低温下真空测量的若干问题的探讨

张 冰

(兰州物理研究所)

一、问题的提出

低温真空技术的发展,使人们必须更确切地探讨低温下的真空测量的问题。

在 77K~4K 的低温真空环境中,能否用常规测量手段进行低温真空测量,又能否用常温测量所得的结果模拟和反映低温真空状况,这是低温真空测量所必须解决的问题之一。由于

低温泵测试工作的深入及低温泵“极限压强”测试中,压强与温度所呈现的函数关系(见图1),使经典的真空测量方法无法解释。可以说,低温真空处于与常温不同的性质和状态,随着温度向深冷温区推移,低温下真空中气态组合比及物性发生了变化。因此,常温下新采用的各向同性的中性气体压强——这一流体静力学所表征的真空度的概念,使处于高真空、超高真空、极高真空下的低温压强不同程度的失去原有的物理意义。

在常温下,麦克斯韦速度分布、余弦定律、平均自由程、气体热传导方程、气体迁移方程,这些建立在流体力学压强概念基础上的理论,都较好地符合客观实际,因此,所建立的经典测试方法也是为之适应的。

而在低温下,随着温度向深冷温区推移,上述原理、概念、定律都不同程度的产生了偏离,由于局部深冷在真空容器中引起了定向迁移而形成热流逸现象和分子沉效应。随着真空容器温度下降,真空度随分压强分布的特征已明显地

图1 一台致冷机低温泵中,温度随时间改变时,真空度跟随变化的函数曲线

表 1

泵 组	系统外壳	总 压 × 10 ⁻¹⁰ 帕	分压 1 × 10 ⁻¹⁰ 帕, 等效N ₂ 压强										
			H ₂	He	CH ₄	H ₂ O	CO	N ₂	Ar	CO ₂	O ₂	质谱计	
溅射离子泵 + 深冷泵	不锈钢	0.3	0.2	0.02	0.01				0.05*	0.01			90°磁偏转质谱计
溅射离子泵 + 冷冻吸气泵	不锈钢	50	7	0.02	2	0.07			20*	20**	0.06		90°磁质谱计
油扩散泵 + 冷冻吸气剂泵	不锈钢	~10	1.5					6					四极滤质器

* Co + N₂ ** 因采用Ar溅射装置,故Ar峰高

被现代分析质谱定性或定量的测定出来。表1给出了几种低温超高真空系统的质谱分压和总压实测值〔2〕。

图2给出了我国空间环模容器在不同温区下用 QMG—311 型四极质谱计实测的剩余气体离子谱线〔1〕，反映出不同温区下真空度随分压强分布的特征。图3给出了日本某空间环模容器用质谱计所作的残气离子谱分析〔2〕，从谱线上可以看出，在 20.4K 的低温下，除 He、H₂、Ne 之外，其它如 N₂、O₂、CO、水气等几乎全凝结了。这些实验结果不断揭示了低温下真空气体组成比所发生的变化。

除此之外，在深冷温度时的极低压强下，平常观察不到的定向分子沉降效应、涨落现象、量子现象也表现出来，这些无不与深冷温度形成共存和依赖条件。

这时，在常温状态下广泛应用的小孔法和膨胀法真空校准系统，已不能模拟低温下的条件。随之常温下被校准的电离规，用来测量低温真空将产生较大误差。不但测量对象的组成比发生了变化，就其不同组成成分的电离电位也是不一样的。因此，随着空间低温工程及宇航、原子能物理发展的要求，研究低温真空测量问题已势在必行。

图2 我国大型空间环模室在不同温区时的残气离子质谱线

图3 日本某空间模拟室残气分析谱线

二、低温真空物性分析

近代真空技术引入低温以后，获得了愈来愈高的真空度。低温已成为获得超高真空、极高真空的必要手段。温度愈低，真空度愈高，气体愈稀疏，气体分子运动的物理特性逐渐起变化，当达到某一程度时，就要发生某些气体的凝聚。

当我们开始认识低温真空物性时，作些理论分析是必要的。

(一) 与温度有关的物理方程

1. 平均自由程

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 n} \quad (\text{厘米}) \quad (1)$$

式中 σ 为分子直径， n 为气体分子密度。按麦克斯韦速度分布律导出的平均自由程方程，在真空物理中应用很多。在研究分子运动问题时起着重要的作用。在具体应用时，不能忽略温度条件。低温时，平均自由程的修正公式为〔8〕：

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 P \left(1 + \frac{C}{T}\right)} \quad (\text{厘米}) \quad (2)$$

式中 k 为波尔兹曼常数， P 为压强， T 为温度， C 为肖节伦德常数。

表3列出了在 25℃ 和 100K 时，7 种压强下的平均自由程的计算值，从中可以看出有

很大的差异。当温度降低时，各压强下空气的平均自由程趋于减小。在低温真空的测量中，如果引用常温下的平均自由程的测量结果，会产生较大的误差。

表 3

压强 ($\times 133$ 帕)	760	10	1	10^{-3}	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}
平均自由程 25°C	6×10^{-6} 厘米	5×10^{-4} 厘米	5×10^{-3} 厘米	3厘米	50米	5千米	500千米
100K	3.6×10^{-6} 厘米	1.9×10^{-4} 厘米	1.9×10^{-3} 厘米	1.9厘米	19米	1.9千米	190千米

在实际的真空测量中，这一误差常常不自觉地引入。例如，当正在运转的真空系统在通入液氮、气氮、液氮以后进行真空测量时，多数的测量方法仍然用在常温下校准好的热规进行低温下的真空测量。这里先不分析这个测量对热电离规灵敏度造成的误差，单就 λ_T 而言，完全是不自觉地将常温下的 λ_0 引入低温测量的计算了，这样就改变了规管灵敏度处于 λ_T 时的校准条件，从而产生了测量结果的偏差。

2. 自由程分布规律

$$\phi(x) = n_x/n_0 = \exp(-x/\lambda) \quad (3)$$

(3) 式表示出了自由程按长度的分布规律，其中： n_0 为总分子数； n_x 为在 n_0 个分子中自由程 $\lambda \geq x$ 的分子数； λ 为平均自由程； x 为分子飞行距离； $\phi(x)$ 为 $\lambda \geq x$ 的几率。

自由程按长度分布规律，对于研究真空技术中的碰撞、电离、繁流、增生过程有着实用意义。在热阴极电离计、超高真空 BA 计、质谱计中电子和离子的运动过程以及四极质谱计中电离几率的计算和电离机制的各类抽气泵中，电子和离子的运动过程，都脱离不了自由程分布规律的支配，而在 (3) 式中的参变量 λ 和 n_0 则是温度 T 的函数。不同温度下的中性分子乃至电子和离子，具有不同的自由程分布，常温和低温时的电离几率则是有很大差别的，如不作考虑，势必导致电离几率的偏差。

3. 常温和低温下的气体密度

从气体分子运动论推导的理想气体压强方程，是一个与分子密度直接有关的量，即：

$$P = nKT \quad (4)$$

其中 n 为气体的分子密度。当要进行气体的密度计算时，可采用下面密度公式：

$$n = MP/RT \quad (\text{克/厘米}^3) \quad (5)$$

式中 M 为气体的克分子量 (克/克分子)； R 为气体常数。

利用 (5) 式计算一下 1×10^{-3} 托压强下常温和 100K 的空气密度。常温和 100K 时同一压强的密度竟有约 260% 的差别。

4. 麦克斯韦速度分布定律

当温度下降到足以使空气凝结的时候，由于低温真空容器中非等温区的存在，当占空气组成 78% 的氮气开始发生凝聚作用时，这时再看一下速度分布，就会发现这时的气体热运动已经出现了异于常温的麦氏分布。如果这种情况下，仍然还用常温下麦氏分布校准的规管进行低温下非等温过程的真空测量，势必造成错误的结果。

事实上，在小型致冷机致冷的低温泵系统中，这种非麦克斯韦分布的现象，在中、高真空区段就已经发生了。

(二) 分析和讨论

1. 低温和常温下气体真空物性的差异,除上述分析之外,气体的其它性质如:迁移、内摩擦、热传导、自扩散、吸附和解吸等等无不与温度有关。可以说,温度是构成气体物性函数的最基本因子之一。

2. 在低温下,不同类型的气体随着温度的下降,在不同温区就发生了不同类型气体的凝聚现象。如果一个系统中占大气组分 78% 的氮气和 21% 的氧气发生了凝聚作用,当温度继续下降到 4.7K 时,只剩下极微量的氢的饱和蒸汽和难以凝聚的氦成了残余气体的主要成分。这时,如果我们还用常温下通过干燥空气校准的电离规如 BA 规、分离规、抑制规或者弯注规去测量这个氦分压时,就会使测量结果发生令人吃惊的误差。因为氦、氧、氮等气体,具有不相同的电离电位,仅就氦和氮之间的电离电位就有约 500% 的差别。

3. 在低温冷凝抽气系统中,将如何测定和定义低温真空的“极限压强”,对真空测量来说是个十分尖锐的问题。1960 年,有人曾用克劳修斯——克拉柏龙方程反映固态氢饱和蒸汽压的测量,来外推深冷下真空的极限压强^[3]。但到了 1968 年,又通过凝聚氢的平衡压强的实验得出^[4];在低温下氢的饱和蒸汽压的外推曲线,有规律的偏离克劳修斯——克拉柏龙方程。1977 年达道安等同志在极高真空获得的蒸钛实验中,也发现了类似问题^[5]。因此低温下真空环境的极限压强应如何定义和测定,还都没有最后解决。这个问题的解决与否,将对两类工程性学科的实验和资耗产生大的影响:

一类是航天器环模测试是否取得可靠、可信的数据,它直接涉及到飞行器能否理想的,正常的工作;另一类是核物理试验中,真空的测试是否可靠、可信。后一类情况,已引起国外学者的高度重视。1977 年美国费米加速器实验室的 P. Limon 博士和布鲁克海文国立高能实验室的 D. Edwards 教授已经开始研究低温下的真空测量和校准问题^[6]。由此可见,在非等温测量研究中,低温下的真空测量,将是真空科学发展中的重要的一翼。

三、低温真空测量的修正公式

在常温下,一定结构的热规,对于理想气体压强测量为:

$$P = \frac{1}{K} \cdot \frac{I_+}{I_e} \quad (6)$$

(6) 式中: K 为电离规对某种气体的灵敏度 (1/托); I_+ 为离子流 (安), I_e 为电子流 (安)。

在低温真空下,采用 (6) 式进行计算,已不相适应了,气体分子在其临界温度下出现凝聚作用,从而改变着低温真空的气态组成比,亦改变着被电离的气体种类,导致电子能量函数发生偏差,使得 K 值不能保持不变。

为了确定 $K(t)$ 函数的值,可以采用低温下实验比测的方法来求出。图 4 示意了美国布鲁克海文和费米实验室的低温真空比测装置,该装置上设有四极质谱电离规,通过标准采样,向致冷容积进行动力学膨胀比测,并在冷头上装有低温数字测量传感器。

除了采用尤拉折线近似的比测原理外,在态函数 $K(t)$ 的定解上,是否还有其它的简捷途径可寻呢? 回答是可以的,为此目的,我们提出一个低温真空测量的修正方程。该方程是利用热流逸方程、分压定律,在热阴极电离规的线性方程的基础上导出的。

数学形式表示为:

$$P_i = \left(\frac{T_0}{T_i} \right)^{-\frac{1}{2}} \cdot \frac{\alpha}{K_1 K_2 \cdots K_n} \cdot \frac{1}{I_e} \quad (7)$$

式中的 $(T_0/T_i)^{-1/2}$ 为温度修正因子, 其中 T_0 表示规管温度, 一般取值 $420K$ 。 T_i 表示低温, 一般以冷头最低实测温度为准。

式中的 $\alpha/K_1K_2\cdots K_n$ 称为该方程在低温条件下的灵敏度的修正因子。当达到一定程度时, 则发生某种气体的凝聚, 表现为分母上 $(K_1, K_2, \cdots, K_n)$ 的项目的减少。 K_i 称为某种气体的灵敏度, 分子上 α 表示不同系数的剩余气体分压强离子流总和, 这里变系数分压强离子流服从叠加原则。因此, α 也称剩余气体的混合离子流, 直接由离子流放大器测出。

图4 低温真空比测示意图

1. 四极质谱电离规, 2. 20升/秒金属, 3. 20升/秒离子泵, 4. 300K 门, 5. 100K连管, 6. 100K感温探测器, 7. 标准取样室

(7)式是(6)式的一个推论, 经过证明, 当温度由低温变为常温时即 $T_0=T_i$ 时, (7)式便复原为常温下的(6)式, (7)式可看作为(6)式应用于低温下的修正。由于航天事业的开发, 从 $77K$ 到 $2.4K$ 范围内的环境, 已构成真空技术应用的主要场合。因此, 从这个意义上来讲, 常温下的真空测量的(6)式, 只是低温下真空测量方程的一种特殊应用形式。

下面例举两个应用(7)式进行低温下真空度计算的实例:

例1, 一台壁面进行了烘烤的低温冷凝泵系统, 在 $15K$ 的低温下, 用某型号的超高真空电离计测的平衡压强为 6.5×10^{-8} 帕, 已知剩余气体为氮、氢, 试问这时该系统实际的低温真空度是多少?

解: 已知该规对干燥空气灵敏度为10, 对氢为4, 对氮为1.8; 该测量规发射电流为 5×10^{-3} 安。代入(7)式求解:

$$P_i = \frac{1}{\left(\frac{420}{15}\right)^{\frac{1}{2}}} \cdot \left[\frac{2.5 \times 10^{-11} \text{ (实测)}}{4 \times 1.8} \right] \cdot \frac{1}{5 \times 10^{-3}} \approx 1.9 \times 10^{-8} \text{ (帕)}$$

从上边计算可知, 用常温下的(6)式测量低温下此系统的压强竟产生了约385%的偏差。常温方程计算出了这台系统所达到的真空度为 6.5×10^{-8} 托, 而用低温方程作了理论修正时, 这台系统的实际真空度已达到约 1.3×10^{-8} 托。

例2, 一台液氮贮槽式低温泵, 在 $4.2K$ 的低温下, 获得了 7.8×10^{-10} 帕的平衡压强, 已知所用测量规对干燥空气灵敏度为19, 该温度下残余气体是氮和氢, 试求该温度下所达到的实际真空度是多少?

解: 该规对氢的灵敏度为6.4, 对氮的灵敏度为2.9, 发射电流为 2×10^{-3} 安, 代入(7)式求解:

$$P_i = \frac{1}{\left(\frac{420}{4.2}\right)^{\frac{1}{2}}} \left[\frac{4.0 \times 10^{-13} \text{ (实测)}}{6.4 \times 2.9} \right] \cdot \frac{1}{2 \times 10^{-3}} \approx 1.5 \times 10^{-10} \text{ (帕)}$$

从上边计算可知, 用常温下的(6)式测量 $4.2K$ 下的真空度产生了约560%偏差。

通过以上两个例子, 给出应用低温真空测量方程的计算格式, 及给出不同系统常温和低温产生的不同的偏差, 这个修正与资料[7]对环模容器所做的经验修正在数量级上是相当一致的。在实用中具有一定的意义。

(下转第16页)

这种加温所需要的热量约为300万千卡/小时，与空气压缩机的压缩热基本平衡。因此，通过与低温天然气进行热交换来取代用冷水塔冷却循环水，从而可减少冷水塔的负载。

(3) 运行监视系统

为使装置的监视系统方便、高效运行和自动化，要采取以下措施：

a) 将控制设备做成箱式；b) 自动及高度集中控制；c) 通过信息汇总和加工来协助操作人员的判断。

为此，引进用于控制的分散型微处理机，并采用 CRT 控制方式来取代过去模拟仪表的面板控制方式。

以上的讨论是以大阪气体工程技术及日本氧气设备制造厂为中心进行的，获得了理想的结果。

3. 结 束 语

利用液化天然气致冷方式的空气分离装置，是根据液化天然气接收地区而设置的，而液化产品是由低温容器的贮气罐载重汽车进行运输的，为此，即使分离装置的制造费用很低也存在输送成本问题，而且其设置还要受地区限制。

但是，今后还将增加利用液化天然气致冷方式的空气分离装置，一定能够对节约资源和节省能源做出贡献。

(译自“低温工程”(日)19 1 (1984)，胡永年校，

原文作者 松本尚德)

(上接第40页)

参 考 文 献

- [1] 黄本诚, 低温工程, 1 (1979) 10
- [2] 西田启一, 真空(日), 10 (1977)338
- [3] F.X.Eder, Vakuum Technik, 4 (1972) 76
- [4] E.S.Borovik, Sov.Phys.Techphys., 5 (1960)506
- [5] 达道安, 真空技术, 4 (1977) 42
- [6] D.Edwards et al, J.Vac.Sci.Technol., 15 3 (1978) 1186
- [7] 王世民, 真空, 4 (1980)47
- [8] 真空设计手册编写组, 真空设计手册, 上册, 国防工业出版社 (1979)