

吸气剂材料的吸氢动力学理论

刘超卓¹, 施立群¹, 徐世林¹, 罗顺忠², 龙兴贵², 周筑颖¹

(1. 复旦大学 现代物理研究所 应用离子束物理实验室, 上海 200433;

2. 中国工程物理研究院 核物理与化学研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:以非蒸散型吸气剂材料为研究对象,提出了一种吸氢动力学的基本模型。氢的吸入过程将由表面吸附、表层渗透和体内扩散3步组成。通常情况下,必须对它们的动力学方程同时求解。在氢通过化学解离吸附进入体内(亚表面层)的吸入过程中,表面势垒对氢从表面渗透至体内的障碍作用不可忽略。在低的体氢浓度条件下,采用晶格-气体模型描述体扩散过程,并讨论了影响吸气速率的因素。

关键词:吸气剂;吸氢动力学;表面势垒

中图分类号:TB742

文献标识码:A

文章编号:1000-6931(2004)05-0399-06

Kinetic Theory of Hydrogen Uptake for Getter Materials

LIU Chao-zhuo¹, SHI Li-qun¹, XU Shi-lin¹,

LUO Shun-zhong², LONG Xing-gui², ZHOU Zhu-ying¹

(1. Applied Ion Beam Physics Laboratory, Institute of Modern Physics,

Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. Institute of Nuclear Physics and Chemistry, China Academy of Engineering Physics,

Mianyang 621900, China)

Abstract: In the paper the kinetics of hydrogen absorption was studied, and a basic model was presented for the non-evaporable getter material. It is believed that hydrogen uptake process of getters should be composed of three intermediate partial steps: dissociative chemisorption on the surface, surface penetration to the bulk, and diffusion in the body. The potential barrier at the surface for adsorbed hydrogen atoms transporting to the bulk (subsurface layer) can not be neglected. Under the normal conditions, these processes must be considered and their kinetic equations should be solved simultaneously. For low hydrogen bulk concentration a lattice-gas model was adopted to describe the diffusion behavior of hydrogen in the bulk. Influence of some factors on hydrogen absorption rate was also discussed.

Key words: getter; kinetics of hydrogen uptake; surface barrier

收稿日期:2003-05-15;修回日期:2003-10-16

基金项目:国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院联合基金资助项目(10076003)

作者简介:刘超卓(1979-),男,山东阳谷人,硕士研究生,粒子物理与原子核物理专业

Zr、Ti 等过渡金属及其合金,由于通过其表面化学反应移走气相原子和分子并维持低的平衡气压的特性,作为吸气剂材料已被广泛应用于粒子加速器、宇宙探测器、等离子体物理实验、密封真空管、超高真空系统等领域^[1-3]。

氢不仅是超高真空中主要残余气体,其同位素也是中子管、热核聚变装置中的重要工作气体。吸气剂材料对氢及其同位素的吸气作用一直受到人们的关注^[4]。然而,在这一技术领域,对材料表面与气体的相互作用方面的研究却很少。

现有的吸气剂吸气理论认为,氢通过解离化学吸附在表面并扩散至体内,其速率控制步骤主要是表面解离吸附^[5]。只有当压强很高时,扩散才可能成为速率控制步骤。在氢吸入的动力学方程中大多考虑了表面吸附和扩散这两种极端情况^[6]。R.J. Knize 等^[2]提出的吸气剂理论将表面吸附与体内扩散耦合起来,但忽略了表面势垒对氢从表面扩散至体内的障碍作用,将表面覆盖与表层体浓度等同起来。

表面原子的几何排列、振动状态、电子性质等不同体内。因此,氢在材料表层的状态与在体内的状态不同。氢的吸附还可引起材料表面松弛、原子排列重构、表层滑移,对于多元组分的材料,还可导致表面组分离析。即使氢原子所处的原子位置相同,它在表面和体内的能量也不尽相同,表面吸附热不等同于溶解热。化学吸附的氢原子需穿过这一性质上不同于体内的表面层方能转化为体吸收态。因此,氢的吸入过程将由表面吸附、表层渗透(从表面转入体内)和体内扩散 3 个步骤组成,氢的溶解是这 3 个步骤的耦合,在非极端情况下(表面势垒不是无限小,也不是无限大的情况下)必须对它们的动力学过程同时求解。

本文研究提出吸气剂吸氢的一动力学基本模型,由上述 3 个基本过程组成。以一定厚度的非蒸散型吸气剂材料为研究对象,在低的体氢浓度(固溶体)条件下,忽略氢原子间相互作用而采用晶格-气体模型,研究氢通过表面吸附进入体内的吸入过程。

1 吸气模型

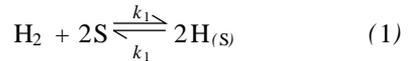
考虑一厚度为 L 的平板型体吸气剂材料

(图 1)。它的一侧固定在不溶氢的基底上($x = 0$),另一侧($x = L$)暴露在恒定的氢气压下,吸气剂只有一个活性面有吸气作用,这样,自然可以推广到厚度为 $2L$ 的两面活性吸气剂材料。

吸氢过程分为 3 步:1) 氢在表面的化学吸附;2) 氢原子通过表层向体内渗透;3) 氢在体内扩散。吸氢动力学由三者同时决定。

1.1 表面化学吸附

物理吸附在材料表面的氢分子与表面相互作用,极易解离,并发生化学吸附,其动力学方程表示为:



式中: S 代表吸气剂材料的表面可吸附位(或吸附中心); $H_{(S)}$ 为表面吸附的原子; k_1 、 k_1 分别为单位面积的吸附率和脱附率。

图 1 中,氢分子的入射流 $f_1 = k_1 (1 -)^2 p_{H_2}$,脱附的氢原子流 $f_1 = k_1$,因此,分子在固体表面化学解离吸附的速率为:

$$v_{chem} = k_1 (1 -)^2 p_{H_2} - k_1 \quad (2)$$

式中: θ 为表面覆盖度,即固体表面被吸附的氢原子占据的位数与表面总的可吸附位数之比, p_{H_2} 为氢气压强。显然,这是二阶动力学过程。

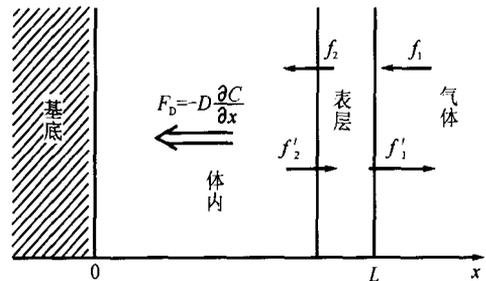


图 1 体吸气剂材料示意图

Fig. 1 Schematic diagram of a bulk getter

- f_1 ——气相氢分子入射通量; f_1 ——脱附原子的通量;
- f_2 ——从表面向体内的通量; f_2 ——从体内向表面的通量;
- L ——吸气剂材料厚度

1.2 表层渗透

原子从表面吸附相到体相(体溶解相)的转变这一渗透过程可由简单一维势能示意图来说明(图 2)。表面化学吸附态(C点)的氢原子只有跃过表面势垒 E_A 方能转变成体吸收状态(B点),即溶解在晶格内。

化学吸附的原子经由表层向体内部渗透,

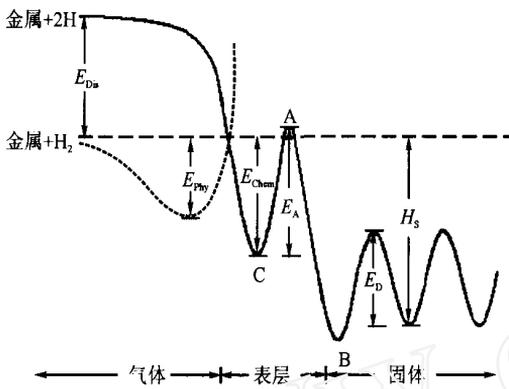
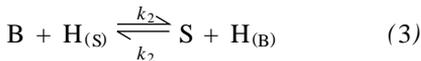


图2 分子和原子氢在材料表面的势能图

Fig. 2 Potential diagram for molecular and atom of hydrogen on getter's surface

E_{Dis} ——分子解离能; E_{Phy} ——物理吸附热;
 E_{Chem} ——化学吸附热; E_A ——体吸收激活能;
 E_D ——扩散激活能; H_S ——溶解热

同时在表面留下一个吸附空位,其动力学方程可表示为:



式中: B 代表吸气剂材料体内可溶解氢的空位; $H_{(B)}$ 表示溶解在晶格内的氢原子; k_1 、 k_2 为反应速率常数。

设 C_S 为体相的表面氢原子浓度(可视为亚表层吸收的氢原子浓度)。当表面势垒 E_A 很高时,可以看作渗透过程截止,吸气过程只发生在表面,不存在体吸收过程。当表面势垒很小时,可看作表面吸附的原子直接转化成溶解在晶格中的原子,此时的表面覆盖度 θ 等同于 C_S 。表面势垒与材料成分、表面结构、表面污染程度(如含有碳、氧等杂质多少)有关。在非极端条件下,则需考虑表面渗透作用, C_S 也不能等同于 θ 。

在图1中,从表层向体内的渗透流为 $f_2 = k_2(1 - C_S)$,从体内向表面的渗透逆流为 $f_1 = k_1 C_S$,氢原子从表面相向体相转变的速率为:

$$v_{Pene} = k_2(1 - C_S) - k_1 C_S \quad (4)$$

材料表面气体流量的代数和被表面覆盖度变化 $\frac{d\theta}{dt}$ 所平衡,即:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1(1 - \theta)^2 p_{H_2} - k_2 \theta^2$$

$$k_2(1 - C_S) + k_1 C_S \quad (5)$$

在恒定的外界条件下,可以认为,在任一瞬时,表面和表层均将建立起相应于扩散流量瞬时的准稳态过程,即 $v_{Chem} = v_{Pene}$ 。当氢不再溶解时($v_{Chem} = v_{Pene} = 0$),最终建立化学吸附/脱附、表层渗透/反渗透的平衡,此时,材料对氢的吸收达到饱和。一般 θ 很小, $1 - \theta \approx 1$,由式(4)得到最终饱和浓度(表面最大浓度)为:

$$C_{S,max} = k_2 / (k_2 + k_1) \quad (6)$$

在表面化学吸附过程中,由Langmuir化学吸附等温线^[7]知:

$$\theta = \frac{\sqrt{K_1 p_{eq}}}{1 + \sqrt{K_1 p_{eq}}} \quad (7)$$

式中:常数 $K_1 = k_1/k_2$; p_{eq} 为对应吸氢温度下的平衡解离压强,吸气实验过程中的气压 p_0 大于 p_{eq} ; 由吸气剂材料、被吸气体、工作环境条件等决定。

1.3 体内扩散

氢在吸气剂材料体内的浓度较低时,形成固溶体状态,这时,可忽略氢原子之间的相互作用,采用晶格-气体模型来描述,氢在吸气剂材料中浓度的时间空间特征可用扩散方程(菲克第二定律)来表征:

$$\frac{\partial C(r,t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(r,t) \quad (8)$$

式中,扩散系数 D 不随浓度变化。

对于本工作所研究的氢在吸气剂材料中的扩散行为,假定氢在材料中的体浓度横向均匀,采用如下二维扩散方程:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (9)$$

结合图1,根据菲克第一定律, t 时刻 x 处单位面积的扩散通量为:

$$F_D(x,t) = -D \left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=x} \quad (10)$$

假定初始时刻未发生任何吸附,则有:

$$C(x,0) = 0 \quad (11)$$

此时,基底不溶解氢,所以,在基底边界一侧有:

$$\left. \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \quad (12)$$

在吸气剂材料的亚表层(体相),扩散通量由表层化学吸附的原子向体内渗透的速率决定,即 $F_D(L,t) = v_{Pene}$,整理得:

$$-D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=L} = k_2(1 - C_S) - k_2(1 - C_S) \quad (13)$$

在准稳态条件下, $\frac{d}{dt} \approx 0$, 近似为常数, 假定 $C_S \ll 1$, $1 - C_S \approx 1$ 。式(13)联立式(6), 整理得边界条件为:

$$-D \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=L} = k_2 \left(1 - \frac{C_S}{C_{S,max}} \right) \quad (14)$$

在求解抛物线型偏微分方程之前进行归一化处理, 即:

$$\frac{x}{L} \rightarrow \xi, \quad \frac{Dt}{L^2} \rightarrow \tau \quad (15)$$

同样对浓度、吸气总量 M 、吸气速率 R 进行约化处理, 即:

$$\frac{C(x,t)}{C_{S,max}} \rightarrow C(\xi, \tau), \quad \frac{M(t)}{C_{S,max}L} \rightarrow M(\tau), \quad \frac{R(t)}{DC_{S,max}/L} \rightarrow R(\tau) \quad (16)$$

为方便起见, 省去右上标。后文讨论的均为约化后的量。

方程(9)、初始条件式(11)和边界条件式(12)、(14)经物理量约化后简化为:

$$\begin{cases} \frac{\partial C(\xi, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 C(\xi, \tau)}{\partial \xi^2} \\ C(\xi, 0) = 0 \\ \frac{\partial C(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=0} = 0 \\ \frac{\partial C(\xi, \tau)}{\partial \xi} \Big|_{\xi=1} = -H(1 - C_S) \end{cases} \quad (17)$$

其中, $H = \frac{k_2}{DC_{S,max}/L} \quad (18)$

H 是一个无量纲量, 它几乎包含了氢吸入动力学所有的重要参数: k_2 为动力学方程式(3)的反应速率常数; 表面覆盖度 θ 决定于气体分子解离吸附的动力学过程, 与气体及表面性质有关; $C_{S,max}$ 反映了表面化学吸附向体内渗透的转换程度, 与材料表层的性质相关; D 表征氢在吸气剂材料体内扩散行为; L 是吸气剂材料本身的物理限度, 与之紧密联系的是材料的吸气总量。因此, H 是表征吸气剂材料吸气过程中表面化学吸附、表层渗透和体内扩散三者综合作用的重要品质因子。

式(17)属非齐次边界条件式(14)的抛物线

型偏微分方程问题^[8]。这里给出级数形式的解析解:

$$C(\xi, \tau) = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2H \cos(\frac{n\pi}{2}) e^{-\frac{n^2}{2} \tau}}{(n^2 + H^2 + H) \cos \frac{n\pi}{2}} \quad (19)$$

其中, n 是超越方程 $\tan \frac{n\pi}{2} = H$ 的系列根。

就上式对 ξ 进行积分, 可得吸气总量为:

$$M(\tau) = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2H^2 e^{-\frac{n^2}{2} \tau}}{n(n^2 + H^2 + H)} \quad (20)$$

当吸气剂饱和时, $M(\tau)$ 趋于 1。

对式(20)求微分或将式(19)代入式(10), 得材料的吸气速率为:

$$R(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2H^2 e^{-\frac{n^2}{2} \tau}}{n(n^2 + H^2 + H)} \quad (21)$$

2 结果与讨论

式(19)是简单收敛的, 可以给出精确解。利用非齐次边界条件式(14), 对式(17)也进行了差分法数值求解。2种方法计算的结果是严格一致的。这里给出当 H 分别取 0.1、1.0、10.0 时氢的分布, 分别示于图 3a、b、c, 并对不同吸气时间下的深度分布曲线进行比较。

H 很小时 ($H = 0.1$), 体内分布近乎均匀, 扩散作用强, 而表面吸附或渗透作用较弱, 起到了限制整个吸气过程的决定步骤; 当 H 很大时 ($H = 10.0$), 在很短的时间内表面渗透作用很强, 以致于体内扩散来不及均匀分布, 形成了明显的梯度分布, 但一段时间后达到饱和时, 分布趋于均匀; $H = 1.0$ 的情况则介于上面二者之间。

吸气总量和吸气速率是吸气剂材料的重要性能指标。对于不同的 H 值, 吸气剂材料对氢的吸气总量、吸气速率随时间的变化曲线分别示于图 4a、b; 图 5 示出了吸气速率随吸附量的变化曲线。

吸气剂激活后, 暴露在气体环境时, 如果环境气压较高, 表面吸附和渗透作用较强, 则可在很短时间内达到饱和, 这对应于图 4a 中 H 值很大的情况。反之, 如果环境气压较低, 表面吸附和渗透作用也较弱, 扩散则使体内吸收的氢均匀分布, 并需较长时间方能达到饱和, 这对应于图 4a 中 H 值较小的情况。

从图 4b 可见: 当 H 较大时, 初始阶段吸气

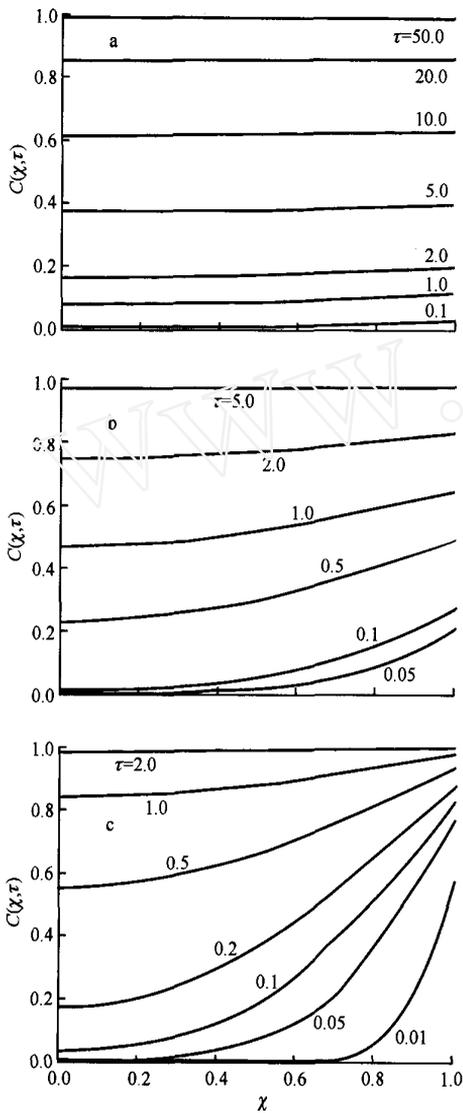


图3 不同吸气时间下氢在吸气剂材料中的深度分布
 Fig. 3 Depth profile of hydrogen concentration in getters at various time
 a — $H = 0.1$; b — $H = 1.0$; c — $H = 10.0$

速率较大,但衰减迅速; H 较小时,吸气速率初始值较低,吸气速率随时间无明显变化;随时间增长,两者趋向一致,这是最终体扩散速率限制的缘故。

图5表明:对于 H 大的情况,吸气量增加,吸气速率衰减很快;对于 H 较小的情况,吸气速率未随吸气量发生大的变化。

3 结论

吸气剂材料对氢的吸气动力学主要包括表

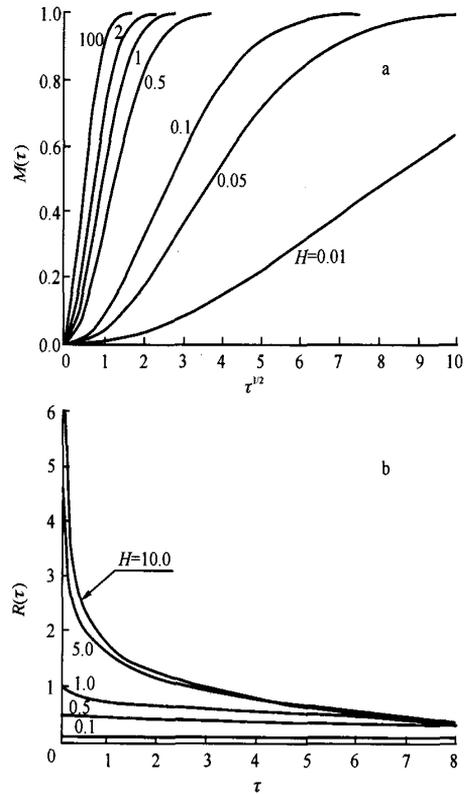


图4 吸气剂材料对氢的吸气总量(a)及吸气速率(b)随时间的变化曲线
 Fig. 4 Relation curves of hydrogen capacity (a) and absorption rate (b) with time in getter materials

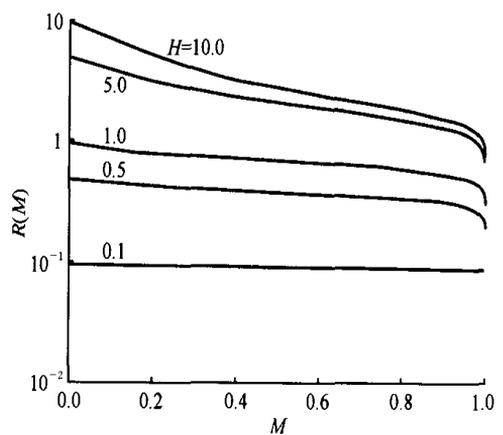


图5 吸气剂材料的吸气速率与吸气量的关系
 Fig. 5 Absorption rate versus the hydrogen capacity of getters

面化学吸附、表层渗透、体内扩散3个过程,每个过程相互影响,需要耦合求解。在求解中,引

入品质因子 H 来综合描述 3 个动力学过程对于整个吸氢过程中氢的体分布、吸气总量、吸气速率的影响,从而建立起较完整的吸气理论。

本工作建立的理论可推广到其他双原子气体解离溶解类型的吸气过程。

参考文献:

- [1] Gogri TA, Ferrario B, Storey B. An Updated Review of Getters and Gettering[J]. J Vac Sci Technol A, 1985, 3(2):417~423.
- [2] Knize RJ, Cechi JL. Theory of Bulk Gettering[J]. J Appl Phys, 1983, 54:3 183~3 189.
- [3] Cechi JL, Knize RJ. Gettering in Fusion Device [J]. J Vac Sci Technol A, 1983, 2(2):1 214~1 221.
- [4] Ichimura K, Inoue N, Watanabe K, et al. Absorption and Desorption of Hydrogen, Deuterium, and Tritium for Zr-V-Fe Getter[J]. J Vac Sci Technol A, 1984, 2(3):1 341~1 347.
- [5] Martin M, Gommel C, Borkhart C, et al. Absorption and Desorption Kinetics of Hydrogen Storage Alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 238:193~201.
- [6] Davenport JW, Dienes GJ, Johnson RA. Surface Effect on the Kinetics of Hydrogen Absorption by Metals[J]. Phys Rev B, 1982, 25(4):2 165~2 174.
- [7] 高本辉,崔素言. 真空物理[M]. 北京:科学出版社,1983. 390~394.
- [8] Crank J. The Mathematics of Diffusion [M]. Oxford:Clarendon Press, 1956. 42~61.

“Matroshka”装置测量太空站外的放射性剂量

2004年2月26日,国际空间站(ISS)的两名宇航员同时进行了一次太空行走,并将“Matroshka”实验装置安装在ISS外。该装置大小和宇航服差不多,它可测量出来自地球、太阳及宇宙其它地方的射线长期照射所引起的效应。

“Matroshka”固定在一个底座上,并封闭在一个碳纤维-硬塑料制成的容器内。为模拟太空服的环境和为各种射线探测提供动力,容器内有氧气和40瓦电力。“Matroshka”将在ISS外面安放一年。

人类进入太空已有40多年历史,但太空射线对人体的影响尚不清楚,因此,计划由“Matroshka”收集一些长期数据。这些数据从真人太空行走积累的经验中是得不到的。收集这些数据使用的仪器是:(1)计量学望远镜(DOSTEL),它是一台带有3个夹层硅探测器的带电粒子望远镜,用来检测粒子通量,剂量率,来自范艾伦带、深层太空及太阳的传能线密度(LET)放射能谱;(2)组织等效正比计数器(TEPC),一台周围是1.9mm厚等效组织材料的低压电离室,它能够记录每一分钟的LET能谱;(3)高能LET辐射谱仪(HILRS),一台测量类似生命细胞大小p-n结里能量沉积的装置;(4)硅闪装置(SSD),一个带有硅探测器的塑料闪烁体管,它能屏蔽带电粒子,从而测量中子剂量;(5)热释光计量计(TLD),在“Matroshka”周身一英尺间隔有一个;(6)塑料核径迹探测器(PNTD),当微粒从“Matroshka”身边经过时,它能捕捉到它的潜径迹,经过蚀刻处理,可找到这些径迹,之后显示出LET能谱、粒子通量和能谱。

“Matroshka”由欧洲航天局提供,德国空间中心(DLR)主管这项工作,并负责制造、进行实验设计和处理数据,容器和基本框架由DTM技术中心建造,电子学和软件部分由意大利的Kayser实验中心完成。

摘自中国原子能科学研究院《核科技信息》