# 材料在真空环境下放气的测试技术研究

董 猛 冯 焱 成永军 盛学民 赵 澜 汪永军 (兰州空间技术物理研究所 国防科技工业真空一级计量站 ,甘肃 兰州 730000)

摘要:在真空材料放气率测试装置上对金属材料的放气特性进行了实验研究,实验采用的方法为静态升压法、固定流导法、双通道气路转换法。实验结果表明 测试装置的极限真空度为  $9.2\times10^{-9}$  Pa .铜、铝合金  $2A12 \times 304$  不锈钢三种材料半小时后的放气率分别为  $2.34\times10^{-8}$  Pa ·m³ ·s<sup>-1</sup> ·cm<sup>-2</sup> 、 $1.83\times10^{-9}$  Pa ·m³ ·s<sup>-1</sup> ·cm<sup>-2</sup> ·cm<sup>-2</sup> 、 $1.83\times10^{-9}$  Pa ·m³ ·s<sup>-1</sup> ·cm<sup>-2</sup> ·cm<sup>-2</sup> ·1.83 ·m³ ·s<sup>-1</sup> ·cm<sup>-2</sup> ·1.83 ·m³ ·s<sup>-1</sup> ·cm<sup>-2</sup> ·1.83 ·m³ ·s<sup>-1</sup> ·cm<sup>-2</sup> ·1.83 ·m³ ·1.8

关键词:材料放气率;双通道气路转换法;固定流导法;静态升压法

中图分类号:TB771 文献标志码:A 文章编号:1006-7086(2014)01-0046-06

**DOI**: 10.3969/j.issn.1006 - 7086.2014.01.010

#### MEASUREMENT STUDY FOR VACUUM MATERIALS OUTGASSING

DONG Meng , FENG Yan , CHENG Yong-jun , SHENG Xue-min , ZHAO Lan , WANG Yong-jun (Primary Standard Laboratory of Vacuum NDM , Lanzhou Institute of Space Technology and Physics , Lanzhou 730000 , China)

**Abstract**: The experiment for metal materials outgassing rates property was performed on the vacuum material outgassing rate apparatus. The constant volume method , the orifice throughput method and switching between two pumping paths (SPP) method were adopted for the experiment study. The results show that the ultimate pressure of apparatus is  $9.2 \times 10^{-9}$  Pa. After half hour , the outgassing rate of copper , allium alloy and 304 stainless steel is  $2.34 \times 10^{-8}$  Pa • m³ • s<sup>-1</sup> • cm<sup>-2</sup> ,1.83  $\times 10^{-9}$  Pa • m³ • s<sup>-1</sup> • cm<sup>-2</sup> ,8.48  $\times 10^{-11}$  Pa • m³ • s<sup>-1</sup> • cm<sup>-2</sup> , respectively. The background gas species of apparatus by quadruple mass – spectrometer are H<sub>2</sub> , N<sub>2</sub>/CO , H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>. The materials outgassing species are mainly N<sub>2</sub>/CO and H<sub>2</sub>O. Additionally , the copper outgassing rate measured by three methods increases with elevated temperature.

Key words: vacuum materials outgassing rates; SPP method; orifice throughput method; constant volume method

#### 0 引言

任何固体材料在大气环境下都能溶解和吸附一些气体。当材料置于真空中时就会因解溶、解吸而放气<sup>[1]</sup>。真空材料放气率的研究在卫星、飞船和空间站污染防护、原子钟的研制、极高真空获得和测量、光源和热源制造业等方面的研究中具有广泛的应用价值。

材料是组成航天器的最基本单元,材料放气往往会带来一些负作用,对材料在真空环境中的放气率进行测量,可以为航天器件材料的筛选提供科学依据,以保证材料在真空环境下应用的可靠性。因

此,研制了真空材料放气率测试装置,并对其性能进行了实验研究。

#### 1 测试装置及方法

测试装置主要由抽气系统、双通道气路转换法测量系统、固定流导法测量系统、静态升压法测量系统、加热及光辐照温度测控系统等五部分组成,工作原理如图 1 所示。

抽气系统分为高真空和超高真空抽气系统两部分;双通道气路转换法测量系统和固定流导法测量系统主要由高真空室、小孔、测试室、超高真空室、热阴极电离真空计、四极质谱计等组成:静态升压法测

收稿日期:2013-11-07

作者简介: 董猛(1986-) 男 , 甘肃省会宁县 , 工程师 , 主要从事真空计量的研究。 E-mail: dongmeng1313@ 163. com。

量系统主要由高真空室、标准容器、电容薄膜真空计、供气系统等组成;整个装置外侧均匀包裹加热套 温度测控范围为 23~300 ℃ ,光辐照加热采取外置红外加热的方式,加热灯管位于高真空室顶部,为防止玻璃变形破裂,加热窗口装有水循环冷却装置,温度测量采用热电偶温度计。实验前,热阴极和冷阴极电离真空计经过了精确校准<sup>[2]</sup>。

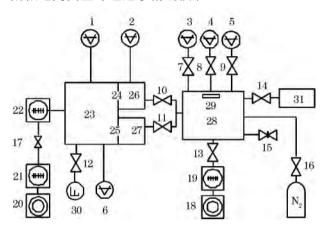


图 1 材料放气率测试装置原理图

1、2、3. 热阴极电离真空计;4. 低压力电容薄膜真空计;5. 高压力电容薄膜真空计;6. 冷阴极真空计;7、10、11、12、13、17. 角阀;8、9、14、16. 截止阀;15. 插板阀;18、20. 机械泵;19、21、22. 分子泵;23. 超高真空室;24、25. 小孔;26、27. 测试室;28. 高真空室;29. 加热系统;30. 四极质谱计;31. 标准容器

在此测试装置上可分别用静态升压法、固定流导法和双通道气路转换法对材料的放气率进行测试。利用测试装置右端的高真空室部分可实现静态升压法材料放气率的测量。材料的放气率由公式(1)计算。

$$q = \frac{\Delta P \cdot V}{\Delta t \cdot S} \tag{1}$$

式中:q 材料的放气率 , $Pa \cdot m^3 / (s \cdot cm^2)$ ;  $\Delta P$  压力差 ,Pa; V 容积 , $m^3$ ;  $\Delta t$  为时间间隔 s; S 为材料表面积 , $cm^2$  。

连通测试装置的高真空室和超高真空室可实现固定流导法<sup>[3]</sup> 材料放气率的测量。材料的放气率由公式(2)计算。

$$q = \frac{C(p_1 - p_2)}{S} \tag{2}$$

式中:q 材料放气率  $Pa \cdot m^3/(s \cdot cm^2)$ ; C 小孔的流导  $m^3/s$ ;  $p_1 - p_2$  上下游室压力差 Pa; S 样品的表面积  $cm^2$ 。

运用测试装置的两个测试通道,通过转换气体 流动路径可实现双通道气路转换法<sup>[3-4]</sup>材料放气率 的测量。最后,试样的放气率由公式(3)计算。

$$q = \frac{Q}{S} = \frac{C[(P_{u} - P_{u}') - (P_{u}'' - P_{u}''')]}{S}$$
 (3)

式中:q 材料放气率  $Pa \cdot m^3/(s \cdot cm^2)$ ; C 小孔的流导  $m^3/s$ ;  $P_u$  阀门 12 开  $P_u$ 13 关  $P_u$ 13 升  $P_u$ 14 ,有试样时测试室 28 内的压力  $P_u$ 17 阀门 12 关  $P_u$ 18 ,有试样时测试室 28 内的压力  $P_u$ 18 , $P_u$ 18 , $P_u$ 18 问门 13 升 ,阀门 13 升 ,阀门 12 关 ,无试样时测试室 28 内的压力  $P_u$ 18 , $P_u$ 18 , $P_u$ 18 , $P_u$ 18 , $P_u$ 18 和料表面积  $P_u$ 19 。 $P_u$ 19 , $P_u$ 19 。 $P_u$ 19 。 $P_u$ 19 。 $P_u$ 19 , $P_u$ 19 。 $P_u$ 19 , $P_u$ 19 。 $P_u$ 19 , $P_u$ 19 。 $P_u$ 19 。 $P_u$ 19 , $P_u$ 19 。 $P_u$ 1

#### 2 实验研究

#### 2.1 极限真空度

要实现各种材料放气率的测试,尤其是放气率很小材料的测试,在真空室获得高真空度是一个必不可少的前提。极限真空度越高,本底对测量的影响越小,从而可以延伸测量下限。

为了获得所需的极限真空度 ,除配备合理的抽气手段外 ,还必须要尽可能降低真空容器的出气量 ,为此 ,测量装置超高真空室采用双级分子泵和机械泵串联抽气的方式 ,高真空室采用分子泵和机械泵串联抽气的方式。而对真空容器的制作材料采取了机械抛光 ,真空高温除气处理工艺 ,降低真空容器的出气率。除此之外 ,整个测量装置的密封性对极限真空的获得有着很重要的影响 ,为此采用四极质谱计对整个装置的密封性进行检测。如图 2 所示为待检部分充入 He 气后四极质谱计测得的质谱图。

由图 2 看出,当充入 He 气经过一段时间后,质谱图中氦(4u)谱峰没有发生变化,系统的密封性良好。另外,还用氦质谱检漏仪对整个测试装置的密封性进行了检测,其密封性良好。

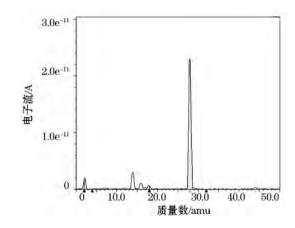


图 2 充 He 检漏后的质谱图

最后,对测量装置的极限真空度进行了实际测试。测试之前对装置进行高温烘烤除气,从室温开始加热,每小时升温  $30 \,^{\circ}$  。最高烘烤温度为  $250 \,^{\circ}$  。测量装置各部分都达到最高烘烤温度后保温  $48 \,^{\circ}$  ,然后以每小时  $30 \,^{\circ}$  的速率降温。除气完毕降至常温后用两支 IE514 真空计测量真空度。测量结果为:高真空室的极限真空度为  $3.6 \times 10^{-5} \,^{\circ}$  Pa,超高真空室的极限真空度为  $9.2 \times 10^{-9} \,^{\circ}$  Pa,满足了对各种真空材料放气率的测试条件。

### 2.2 测试装置的本底测试

测量装置的本底对真空材料放气率的测试有着 非常重要的影响,为了准确测量材料本身的放气率, 必须首先对测量装置的本底进行测试。

# 2.2.1 静态升压法本底放气率的测试

用静态升压法测试装置本底的具体过程为: (a) 将测量装置抽至极限真空; (b) 关闭高真空室阀门 同时用热阴极电离真空计记录初始压力值  $P_0$ ; (c) 一段时间后 ,用热阴极电离真空计记录另一压力值  $P_1$  ,计算机记录测试时间 t; (d) 将测试数据代入公式(1) 计算本底放气率。

按照以上实验过程重复实验 6 次求其平均值得到高真空室的本底放气率,最后计算得到半小时后静态升压法测得的高真空室的本底放气率为 3.93  $\times 10^{-7}$  Pa·m³·s<sup>-1</sup>。

#### 2.2.2 固定流导法本底放气率的测试

固定流导法测试本底的具体过程为: (a) 将测量装置抽至极限真空; (b) 关闭高真空室阀门,打开阀门 10 ,等压力稳定后,分别用热阴极电离真空计测量小孔前后上下游室的压力值,记为  $P_1$  和  $P_2$ ; (c) 将测试数据代入公式(2) 计算本底放气率。

按照实验过程重复实验 6 次求平均值得到本底 放气率 小孔的流导经计算为  $6.24 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  。

最后计算得到半小时后固定流导法测得的本底放气率结果为  $1.68 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。

除了用以上方法测试装置的本底放气量之外,还可用四极质谱计对测试装置的本底气体成分进行测试分析。如图 3 所示为 H200M 四极质谱计测得的装置的本底气体成分。

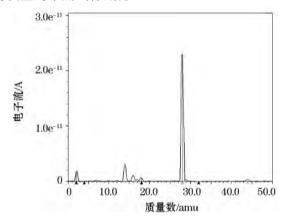


图 3 测试装置本底气体成分

由图 3 看出 测试装置的本底气体成分主要有 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CO 以及少量的 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>等气体。

#### 2.3 材料放气率测量及气体成分分析

#### 2.3.1 静态升压法材料放气率测量

按照静态升压法的实验原理 ,对铜金属材料的放气率进行测量。将待测材料用酒精清洗烘干后打开插板阀 15 将其放入高真空定容室 28 的支架上。然后关闭阀门将高真空定容室抽至极限真空后开始测量。测量的具体实验过程和本底测量的实验过程类似 压力变化由量程为 133 Pa 的电容薄膜真空计测量 样品室的容积为  $1.17 \times 10^{-2} \, \text{m}^3$  ,样品的表面积为  $103 \, \text{cm}^2$  测试时间为  $1.800 \, \text{s}$ 。重复实验  $6. \, \text{次}$ ,测得的实验结果如表  $1.60 \, \text{m}^3$  ,

表 1 静态升压法铜金属材料的放气
-------------------

序号	$p_1$	$p_2$	V	t	S	Q	$Q_{0}$	$\overline{q}$
かち	/Pa	/Pa	$/\mathrm{m}^3$	/s	$/\mathrm{cm}^2$	/(Pa • m <sup>3</sup> • s <sup>-1</sup>	) / (Pa • m <sup>3</sup> • s <sup>-1</sup> )	/(Pa • $m^3$ • $s^{-1}$ • $cm^{-2}$ )
1	2.40E - 1	6.50E - 1	1.17E - 2	1800	103.2	2.67E - 6	3.93E - 7	2.20E - 8
2	2.80E - 1	6.90E – 1	1.17E - 2	1800	103.2	2.67E - 6	3.93E - 7	2.20E -8
3	1.90E – 1	7.50E – 1	1.17E - 2	1800	103.2	3.64E - 6	3.93E - 7	3.15E – 8
4	3.00E – 1	6.50E – 1	1.17E - 2	1800	103.2	2.28E - 6	3.93E - 7	1.82E -8
5	2.60E -1	6.70E – 1	1.17E - 2	1800	103.2	2.67E - 6	3.93E - 7	2.20E -8
6	1.90E – 1	6.40E – 1	1.17E - 2	1800	103.2	2.93E - 6	3.93E - 7	2.45E - 8
		2.34E - 8						
	实验标准偏差							

由表 1 可看出 ,静态升压法测得的铜材料半小时后的放气率为  $2.34 \times 10^{-8} \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。 2.3.2 固定流导法材料放气率测量

按照固定流导法的实验原理,对铝合金 2A12 的放气率进行测量。将待测材料用酒精清洗烘干后打开插板阀 15 放入高真空定容室 28 内的

支架上。然后关闭阀门将测量装置高真空室和超高真空室抽至极限真空后开始测量。具体的实验过程同本底测量的实验过程类似,上下游室的压力由热阴极电离真空计2和1测量,样品的表面积为103 cm²,重复实验6次,实验结果如下表2所示。

序号	р <sub>1</sub> /Ра	<i>p</i> <sub>2</sub> /Pa	C/(m <sup>3</sup> • s <sup>-1</sup> )	$S$ $/ cm^2$	Q /Pa • m <sup>3</sup> • s <sup>-1</sup>	$Q_0$ /(Pa • m <sup>3</sup> • s <sup>-1</sup> )	q /(Pa • m <sup>3</sup> • s <sup>-1</sup> • cm <sup>-2</sup> )
1	3.44E - 5	3.65E - 6	6. 24E – 3	103.2	1.92E - 7	1.68E -9	1.84E - 9
2	3.42E - 5	3.67E -6	6.24E - 3	103.2	1.91E - 7	1.68E – 9	1.83E -9
3	3.42E - 5	3.67E -6	6.24E - 3	103.2	1.91E - 7	1.68E – 9	1.83E -9
4	3.40E - 5	3.62E -6	6.24E - 3	103.2	1.90E - 7	1.68E – 9	1.82E -9
5	3.41E - 5	3.65E - 6	6.24E - 3	103.2	1.90E - 7	1.68E – 9	1.82E -9
6	3.45E - 5	3.63E - 6	6.24E - 3	103.2	1.93E - 7	1.68E – 9	1.85E – 9
	1.83E – 9						
	0.58%						

表 2 固定流导法铝合金(2A12)材料的放气

由表 2 看出 ,固定流导法测得铝合金 2A12 半小时后的放气率为  $1.83 \times 10^{-9}$  Pa • m³ • s  $^{-1}$  • cm  $^{-2}$ 。另外 固定流导法测量材料的放气率时 ,还可以用四极质谱计对材料放出的气体成分进行测试  $^{[4-5]}$  。如图 4 所示  $^{H200M}$  四极质谱计测得的铝合金  $^{2A12}$  的质谱图。

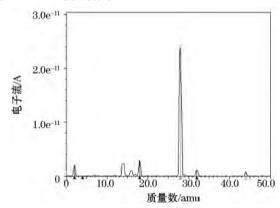


图 4 铝合金气体成分质谱图

图 3 装置的本底气体成分质谱图和图 4 比较可看出  $_118u_x28u_x32u_x$  这三个谱峰明显有所增高 ,可见 、铝合金  $_212$  材料的主要放气气体成分有  $_212$   $_312$   $_4$ 

# 2.3.3 双通道气路转换法材料放气率测量 按照双通道气路转换法实验原理,对 304 不锈

钢材料的放气率进行测量。如图1所示将待测材料 用酒精清洗烘干后打开插板阀 15 放入高真空定容 室 28 内的支架上。然后关闭阀门将测量装置高真 空室和超高真空室抽至极限真空后开始测量。具体 的实验过程为:首先测量包括样品、真空计、测试室、 高真空室在内的总的放气量。打开阀门10,关闭阀 门 11 同时用热阴极电离真空计 2 和 1 测量测试室 26 和超高真空室 23 内的压力,计算总的放气量;然 后再测量测试室 26 的本底放气量 用转换气路的方 法 打开角阀 11 关闭角阀 10 仍然分别用热阴极电 离真空计 2 和 1 测量测试室 26 和超高真空室 23 内 的压力值,计算测试室26的放气量;最后,取出待测 样品 重复上述测试过程 ,可得到高真空室的本底放 气量。最后 样品的放气量为总的放气量减去测试 室的放气量和高真空室的本底放气量 样品的放气 量除以其表面积即为放气率,由公式(3)计算得到。 样品的表面积为  $103.2 \text{ cm}^2$  , 重复实验 6 次 ,实验结 果如下表 3 所列。

由表 3 可以看出 ,采用双通道气路转换法测得的 304 不锈钢材料半小时后的放气率为  $8.48 \times 10^{-11}$  Pa·m³·s<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>。同样 ,也可以用四极质谱计对材料放出的气体成分进行测试。如图 5 所示为 H200M 四极质谱计测得的 304 不锈钢材料的质谱图。

WEE ABELIANY OF LEADING ALL								
序号	p <sub>u</sub> /Pa	p <sub>u</sub> ´ /Pa	p <sub>u</sub> " /Pa	p <sub>u</sub> ‴ /Pa	$C$ /( $m^3 \cdot s^{-1}$ )	S /cm²	q /(Pa•m³•s <sup>-1</sup> •cm <sup>-2</sup> )	
1	1.46E - 5	2.94E - 6	1.31E -5	2.84E - 6	6. 24E - 3	103.2	8.47E – 11	
2	1.47E – 5	2.93E - 6	1.32E - 5	2.82E -6	6. 24E – 3	103.2	8.40E – 11	
3	1.45E - 5	2.94E -6	1.30E -5	2.85E -6	6. 24E – 3	103.2	8.53E – 11	
4	1.46E – 5	2.96E - 6	1.31E -5	2.86E - 6	6.24E – 3	103.2	8.47E – 11	
5	1.48E - 5	2.92E -6	1.33E - 5	2.83E -6	6. 24E – 3	103.2	8.53E – 11	
6	1.46E – 5	2.94E -6	1.31E – 5	2.84E -6	6.24E – 3	103.2	8.47E – 11	
			放气率平均	值	8.48E – 11			
	实验标准偏差						0.52%	

表 3 双通道气路转换法 304 不锈钢材料的放气率

图 5 和图 3 装置的本底气体成分质谱图相比,可以看出  $18u \times 28u$  两个谱峰变高 .28u 这个谱峰变化最大 其它谱峰变化较小,可见 .304 不锈钢材料放出的气体成分也主要为  $N_2/CO \times H_2O$  以及少量的  $O_2$ 。

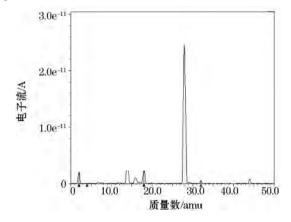


图 5 304 不锈钢气体成分质谱图

# 2.4 不同温度点下材料放气率的测量

真空材料放气率的大小受温度变化的影响很大 不同温度点下的材料的放气率不同。通过利用 光辐照加热的方法测量待测材料在各个不同温度点下的放气率来研究材料的放气性能<sup>[6]</sup>。测量时 ,开启光辐照加热系统设置加热温度 ,同时为防止玻璃变形破裂 ,开启水循环冷却系统。如图 6~图 8 所示分别为用三种方法测得的铜金属在室温到 130℃ 范围内的放气率随温度的变化关系曲线。

用三种方法测量材料在不同温度下的放气率时 从放气率随温度变化的关系曲线可以看出 ,当加热温度在室温到 130 ℃ 的范围内变化时 ,三种方法

测得的材料放气率均随着温度的升高而增加,且均近似呈现出指数增长形式的变化趋势。

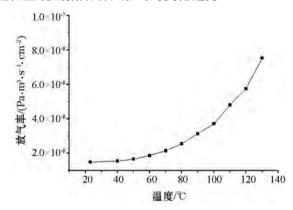


图 6 静态升压法不同温度下材料放气率

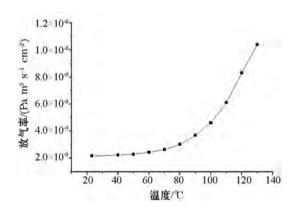


图 7 固定流导法不同温度下材料放气率

## 3 结论

由实验看出,研制的真空材料放气率测试装置的极限真空度可达到 9.2 × 10<sup>-9</sup> Pa。为了测试材料的放气率,首先运用静态升压法、固定流导法、双通

道气路转换三种方法对测试装置的本底进行了测试 在此基础上对铜、铝合金 2A12、304 不锈钢三种金属材料在室温下的放气率进行了测试 ,并利用四极质谱计对装置的本底气体成分和材料放出的气体成分进行了分析。另外 ,对铜在不同温度点下的放气特性进行了实验研究。

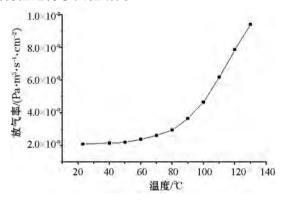


图 8 双通道气路转换法不同温度下材料放气率

结果表明,这三种金属材料半小时后的放气率分别为 2.  $34 \times 10^{-8}$  Pa • m³ • s<sup>-1</sup> • cm<sup>-2</sup>、1.  $83 \times 10^{-9}$  Pa • m³ • s<sup>-1</sup> • cm<sup>-2</sup>、8.  $48 \times 10^{-11}$  Pa • m³ • s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>。

测试装置的本底气体成分主要为  $H_2 \times N_2 \times CO$  ,以及 少量的  $H_2O$  和  $CO_2$ 等气体 ,材料放出的气体成分主 要为  $N_2 \times CO \times H_2O$ 。 三种方法测试得到的铜材料的 放气率随着温度的升高而增大。

#### 参考文献:

- [1]达道安. 真空设计手册[M]. 第3版. 北京:国防工业出版 社 2004:1040-1083.
- [2] 李得天 李正海 冯焱. 实用超高真空精确校准技术 [J]. 真空与低温 2000  $\beta(1)$ : 26 29.
- [3] 冯焱 曾祥坡 涨涤新 ,等. 小孔流导法材料放气率测量 装置的设计[J]. 宇航计测技术 2010 30(3): 66-69.
- [4] Saito K, Sato Y, Inayoshi S, et al. Measurement system for low outgassing materials by switching between two pumping paths [J]. Vacuum, 1996, 47(6): 749-752.
- [5] 冯焱 董猛 吴晓斌 等. 基于分压力测量的真空材料放 气率测试方法研究[J]. 真空 2013 50(4): 49 52.
- [6]孙冬花,王先荣,陈光奇. 阻燃性低温绝缘纸的出气速率和出气成分测试. [J]. 真空与低温 2007,13(2):111-115.

# 科技论文摘要编写要求

摘要是一篇可以独立使用的文章,应该包括与论文同等量的主要信息,要用第三人称,不要使用第一人等作为文摘陈述的主语。摘要的长短取决于文章的类型、内容及信息含量。本刊要求科技学术论文的中文摘要一般在200~300字。

根据 GB6447—1986 的要求 科技学术论文的摘要应具备目的、方法、结果、结论四要素。①目的:研究、研制、调查等的前提、目的和任务所涉及的主题范围。②方法:所用的原理、理论、条件、对象、材料、工艺、结构、手段、装备、程序等。③结果:实验的、研究的结果 数据 被确定的关系 得到的效果 性能等。④结论:结果的分析、研究、比较、评价、应用 提出的问题 今后的课题 假设 启发 建议 预测等。

摘要中对论文的内容不应加以评论和注释。

为了使读者容易读懂 摘要中尽量不使用邻近专业读者所不熟悉的简称、缩略语、符号、代号 ,如确有必要使用 ,在首次出现时应加以注释。

摘要中尽量不使用图、表、数学公式或化学结构式。

(本刊编辑部)