

星用非金属材料出气模型的应用

姚日剑 王 鷁 王先荣 颜则东

(兰州物理研究所真空低温技术与物理国防科技重点实验室,兰州 730000)

文 摘 卫星上所用非金属材料,在空间真空环境下存在出气行为,产生污染效应。为了研究这种出气行为,本文以扩散理论为理论依据,推导材料出气模型。利用空间分子污染气体分析仪,测试了星用非金属材料的出气速率变化,对所测数据进行曲线拟合,通过试验和理论分析,证实了模型推导的正确性,结果表明:经过6 h的真空加热预处理能够有效减少出气污染。

关键词 星用非金属材料,典型污染物,四极质谱,出气模型,分子污染

Application of Outgassing Model of Nonmetal Materials for Satellite

Yao Rijian Wang Yi Wang Xianrong Yan Zedong

(National Key Laboratory of Vacuum & Cryogenics Technology and Physics, Lanzhou Institute of Physics, Lanzhou 730000)

Abstract In space environment, the nonmetal materials will outgas. This action will result in contamination effect. Therefore, it is essential to study outgassing by means of micromechanics. Diffuse theory is used to build the outgassing model. By using an analytical device, the outgassing rate is measured and analysed theoretically. Results show that outgassing contamination can be reduced effectively when the materials are heat treated previously in vacuum for 6 h.

Key words Nonmetal materials for satellite, Representative contaminant, Quadrupled mass spectrum, Outgassing model, Molecule contamination

1 引言

当非金属材料处于空间真空环境时,由于外部浓度降低,使材料内外部浓度失去平衡,导致发生出气行为,并沉积在光学敏感器件上,产生污染效应^[1]。为了有效避免和减少非金属材料在航天器上造成的污染效应,从理论和试验对这种出气行为进行研究。

材料在空间真空环境下的出气主要是一种扩散行为。根据扩散理论建立模型,然后利用四级质谱测试星用非金属材料在模拟空间环境下的出气过程。如果完全用质谱计分析材料挥发出来有机物蒸气混合物,这种质谱分析工作量大,分析过程复杂。基于这个原因,采用典型污染物,简化测试方案^[2]。

2 出气模型的建立

出气模型遵循扩散理论^[3-4]。扩散方程如下:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

式中, C 为浓度, t 为时间, D 为扩散系数, x 为距离。

厚度为 d 的样品,对两种不同的边界条件,利用

扩散方程研究出气行为^[2],如图1所示。

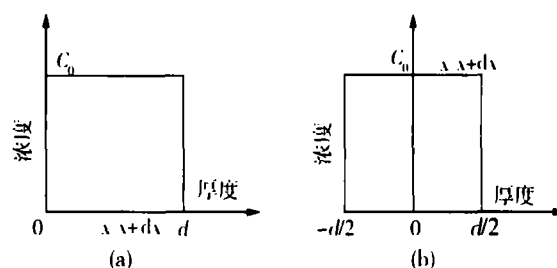


图1 一维扩散出气的初始条件和边界条件

Fig. 1 Initial conditions and boundary conditions for one dimensional diffusion outgassing

图1(a)中边界条件为 $x=0$ 和 d 时, $C(x,t)=0$;初始条件为 $C(x,0)=C_0(0 < x < d)$ 。这里的 C_0 是初始浓度, C 是浓度, d 是材料的厚度。对公式(1)分离变量,令 $C(x,t)=f(x)g(t)$,应用以上边界条件,初始条件和非克第一定律,表面的出气率 q 为:

收稿日期:2006-09-21;修回日期:2006-10-19

作者简介:姚日剑,1978年出生,博士研究生,主要从事空间环境污染研究工作

$$q = \frac{4DC_0}{d} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{d^2}\right] \quad (2)$$

长时间出气率公式可以简化为:

$$q = \frac{4DC_0}{d} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{d^2}\right) \quad (3)$$

式中, D 是扩散系数, d 是样品的厚度, C_0 是浓度, t 是所花费的时间。

同样,把样品从放置在零点坐标改为对称放置,如图1(b)中所示。在 $x = -d/2$ 和 $x = d/2$ 处有同样的边界条件和初始条件,通过推导可以得到材料表面在 t 接近 0 时,出气率趋向一个极限:

$$q = C_0 \left(\frac{D}{\pi t}\right)^{1/2} \quad (4)$$

从上面的推导可以看出,出气率分为两个阶段,在短时间内,即 $t \leq t_0$ 时,遵循公式(4),在长时间出气过程中, $t \geq t_0$ 时,遵循公式(3)。

对公式(2)~(4)进行归一化处理,得到:

$$y_1 = \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-(2n+1)^2 \pi^2 x\right] \quad (5)$$

$$y_2 = \exp(-\pi^2 x) \quad (6)$$

$$y_3 = \frac{1}{4\sqrt{\pi x}} \quad (7)$$

依据公式(5)~(7)可以绘出 $x-y$ 的关系曲线,如图2所示。图3给出了图2的局部放大图。

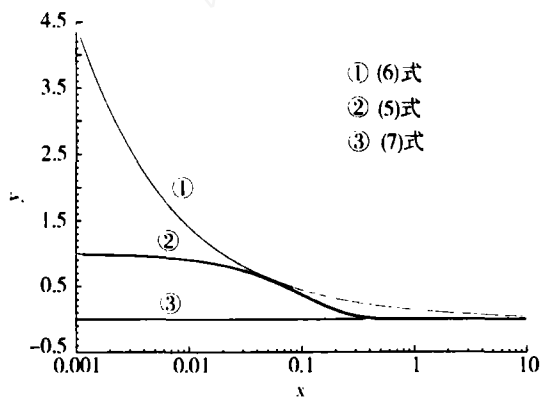


图2 $x-y$ 的关系曲线

Fig. 2 Curves of $x-y$ relation

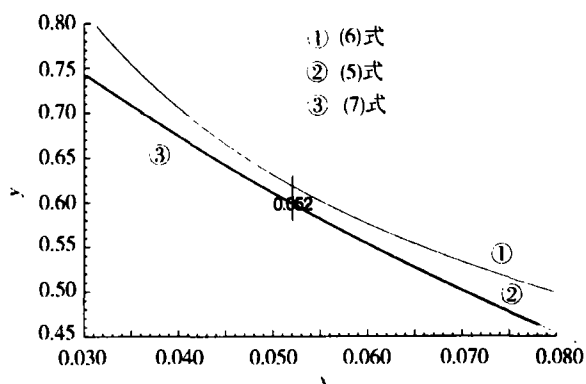


图3 图2的局部放大图

Fig. 3 Part magnified figure of Fig. 2

根据图3,可以粗略认为:

$$q = \begin{cases} C_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}} & t \leq 0.052 \frac{d^2}{D} \\ \frac{4DC_0}{d} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{d^2}\right) & t > 0.052 \frac{d^2}{D} \end{cases} \quad (8)$$

初始浓度 C_0 和扩散系数 D 已知后,通过模型就可以确定材料的出气行为。根据公式(8),可以求出时间段 t 内 ($t_0 = 0.052d^2/D$),材料的出气量:

$$Q = \begin{cases} 2C_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} & t \leq t_0 \\ 0.50C_0 d \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{d^2}\right)\right] & t > t_0 \end{cases} \quad (9)$$

非金属材料在空间使用前,需要根据标准 QJ 1371-88 进行加速测试试验,测试标准中要求测试温度为 125°C ,试验时间为 24 h。而在空间环境下的材料实际温度并非 125°C ,所以有必要考虑加速试验与空间实际使用的等价性。假设出气中的各种材料之间不发生化学变化,根据公式(9),知道出气量的大小取决于扩散系数 D 和出气时间 t ,同一种材料的扩散系数 D 只取决于环境温度 T ,当在不同环境下出气量相等,就认为具有等价性。公式(9)为非金属材料在模拟真空环境下加速实验的条件提供了理论依据。

3 实验分析与模型应用

以上分析是建立在单一出气成分基础上的,实际上非金属材料的出气成分往往不止一种。为此,使用四级质谱研究特定峰的变化规律,即测试材料出气速率的变化。

在实验过程中,对材料出气成分中典型污染物的峰值进行实验监测。材料 T301-3 和四合一胶,出气成分中有一种典型的污染物是邻苯二甲酸酯,它的特征峰值是在质量数 149AMU 处^[5-6]。在恒定的温度下,记录质量数 149AMU 峰值变化情况。不同的材料根据典型污染物的不同可以选择不同质量数的峰值变化作为试验监测的对象。由于试验测试是一个动态的过程,出气物质从出气源(即样品)产生又不断被真空系统抽走,不会进行累积,所以检测到的质谱峰值是出气速率的反映。图4是材料 T301-3 加热稳定到 125°C 所记录的出气质谱。

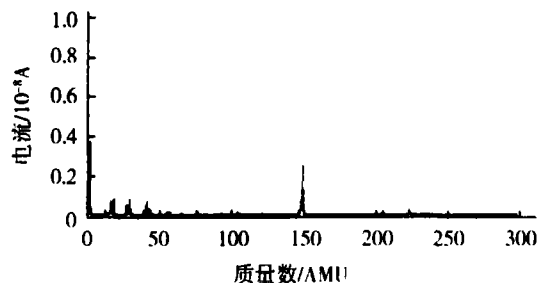


图4 加热稳定到 125°C , T301-3 的出气质谱

Fig. 4 Outgassing mass spectrum of material T301-3 at 125°C

表1给出了T301-3在质量数149AMU处的峰值随时间变化的情况。

表1 T301-3在质量数149AMU处的峰值实验数据

Tab.1 Peak value of T301-3 at 149 AMU

出气条件	峰值高度/ 10^{-9} A	出气条件	峰值高度/ 10^{-9} A
稳定到125℃	2.50	稳定后330 min	0.32
稳定后198 min	7.90	稳定后397 min	0.24
稳定后249 min	0.46		

四合一胶出气中的典型物质也是邻苯二甲酸酯,图5给出了稳定到125℃时的出气质谱图。质量数149AMU在不同时刻的峰值高度如表2所示。

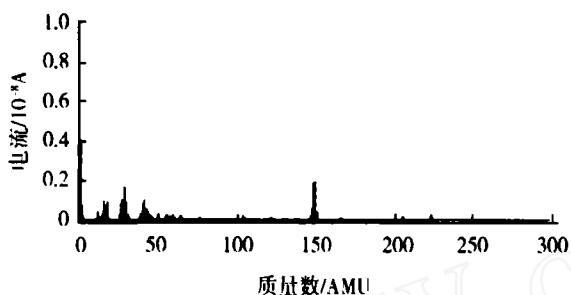


图5 加热稳定到125℃,四合一胶的出气质谱

Fig.5 Outgassing mass spectrum of quadruple glue at 125℃

表2 四合一胶在质量数149AMU处的实验数据

Tab.2 Peak value of quadruple glue at 149 AMU

出气条件	峰值高度/ 10^{-9} A	出气条件	峰值高度/ 10^{-9} A
稳定到125℃	19.7	稳定后329 min	0.29
稳定后239 min	5.5	稳定后381 min	0.28
稳定后299 min	0.36		

样品颗粒 d 为1~2 mm,125℃时非金属材料中的各种成分的扩散系数 $D > 10^{-6}$ cm²/s,可以知道 $t_0 = 0.052d^2/D < 35.67$ min,将样品从室温到加热稳定到125℃所需时间大于 t_0 ,所以表1和表2中的测试数据遵循公式(3)。在试验中,从室温加热到125℃需要一个过程,实验数据是从达到125℃开始记录的,所以材料开始出气到记录数据存在一个时间 Δt ,根据公式(4),同一种材料在恒定的温度下,出气速率可以表示为:

$$q = M \exp[-n(t' + \Delta t)] = M' \exp(nt') \quad (10)$$

在 Δt 一定时, M' 和 $n\Delta t$ 是与温度和材料有关的两个常量。根据表1和表2通过曲线拟合分别求出 M' 和 n ,如表3所示。

表3 两种材料的 M' 和 n 的拟合值

Tab.3 Approximate value of M' and n of two materials

材料	$M'/10^{-8}$	$n/10^{-3}$
T301-3	0.243	6.06
四合一胶	1.94	5.42

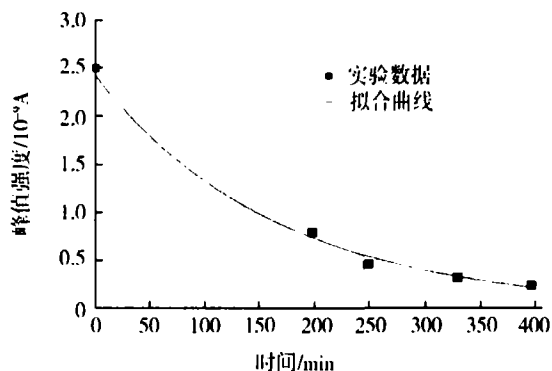
拟合的曲线如图6所示,通过对比分析,发现模型与实验数据比较吻合,具有一致的变化趋势。

求出 M' 和 n 后,因为 $M' = \frac{4DC_0}{d} \exp(-n\Delta t)$ 和 $n = \frac{\pi^2 D}{d^2}$,对于理论上很难求 D 和 C_0 的材料,可以通过这种实验的方法求得。

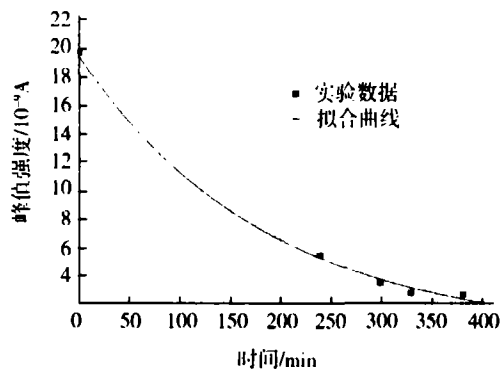
从拟合的曲线中可以看出出气速率的变化趋势,材料的出气主要集中在前面6 h。根据公式(9),计算在前6 h的出气量与总出气量的比例,见公式(11):

$$l = \frac{Q_t}{\lim_{t \rightarrow \infty} Q} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{d^2}\right) = \left[1 - \frac{8}{\pi^2} \exp(-nt)\right] \times 100\% \quad (11)$$

以上述两种材料为例,可知在前面6 h, l 分别为87%和84%,这说明预处理能够有效减少出气污染。



(a) T301-3



(b) 四合一胶

图6 出气速率实验数据和拟合曲线

Fig.6 Testing data and approximate curve of outgassing rate

4 结论

(下转第54页)

生,同时暂停仿真,待用户处理。

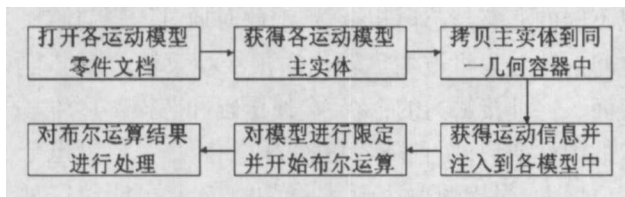


图7 碰撞干涉检测过程图

Fig 7 Process of collision and interference inspection

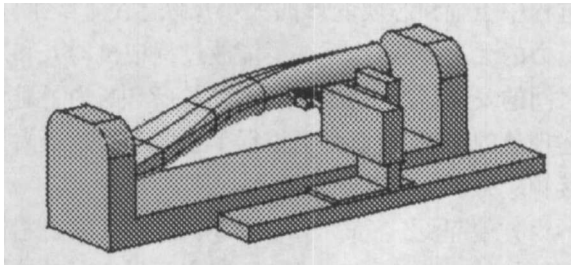


图8 某型飞机进气道模型自动铺放仿真过程

Fig. 8 Simulation process of automatic fiber placement of airplane inlet model

3 结论

(编辑 任涛)

(上接第 50 页)

从扩散原理出发,根据材料的出气机理建立模型,推导出非金属材料表面的出气率和出气量的公式,并通过试验验证模型的正确性。该模型的建立,为卫星上使用的非金属材料进行环境模拟加速实验,所需选取的实验条件提供了理论依据。结合试验,得出星用非金属材料在 125℃ 高真空环境下,经过 6 h 预处理,材料的出气量能够达到整个出气量的 80% 以上,能够有效减少星用非金属材料在空间环境下的出气污染。

参考文献

1 Erlandson R E. MSX contamination experiment Ion mass spectrometer observations during early operations. The Johns Hopkins University Applied Physics Laboratory, Laurel, MD, 20723 - 6099, 1997

1997

2 Ho Y M, Parks H G, Vermeire B. A model for outgassing of organic contamination from wafer carrier boxes. In: Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, IEEE/SEMI, 2002

3 胡汉泉,王迁. 真空物理与技术及其在电子器件中的应用. 北京:国防工业出版社,1982:134 ~ 143

4 Karl Jousten. Thermal outgassing. Physikalisch-Technische Bundesanstalt. Berlin, Germany, 2002:111 ~ 126

5 姚日剑,王先荣,王鹤. 星用非金属材料出气成分测试分析. 真空与低温,2005;6(2):98 ~ 103

6 沈淑娟. 波谱分析法. 上海:华东理工大学出版社,1992:147 ~ 192

(编辑 李洪泉)