

Zr-V-Fe 吸气剂动态真空维持性能

唐丽军¹ 王婧华² 曹青^{1*} 王旭迪^{1*}

(1. 合肥工业大学 机械工程学院 合肥 230009; 2. 浙江光电子研究院 金华 321004)

Dynamic Vacuum Maintenance Performance of Zr-V-Fe Getters

TANG Lijun¹, WANG Jinghua², CAO Qing^{1*}, WANG Xudi^{1*}

(1. School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Zhejiang Institute of Optoelectronics, Jinhua 321004, China)

Abstract The getter is crucial for the long-term maintenance of vacuum in sealed spaces. Changes in environmental conditions can cause significant variations in the adsorption and desorption characteristics of the getter material, affecting the vacuum level. Therefore, studying the dynamic vacuum maintenance characteristics of getters under varying temperatures is of significant importance. This paper uses a differential pressure method to heat Zr-V-Fe getters with different saturation levels in a sealed space to investigate the effects of getters' saturation and temperature on the dynamic vacuum performance of the sealed space. The experimental results indicate that the getter can effectively maintain the chamber's vacuum for an extended period under increasing temperatures. The higher the getter's saturation level, the smaller the internal space available for gas absorption, leading to worse vacuum maintenance performance. Under a certain critical temperature, higher temperatures accelerate gas diffusion rates, enhancing the getter's adsorption performance and improving maintenance capability. This study contributes to a deeper understanding of getters' vacuum maintenance performance and provides theoretical and experimental support for optimizing and enhancing passive vacuum systems.

Keywords Non-evaporable getter, Differential pressure method, Vacuum maintenance performance, Adsorption performance testing

摘要 吸气剂是密闭空间真空长寿命维持的关键,当环境条件发生改变时会导致吸气材料吸放气特性剧烈变化,进而影响真空度,因此研究温度影响下的吸气剂动态真空维持特性具有重要意义。文章利用差压法系统在密闭空间中对不同吸气剂饱和度的 Zr-V-Fe 吸气剂进行加热,研究吸气剂饱和度和温度对密闭空间真空动态演化性能的影响。实验结果表明,在温度升高情况下,吸气剂能够在较长时间内有效维持腔室内真空度。吸气剂饱和度越高,可吸收气体的内部空间越小,则真空维持性能越差;在一定临界温度下,较高的温度会加快气体的扩散速率,提高吸气剂的吸气性能,从而提升维持性能。本研究有助于深入理解吸气剂的真空维持性能,对无源真空系统优化设计和性能提升提供理论和实验依据。

关键词 非蒸散型吸气剂 差压法 真空维持性能 吸气性能测试

中图分类号: TB79

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202408009

在真空器件中,非蒸散型吸气剂(NEG)可以吸收残气、维持真空、纯化气体、延长寿命,因此被广泛应用于电真空器件、粒子加速器、微机电系统(MEMS)真空封装、核聚变装置和真空获得设备等

领域^[1-3]。常见的 NEG 是过渡金属的单质及其合金,如激活温度在 650~800℃ 之间的 Ti-Zr,激活温度在 350~500℃ 之间的 Zr-V-Fe 等^[2]。Benvenuti^[4]等采用磁控溅射法将 Ti-Zr 薄膜沉积在真空腔内壁,

收稿日期: 2024-08-23

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFC2205702); 国家自然科学基金面上项目(62271187); 中央高校基本科研业务经费项目(JZ2024HG TG0307); 国家自然科学基金青年基金项目(62101172)

* 联系人: E-mail: caoqing@hfut.edu.cn; wxudi@hfut.edu.cn

使内壁从气源转变为泵,薄膜在 200℃ 下加热 24 h 即可激活。Miyazawa T^[5]等在 $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-4}$ Pa 真空度下将 Ti 和 Pd 依次升华到腔体内壁,得到在 185℃ 条件下即可激活的 Pd/Ti 薄膜。传统的 NEG 性能测试方法包括定容法和定压法^[6-7],除此之外,研究者们还提出其他测试方法。Malyshev O B^[8]等基于动态膨胀法,使用测试粒子蒙特卡罗模型,建立测量压力与 NEG 粘附系数之间的关系,并成功估算了各种形状 NEG 样品的粘附系数。

近年来对于 NEG 的研究主要集中在制备工艺、吸气性能测试和降低激活温度等方面^[9],却忽略了吸气剂在实际应用中的表现和稳定性。例如 VIP 板(Vacuum Insulation Panels, 真空绝缘板)在某些高温设备隔热应用中可能会遭受短暂的温度冲击;电真空器件和 MEMS 设备由于外部环境的变化(如电器设备加热、太阳直射等)或者设备故障、电源问题导致局部温度迅速升高,在这些情况下,吸气剂的工作状态以及其能否维持腔室的真空度将成为关键。本文利用差压法消除本底影响,研究了不同温度和不同吸气饱和度下密闭空间的压强演化规律,分析不同工况下吸气剂的动态真空维持特性,对真空 MEMS 器件、惯性传感器和集成量子器件的无源真空系统优化设计和性能提升提供理论和实验依据。

1 实验方法

1.1 实验样品

实验采用的 NEG 样品是塞特新材公司生产的烧结型块状 Zr-V-Fe 吸气剂,直径 10 mm,厚度 1 mm,单片质量为 0.4 g,为避免其他因素干扰,所有实验组均采用推荐激活条件,在 350℃ 下加热 1 h。为获取不同吸气饱和度的样品(这里定义吸气饱和度为吸气量与吸气容量的比值,吸气容量为吸气速率下降到初始吸气速率 10% 时的累积吸气量^[10]),通过控制吸气时间为 0.25 h、0.5 h 和 3 h 来得到饱和度分别为 30%、60% 和 100% 的样品。考虑到高真空和超高真空系统中主要残余气体为氢气,故选择纯度为 99.999% 的氢气作为测试气体。

1.2 实验系统及原理

定容法和定压法是常用的 NEG 性能测试方法,但定容法无法获取 NEG 的瞬时吸气速率,定压法没有考虑本底放气的影响且难以长时间维持吸气室压力恒定^[11]。相比之下,差压法^[12-13]则可以克服

以上弊端,同时能直观显示出 NEG 在升温实验中的表现,因此吸气性能测试实验和升温实验都在差压法系统上进行。系统如图 1 所示,由抽气系统、进气系统和测试系统三部分组成,抽气系统(5-9, 21-23)主要由分子泵、机械泵、离子泵和相应管道阀门组成,为测试系统提供真空环境;进气系统(10-17)主要由氢气储罐、进气室 14、漏孔以及球阀组成,为动态测试提供恒定持续的氢气流量;测试系统(1-4, 18-20)包括用作样品室和对照室的两根相同的石英玻璃管、由六通和四通管道组成的吸气室 20 以及真空规和残余气体分析仪。

差压法通过测量样品室和对照室的压力变化,两者作差来确定由 NEG 吸气作用引起的压力变化,进而计算获得吸气速率和吸气量。对于样品室,其内的压力变化是由进气、本底放气和吸气剂吸气的共同作用引起的,压力随时间变化如式(1):

$$V \frac{dp_1}{dt} = Q_{in} + Q_b - Q_{NEG} \quad (1)$$

式中 V 为吸气室体积,包括样品室 1、吸气室 20 及相连管道, L; p_1 为样品室内压力, Pa; Q_{in} 为进入腔室的气体流量, Pa·L/s; Q_b 为本底放气率, Pa·L/s; Q_{NEG} 为吸气剂吸收的气体流量, Pa·L/s。

对于对照室,其内压力变化则是由进气与本底放气的作用引起的,压力随时间变化如式(2):

$$V \frac{dp_2}{dt} = Q_{in} + Q_b \quad (2)$$

式中 p_2 为对照组内压力, Pa。样品室与对照室的腔室体积 V 和本底放气率 Q_b 均相等(进行空载实验验证了两石英管本底放气相同),实验中控制相同的进气流量 Q_{in} ,则吸气剂吸气流量 Q_{NEG} 可由式(3)计算得到:

$$Q_{NEG} = V \frac{dp_2}{dt} - V \frac{dp_1}{dt} \quad (3)$$

由此可根据式(4)和(5)计算得到 NEG 的吸气速率和累积吸气量分别为:

$$S = \frac{Q_{NEG}}{p_1} \quad (4)$$

$$G_{NEG} = \int_0^t Q_{NEG} dt \quad (5)$$

式中 S 为 NEG 的吸气速率, L/s, G_{NEG} 为 NEG 的累积吸气量, Pa·L, 除以吸气剂质量后可得到单位质量吸气剂的吸气速率和累积吸气量。

1.3 实验步骤

按照图 1 所示搭建好差压法系统,并将 NEG 放

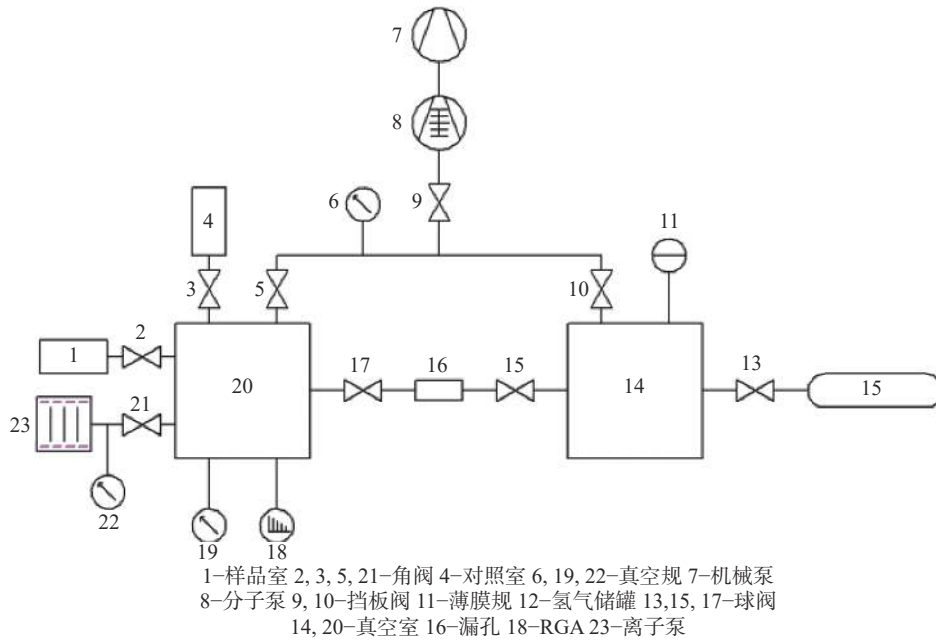


图1 差压法测试系统图

Fig. 1 Differential pressure test system diagram

入样品室 1。检漏结束(漏率优于 $2 \times 10^{-13} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$)，首先进行获得不同饱和度样品的吸气实验。

(1) 烘烤除气: 打开除阀门 13 外的所有阀门, 用分子泵组将系统压力抽至 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 量级。然后用加热带缠绕需要烘烤的部分, 在 200°C 下烘烤 48 h 以上, 降温后系统压力可降至 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 。

(2) NEG 激活: 关闭阀门 3 和 21, 采用弹簧加热圈加热 NEG, 在 350°C 下激活 1 h, 然后冷却至室温。

(3) 样品组吸气: 用离子泵将整个系统压力抽至 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 量级后, 关闭阀门 10 和 15, 向进气室 14 内充入一定量氢气。然后隔离吸气室 20 与泵组, 打开球阀 15, 使氢气以恒定气流量进入吸气室, 通过控制吸气时间得到不同饱和度的 NEG 样品。

吸气实验完成后, 立即进行升温实验。

(1) 关闭球阀 17, 用离子泵将压力抽至 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 量级。

(2) 为样品室安装加热套, 并设定升温曲线。关闭阀门 21, 使吸气室处于密闭状态。开始加热后, 记录腔室内温度和压力(真空规 19)随时间变化。

(3) 样品组升温实验结束后, 关闭阀门 2, 打开阀门 3, 按照样品组操作对对照组进行吸气实验和升温实验。

通过上述实验步骤, 分别研究了在密闭空间中将饱和度为 0%、30%、60% 和 100% 的 NEG 加热至 450°C 时的表现以及将饱和度为 100% 的 NEG

加热至 150°C 和 300°C 时的表现。随后测试了 NEG 在不同工作温度下的吸气性能, 实验流程与吸气实验相同, 不同之处在于样品组吸气结束后还要对对照组进行相同时长的吸气实验。在实验过程中利用弹簧加热圈将样品分别加热至 150°C 、 300°C 和 450°C 。

2 实验结果

2.1 差压法系统本底消除

为验证差压法系统的可行性, 对样品室和对照室进行了空载实验, 包括升温实验和升压实验。在升温实验中, 以相同升温速率将两根石英管加热至相同温度 150°C (300°C 和 450°C), 记录管内温度变化。在升压实验中, 在 150°C (300°C 和 450°C) 的温度下分别向预抽真空的两根石英管内通入氢气, 记录管内压力变化。实验结果如图 2(a) 和 (b) 所示, 在不同温度下, 样品室和对照室的温度和压力曲线都几乎重合。在升压实验中, 管内的压力变化由通入氢气量和管壁放气引起, 而通入的氢气量相同, 由此验证了两根石英管的放气特性完全相同。在后续实验和数据处理中, 可以用对照室的放气特性代替样品室的, 因此用差压法可以有效消除本底放气对实验结果的影响。

2.2 工作温度对吸气性能的影响

温度会影响气体在吸气材料内部的扩散, 从而

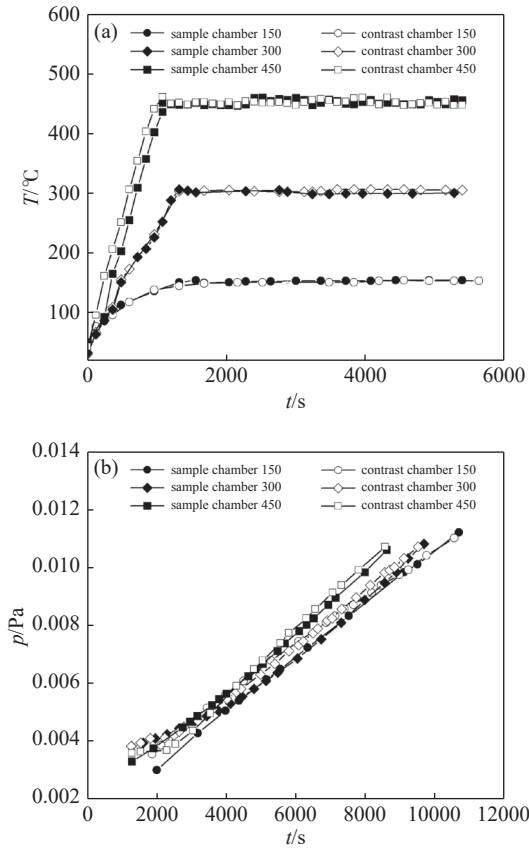


图2 空载实验结果。(a)升温实验,(b)升压实验

Fig. 2 Results of no-load experiments. (a) Heating experiment, (b) boost experiment

影响 NEG 的吸气性能和真空维持性能。为了便于后续深入理解吸气剂的维持特性,测试了 NEG 在不同工作温度下(25℃、150℃、300℃和450℃)的吸气性能,结果如图3所示。图中25℃、150℃和300℃的曲线显示的是吸气速率和吸气量关系,450℃的曲线显示的是吸气速率与时间关系。由于450℃超过了采用的激活温度,在这种高温条件下,NEG会释放部分已吸收的气体,难以准确计算吸气量,因此选择时间作为450℃下吸气速率的横坐标。从曲线中观察到,随着工作温度从25℃升高至300℃,NEG的起始吸气速率显著提高,300℃时的初始吸气速率是室温下的3倍左右。并且随着吸气量的增加,吸气速率衰减缓慢,吸气容量也随之提高。然而,当工作温度升高至450℃时,NEG的吸气速率急剧下降,仅0.05 L/s/g。

NEG 吸收气体的过程包括表面吸附和体内扩散两个部分^[14],对于块状吸气剂,主要依靠体内扩散吸收气体。根据费克第一和第二定律,气体的扩散长度和在吸气材料表面的扩散速率可通过式(6)和

式(7)进行描述^[15]:

$$L \propto \sqrt{Dt} \quad (6)$$

$$v(T, t) = C_0 \sqrt{-\frac{D}{\pi t}} = C_0 \sqrt{\frac{D_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right)}{\pi t}} \quad (7)$$

式中, D 为扩散系数, m^2/s ; t 为吸气时间, s ; D_0 为扩散系数常数, m^2/s ; E_d 为扩散活化能, J/mol ; R 为气体普适常数, $8.31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为温度, K 。在高温下,分子能量增加,扩散活化能降低,从而扩散系数增大,进而气体的扩散长度和扩散速率都会增加。因此提高工作温度,NEG的初始吸气速率和吸气容量都会增加。但随着温度升高,部分分子动能增大摆脱表面束缚,脱附概率增大。当温度升高至450℃,扩散速率和脱附速率都增大,表现出的净效果为吸气速率降低。

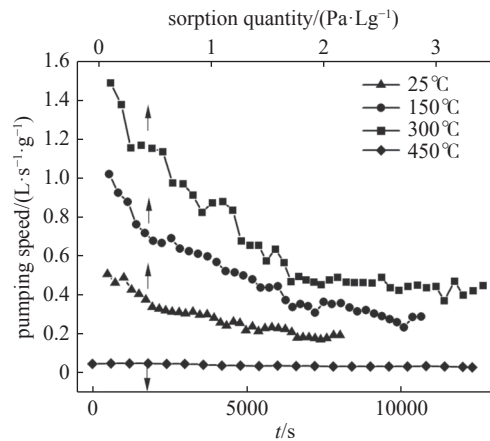


图3 不同工作温度下 NEG 的吸气性能曲线

Fig. 3 The absorption performance curve of NEG at different operating temperatures

2.3 饱和度对真空维持的影响

随着吸气量的增加(也即工作时长增加),NEG的吸气速率减小,因此有必要研究 NEG 在工作不同时长后的真空维持性能。为此在密闭空间中 will 将饱和度为0%、30%、60%和100%的 NEG 加热至450℃,实验结果如图4所示。为了解决数据范围差异问题,更好地展示数据,纵坐标采用对数形式。实验组和对照组是从相同压力下开始实验的,但是前期对照组的压力短时间内变化大,加上每次关阀用时不同,导致图中样品室和对照室起始压强不同。

从图中可以观察到,所有压力曲线在升温阶段上升迅速,随着温度稳定,上升减缓。相比于对照组,样品组压力曲线在后期上升极其缓慢且始终低

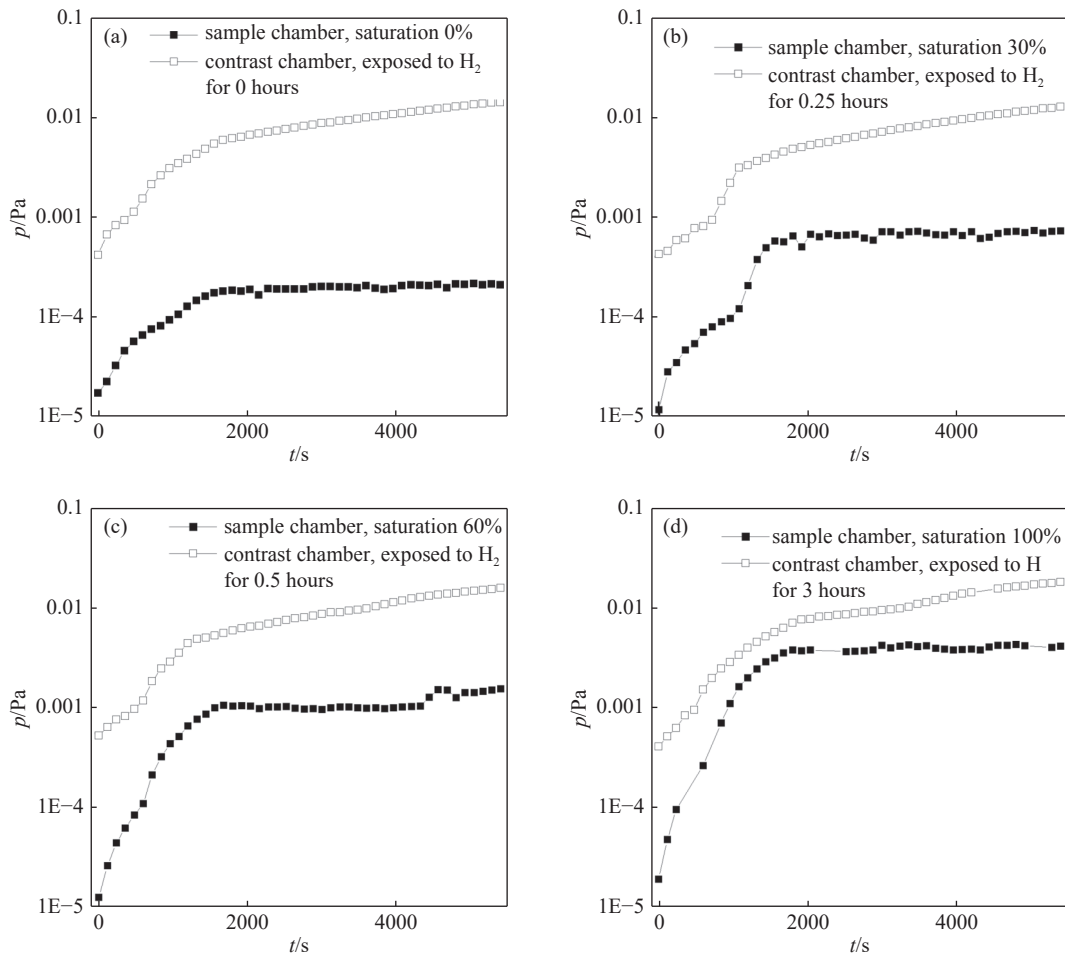


图4 加热不同饱和度 NEG 的压力曲线图。(a)0%, (b)30%, (c)60%, (d)100%

Fig. 4 Pressure curves of NEG at different saturations under heating. (a) 0%, (b) 30%, (c) 60%, (d) 100%

于对照组, 这表明 NEG 在升温情况下仍能有效吸附气体, 在较长时间内维持腔体的真空度。随着 NEG 饱和度的增加, 样品室的最终压力也相应上升。饱和度对真空维持性能的影响可用式 (6) 解释。高饱和度意味着长时间的吸气过程, 导致扩散长度增加, 从而减少了用于吸收气体的空间, 使得腔室内最终压力升高, 即真空维持性能下降。

2.4 温度对真空维持的影响

为了探究 NEG 在不同升温程度下是否具有维持性能, 在密闭空间中将饱和度为 100% 的 NEG 加热至 150℃、300℃ 和 450℃, 实验结果如图 5 所示。观察图线可知, 其压力变化趋势与不同饱和度 NEG 的升温实验相似。以样品室最终压力的高低评估真空维持性能的优劣, 为直观显示温度对真空维持性能的影响, 取 7800 s 时对照室和样品室的最终压力列于表 1 中。

数据显示, 从 150℃ 升至 300℃, 真空维持性能

显著改善, 这可归因于 NEG 在较高温度下表现出更优异的吸气性能。但当温度升至 450℃ 时, 真空维持性能显著下降。

根据西韦茨定律, 在一定温度和压力下, H_2 在吸气材料内部含量遵循 P-C-T 公式, 据文献 [15] 记载, Zr-V-Fe 吸气材料的 P-C-T 表达式为:

$$\log p = 5.26 + 2\log Q - \frac{6250}{T} \quad (8)$$

式中, p 为 H_2 平衡压; Q 为吸气材料中 H_2 含量; T 为温度。假设温度瞬间升至目标温度, 以室温下的饱和容量为材料中 H_2 含量, 可计算出三种温度下初始 H_2 平衡压强如表 2 所示。

当 H_2 平衡压低于环境压力时, 在吸气剂表面会发生吸附现象, 反之则发生脱附。实验中升温导致的本底放气是主要气体来源, 样品室内初始压强为 1×10^{-5} Pa, 当加热至 150℃ 和 300℃ 时, 因 H_2 平衡压强低于环境压力, 此时 NEG 表面会吸收放出的气体; 但当加热至 450℃ 时, H_2 的平衡压强高于

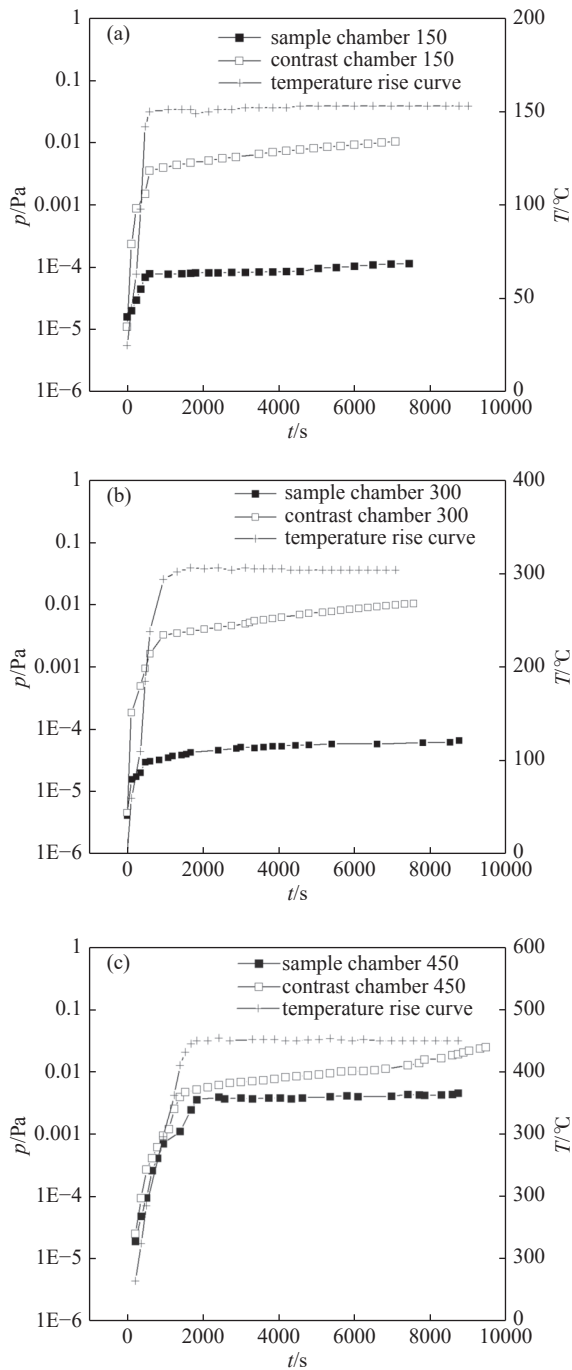


图5 饱和NEG加热至不同温度的压力曲线图。(a)150℃, (b)300℃, (c)450℃

Fig. 5 Pressure curves of saturated NEG heated to different temperatures. (a) 150℃, (b) 300℃, (c) 450℃

环境压力,本底放气和NEG表面的脱附使压力迅速上升至 1×10^{-3} Pa量级,从而使NEG的真空维持性能显著下降。

由上述分析得出,存在一个临界温度,在该温度以下,随着温度升高,真空维持性能改善;而超过该温度后,真空维持性能恶化。临界温度需满足以

表1 不同加热温度下对照室和样品室的最终压力

Tab. 1 Final pressures in control chamber and sample chamber at different heating temperatures

	150℃	300℃	450℃
P 对照室	1.04×10^{-2} Pa	1.05×10^{-2} Pa	1.90×10^{-2} Pa
P 样品室	1.16×10^{-4} Pa	6.14×10^{-5} Pa	4.53×10^{-3} Pa

表2 不同温度下NEG的H₂平衡压强

Tab. 2 The equilibrium hydrogen pressures of NEG at different temperatures

$Q=2.14 \text{ Pa} \cdot \text{L/sT/}^\circ\text{C}$	150	300	450
p/Pa	1.41×10^{-9}	1.04×10^{-5}	1.90×10^{-3}

下条件:(1)该温度下平衡氢压低于真空环境压力,确保NEG表面不发生脱附;(2)在满足条件(1)前提下,温度足够高,NEG能表现出优异的吸气性能。

3 结论

本文为研究密闭空间中NEG在加热条件下的真空维持性能,利用差压法系统进行了一系列实验。空载实验验证了差压法可以有效消除本底放气干扰,同时通过两腔室压力对比可以直观显示出NEG在压强演化中的真空维持作用。温度对吸气性能影响的实验表明,随着温度升高,吸气性能提高,但温度过高,吸气性能下降。这与气体扩散速率和脱附速率随温度升高而增加有关,温度过高时,脱附速率显著提升,表现出的净效果为吸气性能下降。在饱和度对真空维持性能影响的实验中,发现NEG饱和度越高,其维持性能越差。因为扩散长度受材料尺寸限制,饱和度升高,扩散长度增加,导致可吸收气体的空间减小,从而维持性能下降。温度对真空维持性能的影响与对吸气性能的影响一致,温度升高,吸气性能提升,则维持性能也改善;直至临界温度,性能达到最佳;超过临界温度,H₂平衡压大于环境压力,NEG表面发生气体脱附,维持性能下降。

这一系列实验旨在探究NEG在温度变化条件下的性能变化,为吸气剂在复杂工况下的表现、性能特征及其在实际应用中的稳定性提供重要参考,有助于优化无源真空系统的设计,提高设备稳定性,从而在各种应用中实现更可靠和持久的真空环境。由于实验周期较长以及设备使用的限制,本研究未能进行重复实验。然而,所有独立实验的结果均表现出高度的一致性和稳定性。未来计划在进一步研究中进行更为深入的实验验证。

参 考 文 献

- [1] Xue H Y, Chai Y C, Guo W B, et al. Research on capacity of H₂ absorption of ZrVFe getters after activated at room temperature[J]. *Vacuum Electronics*, 2013, 4: 48–52 (薛函迎, 柴云川, 郭卫斌, 等. 锆钒铁吸气剂常温激活吸氢现象的研究 [J]. *真空电子技术*, 2013, 4: 48–52 (in Chinese))
- [2] Shan R, Qi T T, Li B Z, et al. Research status and application progress of non-evaporable film getter[J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(5): 05049–05055 (单睿, 齐通通, 黎秉哲, 等. 非蒸散型薄膜吸气剂的研究现状及应用进展 [J]. *功能材料*, 2018, 49(5): 05049–05055 (in Chinese))
- [3] Zhuang S Q. Modern getters and their applications[J]. *Vacuum Electronics*, 1994, 5: 42–49 (庄寿全. 现代吸气剂及其应用技术 [J]. *真空电子技术*, 1994, 5: 42–49 (in Chinese))
- [4] Benvenuti C, Chiggiato P, Ciccoira F, et al. Nonevaporable getter films for ultrahigh vacuum applications[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1998, 16(1): 148–154
- [5] Miyazawa T, Tobishima K, Kato H, et al. Non-evaporable getter (NEG) coating using titanium and palladium vacuum sublimation[J]. *Vacuum and Surface Science*, 2018, 61(4): 227–235
- [6] Li X G, Luo Z F. Research on property measurement system of non-evaporable getter[J]. *Vacuum*, 2017, 54(2): 60–63 (李晓刚, 罗志芳. 非蒸散型吸气剂吸气性能测试方法的研究 [J]. *真空*, 2017, 54(2): 60–63 (in Chinese))
- [7] Miyazawa T, Kano Y, Nakayama Y, et al. Improved pumping speeds of oxygen-free palladium/titanium nonevaporable getter coatings and suppression of out-gassing by baking under oxygen[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2019, 37(2): 021601
- [8] Malyshev O B, Middleman K J. Test Particle Monte-Carlo modelling of installations for NEG film pumping properties evaluation[J]. *Vacuum*, 2009, 83(6): 976–979
- [9] Yan P, Han X B, Leng H Y, et al. Latest development of non-evaporable getter materials[J]. *Chinese Journal of Vacuum Science and Technology*, 2018, 38(8): 650–656 (颜攀, 韩兴博, 冷海燕, 等. 非蒸散型吸气剂的研究进展 [J]. *真空科学与技术学报*, 2018, 38(8): 650–656 (in Chinese))
- [10] ISO 21360-5, Vacuum technology - Standard methods for measuring vacuum-pump performance - Part5: Non-evaporable getter (NEG) vacuum pumps[S]. 2002
- [11] Wang L L. New methods for performance testing of NEG materials for vacuum maintenance in confined spaces[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2023 (王蓝陵. 面向密闭空间真空维持的 NEG 材料性能测试新方法 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2023 (in Chinese))
- [12] Zhang Y P, Zhu Y F, Liu X Y, et al. Dewar vacuum failure time based on the material outgassing characteristics[J]. *Vacuum*, 2016, 53(1): 46–50 (张亚平, 朱颖峰, 刘湘云, 等. 基于材料放气特性的杜瓦真空失效时间研究 [J]. *真空*, 2016, 53(1): 46–50 (in Chinese))
- [13] Hauer V, Battes K, Flämmich M, et al. Outgassing rate measurements with the difference method in the framework of EMRP IND12[J]. *Vacuum*, 2015, 122: 250–254
- [14] Knize R J, Cecchi J L. Theory of bulk gettering[J]. *Journal of Applied Physics*, 1983, 54(6): 3183–3189
- [15] Cui H. Investigation on gas absorption characteristic and application of ZrV based alloy[D]. Beijing: General Research Institute for Nonferrous Metals, 2015 (崔航. ZrV 系合金吸气特性和应用研究 [D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2015 (in Chinese))