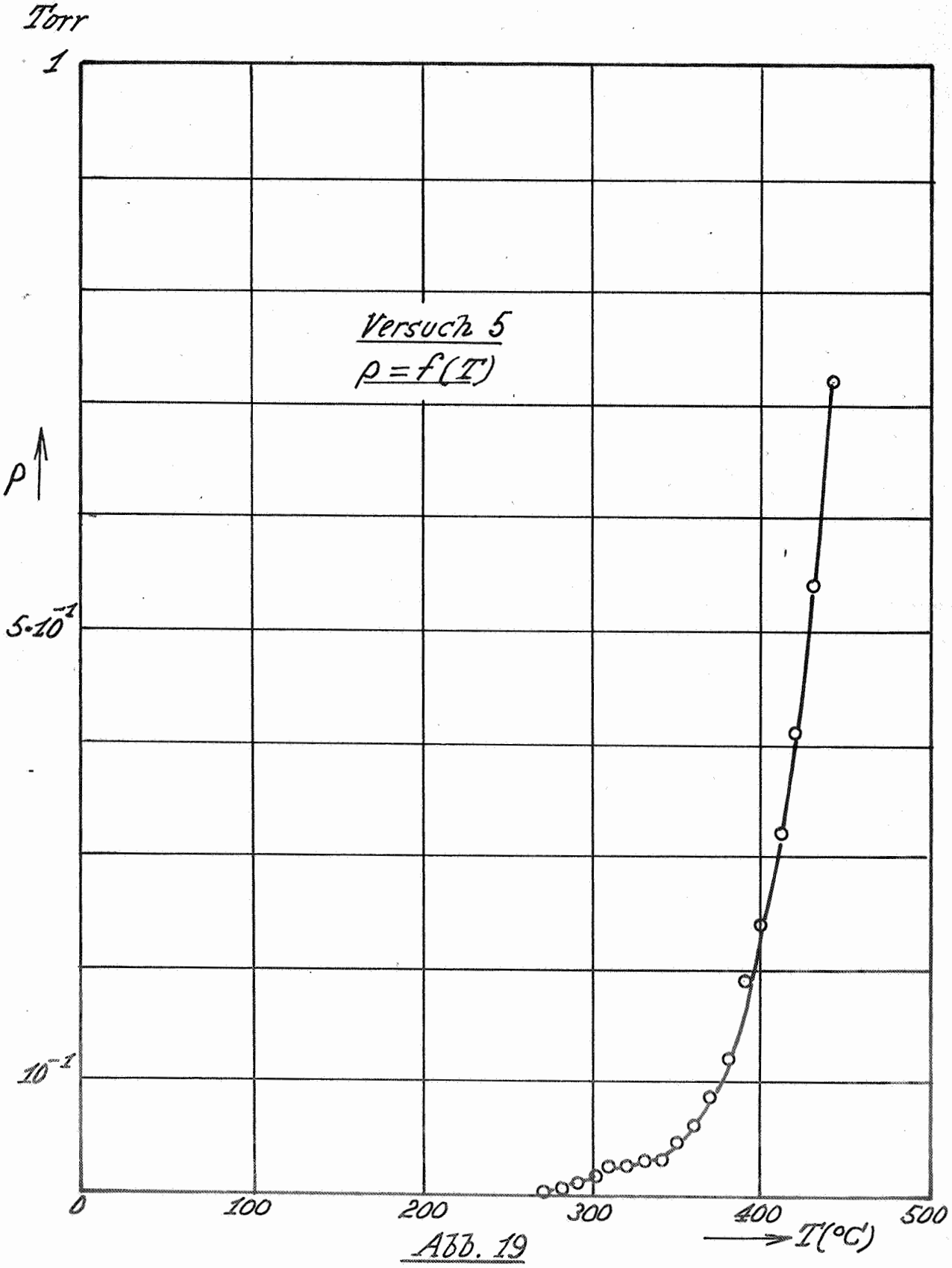


Abb. 19

N.V. Philips Gloeilampenfabrieken
Eindhoven
Afdeling
Dr. S. Rodrigues
Datum
Blad

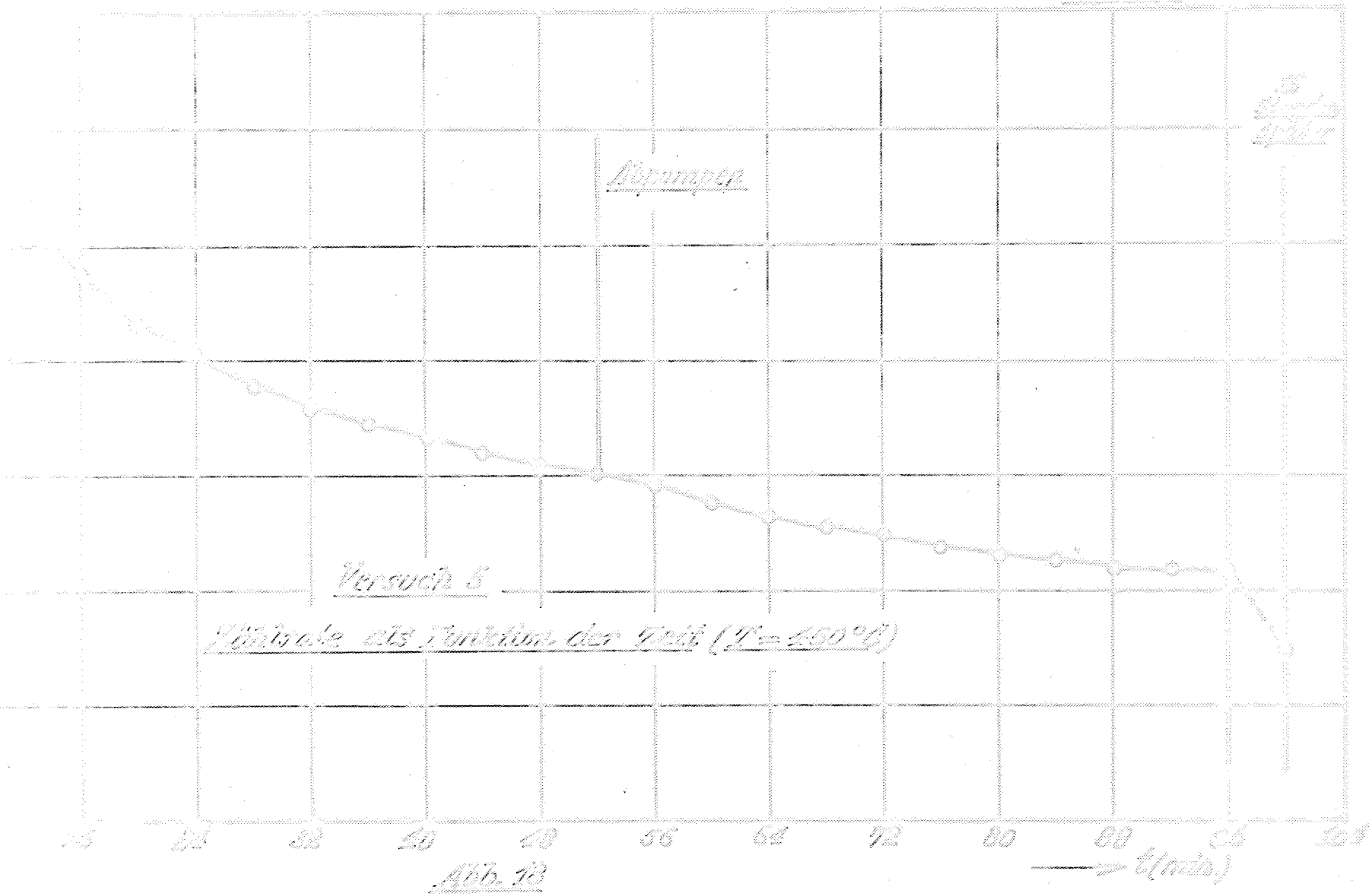


Abb. 10

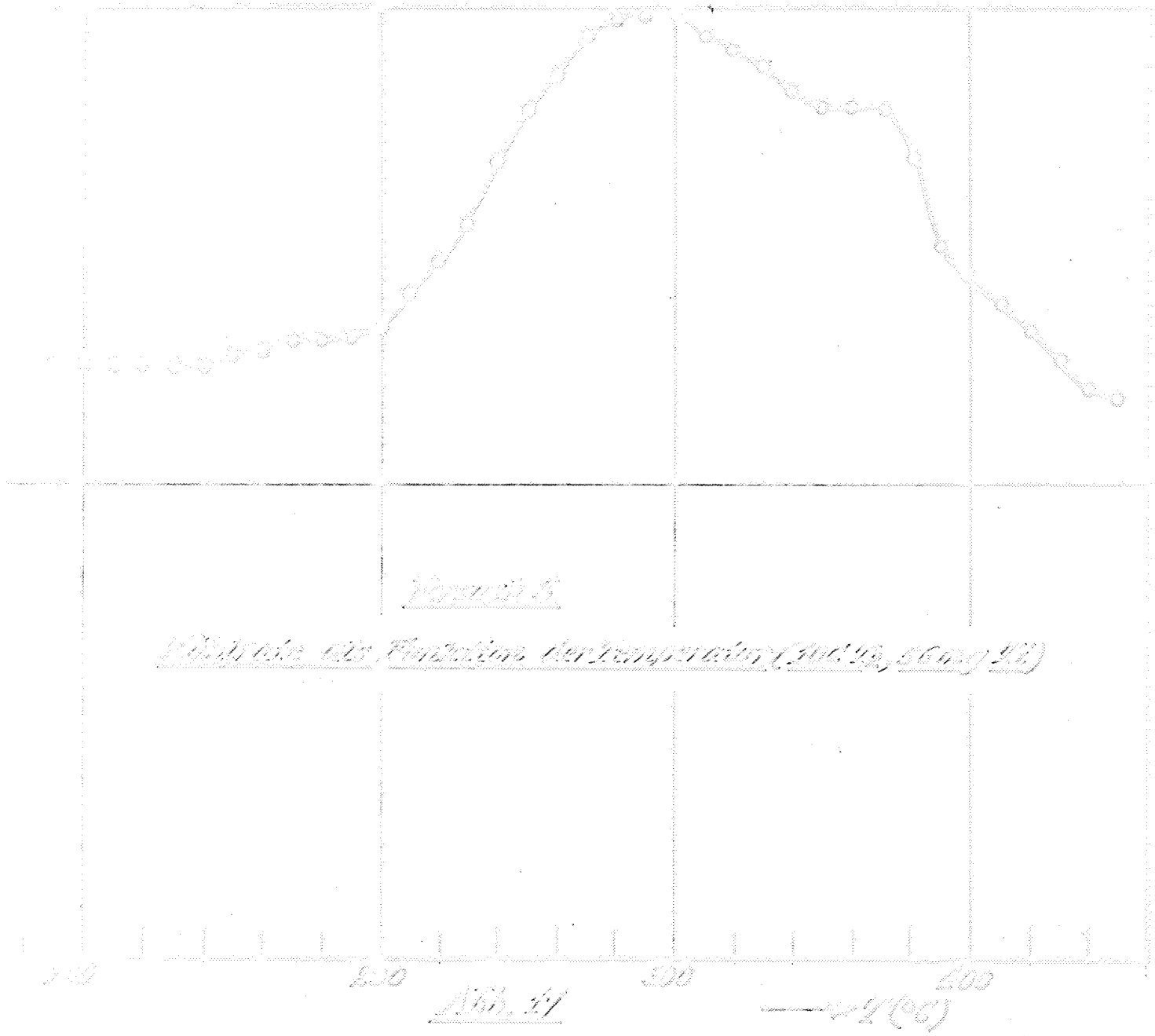
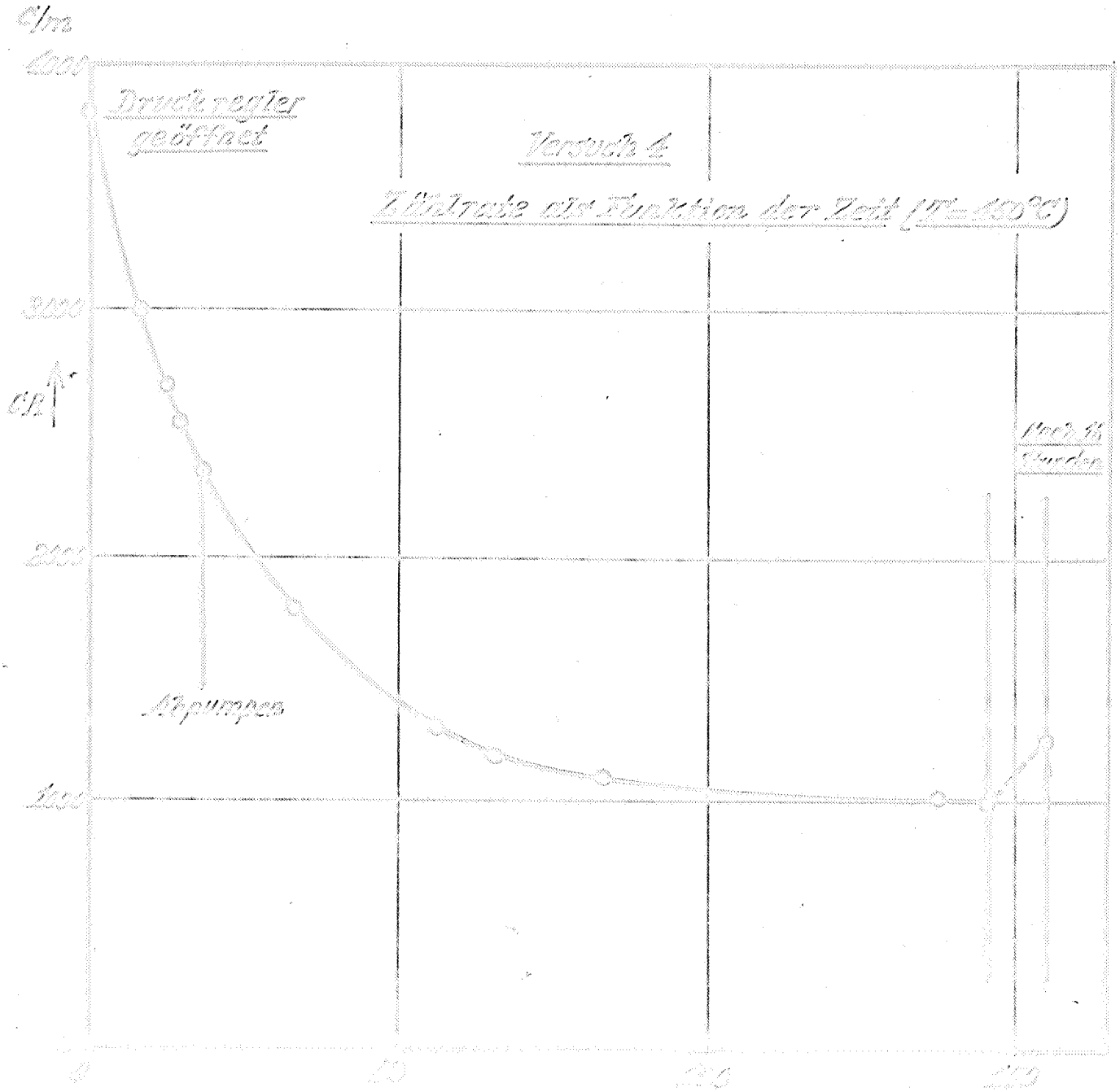


Abb. 14


cm³/m
4000
3000
2000
1000
cm³
Druckregler geöffnet
Versuch 4
Zählrate als Funktion der Zeit (T = 400°C)
Abpumpen
Druck ab
Gardex
0
10
20
30

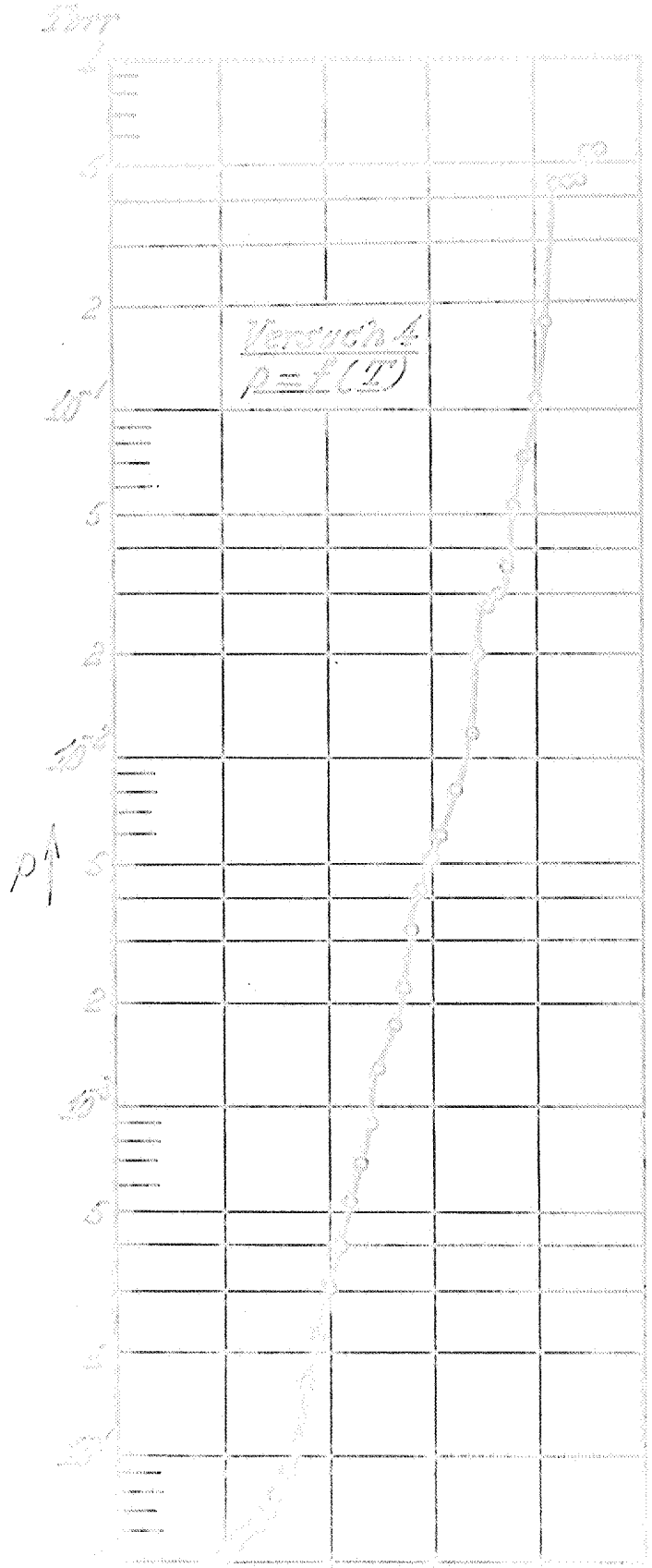
Versuch 4

$CR = f(t)$ $T = \text{const.}\ (150°C)$

$CR - CR_0 = a e^{-\rho t}$ CR_0 ist die Dämrate, die durch den temperaturfreien Rest verursacht wird

$a = 1445\ \text{cm/min}$ $\rho = 0.022\ \text{min}^{-1}$

$(CR - CR_0) = 1445\, e^{-0.022 t}$ t in Minuten



Versuch Nr. 4 Vol. 10 l. Datum 1901 m. d. Indicatorfeder 6 at d. Kol. V. Bihl

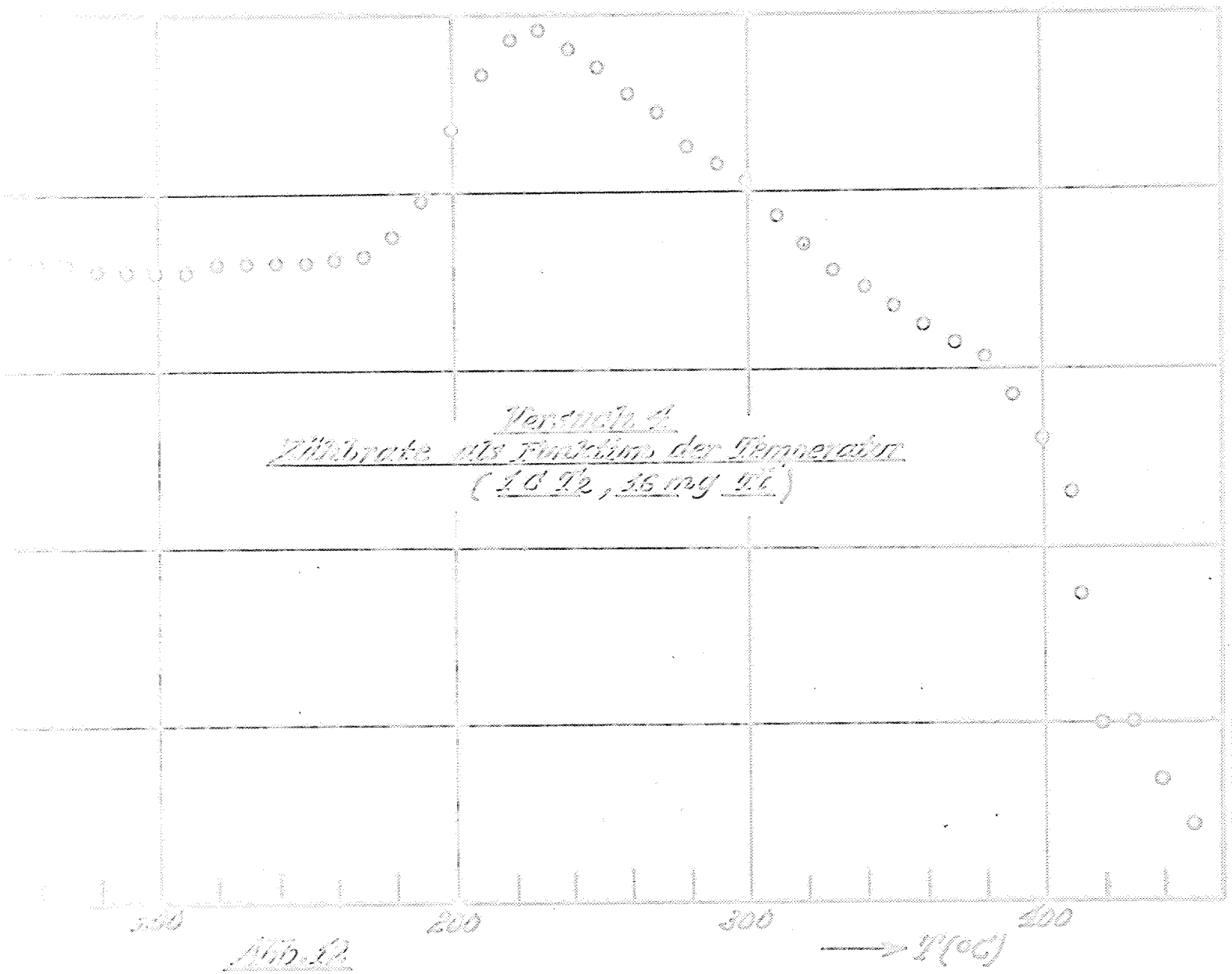

Versuch 1
Filtrate als Funktion der Temperatur
(10 Tr, 46 mg Tl)
100
200
300
400
→ T(°C)

Abb. 12

N.V. Philips Gloeilampenfabrieken
Afd. Lab.
Eindhoven 3782
Ontvangstbewijs
Ontv. 1 AUG. 1956
V. Otte

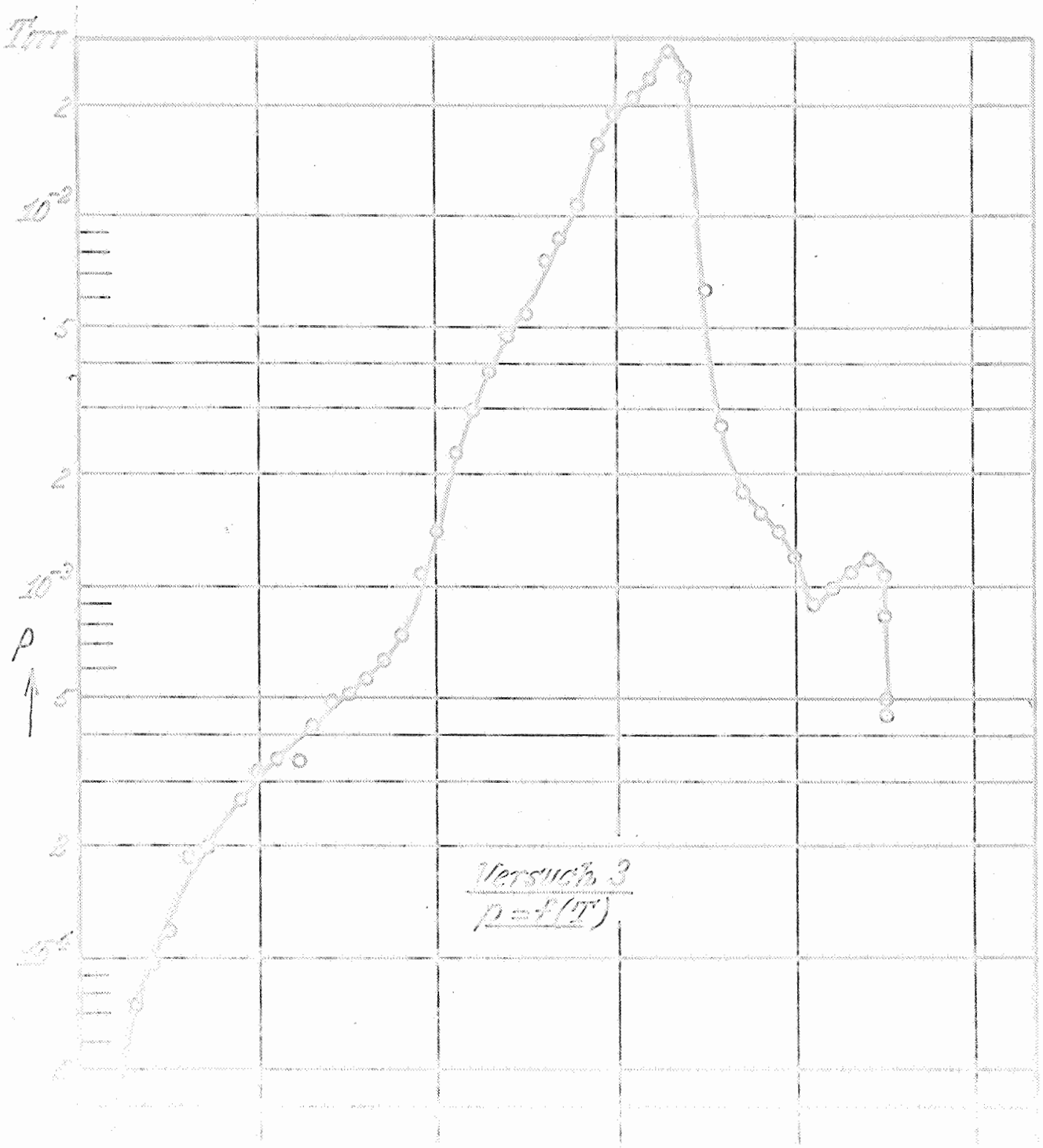
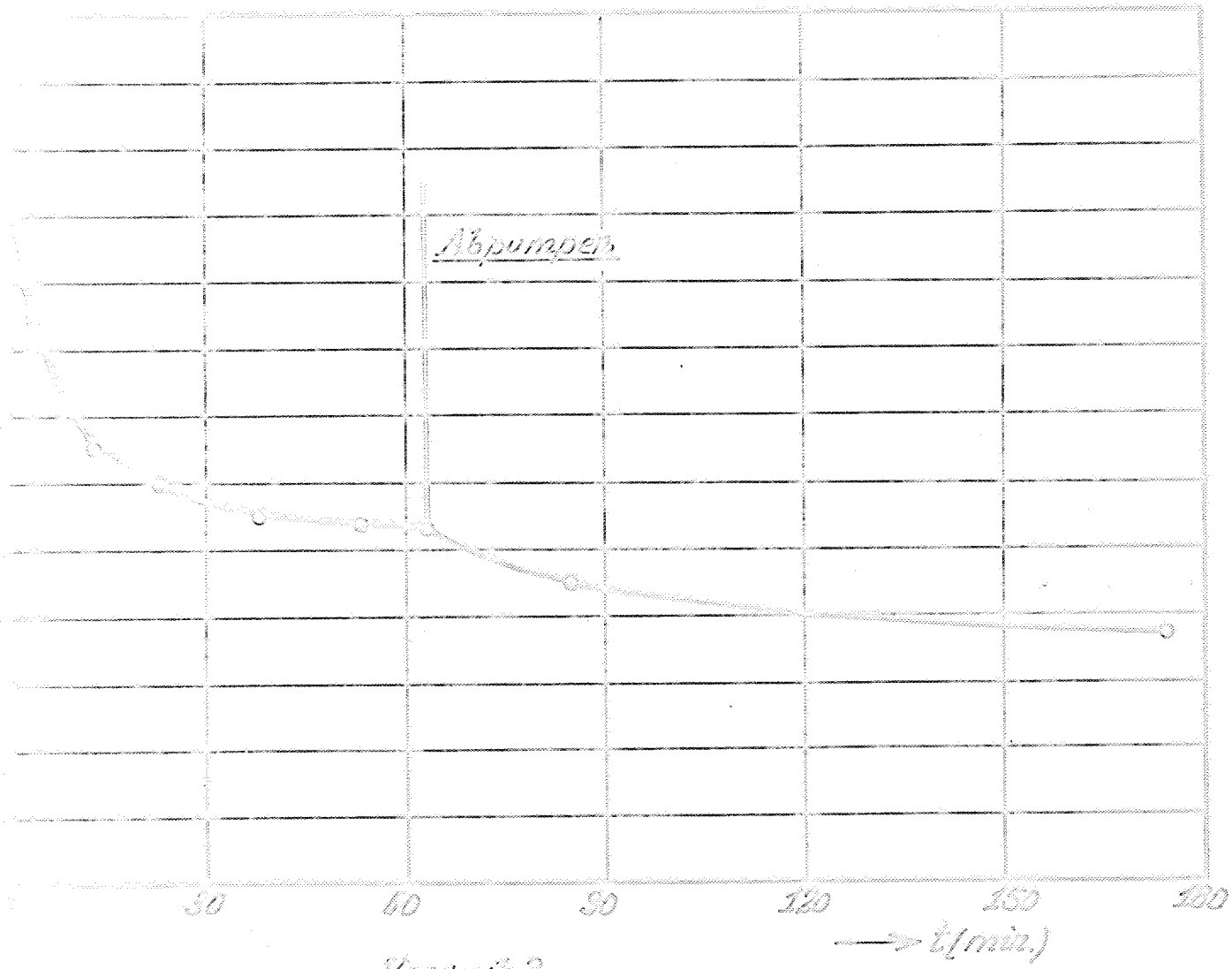


Abb. 4

Abb. 10



Versuch 3

Nitrate als Funktion der Zeit ($T = 450\,°C$)

Versuch 3
$Cu(ClO_4)_2$, 46 mg Ni; Druckregler offen
Spurabe als Funktion der Temperatur

Abb. 9

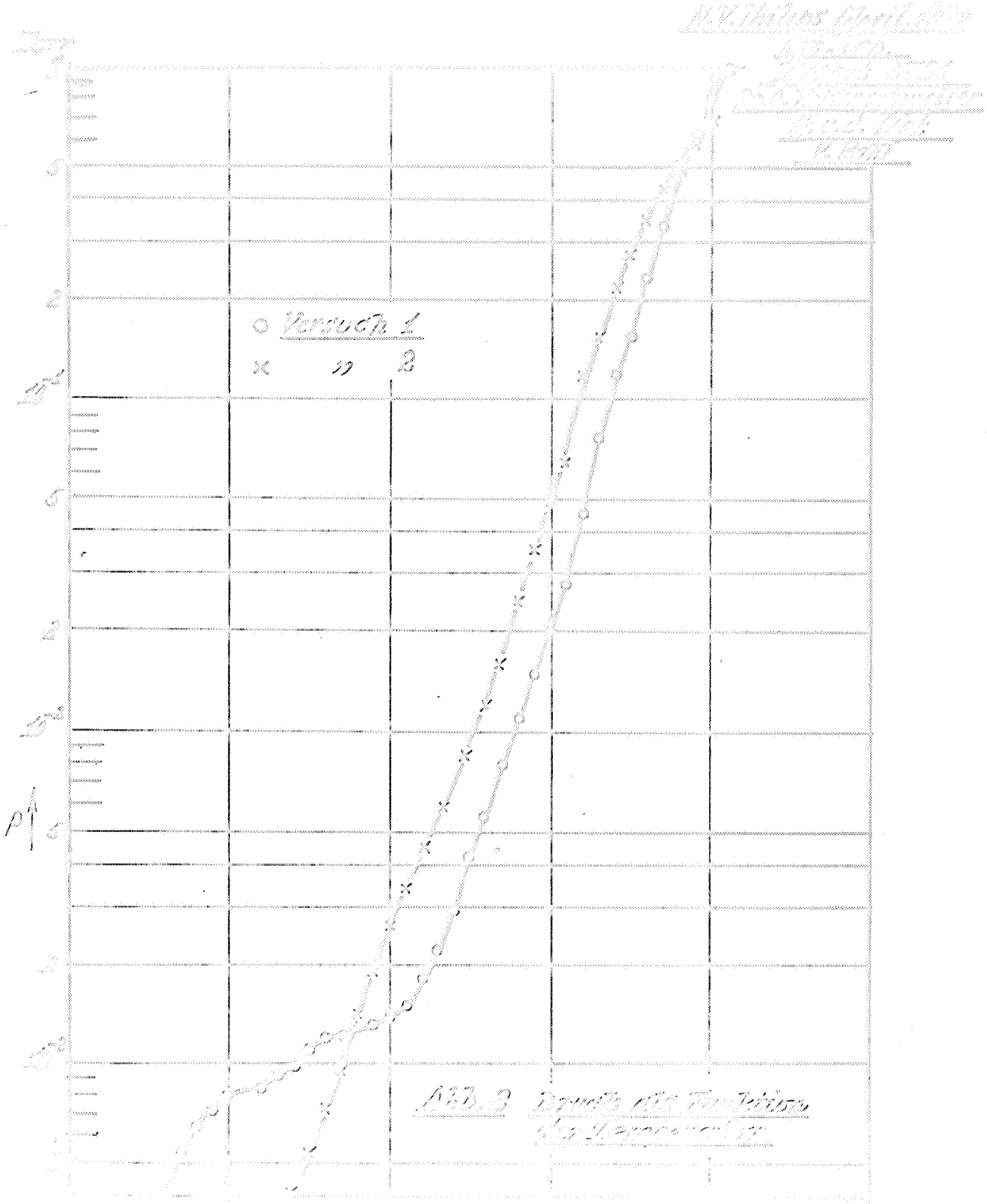
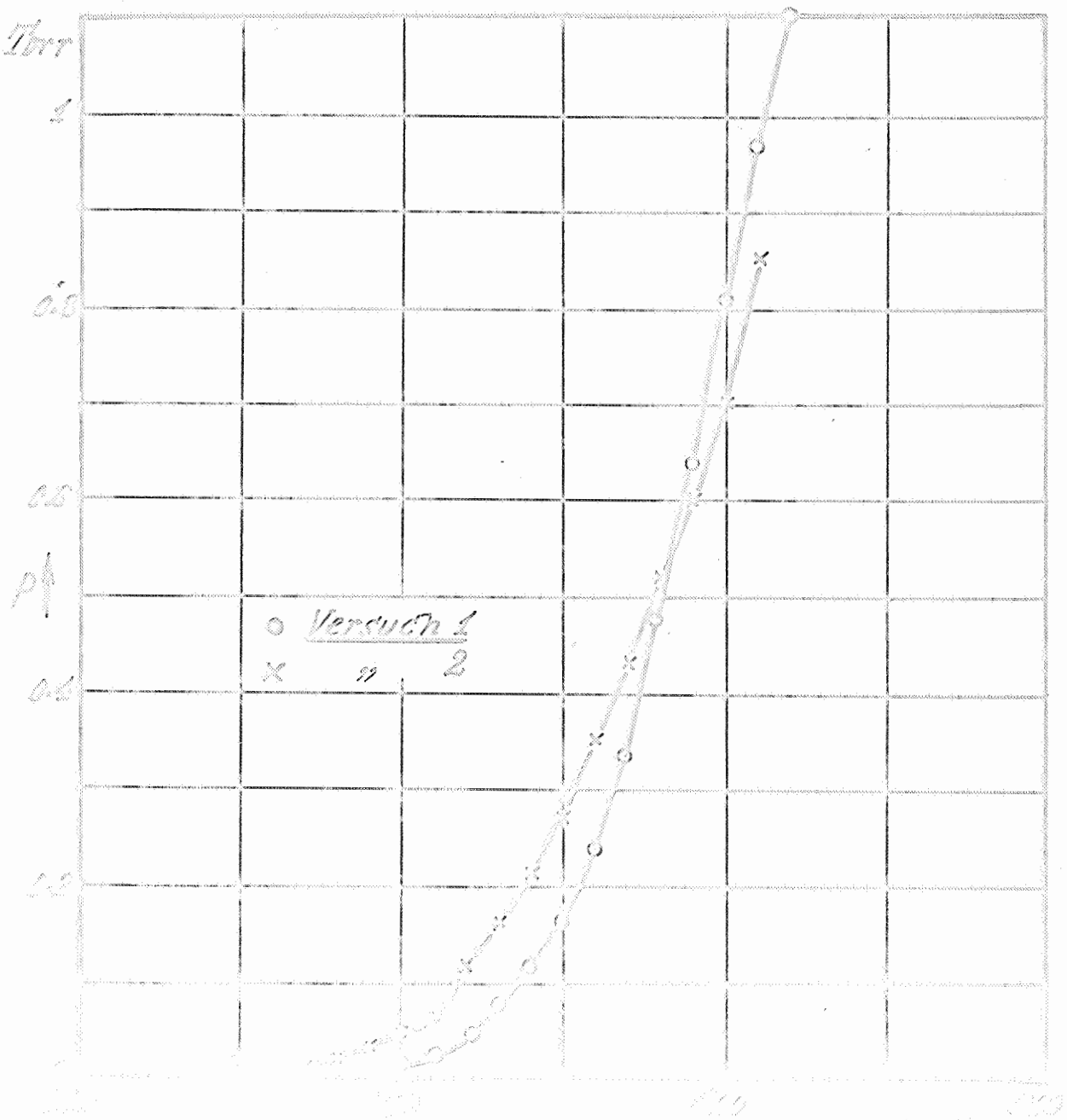


Abb. 3 Punkte der Funktion
$\eta_0 = f(\text{Temperatur})$


Torr
1
0,8
0,6
0,4
0,2
pf
○ Versuch 1
× " 2

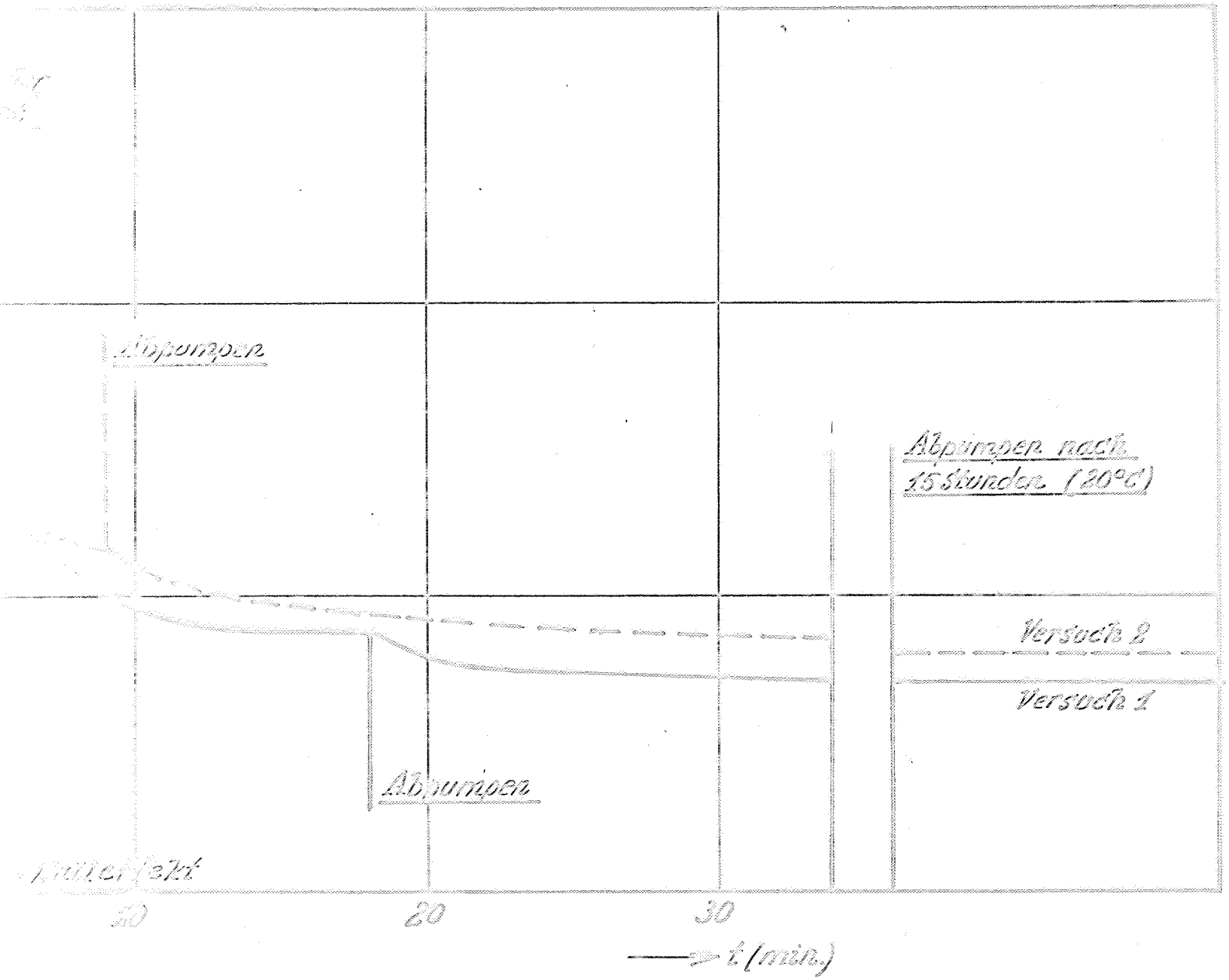
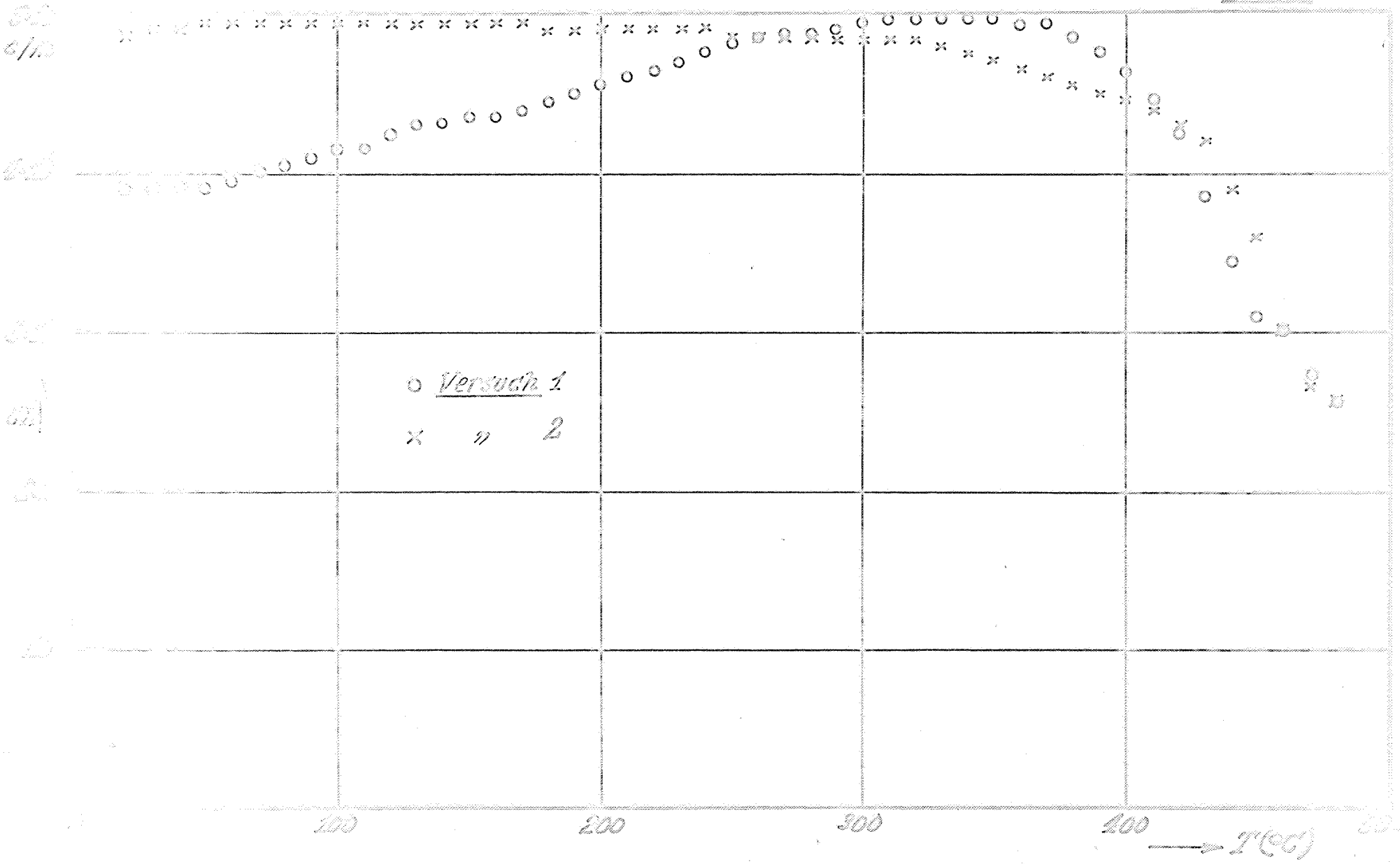


Abb. 3 Kühlrate CR als Funktion der Zeit bei konstanter Temperatur (40°C)

N.V. Philips Gloeilampenfabrieken
Afd. Lab.
Eindhoven
Dr. D. Rostkowski
G. v. d. Lint
V. Bitl.

Abb. 5 Zählrate CR als Funktion der Temperatur



N.V. Philips Gloeilampenfabrieken
Nat. 100.
Rapport 3704
Dr. O. Reifenschweiler
G. v. d. Lint
V. Dibb

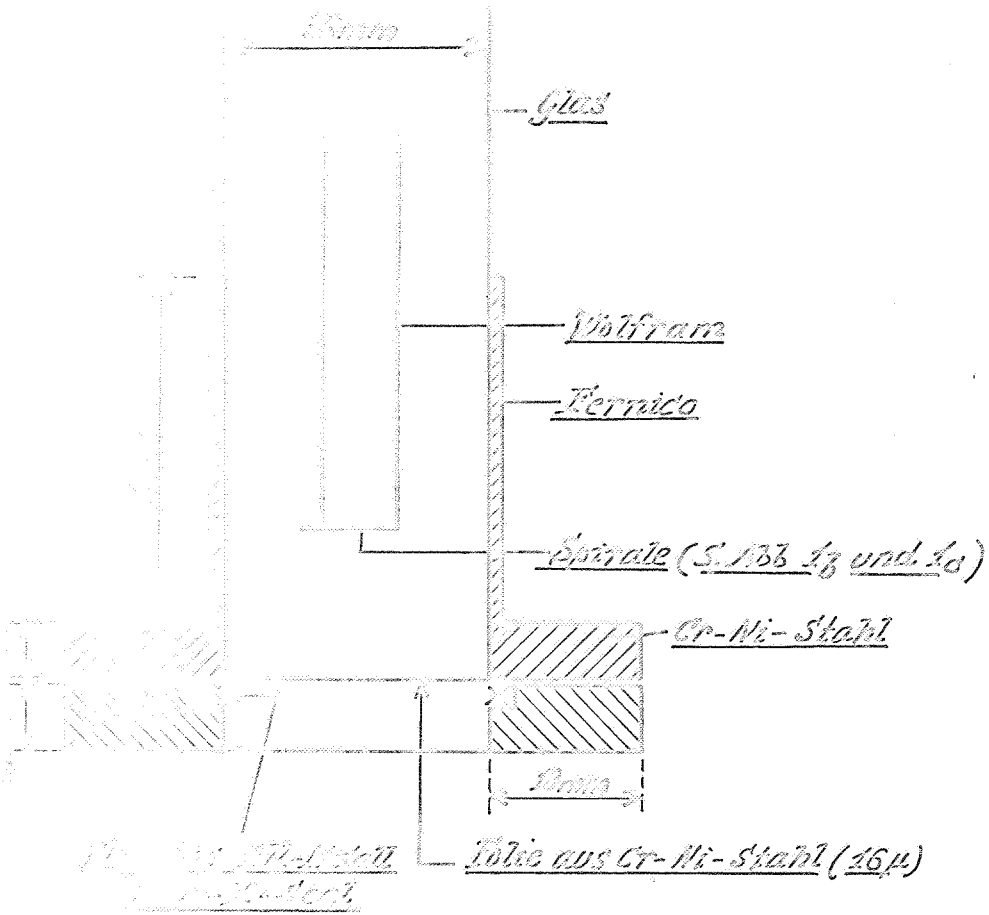


Abb. 1a Röhrenröhre für Versuch 2 und 1

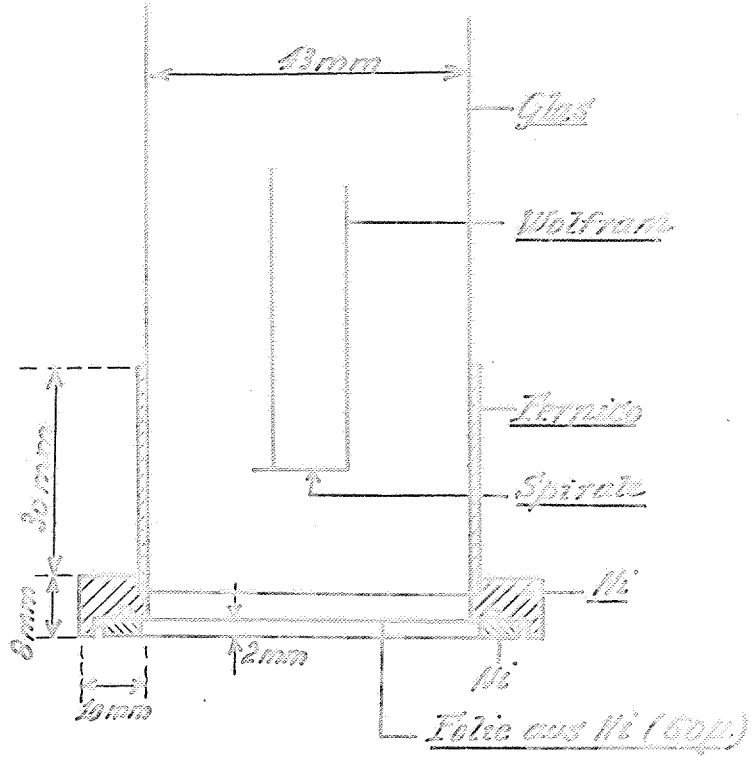


Abb. 1b Röhrenröhre für Versuch 5 und 6

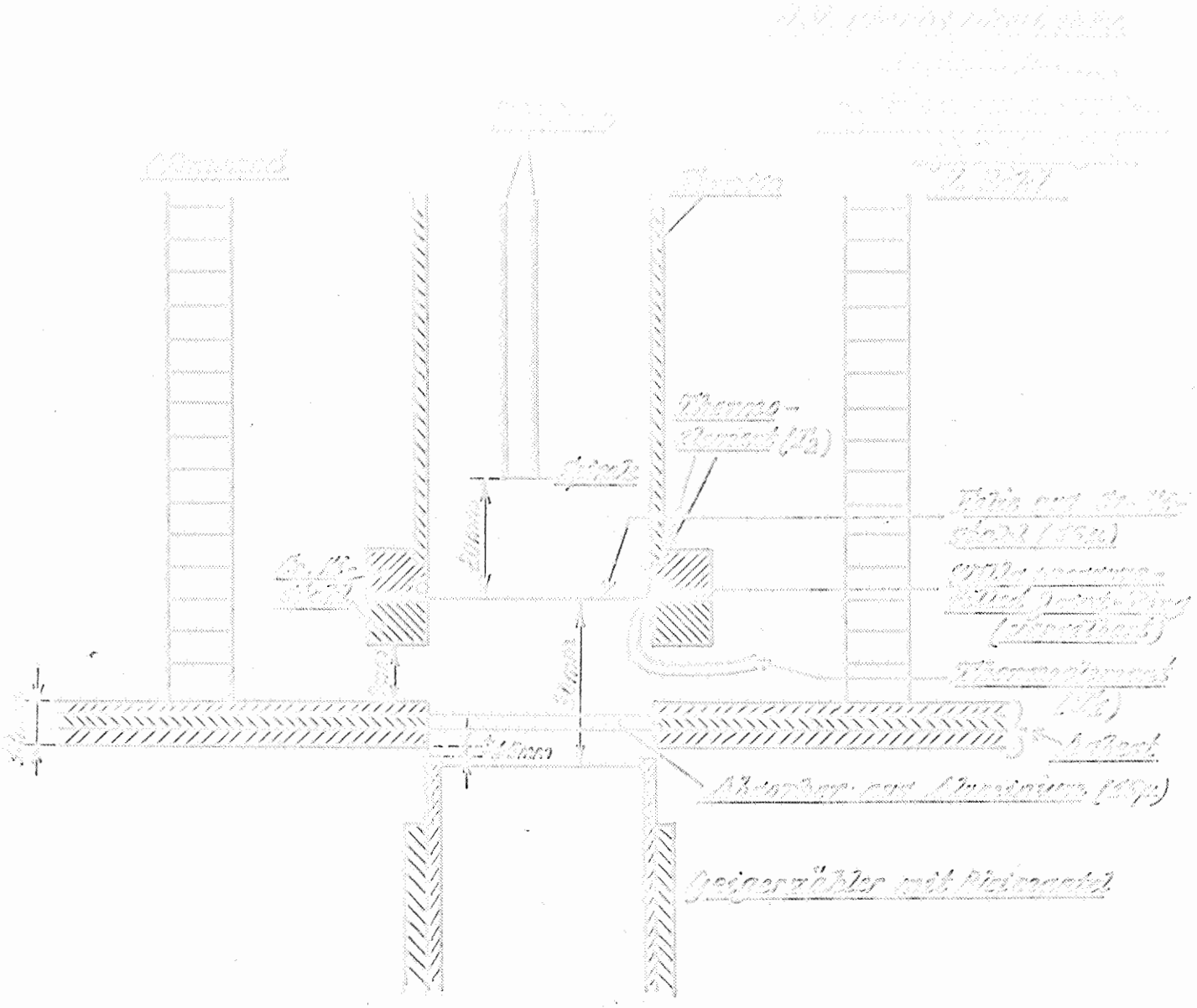
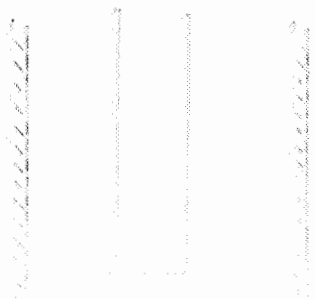


Abb. 3 a Folienröhre mit Alpha, Beta und Gamma



N.V. Philips Gloeil. fabr.
Nat. Lab.
Report 3401
Dr. O. Reitdorf-Weiter
G. v. d. Lugt
V. Bell

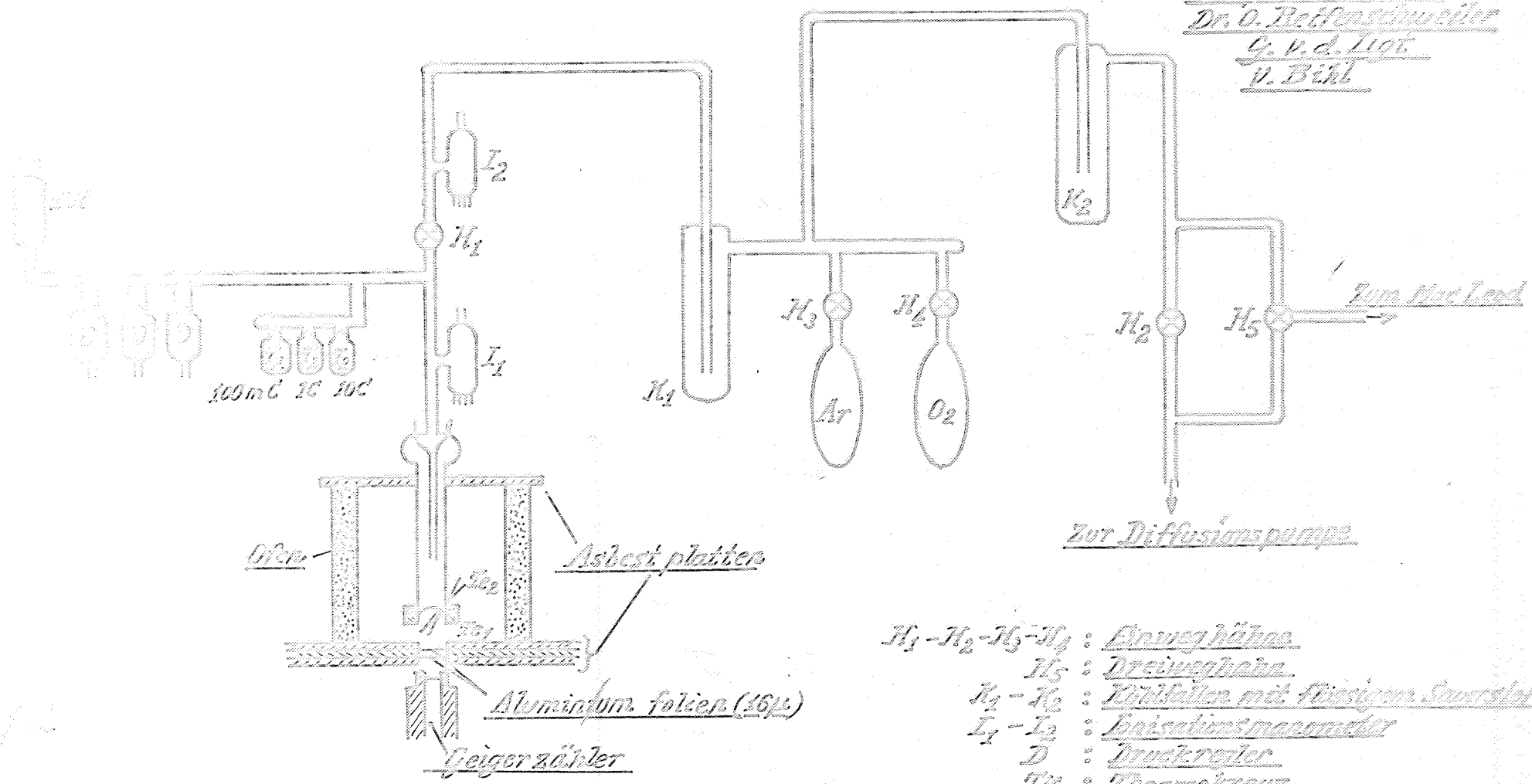


Abb. 2 Versuchsanordnung

$H_1 - H_2 - H_3 - H_4$: Ventilhähne
H_5 : Dreiwegehahn
$K_1 - K_2$: Kühlfallen mit flüssigem Sauerstoff
$I_1 - I_2$: Ionisationsmanometer
D : Druckregler
Tc : Thermoskreuz
$Te_1 - Te_2$: Thermoelemente
T_3 : Tritumampulle
O_2 : Sauerstoffflasche
Ar : Argonflasche

N.V. Philips Gloeilampenfabr.
Nat. Lab.
Eindhoven
Zu Bericht betreffend
G.R.d. 1101 3 v. D.N.

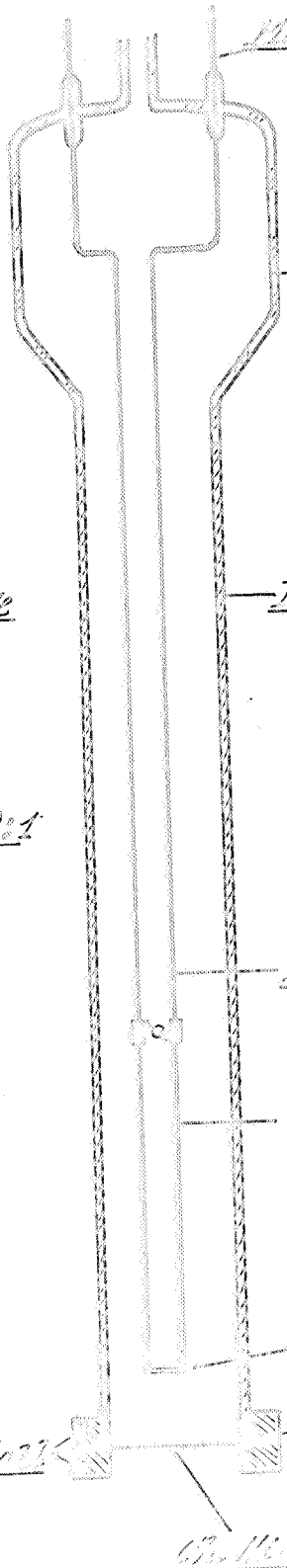
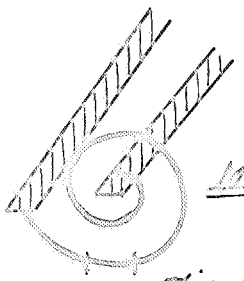


Abb. 1 b
Die Verdampferspirale



Maßstab 2:1

Fig. 1c

Abb. 1c

Teil der Spirale

○ Wolfram
○ Tiron

Maßstab 1:2