

金属材料气泡的质谱分析

王 斌

(上海钢铁研究所)

〔摘要〕本文叙述运用气体渗透原理,采用不影响气体组份的小孔流导和四极质谱计,对有气泡和无气泡的金属材料进行对比分析。

一、原 理

本文所分析的对象是经过真空感应炉熔炼的一种磁性材料。它的正常生产^[1]一般要经过熔炼、锻造、热轧、酸洗、冷轧、退火和热处理等工艺。但是,由于真空熔炼不当或者由于生产工艺不佳,在金属带材表面形成长短不一和粗细不均的条形气泡,影响材料的质量。为研究气泡中所含气体及其成因,我们对有无气泡的金属带材进行高温放气下的质谱分析对比,运用了气体渗透和脱附原理,采用了不影响气体组份的小孔流导元件和四极质谱计,通过运算定性地求出气泡内的含气成份。

金属材料气泡的放气原理基于泡内气体对泡壁的渗透现象。所谓渗透^[2,4]包括泡壁对泡内气体的吸附、溶解和扩散,以及泡壁含气向泡外脱附等过程。渗透过程如图1所示。按照下列步骤进行:泡内气体分子或原子碰撞到泡壁内表面被吸附,或以分子形式,或离解成原子态后,在泡壁内表层达到一个平衡溶解度,由于浓度梯度的存在,气体向泡壁外表层扩散,气体原子重新组成分子态。最终,气体分子在泡外的真空作用下被解吸和释放出来。对于泡内气体来说,几乎处于静止状态,压力梯度 dP/dX 及气体分子流速都很小,几乎趋于零。在常温下气泡内的压力不低于一个大气压,当具有气泡的带材从室温加热至 800°C 时,根据查理定律^[14],泡内气体分子压力也应增至原值的3.66倍。在这种高压状态下,泡内气体分子的惯性力很小,气体的内摩擦力起决定性作用,此时可认为泡壁内表层附近的气体几乎不流动,一层气体在另一层气体

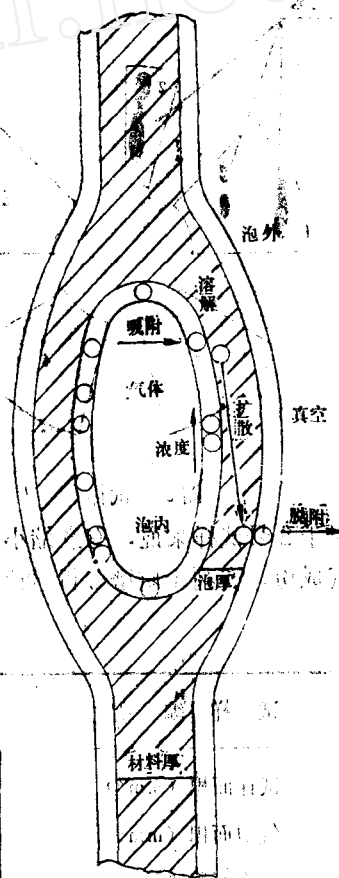


图1 渗透示意图

1986年12月19日收

上作极其缓慢地滑动。在这种状态下, 气体吸附和渗透几乎不受气体种类的影响, 也不受气体分子直径大小的影响。在高温放气测试时, 泡壁内外的压差很大, 达到几个大气压以上, 这有利于气体渗透; 因为泡壁很薄, 在0.17mm左右, 极易渗透; 渗透速率又是温度的指数函数, 在高温下的渗透速率比常温下的渗透速率高几个数量级^[5,6,7]。实验证明, 含有气泡和不含气泡的同种材料, 经过高温加热释放出来的气体是基本相同的。含有气泡的金属材料所释放出来的异种气体, 或者是某种气体的显著增加, 必然是来自于气泡的内部。从金属材料的放气机理来说, 它包括解吸和扩散, 由于金属带材的泡壁很薄, 气泡内表层的吸附、泡壁层内的溶解和扩散、以及气泡外表层的脱附等这几种形式, 既可以认为同时进行, 也可以认为这些过程在很短的时间内一次实现。

二、试样

利用上述的渗透原理先后对六种材料进行过高温放气的气泡质谱分析, 本文针对同一种材料的五件试样进行测试和讨论, 这些试样厚度为0.35mm, 分别含气泡和不含气泡两种类型。

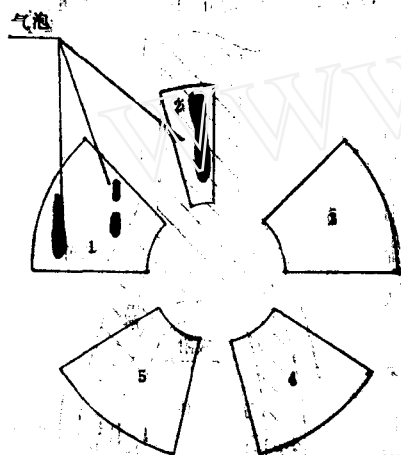


图2 试样

1号和2号试样含有气泡; 3号、4号和5号试样不含气泡。它们的形状及其气泡如图2所示。试样的面积采用重量法测出, 试样中的气泡面积根据实际情况估算, 详细数据列于表1中。从表中可以看出, 除2号试样外, 其余4件试样的面积相近, 均为2号试样面积的3倍左右。表中还可以看出, 试样气泡面积占总面积的百分比有很大的差异, 它们分别为4.7%、26.4%和0%三种。这里所列举的试样面积和气泡面积所占的百分数要考虑下列因素: 首先要保证试样在高温时放气量适当, 如果放气量过高, 虽然经过了降压措施, 但仍不能满足四极质谱计最高工作压力的要求, 如果放气量过低, 由此而引起的质谱计分析误差太大, 所以必须事先进行预测或预估; 其次, 对于2号试样来说, 有意缩小试样总面积, 扩大气泡面积所占的比例, 是为突出气泡内的含气成份, 有利于质谱分析对比。

表1 试样及其气泡的面积

试样编号	1	2	3	4	5
试样面积 (mm ²)	465	148	471	477	418
气泡面积 (mm ²)	22	39	0	0	0
气泡面积比例 (%)	4.7	26.4	0	0	0

试样在装入真空系统之前必须经过严格的清洗, 清洗的方法根据材料种类和污染方式而定^[15]。试样在高温放气测试前必须经过加热预除气, 目的是为了去除材料表面所吸附的气

体, 通常选择预加热温度 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 。

三、设 备

本测试装置主要由材料放气室、气体取样装置、质谱分析室和真空排气系统等四部份组成^[3]。气泡质谱分析系统见图3。材料放气室是一个园管形的玻璃管道, 上端接有超高真空阀, 与气体取样装置连接, 下端接有真空活塞, 便于测试前后装取试样, 活塞上装有石英玻璃支架, 支架上安放待测试样, 试样应尽量放置水平, 且位于放气室中心。在放气室玻璃壳外侧、置放试样的水平位置上套有高频线圈, 由G-P08—C D₁型改制成的恒功率高频感应加热器进行加热, 通常选择加热温度 800°C 维持一分钟, 根据实际需要可改变加热温度和维持时间。气体取样装置是一种降压措施, 金属在高温加热放气后, 气压往往会升至几Pa左右, 在这样的压力下质谱计无法工作, 必须采取确实有效的措施将这样的高压力降至质谱计最佳工作压力范围。目前国内外采用的气体降压方法很多, 像管形流导法、膨胀法、高压强质谱计、自动压强控制法和小孔流导法^[13]等。对于高压强质谱计管来说, 虽然国内外已研制多年, 但到目前为止, 尚无合格的产品可以提供用户。对于具有压电阀的自动压强控制器来说, 虽能够控制所需要的压强, 但由于连接管道过细过长, 引起气体组份在其两端的变化太大。经过多次计算和试用后的管形流导, 虽能保证压力下降到理想的数值, 但造成的失真比较严重, 轻质量分子比较容易通过, 而重质量分子流动缓慢, 造成质谱分析的误差太大。对于膨胀法来说, 理论上可以解释很清楚, 实际上要制造理想的传递容积却比较困难, 采用玻璃制成的传递容积也包含一定长度的连接管道, 不可避免地产生可观的失真, 而金属制造的传递容积加工比较困难。因此, 为了解决上述问题, 我们选择小孔流导法, 本处设计的小孔流导元件是满足国际法规定的标准, 它是在直径35mm薄铝片的中心钻成直径1.6mm园孔构成(铝片厚度为0.2mm), 制成后小孔流导元件固定在直径32mm超高真空阀门中间, 它应满足: (1) 小孔截面积小于内切球表面积的千分之一; (2) 小孔厚度小于内切球直径的五十分之一。根据国际标准法规定, 凡是在分子态下达到这两项技术指标的园形小孔, 则打到小孔上的气体分子不与其他分子相碰撞, 小孔附近的分子分布与没有小孔时器壁附近的分子分布相似, 小孔两侧的气体分布可认为是一致的。通过测试数据表明, 小孔两侧的前后级压力对应关系与材料高温放气压力和质谱分析压力对应关系相一致, 详细数据如表2所示。表2中列出的前级压力即材料放气室产生的压力, 而它所对应的

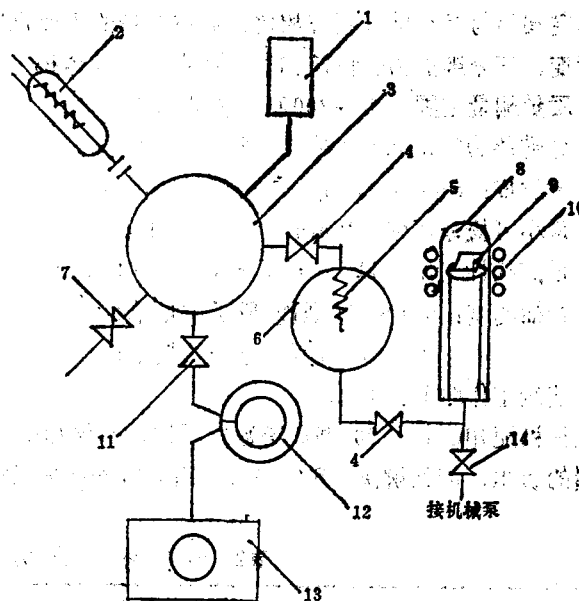


图3 气泡质谱分析系统示意图

1 质谱计管 2 真空规 3 质谱分析室 4 超高真空阀 5 小孔流导 6 贮气室 7 压电阀 8 材料加热室 9 样品 10 加热设备 11 超高真空阀 12 分子泵 13 机械泵 14 真空活塞

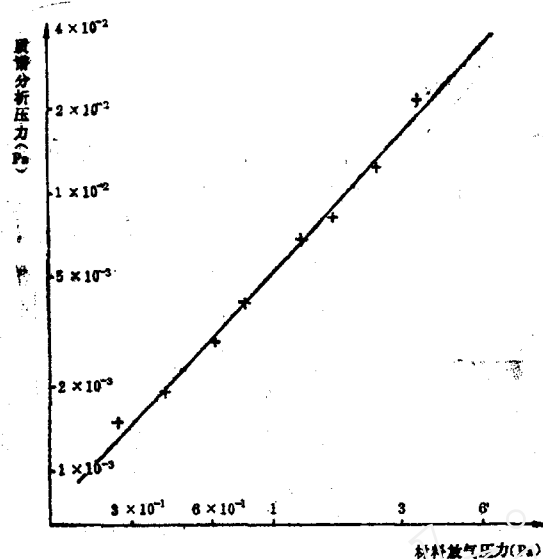


图4 小孔两端压力对应曲线

后级压力即质谱分析室工作压力。同样，我们可用双对数曲线表示小孔两端压力的对应关系，该曲线在材料高温放气的适用范围内近似地呈线性关系，实际情况如图4所示。

气体组份的分析在质谱分析室进行，它是由不锈钢加工而成。其下端通过直径50mm超高真空阀门与真空排气系统相接，质谱分析的主要仪器是SZ-001型四级质谱计，它具有高精度、高分辨能力、快速扫描等优点，并且体积小，重量轻，其技术指标如下：

质量测量范围：1~200原子质量单位；

分辨能力： $R \geq 50$ (对 $^{40}\text{Ar}^+$ ，5% H^+)；

灵敏度： $S_B \geq 0.1\text{A/Pa}$ ；

最小可检分压强： $P_{\min} \leq 5 \times 10^{-9}\text{Pa}$ ；

最高线性工作压强： $P_{\max} \geq 3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ ；

扫描速度：0.1~300毫秒/原子质量单位；

1、3、10秒/原子质量单位；

连续工作时间：8小时。

并且该机配用CMS-200型质谱数据系统，不仅加快了数据处理的速度和精度，减轻了操作人员的负担，而且解决了SZ-001型四级质谱计难以实现的程控质量扫描、快速数据存贮和

表2 小孔两端压力对应值

前级压力(Pa)	3.5	2.5	1.7	1.3	8.0×10^{-1}	6.1×10^{-1}
后级压力(Pa)	2.1×10^{-2}	1.2×10^{-2}	8.0×10^{-3}	6.7×10^{-3}	4.0×10^{-3}	2.9×10^{-3}
前级压力(Pa)	4.0×10^{-1}	2.7×10^{-1}	2.0×10^{-1}	1.5×10^{-1}	1.0×10^{-1}	8.0×10^{-2}
后级压力(Pa)	1.9×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.3×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.13×10^{-3}	1.07×10^{-3}
前级压力(Pa)	6.0×10^{-2}	4.3×10^{-2}	2.7×10^{-2}	2.1×10^{-2}	1.6×10^{-2}	1.25×10^{-2}
后级压力(Pa)	1.0×10^{-3}	9.2×10^{-4}	8.1×10^{-4}	7.9×10^{-4}	7.3×10^{-4}	7.1×10^{-4}

表3 材料放气离子流百分数

离子流 % 质荷比 试 样	2	12	16	18	28	32	44
1	11.0	15.0	12.4	0.8	41.3	0.3	3.0
2	1.8	12.0	11.0	1.5	41.0	0.2	11.8
3	1.4	13.5	12.0	2.0	63.0	0.2	0.5
4	1.3	11.3	10.6	1.8	60.4	0	1.9
5	10.8	14.0	13.0	1.9	53.6	0	1.2

处理,以及多个谱峰的连续监测等问题。在质谱分析室两侧接有压电阀和真空规管,分别用作真空度测量和质谱计校准。真空排气系统主要由机械泵和中频电动涡轮分子泵组成,极限真空度达 10^{-6} Pa。

四、分 析 (8-12, 16)

将前述的金属带材试样逐个依次高温放气,通过小孔流导后由质谱计和数据处理系统得到各组离子流百分比,表3列出五件试样在不同质荷比时所具有的离子流百分数。系统的本底扣除由质谱计本身完成。在计算气体组份时,首先必须从荷质比数值确定离子流种类,根据通常的经验和有关资料^[15,16],人们很容易确定质荷比2、12、18、32和44分别为 H_2^+ 、 C^+ 、 H_2O^+ 、 O_2^+ 和 CO_2^+ 。对于质荷比为16的谱峰来说,它的峰值远比32峰和18峰高得多,因而不可能是它们的碎片峰;再从一氧化碳考虑,它的碎片峰16应为28基峰的百分之一左右,而实测数据为17~30%,因而可以认为16谱峰的绝大部分为甲烷 CH_4 。对于质荷比为28的谱峰来说,一般应有三种可能性,一是氮气;二是一氧化碳;三是乙烷。如果是氮气,则它的碎片峰14应为基峰28的7%左右;如果是乙烷,它的碎片峰26和27也应在基峰28的一半以上。实际上这三个碎片峰都近似为零。再从12谱峰和16谱峰的数值来看,其中绝大多数是 C^+ 和 CH_4^+ ,还有少量的属于CO碎片峰,因而可以认为28谱峰主要是 CO^+ 。下面从测试结果对五件试样释放出来的某些气体进行分析讨论:

(1) 从表3中可以看出,不存在气泡的3~5号试样在高温下释放出来的含44谱峰量偏低,分别为0.5~1.9%;对于存在气泡的1号和2号试样来说,它们的44谱峰量偏高,而且偏高程度又与气泡面积占试样面积的百分比有关,对于气泡面积占26.4%的2号试样,它的44谱峰量也相应增加。从44谱峰来看,无非有三种气体的可能性,一是二氧化碳 CO_2 ,二是丙烷 C_3H_8 ,三是氧化亚氮 N_2O 。 N_2O 的基峰是44,碎片峰是30; C_3H_8 的基峰是30和29,碎片峰是28、44和27; CO_2 的基峰是44,碎片峰是28和16。由于表3中不存在30谱峰,因而排除 NO_2 和 C_3H_8 的可能性, CO_2 却满足基峰和碎片峰的对应值,因而我们认为 CO_2 是金属材料气泡内的含气。

(2) 从表3中还可以看出, CO^+ 含量在无气泡的试样中为53.6%~63%;而在有气泡的试样中 CO^+ 含量仅为41%左右,且气泡面积增大, CO^+ 含量减低。。

(3) 非氧元素气体在气体释放量上不受有无气泡的影响;含氧元素气体在释放量上或多或少受到气泡的影响。对于单氧原子的气体来说,它们的百分含量在减少;对于双氧原子

的气体来说, 它们的百分比含量却增加。

参 考 文 献

- [1] 李云奇, 真空冶金装置钢液真空处理, 真空科学与技术, 2 (1985) P67。
- [2] 真空设计手册(上册), 国防工业出版社, P201, P215。
- [3] 辜学茂, 各种实用真空工程材料的出气率测试, 真空科学与技术, 2 (1985) P33。
- [4] 张年满、朱毓坤, 热脱附谱的分析方法, 真空科学与技术, 6 (1987) P398。
- [5] “金属片高温出气的研究”, 真空技术, 1 (1978) P1。
- [6] T.D.Kirkeudall, J.Vac.Sci.Tech., 3(1966)P214。
- [7] R.L.Reid, J. Vac.Symp.Trans., (1960). P149,P73。
- [8] R.W.Lowson, Vacuum, 12(1962) P145。
- [9] 真空技术讲谈, 真空技术用构成材料(日), 日刊工业新闻社, (1965)。
- [10] R.H.Collins, et al, Vacuum, 11 (1961) P114, P119。
- [11] 染野檀, 真空(日), 1 (1958) P244, 2 (1959) P326。
- [12] K.Haskimoto, et al, Vacuum, 10(1960)P92。
- [13] 王斌, 第四次真空应用学术会议论文集摘要(1985)P47。
- [14] 孙企达、陈建中, 真空测量与仪表, P13。
- [15] 真空设计手册, 下册, 国防工业出版社, P274~P276。
- [16] 清华大学无线电电子学系真空物理与技术教研组, 质谱学导论, P4.29~P4.40。

Mass Spectrometric Analysis of Gas in Metal

Wang Bing

(Shanghai Institute of Iron and Steel Technology)

Received 19, Dec. 1986

Abstract

The composition analysis results of gas in metal specimen by means of pin-pole conductance and quadrupole mass spectrometer are described. Some specimens are metal materials with pores in it, the others are pore-free. The composition and volumes of the gas in both kinds of specimen have been compared.