

非蒸散型吸气剂维持红外焦平面探测器杜瓦组件工作真空度的性能与应用

李建林¹, 李惟夏², 徐世春¹

(1. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 实漏、虚漏、出气和渗透等气体源引起封离真空杜瓦腔体压力升高, 活性气体 H₂、H₂O、CO 占的份额较大, H₂ 的份额可达 80% 以上, NEG 抽出活性气体获得和维持红外焦平面探测器杜瓦组件工作真空度。封离真空杜瓦寿命周期内产生的气体量与设计制造技术水平和真空获得工艺能力有关, 不正确使用 St 172 将导致 NEG 不能发挥最大效能。根据文献和工程实践经验, 分析探讨在特定使用工况下 NEG 的抽气性能参数和激活与再激活条件对真空维持性能的影响, 指出大多数用户不允许电再激活 NEG 修理、必须正确使用无颗粒 St 172/NP 和注意相关的问题。

关键词: 非蒸散型吸气剂; 红外焦平面探测器; 封离真空杜瓦瓶; 激活; 可靠性

中图分类号: TN215 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201847.1004001

Performance of non-evaporable getter to maintain vacuum of Dewar module of infrared focal plane detector and its application

Li Jianlin¹, Li Weixia², Xu Shichun¹

(1. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The gas sources such as real leaks, virtual leaks, outgassing and permeation cause the cavity pressure of the sealed vacuum Dewar to increase and the proportion of active gases H₂, H₂O, and CO accounts for a large part, and H₂ can reach more than 80% in gas sources. NEG extracts active gases to obtain and maintain the vacuum degree of the Dewar component of the infrared focal plane detector. The amount of generated gas during the life cycle of sealed vacuum Dewar is related to the design and manufacturing technology and the process capability of vacuum acquisition. The maximum efficiency of NEG will not be achieved without the use of St 172 correctly. Based on the literatures and engineering practice experiences, the effects of the pumping performance parameters and the activation and reactivation conditions on the vacuum maintenance performance of NEG under specific operating conditions were analyzed and discussed. It is pointed out that most of users do not allow the electric reactivation of NEG repair, the correct application of the NP (no particle) St 172/NP and the issues must be noticed.

Key words: non-evaporable getter; IRFPA; sealed vacuum Dewar; activation; reliability

收稿日期: 2018-05-20; 修订日期: 2018-06-11

作者简介: 李建林(1963-), 男, 高级工程师, 主要从事红外探测器封装和测试技术方面的研究。Email: lijianlin12@21cn.com

0 引言

非蒸散型吸气剂 (Non-Evaporable Getter, NEG) 在真空获得和维持、 H_2 储运等领域已经有几十年的应用历史。它能够有效地抽出活性气体获得和维持红外焦平面探测器杜瓦组件的真空度, 延长真空封离杜瓦的有用寿命或使用寿命。SAES(赛斯公司) 和用户 Benvenuti^[1] 对 NEG 激活条件、吸气机理和抽出纯气的抽气性能进行了测试。SAES 推荐的性能参数并不符合特定使用工况下的真实性能, 有的用户测试分析了 NEG 在混合气体中的抽气行为不同于纯气^[2-3], 也有用户测试了不同温度下 NEG 的抽气性能^[4-6], 蒋迪奎等结合实践经验指出了实际应用 NEG 要注意的问题^[7]。

根据用户定制红外焦平面探测器杜瓦组件长寿命的要求, 结合杜瓦设计制造技术水平和真空抽气工艺能力, 依据 SAES 提供的 NEG 性能参数设计计算 NEG 使用量, 按 SAES 推荐激活与再激活条件处理 NEG, 封离真空杜瓦的实际真空维持性能往往偏离设计值。因此, 必须掌握封离真空杜瓦腔体内的气体源与成分、NEG 在使用工况下的抽气性能参数和 NEG 激活与再激活条件对真空维持性能的影响, 才能有效地利用 NEG 的真空获得和维持性能。

1 St 172 型 NEG 泵

1.1 抽气原理

SAES 的 St 172 烧结多孔吸气剂 (St 172 Sintered Porous Getters), 是一种做成多孔结构的非蒸散型吸气合金 $Zr+Zr-V-Fe(Zr/St 707)$, 是以锆为基底的多相-多金属-混合物, 有 35% 的孔隙度和超过 $0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积。多孔结构使气体能通过孔扩散到吸气剂内部, 使吸气剂的内部也参与到吸附过程中, 使其能在低温条件下达到最大的吸附作用^[8]。NEG 对活性气体 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 C_nH_m 以及其他氧化物气体的溶解吸附过程为: 气体分子以分子态物理吸附于合金表面; 双原子气体分子以分子态物理吸附于合金表面, 金属表面的亲和力使较弱的 $H-H$ 、 $O-O$ 、 $N-N$ 键断裂分解成原子态; 分子(或原子)溶解于金属表面层达到相应于环境气体压力的溶解浓度; 在浓度梯度的作用下, 表层内的气体分子(或原子)

向合金内部扩散, 使浓度趋于均匀; N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 等离解了的气体分子(或原子)与金属分子发生化学反应生成稳定的化合物; H_2 及其同位素 D_2 、 T_2 与金属分子形成不稳定的“假”化合物, H_2 作为溶质溶解于固体溶剂 NEG 中形成固溶体^[9]。

NEG 吸附抽出的气体可分为三类^[10]。第一类是 H_2 及其同位素 D_2 、 T_2 , 它们能被 NEG 吸收, 也能被释放。第二类如 CO 、 CO_2 、 O_2 和 N_2 , 它们被 NEG 吸收以后不能再释放。第三类气体的一部分可以被 NEG 永久性地吸收, 另一部分可以重新释放, 例如 H_2O 和 C_nH_m 化合物。NEG 对惰性气体没有抽出能力。

由此可见, NEG 永久性地抽出 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 C_nH_m 等活性气体, H_2O 和 C_nH_m 分解为 H_2 、 O_2 、 C 被抽出, 它对 H_2 气的吸入过程由表面吸附、表层渗透、体内扩散三个步骤组成, 吸收在体内的 H_2 在一定气体压力和温度条件下被释放。

1.2 抽气性能

SAES 对 NEG 抽出 H_2 、 CO 纯气的性能进行了测试, St 172/NP/LHI-MoRe/4-7/200 吸气剂在温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 环境条件下对 H_2 的抽速较大。 H_2 吸气量在 $4 \times 10^{-6} \sim 7 \times 10^{-2} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 之间的范围内, 其有效抽速在 $2 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$ 之间, 对纯 H_2 的抽速随 H_2 吸气量的增加下降很慢; CO 吸气量在 $6.7 \times 10^{-7} \sim 1.3 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 之间, 有效抽速在 $5 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ 之间^[11]。

抽气性能与被抽的气体种类和 NEG 的工作温度有关。对 H_2 的抽速无论在高温 ($350 \text{ }^\circ\text{C}$) 还是在常温 ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) 条件下, 都基本上保持不变且大于 $0.1 \text{ m}^3/\text{s}$ 。而 CO 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下有比较低的扩散率, 主要是 NEG 表面吸附气体, 它的吸气量受到限制; 当 NEG 表面接近饱和时, 抽速变得小于 $0.01 \text{ m}^3/\text{s}$ 。 N_2 在 NEG 体内扩散状态下的抽速大约是 H_2 的 15%^[12]。 H_2O 在表面分解成 H 和 O 原子, H_2 的扩散速率很快, 对 H_2O 的抽速主要取决于对 O_2 的抽速; 在体内扩散状态下, 对 O_2 的抽速为 H_2 的 65%。 C_nH_m 仅在高温下被吸附, 并且效率很低, 在 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下对 CH_4 的抽速仅为 CO 抽速的 0.5%。

NEG 在混合气体中的抽气行为不同于纯气。对 H_2 的抽速受 CO 影响, 随 H_2 吸气量的增加而下降明显, H_2 吸气量在 $2.5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3$ 之间, 其有效抽速在 $4 \times 10^{-2} \sim 6.4 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{s}$ 之间; 对 CO 的抽速不

受 H₂ 影响,在纯气或混合气中 CO 抽速随 CO 吸气量变化曲线基本相同,CO 吸气量在 2.5×10⁻⁵~1×10⁻³ Pa·m³ 之间,有效抽速在 6.1×10⁻²~8.9×10⁻¹ m³/s 之间。NEG 对 80%H₂+20%CO 混合气体中的 CO 抽速大于 H₂,对混合气体的总抽速介于 H₂、CO 分抽速之间,吸气量在 2.5×10⁻⁵~1×10⁻³ Pa·m³ 之间,其有效抽速在 4.5×10⁻²~7×10⁻¹ m³/s 之间^[3]。NEG 对混合气体的总抽速不等于对各类气体的分抽速之和。

1.3 活性气体的饱和浓度

在封离真空杜瓦的气体源与 St 172 型 NEG 泵构成的真空空间里,NEG 泵抽气状态方程为:

$$V \frac{dp}{dt} = -p(t)s(t) + q(t) \quad (1)$$

式中: $V \frac{dp}{dt}$ 为 t 时刻杜瓦腔体里气体量的瞬时净增量, Pa·m³/s; V 为杜瓦腔体容积, m³; $p(t)s(t)$ 为 NEG 泵在有效抽速 $s(t)$ 抽气每秒物理吸附、化学吸附混合活性气体的气体量, Pa·m³/s; $q(t)$ 为气体源每秒进入杜瓦腔体里的气体量。

在一定气体压力、温度下,NEG 抽出混合活性气体时,各种气体对饱和吸气量的贡献不同,存在如下关系式^[7]:

$$C_{CO} + C_{CO_2} + \frac{C_{O_2}}{5} + \frac{C_{N_2}}{4} + \frac{C_{H_2O}}{5} = 2.93 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{g} \quad (2)$$

由公式(2)可以得到各种气体的溶解度,抽出 CO、CO₂、O₂、N₂、H₂O 的饱和浓度分别为 0.29、0.29、1.46、1.17、0.88 Pa·m³/g。

St 172 型 NEG 的温度和 H₂ 的浓度与 H₂ 平衡压力的关系可以用 Sieverts 定律来描述^[8]:

$$\log P = 4.45 + 2 \log c - \frac{5730}{T} \quad (3)$$

式中: c 为 H₂ 在 NEG 中的浓度 (Pa·m³/g); P 为 H₂ 的平衡压力 (Pa); T 为 NEG 温度 (K)。NEG 对 H₂ 的吸气量不能超过 H₂ 的脆裂浓度 1.43~2.67 Pa·m³/g, 超过脆裂浓度, NEG 的晶格发生变化。使用中通常远离 H₂ 脆裂浓度 2.67 Pa·m³/g, 保证没有固溶体颗粒脱落。1 个 0.3 g 的 NEG 泵, 它的体内最大 H₂ 浓度不允许超过 1.3~1.6 Pa·m³/g^[7], 最大可能的 H₂ 吸气量为 0.39~0.48 Pa·m³, 以避免 H₂-NEG 固溶体颗粒脱落损坏。因此, 要根据杜瓦腔体里的氢气体量来决定应使用的 NEG 合金数量。2 个 St 172 型 NEG 泵最大可能的 H₂ 吸气量为 1.6 Pa·m³, 可能抽出 CO、CO₂、O₂、N₂、

H₂O 的气体量分别为 0.58、0.58、2.92、2.34、1.76 Pa·m³, 抽出混合活性气体的总气体量是 9.78 Pa·m³。当明确知道气体种类、分压力、出气速率、NEG 抽气性能等数据, 可以估算出 NEG 的寿命。

1.4 激活、再激活和再生

暴露在大气环境中的 St 172 表面主要存在 Zr、V、O、Fe、C 这 5 种元素^[13]。它的表面物理、化学吸附一层 CO₂、O₂、H₂O、C_nH_m 等活性气体, NEG 合金表面中的 Zr 和 V 主要以氧化态 Zr-O、V-O 存在于浅层表面^[14]。H₂、N₂、O₂、CO、CO₂、H₂O、C_nH_m 等活性气体与首次暴露大气环境的 NEG 合金表面反应, 由初始气体分子的弱化学吸附渐变为原子态的强化学吸附, 逐渐生成一层很薄的稳定氧化物、碳化物和氮化物阻挡(饱和或钝化)层, 这个阻挡层不能溶解活性气体, 阻止气体分子继续和 Zr、V 分子反应, 使 NEG 的抽气性能消失^[6]。

SAES 货架商品 St 172 封装在略高于大气压的干燥 N₂ 密封容器内, 以免受大气、水气和其他物质污染, 贮存寿命 5 年。在 NEG 制造过程中, 通过工艺控制在它的表面生成很薄的阻挡层, 防止与活性气体分子发生作用消耗吸气量。使用 St 172 的组装操作应尽量缩短时间, 避免长时间暴露大气环境中, 不允许裸手触摸, 不能用真空清洗溶剂清洗, 不应事先预抽和烘烤除气。因此, 必须在真空度小于 0.1 Pa 的真空(或大气压、O₂ 含量小于 1 ppm(10⁻⁶)的纯净惰性气体)环境中加热到一定温度并持续一定时间, 使阻挡层内的活性气体原子向 NEG 体内扩散、表面物理吸附的活性气体脱附溢出, 重新获得清洁表面, 使得浅表面阻挡层恢复成纯净的 NEG 合金结构, 这个加热过程称为 NEG 的激活(Activation)。

St 172 的激活过程发生了一系列物理、化学的变化, 是 Zr、V 氧化物(ZrO₂、VO₂)向 Zr、V 的亚氧化物和金属相 Zr、V 的混合物转变的过程, 其表面的 ZrO₂、VO₂ 逐渐减少而被还原为亚氧化物和金属态, 导致在表面近金属态 Zr 的富集和部分金属碳化物(Zr-C)的生成。金属氧化物和碳化物中的 O、C 等元素主要向内部扩散离开表面层, NEG 合金表面重新获得清洁表面, 恢复对活性气体的吸附能力。在激活过程中物理吸附的 H₂O、CO₂、C_nH_m 气体从 NEG 表面脱附, H₂ 脱附温度在 200℃以上, 没有 O₂ 脱附。

经历第一次激活, 激活过的 NEG 在真空中抽出

活性气体,表面又将逐渐生成阻挡层,它的抽速随吸气量的增加而降低,抽气性能逐渐消失,这时又必须激活 NEG,称为 NEG 的再激活(Reactivation)。如果抽出活性气体是以 H₂ 及其同位素 D₂、T₂ 为主要成分,表面并未生成稳定化合物阻挡层,而 NEG 吸收在体内的 H₂ 浓度已经很大,对 H₂ 的抽速很小。这时也必须在真空环境中加热到一定温度并持续一定时间,使吸收在体内的 H₂ 释放出来,减小 H₂ 浓度,恢复对 H₂ 的抽速,这个加热过程称为 NEG 的再生(regeneration)。由于杜瓦真空获得过程中腔体内的气体成分和封离真空杜瓦气体源与 NEG 抽气过程的复杂性,再激活和再生的过程是同时发生的。所以,一次加热同时完成 NEG 的再激活和再生。

2 红外焦平面探测器杜瓦组件的真空特性

2.1 真空质量特性要求

红外焦平面探测器杜瓦组件一要满足高真空绝热要求,二要符合用户定制的真空有用寿命或使用寿命。当杜瓦腔体的气体压力小于 1×10⁻³ Pa 时,高真空绝热达到最大效率,通常将要求绝热的空间抽成 10⁻⁴~10⁻⁵ Pa 的真空度。用户定制有用真空寿命 10 年,真空失效的气体压力 1×10⁻² Pa,封离真空的初始气体压力 1×10⁻⁵ Pa、容积 3.24×10⁻⁵ m³ 的红外焦平面探测器杜瓦组件,要求包括所有可能的气体源每秒进入杜瓦腔体的最大平均气体流量小于 1×10⁻¹⁵ Pa·m³/s。工程实践中要求杜瓦腔体气密性检测的漏气速率优于 10⁻¹⁷ Pa·m³/s 的量级,应该给其他气体源(例如出气)留有余量。有参考文献给出检漏灵敏度要求 10⁻¹⁸ Pa·m³/s 量级^[15],90%的被检样品漏气速率在 3.76×10⁻¹⁷~3.76×10⁻¹⁸ Pa·m³/s 范围内^[16]。

由于存在实漏、虚漏、渗透、出气等造成真空度下降的气体源,封离真空红外焦平面探测器杜瓦组件在工作或非工作过程中逐渐释放气体,其真空度会随时间缓慢降低,导致高真空绝热效率低或功能消失。使用 St 172 型 NEG 泵抽出杜瓦腔体内的活性气体,长时间维持工作真空度高于设计允许的最大气体压力(<10⁻² Pa),保证高真空绝热功能持续有效,提高红外焦平面探测器杜瓦组件的真空寿命和可靠性。

封离真空杜瓦的真空寿命可区分为:有用寿命和使用寿命。不允许电再激活 NEG 修理,由制造工

艺质量特性和 NEG 抽出活性气体决定的真空寿命为有用寿命,用抽气封离真空时刻到第一次出现真空失效经历的时间度量。使用寿命是指允许电再激活 NEG 修理恢复它的抽气性能,重新获得和维持高真空绝热功能,它是真空可修复红外焦平面探测器杜瓦组件耐久性的特性指标,用 NEG 达到饱和吸气量和真空度低于设计允许的最大气体压力所经历的时间度量。大多数用户要求红外焦平面探测器杜瓦组件的真空有用寿命达到 10 年、15 年甚至 20 年,在产品寿命周期内,并不允许电再激活 NEG 来恢复工作真空度。

2.2 封离真空杜瓦的气体源

封离真空杜瓦的气体源如图 1 所示,主要有以下几种^[17]:(1) 大气经杜瓦腔体壁极微小孔洞泄漏的实漏源;(2) 大气贮存在装配和结构材料内部的微小配合间隙、气孔、裂缝等虚漏源;(3) 壳体相对边气体压差引起渗透的气体源,如气体分子渗透金属、非金属材料晶格的晶格,渗透气体主要是 H₂;(4) 真空腔体内的材料表面出气,如 H₂O;(5) 结构材料的体出气,主要是 CO;(6) 固体材料蒸发的的气体;(7) 连接焊缝、金属材料表面的氧化物分解也是一种气体来源。杜瓦腔体气体压力增大的原因,可能由上述任何一种或者其全部所造成。

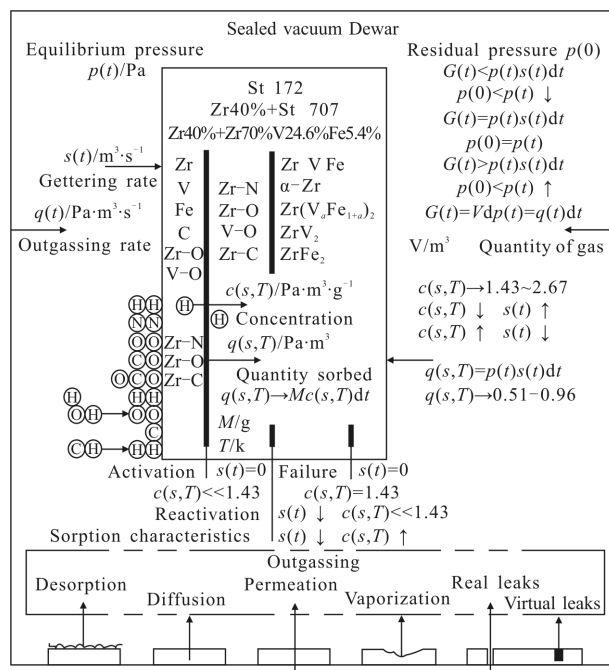


图 1 气体源与 NEG 机理示意图

Fig.1 Schematic diagram of NEG with the gas source

真空获得抽气过程中,杜瓦腔体里气体的总压力降低时,气体的成分也随着改变。在低、中真空范围($10^5 \sim 10^{-1}$ Pa),气体成分基本类似大气的成分。在高真空范围($10^{-1} \sim 10^{-5}$ Pa),成分不断改变,成为一种含有 70%~90%水分的气体;当连续进行抽气并加热时,CO 的含量便增加。在超高真空范围($<10^{-5}$ Pa), H_2 是主要成分,约占 90%~95%^[18]。腔体气体压力为 3.325×10^{-4} Pa 时,典型的残余气体主要有 H_2O 、 H_2 、 N_2 、 O_2 、 CO 、 CO_2 、 C_nH_m 等^[19]。

由此可见,红外焦平面探测器杜瓦组件真空的残余气体成分应该较之普通洁净空气更为丰富,可能残留工艺过程引入的污染物和封装材料的挥发物等气体。红外焦平面探测器杜瓦组件在烘烤温度 100°C 下经历长时间真空抽气,通常可以达到真空度 10^{-5} Pa,残余气体主要是 H_2 、 H_2O 、 CO 、 C_nH_m 、 N_2 、 O_2 、 CO_2 等的混合活性气体,其中 H_2 、 H_2O 、 CO 占的份额较大, H_2 的份额可达 80% 以上, H_2 的分压大于 10^{-6} Pa, H_2O 的分压小于 10^{-10} Pa。

2.3 杜瓦腔体里的气体升压速率

在给定时间间隔内杜瓦腔体里的气体压力升高量除以时间间隔,定义为升压速率:

$$r(t) = \frac{dp(t)}{dt} = \frac{p(t) - p(0)}{t}$$

$$p(t) = \int r(t) dt \quad (4)$$

式中: $r(t)$ 为升压速率,Pa/s; $p(0)$ 为封离真空抽气系统时刻杜瓦腔体里的最小气体压力,Pa,在充分抽气的情况下, $p(0)$ 达到 10^{-5} Pa; $p(t)$ 为 t 时刻的气体压力或设计允许的最大气体压力,Pa,通常高真空绝热功能失效的气体压力为 10^{-2} Pa; t 是抽气封离时刻与观察时刻经历的时间间隔,s。

封离真空杜瓦腔体里的气体压力随它的经历而变化,腔体里的混合活性气体量为:

$$G = \int g(t) dt = \int Vp(t) dt \quad (5)$$

式中: $g(t)$ 是杜瓦腔体里随经历时间变化的气体量, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3$; V 、 $p(t)$ 是 t 时刻处于平衡状态的气体所占有的体积, m^3 ,与其压力,Pa。在给定时间间隔内气体源产生的气体量除以该时间间隔,得到平均每秒进入杜瓦腔体里的气体量为:

$$Q = \int q(t) dt = \frac{\int g(t) dt}{t} \quad (6)$$

式中: $q(t)$ 为进入杜瓦腔体里的气体流量, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$; t 为给定时间间隔,s。其中 $q(t)$ 包括:

$$q(t) = q_l(t) + q_v(t) + q_d(t) + q_p(t) \quad (7)$$

式中: $q_l(t)$ 、 $q_v(t)$ 、 $q_d(t)$ 、 $q_p(t)$ 分别是实漏、虚漏、出气、渗透进入杜瓦腔体里的气体流量, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 。由这些气体源引起杜瓦腔体里的气体压力变化为:

$$p(t) = p_l(t) + p_v(t) + p_d(t) + p_p(t) = \frac{1}{V} \left(q_l(t)t + \frac{Cp_l(0)}{CV+1/t} + q_d(0)t^{-\beta+1} + \frac{KA\sqrt{P_{H_2}}}{l}t \right) \quad (8)$$

式中: $q_d(t)$ 为随时间变化的杜瓦腔体所有材料表面解吸气体出气源每秒所产生的气体量, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$;用经验公式 $q_d(t) = q_d(0)t^{-\beta}$ 近似表示, β 与材料有关取 0.7~2 之间的值; C 是微小配合间隙的流导, m^3/s ; $p_l(0)$ 为封离真空时刻微小虚漏空间的初始气体压力,Pa; K 为扩散系数, 100°C 时 H_2 在 4J29 的渗透系数^[9] $8.38 \times 10^{-12} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1})$,常温下 H_2 在 1Cr18Ni9 中的渗透系数^[20] $4 \times 10^{-14} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1})$; A 为杜瓦内表面积, m^2 ; P_{H_2} 为大气中 H_2 分压, 5.3×10^{-2} Pa; l 为杜瓦壳体壁厚,m。

2.4 寿命周期内的总气体量

寿命周期内的总气体量为:

$$G = \int Vp(t) dt = \int \left(q_l(t)t + \frac{Cp_l(0)}{CV+1/t} + q_d(0)t^{-\beta+1} + \frac{KA\sqrt{P_{H_2}}}{l}t \right) dt \quad (9)$$

有用真空寿命 20 年,封离真空杜瓦的初始压力 1×10^{-5} Pa、失效压力 1×10^{-2} Pa,按线性近似处理允许最大升压速率为 1.58×10^{-11} Pa/s,针对容积 $3.24 \times 10^{-5} \text{m}^3$ 的红外焦平面探测器杜瓦组件,在寿命周期内各种气体源平均每秒进入杜瓦腔体里总的气体流量应小于 $5.13 \times 10^{-16} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$,累计进入腔体的总气体量是 $10^2 \text{Pa} \cdot \text{m}^3$,平均每秒流进腔体里的气体量近似为 $1.622 \times 10^{-7} \text{Pa} \cdot \text{m}^3$,57 天累计的气体量就能达到 1 个 St 172 型 NEG 安全吸气容量 $0.48 \text{Pa} \cdot \text{m}^3$ 或最大吸气容量 $0.8 \text{Pa} \cdot \text{m}^3$ 。

通常,制造工艺缺陷带来的漏气远比壳体材料渗透大几个数量级;材料出气因材料经历不同而异,出气率要比漏气率大 1~3 个数量级^[21]。按如下特性参数由公式(9)计算初始压力 1×10^{-5} Pa、失效压力 1×10^{-2} Pa 的寿命时间。实漏源平均漏气速率 $1.03 \times 10^{-15} \text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$;虚漏源微小间隙流导 $1 \times 10^{-12} \text{m}^3/\text{s}$,容积 $1 \times$

10^{-8} m^3 , 初始压力 $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$; 封离真空时刻的初始出气速率由抽气过程检测到的抽气流量 $1 \times 10^{-12} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ 代替, 取抽气压力-时间曲线拟合的经验值 0.8; 扩散系数 $4 \times 10^{-19} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{1/2} \cdot \text{m}^{-1}$; 计算腔体容积 $3.24 \times 10^{-5} \text{ m}^3$; 气体量 G 和升压 P 与寿命时间的关系如图 2 所示。

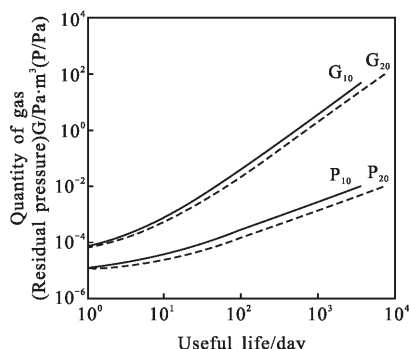


图 2 杜瓦寿命周期内的气体量与升压

Fig.2 Gas volume and increasing pressure in the Dewar life cycle

3 用 NEG 维持封离真空杜瓦长寿命

3.1 抽气封离真空前激活 NEG

经历干燥 N_2 密封容器贮存、大气环境组装的 St 172 型 NEG, 在超高真空抽气系统烘烤抽气的过程中, 由于它的孔隙度和比表面积都比较大, 欲抽出微米尺度多孔结构内部空间和表面物理吸附的气体, 需要较长的抽气时间, 才能使 NEG 表面的气体压力小于 SAES 推荐激活条件的真空度 0.1 Pa 。激活时的真空度越高, 越有利于缩短激活持续时间, 提高抽速恢复比例, 减小 NEG 饱和和吸气量的损耗, 一般在气体压力小于 10^{-2} Pa 的真空下进行^[7]。

SAES 推荐低温或高温两种方式激活 St 172。低温激活条件为真空度 0.1 Pa 、温度 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 和持续时间 10 min 或者 0.1 Pa 、 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 90 min , 能够恢复抽速 35%; 再激活条件为 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 10 min 。高温激活条件为真空度 0.1 Pa 、温度 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 和持续时间 10 min , 完全恢复抽速; 再激活条件为 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 5 min , 可以恢复抽速 70%。对于 NP 型推荐的激活条件是高温激活方式。这些推荐条件是在 SAES 检测试验规范条件下测试得到的数据, 针对具体应用工况条件下的激活处理, 应根据特定使用环境要求试验验证适合的激活与再激活条件, 最大程度地充分利用 NEG 饱和和吸气量。

有用户^[7,10]指出长时间暴露大气的 NEG 激活强度应较高, 推荐激活温度 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 和持续时间 30 min 或 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 45 min 作为标准的激活条件。激活与再激活温度和持续时间受到主泵抽速、NEG 安装结构、温度敏感特性等条件和 NEG 的物理原因限制。用户可以通过激活与再激活的温度、持续时间和环境气体压力, 控制 NEG 激活过程的开始、被激活的程度 (抽速恢复到初始最大值的比例) 和激活的速度, 有效地利用 NEG 在封离真空前或封离真空后的抽气性能。

3.2 完全开发 NEG 饱和吸气量

尽管 SAES 指出温度低于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 的长时间烘烤 St 172 不会被激活, 吸附于表面的 N_2 、 O_2 在 $150 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 会扩散进 NEG 合金内部被吸收。然而, 经过 $80 \sim 130 \text{ }^\circ\text{C}$ 的烘烤, NEG 就有大量抽出 H_2 的能力, 即使在室温 $23 \text{ }^\circ\text{C}$ 的真空环境下, 也表现出对 H_2 具有很好地抽气能力^[6]。经历 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 2772 h 的高温贮存试验, NEG 也表现出显见的抽气性能。为了避免烘烤抽气过程中, NEG 抽出活性气体损失消耗 St 172 的有效吸气量。只在低温烘烤抽气的最后阶段激活 NEG, 最大限度地使用有效吸气量。可以多次再激活 NEG 抽出封离真空杜瓦腔体内的活性气体, 充分利用 NEG 对 H_2 或其他混合活性气体的饱和吸气量, 延长红外焦平面探测器杜瓦组件的使用寿命。或者增加 NEG 用量, 弥补抽气过程中有效吸气量的损耗, 保证封离真空杜瓦寿命周期内有足够充裕的吸气量。

对于长时间低温烘烤抽气、真空完善性和气密性优良的红外焦平面探测器杜瓦组件, 封离真空杜瓦经历长时间工作或非工作, 引起腔体升压的气体成分大部分是 H_2 和少量 CO ^[22], St 172 抽出随时间增加的这些活性气体, 保证有用寿命达到用户定制的寿命周期 10 年、15 年和 20 年。因为, NEG 对 H_2 的抽出可逆、在寿命周期内并不允许再激活。所以, 抽气过程中通过恰当的激活与再激活, 使得 NEG 工作温度高于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 能够确保其抽速与主抽泵相当, 显著提高腔体真空度或缩短抽气时间。必须在抽气封离真空的最后阶段再激活和再生 NEG, 降低 H_2 的溶解度, 使得 St 172 有充裕的吸气量维持红外焦平面探测器杜瓦组件的有用寿命。

3.3 有限吸气量和再激活次数

用 NEG 维持封离真空杜瓦的真空度, St 172 工

作在 25℃、高真空环境,可以多次再激活使用,充分利用它的饱和吸气量。再激活过程中释放出来的 H₂ 并没有捕获接收容纳的去处,重新又被再次吸收扩散生成 H₂-固溶体,进一步损耗 NEG 对 H₂ 的饱和吸气量。每一次再激活后,NEG 表现出与第一次激活相当的抽气性能,再激活恢复的抽气性能与活性气体、工作温度和吸气量有关。St 172 达到饱和吸气量、吸附 H₂ 达到脆裂浓度,抽气性能消失。

工程实践中,很难确切知道 NEG 溶解活性气体的浓度、抽气性能变化的程度,也就无从确定再激活的时机和次数。例如:一个用户使用近 8 年的红外焦平面探测器杜瓦制冷机组件,出现降温时间超过用户定制要求的故障,检查确认非制冷机故障因素,再激活后降温时间依然超过规定要求,再激活没有恢复 St 172 的抽气性能。一个封离真空杜瓦推测存在 10^{-13} Pa·m³/s 量级漏孔,经历 67 天、第一次再激活后 55 天热负载增大到 1 261 mW,第二次再激活后热负载减小 821 mW;另一个经历 2 年的封离真空杜瓦,受外力作用损坏漏气,其热负载增大到 1 755 mW,再激活的吸气量使得热负载减小 333 mW;还有一个存在 10^{-14} Pa·m³/s 量级漏孔的封离真空杜瓦,经历 60 天、多次高温贮存试验,热负载最大增加量 262 mW,NEG 反复再激活 7 次的吸气量,使得热负载累计减小 388 mW;又一个有 10^{-10} Pa·m³/s 量级漏孔的封离真空杜瓦,经历 60 天热负载由初始 213 mW 增大到 2 079 mW,反复再激活 7 次,平均每次再激活后热负载减小 587 mW,热负载减小量最小 43 mW、最大 1 066 mW。虽然,热负载测量值有较大的测量不确定度;但是,反复多次再激活后 NEG 表现出来的抽气性能,透过热负载的变化值还是可以清晰地识别出来。可以看出:St 172 恢复工作真空度的能力与 NEG 的剩余吸气量和饱和吸气量、气体源的活性气体成分和进入腔体里的气体量、再激活的温度和气体压力等因素有关。封离真空杜瓦达到 2 年使用寿命的气体压力大于 10^{-2} Pa,通过再激活 NEG,使得气体压力恢复到小于 10^{-2} Pa,可以反复再激活 7 次,达到真空使用寿命满足 14 年的要求^[23]。

由此可见,经历充分抽气的密闭微型杜瓦腔体空间,抽气封离时刻的初始压力 10^{-5} Pa,存在造成升压的气体流量不小于 10^{-14} Pa·m³/s,环境温度 25℃、气体压力小于 10^{-1} Pa 的情况下,在抽气过程中激活

过的 NEG 能够再激活 7 次,使得腔体压力恢复到接近初始压力的水平。

3.4 几种 NEG 损坏失效模式

NEG 在室温或 200℃ 的温度下工作,它对 H₂ 的吸气量超过脆裂浓度 2.67 或 1.43 Pa·m³/g,将导致 H₂-固溶体颗粒脱落。

在抽气或封离真空的状态下,大气进入杜瓦腔体或气体压力大于 0.1 Pa,而 NEG 工作在 200℃ 时,NEG 将缓慢而渐进地烧毁,永久性地损坏,失去抽气性能或产生粉体颗粒脱落。

当电激活温度超过 1 000℃ 后,多孔结构的 NEG 合金被熔融烧毁,造成孔隙度急剧下降,比表面积趋于几何表面积。因此 900℃ 高温激活时必须格外谨慎。

抽气过程中,烘烤、激活与再激活处理不当,过度或全部损耗 NEG 的有效吸气量,致使 NEG 对封离真空杜瓦腔体里的活性气体没有抽气能力。

当 NEG 对 H₂ 的抽速下降到小于 30% 或溶解度达到 1.3~1.6 Pa·m³/g,就必须进行再生。多次再生,可能引起 NEG 的热疲劳,导致 NEG 颗粒脱落,再生次数是有限的。热疲劳取决于再生温度、再生持续时间和再生次数,高温抽气对热疲劳影响很大。

NEG 饱和和前的再激活次数取决于特定应用工况,无论封离前用它的真空获得功能,还是封离后用它的真空维持功能,都随 NEG 运行温度和真空环境而变,高温和低真空抽气,再激活次数较少。可以通过 NEG 的抽速和吸气量关系曲线计算完全开发 NEG 饱和和吸气量所需要的激活次数。

当抽气性能达不到规定要求,NEG 吸附活性气体达到饱和和吸气量。

4 结 论

St 172 本质上就是一个微型吸附泵,能够抽出活性气体获得和维持真空,可以再激活修理或不修理维持封离真空杜瓦的工作真空度。大多数用户定制要求的是真空使用寿命(所谓的免维护寿命)10 年或 20 年而非使用寿命,寿命周期内并不允许再激活 NEG 修理恢复工作真空度。

St 172 使用不当将导致 NEG 不能发挥获得或维持真空的最大效能,造成不必要的浪费和损失。企图通过多次再激活延长封离真空杜瓦的工作真空度,势必导致 NEG 很快达到 H₂ 的脆裂浓度,引起

H₂-固溶体颗粒脱落,可能产生多余物颗粒遮挡衍射成像“黑斑”的严重后果。所以,红外焦平面探测器杜瓦组件必须选用无颗粒的 NP 型 St 172,并且寿命周期内不能存在足以使 NEG 脆裂的 H₂ 活性气体源。

封离真空杜瓦常用的 1 个 St 172 型 NEG 的安全吸气容量 0.48 Pa·m³ 或最大吸气容量 0.8 Pa·m³。当存在气体流量 1.03×10⁻¹⁵ Pa·m³/s 的气体源,即使安装 10 个 St 172,也很难保证 10 年有用寿命周期内杜瓦腔体里的气体压力不超过工作真空度。因此,杜瓦腔体必须具有优良的真空完善性和气密性,在恰当地抽气工艺和正确使用 St 172 的条件下,才能有效保证红外焦平面探测器杜瓦组件满足用户定制 10 年真空有用寿命的要求。实际上,增大杜瓦腔体空间容积,也有延长封离真空杜瓦有用寿命的作用。

参考文献:

[1] Benvenuti C, Chiggiato P. Pumping characteristics of the St707 non-evaporable getter (Zr70V24.6-Fe5.4) wt-percent [J]. *Journal Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films*, 1995, 14(6): 3278-3282.

[2] Sang Ryul In, Suck Hee Be. Pumping characteristics of Zr-V-Fe non-evaporable getter in mixture of H₂ and CO gases [J]. *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 1994, 37(1): 5-9.

[3] Chen Liping, Jiang Dikui. Pumping characteristics of mixed gases with non-evaporation getter [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2004, 24 (3): 225-229. (in Chinese)
陈丽萍, 蒋迪奎. 非蒸散型吸气剂对混合气体的抽气行为研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2004, 24(3): 225-229.

[4] Feng Tianyou, Zhu Jianbing, Chen Lian, et al. Experimental study on hydrogen sorption at different working temperatures of ZrVFe [J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2017, 37(8): 776-780. (in Chinese)
冯天佑, 朱建炳, 陈联, 等. 锆钒铁不同温度下吸氢性能的实验研究[J]. *真空科学与技术学报*, 2017, 37(8): 776-780.

[5] Irving Hsu, Bernice E Mills. Hydrogen capacity and absorption rate of the SAES St707TM non-evaporable getter at various temperatures [R]. SAND2010-5402, California: Mills Materials Chemistry Department and Sandia National Laboratories Document, 2010.

[6] Xue Hanying, Chai Yunchuan, Guo Weibin, et al. Research

on capacity of H₂-absorption of ZrVFe getters after activated at room temperature [J]. *Vacuum Electronics*, 2013(4): 48-52. (in Chinese)
薛函迎, 柴云川, 郭卫斌, 等. 锆钒铁吸气剂常温激活吸氢现象研究[J]. *真空电子技术*, 2013(4): 48-52.

[7] Jiang Dikui, Chen Liping. Performance of non-evaporation NEG's and their applications [J]. *Vacuum*, 2004, 41(4): 88-93. (in Chinese)
蒋迪奎, 陈丽萍. 非蒸散型吸气剂(NEG)的性能特点和实际应用问题[J]. *真空*, 2004, 41(4): 88-93.

[8] SAES St 171 and St 172 - Sintered Porous Getters [Z]. Italy: SAES getters company, 2007.

[9] Gao Benhui, Cui Suyan. *Vacuum Physics* [M]. Beijing: Science Press, 1983: 557-584. (in Chinese)
高本辉, 崔素言. *真空物理* [J]. 北京: 科学出版社, 1983: 557-584.

[10] Dong Haiyi. Research of performance for St 707 non evaporable getters [J]. *Vacuum*, 2000, 37(1): 26-28. (in Chinese)
董海义. St 707 非蒸散型吸气剂的性能研究 [J]. *真空*, 2000, 37(1): 26-28.

[11] SAES St 172/NP/LHI -MoRe/4 -7/200 [Z]. Italy: SAES Getters Company.

[12] SORB-AC Cartridge Pumps MK5 Series [Z]. Italy: SAES Getters Company.

[13] Xiong Yuhua, Gu Wei, Wei Xiuying, et al. Activation process and mechanism of ZrVFe getter [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2008, 18(7): 1358-1363. (in Chinese)
熊玉华, 顾为, 尉秀英, 等. ZrVFe 吸气剂激活过程及其机理[J]. *中国有色金属学报*, 2008, 18(7): 1358-1363.

[14] Gu Wei, Xiong Yuhua, Du Jun, et al. Investigation of activation process on ZrVFe getter [J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2007, 31(4): 501-505. (in Chinese)
顾为, 熊玉华, 杜军, 等. ZrVFe 吸气剂激活过程研究[J]. *稀有金属*, 2007, 31(4): 501-505.

[15] Stephen Whicker. New technologies for FPA Dewars [C]// SPIE, 1992, 1683: 102-112.

[16] Tito Sasaki Y, Lyle E. Bergquist leak testing of sensor dewars to IE - 15 Std He/s [C]//SPIE, 1990, 1308: 244-252.

[17] Li Jianlin, Liu Xiangyun, Zhu Yingfeng, et al. IR FPA Dewar device vacuum failure evaluation [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(10): 2874-2879. (in Chinese)
李建林, 刘湘云, 朱颖峰, 等. 红外焦平面探测器杜瓦组件真空失效及其考核方法研究 [J]. *红外与激光工程*, 2015,

- 44(10): 2874-2879.
- [18] A. 罗思. 真空技术[M]. 《真空技术》翻译组, 译. 北京: 机械工业出版社, 1980: 3-4.
- [19] Tian Minbo, Liu Deling. Film Science and Technology Manual [M]. Beijing: China Machine Press, 1991: 370. (in Chinese)
田民波, 刘德令. 薄膜科学与技术手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 1991: 370.
- [20] ULVAC JAPAN LTD. Vacuum Manual [M]. Beijing: Atomic Energy Press, 1986: 77. (in Chinese)
日本真空技术株式会社. 真空手册[M]. 北京: 原子能出版社, 1986: 77.
- [21] Long Jiexun. Effects of the vacuum on performance of D64JT7 Dewar of IR detectors [J]. *Infrared Technology*, 1995, 17(2): 9-13. (in Chinese)
龙杰勋. 真空度对红外探测器/D64JT7 型系列杜瓦瓶性能的影响[J]. 红外技术, 1995, 17(2): 9-13.
- [22] Johan K Fremerey. Residual gas: traditional understanding and new experimental results [J]. *Vacuum*, 1999, 53: 197-201.
- [23] Yu Xiaobing. Analysis of Dewar thermal isolation and high vacuum lifetime [J]. *Laser & Infrared*, 2004, 34 (4): 275-278. (in Chinese)
于小兵. 微型杜瓦绝热和真空保持的分析 [J]. 激光与红外, 2004, 34(4): 275-278.