

Vsebina

Predstavljene so karakteristike domačih elastomernih tesnil. Karakterizacija obsega podatke o razplinjevanju vključno z masnim spektrom, difuzijski koeficient in koeficient permeacije ter podatke o sorpciji plinov v elastomerih. Podani so nekateri konkretni izračuni za uporabo izmerjenih vrednosti v praksi.

1. UVOD

Za doseganje visokega vakuumu je potrebno iz vakuumskega sistema odstraniti velike količine plinov. V visokovakuumskem področju je večina prisotnih plinov adsorbirana na površini materiala ali absorbirana v materialih vakuumskega sistema, od koder se s procesi desorpcije in difuzije sproščajo v vakuumsko posodo. Elastomerna tesnila so velik vir plinov v vakuumskem sistemu in lahko s svojimi lastnostmi resno omejujejo dosegljiv tlak sistema. Največ uporabljana elastomera v vakuumski tehniki sta perbunan in viton.

Perbunan (ASTM oznaka NBR) je kopolimer butadiena in akrilonitrila. Glavna odlika tega materiala je velika odpornost na olja in nekatera topila. Viton (FKM) je trgovsko ime firme Du Pont za kopolimer viniliden fluorida in heksafluoropropilena. Zaradi visoke vsebnosti fluora (65%) je ta elastomer zelo obstojen na povišanih temperaturah, saj se mu pri 260°C lastnosti podobno spremenijo kot perbunanu pri 130 °C. Tudi kemijsko je viton precej bolj odporen od perbunana, podatke o odpornosti na različne kemikalije pa najdemo v literaturi¹. Za normalno rabo se priporočajo temperature do 100°C za perbunan in do 150 °C za viton, daljša uporaba pri teh temperaturah pa je problematična zaradi izgube sile tesnjenja. Za uporabo pri nizkih temperaturah ta dva elastomera nista primerna, saj ima perbunan točko prehoda v steklasto fazo pri -24°C, viton pa pri -35°C. Viton je manj prožen od perbunana in to lastnost lahko uporabimo za ločevanje tesnil iz enega ali drugega materiala. Bolj zanesljiv kriterij za ločevanje pa je teža tesnilk: specifična gostota vitona (1,82 g/cm³) je precej večja od gostote perbunana (1,3 g/cm³).

Razplinjevanju materialov se v vakuumski tehniki posveča velika pozornost. V literaturi najdemo podatke o metodah meritev², teorijah poteka razplinjevanja³ ter pregleden članek o permeaciji in razplinjevanju vakuumskih materialov⁴. O vakuumskih lastnostih elastomerov je tudi že precej napisanega^{5,6,7}, vendar se podatki med seboj precej razlikujejo zaradi različne sestave materialov, predzgodovine in drugih faktorjev. Tako je bilo potrebno tudi za domača elastomerna tesnila napraviti meritve razplinjevanja.

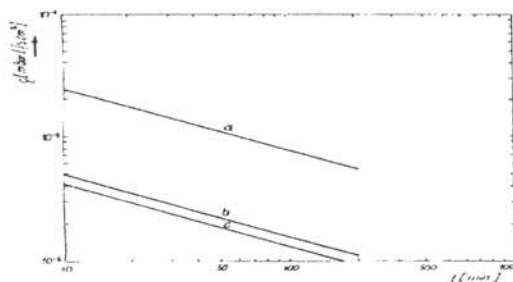
2. EKSPERIMENTALNO DELO

Razplinjevanje smo merili na vzorcih O-obročev iz perbunana in vitona firme Teng, Škofljica, dimenzij ϕ 40x5

skupne površine 200 cm². Za primerjavo smo merili tudi razplinjevanje L tesnilke iz vitilana firme Leybold s površino 530 cm². Vzorci so bili hranjeni v laboratorijskih razmerah več kot mesec dni pred eksperimentom. Meritve so bile narejene v vakuumskem sistemu s kovinskim zvonom premera 300 mm, opremljenim s turbomolekularno črpalko. Sistem je bil tesnjen z vitonskimi tesnili. Za zmanjšanje razplinjevanja sistema smo ga pred vsakim eksperimentom izčrpali do pod 1.10⁻⁶ mbar in prepihali s suhim N₂. Sistem je bil pod atmosferskim tlakom le 2 min, kar je zadostovalo za menjavo vzorcev. Tak postopek je zagotovil dobro ponovljivost in minimalno razplinjevanje danega sistema. Ker razplinjevanje sistema ni bilo zanemarljivo, smo ga pri izračunavanju razplinjevanja vzorcev od celotnega razplinjevanja odšteli. Razplinjevanje je bilo usmerjeno primerjalno glede na odčitek tlaka ionizacijskega merilnika pri vpuščanju znanega zračnega leaka. Masni spekter je bil posnet s spektrometrom Leisk SM 1000. Kot komplementarno meritev smo za ugotavljanje dolgotrajnega obnašanja tesnilk naredili sorpcijski eksperiment. V tem primeru so bile tesnilke 14 dni pod vakuumom, nakar smo jih izpostavili atmosferskim pogojem in merili prirastek teže z analitsko tehtnico. Meritev sorpcije, kot tudi klimatizacija tesnilk pred meritvijo razplinjevanja je bila narejena v laboratorijskih razmerah s povprečno temperaturo 22°C in 60% relativno vlažnostjo.

3. REZULTATI

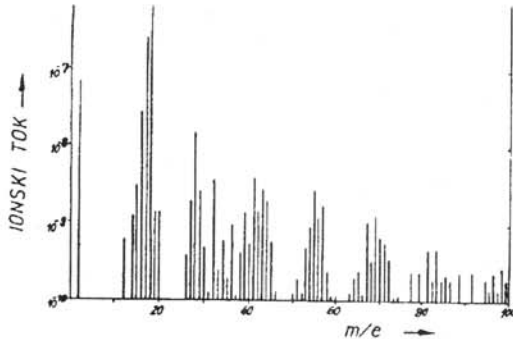
Kljub temu, da za meritve razplinjevanja vakuumski sistem ni bil posebej prirejen, se je dala doseči dobra ponovljivost rezultatov. Poleg neobdelanega perbunana smo merili še razplinjevanje vzorcev, ki so bili več kot mesec dni prej čiščeni z raztopino KOH. Meritev ni pokazala razlike v razplinjevanju v primerjavi z neobdelanim perbunanom, razen majhnega znižanja parcialnih tlakov ogljikovodikov kot posledico očiščenja površine. Vzorci, ki so bili čiščeni dan pred eksperimentom, so imeli večje razplinjevanje, kar je verjetno posledica absorpcije vode v vzorec. Dva vzorca vitona, izdelana v različnih serijah, prav tako nista pokazala večje razlike v razplinjevanju. Drugače kot vzorci perbunana in vitona, je bila vitilanska tesnilka pred tem že v uporabi, pred eksperimentom pa je bila zgolj zbrisana s suho



Slika 1: Razplinjevanje vzorcev perbunana (a), vitona (b) in vitilana (c), zračni ekvivalent

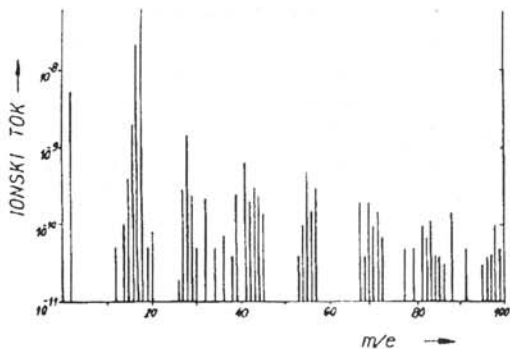
papirnato brisačo. Razplinjevanje vzorcev na enoto površine si lahko ogledamo na sliki 1.

Razplinjevanje perbunana po eni uri črpanja znaša $1 \cdot 10^{-5}$ mbar l/s cm^2 , medtem ko je razplinjevanje vitona $2 \cdot 10^{-6}$ mbar l/s cm^2 in vitilana $1,7 \cdot 10^{-6}$ mbar l/s cm^2 . Razplinjevanje pada s časom kot $t^{-1/2}$, kar je značilno za difuzijske procese. Za dodatno karakterizacijo smo posneli masne spektre razplinjevanja, ki jih vidimo na slikah 2, 3 in 4.



Slika 2: Masni spekter razplinjevanja perbunana po 1^h črpanja

Največji parcialni tlak v vseh treh spektrih je voda (mase 2, 16, 17 in 18), ki predstavlja približno 90% celotnega tlaka. Precejšen je tudi delež dušika (masa 28) in kisika (masa 32). Poleg teh oddaja perbunan še širok spekter ogljikovodikov z značilnimi razmaki po 12 atomskih mas med skupinami vrhov. Predhodno delno razplinjeno perbunan (slika 3) ima poleg manjšega tlaka vode in atmosferskih plinov tudi nekaj manjši prispevek ogljikovodikov. Ti vzorci so bili pred meritvijo pod vakuumom 40 ur, za kratek čas na atmosferi in ponovno črpani. Pri drugem črpanju so po 8^h črpanja kazali približno konstantno razplinjevanje $q=1,6 \cdot 10^{-6}$ mbar l/s cm^2 , tak potek razplinjevanja pa je verjetno pripisati delno razplinjenu materialu, ki je za kratek čas izpostavljen atmosferi⁸, ne pa nasičenemu parnemu tlaku materiala¹. Med masnim

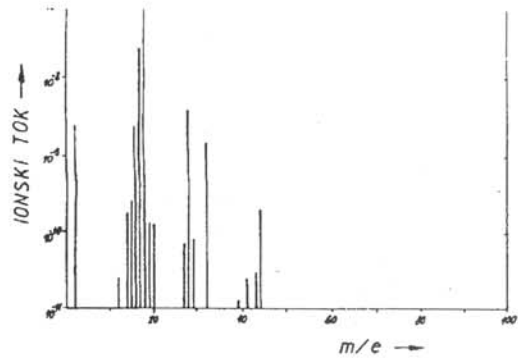


Slika 3: Masni spekter razplinjevanja perbunana potem, ko je bil 40^h pod vakuumom, za kratek čas na atmosferi in ponovno črpan, po 3,5^h.

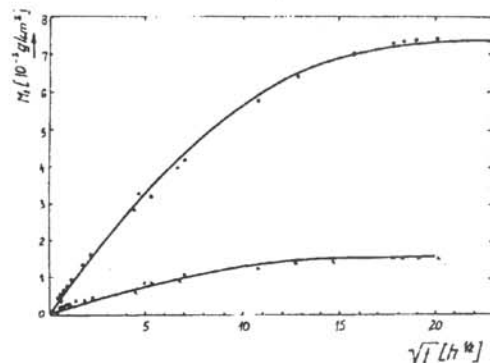
spektrom razplinjevanja vitona in vitilana ni opazne razlike, vidni pa so predvsem prispevki vode, dušika, kisika in ogljikovega dioksida (masa 44).

Ker največji del razplinjevanja predstavljajo parcialni tlaki atmosferskih plinov in vode, smo naredili sorpcijski eksperiment.

Naraščanje elastomerov zaradi sorpcije vidimo na sliki 5.



Slika 4: Masni spekter razplinjevanja vitona po 1^h črpanja



Slika 5: Naraščanje teže perbunana (zgornja krivulja) in vitona (spodnja krivulja).

Sorpcija plinov iz atmosfere je obraten proces kot razplinjevanje. Perbunan absorbira $7,4 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ oziroma preračunano na zrak 5,8 cm³ plina pri standardnih pogojih (STP=0°C, 1013 mbar) na cm³ elastomera, viton pa $1,5 \cdot 10^{-3}$ g/cm³ oz. 1,1 cm³ STP/cm³. Končnemu stanju se perbunan približa po 450 urah, viton pa po 330 urah. Difuzijski proces sorpcije za cilindrično simetrijo lahko v našem primeru zapišemo kot⁹:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4}{\alpha_n^2 a^2} e^{-D\alpha_n^2 t} \quad (1)$$

kjer je M_t absorbirana masa v času t , M_∞ celotna absorbirana masa, a je radij cilindra in α_n je rešitev enačbe:

$$J_0(\alpha_n a) = 0, \quad (2)$$

kjer je J_0 Besselova funkcija prve vrste reda 0.

Najboljše ujemanje krivulje sorpcije z eksperimentalnimi vrednostmi dobimo pri difuzijskem koeficientu za perbunan $D = 3,2 \cdot 10^{-8}$ cm²/s in za viton $D = 4 \cdot 10^{-8}$ cm²/s. Točnost vrednosti za difuzijski koeficient ocenimo na +/- 10%. Za kratke čase velja naslednji izraz⁹:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{Dt}{a^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Enačbe (1) in (3) veljajo tako za sorpcijo kot za razplinjevanje in iz znane začetne koncentracije absorbiranih plinov in difuzijske konstante lahko izračunamo razplinjevanje na ploskovno enoto:

$$F = \frac{1}{A} \frac{dM_t}{dt} = C\sqrt{D} \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \quad (4)$$

V ravnovesju je koncentracija absorbiranega plina C sorazmerna z zunanjim tlakom p, sorazmernostni koeficient pa je topnost S:

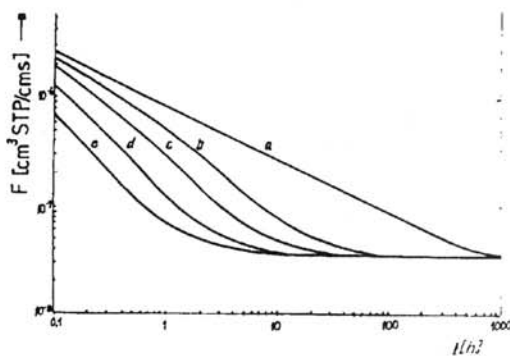
$$C = S \cdot p \quad (5)$$

Pri uporabi tesnila za tesnjenje med atmosfero in vakuumom bo v stacionarnem stanju v tesnilu radient koncentracije in permeacija skozi ploščinsko enoto tesnila debeline l bo znašala:

$$F = D \cdot C/l = D \cdot S \cdot p/l = P \cdot p/l \quad (6)$$

pri čemer je koeficient permeacije definiran kot:

$$P = D \cdot s \quad (7)$$



Slika 6: Razplinjevanje 1 cm vitonske tesnilke: (a) razplinjevanje pri prvem črpanju; razplinjevanje, potem ko je bil sistem že izčrpan do končnega tlaka in izpostavljen na atmosfero za (b) 4^h, (c) 1^h, (d) 15 min, (e) 5 min.

Iz znane difuzijske konstante, koncentracije plinov po končani sorpciji in zunanjega, t.j. atmosferskega tlaka dobimo ekvivalentni koeficient permeacije (velja za zrak, 22°C in 60% rel. vlažnosti, t.j. parcialni tlak vode 16 mbar):

$$P = 4,4 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{cm s} \quad \text{bar za viton}$$

$$P = 1,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{cm s} \quad \text{bar za perbunan}$$

Največji prispevek k permeaciji daje voda in je zato parcialni tlak vode odločilen pri velikosti permeacije. Podatke o permeaciji posameznih plinov najdemo v literaturi^{10,11}.

Lastnosti obeh elastomerov so pregledno zbrane v tabeli 1.

Tabela 1: Lastnosti perbunana in vitona

	perbunan	viton	
D	3,2 · 10 ⁻⁸	4 · 10 ⁻⁸	cm ² /s
C	5,8	1,1	cm ³ STP/cm ³
q(1 ^h)	1 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁶	mbar l/s cm ²
P	1,9 · 10 ⁻⁷	4,4 · 10 ⁻⁸	cm ³ STP/cm s bar

Permeacija za stisnjeno tesnilko Φ 40x5, ki tesni od atmosfere proti vakuumu, znaša

$$F \cdot A = 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ STP/s} \quad \text{za perbunan,}$$

$$F \cdot A = 4,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ STP/s} \quad \text{za viton}$$

V realni situaciji bomo vakuumski sistem, tesnjen z elastomernimi tesnili, izmenično črpali in odpirali na atmosfero. Tesnilko aproksimiramo z odsekom ravne plošče. Potem, ko sistem doseže končni tlak, je v tesnilkah gradient koncentracije. Če sistem, ki je bil pred-

hodno izčrpan do končnega tlaka, za kratek čas t₁ odpremo na atmosfero in ponovno črpamo, je rešitev difuzijske enačbe za razplinjevanje elastomernega tesnila na enoto površine v času t od začetka ponovnega črpanja:

$$F = -D \left(\frac{\partial C}{\partial X} \right)_{x=l} = \frac{DC}{l} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-Dn^2 \pi^2 t/l^2} (1 - e^{-Dn^2 \pi^2 t/l^2}) \right) \quad (8)$$

kar lahko v primeru

$$t, t_1 \ll l^2/D \pi^2 \quad (9)$$

napišemo kot

$$F = \frac{DC}{l} + C\sqrt{D} \left(\frac{1}{\sqrt{\pi t}} - \frac{1}{\sqrt{\pi(t+t_1)}} \right) \quad (10)$$

Prvi člen v enačbi (10) predstavlja permeacijo, drugi pa razplinjevanje. Časovni potek razplinjevanja (skupaj s permeacijo) za enoto dolžine vitonske tesnilke φ 5 mm, ki je v toru stisnjena na 3,9 mm, vidimo na sliki 6.

Vidimo, da je razplinjevanje zelo odvisno od časa odprtosti sistema na atmosfero. Razplinjevanje pada približno kot t^{-α}, pri čemer je α odvisen od časa odprtosti sistema in znaša tipično med 0,7 in 1,1. Če je v sistemu potrebno doseči tlak, ki je blizu končnega, s permeacijo omenjenega, je za zmanjšanje razplinjevanja elastomerov potrebno maksimalno skrajšati čas, ko je sistem odprt na atmosfero. V sistemu, kjer je končni tlak omejen s permeacijo, pregrevanje sistema ne more izboljšati tlaka, ker se permeacija s temperaturo povečuje¹¹.

4. ZAKLJUČEK

Meritve razplinjevanja in sorpcije so pokazale, da v elastomerih poteka proces difuzije atmosferskih plinov in vode. Zaradi manjše sorpcije vode je viton tudi za nepregrevane vakuumске sisteme boljši kot perbunan. Sorpcijski eksperimenti nam lahko dajo pomembne podatke o vakuumskih lastnostih elastomerov. Difuzija v elastomerih deluje pri odprtju vakuumskega sistema na atmosfero učinkovito kot nastajanje virtualnih volumnov, ki podaljšujejo čas črpanja, potrebnega za doseg določenega tlaka.

5. LITERATURA

1. Vacuum Technology, its Foundations, Formulae and Tables, dodatek h katalogu HV 250 (Leybold Heraeus, Köln)
2. R.J. Elsey, Vacuum 25, 347(1975)
3. A.Schram, Le Vide 103, 55(1963)
4. W.G.Perkins, J.Vac.Sci.Technol., 10, 543(1973)
5. W.Beckmann, Vacuum 13, 349(1963)
6. H.Elsner, H. Zappe, Feingäraratechnik 22, 468(1973)
7. L.de Csernatony, Vacuum 16, 13 (1966)
8. P.A.Redhead, J.P. Hobson, E.V. Kornelsen, The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum (Chapman and Hall, London, 1968)
9. J.Crank, The Mathematics of Diffusion, 2nd ed. (Clarendon Press, Oxford, 1975)
10. Th. Kraus, E. Zollinger, Vakuumtechnik 23, 40(1974)
11. L.Laurenson, N.T.M. Dennis, J.Vac.Sci.Technol.A3, 1707(1985)

Borut Stariha, dipl.ing.
Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko,
Teslova 30, Ljubljana