

## 零件表面钝化处理对杜瓦放气率的影响

张亚平<sup>1</sup>, 张绍裕<sup>1\*</sup>, 刘 炼<sup>2</sup>, 舒 恂<sup>1</sup>, 孔金丞<sup>1</sup>, 徐世春<sup>1</sup>, 徐冬梅<sup>1</sup>, 龚晓丹<sup>1</sup>, 邱 杰<sup>1</sup>

(1. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223;  
2. 空装驻昆明地区军代室, 云南 昆明 650223)

**摘 要:** 红外焦平面探测器杜瓦组件的真空绝热空间内存在多种气体来源, 其中最大的气体来源是材料放气。文中针对制冷型红外焦平面探测器杜瓦组件真空绝热空间内表面吸附气体的解析、体扩散、渗透放气污染问题影响制冷启动时间, 限制红外探测器组件的使用寿命, 设计了一种用于红外探测器杜瓦内表面钝化处理方案, 基于某型杜瓦产品实现了杜瓦内壁钝化膜的制备。采用压强上升法进行放气率对比测试, 并通过四极质谱仪进行了气体成分分析。放气率测试试验结果表明, 钝化膜有效抑制了氢气的释放, 杜瓦放气率降低一半以上。杜瓦内表面钝化膜处理方法简单有效, 提升了真空寿命, 具备工程化推广价值。

**关键词:** 杜瓦; 真空绝热; 启动时间; 使用寿命; 表面处理; 钝化膜

**中图分类号:** TN215      **文献标志码:** A      **DOI:** 10.3788/IRLA20200321

## Effect of part surface passivation on Dewar outgassing rate

Zhang Yaping<sup>1</sup>, Zhang Shaoyu<sup>1\*</sup>, Liu Lian<sup>2</sup>, Shu Xun<sup>1</sup>, Kong Jincheng<sup>1</sup>,  
Xu Shichun<sup>1</sup>, Xu Dongmei<sup>1</sup>, Gong Xiaodan<sup>1</sup>, Qiu Jie<sup>1</sup>

(1. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;  
2. Air Force Representative Office in Kunming, Kunming 650223, China)

**Abstract:** There are many gas sources in the Dewar's vacuum insulation space, the biggest gas source is material outgassing. The problem of outgassing pollution caused by the desorption, volume diffusion, and penetration of the adsorbed gas on the inner surface of the vacuum insulated space of the refrigerated infrared focal plane detector Dewar component was focused, which affected the cool down time and restricted the service life of the infrared detector component. A passivation treatment plan for the inner surface of the infrared detector Dewar was designed, and the passivation film on the inner wall of the Dewar was prepared based on a certain type of Dewar product. The pressure rise method was used to compare the outgassing rate, and the gas composition was analyzed by a quadrupole mass spectrometer. The test results of outgassing rate show that the passivation film effectively inhibits the release of hydrogen, and the outgassing rate of Dewar is reduced by more than half. The processing method of the passivation film on the inner surface of the Dewar is simple and effective, which improves the vacuum life and has engineering promotion value.

**Key words:** Dewar; vacuum insulation; cool down time; service life; surface treatment; passive film

收稿日期: 2020-09-03; 修订日期: 2020-10-25

作者简介: 张亚平, 男, 工程师, 硕士, 主要从事红外焦平面探测器的真空封装及可靠性方面的工作。

通讯作者: 张绍裕, 男, 高级工程师, 主要从事产品质量管控、环境适应性及可靠性方面的研究。

## 0 引言

自苏格兰物理学家詹姆斯·杜瓦 (James Dewar) 发明了杜瓦瓶以来,其基本功能仍然是真空绝热。在红外技术领域,广泛采用杜瓦真空封装的结构形式,但真空绝热功能的长期保持问题突出,主要原因包括红外芯片的耐受温度不高,只能低温烘烤除气;红外芯片的封装中使用了有机粘接剂,出气量大;杜瓦真空绝热空间内要求高真空环境,要求苛刻。

在杜瓦制造中的排气过程及用户使用过程中,放气率显著影响杜瓦真空绝热空间内所能达到的压强,同时与抽速相关。杜瓦内压强的理论计算方法见公式 (1):

$$p = \frac{Q}{S} = \sum_{i=1}^n p_i = \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{S_i} = \sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{A_j \cdot q_i}{S_i} \quad (1)$$

式中:  $p$  为杜瓦内真空绝热空间内的压强,单位为 Pa;  $Q$  为杜瓦放气率,单位为  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ;  $S$  为抽气装置对杜瓦的有效抽速,单位为  $\text{m}^3/\text{s}$ ;  $Q_i$  为第  $i$  类气体成分的放气率,单位为  $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$ ;  $A_j$  为第  $j$  个零件的表面积;  $S_i$  为抽气装置对杜瓦内第  $i$  类气体成分的有效抽速,单位为  $\text{m}^3/\text{s}$ ;  $n$  为气体成分种类数;  $m$  为零件总数。

受排气管流阻限制,杜瓦组件在排气过程中的有效抽速为  $2 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ,引起排气中杜瓦内的压强明显高于真空系统主腔室的压强,导致气体再吸附问题严重,制约杜瓦组件的排气效果。若使用  $0.3 \text{ m}^3/\text{s}$  的主抽气系统排气,并且忽略真空腔体的放气,杜瓦内压强与主室真空腔体内存在 4 个数量级的压强差。

放气率决定着杜瓦排气中所能达到的最小压强。若放气率降低 1 个数量级,杜瓦真空绝热空间内所能达到的压强降低 1 个数量级,能够弱化再吸附问题。另外,设计中尽量增加排气流导,降低放气率大造成杜瓦内压强过大。

## 1 钝化膜抑制放气的机理

杜瓦丧失真空绝热功能的本质是内部气体分子增多后的压强升高,杜瓦内压强越大热负载越大,见图 1<sup>[1]</sup>(图中,  $1 \text{ Torr} = 133 \text{ Pa}$ )。杜瓦热负载增加会导致制冷机高功耗和高频率工作,易造成制冷机故障,影响制冷机的可靠性,见图 2<sup>[2-3]</sup>。杜瓦真空度劣化导致红外探测器组件的制冷启动时间不达标,造成红外探

测器组件的报废,见图 3。而引起杜瓦真空度劣化的主要原因是材料表面放气。

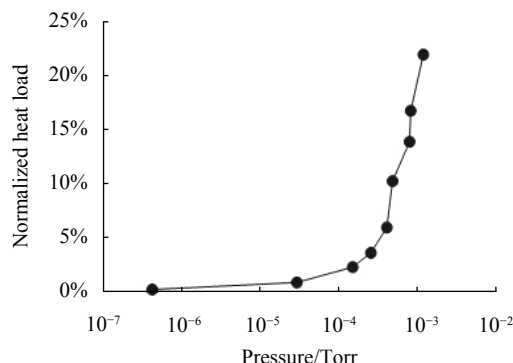


图 1 杜瓦内压强影响热负载

Fig.1 Effect of Dewar internal pressure on Dewar heat leakage

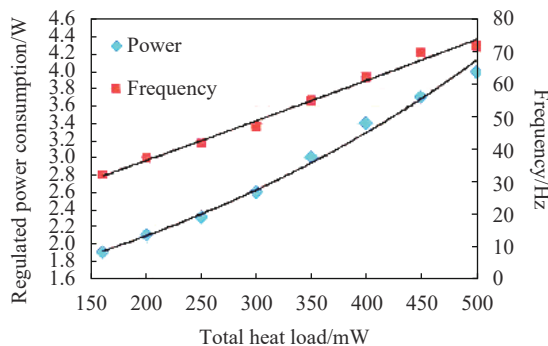


图 2 杜瓦热负载对 K562S 制冷机的影响 (@23 °C & 150 K)

Fig.2 Effect of Dewar heat leakage on the K562S (@23 °C & 150 K)

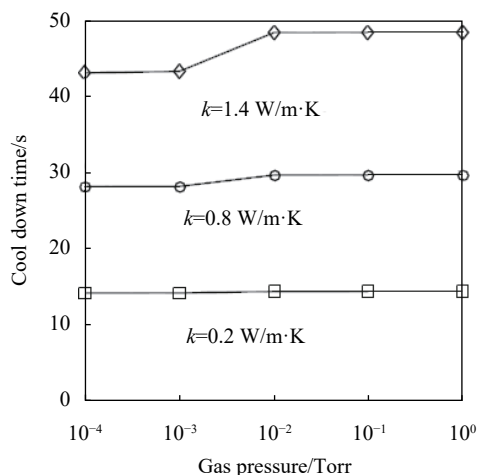


图 3 杜瓦内压强对制冷启动时间的影响

Fig.3 Effect of Dewar internal pressure on cool down time

杜瓦组件的真空绝热空间内存在 5 类气体来源,包括空间气体分子、工艺气体干扰、漏气、逆流气体

分子、放气,其中放气是影响杜瓦组件正常工作最重要的部分,并且放气源最难控制。

无论是杜瓦本身还是真空获得设备的漏气问题对真空保持最致命,极易导致早期失效。例如,某真空设备从大气状态抽至超高真空,气体成分随压强变化,超高真空状态下的主要气体成分为  $H_2$ 。设备的出气率处于  $1 E-9 Pa \cdot m^3/s$ ,若存在同一出气率的漏孔,大气漏入系统后污染气体成分,存在较大比例的  $N_2$  和  $O_2$ 。在受污染的真空设备上激活及使用吸气剂,导致吸气剂表面形成钝化层,影响吸气性能。

给定抽速的真空抽气系统,首先排除空间气体分子,压强服从指数  $e^{-kt}$  规律下降。随后受放气主导的抽气过程,服从  $t^{-n}$  规律下降,  $n$  在 0.2~1.2 之间变化。最后,压强受漏气和渗透的影响而保持不变,无法进一步降低,如图 4 所示。

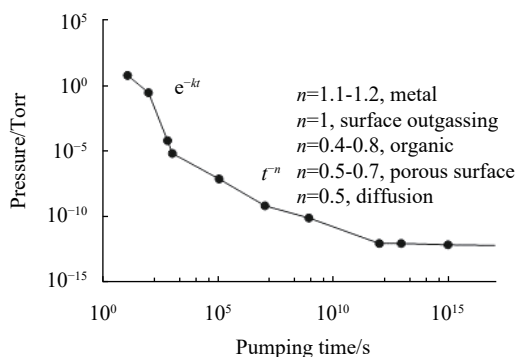


图 4 常见真空系统的抽气规律

Fig.4 Pumping law of common vacuum system

杜瓦组件内的气体源主要由表面吸附气体的解析放气、体扩散放气、渗透放气三类机理构成,遵从菲克扩散定理,气体分子由大气侧或材料内部流向真空绝热空间,见图 5。

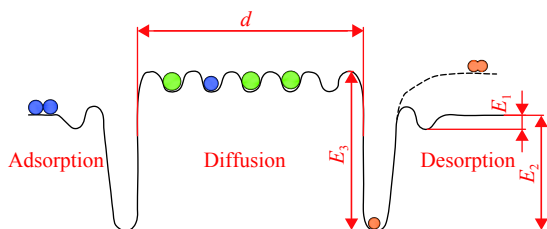


图 5 杜瓦内气体分子的吸附、扩散、解析过程

Fig.5 Process of adsorption, diffusion and desorption of gas molecule in Dewar

通过零件表面钝化处理,形成阻碍真空侧污染物的吸附、破坏大气侧气体分子渗透的阻挡层,阻碍气体分子扩散进入真空绝热空间,有助于降低放气速率。杜瓦壁制备钝化阻挡层的示意图见图 6,杜瓦内表面形成致密的组织结构,抑制气体分子扩散。

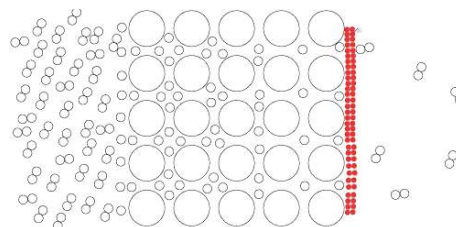


图 6 钝化阻挡层结构示意图

Fig.6 Structural sketch of passivation barrier layer

文中采用表面镀钝化薄膜的方式控制杜瓦内的放气源,设计了杜瓦金属零件表面钝化技术方法。基于某型制冷型红外探测器杜瓦真空封装产品,实现杜瓦内壁钝化膜的制备,提供一种解决杜瓦真空长期保持高真空的有效途径。

## 2 制备方法

### 2.1 样品准备

制冷型红外探测器的杜瓦壳体包括多种金属零件,主要由杜瓦外壳、窗框座及内管零件构成,各零件为同心圆柱形结构<sup>[4]</sup>。表面钝化技术以优良的材料选择、表面清洁及光洁度处理为基础,再经过真空烘烤降低含气量。

选用恰当的材料来制备杜瓦是降低放气率的最简单方法。各种材料的放气率有显著差异,通常金属材料的放气率比环氧胶的放气率低一两个数量级。杜瓦选用的金属材料有比较低的放气率,以不锈钢、铜最为常用。另外,杜瓦材料的选用在机械特性、热特性、放气特性、成本等方面综合考虑。针对无法避免使用的粘接胶材料(环氧胶),严格控制用量及预处理条件。

清洁的零件表面是获得低放气率的基础,不同的清洗方法影响放气率<sup>[5]</sup>。杜瓦零部件遵照超高真空零部件的清洗要求,洁净的零件采用无油真空柜保存,防止二次污染。通常,越光洁的表面其放气速率越低<sup>[5]</sup>。机械抛光能提高零件的表面光洁度,但对降低放气率不明显。通常采用电化学抛光获得极低的表

面粗糙度,并结合真空烘烤降低放气率。气体辉光放电清洗可以获得原子级光洁的表面,能有效去除碳、氧。零件的高温真空预除气对降低杜瓦放气率有积极意义,通常采用高于 100 °C 的烘烤温度去除大部分的 H<sub>2</sub>O,在 400~500 °C 烘烤几个小时主要用于去除材料体内的氢,更高的烘烤温度主要为了缩短除气时间。

文中实验选用杜瓦内常用的不锈钢、可伐零件,并通过激光焊接构成实验件。选用不锈钢、可伐零件构成管状薄壁结构,采用热的溶剂中超声洗、热的去离子热水冲洗,并经历真空中 250 °C 烘烤除气处理后真空柜保存(暴露大气的时间控制在 24 h 内)。

### 2.2 钝化膜的制备

针对不锈钢零件,采用电化学抛光后的表面钝化处理;针对不锈钢、可伐零件,可采用表面镀钝化薄膜阻挡层,常用 PVD 法制备表面钝化涂层,涂层厚度为 0.1~10 μm (常用 1 μm)。具备阻挡功能的涂层材料有多晶 Si、TiN、BN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>。另外,针对不锈钢材料的钝化技术,常用大气中氧化处理形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (大气中 100~250 °C 烘烤 2~5 h)。

常用的镀膜设备基于平面基片上沉积薄膜,无法在杜瓦内表面直接应用。设计了一种杜瓦内表面钝化处理的方案,见图 7。采用的膜材为丝状的钛,直径为 0.2 mm,并放置在圆柱形杜瓦外壳的中心位置,保证薄膜的均匀性。

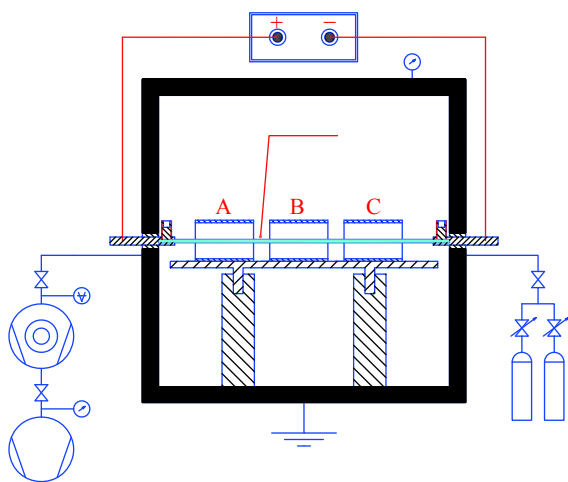


图 7 杜瓦内表面钝化处理方案

Fig.7 Passivation treatment scheme for Dewar inner surface

将待镀的薄膜材料安装于杜瓦壳体的中心作为电极,杜瓦壳体采用压条紧固。采用蒸发法镀膜,控

制镀膜参数完成钝化层的制备(真空度优于 1 E-5 Pa,首先 2 A 2 h 的除气,再加电流 3.5 A 2 h 完成镀膜),镀膜完成后待工件冷却后关闭真空抽气系统,充入干燥的 N<sub>2</sub> 后取出工件。

### 3 实验结果

通常杜瓦内没有配置真空规,可采用升温率法间接测试内部压强。升温率法由以色列 SCD 公司首创,其初衷是实现高工作温度点下杜瓦组件的热负载测试<sup>[6]</sup>。另外,采用升温率法能在线测试杜瓦的漏热,实现杜瓦内压强的评判。用户通过升温率的变化幅度即可实现保守型的真空维修方案,避免压强过高造成的制冷机故障<sup>[3]</sup>。基于某型杜瓦产品,采用升温率法测试了不同杜瓦内部压强下的升温率,验证了该方法的有效性,见图 8。

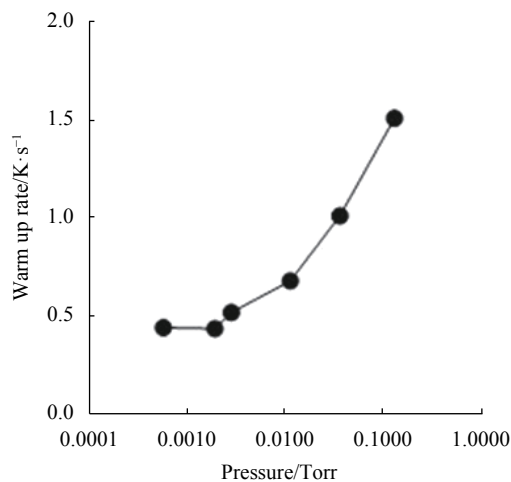


图 8 升温率法测试杜瓦内压强

Fig.8 Testing Dewar pressure by warming-up method

文中实验为了更直观的对比改进效果,借鉴主流的放气率测试方法<sup>[7-24]</sup>,采用压强上升法测试钝化处理前后的放气率变化。压强上升法即气体累积法,通过一定时间内的平均压强上升率来测试放气率,放气率的计算方法见公式(2):

$$Q = A \cdot q = \frac{dP}{dt} \cdot V \approx \frac{P_1 - P_2}{t_1 - t_2} \cdot V \quad (2)$$

式中:  $Q$  为杜瓦的总放气率;  $q$  为杜瓦单位面积的放气率;  $A$  为杜瓦的内表面积;  $dP/dt$  为压强上升率;  $P_1$  为累积前压强;  $P_2$  为累积终止时压强;  $V$  为测试室容积。

将钝化处理的杜瓦样品(见图 9(a))、无处理的杜

瓦样品 (见图 9(b)), 分别进行低温烘烤过程下的放气率测试及气氛分析, 测试结果见图 9、和图 10。结果表明, 杜瓦封装用结构材料的主要气体成分为  $H_2$ , 内

表面镀钝化膜后有效抑制了氢气的释放, 放气率降低 90%。

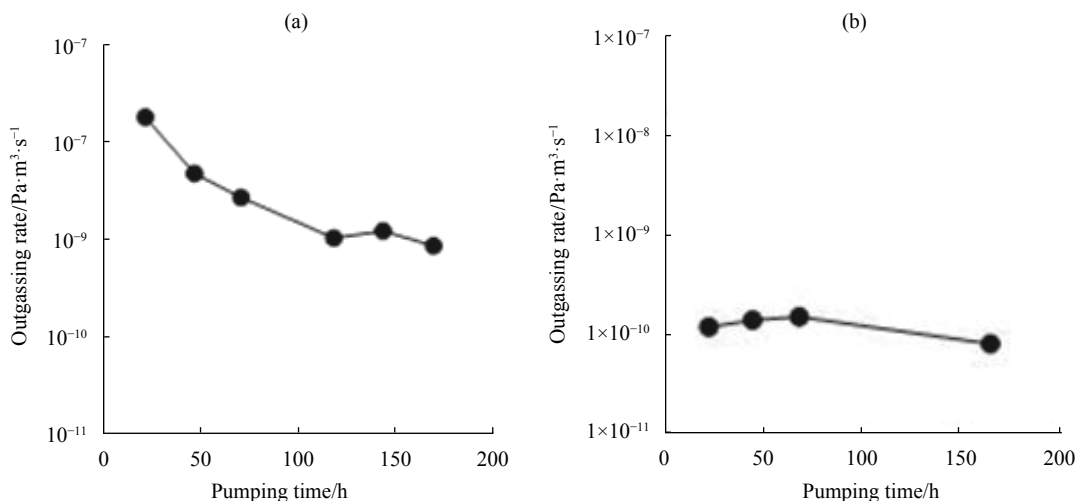


图 9 表面钝化处理对杜瓦放气率的影响效果

Fig.9 Effect of passivation treatment on Dewar outgassing rate

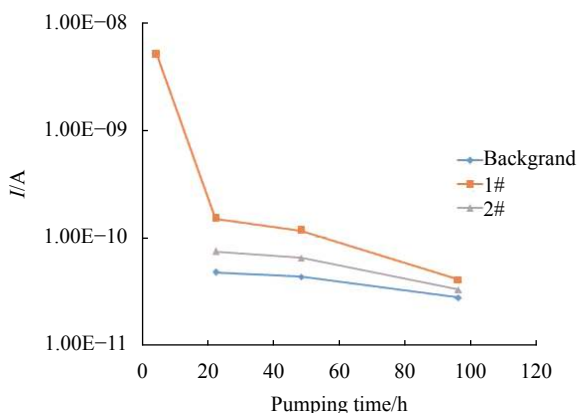


图 10 表面钝化处理对杜瓦  $H_2$  气体成分的影响效果

Fig.10 Effect of passivation treatment on Dewar  $H_2$  gas composition

## 4 结 论

文中将丝状镀膜材料置于杜瓦封装结构的中央, 完成了钝化层的制备, 保证镀膜均匀性。镀膜时丝为电极的一端, 真空室作为另一电极, 通过蒸发法实现镀膜。

杜瓦结构中的不锈钢适合采用电化学抛光使表面的 Cr 富集, 再经高温烧结去除体内氢含量, 最终在表面形成致密的  $Cr_2O_3$  钝化层, 单位面积的表面放气速率能达到  $2 \times 10^{-15} Torr \cdot L / (cm^2 \cdot s)$ 。杜瓦结构件中的可伐材料, 采用表面镀膜的方式形成阻挡层, TiN、

BN 等硬质薄膜都能形成良好的钝化效果。为兼顾杜瓦零部件的制备过程, 文中采用低成本的薄膜钝化阻挡层, 杜瓦放气率从  $8.66 \times 10^{-10} Pa \cdot m^3 / s$  降低到  $8.4 \times 10^{-11} Pa \cdot m^3 / s$ , 放气率降低一半以上, 具备工程应用价值。

## 参考文献:

- [1] Stephen W. New technologies for FPA Dewars[C]//SPIE, 1992, 1683: 102-111.
- [2] Amiram Katz, Victor Segal, Avishai Filis, et al. RICOR 's Cryocoolers development and optimization for HOT IR detectors[C]//SPIE, 2014, 9070: 90702N.
- [3] Xavier Breniere, Philippe Tribolet. IR detectors life cycle cost and reliability optimization for tactical applications[C]//SPIE, 2006, 6395: 6395D.
- [4] Rutter Jr James H, Robillard Gene, Robinson Charles, et al. Performance of the multispectral photoconductive HgCdTe focal plane/Dewar assembly for the high-resolution dynamics limb sounder (HIRDLS) instrument[C]//SPIE, 2000, 4131: 285-296.
- [5] Reid R J. Cleaning for vacuum service[C]//Proc Cern Accel Sch, Snekersten, 1999, 5: 139-154.
- [6] Veprík A. Shlomovich B. Multi-slope warm-up calorimetry of integrated Dewar-detector assemblies[C]//SPIE, 2005, 9451.
- [7] Feng Yan, Dong Meng, Li Detian, et al. Study on vacuum

- materials outgassing rate using the method of switching between two pumping paths [J]. *MAPAN*, 2014, 29(4): 229-234.
- [8] Elsey R J. Outgassing of vacuum materials-II [J]. *Vacuum*, 1975, 25(8): 347-361.
- [9] Kwon J S, Jung H, Yeo I S, et al. Outgassing characteristics of a polycarbonate core material for vacuum insulation panels [J]. *Vacuum*, 2011, 85(8): 839-846.
- [10] Ishikawa Yuichi, Koguchi Yuko, Odaka Kenji. Outgassing rate of some austenitic stainless steels [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1991, 9(2): 250-253.
- [11] Redhead P A. Effects of readsorption on outgassing rate measurements [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1996, 14(4): 432-436.
- [12] Chun Inkyu, Cho Boklae, Chung Sukmin, et al. Outgassing rate characteristic of a stainless-steel extreme high vacuum system [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1996, 14(4): 2636-2640.
- [13] Nemani V, Setina J. A study of thermal treatment procedures to reduce hydrogen outgassing rate in thin wall stainless steel cells [J]. *Vacuum*, 1999, 53(1-2): 277-280.
- [14] Terada Keiko, Okano Tatsuo. Conductance modulation method for the measurement of the pumping speed and outgassing rate of pumps in ultrahigh vacuum [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1989, 7(3): 2397-2402.
- [15] Stutzman M L, Adderley P, Poelker B M, et al. A comparison of outgassing measurements for three vacuum chamber materials[C]//AIP Proceedings, US, 2003: 300.
- [16] Li Minxu, Dylla H F. Reduction of outgassing rate by glow discharge cleaning [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1995, 13(3): 571-575.
- [17] Koyatsu Y, Miki H, Watanabe F. Measurements of outgassing rate from copper and copper alloy chambers [J]. *Vacuum*, 1996, 47(6-8): 709-711.
- [18] Benvenuti C, Cazeneuve J M, Chiggiato P, et al. Reduction of rate by glow discharge cleaning [J]. *Vacuum*, 1999, 53(1-2): 219-225.
- [19] Ishikawa Yuichi, Odaka Kenji. Reduction of outgassing from stainless surfaces by surface oxidation [J]. *Vacuum*, 1990, 41(7-9): 1995-1997.
- [20] Watanabe Shu, Aono Masakazu. Reduction of outgassing rate from residual gas analyzers for extreme high vacuum measurements [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1996, 14(6): 3261-3266.
- [21] Saitoh M, Shimura K, Iwata T, et al. Influence of vacuum gauges on outgassing rate measurements [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1983, 11(5): 2816-2821.
- [22] Bennett J R J, Hughes S, Elsey R J, et al. Outgassing from stainless steel and the effects of the gauges [J]. *Vacuum*, 2004, 73(2): 149-153.
- [23] Battes K, Day C, Hauer V. Outgassing rate measurements of stainless steel and polymers using the difference method [J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2015, 33(2): 021603.
- [24] Garke B, Edelmann C, Ehrt M. The influence of a glow discharge treatment on surface modification and outgassing rate of stainless steel and titanium alloys [J]. *Vacuum*, 1996, 47(4): 383-390.