

金属真空表面 强化的原理与应用

黄锡森 编著

上海交通大学出版社

JINSHU ZHENKONG
BIAOMIAN QIANGHUA

YUANLI YU
YINGYONG

金属真空表面强化的原理与应用

黄锡森 编著

上海交通大学出版社

内 容 提 要

真空表面强化工艺是改善金属零件性能发展极为迅速的应用技术。本书在简要阐明真空物理知识的基础上,详细介绍了辉光离子渗氮、离子注入、真空镀膜强化及涂层真空烧结强化的设备及基本工艺,还介绍了真空系统主要组成元件的基本知识。本书可作为高等学校机械类专业的选修课教材,也可供有关工程技术人员参考。

金属真空表面强化的原理与应用

出版:上海交通大学出版社

(淮海中路1984弄19号)

发行:新华书店上海发行所

印刷:江苏太仓印刷厂

开本:787×1092(毫米) 1/16

印张:10.75

字数:260000

版次:1989年5月 第1版

印次:1989年5月 第1次

印数:1—2050

科目:189—264

ISBN 7-313-00392-7/TG·17

定 价: 2.15 元

编 者 的 话

近 20 年来,随着航天科学、核能开发、高能物理研究、太阳能利用、激光及大规模集成电路以及近几年崭露头角的表面科学等尖端科技领域的兴起,真空科学与技术也得到迅猛发展。现在它已渗入到科研、生产、生活等各个领域,形成了许多新的工艺技术。本书作为金属材料及热处理专业的选修课教材,向读者介绍真空技术在钢材表面强化方面的应用,拓宽学生的知识面,引导学生在今后的工作中注意这些新的技术动向。

本书在编写过程中,着重介绍一般原理和应用技术,对公式不作推导。为了便于有志于此的读者深入研究,每章篇末均附有文献索引供查考。

目前,国内外在真空表面强化技术方面的研究方兴未艾,本书只作概要的介绍。由于编写水平有限,错误和疏漏之处在所难免,尚望读者指正。

本书在编写中承杜赓林、徐肯堂同志审阅指正,仅此致谢。

黄锡森

1987.10

绪 言

真空技术与热处理技术相结合,产生了真空热处理工艺。最早,真空热处理主要用于钨、钼、铌、钛、锆、铍、钒等金属材料的处理,因为这些材料熔点很高,化学性质活泼,在高温下很容易氧化,且易为热处理炉炉衬耐火材料所沾污。在真空环境中处理,则可以避免上述问题并保证处理质量。其后,随着真空技术的发展,在本世纪 60 年代初应用于工具钢、高速钢、不锈钢和耐热合金等的退火、淬火及回火处理,先后研制成气冷式真空热处理炉,油冷式真空热处理炉,水冷式真空热处理炉,并进一步扩大了真空热处理的钢种和处理零件的范围(见表 0-1),真空热处理得到越来越广泛的应用。

理论和实践研究都表明,金属及其合金在真空中处理,其表面特性能够取得许多在一般大气条件下热处理所不能得到的效果。主要表现在:

一、光亮热处理

几乎所有的金属在空气中加热,都要被空气中的氧和水蒸气氧化,使金属表面生成氧化物。为了防止氧化,就得在各种保护气体或氩、氮等惰性气体中加热,而且要求有害杂质的含量在 1.5 ppm 以下,但惰性气体中的杂质含量一般均较高(表 0-2 列出了苏联资料提供的数据)。为要使杂质含量降低到 1.5 ppm 以下,其纯度要达到 99.999% 以上,无论从技术上、经济上考虑都是不利的。但是真空可以很方便的得到廉价的高纯而无氧化的保护性气氛,能得

表 0-2 惰性气体中的杂质含量

气 体	牌号, ГОСТ 或 TY	杂质成分最高值(容积%)				水 蒸 气	
		氮	氢	氧	碳化氢	g/m ³	露点 (°C)
氩	A. ГОСТ10157-73	0.01	—	0.003	—	0.03	-50
氩	B. ГОСТ10157-73	0.04	—	0.005	—	0.03	-50
氩	B. ГОСТ10157-73	0.1	—	0.005	—	0.03	-50
氩	特纯 MPTY 6-02-377-66	0.005	—	0.001	—	0.02	—
氮	工程用 MPTY55-77-66	0.12	0.06	0.005	0.005	—	-50
氮	高纯度 MPTY55-77-66	0.005	0.0025	0.002	0.003	—	-55

到光亮的无氧化的表面。在真空中不仅因为氧的分压强很低,氧化作用被抑制,而且由于氧的分压低于氧化物的分解压强,在高温加热时产生分解反应。如:

0-1 各种材料热处理温度和真空度的关系

热处理项目		淬 火				退 火	
材 料	预热温度和真空度	淬火温度和真空度	冷却速度	回火温度	最后硬度	温 度	真 空 度
铁素体不锈钢	—	—	—	—	—	630~810℃	1.3×10 ⁻¹ Pa
马氏体不锈钢	—	—	—	—	—	830~900℃	1.3×10 ⁻¹ Pa
奥氏体 不稳定的	—	—	—	—	—	1010~1120℃	1.3×10 ⁻¹ Pa
不锈钢 稳定的	—	—	—	—	—	950~1120℃	1.3×10 ⁻² ~1.3×10 ⁻³ Pa
空冷低合金模具钢	750~800℃以上	850~980℃	20~25 min 内从淬火温度冷却到100℃	—	—	730~870℃	1.3×10 ⁻¹ Pa
高碳高合金压铸模具钢	800~820℃以上 1.3Pa	950~1025℃ 1.3Pa	20~25 min 内从淬火温度冷却到100℃	200~350℃	HRC54~61	870~900℃	1.3Pa
含钨 5~7% 的热压铸模具钢	800~820℃以上 1.3Pa	900~1080℃ 1.3Pa	25~30 min 内从淬火温度冷却到100℃	540~630℃	HRC38~58	—	—
含钨 9~18% 的热压铸模具钢	810~870℃以上 1.3Pa	990~1275℃ 1.3Pa	25~30 min 内从淬火温度冷却到100℃	540~680℃	HRC35~58	810~900℃	1.3Pa
含钨 5~8% 的热压铸模具钢	730~840℃	1080~1230℃	25 min 内从淬火温度冷却到60℃	500~650℃	HRC45~68	—	—
含钨高速钢	810~970℃ 保温 15~20 min 1.3Pa	1180~1520℃ 1.3Pa	18 min 以内从淬火温度冷却到200℃	二次硬化 550~670℃, 1~2h	HRC61~64	870~900℃	1.3Pa
含钨高速钢	800~850℃以上 保温 1.3Pa	1190~1240℃ 1.3Pa	18 min 以内从淬火温度冷却到200℃	二次硬化 550~670℃, 1~2h	HRC60~64	—	—
钨	—	—	—	—	—	1000~1100℃	1.3×10 ⁻¹ ~1.3×10 ⁻⁴ Pa
钨	—	—	—	—	—	1400℃以上	1.3×10 ⁻¹ ~1.3×10 ⁻² Pa
钨	—	—	—	—	—	700~750℃	1.3~1.3×10 ⁻² Pa
钨	—	—	—	—	—	900~1080℃	1.3~1.3×10 ⁻² Pa
钨	—	—	—	—	—	900~1200℃	1.3×10 ⁻² ~1.3×10 ⁻³ Pa
磁性材料	—	—	—	—	—	—	—

表 0-3 真空度及与之相应的杂质含量和露点

真空度(Pa)	1.3×10^4	1.3×10^3	1.3×10^2	1.3×10	1.3	1.3×10^{-1}	1.3×10^{-2}	1.3×10^{-3}
相应的杂质(%)	13.4	1.34	0.134	0.0134				
相应的杂质(ppm)					13.4	1.34	0.134	0.0134
相应的露点(°C)		+11	-10	-40	-99	-74	-88	-101



分解出的氧被真空泵抽除。

二、能净化金属表面

除了还原金属氧化物起净化作用外，在真空中加热还有脱脂作用。金属材料在加工过程中，一般使用冷却液或润滑脂。这些材料多系普通脂肪族，是碳、氢和氧的化合物，蒸气压力较高，在真空中加热时，分解成为氢、水蒸气和二氧化碳气体，其中的氢对金属表面氧化物在真空中有很好的还原作用。逸散在真空室的蒸发物被真空泵所排除。

三、能提高金属材料机械性能

在真空环境内加热金属，具有脱气效果和蒸发现象，适当掌握工艺，对提高材料的机械性能有显著的影响。在大气条件下冶炼的金属，均残存有高温熔炼时溶解的气体，当在真空中加热时，金属中的气体向表面扩散，再从金属表面逸出由真空泵排除。众所周知，氢是形成材料氢脆的因素，而钛、铝等金属和合金又会大量吸氢，使材料机械性能恶化，但在真空中加热，氢在固相中的扩散也较其他气体元素容易。表 0-4 列示了真空退火对含 2%Fe、2%Cr 和 2%Mo 的钛合金机械性能的影响。

表 0-4 真空退火的钛合金的机械性能

处 理 条 件	抗拉强度 (N/mm ²)	屈 服 点 (N/mm ²)	延 伸 率 (%)	压 缩 率 (%)
基 体 合 金	1010	945	7.5	5.2
	735	686	9.8	33.9
	825	756	11.3	23.6
真 空 退 火	1030	940	35.6	43.4
	940	889	33.4	47.6
	945	917	42.3	50.6
规 定 值	910	840	15.0	30.0

又如对硅钢片进行真空退火时，将退火温度提高到 250~1300℃，炉内真空度控制在 1.3

$\times 10^{-1} \sim 1.3 \times 10^{-2}$ Pa, 可去除硅钢片中的 H_2 , CO , CO_2 及 CH_4 等气体, 使诸如氮化物、硫化物分解去除, 并消除内应力和晶格畸变, 使硅钢片的磁导率适中, 弱磁感应强度提高 1~2 倍, 可大大降低磁滞损失和矫顽力。

在工件表面逸放出气体的同时, 由于合金中的元素具有不同的蒸气压, 因而会在真空中蒸发, 必须根据金属或合金的类别, 予以充分注意。如黄铜在真空退火时, 只要温度超过锌的蒸发温度, 便会产生脱锌现象。有时需要通入惰性气体而在低真空下加热, 以保证处理质量。

此外, 真空热处理还兼有不脱碳、变形小, 后加工量少和易于实现自动化等优点。

随着真空技术及真空热处理工艺的发展, 又出现了在真空炉内渗碳、渗金属元素等表面工艺, 近十多年来, 金属真空表面强化技术又有了迅猛的发展, 他们除了保持一般真空热处理工艺的特点外, 还具有一般真空热处理所不备的性能, 如离子热处理及离子注入改性, 真空沉积技术, 真空表面化学处理, 真空涂层熔烧强化等。

传统的真空热处理工艺诸如淬火、回火、退火等, 已有较多的专著介绍, 国内外均已研制了适于各种用途的多种型式的真空热处理炉。本书除在绪言中予以一般介绍外, 不讨论真空热处理的一般工艺及其设备, 而主要介绍金属表面强化的真空工艺新技术。有些内容, 由于作者的水平及掌握资料较少, 只作概略的介绍。

参 考 文 献

- [1] 3·H 马尔麦尔等著:《真空热处理电炉》, 机械工业出版社, 1979 年
- [2] 李贻锦等译:《真空热处理炉》, 机械工业出版社, 1976 年
- [3] 何英介编译:《金属材料的光亮热处理》, 上海人民出版社, 1976 年
- [4] 何英介编:《金属材料的真空热处理》, 上海科学技术出版社, 1981 年

真空热处理金... 机械工业出版社

序号	作者	书名	出版社	年份
1	3·H 马尔麦尔	《真空热处理电炉》	机械工业出版社	1979
2	李贻锦等译	《真空热处理炉》	机械工业出版社	1976
3	何英介编译	《金属材料的光亮热处理》	上海人民出版社	1976
4	何英介编	《金属材料的真空热处理》	上海科学技术出版社	1981

目 录

第1章 真空技术的物理基础	1
1.1 理想气体、气体状态方程.....	1
1.2 气体的压强、真空及其度量.....	3
1.3 气体分子间的碰撞、平均自由程.....	5
1.4 气体分子对器壁的碰撞、余弦定律.....	6
1.5 低压气体的热传导、真空绝热.....	8
1.6 低压气体在管道中的流动、管道流导的计算.....	9
1.6.1 稀薄气体流动状态及其判别.....	9
1.6.2 管道流导能力的计算.....	11
1.6.3 真空管道流导的图算法.....	13
1.7 真空技术的基本方程、有效抽速.....	14
1.8 固-气界面现象.....	16
1.8.1 材料在真空中的放气.....	17
1.8.2 气体通过材料的渗透.....	20
1.9 液-气界面现象、蒸发与凝结.....	22
1.10 气体放电.....	22
1.10.1 气体放电机理.....	23
1.10.2 气体放电的全程伏安特性曲线.....	24
1.10.3 气体放电的辉光现象.....	27
1.10.4 阴极溅射.....	30
第2章 辉光离子热处理技术	31
2.1 辉光离子渗氮.....	31
2.1.1 辉光离子渗氮的基本原理及其评价.....	31
2.1.2 辉光离子渗氮的放电特点.....	36
2.1.3 辉光离子渗氮炉结构及其主要部件.....	38
2.1.4 辉光离子渗氮炉的电源.....	45
2.1.5 辉光离子渗氮炉的气源.....	53
2.1.6 离子渗氮炉操作.....	54
2.1.7 辉光离子渗氮工艺的发展.....	55
2.2 辉光离子放电渗元素的其他应用.....	57
2.2.1 真空离子渗碳及氮碳共渗(离子软氮化).....	57
2.2.2 离子渗硫及硫氮共渗.....	58
2.2.3 离子渗其他元素.....	58
2.3 离子热处理设备的发展.....	60
第3章 离子注入技术与材料改性	64

3.1 离子注入原理及其特点	64
3.2 离子注入金属的物理过程	65
3.3 轰击扩散离子注入法(或称辐射合金化法)	66
3.4 离子注入技术的应用	67
第4章 真空沉积薄膜强化技术	71
4.1 真空蒸发镀膜原理及其基本过程	73
4.2 溅射镀膜	75
4.2.1 溅射镀膜的原理和特点	76
4.2.2 二极溅射	82
4.2.3 三极或四极溅射	84
4.2.4 磁控溅射	86
4.3 离子镀膜	93
4.3.1 直流二极、三极及多极型离子镀膜	98
4.3.2 射频法离子镀膜	99
4.3.3 活性化学反应离子镀膜(ARE法)	100
4.3.4 空心阴极放电离子镀(HCD法)	102
4.4 化学气相沉积(CVD法)	111
4.4.1 化学气相沉积的原理和特点	113
4.4.2 等离子体化学气相沉积	116
第5章 钢的普通真空化学热处理	123
5.1 普通真空化学热处理的类型及其基本物理化学过程	123
5.2 真空渗碳	125
5.3 真空渗氮及碳氮共渗	127
5.4 真空渗其他非金属元素	127
5.5 真空渗金属元素	129
5.6 真空渗复化合物—TiC	136
第6章 涂层真空熔烧强化	138
6.1 涂层真空熔烧合金层的性能	138
6.2 涂层真空熔烧炉	139
6.3 真空熔烧涂层工艺简介	140
6.4 涂层烧结法的其他应用	141
第7章 真空表面强化设备的真空系统	142
7.1 真空获得设备	142
7.1.1 油封式机械真空泵	143
7.1.2 罗茨泵(机械增压泵)	148
7.1.3 油蒸汽流泵	149
7.2 真空测量	153
7.3 真空系统元件	157
7.4 真空系统举例	161

第1章 真空技术的物理基础

1.1 理想气体、气体状态方程

真空技术研究稀薄气体中的现象、理论及其应用。为了反映最本质的方面,一般以理想气体为模型。从气体分子运动论的观点,理想气体是指符合下述假设的一种理论模型:

1. 气体本身的体积与它的活动空间相比是微不足道的;在研究分子运动时,可将分子看成几何点。

2. 除了碰撞之外,每个分子的运动是完全独立的,不受其他分子的影响。即认为分子之间没有相互作用力。

因为气体的真空状态是稀薄气体状态,其情况与理想气体很相近,因此在真空技术中完全可以应用理想气体模型而不必作任何修正。

一定质量的气体,其状态可以由 p 、 V 、 T 三个参数来描述,这三个参数之间的关系是:

$$pV = \frac{M}{\mu} RT \quad (1-1)$$

式中: M —气体的质量;

μ —该种气体的摩尔质量;

R —气体普适常数,简称气体常数,它与气体的种类无关。

p 、 V 、 T —气体的压强、体积和绝对温度,是气体的状态参数。

在方程(1-1)中,如取1个摩尔的气体,便 $M = \mu$,则

$$pV = RT \quad (1-2)$$

根据阿佛加德罗定律,1 mol 不同种类的气体,具有同一分子数,即 6.022×10^{23} 个。令 $N_0 = 6.022 \times 10^{23}$,称为阿佛加德罗常数。式(1-1)中的 μ 便是 N_0 个分子的总质量,故

$$\mu = N_0 m \quad (1-3)$$

式中 m —单个分子的质量。

若 M 克气体中,所包含的气体分子数为 N ,则

$$M = mN \quad (1-4)$$

将式(1-3)、(1-4)代入式(1-1),整理后得:

$$p = \frac{N}{V} \frac{R}{N_0} T \quad (1-5)$$

式中 $\frac{N}{V}$ 表示气体单位体积中的分子数,称为分子密度,用 n 表示。

$\frac{R}{N_0}$ 中的 R 和 N_0 都是恒量,其比值仍是恒量称为波尔兹曼常数,用 k 表示。据此,式

(1-5)可表示为

$$p = nkT \quad (1-6)$$

式(1-1)称为气体状态方程,式(1-6)为真空技术中常用的气体状态方程的另一种表达式。而式(1-2)称为克拉泊龙方程。

应用上述方程时,注意气体普适常数 R 的单位及数值要视 p, V 所用单位而定。如 p 的单位用 Pa, V 的单位用 m^3 时,则

$$R = 8.31441 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K});$$

如 p 的单位用 atm, V 的单位用 l, 则

$$R = 8.20568 \times 10^{-2} \text{ atm} \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{K});$$

在真空技术中,压强常用 Pa, V 用 l, 则

$$R = 8.314 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{l}/(\text{mol} \cdot \text{K})。$$

至于波尔兹曼常数 k 的单位及数值,可从 $k = \frac{R}{N_0}$ 求得:

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

气体状态方程,概括了一些重要的气体定律。对式(1-1)讨论可得:

1. 一定质量的气体在恒定温度下,式子等号右边为常数,即

$$pV = \text{常数} \quad (1-7)$$

在恒定温度下,一定质量的气体体积与压强成反比,这便是波义耳定律。由此可得在恒定温度下,有关系式

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (1-8)$$

2. 一定质量的气体在恒定压强下,其体积随温度而线性增加。这便是盖·吕萨克定律。其数学表达式为:

$$V_T = \alpha V_0 T \quad (1-9)$$

式中: V_T —绝对温度 T 时的体积;

V_0 — 0°C 时的体积;

α —气体的体积膨胀系数,对一切气体都等于 $\frac{1}{273}$ 。

如用摄氏温标表示,则:

$$V_T = V_0(1 + \alpha t) \quad (1-10)$$

式中: t —摄氏温度。

3. 一定质量的气体在恒定体积下,其压强随温度而线性增加,这便是查理定律。其数学表达式为

$$p_T = \alpha p_0 T \quad (1-11)$$

式中: p_T —绝对温度 T 时的压强;

p_0 — 0°C 时的压强;

α —气体压强的温度系数。对一切气体也都等于 $\frac{1}{273}$ 。

如用摄氏温标表示,则:

$$p_T = p_0(1 + \alpha t) \quad (1-12)$$

1.2 气体的压强、真空及其度量

从气体分子运动论的观点而言,气体的压强是大量气体分子碰撞在单位面积器壁而产生的宏观结果。当气体分子与器壁碰撞时,因能量转换而产生动量的变化,这种变化率的平均统计结果便表现为气体对器壁的压力。单位面积上所受到的压力称为气体的压强。这个对器壁的压强概念可推广应用于气体内部,气体内部的任一部分受到周围气体的压力,同时它也施加相等的压力于周围气体。用假想的界面来考虑时,气体内部的压力关系便可用压强来表示。下式是气体的压强方程:

$$p = \frac{1}{3} mn \overline{v^2} \quad (1-13)$$

式中: v —气体分子的运动速度。

方程表明气体压强正比于单位体积中的分子数 n ,同时正比于分子的平均能量。

式(1-6)是气体压强的另一表达式,它将压强 p 与温度 T 直接联系起来,而式(1-13)则反映了宏观量 p 与微观量 m, n, v 之间的关系。

以上公式适用于单一气体,但实际上更多遇到的是混合气体。当为混合气体时,混合气体的总压强等于其各组成气体的分压强 $p_i (i=1, 2, \dots, k)$ 之和。这个关系称为道尔顿分压定律。用公式表示为

$$p = p_1 + p_2 + \dots + p_k \quad (1-14)$$

式中的分压强 p_i 是指各成份气体单独占有混合气体原有体积时所具有的压强。

当混合气体中存在可凝性蒸气时,可凝性蒸气只能达到其在该温度下饱和蒸气压的压强。超过这个压强,可凝性蒸气便液化了。

气体压强的单位取决于力及面积所用的单位。表 1-1 列出了不同压强单位及其相互换算关系。

地球周围紧紧地覆盖着一层厚厚的大气层,它所具有的压强称为大气压强,简称大气压(记作 atm)。离地面的高度、温度及湿度的变化均影响大气压的数值。物理学上把与 760 mm 高汞柱压强相当的大气压定义为 1 标准大气压。

根据我国机械工业部指导性技术文件《真空设备名词术语》的定义,真空是指在给定的空间内,低于标准大气压的气体状态。由式(1-6),压强是 n 的函数,量度真空最直接的物理量应该是每单位体积中的气体分子数。由于这种计量方法是比较困难的,所以一般均以压强的高低来量度真空度的高低。气体压强高,真空度低;气体压强低,真空度高。

根据意大利科学家托里拆利的实验,历史上沿用以毫米汞柱(mmHg)高作为测量压强的单位,称作托(记作 Torr)。1 标准大气压为 760 Torr。由于这种计量并不是精确的,所以第 16 届国际计量大会决定以牛顿/米²(记作 N/m²)作为国际单位制压强单位。N/m² 压强单位称为帕斯卡,简称帕(记作 Pa)。由于以 Torr 为压强单位已在历史上广为采用,国际单位制的 Pa 的应用只是开始,故在目前的一般真空技术文献中,两种单位均有应用,但 Pa 作为压强单位已为我国及世界很多国家所采用,将会逐渐普及。鉴于这种历史情况,本章除力求采用 SI 单位外,对于过去文献所提供的测量数据及算图等,考虑到它的使用价值,仍保留其使用的传统单位,而在适当位置,列出换算关系。

表 1-1 压强单位换算表

	帕 (Pa)	托 (Torr)	微米汞柱 (μmHg)	微巴 (μbar)	毫巴 (mbar)	大气压 (atm)	工程大 气压 (am)	英寸汞柱 (inHg)	磅/英寸 ² (lb/in ²)
1 Pa (1 N/m ²)	1	7.50062×10^{-3}	7.50062	10	10^2	9.86923×10^{-6}	1.0197×10^{-5}	2.953×10^{-4}	1.450×10^{-4}
1 Torr (1mmHg)	133.322	1	10^3	1333.22	1.33322	1.31579×10^{-3}	1.3595×10^{-3}	3.937×10^{-2}	1.934×10^{-2}
1 μmHg	0.133322	10^{-3}	1	1.33322	1.33322×10^{-3}	1.31579×10^{-6}	1.3595×10^{-6}	3.937×10^{-5}	1.934×10^{-5}
1 μbar (1dyn/cm ²)	10^{-1}	7.50062×10^{-4}	7.50062×10^{-1}	1	10^{-3}	9.86923×10^{-7}	1.0197×10^{-6}	2.953×10^{-5}	1.450×10^{-5}
1 mbar	10^2	7.50062×10^{-1}	7.50062×10^2	10^3	1	9.86923×10^{-4}	1.0197×10^{-3}	2.953×10^{-2}	1.450×10^{-2}
1 atm	101325	760	760×10^3	1013.25×10^3	1013.52	1	1.0333	29.921	14.696
1 am (1 kg/cm ²)	98066.3	735.56	735.56×10^2	980663	980663×10^{-3}	0.967839	1	28.959	14.223
1 inHg	3386	25.40	25.40×10^3	3.386×10^4	33.86	3.342×10^{-2}	3.453×10^{-2}	1	4.912×10^{-1}
1 lb/in ²	6895	51.715	51.715×10^3	6.895×10^4	68.95	6.806×10^{-2}	7.031×10^{-2}	2.086	1

由表 1-1 可见

$$1 \text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2 \text{ Pa} \approx 10^2 \text{ Pa}.$$

这可用于粗略换算。

在压强高于 10^2 Pa 时,有时以真空百分数作为测量单位,即

$$\text{真空百分数 } \delta\% = \frac{101325 - p}{101325} \times 100\% \quad (1\text{E}15)$$

式中 p 的单位为 Pa。

表 1-2 常温下低压空间中大气分子的密度

压 强 (Pa)	大气分子密度 (个/cm ³)	压 强 (Pa)	大气分子密度 (个/cm ³)
1×10^5	2.5×10^{19}	1.3×10^{-5}	3.3×10^9
3×10^4	$9.7 \times 10^{18}(1)$	1.3×10^{-6}	3.3×10^8
1.3×10^4	3.3×10^{18}	2.3×10^{-6}	$1.4 \times 10^8(2)$
1.3×10^3	3.3×10^{17}	1.3×10^{-7}	3.3×10^7
1.3×10^2	3.3×10^{16}	1.3×10^{-8}	3.3×10^6
1.3×10	3.3×10^{15}	1.3×10^{-9}	3.3×10^5
1.3	3.3×10^{14}	1.3×10^{-10}	3.3×10^4
1.3×10^{-1}	3.3×10^{13}	1.3×10^{-11}	3.3×10^3
1.3×10^{-2}	3.3×10^{12}	1.3×10^{-12}	3.3×10^2
1.3×10^{-3}	3.3×10^{11}	1.3×10^{-13}	3.3×10^1
1.3×10^{-4}	3.3×10^{10}	1.3×10^{-14}	3.3×10^0

注:表中(1)、(2)两项的数值,前者是世界第一高峰珠穆朗玛峰顶上的压强,后者是我国第一颗人造地球卫星近地点运行轨道上的压强。

上面讲到,度量真空最直接的物理量为 n , 而实际用压强作为测量真空的单位。两者间的关系见表 1-2。

由表 1-2 可见,真空并非是没有物质的空间,它只是一种稀薄气体状态。真空度越高,单位体积内的气体分子数越少,气体越稀薄。反之亦然。

1.3 气体分子间的碰撞、平均自由程

气体分子处在不断的无规则的运动状态,虽然分子很微小,但仍然有一定的体积,因此在运动时,它们相互间不断碰撞。分子运动论假设这些碰撞完全是弹性碰撞,在碰撞时是没有能量损失的。

气体分子运动的速率是很高的,且是温度的函数。在室温条件下,分子运动的平均速度约为 500 m/s, 远比声速(340 m/s)快。不同种类气体的速率不同,它反比于 m 的 $\frac{1}{2}$ 次方。但是当我们打开一瓶乙醚或酒精时,并不能立刻闻到它们的气味,而要经过一相当时间才能嗅到,这是因为其气体分子不能以上述速率散播开来,在它以极快的速率扩散过程中要经过无数次的碰撞,使它不断改变运动方向,其路程最终由很多折线所组成。碰撞是如此之多,在一秒钟内,平均将发生一百万次碰撞。相碰瞬间只 10^{-13} s。

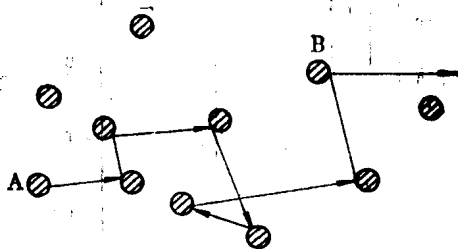


图 1-1 分子自由程的折线形式

如果我们跟踪其中一个分子的运动过程,则当它由 A 而达于 B 时,其运动的路程如图 1-1 所示。图中接连两次碰撞之间的路程称为气体分子运动的自由程。分子间的这种碰撞纯属随机过程,自由程长短差异很大,但它们之间必然存在一个平均值,这个平均值称为平均自由程长度,简称平均自由程,记作 $\bar{\lambda}$ 。据推导:

自由程长短差异很大,但它们之间必然存在一个平均值,这个平均值称为平均自由程长度,简称平均自由程,记作 $\bar{\lambda}$ 。据推导:

$$\bar{\lambda} p = \frac{10 kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2} = \text{常数} \quad (1-16)$$

式中: σ —气体分子的直径(cm)

p —气体压强(Pa)

由上式可知,气体分子的平均自由程 $\bar{\lambda}$ 与气体的压强 p 成反比。压强越低(真空度越高),平均自由程越长。当 T 一定时, $\bar{\lambda}$ 与 p 的乘积为一常数。

不同种类气体分子的直径 σ 不同,因此在相同温度下的不同气体自由程也不同。对于 20℃ 的任一气体

$$\bar{\lambda} = \frac{9.11 \times 10^{-10}}{p \sigma^2} \text{ (cm)} \quad (1-17)$$

对于 20℃ 的空气

$$\bar{\lambda} = \frac{6.52 \times 10^{-11}}{p} \text{ (cm)} \quad (1-18)$$

利用图1-2可以找出各种气体在不同压强和温度下的平均自由程。其使用方法是连接压强 p 与温度 T 交于参考线 X 上的一点,由该点与气体分子直径 σ 的连线交 $\bar{\lambda}$ 线于一点,这点所示数值便为所求之 $\bar{\lambda}$ 。如 0°C 、 $1.3 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 时空气的平均自由程 $\bar{\lambda}$ 为 5 cm 。

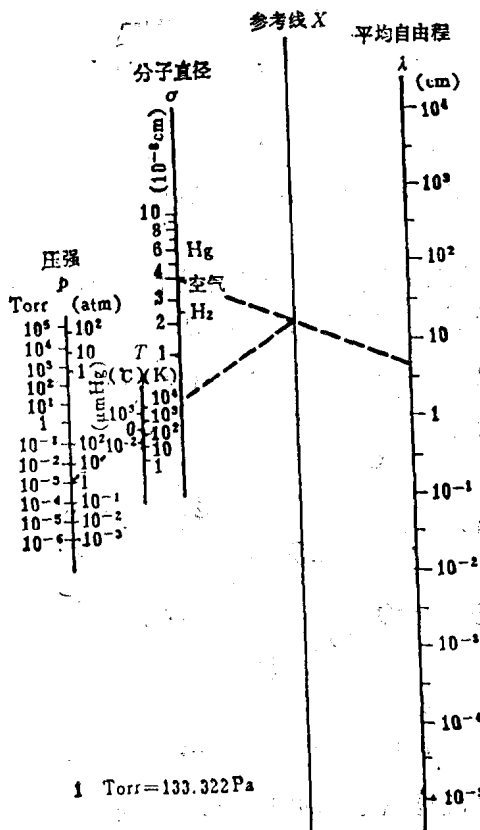


图 1-2 各种气体的平均自由程列线图

离子或电子在气体中运动时,也将与分子碰撞而形成平均自由程。对离子而言,其直径可视为与分子直径相同,但其运动速率因受电场的作用而远大于分子的运动速率,其平均自由程 $\bar{\lambda}_L$ 可按下式计算:

$$\bar{\lambda}_L = \frac{1}{\pi n \sigma^2} = \sqrt{2} \bar{\lambda} \approx 1.4 \bar{\lambda} \text{ (cm)} \quad (1-19)$$

电子的直径很小,在电场作用下的运动速率更快,其平均自由程 $\bar{\lambda}_e$ 为

$$\bar{\lambda}_e = \frac{4}{\pi n \sigma^2} = 4\sqrt{2} \bar{\lambda} \approx 5.7 \bar{\lambda} \text{ (cm)} \quad (1-20)$$

当气体分子行经 x 长路程时,若 $\bar{\lambda} \gg x$,是不是就没有相互碰撞呢?不是的,因为实际自由程有长有短,只有其自由程大于或等于平均自由程的那部分分子才能无碰撞地通过,其几率为

$$n_x = n e^{-x/\bar{\lambda}} \quad (1-21)$$

式中: n_x —单位体积中总数为 n 的分子中其自由程大于或等于 x 的总分子数。

这个式子表明了分子自由程的分布规律,当 x 增大时,未碰撞的分子数将按指数关系减少。如 $x =$

$\bar{\lambda}$ 时, $n_x = 0.368 n$; $x = 2 \bar{\lambda}$ 时 $n_x = 0.125 n$; 当 $x = 3 \bar{\lambda}$ 时, $n_x = 0.05 n$; 当 $x = 5 \bar{\lambda}$ 时, $n_x = 0.0068 n$ 。

1.4 气体分子对器壁的碰撞,余弦定律

碰撞不仅发生于气体分子之间,而且发生在与气体接触的界面,如容器器壁,与气体接触的液面等。那么在平衡状态下单位时间内与单位面积器壁发生碰撞的气体分子数目有多少呢?根据图 1-3 推导可得:

$$d\gamma(\theta) = \frac{n \bar{v}}{4\pi} \cos \theta d\omega ds \quad (1-22)$$

即以与 ds 法线成 θ 角的立体角 $d\omega$ 飞来,碰撞到 ds 面积元上的分子数目与 $\cos \theta$ 成正比。这就是真空技术中常用的余弦定律。

式中 $d\omega$ 就是角度 θ 与 $\theta + d\theta$ 的两锥面间所包括的立体角。将 $d\omega$ 换算成 $d\theta$,则式(1-22)改为:

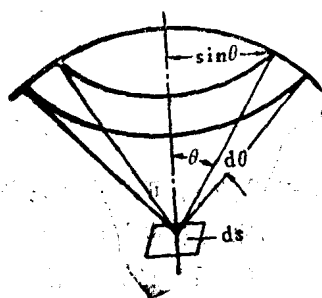


图 1-3 余弦定律示意图

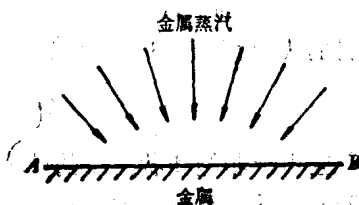


图 1-4 灼热金属的蒸发

$$d\gamma(\theta) = \frac{n \cdot \bar{v}}{2} \sin \theta \cos \theta d\theta ds \quad (1-23)$$

这是余弦定律的又一表达式。若取单位面积,将 θ 从 $0 \rightarrow \pi/2$ 积分,则得单位时间内碰撞于单位面积上的气体分子数:

$$\gamma = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (\text{个}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}) \quad (1-24)$$

这个数目常称为碰撞频度,也简称碰撞壁数。

据此式可以算得在室温及常压下,每秒碰撞在 1cm^2 器壁上的分子数约为 3.5×10^{23} 个。按阿佛加德罗常数可知其分子数多于 $1/2 \text{ mol}$,其体积大于 12 l !

当研究灼热的金属表面 AB 时(图 1-4),其上空存在有金属蒸气,根据式(1-24)可算得金属蒸气对 AB 面的碰壁数 γ 。这些碰撞于金属表面的蒸气分子,一部分凝结为金属,一部分返回蒸气空间。设凝结于金属的分子占总数 γ 的百分比为 α ,则凝结的总数为 $\alpha\gamma$ 。 α 称为凝结系数。

与此同时,金属中的分子也不断从 AB 面蒸发出来成为蒸气分子。设单位时间通过单位表面蒸发出来的蒸气分子数为 γ' ,则当凝结与蒸发处于平衡状态时,有

$$\gamma' = \alpha\gamma$$

这样的平衡状态称为饱和状态。在饱和状态下蒸气的分子密度和压强分别称为饱和蒸气密度和饱和蒸气压强,分别用 n_b 和 P_b 表示。饱和蒸气压只决定于物质本身的性质和温度。若:单一分子的质量为 m ,则蒸发出来的金属质量为

$$G = \gamma' m = \alpha m \gamma = \alpha m \frac{1}{4} n_b \bar{v} \quad (1-25)$$

因为 $n_b = \frac{p_b}{kT}$, $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$,代入整理得

$$G = \alpha p_b \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \quad (1-26)$$

因为 $N_0 m = \mu$, $N_0 k = R$,代入整理得