

MATERIALI V VAKUUMSKI TEHNIKI

Franc Brecelj, Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, 61111 Ljubljana

MATERIALS IN VACUUM TECHNIQUE

ABSTRACT

The most significant phenomena in vacuum technique, i.e. gas permeation through solid materials and gas desorption from solid surfaces are described from practical point of view and most frequently used materials in vacuum technique are introduced.

POVZETEK

V članku sta opisana v vakuumski tehniki posebej pomembna pojava, permeacija plinov skozi trdne materiale in razplinjevanje, to je sproščanje adsorbiranih plinov s trdnih površin v vakuum. Predstavljeni so tudi najbolj pogosto uporabljeni materiali.

1 UVOD

Materiale, ki jih uporabljamo v vakuumski tehniki, lahko glede na namembnost uvrstimo v eno od treh velikih skupin:

- konstrukcijski materiali
- tesnila
- posebni materiali

V skupini posebnih materialov so npr. getri, s katerimi ohranjamo visoki vakuum v izdelkih (npr. barij in cirkonij v elektronkah), adsorbenti za vodo in druge pare (zeoliti, aktivno oglje), olja za črpalke in podobno.

Za konstrukcijske materiale in tesnila velja, da morajo poleg običajnih lastnosti, ki so pomembne za uporabnost materialov, kot so kemijska in toplotna odpornost, ustrezni termični raztezki, mehanska trdnost in podobno, imeti še dve za vakuumsko tehniko specifični lastnosti.

Morajo biti neprepustni za pline in ne smejo se preveč razplinjevati.

Čeprav na prvi pogled izgleda, da je izbira na osnovi teh dveh kriterijev enostavna, temu ni tako, saj je odvisna od stopnje vakuuma, ki jo v konkretnem primeru potrebujemo. Materiali, ki so z vakuumskega gledišča najboljše, so namreč obenem tudi dragi in jih relativno težko obdelujemo. Smiselno jih je uporabljati le tam, kjer so nujni. Za pravilno odločitev moramo oba pojava čim bolje poznati. Posebej si bomo ogledali še uporabnost najpomembnejših kovin, stekla, polimerov (izraz "plastičnih" ni popoln) snovi in olj.

2 PREPUSTNOST ZA PLINE /1/

Pojavu, ko se plini na visokotlačni strani raztapljajo v trdni snovi, na vakuumski strani pa izstopajo, pravimo permeacija. Intenzivnost permeacije je odvisna tako od snovi kot od vrste plina.

Velja praktično pravilo, da so običajne debeline sten iz kovine ali stekla, ki so potrebne zaradi trdnosti elementa, obenem za zrak neprepustne. To pravilo velja tudi še do temperature nekaj sto stopinj celzija. Izjema

so seveda porozni materiali, kot npr. slabi odlitki, kapilare pri vlečenih materialih, drobne razpoke na zvarih in v steklu, kjer vzrok za puščanje ni permeacija.

Bolj zapletene so razmere pri vodiku, saj ga nekatere kovine kar dobro prepuščajo. Najbolj značilen primer je paladij (Pd), kjer to njegovo lastnost celo uporabljamo za čiščenje vodika. Vodik lahko prihaja v vakuumu tudi skozi steno iz železa ali ogljikovega jekla, ki je hlajena z vodo, ker na meji z železom in vodo nastaja atomski vodik, ki potem difundira naprej v vakuum. Skozi srebro difundira kisik, kar lahko pri višjih temperaturah uporabimo za doziranje majhnih količin čistega kisika.

Za stekla na splošno velja, da najbolj prepuščajo (permeacija) helij (He), delno tudi vodik (H₂), so pa med njimi velike razlike (faktor okrog 10⁵) /2/. Najmanj ju prepuščajo svinčeva (Pb) stekla, najbolj pa kremeno-steklo. Prehajanje plina skozi steklo je za večino praktikov zanemarljivo, upoštevati ga je treba v UVV tehniki.

Polimerne snovi prepuščajo pline bistveno bolj kot steklo, zato se jih pri konstrukcijah vakuumskih sistemov izogibamo. Za helij so npr. elastomeri tako prepustni, da nas njegovo prehajanje skozi tesnilke lahko moti pri iskanju netesnosti s helijevim iskalnikom (leak detektorjem).

3 RAZPLINJEVANJE /1/

Vsaka snov, ki pride iz atmosfere v vakuum, oddaja pline, nekatere tudi pare. Viri teh emisij so lahko:

- pare same snovi, npr. ogrete kovine ali mehčala pri termoplastih
- desorpcija adsorbiranih plinov
- difuzija plinov, raztopljenih v notranjosti.

V prvem primeru najlaže rešimo težavo s tem, da uporabimo take snovi, ki pri temperaturi, kateri so izpostavljeni v vakuumu, še nimajo škodljivega ravnotežnega parnega tlaka. Ta meja je odvisna od posameznega primera, vendar ta tlak navadno ne sme prekoračiti 1.10⁻⁴ mbar.

Plini, ki se adsorbirajo na površinah na zraku, so: N₂, O₂ in H₂O. Količina teh plinov na kovinah je precejšnja. Pogosto je plinov toliko, da če jih desorbiramo s površine 1 m² v volumen 1l, dobimo tlak okrog 20 mbar. Količina je močno odvisna od čistosti in gladkosti površine. Večino adsorbiranega plina predstavlja voda (okrog 90 %), ki jo tudi najteže odstranimo s površin. Desorpcijo pospešujemo z gretjem. Velja približno pravilo, da se pri vsakem povišanju

temperature za 100°C poveča desorpcija za 10-krat. Za doseganje ultravisokega vakuumu moramo kovine, stekla in keramiko med črpanjem segreti nad 300°C.

V trdnih snoveh raztopljenih plin je z navadnimi razplinjevalnimi postopki zelo težko odstraniti. Potrebna je namreč previsoka temperatura. To velja še posebej za elastomere, kjer s temperaturo povečujemo tudi prepustnost, tako da razplinjenja sploh ne moremo doseči. V primerih, ko rabimo ultravisoki vakuum, uporabljamo kovinske materiale, ki so bili razplinjeni že pri metalurški izdelavi, pri temperaturi nad tališčem.

4 KONSTRUKCIJSKE KOVINE

Jekla z različnim deležem ogljika /1/

Navadno (ogljikovo) jeklo je uporabno le do tlaka 10^{-5} mbar. Za nižje tlake je potrebno gretje, vendar tega jekla ne moremo dobro površinsko razpliniti, ker tedaj iz notranjosti oddaja pline (npr. CO). Ker je relativno poceni in so tehnologije za njegovo obdelavo poznane, ga uporabljamo, kjer le ustreza zahtevam.

Nerjavna jekla /1,3,4/

Nerjavna jekla iz skupine avstenitnih jekel 18Cr 18Ni (npr. AISI 304, prokron 11) uporabljamo za gradnjo elementov vakuumskega sistema, kjer je potrebna korozijska odpornost ali doseganje visokega vakuumu. Skoraj vedno je konstrukcija naprav taka, da je potrebno tudi varjenje spojev. V teh primerih je priporočljivo uporabljati posebno nerjavno jeklo z manj ogljika in z dodatkom posebnih legirnih elementov, npr. titana (Ti), niobija (Nb), cirkonija (Zr), ki preprečujejo nastanek razpok na zvarih. Takšno jeklo je po DIN oznaki, npr. X5 CrNi: 18/9.

Avstenitna jekla lahko v primeru, ko se ne zahteva, da je material nemagnetna, zamenjamo s cenejšimi superferitnimi jekli, ki so tudi nerjavna.

Aluminij in njegove zlitine /1/

Aluminij kot konstrukcijski material se uporablja kot mehansko trdna zlitina silumin (Al-Si). Iz nje so izdelani razni fittingi, cevi itd... Aluminijasti neprofesionalni odlitki so včasih porozni. V takih primerih lahko luknje zamašimo z impregniranjem, npr.: z epoksi smolami, vendar tako popravljene izdelki niso primerni za visoki vakuum. Parni tlak Al je nizek, zato je načeloma uporaben za ultra visoki vakuum, vendar pa zaradi njegove premajhne trdnosti nastopajo težave pri izvedbi razstavljivih spojev, ki morajo vzdržati pregrevanje in moramo zato za tesnjenje uporabiti kovinska tesnila (npr. Cu, Au). Tudi varjeni spoji so pri aluminiju kritični. Le z uporabo posebnih vrst Al zlitin, tako pretaljenih v vakuumu, da ne vsebujejo raztopljenega vodika, dosežemo tesne zveze, ki vzdržijo pregrevanje /5/.

Baker in njegove zlitine /1/

Baker ni značilen konstrukcijski material, vendar se v posebnih primerih uporablja tudi v ta namen. Predvsem je pomemben, kjer je potrebna velika toplotna in

električna prevodnost, npr. : za prevodnice za večje tokove. Od bakrovih zlitin uporabljamo včasih razne vrste medenin, vendar samo v primerih, ko teh izdelkov ne grejemo. Kot vemo, vsebujejo medenine cink (Zn) (od 5% do 45%), ki ima visok parni tlak. Že pri 200°C v vakuumu tako močno odpareva, da postane površina medenine bakreno rdeča. Če črpalni sistem onesažimo z Zn, ga zelo težko zopet očistimo. Zato moramo paziti, da ne uporabljamo v ogrevanih vakuumskih napravah niti medeninastih vijakov. Izberemo vijake iz nerjavnega jekla.

Zelo čist baker (z oznako OFHC) je pomemben material za tesnila v ultra visokem vakuumu in za izdelavo močnostnih vakuumskih elektronk /3/.

Vtalne kovine in zlitine /3/

Ta skupina kovin in zlitin nam omogoča izdelavo električnih prevodnic in električno izolacijo med posameznimi deli vakuumskega sistema. Za spajanje s steklom se največ uporablja železove zlitine: za steklo z večjim raztezkom zlitine na osnovi Fe-Ni (vacovit), za vtaljevanje v steklo z majhnim raztezkom pa zlitine na osnovi Fe- Ni-Co (kovar, fernico, nilo-k, vacon). Te zlitine se uporabljajo tudi za spoje z glinično keramiko.

V primerih, ko potrebujemo vtalke v stekla z majhnimi raztezki in visoko temperaturo zmeščanja (npr. kremenovo steklo), uporabljamo kot vtalni kovini molibden (Mo) in volfram (W).

5 KOVINE S POSEBNIMI LASTNOSTMI

Titan /1/

Uporablja se kot getrski material v ionsko-getrskih črpalkah in v črpalkah na izparevanje. Ima izredno sposobnost vezave nekaterih plinov v trdne spojine.

Zlato /1,4/

Tudi zlato je včasih v vakuumski tehniki nenadomestljivo. Ker je zelo mehko in ima nizek parni tlak tudi pri višjih temperaturah, se uporablja za tesnila in pri posebnih visokovakuumskih ventilih. Pomembne so tudi zlitine zlata, ki se uporabljajo kot specialni visokotemperaturni loti, ki ne korodirajo.

Živo srebro /1,4/

Lastnost živega srebra (Hg), da je pri sobni temperaturi tekoče, uporabljamo v merilnikih vakuumu (npr. McLeod, U-manometer ipd.) in včasih za pogonsko tekočino v difuzijskih črpalkah. Že pri sobni temperaturi odpareva in ker so njegove pare strupene, moramo pri delu z njim poskrbeti za ustrezne varnostne ukrepe.

6 VAKUUMSKI LOTI (SPAJKE) /6/

Spajkanje se pri vakuumskih tehnologijah veliko uporablja, vendar niso vsi loti za to uporabni. Predvsem ne smejo vsebovati kovin, ki imajo visoke

parne tlake, tako da odpade cela vrsta Ag lotov, ki vsebujejo Cd ali Zn. Ti loti pokrivajo temperaturno območje med 500°C in 700°C, ki ga z drugimi loti ne moremo nadomestiti. Prav tako manjkajo vakuumski loti za območje med 300°C in 500°C. Dobro pa je pokrito temperaturno območje med 710°C in 2000°C.

Pri izdelavi vakuumskih naprav in izdelkov se največ uporablja Ag-Cu lot s tališčem pri 780°C in dobro omočljivostjo. Podobno lastnost ima tudi Cu-Au (70 % Cu, 30 % Au) s tališčem pri 980°C. Zelo dobro omočljivost imajo tudi loti, ki vsebujejo paladij. Pokrivajo območje od 815°C do 1250°C in imajo odlične mehanske lastnosti. Najnižjo temperaturo med trdimi loti, ki so uporabni v vakuumu, ima lot s sestavo 64 % Ag, 26 % Cu, 10 % indija, njegova delovna temperatura je 710°C.

Kadar spajamo elemente, ki nikoli niso ogreti nad 300°C, lahko uporabimo mehke lote, ki vsebujejo kositer (Sn), svinec (Pb), srebro (Ag), in indij (In) (ne pa Cd ali Zn). Pri projektiranju teh spojev moramo vedeti, da ti loti niso nosilni in da pri trajni obremenitvi polzijo, posebno neugodne so strižne obremenitve.

Za spajkanje bakra in njegovih zlitin je uporaben tudi fosforni lot (15 % Ag, 5 % P, 80 % Cu). Temperatura lotanja je 700°C, vendar pa se ti spoji ne smejo ogrevati preko 100°C, ker ima fosfor razmeroma visok parni tlak /1/.

7 STEKLO /1/

Steklo je v preteklosti imelo večjo vlogo kot danes. Obdelava stekla je zahtevna tehnologija, potrebni so strokovnjaki, zato se ga, če teh nimamo, izogibamo. Je pa nenadomestljivo, kjer je potrebna poleg vakuumskih lastnosti tudi prozornost (npr. Hg manometri). Uporablja se tudi zaradi dobrih električnih izolacijskih lastnosti. Kadar je možno organizirati masovno proizvodnjo, je lahko tudi poceni (npr. pri žarnicah, kontaktnikih). Z različno kemijsko sestavo lahko dobimo stekla z zelo različnimi temperaturnimi raztezki. Razlikujemo dve osnovni skupini stekel. Tisti z večjim raztezkom (okrog $90 \cdot 10^{-7}/K$) pravimo mehka stekla. K tem steklom sodijo t.i. svinčeva stekla, ki imajo majhno prepustnost tudi za H_2 in He in se uporabljajo kot ohišja elektronk (npr. TV slikovna elektronka).

Trda stekla imajo raztezke v območju $30 - 50 \cdot 10^{-7}/K$. Vzdržijo veliko večje temperaturne razlike kot mehka, zato se uporabljajo kot gradiva za laboratorijske vakuumске naprave in posode.

Za spoje s posameznimi kovinami so izdelana posebna stekla, ki imajo lastnosti tako prilagojene, da pri spajanju ne nastajajo v njih tolikšne napetosti, zaradi katerih bi razpokala. V mehka stekla lahko vtalimo platino (Pt) in dumet (posebna žica, ki ima jedro iz Fe-Ni, okoli katerega je bakren plašč, površina pa je prekrita z boraksom ali nikljem in posebno Fe-Ni zlitino vacovit). Obstajajo še posebna trda stekla za spoje z molibdenom in kovarjem (zlitine Fe-Ni-Co) z raztez-

kom $\sim 5 \cdot 10^{-6}/K$ in z volframom (raztezek $\sim 4 \cdot 10^{-6}/K$). Najbolj uporabljana konstrukcijska stekla, npr. pyrex, duran, boral, imajo raztezek $\sim 3.5 \cdot 10^{-6}/K$ in ravno zato za neposredno vtaljevanje kovin niso primerna. Od vseh stekel ima daleč najmanjši raztezek kremenovo steklo ($\sim 0.6 \cdot 10^{-6}/K$), ki ga lahko žarečega pomočimo v vodo in ne bo počilo. Uporablja se npr. za specialna svetila in za retorte visokotemperaturnih vakuumskih peči (do 1200°C, posebna kvaliteta do 1300°C).

8 KERAMIKA /3/

Podobno kot steklo lahko tudi keramiko trdno in vakuumsko tesno spojimo s kovinami. Zato jo v vakuumu lahko uporabljamo za izolacijo tokovnih prevodnic, ki jih lahko ogrevamo do 500°C in več. Največ se uporablja keramika z visokim odstotkom glinice (nad 92 % Al_2O_3), ki je metalizirana po posebnem Mo-Mn postopku, da jo lahko zlotamo v peči s Fe-Ni-Co zlitinami, ker imajo podoben raztezek, ali z brezoksidnim (OFHC) bakrom, ki je dovolj mehak, da se prilagaja keramiki.

9 ADSORBENTI /7/

Adsorbenti so porozni materiali, ki imajo zaradi svoje luknjičave strukture na enoto volumna ogromno površino (do nekaj m^2/cm^3). Adsorbirajo vodno paro, pare olj in drugih organskih snovi, pa tudi permanentne pline (kisik, dušik, argon). Izbira adsorbenta je odvisna od tega, kaj želimo vezati nanj.

- molekularno sito tipa 13X uporabljamo v sorpcijskih črpalkah za črpanje permanentnih plinov. Pri ohlaiditvi do temperature tekočega dušika (-196°C) se njegova sorpcijska sposobnost še močno poveča, ko pa se ogreje, se vezani plini zopet sprostijo in črpalka je pripravljena za novo črpanje.
- molekularno sito tipa 13X je zelo primerno za odstranjevanje vodne pare. Oljne pare pa sorbira dobro le, dokler je suho, kar pa je v praksi redkejši slučaj.
- aktivna glinica (γ modifikacija) ima manjšo kapaciteto črpanja za vodne pare kot omenjeno molekularno sito 13X, vendar pa je njena sorpcijska sposobnost za oljne pare sorazmerno malo odvisna od zasičenosti z vlago, zato je najbolj priporočljivo sorpcijsko sredstvo za pasti, ki so montirane za rotacijskimi črpalkami.
- aktivno oglje malo sorbira vodno paro, zato se sorpcija oljnih par v prisotnosti vlage ne zmanjšuje. Ima pa manjšo kapaciteto črpanja kot glinica, poleg tega pa v vakuumski tehniki pogosto želimo hkrati sorbirati vse pare, tudi vodo. Aktivno oglje dobro veže pare organskih topil, te pa so v primerih, kjer uporabljamo vakuumsko tehniko, bolj redkokdaj prisotne v večjih količinah.

Omenili smo že, da je regeneracija adsorbentov za permanentne pline zelo enostavna, saj je dovolj, da se ogrejejo na sobno temperaturo. Le občasno jih je treba ogreti za več ur na okrog 200°C, da odstranimo vodo, ki je močneje vezana. Podobno regeneriramo

tudi, če je v adsorbentu vezana le voda. Regeneracija adsorbentov, nasičenih z zmesjo par organskih snovi in vode, pa je precej bolj problematična, zato jih navadno raje zavržemo in zamenjamo z novimi. Če se že odločimo za regeneracijo, jih moramo ogrevati nad 200°C ali celo 300°C. Hitrost dviganja temperature mora biti majhna, med regeneracijo mora skozi teči zrak, ki odnaša pare organskih snovi, preden te razpadejo na površini. Kljub temu del par navadno razpade, delno zamaši pore adsorbenta in ga tako bolj ali manj deaktivira.

delov rotacijskih črpalk. Tu ni posebno pomemben parni tlak pri sobni temperaturi, ampak mazivnost in viskoznost. Drugo področje uporabe olj so oljne difuzijske črpalke, kjer pa je pomemben predvsem parni tlak in temperaturna stabilnost, posebej še proti oksidaciji. Veliko se uporabljajo silikonska olja. Obstaja še specialno olje FOMBLIN (perfluoropolietilen) /8/, ki ne vsebuje vodikovih atomov in je kemijsko zelo stabilen. Uporablja se tako v rotacijskih kot difuzijskih črpalkah pri črpanju agresivnih par. Njegovo širšo uporabo omejuje visoka cena.

Pregled lastnosti v vakuumski tehniki največ uporabljenih elastomerov

Naziv in sestava	tržno ime	lastnosti	uporaba
naravna guma	latex	dobra raztegljivost	gibljive povezave
akrilnitrilbutadien	perbunan N	odpornost na olja	tesnila do 80°C
poliklorbutadien	neopren	kot prebunan	kot prebunan
silikonska guma	silopren	temp. odp.	tesnila do 150°C
fluorirana guma	viton	nizka permeacija	VV tesnila do 150°C

10 POLIMERNE SNOVI /1/

Polimerne (plastične) snovi se v vakuumski tehniki uporabljajo izjemoma kot konstrukcijski materiali, predvsem rabijo za tesnjenje. Razlikujemo tri velike skupine. Elastomeri, ki so elastični, termoplasti, ki se pri segrevanju na okrog 100°C zmehčajo in duroplasti, ki ostanejo tudi pri višjih temperaturah trdni (do 300°C).

Termoplasti

V vakuumski tehniki se zaradi cenenosti in kemijske odpornosti največ uporablja PVC (polivinilklorid), predvsem za cevi za nizki vakuum.

Duroplasti

Med duroplasti se v vakuumski tehniki največ uporabljajo epoksidne smole (araldit), in sicer za razna lepljenja. Uporabne so v vakuumskih sistemih, kjer ne potrebujemo vakuuma, ki bi bil višji od 10^{-6} mbar in se ne ogrevajo nad 180°C. Do 250°C lahko segrevamo tesnila, mehove v ventilih za visoki vakuum in cevi, če so iz teflona ali hostafllona (pogosto poimenovanih z okrajšavo: PTFE, iz politetrafluor etilen).

11 OLJA /1/

Olja uporabljamo v vakuumski tehniki za maziva in pogonske tekočine za difuzijske črpalke. Olja na osnovi ogljikovodikov so uporabna za tesnjenje gibljivih

12 SKLEP

Vakuumaska tehnika je obsežno tehnološko področje, zato se v njej uporabljajo najrazličnejši materiali. Kadar potrebujemo ultravisoki vakuum, potem lahko uporabimo le določene kovine, keramiko in steklo. Z nižanjem zahtev glede kvalitete vakuuma pa se izbira materialov razširi vse do polimernih snovi, kadar potrebujemo le grobi vakuum. V članku so opisane tiste lastnosti posameznih materialov, ki določajo njihovo uporabnost.

13 LITERATURA

- /1/ M. Wutz, H. Adam, W. Walcher: Theory and Practice of Vacuum Technology, Friedrich Vieweg Sohn, Braunschweig, 1989
- /2/ G.L. Weissler, R.W. Karlson, Vacuum Physics and Technology, Part II, Academic Press, 1979
- /3/ W.H. Kohl: Handbook of Materials and Techniques for Vacuum Devices, Reinhold Publ. Co. 1967
- /4/ W. Espe: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik, Band 1,2 in 3. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1960
- /5/ E. Fromm, E. Gebhart, Gase und Kohlenstoff in Metallen, Berlin, Springer Verlag, 1976
- /6/ A.S. Gladkov, O.P. Podvigina, O.V. Černov: Pajka delatej elektrovakuumnyh priborov, Energija 1967
- /7/ B.X. Liu, Z.J. Yang: An investigation of the characteristics of different sorbents for trapping oil molecules, Proc. 8th Int. Vac. Congress, Cannes, 1980, Vol.2, str. 82-85
- /8/ L.Laurenson, G.Caporiccio: Perfluoropolyethers- Universal vacuum fluid, Proc. 7th Int. Vac. Congr., Dunaj, 1977, Vol.1, str. 263-266