

UNIVERSITATEA BABES – BOLYAI CLUJ - NAPOCA

FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINERIE CHIMICA

TEZA DE DOCTORAT (rezumat)

CONDUCATOR STIINTIFIC

C.S.I Dr. Damian Axente

DOCTORAND

Felicia Vasut

UNIVERSITATEA BABES – BOLYAI CLUJ - NAPOCA

FACULTATEA DE CHIMIE SI INGINERIE CHIMICA

TEZA DE DOCTORAT

(rezumat)

Stocarea tritiului prin absorbtie in metale si aliaje

Comisia de analiza si sustinere a tezei de doctorat

Presedinte: Conf.Dr. Cornelia Majdik, Decan al Facultatii de Chimie si Inginerie Chimica, Univ. Babes-Bolyai Cluj-Napoca

Conducator stiintific: C.S.I Dr. Damian Axente, Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice si Moleculare Cluj Napoca

Referenti: Prof.Dr. Liana Muresan, Univ. Babes-Bolyai Cluj-Napoca, Facultatea de Chimie si Inginerie Chimica

Prof. Dr. Ioan Stefanescu, Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice si Izotopice ICSI Rm.Valcea

C.S.I Dr. Dan Lupu, Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Tehnologii Izotopice si Moleculare Cluj Napoca

CUPRINS

1. INTRODUCERE

2. INTERACȚIUNEA METAL-HIDROGEN

- 2.1 Potentialul Lennard-Jones al interacțiunii hidrogen-metal
- 2.2 Mecanismul și cinetica procesului de absorbție
- 2.3 Izotermele presiune - compoziție
- 2.4. Capacitatea de stocare pentru izotopii hidrogenului a metalelor și compusilor intermetalici

3. OBTINEREA HIDRURILOR METALICE; FACTORI CARE INFLUENȚEAZĂ PROCESUL DE HIDRURARE

- 3.1 Sisteme metal – hidrogen
- 3.2 Obținerea hidrurilor metalice
- 3.3 Factori care pot influența reacția dintre metal și hidrogen
 - 3.3.1 Purițarea metalului
 - 3.3.2 Purițarea hidrogenului
 - 3.3.3 Schimbarea de volum și faramitarea; îmbătrânirea tritiurilor metalice
- 3.4 Dispozitive utilizate la determinarea experimentală a caracteristicilor materialelor de stocare a izotopilor hidrogenului
- 3.5 Stocarea tritiului sub formă de tritiură de uraniu

4. REALIZAREA STANDULUI EXPERIMENTAL PENTRU ABSORBȚIA IZOTOPILOR HIDROGENULUI ÎN METALE ȘI COMPUSI INTERMETALICI

- 4.1 Standul experimental
- 4.2 Metode de experimentare

5. STUDIU EXPERIMENTAL PRIVIND ABSORBȚIA IZOTOPILOR HIDROGENULUI ÎN PROBE METALICE

- 5.1 Absorbția protiului și deuteriului pe materiale metalice
 - 5.1.1 Hidrurarea probelor de titan sub formă de pulbere și burete
 - 5.1.1.1 Determinarea proprietăților de stocare pentru titanul burete
 - 5.1.1.1.1 Factori care influențează reacția de hidrurare a titanului burete; determinări experimentale
 - 5.1.1.1.2 Reacția de hidrurare (deuterare) a titanului burete
 - 5.1.1.2 Determinarea proprietăților de stocare pentru titanul pulbere
 - 5.1.1.2.1 Factori care influențează reacția de hidrurare a titanului pulbere; determinări experimentale
 - 5.1.1.2.2 Reacția de hidrurare (deuterare) a titanului pulbere
 - 5.1.2 Hidrurarea compusului intermetalic ZrCo
 - 5.1.2.1 Factori care influențează reacția de hidrurare a compusului intermetalic ZrCo; determinări experimentale
 - 5.1.2.2. Reacția de hidrurare (deuterare) a compusului intermetalic ZrCo
 - 5.1.3 Hidrurarea compusului intermetalic ZrNi
 - 5.1.3.1 Factori care influențează reacția de hidrurare a compusului intermetalic Zr₅₀Ni₅₀; (determinări experimentale)
 - 5.1.3.2 Reacția de hidrurare (deuterare) a compusului intermetalic Zr₅₀Ni₅₀
 - 5.1.3.3 Factori care influențează reacția de hidrurare a compusului intermetalic Zr₇₀Ni₃₀; (determinări experimentale)
 - 5.1.3.4 Reacția de hidrurare (deuterare) a compusului intermetalic Zr₇₀Ni₃₀

6. STOCAREA TRITIULUI ÎN MATERIALE METALICE

- 6.1 Reacția dintre titan și amestecul hidrogen-tritiu
 - 6.1.1 Absorbția amestecului hidrogen-tritiu în titan burete
 - 6.1.2 Absorbția amestecului hidrogen-tritiu în titan pulbere
- 6.2. Reacția dintre compusul intermetalic ZrCo și amestecul hidrogen-tritiu
- 6.3 Reacția dintre compusul intermetalic ZrNi și amestecul hidrogen –tritiu
 - 6.3.1 Absorbția amestecului hidrogen - tritiu în compusul intermetalic Zr₅₀Ni₅₀
 - 6.3.2 Absorbția amestecului hidrogen - tritiu în compusul intermetalic Zr₇₀Ni₃₀

7. CONCLUZII

BIBLIOGRAFIE

Cuvinte cheie: izotopii hidrogenului, tritiu, stocare, izoterme

1. INTRODUCERE

Tritiul (^3H sau T) este singurul izotop radioactiv al hidrogenului, ceilalti doi izotopi ai hidrogenului - protiul (^1H) si deuteriul (^2H sau D) fiind stabili, [1]. Nucleul tritiului contine un proton si doi neutroni iar masa atomica este 3,016049. Are timpul de injumatatire de 12,26 ani. In natura, tritiul se regaseste in cantitati mici, ca urmare a actiunii reactiilor radiatiilor cosmice asupra gazelor din stratosfera, cantitatea estimata la nivel planetar fiind de 7,3 kg. De asemenea, tritiul rezulta ca produs secundar in urma testarilor armelor nucleare sau in reactorii nucleari, [1,2].

Prin dezintegrare tritiul emite radiatii β de joasa energie, astfel:



Distanta maxima pe care particula β o poate strabate in aer este de 4,5 – 6 mm, [3-5].

Prezenta tritiului in apa grea utilizata in reactorii nucleari de tip CANDU, reprezinta o sursa majora de radiatii pentru personalul de operare si de contaminare radioactiva a instalatiilor [2,6,7]. Pentru a elimina aceste efecte negative, la nivel mondial, s-a cercetat posibilitatea realizarii unor instalatii pentru extragerea tritiului din apa grea tritiata. La I.C.S.I. Ramnicu Valcea s-a realizat o instalatie pilot experimental pentru separarea tritiului din apa grea tritiata. Cercetarile efectuate pe aceasta instalatie se vor concretiza prin elaborarea tehnologiei si realizarea instalatiei de detritiere a apei grele de la CNE Cernavoda.

O problema de mare importanta, care apare la procesarea apei grele tritiate in instalatiile de detritiere, o reprezinta stocarea tritiului obtinut, in conditii de siguranta pentru mediu si personal, [3,6,7]. Materialele utilizate la stocare trebuie sa aiba capacitatea de a "lega" puternic tritiul, la o temperatura si presiune normala de stocare, tritiura sa fie usor de obtinut si sa permita, daca este necesar, recuperarea tritiului. In acest sens, sunt necesare urmatoarele elemente esentiale pentru stocarea tritiului: alegerea celui mai potrivit material pentru operatia de stocare propriu-zisa, proiectarea si realizarea stocatorului, [4,8]. O mare parte din datele experimentale necesare pot fi obtinute utilizand izotopii stabili ai hidrogenului (protiu sau deuteriu) fara a fi nevoie de experimentari cu tritiu, [5,9].

Metalele si compusii intermetalici sunt materiale avantajoase pentru stocarea izotopilor hidrogenului sub forma de hidruri metalice si apoi pentru eliberarea acestora, din urmatoarele motive [15,16]:

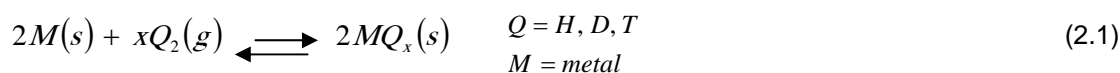
- au o capacitate mare de stocare;
- gazul eliberat prin incalzirea hidrurii este pur;
- transportul si manipularea gazului se face in conditii de siguranta.

Compusii intermetalici sunt definiti ca faze solide, formate din doua sau mai multe elemente metalice, si optional, unul sau mai multe elemente nemetalice, a caror structura cristalina difera de cea a elementelor constituyente.

Reactia de formare a hidrurii metalice este exoterma si de obicei spontana la temperatura camerei, mai ales cand metalul este fin divizat. Deoarece reactia are caracter reversibil, hidrogenul imobilizat sub forma de hidrura solida poate fi recuperat, prin incalzirea hidrurii la temperatura caracteristica fiecarui material, [11-15].

2. INTERACTIUNEA METAL-HIDROGEN

Reactia de formare a hidrurilor metalice este, [11-15]:



Hidrurile de interes pentru stocarea tritiului sunt cele care se obtin in urma unui proces exoterm. Prin cresterea presiunii de echilibru a hidrogenului aflat în contact cu metalul se formeaza hidruri metalice. Procesul este reversibil, [13-15,17].

3. OBTINEREA HIDRURILOR METALICE; FACTORI CARE INFLUENTEAZA PROCESUL DE HIDRURARE

3.1 Sisteme metal - hidrogen

In functie de tipul de legatura metal-hidrogen, hidrurile metalice se impart in trei mari categorii

- hidruri ionice,
- hidrurilor metalice
- hidruri covalente.

4. REALIZAREA STANDULUI EXPERIMENTAL PENTRU ABSORBȚIA IZOTOPILOR HIDROGENULUI IN METALE SI COMPUSI INTERMETALICI

4.1 Standul experimental

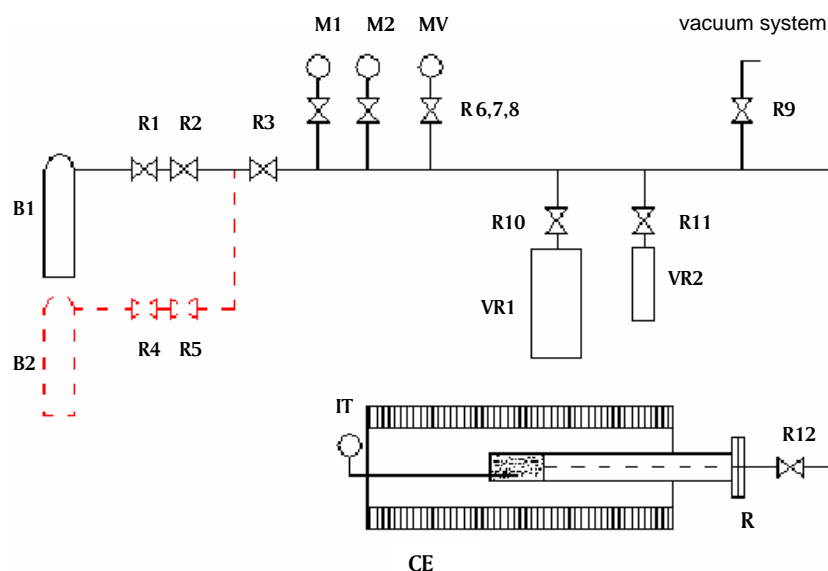


Fig. 4.1 Standul experimental pentru absorbtia izotopilor hidrogenului
R1- R12 - robineti; B1 - butelii hidrogen; B2 - butelii amestecuri izotopice; M1, M2 - manometre; MV-
manovacuumetru; IT – indicator temperatura;
CE - cuptor electric; VR1, VR2 - vase de referinta
R - reactor

4.2 Metode de experimentare

Metoda de experimentare propriu-zisa cuprinde trei etape distincte, dupa cum urmeaza:

Activarea probei Activarea materialului metalic se realizeaza prin incalzirea in vid (10^{-3} torr).

Temperatura de activare este situata in domeniul $200-700^{\circ}\text{C}$ si se mentine constanta o anumita perioada de timp, in functie de proba si de conditiile experimentale dorite.

Racirea probei. Temperatura de initiere a reactiei de absorbtie difera in functie de proba luata in lucru, dar in general, este temperatura ambianta ($20-25^{\circ}\text{C}$). Racirea reactorului de la temperatura de

activare până la cea de inițiere a reacției poate fi realizată neforțat, odată cu răcirea cuptorului sau cu jet de aer suflat pe exteriorul reactorului în care este introdusă proba.

Absorbția. Procedura de obținere a hidrurilor depinde de natura hidrurii, de compoziția dorită și de forma finală a acesteia, [8]. Hidrogenul uscat se introduce la presiunea dorită, în încălta vasului de referință cu volum cunoscut apoi peste proba metalică aflată în reactor.

Desorbția. Se realizează în vid, prin încălzirea în funcție de cerințe, a probelor metalice hidruurate. Procesul are loc în sens invers procesului de absorbție.

5. STUDIU EXPERIMENTAL PRIVIND ABSORBȚIA IZOTOPILOR HIDROGENULUI ÎN PROBE METALICE

Pentru realizarea experimentelor de absorbție a izotopilor hidrogenului am ales materialele care au capacitatea ridicată de stocare.

5.1 Absorbția protiului și deuteriului în probe metalice

Pregătirea suprafeței metalului prin îndepărtarea straturilor de impurități și pentru obținerea unei suprafețe metalice curate pentru procesul de absorbție este importantă deoarece materialul metalic expus la aer este acoperit în general cu un strat de compusi care se formează în mod natural pe suprafața curată. Activarea produce evacuarea speciilor adsorbite sau dizolvarea oxigenului în volumul materialului și reconstrucția unei suprafețe reactive, [55-56].

Factorii care ar putea influența procesul de absorbție și care au fost investigați experimental sunt: temperatura de activare a probei metalice, timpul necesar activării, presiunea inițială a hidrogenului, etc [93,96,99,100].

5.1.1 Hidurarea probelor de titan sub formă de pulbere și burete

Reacția de hidurare a titanului este o reacție spontană la temperatura camerei, [106]:



5.1.1.1 Determinarea proprietăților de stocare pentru titanul burete

Titanul burete utilizat este sub formă de granule de culoare gri cu dimensiunile cuprinse în domeniul 2-12mm. La experimentări am utilizat hidrogen de puritate 99,999% respectiv amestec de deuteriu (5%) în hidrogen.

5.1.1.1.1 Factori care influențează reacția de hidurare a titanului burete; determinări experimentale

Unul dintre factorii semnificativi care pot influența reacția de tritiere a titanului pulbere este temperatura de activare insuficient de mare.

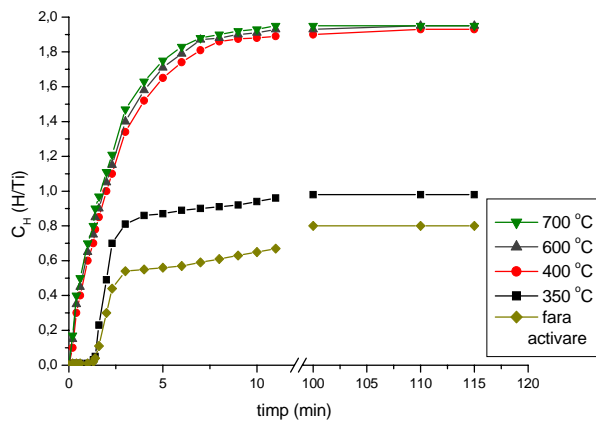


Fig. 5.2 Efectul temperaturii de activare asupra reactiei de hidurare a titanului burete

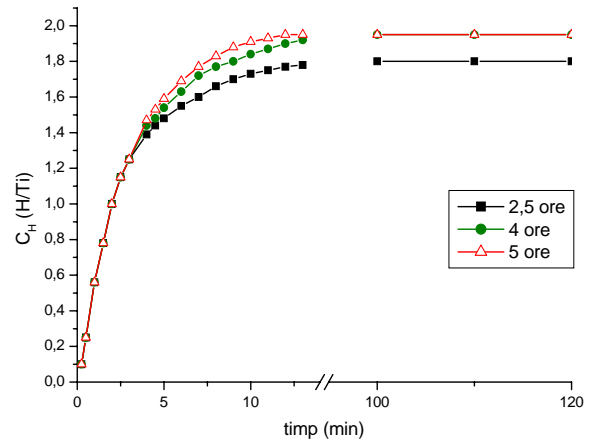


Fig. 5.3 Efectul timpului de activare asupra reactiei de hidurare a titanului burete

O temperatura mai mare de 400°C este suficienta pentru a dizolva stratul de compusi de la suprafata titanului burete.

Un alt factor care poate influenta negativ reactia de hidurare este timpul acordat procesului de activare. Un timp prea scurt de mentinere a probei in vid, la temperatura inalta, ar putea duce la activarea incompleta a probei, capacitatea de stocare a materialului metalic fiind mult diminuata.

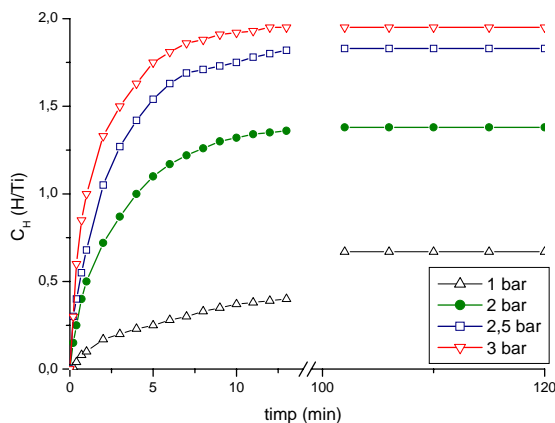


Fig. 5.4 Dependenta concentratiei hidrogenului in titan burete, de presiunea initiala a hidrogenului

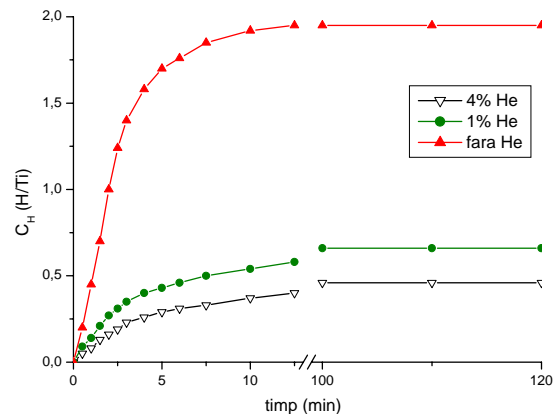


Fig. 5.5 Influenta continutului de heliu din amestecul initial de hidrogen, asupra reactiei de hidurare a titanului burete

Dependenta capacitatii de hidurare a titanului burete de presiunea initiala a hidrogenului introdus in reactor, este prezentata in figura 5.4. O presiune initiala mare in reactorul de stocare duce la cresterea numarului de moli de hidrogen absorbit in metal, intr-un interval de timp stabilit.

Pentru a simula prezenta tritiului, in gazul utilizat la absorbtie s-au introdus diferite cantitati de heliu. O concentratie crescuta de heliu in gazul utilizat la absorbtie, influenteaza negativ capacitatea de retinere a hidrogenului in metal.

Se observa ca indiferent de numarul de cicluri absorbtie/desorbtie, capacitatea de stocare a titanului burete, exprimata ca raport atomic a fost de $1,95 \pm 0,03$ si a ramas constanta.

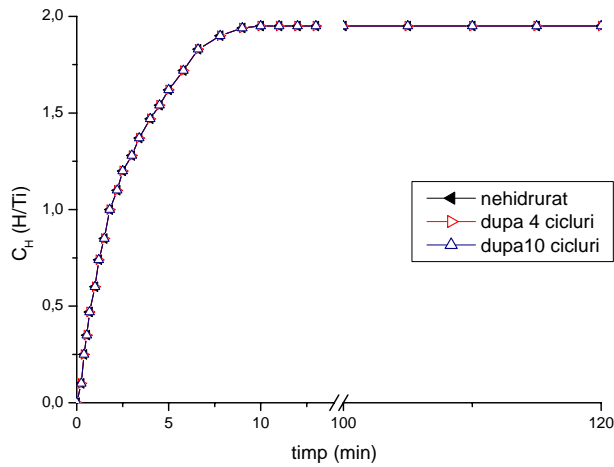


Fig. 5.6 Influenta ciclurilor de absorbtie/desorbtie asupra capacitatii de stocare a titanului burete

5.1.1.2 Determinarea proprietatilor de stocare pentru titanul pulbere

Datorita capacitatii mari de stocare a titanului, atat forma burete cat si forma pulbere pot fi utilizate la stocarea tritiului, [103].

5.1.1.2.1 Factori care influenteaza reactia de hidurare a titanului pulbere; determinari experimentale

Temperatura de activare. Din figura 5.12 se observa ca este necesara o temperatura de cel puțin 400°C pentru a se obtine o concentratii mari de hidrogen in metal.

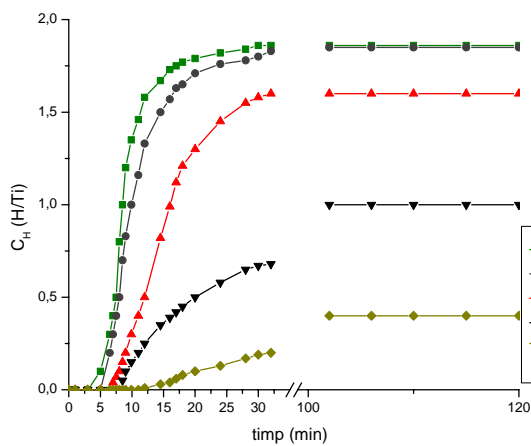


Fig. 5.12 Efectul temperaturii de activare asupra reactiei de hidurare a titanului pulbere

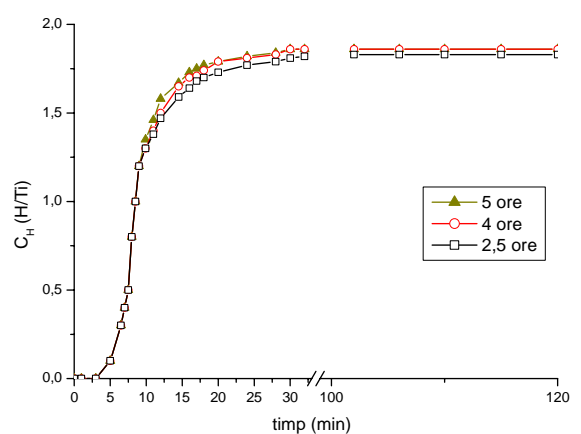


Fig. 5.13 Efectul timpului de activare asupra reactiei de hidurare a titanului pulbere

Efectul timpului de activare a probei de titan pulbere asupra procesului de absorbtie este prezentat in figura 5.13.

In figura 5.14 este prezentata evolutia raportului H/Ti in timp, in functie de presiunea hidrogenului introdus initial in reactor.

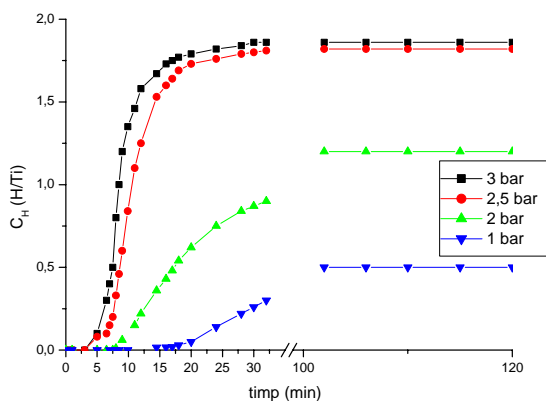


Fig. 5.14 Dependenta concentratiei hidrogenului in titanul pulbere de presiunea initiala a hidrogenului

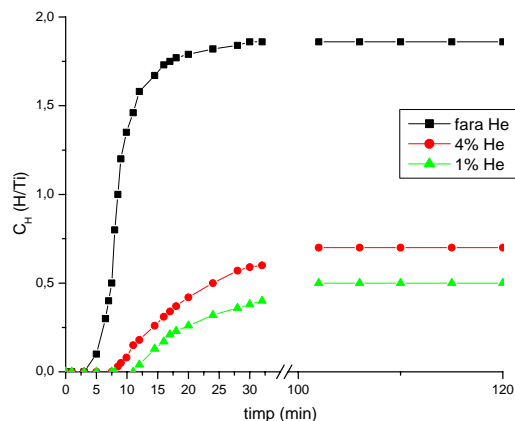


Fig. 5.15 Influenta continutului de heliu din amestecul initial de hidrogen, asupra reactiei de hidurarea titanului pulbere

Heliul introdus in hidrogen influenteaza negativ raportul final H/Ti pulbere, asa cum se observa din figura 5.15.

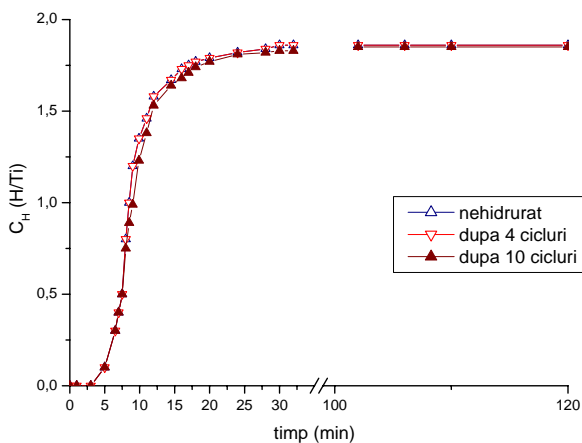


Fig. 5.16 Influenta ciclurilor de absorbtie/desorbtie asupra capacitatii de stocare a titanului pulbere

Din figura 5.16, unde se prezinta influenta ciclurilor de absorbtie/desorbtie asupra capacitatii de stocare, se observa ca titanul pulbere prezinta o usoara scadere a capacitatii de stocare, spre deosebire de forma burete.

5.1.2 Hidurarea compusului intermetalic ZrCo

ZrCo de puritate 98,5% utilizat la experimentari, a fost furnizat de Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Inginerie Electrica INCIE ICPE-CA Bucuresti.

Daca suprafata metalica este curata, reactia dintre ZrCo si hidrogen este spontana la temperatura camerei si are loc astfel [116]:



unde Q = H,D,T

Un dezavantaj al compusului intermetalic ZrCo este tendinta sa de disproportionare, daca acesta este utilizat la procese succesive de absorbtie/desorbtie. Disproportionarea sa poate avea loc conform reactiei, [53,117]:



Hidrura de zirconiu formata la disproportionare este mult mai stabila decat hidrura formata de compusul intermetalic ZrCo, necesitand temperaturi ridicate pentru desorbtiia completa a hidrogenului retinut, [80,117,118].

5.1.2.1 Factori care influenteaza reactia de hidurare a compusului intermetalic ZrCo; determinari experimentale

Se observa ca la utilizarea unei temperaturi de activare mai mici de 300°C, concentratia hidrogenului retinut sub forma de hidrura metalica este foarte scazuta, procesul de hidurare decurgand lent.

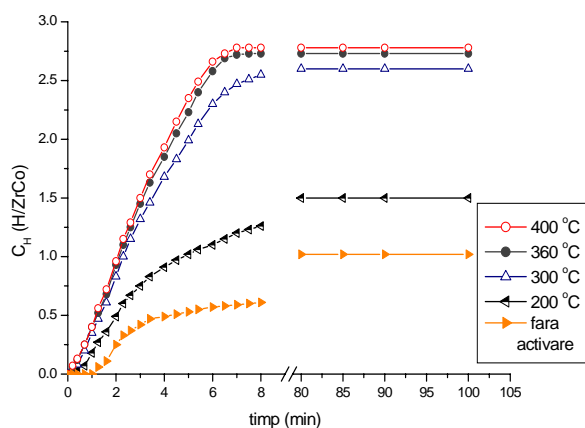


Fig. 5.21 Efectul temperaturii de activare asupra reactiei de hidurare a compusului intermetalic ZrCo

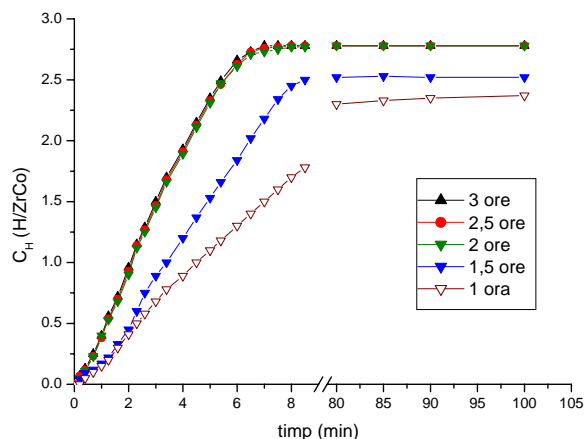


Fig. 5.22 Efectul timpului de activare asupra reactiei de hidurare a compusului intermetalic ZrCo

Pentru determinarea experimentală a influenței pe care o are timpul de activare se observa ca activarea la 400°C timp de cel puțin 2 ore este suficientă pentru obținerea capacității maxime de stocare a compusului intermetalic ZrCo, după acest interval de timp, impuritățile de pe suprafața metalică fiind îndepărtate.

În figura 5.23 este prezentat efectul pe care îl produce presiunea inițială a hidrogenului asupra capacității de stocare a compusului intermetalic ZrCo, se observa ca o presiune scăzută de hidrogen duce la obținerea unui raport atomic H/ZrCo scăzut.

Din figura 5.24. se observa ca o concentrație scăzută de heliu în gazul de experimentare, are efecte negative asupra capacității de stocare a compusului intermetalic, heliul formând o anvelopă pe suprafața metalică, nepermițând hidrogenului să se absoarbă în ZrCo.

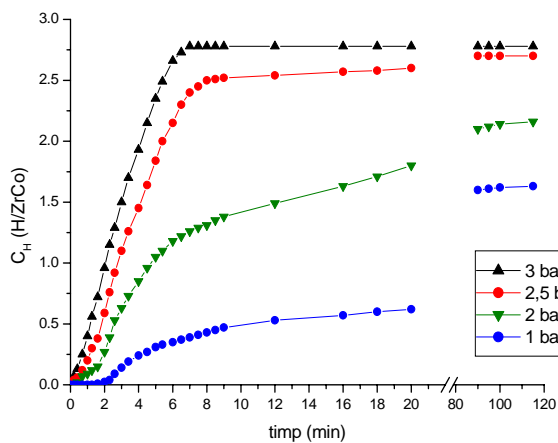


Fig. 5.23 Dependenta concentratiei de hidrogen din ZrCo de presiunea initiala de hidrogen

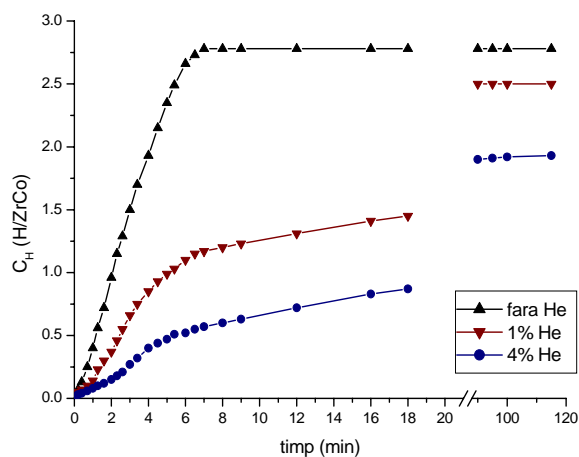


Fig. 5.24 Influenta continutului de heliu din amestecul initial de hidrogen, asupra reactiei de hidurare a ZrCo

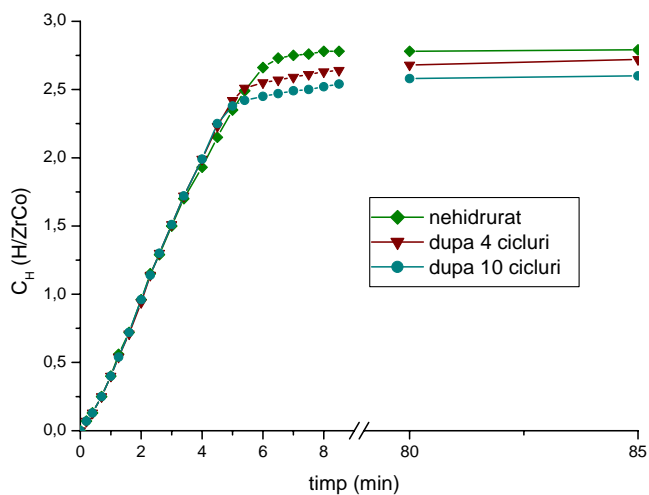


Fig. 5.25 Influenta ciclurilor absorbtie/desorbtie asupra capacitatii de stocare a ZrCo

Influenta numarului de cicluri de absorbtie/desorbtie asupra procesului de hidurare este prezentata in figura 5.25. Se observa ca dupa mai multe cicluri de absorbtie/desorbtie, cantitatea de hidrogen care se retine in metal scade.

5.1.3 Hidurarea compusului intermetalic ZrNi

La experimentari am utilizat compusul intermetalic ZrNi preparat INCDIE ICPE-CA Bucuresti. Probele metalice utilizate la absorbtia izotopilor hidrogenului sunt sub forma de pulbere.

Reactia dintre compusul intermetalic si hidrogen are loc conform ecuatiei, [119]:



unde Q = H,D,T

Stocarea hidrogenului pe ZrNi este de interes deoarece reactia este spontana la temperatura ambianta si nu necesita temperaturi ridicate pentru recuperarea hidrogenului stocat, [121].

Ca si in cazul compusului intermetalic ZrCo, hidrura formata de ZrNi disproporzioneaza la temperaturi ridicate.

Compusul intermetalic ZrNi utilizat la experimente fost preparat in doua compozitii, 50% Zr 50% Ni (notat $Zr_{50}Ni_{50}$) respectiv Zr 70% Ni 30% (notat $Zr_{70}Ni_{30}$), procente de masa.

5.1.3.1 Factori care influenteaza reactia de hidurare a compusului intermetalic $Zr_{50}Ni_{50}$; (determinari experimentale)

Pentru determinarea influentei pe care o are temperatura de activare asupra reactiei de absorbtie a hidrogenului, compusul intermetalic a fost activat in vid, la temperaturi, cuprinse in domeniul 200 - 400°C, figura 5.30. Din aceste experimente rezulta ca o temperatura de activare mai scazuta sau utilizarea probei fara a fi activata prin tratament termic, duc la obtinerea unor concentratii de hidrogen in compusul intermetalic mult scazute fata de raportul maxim stoichiometric ce s-ar putea obtine ($H/ZrCo=3$).

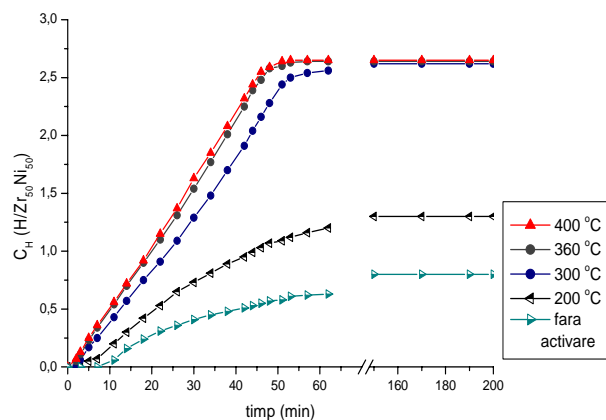


Fig. 5.31 Efectul temperaturii de activare asupra reactiei de hidurare a compusului intermetalic $Zr_{50}Ni_{50}$

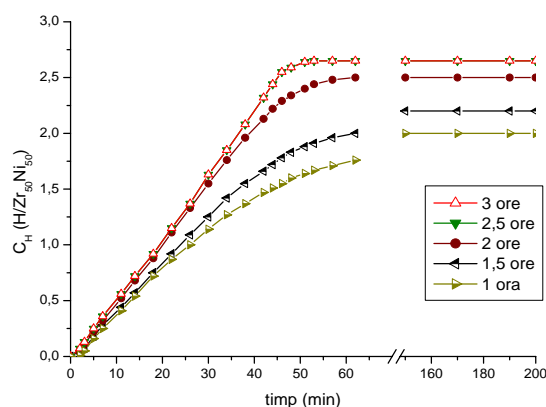


Fig. 5.32 Efectul timpului de activare asupra reactiei de hidurare a compusului intermetalic $Zr_{50}Ni_{50}$

Influenta timpului de activare asupra reactiei dintre hidrogen si compusul intermetalic $Zr_{50}Ni_{50}$ este prezentata in figura 5.32. Se observa ca incalzirea aliajului timp de cel puțin 2,5 ore la temperatura inalta, este suficient pentru a se obtine concentratia de $2,65 \pm 0,03 H/ Zr_{50}Ni_{50}$.

Influenta presiunii initiale asupra concentratiei hidrogenului stocat in compusul intermetalic $Zr_{50}Ni_{50}$ este prezentata in figura 5.33. Cu cat presiunea initiala este mai mare, cu atat concentratia hidrogenului retinut in masa metalica este mai mare, intr-un interval definit de timp.

Prezenta heliului in gazul utilizat are un efect negativ asupra reactiei de absorbtie a hidrogenului in compusul intermetalic. In figura 5.34 se prezinta efectul pe care il produce heliul asupra concentratiei hidrogenului retinut in masa pulberii metalice.

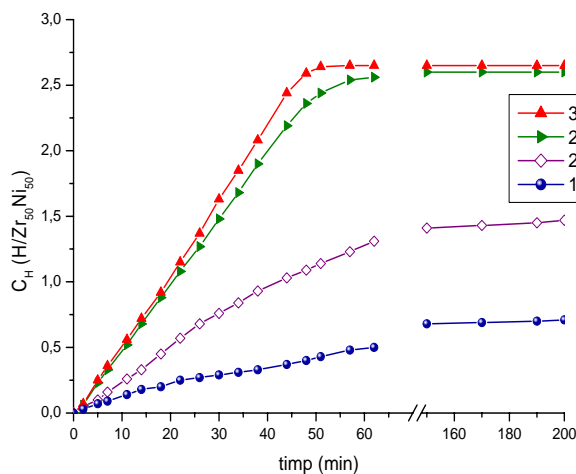


Fig. 5.33 Dependenta concentratiei hidrogenului absorbit in $Zr_{50}Ni_{50}$, de presiunea initiala a hidrogenului

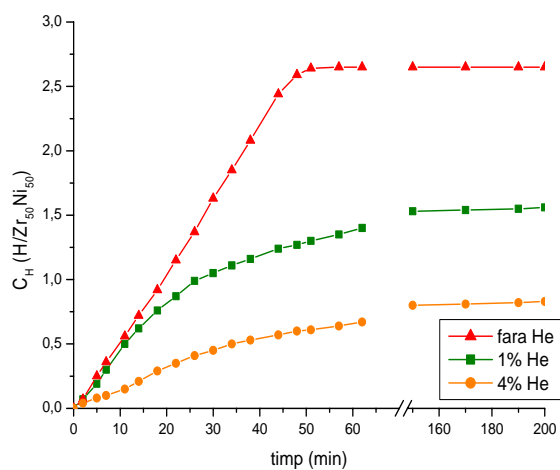


Fig. 5.34 Influenta continutului de heliu din hidrogen, asupra reactiei de hidrurare a $Zr_{50}Ni_{50}$

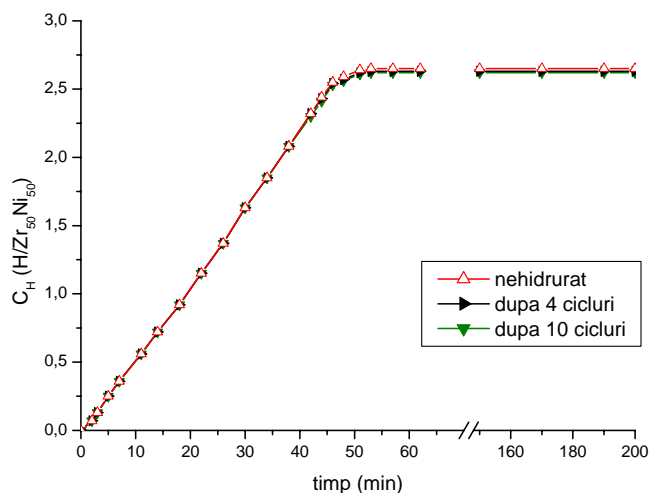


Fig. 5.35 Influenta ciclurilor absorbtie/desorbtie asupra capacitatii de stocare a $Zr_{50}Ni_{50}$

Numarul de cicluri de absorbtie/desorbtie nu afecteaza capacitatea de stocare, dupa 10 cicluri, capacitatea de absorbtie este constanta, raportul maxim $H/Zr_{50}Ni_{50}$ de $2,65 \pm 0,03$ fiind pastrat.

5.1.3.3 Factori care influenteaza reactia de hidrurare a compusului intermetalic $Zr_{70}Ni_{30}$; (determinari experimentale)

Temperatura la care se face activarea probelor metalice are influenta asupra reactiei de absorbtie a hidrogenului, asa cum rezulta din figura 5.39.

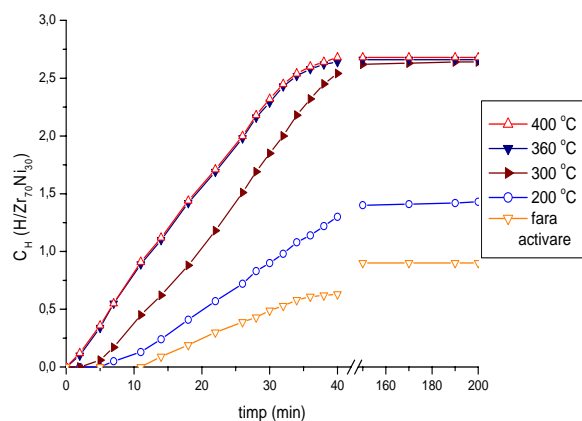


Fig. 5.39 Efectul temperaturii de activare asupra reactiei de hidurare a compusului intermetalic $Zr_{70}Ni_{30}$

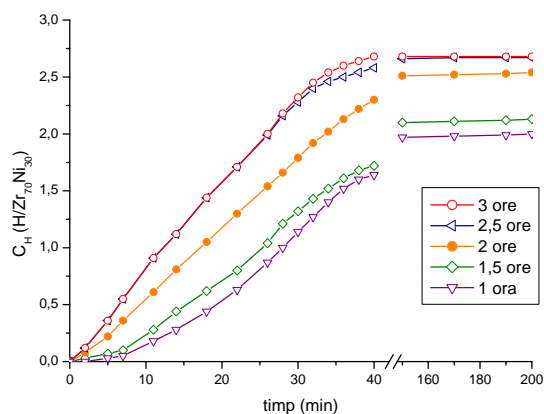


Fig. 5.40 Efectul timpului de activare asupra reactiei de hidurare a compusului intermetalic $Zr_{70}Ni_{30}$

Timpului de activare este unul dintre factorii importanti care are influenta asupra procesului de hidurare a compusului intermetalic $Zr_{70}Ni_{30}$. Daca proba metalica a fost activata timp de cel puțin 2,5 ore, concentratia hidrogenului este de $2,68 \pm 0,03$ H/ $Zr_{70}Ni_{30}$.

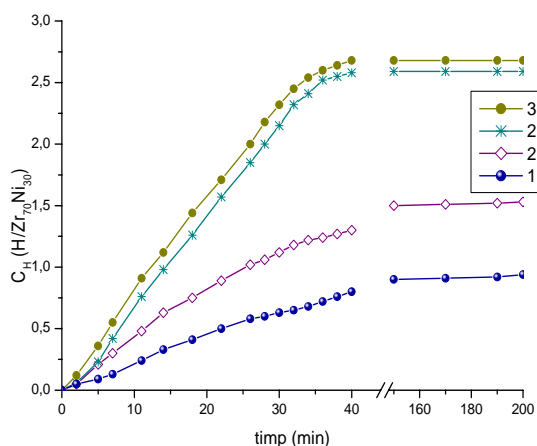


Fig. 5.41 Dependenta concentratiei hidrogenului absorbit in $Zr_{70}Ni_{30}$, de presiunea initiala a hidrogenului

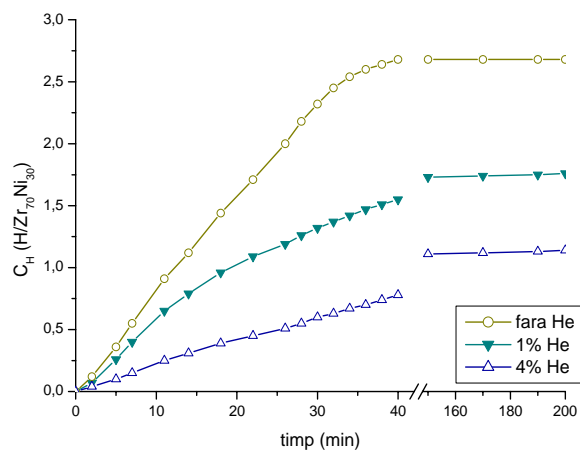


Fig. 5.42 Influenta continutului de heliu din hidrogen, asupra reactiei de hidurare a $Zr_{70}Ni_{30}$

Pentru a determina care este influenta presiunii initiale asupra concentratiei hidrogenului stocat in compusul intermetalic $Zr_{70}Ni_{30}$, presiunea a fost cuprinsa in intervalul 1-3 bar, figura 5.41. Rezulta ca pentru obtinerea unor concentratii mari ale hidrogenului in pulberea metalica intr-un interval scurt de timp, presiunea hidrogenului este indicat sa fie ridicata.

Figura 5.42 prezinta efectul pe care il produce heliul asupra reactiei de hidurare a compusului intermetalic $Zr_{70}Ni_{30}$. Rezulta ca heliul in hidrogen influenteaza negativ procesul de absorbtie, rapoartele atomice H/ $Zr_{70}Ni_{30}$ obtinute fiind mult mai mici fata de raportul obtinut cu hidrogen ultrapur.

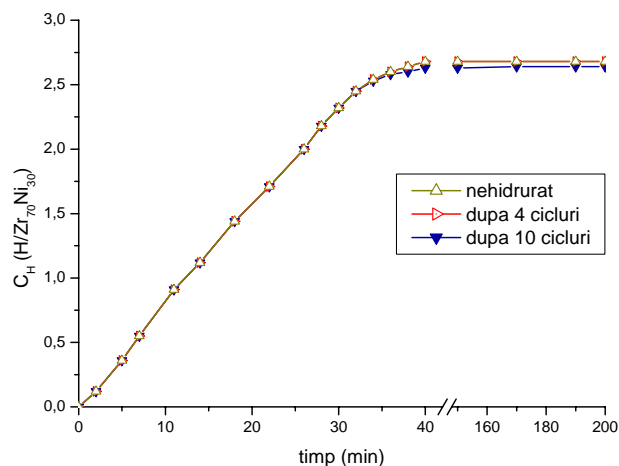


Fig. 5.43 Influenta ciclurilor absorbtie/desorbtie asupra capacitatii de stocare a $Zr_{70}Ni_{30}$

Capacitatea de stocare a compusului intermetalic poate fi influentata de numarul de cicluri de absorbtie/desorbtie, datorita disproportiei sale, la temperatura de desorbtie. Se observa ca dupa 10 cicluri, capacitatea de absorbtie nu scade semnificativ.

6. STOCAREA TRITIULUI IN MATERIALE METALICE

Experimentele s-au realizat in cadrul Institutului National de Cercetare - Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice si Izotopice ICSI Rm. Valcea, utilizandu-se un amestec de hidrogen-tritiu. Proprietatile microstructurale ale probelor metalice inainte si dupa procesul de absorbtie a amestecului hidrogen-tritiu au fost investigate prin difractie de raze X.

6.1 Reactia dintre titan si amestecul hidrogen-tritiu

Analizand datele obtinute la stocarea hidrogenului, atat in titan pulbere cat si in titan burete, se observa ca forma burete absoarbe o cantitate mai mare de gaz, putandu-se obtinane un raport H/Ti apropiat de 2, in conformitate cu stoechiometria reactiei.

6.1.1 Absorbția amestecului hidrogen-tritiu in titan burete

Activarea titanului burete s-a realizat in vid, la o temperatura de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ timp de 5 ore. Proba a fost racita pana la temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ apoi a fost supusa procesului de absorbtie.

Evolutia concentratiei hidrogenului in masa metalica, exprimata ca raport atomic (H+T)/Ti, in timpul reactiei de absorbtie in titan burete este prezentata in figura 6.2. La analiza cantitativa, structura cristalina a buretelui metalic este Ti- α in proportie de 100%, aceasta prezentand structura hexagonala compacta. Proba metalica a fost hidurata complet, structura cristalina a hidrurii metalice fiind cubica cu volum centrat.

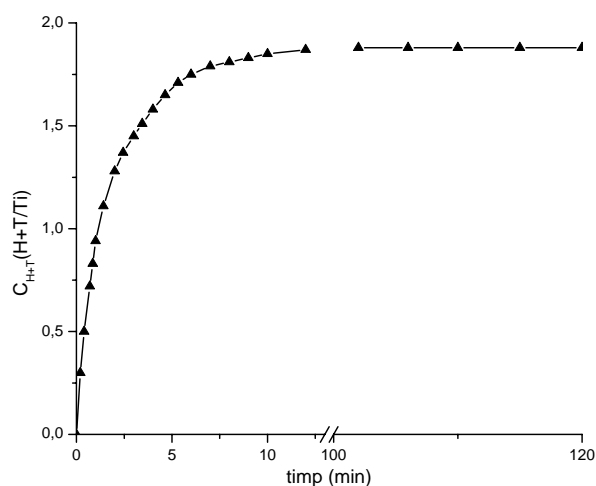


Fig. 6.2 Variatia raportului atomic (H+T)/Ti in timp la absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in titan burete

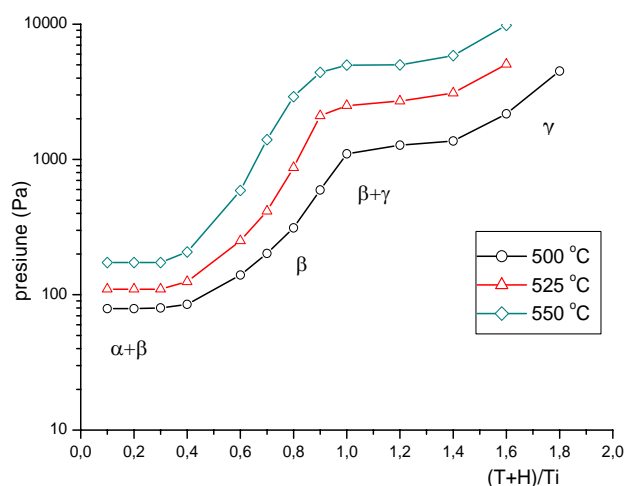


Fig. 6.5 Izotermele presiune-compozitie la absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in titan burete

Prin reprezentarea grafica a logaritmului presiunii in functie de inversul temperaturii se obtin doua drepte, corespunzatoare celor doua paliere orizontale ale izotermelor presiune-compozitie, figura 6.6.

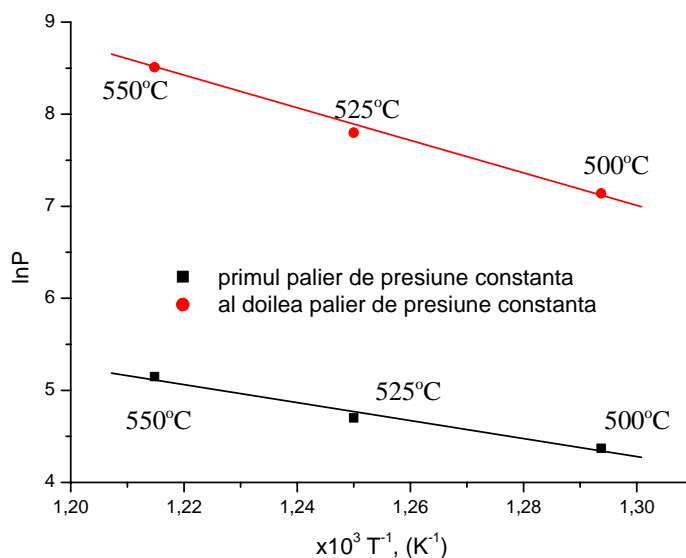


Fig. 6.6 Graficul van't Hoff pentru absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in titan burete

Tabel 6.1 Parametrii termodinamici pentru absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in titan burete

	ΔH° (kJ/ mol)		ΔS° (J/molxK)		Fazele prezente in echilibru
	Date proprii	[127]	Date proprii	[127]	
Primul palier	- 97,7	-101,5	- 161,5	-165,3	$\alpha+\beta$
Al doilea palier	- 173,6	-179,6	- 281,6	- 290,3	$\beta+\gamma$

Valorile parametrilor care au fost obtinute din datele experimentale, sunt in concordanta cu valorile prezentate in literatura de specialitate, [127].

6.1.2 Absorbția amestecului hidrogen-tritiu în titan pulbere

Determinările de absorbție cu amestec hidrogen-tritiu au fost realizate în aceleași condiții ca în cazul titanului burete, probele fiind activate înainte de absorbție prin vidare la temperatura înaltă, timp de 5 ore.

În figura 6.8 este prezentată evoluția raportului atomic (H+T)/Ti pulbere în timp, pe parcursul reacției de absorbție a amestecului hidrogen-tritiu. Valoarea obținută este de $1,82 \pm 0,02$. Această valoare se află în apropierea datelor din literatura de specialitate care prezintă absorbția hidrogenului în titan pulbere, [72]. Spectrul de difracție al pulberii de titan indică faza cristalină de tip hexagonal.

În figura 6.11 sunt prezentate izotermele presiune-compoziție, din care se observă cele două paliere orizontale caracteristice formelor de cristalizare a titanului.

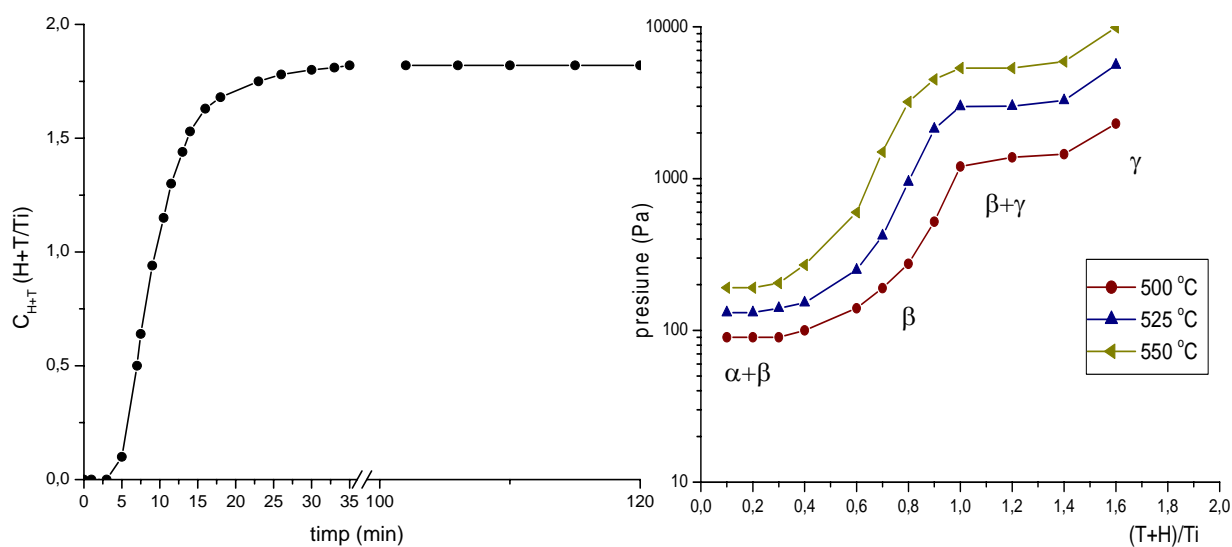


Fig. 6.8 Variația raportului atomic (H+T)/Ti în timp la absorbția amestecului hidrogen-tritiu în titan pulbere

Fig. 6.11 Izotermele presiune-compoziție la absorbția amestecului hidrogen-tritiu în titan pulbere

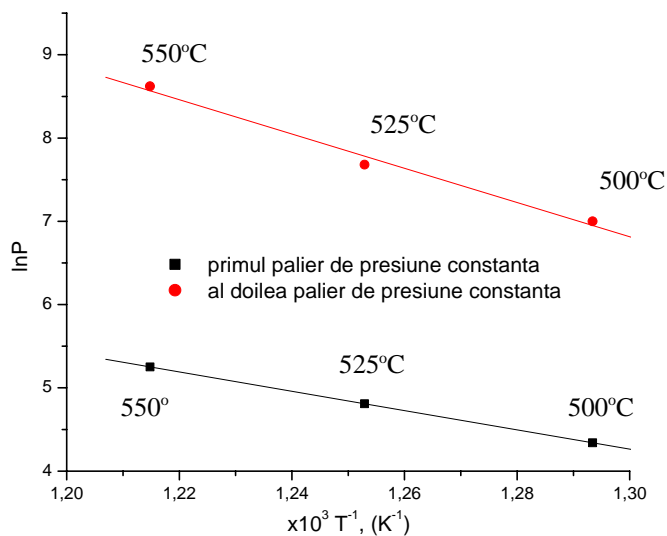


Fig. 6.12 Graficul van't Hoff pentru absorbția amestecului hidrogen-tritiu în titan pulbere

Valorile entalpiei standard de reactie respectiv entropiei standard de reactie, calculate pe baza ecuatiei van't Hoff, sunt prezentate in tabelul 6.2.

Tabel 6.2 Parametrii termodinamici pentru absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in titan pulbere

	ΔH° (kJ/ mol)		ΔS° (J/molxK)		Fazele prezente in echilibru
	Date proprii	[72]	Date proprii	-	
Primul palier	- 96,3	- 99,75	- 160,6	-	$\alpha+\beta$
Al doilea palier	- 171,1	-	- 279,2	-	$\beta+\gamma$

6.2. Reactia dintre compusul intermetalic ZrCo si amestecul hidrogen-tritiu

Probele au fost incalzite la 400°C, in vid. In figura 6.14 este prezentata evolutia raportului atomic (H+T)/ZrCo in timp, pe parcursul reactiei de absorbtie a amestecului hidrogen-tritiu. Concentratia maxima obtinuta, exprimata ca raport atomic, este $2,71 \pm 0,02$, [120].

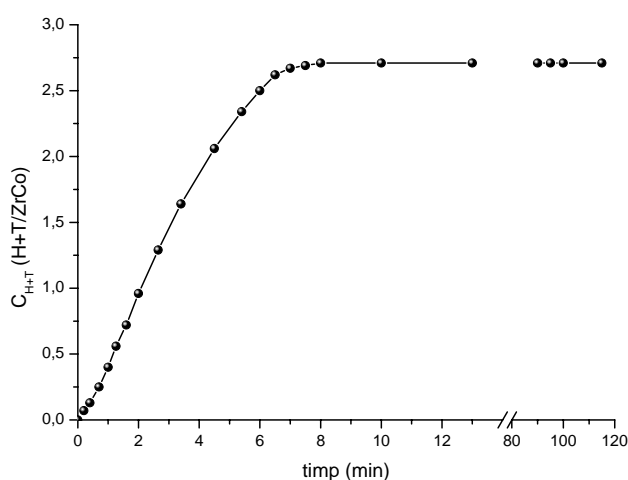


Fig.6.14 Variatia concentratiei hidrogenului in timp la absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in ZrCo

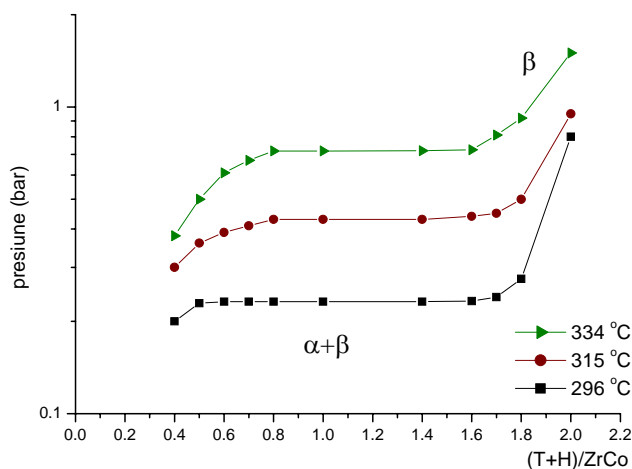


Fig. 6.17 Izotermele presiune-compozitie la absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in ZrCo

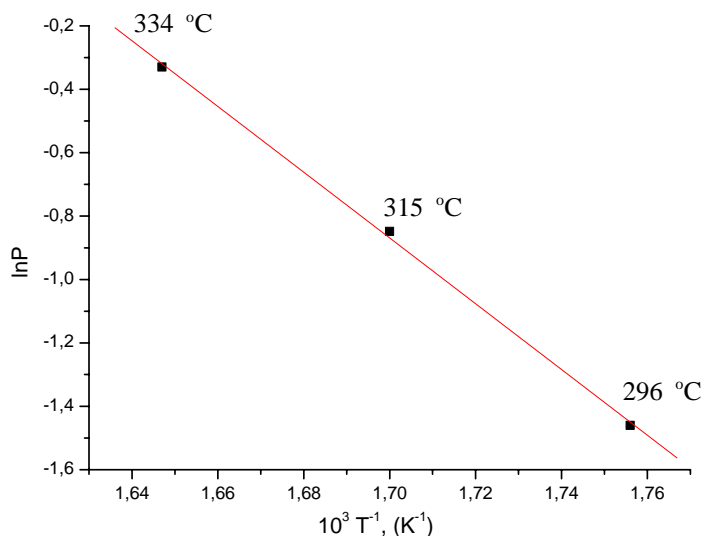


Fig. 6.18 Graficul van't Hoff pentru absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in ZrCo

Figura 6.17 prezinta izotermele presiune-compozitie, si se observa palierul orizontal caracteristic zonei de presiune constanta a sistemului format de ZrCo si amestecul hidrogen-tritiu.

Reprezentarea grafica a logaritmului presiunii in functie de inversul temperaturii este redata in figura 6.18, [120].

Marimile termodinamice caracteristice pentru echilibrul $\alpha \rightleftharpoons \beta$, obtinute din reprezentarea van't Hoff, sunt prezentate în tabelul 6.3, acestea incadrându-se in domeniul prezentat in literatura, corespunzator formarii hidrurii in care raportul H/ZrCo este 1,2 [68,69].

Tabel 6.3 Parametrii termodinamici pentru absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in ZrCo

ΔH° (kJ/ mol)		ΔS° (J/molxK)		Fazele prezente in echilibru
Date proprii	[53]	Date proprii	[53]	
- 86,2	- 87,5	- 139,3	- 146,4	$\alpha+\beta$

6.3 Reactia dintre compusul intermetalic ZrNi si amestecul hidrogen - tritiu

6.3.1 Absorbția amestecului hidrogen - tritiu in compusul intermetalic $Zr_{50}Ni_{50}$

Figura 6.20 prezinta variatia concentratiei (H+T)/ $Zr_{50}Ni_{50}$ in timp, la absorbtia amestecului hidrogen-tritiu pe intermetalicul ZrNi. La sfarsitul reactiei, valoarea maxima a concentratiei este de $2,61 \pm 0,03$ (H+T)/ $Zr_{50}Ni_{50}$, [120].

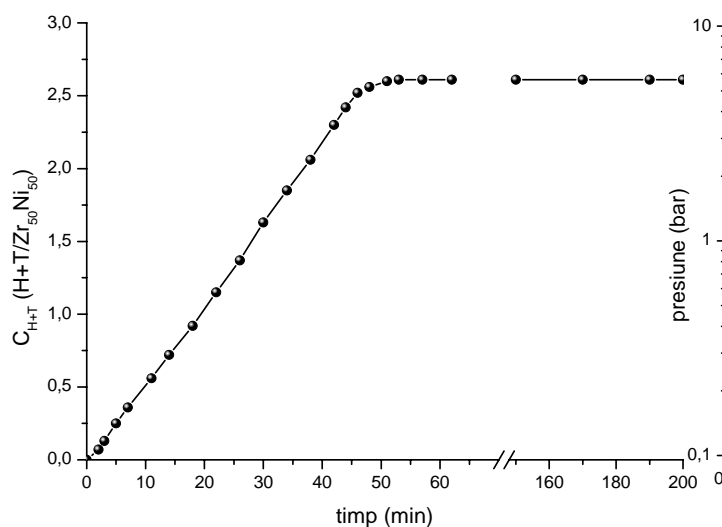


Fig.6.20 Evolutia concentratiei in timp la absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in $Zr_{50}Ni_{50}$

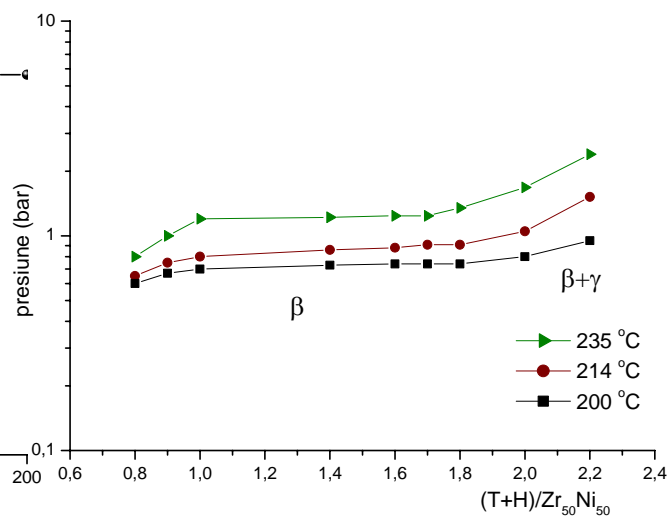


Fig. 6.23 Izotermele presiune-compozitie la absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in $Zr_{50}Ni_{50}$

Figura 6.23 prezinta izotermele presiune-compozitie, unde se observa palierul caracteristic zonei de presiune constanta a sistemului format de $Zr_{50}Ni_{50}$ si amestecul hidrogen-tritiu.

Din reprezentarea grafica a logaritmului presiunii in functie de inversul temperaturii, prezentata in figura 6.24, s-au calculat entalpia respectiv entropia de reactie corespunzatoare absorbtiei amestecului hidrogen-tritiu in compusul intermetalic $Zr_{50}Ni_{50}$, [120,128].

Tabel 6.4 Parametrii termodinamici pentru absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in $Zr_{50}Ni_{50}$

ΔH° (kJ/ mol)		ΔS° (J/molxK)		Fazele prezente in echilibru
Date proprii	[119]	Date proprii	-	
- 35,06	- 34,3	- 71,4	-	$\beta+\gamma$

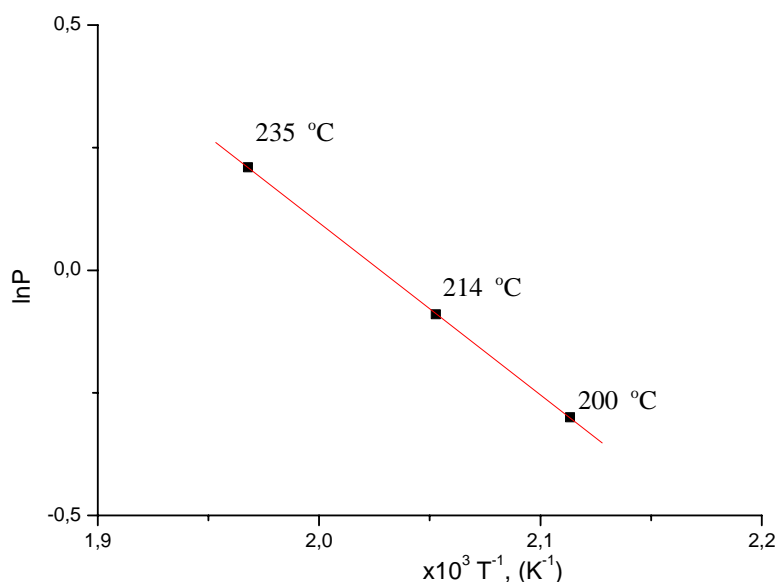


Fig. 6.24 Graficul van't Hoff pentru absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in $Zr_{50}Ni_{50}$

6.3.2 Absorbția amestecului hidrogen - tritiu in compusul intermetalic $Zr_{70}Ni_{30}$

Pentru realizarea experimentelor la care am utilizat amestecul de tritiu in hidrogen, probele metalice au fost activate timp de 3 ore prin incalzire la 400 °C sistemul fiind vidat. Dupa activare probele au fost aduse la temperatura ambianta, [128].

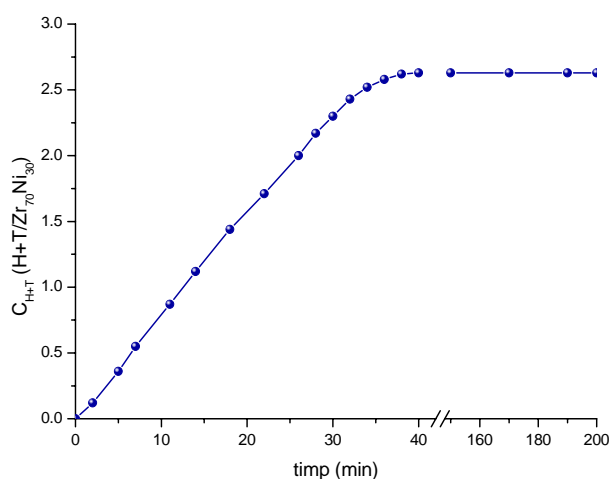


Fig.6.26 Evolutia concentratiei in timp la absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in compusul intermetalic $Zr_{70}Ni_{30}$

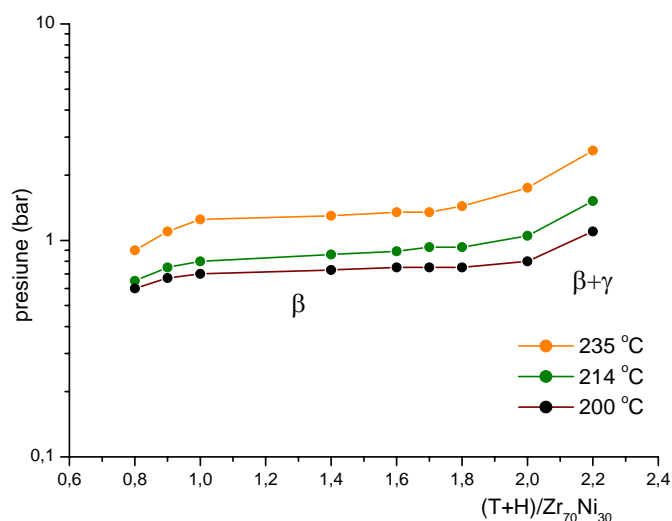


Fig. 6.29 Izotermele presiune-compozitie la absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in $Zr_{70}Ni_{30}$

In timpul reactiei de absorbtie a amestecului hidrogen - tritiu in compusul intermetalic $Zr_{70}Ni_{30}$, raportul maxim obtinut in pulberea metalica este de $2,63 \pm 0,03$ (H+T)/Zr₇₀Ni₃₀. Figura 6.26 prezinta variatia concentratiei amestecului hidrogen - tritiu la absorbtia in $Zr_{70}Ni_{30}$, [128].

Reprezentarea grafica a logaritmului presiunii in functie de inversul temperaturii este redata in figura 6.30. Marimile termodinamice calculate sunt prezentate in tabelul 6.5, [69].

Ca si in cazul $Zr_{50}Ni_{50}$ valorile parametrilor termodinamici arata faptul ca amestecul hidrogen-tritiu stocat in $Zr_{70}Ni_{30}$ poate fi recuperat usor, temperatura necesara procesului de desorbție fiind mai scazuta decat in cazul tritiurilor formate de ZrCo sau Ti.

Tabel 6.4 Parametrii termodinamici pentru absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in $Zr_{70}Ni_{30}$

ΔH° (kJ/ mol)		ΔS° (J/molxK)		Fazele prezente in echilibru
Date proprii	[122]	experimental	-	
- 42,03	- 39	- 85,67	-	$\beta+\gamma$

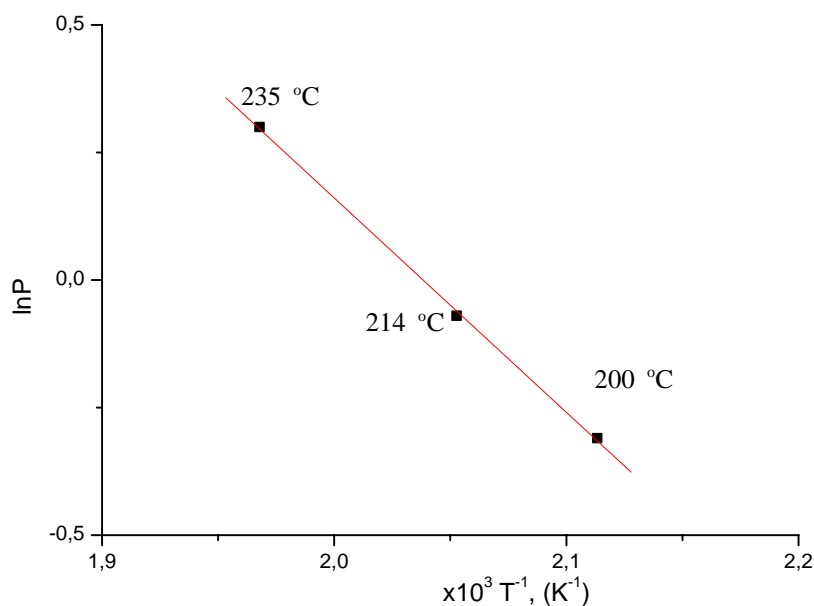


Fig. 6.30 Graficul van't Hoff pentru absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in $Zr_{70}Ni_{30}$

7. CONCLUZII

Lucrarea prezinta rezultatele experimentale privind reactia dintre cateva probe metalice si de compusi intermetalici in prezenta izotopilor hidrogenului, in vederea determinarii proprietatilor de stocare pentru tritiu. De asemenea se prezinta absorbtia amestecului hidrogen-tritiu in aceste materiale, concentratia tritiului fiind in limita autorizatiei Institutului National de Cercetare Dezvoltare pentru Tehnologii Criogenice si Izotopice, ICSI Ramnicu Valcea. In acest scop s-a construit un stand experimental, [90] cu ajutorul caruia s-au obtinut datele necesare privind absorbtia izotopilor hidrogenului in aceste materiale.

Materialele utilizate in aceasta lucrare sunt: titanul burete, titanul pulbere si compusii intermetalici ZrCo respectiv ZrNi ($Zr_{70}Ni_{30}$, $Zr_{50}Ni_{50}$). Cele doua forme de titan au fost obtinute de la firmele Sigma-Aldrich (Ti burete), respectiv Merck (Ti pulbere), compusii intermetalici fiind furnizati de Institutul National de Cercetare-Dezvoltare pentru Inginerie Electrica INCDIE ICPE-CA Bucuresti.

Pentru determinarea experimentală a factorilor care influențează absorbția, s-a utilizat hidrogen de la firma Messer, respectiv amestec deuteriu (5%) în hidrogen de la firma Linde.

Comparând rezultatele experimentale obținute privind determinarea factorilor care pot influența procesul de absorbție a izotopilor hidrogenului în metale și aliaje metalice, concluziile sunt următoarele:

- ❖ Activarea probelor metalice în vid, prin utilizarea unei temperaturi de activare insuficient de mare, duce la hidrurarea incompletă a acestora. Compusii adsorbiți pe suprafața metalică nu sunt eliminați complet, împiedică disocierea moleculei de hidrogen și începerea procesului de absorbție. Temperaturile de activare determinate experimental și utilizate pentru obținerea unor concentrații mari de hidrogen în metal sunt următoarele: 600°C pentru titanul pulbere și burete, respectiv 400°C pentru compusii intermetalici ZrCo, Zr₇₀Ni₃₀, și Zr₅₀Ni₅₀, [108].
- ❖ Timpul necesar procesului de activare este diferit în funcție de materialul utilizat pentru absorbție. Dacă probele sunt încălzite timp insuficient, ca și în cazul temperaturii de activare, impuritățile adsorbite nu pot fi îndepărtate de pe suprafața metalică, împiedicând absorbția hidrogenului. Astfel, titanul atât pulbere cât și burete, este suficient să fie încălzit în vid timp de 5 ore de la atingerea temperaturii de 600°C, pentru obținerea concentrațiilor maxime de hidrogen în metal, [108,109]. În cazul ZrCo, Zr₇₀Ni₃₀, respectiv Zr₅₀Ni₅₀ este necesară aplicarea temperaturii de activare timp de 3 ore;
- ❖ Presiunea la care hidrogenul este introdus în contact cu materialul metalic a fost cuprinsă între 1 și 3 bar, pentru toate materialele utilizate în această lucrare, [108].
- ❖ Conținutul de heliu din gazul de absorbție influențează negativ reacția dintre metal și hidrogen. O concentrație mai mare de 1% heliu în hidrogen produce scăderea rapoartelor atomice obținute astfel: în cazul titanului burete se obține un raport atomic de 0,66±0,03 față de raportul maxim obținut de 1,95±0,03; pentru titanul pulbere: 0,5±0,02 față de 1,86±0,02; pentru ZrCo: 1,93±0,02 față de 2,78±0,02; pentru Zr₅₀Ni₅₀: 0,83±0,03 față de 2,65±0,03, iar în cazul Zr₇₀Ni₃₀ s-a obținut 1,76±0,03 față de 2,68±0,03. De asemenea, viteza procesului de absorbție scade, datorită formării anvelopei de heliu la suprafața metalică, care nu mai permite accesul hidrogenului către rețeaua metalică, [108].
- ❖ Numărul de cicluri de absorbție/desorbtie determină micșorarea concentrației hidrogenului reținut în titanul pulbere datorită aglomerației pulberii. De asemenea, în cazul ZrCo, ciclurile repetate duc la micșorarea concentrației de hidrogen reținut din cauza disproporționării hidrurii ZrCoH₃, formându-se ZrH₂ care poate elibera hidrogenul doar la temperaturi ridicate. Titanul burete, și compusii intermetalici Zr₅₀Ni₅₀ respectiv Zr₇₀Ni₃₀ își păstrează capacitatea de stocare după 10 cicluri de absorbție/desorbtie. În cazul compusilor intermetalici, aglomerația pulberii nu a fost observată.

Metalul și compusii intermetalici utilizați la experimentele de absorbție reacționează direct cu hidrogenul, reacțiile au loc rapid, obținându-se concentrații ridicate de hidrogen în metal. Excepție face titanul pulbere, care începe reacția de hidrurare după 3 minute de la introducerea hidrogenului,

absorbția fiind terminată după 35 de minute. Compusii intermetalici $Zr_{70}Ni_{30}$ și $Zr_{50}Ni_{50}$ au nevoie de 42, respectiv 50 de minute pentru hidrurarea completă, la utilizarea ambelor tipuri de gaze. Toate materialele investigate au prezentat proprietăți de bun stocator pentru hidrogen dacă probele au fost activate corespunzător. Din acest motiv au fost realizate experimente cu amestec hidrogen-tritiu, concluziile obținute fiind următoarele:

- ❖ În condiții asemănătoare de experimentare, cele două forme ale titanului reacționează cu hidrogenul tritiat la temperatura camerei. Concentrațiile de amestec tritiat în metal, exprimate ca rapoarte atomice, sunt $1,88 \pm 0,03$ în cazul titanului burete, respectiv $1,82 \pm 0,02$ în cazul titanului pulbere, rapoartele obținute fiind situate în apropierea valorii stoichiometrice. Valorile negative ale entalpiilor de reacție demonstrează că procesul de absorbție este exoterm. La temperaturile la care s-au obținut izotermele presiune-compoziție, valorile corespunzătoare palierelor de presiune constantă sunt mici, ceea ce conduce la concluzia că, la temperatura camerei, presiunile de echilibru sunt mult mai scăzute. Rezultă astfel că tritiurile de titan obținute sunt stabile termodinamic, pentru procesul invers fiind necesară furnizarea unei mari cantități de căldură, pentru recuperarea gazului stocat.
- ❖ La punerea în contact a compusului intermetalic $ZrCo$ cu amestecul hidrogen-tritiu, a fost obținută o concentrație de $2,71 \pm 0,02$ (H+T)/ $ZrCo$. Reacția a decurs cu degajare de căldură. S-au determinat palierele de presiune constantă cu ajutorul cărora s-au obținut parametri termodinamici. Valoarea entalpiei de reacție este de $-86,2$ kJ/mol, fiind determinată din graficul van't Hoff, [120].
- ❖ Compusul intermetalic $Zr_{50}Ni_{50}$ reacționează, spontan cu amestecul hidrogen-tritiu, concentrația maximă în metal fiind de $2,61 \pm 0,03$ (H+T)/ $Zr_{50}Ni_{50}$. Entalpia de reacție determinată este de $-35,06$ kJ/mol, [120].
- ❖ Reacția dintre amestecul hidrogen-tritiu și compusul intermetalic $Zr_{70}Ni_{30}$ decurge similar cu reacția compusului intermetalic $Zr_{50}Ni_{50}$. Raportul atomic maxim obținut după 42 de minute de la începerea reacției este de $2,63 \pm 0,03$ (H+T)/ $Zr_{70}Ni_{30}$. Valoarea entalpiei de reacție, $-42,03$ kJ/mol, este mai scăzută decât în cazul $Zr_{50}Ni_{50}$, ceea ce semnifică faptul că tritiura formată este mai stabilă decât cea formată de $Zr_{50}Ni_{50}$, [128].

Materialele utilizate prezintă o bună capacitate de stocare pentru amestecul hidrogen-tritiu. Astfel, dacă se dorește ca tritiul stocat să nu mai fie recuperat în vederea utilizării, titanul burete este materialul recomandat, datorită faptului că temperatura necesară desorbției este ridicată iar presiunea de echilibru este scăzută la temperatura ambiantă. În cazul în care se dorește stocarea temporară a tritiului, se poate utiliza compusul intermetalic $ZrCo$ cu mențiunea că odată cu creșterea numărului de cicluri absorbție/desorbție, capacitatea de stocare scade din cauza formării hidrurii de zirconiu. De asemenea, $ZrNi$ ($Zr_{50}Ni_{50}$, $Zr_{70}Ni_{30}$) prezintă proprietăți de bun stocator pentru tritiu în vederea recuperării datorită temperaturii nu foarte înalte necesare la recuperare, dar, datorită presiunii de echilibru ridicate la temperatura ambiantă, este posibil să se producă scapări, putând fi afectat personalul de operare și mediul înconjurător.

BIBLIOGRAFIE

- [1] R.D. Penzhorn, M. Devillers, M. Sirch J. Nucl. Mat. pg. 179-181(1991)
- [2] W.J.Holtzlander, J.Yaraskavitch, Report AECL-7151, Atomic Energy of Canada, Ltd. (1981)
- [3] W.J.Holtzlander, J.M. Miller, Report AECL-7757, Atomic Energy of Canada, Ltd. (1982)
- [4] I.A. Aleckseev, S.P. Karpov, V.D. Trenin Fus. Technol. 28 pg. 499-504 (1995),
- [5] R.D. Penzhorn, M. Devillers, M. Sirch J. Nucl. Mat. pg. 179-181 (1991)
- [6] T.Hayashi, T.Itoh, K.Kobayashi, K.Isobe, M.Nishi, Fus. Eng. Design 81, pg. 1365-1369 (2006)
- [7] R.A Anderl, G.R. Longhurst, R.J. Pawelko, J.P Sharpe, S.T Schuetz, D.A Petti, Fus. Sci. Technol. 48 (1), pg. 243-249 (2005)
- [8] L.K Heung, L.K. Fus. Sci. Technol. 41 (3 II), pg. 753-757 (2002)
- [9] K.L Shanahan, J.S Holder, J. Alloys Comps. 446-447, pg. 670-675 (2007)
- [10] R.D. Penzhorn, M. Devillers, E. Willin, M. Sirch Fus. Technol. pg. 694-698 (1990)
- [11] B.M. Andreev, E.P. Magomedbekov, G.H. Sicking, Interaction of hydrogen isotopes with transition metals and intermetallic compounds, Springer Tracts in Modern Physics, 132, Springer, Berlin, pg 25-42 (1996)
- [12] X. Cao, G. Cheng, Fus. Sci. Technol. 48 (1), pg. 593-596 (2005)
- [13] W.M.Mueller, J.P.Blackledge, G.G.Libowitz, Metal Hydrides, Academic Press, NY and London, Ch. 11, pg. 82-112 (1968)
- [14] I.A. Aleckseev J. of App. Chem. 85, pg. 47 (1996)
- [15] R.D. Penzhorn, M. Devillers, M. Sirch J. of Nuc. Mat. 170 pg. 217- 231 (1990)
- [16] R.D Penzhorn, M. Sirch, A.N. Perevezentsev, A.N Borisenko, Fus. Technol. 28, pg. 1399-1403 (1995)
- [17] A.S. Poore, T. Hang, Fus. Sci. Technol. 54 (2), pg. 619-622 (2008)
- [18] A. Andreasen Hydrogen Storage Materials with Focus on Main Group I-II Elements, Riso National Laboratory, Ed. Roskilde, October (2005)
- [19] L. Schlapbach, A. Zuttel, Nature 414 pg. 353-358 (2001)
- [20] A. Zuttel, Materials Today, 6, pg. 24-33 (2003)
- [21] L. Schlapbach Hydrogen in Intermetallic Compounds II, 67 of Topics in Applied Physics, Ed. Springer-Verlag, pg. 11-15 (1992).
- [22] J. Bloch, J. Alloys Comps. 312 pg.135-153 (2000)
- [23] C. S. Wang, X. H. Wang, Q. Lei, P. Chen, Q. D. Wang, Int. J. Hydrogen Energy, 21 pg.471-478 (1996)
- [24] M. Martin, G. Gommel, C. Borkhardt, E. Fromm, J. Alloys Comps. 238 pg.193-201, (1996)
- [25] G. E. Fernandez, D. Rodriguez, G. Meyer, Int. J. Hydrogen Energy 23 pg.1193-1196, (1998)
- [26] A. Inomata, H. Aoki, T. Miura, J. Alloys Comps. 278, pg.103-109 (1998)
- [27] K.C.Chou, Q. Lin, L.J.Jiang, K.D.Xu, Int. J. Hydrogen Energy 30 pg. 301-309 (2005)
- [28] F.C. Tompkins Chemisorption of gases on metals Academic Press pg. 25-32 (1978)
- [29] G. Sandrock, G. Thomas, Appl. Phys. A. 72, pg. 153-155, (2001)
- [30] J.Smith, H.Van Ness, M.Abbott, Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics, McGraw-Hill, pg. 73-80 (1996)
- [31] Ch. Lexcellent, G. Gondor, Intermetallics 15, pg 934-944 (2007)
- [32] M.V. Lototsky, V.A. Yartys, V.S Marinin, J. Alloys Comps. 356-357, pg. 27-31 (2003)
- [33] M.Latroche, J. of Phys. and Chem. Solids 65 pg. 17-22 (2004);
- [34] G. Sandrock , J.Alloys Comps; 293/295 pg. 877-888 (1999)

- [35] P.Dantzer *Mat. Sci. Eng.* 329-31 pg. 313-320 (2002);
- [36] B. Weaver, *Fus. Sci. Technol.* 54 (1), pg. 89-90 (2008)
- [37] J.E. Klein, *Fus. Sci. Technol.* 41 (3 II), pg. 764-775 (2002)
- [38] M. Shuai, Y. Su, Z. Wang, P. Zhao, J. Zou, S. Wu, *J. Nuc. Mat.* 301 (2-3), pg. 203-209 (2002)
- [39] S.O'Hira, T. Yamanishi, T Hayashi, *J. Nuc. Sci. Technol.* 43 (4), pg. 354-360 (2006)
- [40] E. Johansson *Synthesys and characterization of potential hydrogen storage materials, Acta Universitatis Upsaliensis, Upsala* pg. 33-37 (2004)
- [41] S. Bouaricha, J.P. Dodelet, D. Guay, J. Huot, S. Boily, R. Schulz, *J. Alloys Comps.* 297 pg. 282–293 (2000)
- [42] A. Fossdal, H.W. Brinks, M. Fichtner, B.C. Hauback, *J. Alloys Comps.* 387 pg. 47–51 (2005).
- [43] J. Hauck , *J. of the Less-Com.Met.* pg. 111-116 (1984)
- [44] J.D Baker, D.H.Meikrantz, D.G Tuggle United states patent nr 5.669.961 (1997)
- [45] A. Andreasen, T. Vegge, A.S. Pedersen *J. Phys. Chem. B*, 109, 3340-3344 (2005)
- [46] M.Dornheim, T.Klassen, *J.Alloys Compd.* 315, (2001)
- [47] M.Sato, H.Uchida, M.Stange, V.A.Yartys, S.Kato, Y.Ishibashi, M.Terashima, R.Yamakawa, H. H. Uchida *J. Alloys Comps.* 402 (2005) 219-223
- [48] S.J.C Irvine, I.R. Harris. *J. Less-Com. Met.*, 74, pg. 33-38 (1980)
- [49] M. Devillers, M. Sirch and R.D. Penzhorn *J. of Nuc. Mat.* 207, pg. 53 – 61 (1993)
- [50] U. Besserer, J. Dehne, L. Dorr, M. Glugla, W. Hellriegel, T. Le, F. Schmitt, K.H. Simon, T. Vollmer, J. Wendel, R.D. Penzhorn *Fus.Technol.* 29, pg. 1261-1263 (1996)
- [51] R. D. Buley, D.J. Green, *Fus. Technol.*, 28, pg 1112-1115 (1995)
- [52] L. K. Heung, *Fus. Technol.* 28, pg 1385 (1995)
- [53] M. Devillers, M. Sirch, S. Bredendiek-Kamper, R.D. Penzhorn *Chem. Mater.* 2, pg. 255-262 (1990)
- [54] P. Dantzer, P. Millet *Rev. Sci.Instr.* 71, pg.142-150 (2000)
- [55] S.H.Lee, H.Chung *J.Ind.Eng.Chem*, 6 pg 380-384 (2000)
- [56] W.T. Shimayda, A.G. Heics and N.P. Kherany *J. Less-Com. Met.* 62 pg. 117- 127 (1990)
- [57] B. Limacher, D. Leroy, C. Arnoux, F. Gaspard, *J. Alloys Comps.* 231 (1-2), pg. 792-797 (1995)
- [58] N. Bekris, U. Besserer, M. Sirch, R.D. Penzhorn, *Fus. Eng. Design* 49-50, pg. 781-789 (2000)
- [59] T. Nagasaki, S. Konishi, H. Katsuta and Y. Naruse, *Fus. Technol.* 9, pg. 506-509 (1986)
- [60] M. Hara, Y. Hatano, T. Abe, K. Watanabe, T. Naitoh, S. Ikeno, Y. Honda, *J. Nucl. Mater.* 320, pg. 265–271(2003)
- [61] A. Zuttel, P. Sudan, P. Mauron, P. Wenger, *Appl. Phys. A*, 78 pg. 941 (2004)
- [62] B. Panella, M. Hirscher, H. Putter, U. Muller, *Adv. Funct. Mat.* 16 pg. 204 (2006)
- [63] J.L.C. Rowsell, A.R. Millward, K.S. Park, O.M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 126 pg. 223-225 (2004)
- [64] S. Ishiyama, M.Eto, N.Miya *J.Nucl.Sci. Tech*, 37, pg.144 (2000)
- [65] X. Cao, B.Yang, H.Tan, J.Wan, *Fus. Sci. Technol.* 41 pg. 892-897 (2002)
- [66] D.F Cowgill *Fus. Sci. Technol.* 48 (1), pg. 539-544 (2005)
- [67] G.R. Longhurst *Fus.Technol.* 14 pg. 750-755 (1988)
- [68] S. Fukada, N.Mitsuishi *J.Nuc.Sci.and Technol.* 30 (9), pg 955-958
- [69] H.J. Ache, M. Glugla, E. Hutter, G. Jourdan, R.D. Penzhorn, D. Rohrig, K. Schubert, H. Sebening, J.E. Vetter *Fus.Eng. Design* 12, pg. 331 (1990).
- [70] R.T. Walters, *J. Less-Com. Met.*, 157, pg. 97(1990).
- [71] L. Palcsu, M. Molnar, Z. Szanta, E. Svingor, I. Futo, *Fus. Sci. Technol.* 41 (3 II), pg. 532-535 (2002)
- [72] R. Li, Y. Sun, Y. Wei, W. Guo, *Fus. Eng. Design* 81 A, pg. 859-862 (2006)

- [73] I. Moysan, S. Contreras, J. Demoment, *Fus. Sci. Technol.* 54 (1), pg. 81-84 (2008)
- [74] R.G. Spulak, *J. Less-Com. Met.* 132 (2), pg. 17-20 (1987)
- [75] A.B Antoniazzi, C.S. Morton, K.P. Chen, B. Liu, *Fus. Sci. Technol.* 54 (2), pg. 635-638 (2008)
- [76] M. Shim, H. Chung, K. Kim, H. Yoshida, S. Cho, D. Kim, M. Ahn, *Fus. Eng. Design* 83, pg. 1433-1437 (2008)
- [77] A.N. Perevezentsev, A.C. Bell, J. Williams, P.D Brennan, *Fus. Eng. Design* 83 (10-12), pg. 1364-1367 (2008)
- [78] S. Beloglazov, M. Glugla, E. Fanghanel, A.N Perevezentsev, R. Wagner, *Fus. Sci. Technol.* 54 (1), pg. 22-26 (2008)
- [79] T. Hayashi, T. Suzuki, W.M. Shu, T. Yamanishi, *Fus. Sci. Technol.* 52 (3), pg. 706-710 (2007)
- [80] W.T. Shmayda, P. Mayer *J. Less-Com. Met.*, 104, pg. 239 (1984).
- [81] H. Chung, M. Shim, D.H. Ahn, M. Lee, C. Hong, H. Yoshida, K.M, Song, S. Cho *Fus. Sci. Technol.* 54 (1), pg. 18-21 (2008)
- [82] S. Paek, D. Ahn, K.Kim, H.Chung, *J. Ind.Eng.Chem.*, Vol.8, No.1, pg.334-337 (2002)
- [83] A.B Antoniazzi, C.S. Morton, *Fus. Sci. Technol.* 54 (1), pg. 219-222 (2008)
- [84] I. Aoki, S. Konishi, R. Kurihara, Y. Iwai, M. Nishi, *Fus.Sci. Technol.* 41 (3 II), pg. 835-839 (2002)
- [85] G.R.Longhurst, R.A Anderl, R.J Pawelko, C.J Stoots, *Fus. Sci. Technol.* 48 (1), pg. 332-336 (2005)
- [86] S. Paek, D.H Ahn, K.R. Kim, H. Chung, S.P. Yim, M. Lee, *Fus. Sci. Technol.* 48 (1), pg. 75-78 (2005)
- [87] C.J.Caldwell-Nichols, S.Gross, R.D.Penzhorn, M.Glugla, R.Lasser, K.H Simon, T.L. Le, *Fus.Sci.Technol.* 41 (3 II), pg. 617-620 (2002)
- [88] **F.Vasut**, I.Cristescu, I.Cristescu, S.Brad *Studiu comparativ al performantelor stocarii tritiului pe uraniu si hidruri metalice*, NUC - INFO 2000, Baița – Hunedoara (2000)
- [89] **F.Vasut**, I.Cristescu, I.Cristescu, S.Brad *Studies of adsorption methods for hydrogen isotopes in zeolitic sieves*, *Procese izotopice si moleculare*, Cluj-Napoca (2001)
- [90] **F.Vasut**, M.Zamfirache, C.Pearsica, N.Bidica, *Experimental study about hydrogen isotopes storage on titanium bed* *Fus.Eng.Design.* 69 pg. 87-90 (2003)
- [91] **F.Vasut**, M.Zamfirache, *Dispozitive de stocare a izotopilor hidrogenului pe metale si compusi intermetalici* *Sesiunea Stiintifica MENER 2002 Bucuresti* (2002)
- [92] **F.Vasut**, M.Zamfirache, N.Sofalca, C.Pearsica *System for hydrogen isotope storage and transportation with high level protection and safety of environment*, *NUCLEAR ANALYTICAL METHODS IN THE LIFE SCIENCES Including Complementary Isotopic Techniques and Applications*, Antalya, Turkey (2002)
- [93] L.K.Heung *WSRC-TR-94-0596*, Savannah River Company (1994)
- [94] T.Hayashi, T.Suzuki, M.Yamada, W.Shu, T.Yamanishi *Fus. Eng. Design* 83 (10-12), pg. 1429-1432 (2008)
- [95] H.Yoshida, D. Murdoch, M. Nishi, V. Tebus, S. Willms *Fus. Eng. Design* 55 (2-3), pg. 313-323 (2001)
- [96] M. Devillers, M.Sirch, R.D. Penzhorn, *Chem. matt.* 4, pg. 631-639 (1992)
- [97] N.Bidica, **F.Vasut**, I.Stefanescu, I.Cristescu, A.Bornea, M.Zamfirache, A.Lazar, C.Pearsica, I.Stefan, I. Prisecaru, G. Sindilar *Accounting Strategy of Tritium Inventory in the Heavy Water Detritiation Pilot Plant from ICIT Rm. Valcea* *Fus. Sci. Technol.*, 54, pg. 346-349, (2008)
- [98] I. Aoki, S. Konishi, R. Kurihara, Y. Iwai, M. Nishi, *Fus. Sci. Technol.* 41 (3 II), pg. 835-839 (2002)
- [99] P.E De Miranda, G. Duarte, G., L.A.C Bustamante, *Metalurgia Mater.* 64 (590), pg. 346-348 (2008).
- [100] M. Schulke, H. Paulus, M. Lammers, G. Kiss, K.H. Muller. *Anal. Bioanal. Chem.* 390 (6), pg. 1495-1505 (2008).
- [101] S. Challet, M. Latroche, F. Heurtaux, *Mat. Sci. Technol* 3, pg. 13-21 (2005)
- [102] O.Bernauer, *Int. J. Hydrogen Energ.* 13 (3), pg. 181-190 (1988)

- [103] S. Hong, C.L.Fu Phys.Rev. B 66 (2002) pg. 0941091-6
- [104] Titanium design and fabrication handbook for industrial applications, Titanium Metals Corporation (1997)
- [105] Titanium, Microsoft Encarta, http://encarta.msn.com/encyclopedia_761569280/Titanium.html (2005)
- [106] R.S.Vennila, A. Durygin, M. Merlini, Z. Wang, S.K. Saxena Int. J. Hydrog. Energ. 33 (22), pg. 6667-6671 (2008)
- [107] Safety data sheet Ti sponge Sigma-Aldrich
- [108] **F.Vasut**, A.Preda, I.Stefanescu, M.Zamfirache, C.David Sorption of hydrogen on sponge titanium; parameters influencing the process lucrare acceptata spre publicare in revista Asian J. of Chem. vol.22 (6), pg. 4271-4274 (2010)
- [109] **F.Vasut**, I.Stefanescu, N. Bidica, A. Bornea, A. Preda, M. Zamfirache, C. Ducu Study about sorption in sponge and powder titanium of hydrogen isotopes obtained from a cryogenic distillation process Ren. Energ. 33 pg. 216-220 (2008)
- [110] **F.Vasut**, A. Preda, M. Zamfirache, C. Ducu, V. Malinovschi Study about hydrogen sorption in titanium "1st South East European Congress of Chemical Engineering", Belgrad – Serbia si Muntenegru 2005
- [111] **F.Vasut**, I.Stefanescu, N.Bidica, A.Preda, C. Pearsica (David) Storage of hydrogen isotopes on metallic titanium, Nuclear Energy for New Europe, Portoroz, Slovenia, 2008
- [112] Safety data sheet Ti powder, Merck
- [113] **F.Vasut**, A. Preda M. Zamfirache, C. Ducu, V. Malinovschi, Comparative study about hydrogen sorption in sponge and powder titanium Studia Universitatis Babes-Bolyai, PHYSICA, L,4b, pages 365-368 (2005)
- [114] J.G. Dillard, H. Glasbrenner, G. Pfennig, H. Klewe-Nebenius, H.J. Ache, J. Less-Comm. Met. 166 (2), pg. 233-239 (1990)
- [115] K. Watanabe, M. Hara, M. Matsuyama, K. Kanesaka, I. Kabutomori, Fus.Technol. 28, pg. 1437-1442 (1995)
- [116] S. Konishi, T. Nagasaki and K. Okuno J.of Nuc. Mat. 223 pg 294-299, (1995)
- [117] M. Devillers, M.Sirch, R.D. Penzhorn, J.of Nuc. Mat. 207 pg. 53-61 (1993)
- [118] Y. Naik, G.A Rama Rao, V. Venugopal, Intermetallics 9 (4), pg. 309-312 (2001)
- [119] P. Dantzer, P. Millet, T.B. Flanagan, Metalurgical Mat. Tran. 32A, pg. 29 (2001)
- [120] **F.Vasut**, P. Anisoara, I. Stefanescu, C. David Storage of hydrogen isotopes on ZrCo and ZrNi intermetallic compounds; comparative study lucrare acceptata spre publicare in revista Asian J. of Chem. vol.22 (6) pg. 4291-4294 (2010)
- [121] W. Luo, A. Craft, T. Kuji, H.S. Chung, T.B. Flanagan, J.Less-Comm. Met. 162 (2), pg. 251-266 (1990)
- [122] D. Escobar, S. Srinivasan, Y. Goswami, E. Stefanakos J. Alloys Comps. 458 pg. 223–230 (2008)
- [123] R.C.Bowman, R.H. Steinmeyer, L.K. Matson, A. Attalla, B.D. Craft, Fus. Technol. 8, pg. 2337-2343 (1982)
- [124] Autorizatia 01/2006 pentru desfasurarea de activitati in domeniul nuclear, emisa de Comisia Nationala pentru Controlul Activitatilor Nucleare
- [125] C. Ducu, V. Malinovschi, I. Iosub, Rev. Chimie, 54, 7, pg. 665-669, (2003)
- [126] Z. A. Matysina and D. V. Shchur Phys. J., 44 (11), (2001)
- [127] G. Huang, X.H. Cao, X.G. Long, B.F. Yang, W. K. Liu, J. Fus. Energy, 26 (3), pg. 307-312, (2007)
- [128] **F.Vasut**, A. Preda, M. Zamfirache, C. David Sorption of hydrogen isotopes on ZrNi, Progrese in Criogenie si Separarea Izotopilor, Rm. Valcea (2009)