

304 不锈钢在变温真空环境下的放气特性及 双机制动力学模型研究

蒋彦坤¹ 赵海云¹ 郭伟^{1*} 许宇轩²

(1. 北京航空航天大学 机械工程及自动化学院 北京 100191; 2. 北京北方华创真空技术有限公司 北京 100015)

The Outgassing Characteristics and Dual-mechanism Kinetic Model of 304 Stainless Steel in a Variable-temperature Vacuum Environment

JIANG Yankun¹, ZHAO Haiyun¹, GUO Wei^{1*}, XU Yuxuan²

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Beihang University, Beijing 100191, China;

2. Beijing NAURA Vacuum Technology Co., Ltd., Beijing 100015, China)

Abstract The outgassing rate of stainless steel is a critical parameter in the design of high vacuum systems, as it directly affects the ultimate pressure and pump-down time of the system. To characterize the dynamic outgassing behavior of materials at different baking temperatures, this study investigated the variable-temperature outgassing characteristics of 304 stainless steel within the range of 27°C to 250°C using a high-vacuum outgassing rate testing platform based on the dynamic flow method. The area-specific outgassing rate of the 304 stainless steel samples was calculated by real-time monitoring of the pressure difference between the sample chamber and the pump chamber through an orifice with fixed conductance, followed by subtraction of the background outgassing rate measured under the same temperature and pump-down time conditions. The results show that, at room temperature and in the high-temperature region ($\geq 200^\circ\text{C}$), the single Fick diffusion model can reasonably describe the decay behavior of the outgassing rate, with fitting correlation coefficients $R^2 \geq 0.87$. However, in the transition temperature region of 150°C, the fitting accuracy of the single model decreases significantly, suggesting that the outgassing process in this region may involve a mixed mechanism associated with surface desorption and bulk diffusion. To further describe the outgassing behavior in this temperature region, a dual-mechanism superposition model incorporating a surface desorption exponential decay term and a bulk diffusion power-law term was introduced and verified by fitting the outgassing curves at different temperatures. The results show that this model achieves high fitting correlation coefficients at all tested temperatures, with the most significant improvement observed at 150°C, where R^2 increases from 0.78 to 0.98. The results provide experimental data and model references for evaluating the outgassing rate of 304 stainless steel vacuum vessels under different temperature conditions and for designing high vacuum systems.

Keywords 304 Stainless Steel, Vacuum Outgassing Rate, Orifice conductance method, Fick's Diffusion

摘要 不锈钢材料的放气速率是高真空系统设计的关键参数,直接影响系统的极限真空度和预抽真空时间。为了获得不同烘烤温度下材料的动态放气规律,本文基于动态流量法高真空放气速率测试平台,系统研究了 304 不锈钢在 27~250°C 范围内的变温放气特性。实验通过固定流导小孔实时监测样品室与泵室之间的压力差,并扣除相同温度和相同预抽真空时间下的装置本底放气速率,计算得到 304 不锈钢样品的单位面积放气速率。结果表明,在常温及高温区($\geq 200^\circ\text{C}$),单一 Fick 扩散模型能够较好描述放气速率衰减规律,拟合相关系数 $R^2 \geq 0.87$;而在 150°C 过渡温区,单一模型拟合精度明显下降,提示

该温区放气过程可能呈现表面解吸与体相扩散共同作用的混合机制特征。为进一步描述该温区的放气行为,本文引入包含表面解吸指数衰减项与体相扩散幂律项的双机制叠加模型,并对不同温度下的放气曲线进行了拟合验证。结果显示,该模型在各温度下均具有较高拟合相关系数,其中 150℃ 条件下拟合改善最为显著, R^2 由 0.78 提高至 0.98。本文结果可为 304 不锈钢真空容器在不同温度条件下的放气速率评估和高真空系统设计提供实验依据和模型参考。

关键词 304 不锈钢 真空放气速率 动态流量法 Fick 扩散

中图分类号: TB751

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202603017

在航天环境模拟、高能物理加速器、半导体制造及表面科学等领域,获得并维持高真空或超高真空环境是实验成功的先决条件。动态真空系统的极限压力主要取决于真空泵组的有效抽速与系统内部的气体负载。在系统无明显泄漏的情况下,材料表面的放气通常占据气体负载的主导地位^[1]。

材料的放气过程是一个复杂的物理化学过程,涉及气体分子在材料内部的扩散、在表面的解吸以及在真空界面处的蒸发等机制。温度和时间是影响这一过程的两个最核心变量。传统的真空工程设计常依赖于经验数据,但不同加工工艺和表面处理状态下的不锈钢放气速率差异巨大。此外,现有的理论模型多基于单一的扩散机制或单一的解吸机制^[2-3]。然而,在实际的真空烘烤过程中,特别是在中温区(100℃~200℃),材料往往处于表面吸附气体快速释放与内部溶解气体缓慢扩散的过渡阶段,单一机制模型难以准确表征其放气动力学特征。304 奥氏体不锈钢因其优异的机械强度、良好的焊接性能、较低的蒸气压及耐腐蚀性,成为制造高真空容器及内部构件的首选材料。

为了深入探究这一问题,本文基于动态流量真空测试装置,对 304 不锈钢样品进行了系统的变温放气实验。本文不仅分析了静置时间对测量精度的影响,还重点针对 150℃ 这一“机理模糊区”进行了深入的建模分析,提出了一种修正的双项拟合模型,该模型在现有扩散模型基础上,引入表面解吸项,更适用于中温过渡区的放气动力学描述,旨在更精确地描述不锈钢材料在复杂热环境下的放气规律。

1 实验方案

为系统分析 304 不锈钢在不同温度条件下的总放气特性,并阐明表面解吸与体相扩散在不同温区中的主导机制及其相互竞争关系,本研究构建了严格控制的梯次变温实验方案。304 奥氏体不锈钢因其优良的真空性能被广泛应用,本实验选取经标

准清洗处理的 304 不锈钢作为研究对象。在真空加热过程中,材料放气机制随温度变化显著:低温段主要受控于表面物理吸附气体的解吸,而高温段则转变为内部溶解气体的扩散释放。为了有效分离这两种机制并获取关键动力学参数,实验摒弃了传统的单一高温烘烤模式,转而采用分阶段阶梯升温策略。具体而言,将测试温度设定为五个关键节点:首先在 27℃ 室温下记录初始放气基准,随后依次升温至 100℃、150℃、200℃ 及 250℃ 进行恒温测试。其中,100℃ 和 150℃ 作为表面效应向体相效应转变的过渡温区,用于捕捉混合机制下的放气特征;200℃ 及 250℃ 则作为扩散主导区,用于验证高温下的放气衰减规律。在每个温度台阶,均需持续监测直至放气速率达到稳定衰减状态,从而获得完整的变温放气数据链。

为了实现对不锈钢样品在上述变温过程中放气速率的精确测量,应用一套基于动态流量法原理的高真空测试平台。该平台将待测样品室与抽气系统通过一个已知流导的精密限流小孔连接,构建成一个动态平衡的真空系统。在实验过程中,利用高灵敏度真空计实时监测限流小孔上游的滞止压力,依据气体分子流动的连续性方程,结合经温度修正后的小孔流导值,可以直接计算出单位时间内从材料表面释放的气体总量。通过相同温度和相同预抽真空时间下的装置本底扣除,可降低系统本底放气对测试结果的影响,获得扣本底后的 304 不锈钢样品单位面积放气速率随时间演变曲线,为建立双机制动力学模型及优化真空容器的烘烤工艺提供直接的实验依据。

2 实验装置与测试方法

2.1 动态流量法放气测试平台

本文使用的高真空放气速率测试平台如图 1 所示,主要包括抽气、质谱分析、样品测试和数据采集四个功能单元。系统各连接位置均采用金属密封,以减少密封材料自身放气,并使整套装置能够

进行加热除气。完成烘烤处理后,测试室的极限压力可达到 5×10^{-3} Pa, 能够满足 304 不锈钢在高真空环境下的放气测试要求。鉴于该材料的放气速率较低, 实验分别测量空载装置的本底放气速率和装入样品后的总放气速率, 并使用温度及预抽时间相同的本底数据进行修正, 最终得到样品的单位面积放气速率。

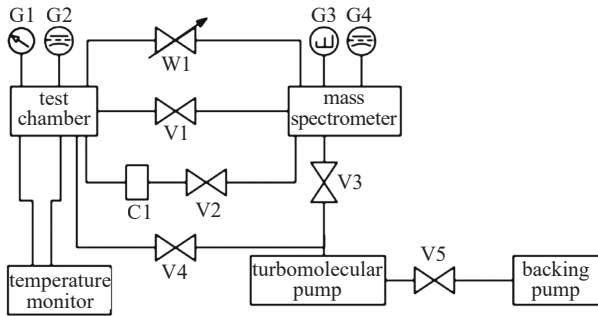


图1 材料放气实验装置原理图(G1-高精度真空计; G2、G4-复合真空计; G3-四极质谱计; C1-限流小孔; W1-微调阀; V1~V4-高真空阀门; V5-低真空阀门)

Fig. 1 Schematic diagram of the material degassing experimental device (G1 - high-precision vacuum gauge; G2, G4 - compound vacuum gauge; G3 - quadrupole mass spectrometer; C1 - flow-limiting orifice; W1 - microvalve; V1~V4 - high vacuum valves; V5 - low vacuum valve)

按照图1进行布置, 本系统的预抽真空阶段采用高真空抽气机组, 具体包括涡轮分子泵和前级机械泵, 以保证系统快速达到所需的本底真空度。实验温度由测试平台的加热及测温系统进行统一控制和记录。需要指出的是, 由于实验中未对样品进行多点接触式温度测量, 样品不同位置可能存在一定的温度梯度, 这也是影响放气速率测试误差的潜在客观因素之一。

2.2 测试原理

本研究采用动态流量法(亦称小孔流导法)^[4-10]作为核心测试手段, 旨在精确获取材料在非稳态热环境下的放气特性。动态流量法真空材料放气速率测试原理: 在恒温、动态平衡和分子流条件下, 通过测量连接测试室和质谱室的限流小孔两端压力差, 得到被测样品总放气速率^[11-12]。

材料放气速率采用动态流量法测试获得, 放气速率采用公式(1)计算:

$$Q_t = C_0(p_1 - p_2) \quad (1)$$

其中, Q_t 为材料放气速率, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$; C_0 为限流小孔流

导, m^3/s ; p_1 和 p_2 分别为限流小孔上下游真空室压力, Pa;

测试过程中, 首先在无样品条件下测得装置本底放气速率 Q_b , 随后在相同温度和相同预抽真空时间条件下测得含样品总放气速率 Q_t 。扣除装置本底后, 样品单位面积放气速率 q 按式(2)计算:

$$q = \frac{(Q_t - Q_b)}{S} \quad (2)$$

式中, Q_b 为无样品条件下的装置本底放气速率, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{s}$; S 为被测样品总放气面积, cm^2 ; q 为扣除本底后的样品单位面积放气速率, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ 。

动态流量法在变温动力学研究中具有显著的方法学优势。静态升压法要求在封闭体积内积累气体, 随着测试时间的推移, 腔内背景压力不断升高, 导致已解吸的气体分子重新吸附到材料表面的几率大幅增加, 这种“再吸附效应”不仅会使得测量结果低于材料真实的放气速率, 而且由于需要频繁开关阀门, 难以捕捉放气速率随温度快速变化的瞬态特征。相反, 动态流量法使测试系统始终处于动态排气状态, 测试室维持在极低的压力水平, 有效地抑制了气体分子的再吸附过程, 从而保证了测量数据的本征性。更为关键的是, 该方法具备极高的时间分辨率, 能够连续、实时地记录放气速率随时间或温度的演变曲线, 这种连续性数据对于揭示表面解吸与体相扩散的竞争机制、建立高精度的双机制动力学模型至关重要。

根据查阅资料可知 304 不锈钢材料的放气速率较低因此为了保证测量放气速率的准确性, 304 不锈钢的表面积应不低于 $1 \times 10^5 \text{ mm}^2$, 因此每次测试材料选用 $80 \text{ mm} \times 80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 尺寸的 304 不锈钢共 10 块。

材料放气速率测试平台的部分固有参数用于计算实验材料的放气速率, 参数数值见表2。根据小孔的孔径(5 mm)计算得到小孔流导 C_0 , 实验材料面积为 S 。以上固有参数代入式(2)中计算 304 不锈钢放气速率。

2.3 装置本底放气速率及扣本底处理

为评估测试装置本底放气对 304 不锈钢放气速率测量结果的影响, 本文补充整理了相同测试装置、相同测试温度和相同预抽真空时间条件下的无样品本底放气速率数据。测试报告中分别给出了 27°C 、 100°C 、 150°C 、 200°C 和 250°C 条件下的不含

表 1 不同温度和预抽真空时间下装置本底与含样品总放气速率对比

Tab. 1 Comparison of background outgassing rate and total outgassing rate with samples at different temperatures and pump-down times

温度/℃	预抽时间/h	装置本底放气速率 Q_b /(Pa·m ³ /s)	含样品总放气速率 Q_t /(Pa·m ³ /s)	扣本底后样品单位面积放气速率 q /(Pa·m ³ /(s·cm ²))	Q_t/Q_b
27	2	3.98×10^{-7}	6.47×10^{-7}	1.56×10^{-10}	1.63
27	5	1.71×10^{-7}	2.47×10^{-7}	4.75×10^{-11}	1.44
100	2	4.01×10^{-7}	7.24×10^{-7}	2.02×10^{-10}	1.81
100	5	2.66×10^{-7}	3.80×10^{-7}	7.01×10^{-11}	1.43
150	2	8.26×10^{-7}	1.21×10^{-6}	2.40×10^{-10}	1.46
150	5	5.93×10^{-7}	7.90×10^{-7}	1.23×10^{-10}	1.33
200	2	1.14×10^{-6}	3.23×10^{-6}	1.30×10^{-9}	2.83
200	5	6.97×10^{-7}	1.68×10^{-6}	6.12×10^{-10}	2.41
250	2	1.30×10^{-6}	3.93×10^{-6}	1.65×10^{-9}	3.02
250	5	8.19×10^{-7}	2.02×10^{-6}	7.49×10^{-10}	2.46

表 2 材料放气测试平台固有参数

Tab. 2 Material degassing test platform inherent parameters

项目	数值	单位
限流小孔流导 C_0	4.26×10^{-5}	m ³ /s
实验材料面积 S	1.6×10^5	mm ²

样品本底放气速率、含样品总放气速率以及扣本底后的样品单位面积放气速率。本文依据式(2)对含样品总放气速率进行本底扣除,并进一步计算含样品总放气速率与装置本底放气速率之比 Q_t/Q_b ,用于评价测试信号相对于装置本底的大小。

低温条件下 304 不锈钢样品放气速率较低,含样品总放气速率与装置本底放气速率较为接近,因此低温数据受装置本底影响相对更明显。随着测试温度升高,含样品总放气速率与装置本底放气速率之间的差异增大,扣本底后所得样品放气速率仍保持随温度升高而增大的变化趋势。

2.4 实验流程与测试条件

在测试开始前,首先将 304 不锈钢样品置入测试室内,随后关闭测试室并启动抽气系统进行预抽真空处理。样品并非在测试室升至目标温度后再临时放入,而是随测试室共同经历预抽真空和升温过程。预抽真空阶段采用高真空抽气机组,主要包括涡轮分子泵和前级机械泵,以保证测试系统能够达到所需的本底真空状态。

达到设定的预抽真空时间后,启动加热系统,使测试室和样品同步升温至目标测试温度。待温度达到设定值并进入恒温稳定阶段后,开始采集限流小孔上下游压力数据,并根据动态流量法计算样

品单位面积放气速率。本文用于模型拟合和结果分析的数据均取自目标温度下的恒温测试阶段,不包含升温过程中的瞬态放气数据。

实验温度由测试平台的加热及测温系统进行控制和记录。样品在测试室内随系统共同升温,并在恒温阶段进行放气速率测试,因此样品温度随测试环境趋于稳定。需要说明的是,实验中未对样品进行多点接触式温度测量,样品不同位置仍可能存在一定温度梯度,该因素可能对放气速率测试结果产生一定影响。

在不同预抽真空时间的对比实验中,样品始终保持在测试室内,在不同预抽真空时间节点之间未被取出。该操作可避免样品重新暴露于大气环境中,减少表面吸附状态变化对放气速率测试结果的影响,从而保证不同预抽真空时间下测试结果的连续性和可比性。

3 放气速率测试实验

放气速率实验由装置空载测试和装样测试组成。在温度及预抽真空时间相同的条件下,先获取装置本底放气速率 Q_b ,再测量装入 304 不锈钢样品后的总放气速率 Q_t 。两者相减并除以样品总放气面积后,得到样品的单位面积放气速率 q 。在此基础上,分析预抽真空时间及温度变化对样品放气行为的影响。

具体实验流程及测试条件见 2.4 节。

3.1 预抽真空时间对 304 不锈钢放气的影响

对测试室在 250℃ 下分别预抽真空 1 h、3 h、5 h 后静置放气测试其本底放气速率以及总放气速率,

得出 250℃ 下不同预抽真空时间内, 静态 1 h 的扣本底样品单位面积放气速率具体图像如图 2 所示。

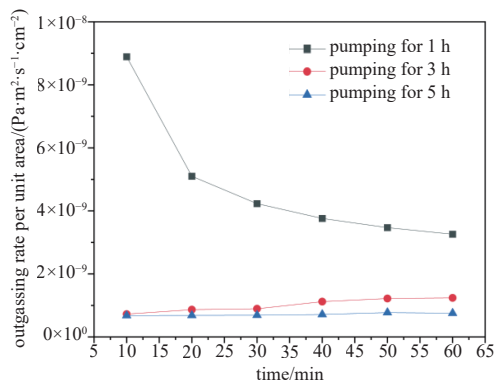


图2 静置放气期间 304 不锈钢放气速率曲线

Fig. 2 304 stainless steel degassing rate curve during standing degassing

304 不锈钢预抽真空 1 h 后的放气速率约为 $3.26 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{s} \cdot \text{cm}^2)$, 随着预抽真空时间的延长, 预抽真空 5 h 后放气速率降低到 $7.52 \times 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{s} \cdot \text{cm}^2)$, 衰减为原来的 23%, 说明延长预抽真空时间可以在一定程度上减小 304 不锈钢的放气速率。在进行上述不同预抽真空时间的对比实验中, 样品始终保持在真空测试室内, 在不同预抽真空时间节点之间并未被取出。此操作避免了样品重新暴露于大气环境中, 减少了表面吸附状态变化对测试结果的影响, 从而提高不同预抽真空时间下测试结果的连续性和可比性。进一步计算得到在静置放气期间 304 不锈钢放气速率随着静置时间变化曲线如图 2 所示。

由图 2 可以看出, 随着预抽真空时间的延长, 304 不锈钢样品的放气速率整体呈降低趋势。具体而言, 预抽真空 1 h 后的放气速率明显高于预抽真空 3 h 和 5 h 后的结果, 这说明延长预抽真空处理时间有助于有效去除材料表面及近表层吸附的气体分子, 从而显著降低其放气水平。然而, 对比预抽真空 3 h 与 5 h 后的数据发现, 二者测得的放气速率数值接近, 处于同一数量级且差异较小。这表明在经过较长时间的预抽真空处理后, 继续延长预抽真空时间对进一步降低 304 不锈钢放气速率的作用逐渐减弱。

在静置测量阶段, 不同预抽时间的样品表现出截然不同的变化规律。对于预抽真空 1 h 的样品, 其放气速率随静置时间的延长呈现出明显的衰减趋势, 表明该阶段的放气过程主要受表面吸附气体

的解吸行为控制。相反, 对于预抽真空 3 h 和 5 h 的样品, 其放气速率在静置初期处于较低水平, 但随静置时间的延长反而出现缓慢回升的现象。产生这一现象的主要原因在于: 经过长时间预抽真空处理后, 材料表面处于低吸附覆盖度的非平衡状态; 在静置过程中, 不锈钢内部溶解的气体分子逐渐向表面扩散并释放, 导致单位时间内释放到测试腔体中的气体数量有所增加。随着扩散过程的持续, 材料内部与测试腔体之间的浓度梯度发生变化, 最终使放气速率进入相对稳定阶段。

值得注意的是, 实验样品对已放出气体的“回吸”效应是动态流量法测量误差的主要来源。Hobson 等^[13]最早发现了这一规律并提出了“真放气速率”与“净放气速率”的概念。他指出, 大多数实验装置所得到的实际上是净放气速率, 即从材料表面真实放出的气体流量与从测试室返回并被重新吸附到材料表面的气体流量之差。因此, 采用动态流量法测量样品放气速率时, 应合理控制静置测量的持续时间, 尽量降低已释放气体重新吸附于样品表面对测试结果产生的影响。

3.2 温度对 304 不锈钢放气的影响

为探究温度对 304 不锈钢放气的影响, 设置测试温度分别为 27℃、100℃、150℃、200℃、250℃ 对 304 不锈钢开展放气实验, 不同温度下 304 不锈钢材料放气速率曲线如下图所示。

结合表 1 可以看出, 在预抽真空 2 h 和 5 h 条件下, 各温度下含样品总放气速率 Q_t 均高于相同条件下的装置本底放气速率 Q_b 。27℃、100℃ 和 150℃ 低中温条件下, Q_t/Q_b 约为 1.3–1.8, 说明样品放气信号与装置本底较为接近, 低放气速率测试受装置本底影响相对明显; 200℃ 和 250℃ 条件下, Q_t/Q_b 提高至约 2.4–3.0, 样品放气信号相对于装置本底更加明显。经同温度本底扣除后, 304 不锈钢单位面积放气速率仍表现出随温度升高而增大的总体趋势, 说明本文基于预抽真空 2 h 数据所得温度影响规律不是由装置本底变化单独造成的。

图 3 表明, 304 不锈钢的放气速率总体随烘烤温度升高而增加。预抽真空 2 h 后, 在 27℃、100℃、150℃、200℃ 和 250℃ 下测得的单位面积放气速率分别为 1.56×10^{-10} 、 2.02×10^{-10} 、 2.40×10^{-10} 、 1.30×10^{-9} 和 $1.65 \times 10^{-9} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 / (\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ 。相邻温度点的放气速率依次为前一温度点的 1.29、1.19、5.42 和 1.27 倍。当

预抽真空时间延长至 5 h 时, 上述五个温度点对应的放气速率分别为 4.75×10^{-11} 、 7.01×10^{-11} 、 1.23×10^{-10} 、 6.12×10^{-10} 和 $7.49 \times 10^{-10} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$, 相邻温度点之间的增幅依次为 1.48、1.75、4.98 和 1.22 倍。与预抽 2 h 的结果相比, 延长预抽时间后, 不同温度下的放气速率差异有所缩小, 表明温度的影响随预抽过程的持续而减弱。

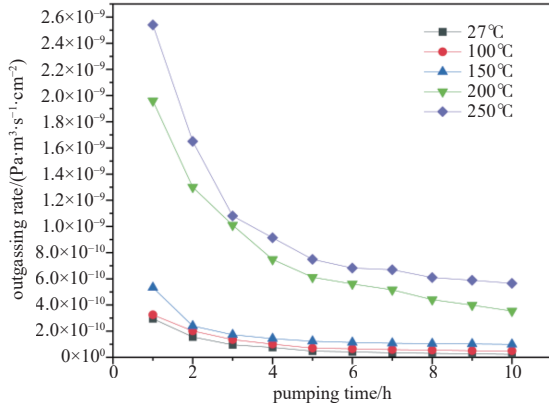


图3 不同温度下 304 不锈钢放气速率曲线

Fig. 3 Degassing rate curves of 304 stainless steel at different temperatures

3.3 304 不锈钢放气速率曲线与扩散放气模型拟合

304 不锈钢在高真空环境下的放气行为是一个复杂的物理过程, 结合已有文献对不锈钢放气机理的认识以及本文 150℃ 条件下的拟合结果, 可推测该温区的放气过程可能呈现表面解吸与体相扩散共同作用的特征^[14-16]。对于经过适当清洗和烘烤的样品, 在预抽真空一段时间后, 其表面吸附的气体已大量去除, 此时的放气过程主要由材料内部溶解的气体向真空侧的扩散所控制。因此, 采用扩散放气模型来描述这一阶段的放气特性是合理且广泛接受的。

扩散放气模型认为, 气体分子从材料内部迁移至表面的过程是放气速率的决速步骤, 一旦分子到达表面, 便会瞬间脱附进入真空。这一非稳态扩散过程遵循菲克第二定律, 扩散控制下放气速率随时间变化的理论模型如下:

$$q(t) = \frac{8c_0D}{d} \exp\left(-\frac{\pi^2}{d^2}t\right) \quad (3)$$

然而, 在实际应用中, 初始气体浓度 c_0 和扩散系数 D 等物理参数难以直接通过实验测得。为了便于对实验数据进行拟合与分析, 通常将式 (3) 改写为

如下的经验指数衰减形式:

$$q = a \cdot \exp(-bt) \quad (4)$$

式中, q 为样品单位面积放气速率, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$; t 为恒温测试时间, h; a 为拟合系数, 单位与 q 相同; b 为时间衰减指数, 无量纲。

将式 (4) 用于实验数据的非线性拟合, 通过拟合结果确定参数 a 和 b , 从而获得 304 不锈钢放气速率与时间之间的经验关系。对该关系在给定时间范围内进行积分, 即可计算相应时段内材料的单位面积累积放气量 Q , 其单位为 $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/\text{cm}^2$ 。

$$Q = \int_0^t a \cdot \exp(-bt) dt \quad (5)$$

分别将各测试温度下的放气速率数据代入扩散放气模型, 所得拟合曲线见图 4。

各温度对应的参数 a 、 b 及拟合相关系数汇总于表 3。

由表 3 可知, 单一扩散模型对 27℃、100℃、200℃ 和 250℃ 条件下的放气速率曲线具有较好的拟合效果, 拟合相关系数分别为 0.96、0.93、0.94 和 0.87, 说明这些温区内放气速率衰减规律可由单一扩散模型较好描述。然而, 150℃ 条件下的拟合相关系数仅为 0.78, 明显低于其他温度点, 表明该温区放气行为可能较单一扩散控制情形更为复杂。

3.4 双机制叠加模型在不同温度下的拟合验证

结合已有文献对不锈钢放气机理的认识, 材料表面吸附气体的解吸过程与体相气体的扩散释放过程可能同时影响该温区的放气行为, 使其呈现出一定的多机制叠加特征。因此, 本文采用的单一幂律模型难以完全表征该阶段的放气过程, 从而导致拟合精度有所降低。

为进一步验证双机制叠加模型在不同温度条件下的适用性, 本文采用“表面解吸指数衰减项+体相扩散 $t^{-1/2}$ 项”的双项模型, 对 27℃、100℃、150℃、200℃ 和 250℃ 条件下的放气速率曲线分别进行拟合。需要说明的是, 各温度下模型参数均根据对应温度的实验数据单独拟合获得, 并非采用 150℃ 条件下的参数直接外推。

$$q = A \cdot e^{-t/C} + \frac{B}{\sqrt{t+t_0}} \quad (6)$$

式中, q 为样品单位面积放气速率, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$; A 为表面解吸项系数, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$; C 为表面解吸特

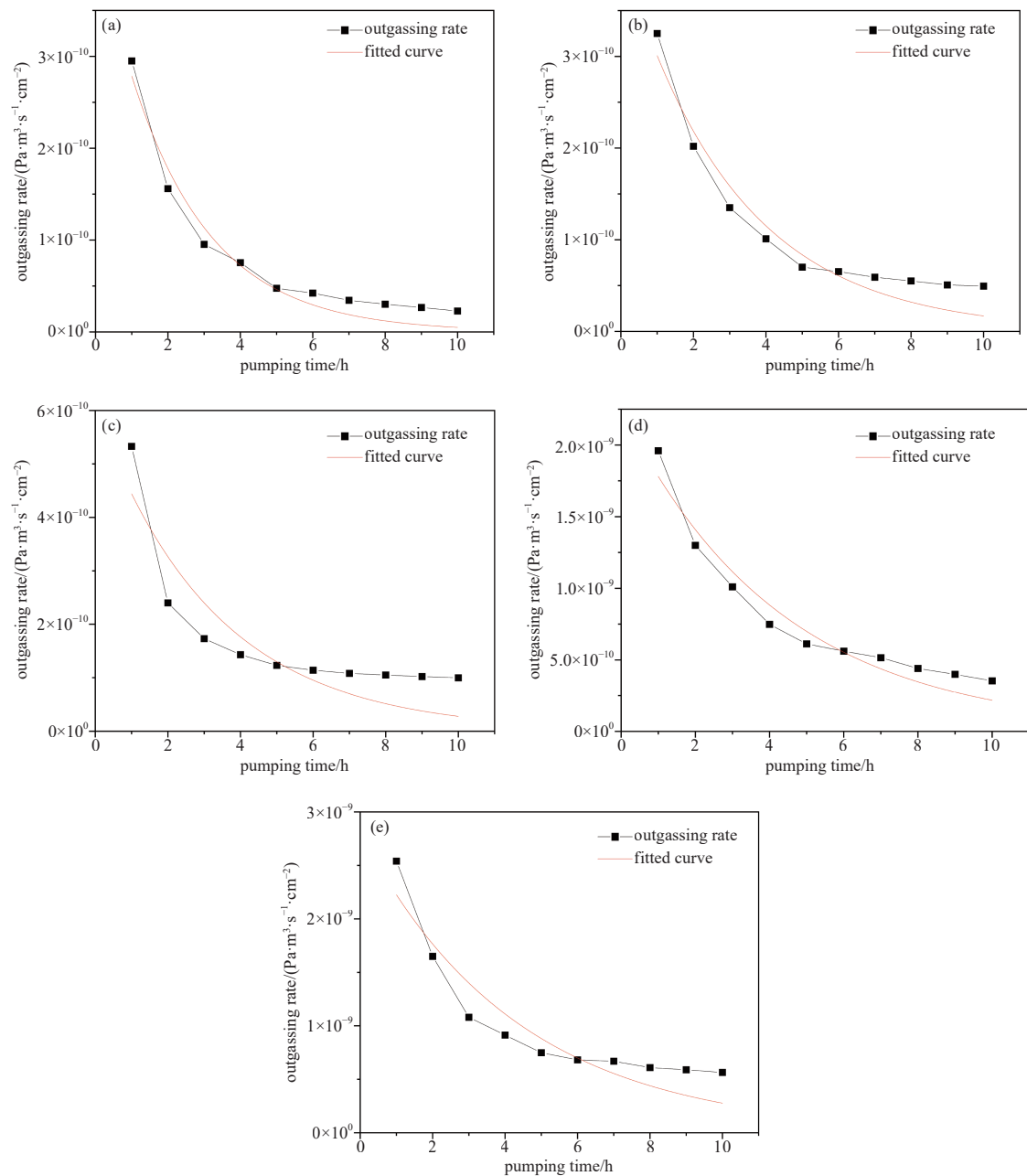


图4 不同温度条件下放气速率数据与扩散模型的拟合结果。(a)27℃, (b)100℃, (c)150℃, (d)200℃, (e)250℃

Fig. 4 Fitting results of the outgassing rate data using the diffusion model at different temperatures. (a)27℃, (b)100℃, (c)150℃, (d)200℃, (e)250℃

表 3 不同温度 a, b 取值及拟合相关系数

Tab. 3 Values of a and b at different temperatures and the corresponding fitting correlation coefficients

拟合温度/℃	27℃	100℃	150℃	200℃	250℃
a	4.36×10^{-10}	4.14×10^{-10}	6.04×10^{-10}	2.24×10^{-9}	2.80×10^{-9}
b	0.44	0.32	0.30	0.23	0.23
R^2	0.96	0.93	0.78	0.94	0.87

征时间, h ; B 为体相扩散项系数, $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}^{1/2} / (\text{s} \cdot \text{cm}^2)$; t_0 为时间修正量, h 。拟合结果如下图所示。

由图 5 和表 4 可知, 双机制叠加模型对不同温

度下的放气速率曲线均具有较高的拟合相关系数, R^2 均达到 0.98 以上。与表 3 中的单一扩散模型相比, 150℃ 条件下拟合改善最为显著, R^2 由 0.78 提

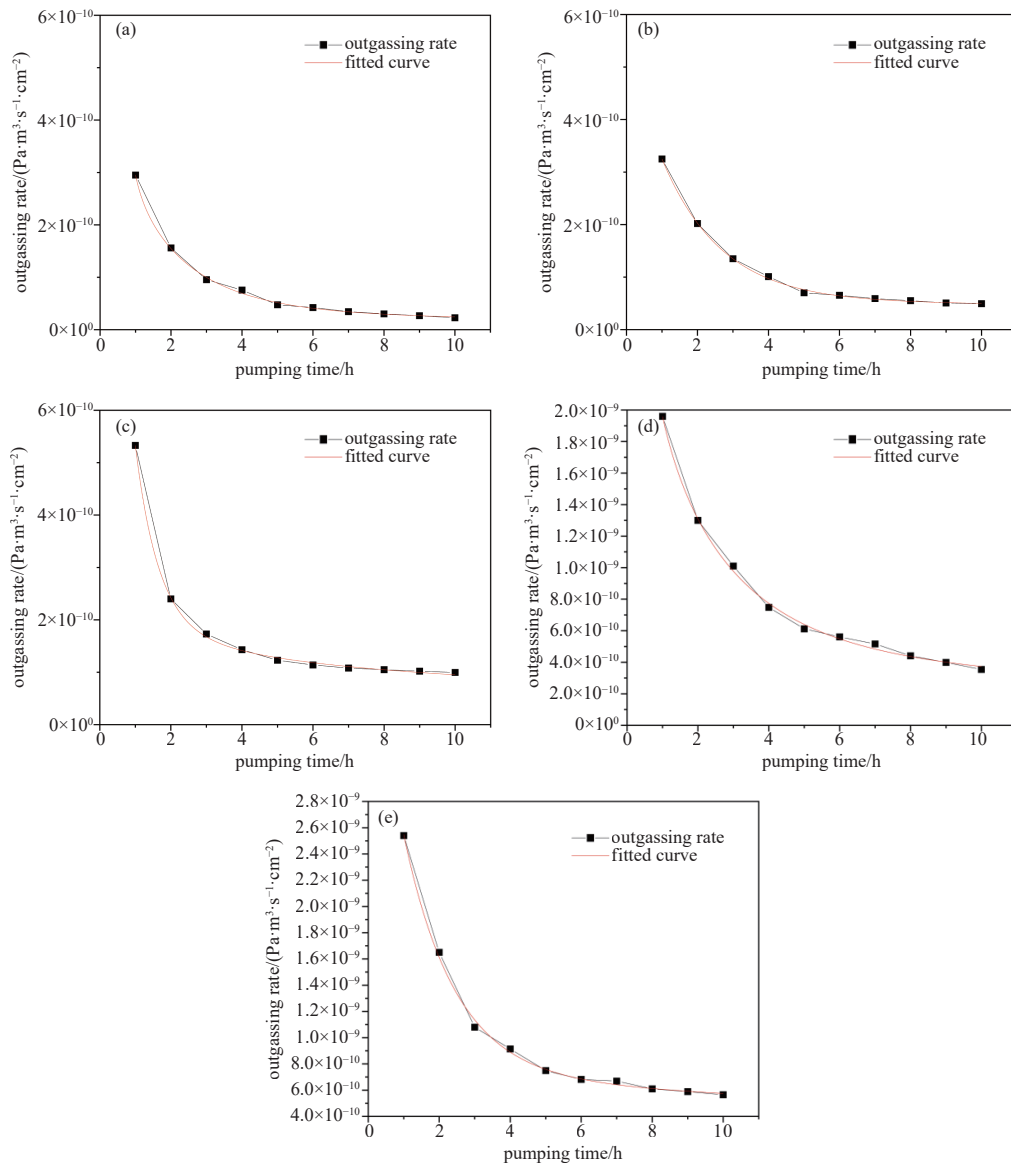


图5 不同温度下双机制叠加模型拟合曲线。(a)27℃,(b)100℃,(c)150℃,(d)200℃,(e)250℃

Fig. 5 Fitting curves of the dual-mechanism superposition model at different temperatures. (a)27℃, (b)100℃, (c)150℃, (d)200℃, (e)250℃

表 4 不同温度 A , B , C 和 t_0 取值及拟合相关系数

Tab. 4 Values of A , B , C and t_0 at different temperatures and the corresponding fitting correlation coefficients

拟合温度/℃	27℃	100℃	150℃	200℃	250℃
A	2.80×10^{-10}	4.93×10^{-10}	1.56×10^{-9}	1.17×10^{-9}	3.64×10^{-9}
B	7.10×10^{-11}	3.82×10^{-11}	3.20×10^{-10}	1.13×10^{-9}	2.70×10^{-9}
C	1.79	1.69	0.64	2.27	1.43
t_0	-0.72	51.9	1.33	-0.12	12.4
R^2	0.98	0.99	0.98	0.99	0.99

高至 0.98; 而 27℃、100℃、200℃ 和 250℃ 条件下, 单一扩散模型已具有较好的拟合效果, 双机制模型的提升幅度相对较小。该结果表明, 双机制模型在不同温度下均具有较好的拟合能力, 但 150℃ 过渡

温区对表面解吸项的引入更为敏感, 提示该温区可能具有更明显的多机制叠加特征。

根据不同温度下的拟合参数, 可得到相应温度条件下 304 不锈钢放气速率随时间变化的计算公

式。以 150℃ 为例, 将表 4 中 150℃ 对应的模型参数代入双机制叠加模型, 可得到该温度下的放气速率计算式:

$$q = 1.56 \times 10^{-9} \cdot e^{-t/0.64} + \frac{3.20 \times 10^{-10}}{\sqrt{t+1.33}} \quad (7)$$

进一步对上式求解积分可以得到 304 不锈钢材料 150℃ 的累积放气量的计算公式为:

$$Q = \int_0^t 1.56 \times 10^{-9} \cdot e^{-t/0.64} + \frac{3.20 \times 10^{-10}}{\sqrt{t+1.33}} dt \quad (8)$$

通过上式可以计算 150℃ 真空腔室容器中 304 不锈钢材料的累积放气量。

4 结论

本文基于动态流量法(小孔流导法)高真空材料放气速率测试平台, 对 304 不锈钢在 27~250℃ 范围内的变温放气特性进行了系统实验研究, 重点分析了预抽真空时间和烘烤温度对材料放气行为的影响, 并结合不同温区的实验数据建立和比较了相应的放气动力学模型。主要结论如下:

(1) 实验结果表明, 延长预抽真空处理时间可以有效降低 304 不锈钢的放气速率。预抽真空初期, 材料放气速率随时间呈明显衰减, 说明表面吸附气体的去除对降低放气速率具有重要作用; 当预抽真空时间延长至 3 h 以上后, 继续延长预抽真空时间对放气速率的降低作用逐渐减弱, 材料放气速率趋于相对稳定。

(2) 温度对 304 不锈钢放气行为具有显著影响。在相同预抽真空时间条件下, 随着烘烤温度升高, 材料放气速率整体呈上升趋势; 但随着预抽真空时间延长, 温度对放气速率的影响逐渐减弱。实验结果表明, 常温及高温区($\geq 200^\circ\text{C}$)的放气过程表现出较为稳定的衰减规律, 而 150℃ 温区呈现出不同于其他温度点的放气特征。

(3) 采用单一扩散放气模型对不同温度下的放气速率曲线进行拟合发现, 该模型在 27℃、100℃、200℃ 和 250℃ 条件下具有较好的适用性, 拟合相关系数分别为 0.96、0.93、0.94 和 0.87; 而 150℃ 条件下拟合相关系数仅为 0.78, 明显低于其他温度点, 说明该温区放气行为可能较单一扩散控制情形更为复杂。

(4) 进一步采用双机制叠加模型对 27℃、100℃、150℃、200℃ 和 250℃ 条件下的放气速率曲线进行

拟合验证。结果表明, 该模型在各温度下均具有较高拟合相关系数, 其中 150℃ 条件下拟合改善最为显著, 拟合相关系数由单一扩散模型的 0.78 提高至 0.98。该结果提示, 150℃ 过渡温区可能具有更明显的表面解吸与体相扩散共同作用特征, 但相关机理判断仍需后续通过多组平行实验和气体成分分析进一步验证。

需要说明的是, 本文测试样品由 10 块相同规格、相同加工和清洗流程的 304 不锈钢试样组成, 所得放气速率曲线反映的是该批样品在给定测试条件下的整体放气行为。由于材料放气速率受材料批次、表面加工状态、清洗工艺和空气暴露历史等因素影响, 不同批次样品的放气结果可能存在差异。本文重点关注同一批试样在不同温度和预抽真空时间下的放气变化规律, 不同批次样品间的一致性将在后续工作中进一步研究。

综上所述, 动态流量法在变温条件下具有良好的时间分辨率和测量稳定性, 适用于 304 不锈钢放气动力学特性的研究。本文获得的不同温度下放气速率参数及模型拟合结果, 可为高真空系统中 304 不锈钢真空容器的累积放气量评估及真空系统设计提供实验依据和模型参考。由于低温条件下样品放气信号与装置本底较为接近, 相关数据主要用于趋势分析; 高温条件下含样品总放气速率与装置本底差异增大, 扣本底后的放气速率结果具有更高的信号裕度。

参 考 文 献

- [1] Da D A, Tan Z X. Advances in vacuum technology for Chinese spacecraft[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 1998, 4(3): 3-9 (达道安, 谈治信. 中国航天器真空技术的进展[J]. *真空与低温*, 1998, 4(3): 3-9 (in Chinese))
- [2] Redhead P A. Modeling the outgassing of vacuum systems[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1995, 13(2): 467-475
- [3] Wang X R, Fan C Z. Diffusion model of gas acceleration law of propellant materials[J]. *Acta Astronautica Sinica*, 1994(1): 55-59 (王先荣, 范垂祯. 星用材料出气加速规律扩散模型[J]. *宇航学报*, 1994(1): 55-59 (in Chinese))
- [4] Feng Y, Dong M, Wu X B, et al. Study on method for measuring vacuum materials partial outgassing rate[J]. *Vacuum*, 2013, 50(4): 49-52 (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 (in Chinese))
- [5] Ishizawa K, Kurisu H, Yamamoto S, et al. Titanium materials for UHV/XHV systems [C]//Proceedings of 2006 International Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum. Matsue, Japan: IEEE, 2006: 805–808
- [6] Yu R, Wei M M, Yan R, et al. Design of a gas release rate testing device for solid materials based on symmetrical structure[J]. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 2023, 43(7): 577–582 (余荣, 魏萌萌, 闫睿, 等. 一种基于对称结构的固体材料放气率测试装置设计 [J]. *真空科学与技术学报*, 2023, 43(7): 577–582 (in Chinese))
- [7] Chen L, Zhang R N, Li Y L, et al. Research on the dynamic flow test method for trace gas permeability of film materials[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 2020, 26(1): 55–60 (陈联, 张瑞年, 李亚丽, 等. 薄膜材料气体微量渗透率动态流量测试方法研究 [J]. *真空与低温*, 2020, 26(1): 55–60 (in Chinese))
- [8] Ba D C, Wang X D, Liu K, et al. Advances in modern turbomolecular pumps[J]. *Vacuum*, 2010, 47(4): 1–6 (巴德纯, 王晓冬, 刘坤, 等. 现代涡轮分子泵的进展 [J]. *真空*, 2010, 47(4): 1–6 (in Chinese))
- [9] Li W K, Liu Q, Lü S L, et al. Dynamic flow method ultra-high vacuum standard device[J]. *Vacuum Science and Technology*, 1999(5): 82–84 (李旺奎, 刘强, 吕时良, 等. 动态流量法超高真空标准装置 [J]. *真空科学与技术*, 1999(5): 82–84 (in Chinese))
- [10] Zhang D X, Lü S L, Ma S L, et al. Performance test of ultra-high vacuum standard device by dynamic flow method[J]. *Vacuum and Cryogenics*, 1998(4): 26–32 (张涤新, 吕时良, 马诗龙, 等. 动态流量法超高真空标准装置的性能测试 [J]. *真空与低温*, 1998(4): 26–32 (in Chinese))
- [11] Feng Y, Zeng X P, Zhang D X, et al. Design of measurement apparatus for material outgassing rates by orifice conductance method[J]. *Journal of Astronautic Metrology and Measurement*, 2010, 30(3): 66–69 (冯焱, 曾祥坡, 张涤新, 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 (in Chinese))
- [12] Wang Y, Li G. Thermal outgassing of NdFeB permanent magnets[J]. *Vacuum Science and Technology (China)*, 2000, 20(4): 296–299 (王勇, 李格. 永磁体钕铁硼的热出气率 [J]. *真空科学与技术学报*, 2000, 20(4): 296–299 (in Chinese))
- [13] Hobson J P. The measurement of the outgassing rate of stainless steel [C]//1961 Transactions of the Eighth National Vacuum Symposium. Pergamon Press, 1962: 26–30
- [14] Ishikawa Y. Ultrahigh vacuum materials and outgassing rate: With a special reference to stainless steels[J]. *Journal of the Vacuum Society of Japan*, 2006, 49(6): 335–338
- [15] Rezaie-Serej S, Outlaw R A. Thermal desorption of CO and H₂ from degassed 304 and 347 stainless steel[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 1994, 12(5): 2814–2819
- [16] Berg R F. Hydrogen traps in the outgassing model of a stainless steel vacuum chamber[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2014, 32: 031604