

Procesiranje vakuumskih izolacijskih panelov

Vacuum Processing of Flat Thermal Insulating Panels

V. Nemanič, ITPO Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1996-10-04; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-01-17

Kovinske vakuumске posode, v katerih je treba zagotoviti termično izolativni vakuum vsaj nekaj let, zahtevajo izredno skrbno nadzorovane postopke priprave in procesiranja. Dopustno puščanje in razplinjevanje sten morata biti v razredu, ki ga sicer zahtevamo za UVV posode. Evakuirana izolativna plošča oz. panel, sestavljen iz dveh folij, med katerima je diskretno podporje, bi imela po izračunu izredne izolacijske lastnosti. Nenavadna oblika vakuumске posode, razmeroma tanka stena in lokalne obremenitve na mestih podpor so pri načrtovanju vakuumскеga procesiranja resne zahteve. Pri pripravi vzorcev, posebno še, če smo se jih namenili črpati po cevi z omejeno prevodnostjo, naletimo na dodatne težave. V članku so predstavljene osnovne vakuumске zahteve in teoretične omejitve, ki pogojujejo izbiro in pripravo materiala, postopkov izdelave tesnih spojev in procesa črpanja. Rezultati meritev naraščanja tlaka v preizkusnih panelih so prikazani v primerjavi z literaturnimi podatki za debelostenske posode.

Ključne besede: razplinjevanje vodika, stabilni izolativni vakuum, tankostenska kovinska UVV posoda

All metal vessels within which thermal insulating vacuum has to be preserved for some years, must be prepared very carefully regarding cleaning and processing. Limits for leaking and outgassing are practically the same as for UHV chambers. Evacuated panel, consisted from two metal foils supported by discrete supports can exhibit excellent thermal insulating properties. It's unusual shape, thin walls and local mechanical strain restrict conditions at vacuum processing. Preparation of test samples, pumped through tube with small conductance, is additionally troublesome. In the paper, basic vacuum demands, theoretical and practical limitations of material selection, cleaning, welding and pumping are given. Measured pressure rise slope of test samples is compared to literature data for thick wall chambers.

Key words: hydrogen outgassing, stable insulating grade of vacuum, all metal thin wall UHV chamber

1 Uvod

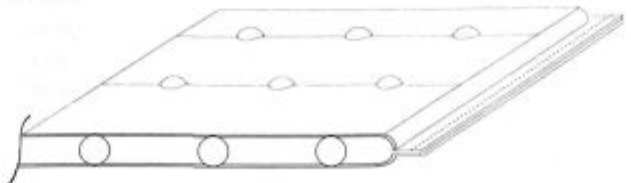
Vakuumski izolacijski panel, VPI (slika 1) je zaradi ploščate oblike, tankih sten, ki so lokalno močno obremenjene, in dolžine zvara s tehnološkega stališča zahtevna posoda¹. Če naj bo tlak po 10 letih ($\sim 10^8$ s) v območju 10^{-4} mbar, mora biti, pri predpostavljenem konstanten dotoku plinov, naraščanje manjše od 10^{-11} mbar.l/s. Tudi če bi bilo puščanje edini izvir plina, je to izredno ostra zahteva tako s stališča izdelave pločevine kot varjenja. Za dobro pripravljene dele in primerno tehniko spajanja dosežemo pri UVV posodah tesnost, ki je boljša od omenjene meje.

Za doseganje stabilnega vakuumu v kovinskih posodah je razplinjevanje resnejši problem od puščanja. Pri sicer skrbno razplinjenu materialu traja v nespremenjenem obsegu leta in leta. Razlog za to je, da med vakuumskim žarjenjem ali obdelavo in situ med samim črpanjem niti gradienta niti povprečne koncentracije ne znižamo na raven, ki jo nakazuje izračun na osnovi poznane temperaturne odvisnosti difuzijske konstante D . Le to dobimo iz meritev permeacije pri visokih temperaturah in velikih tlačnih razlikah. Ekstrapolacijo za območje sobne temperature napravimo z Arrheniusovim diagramom. Za nerjavno nizkoogljično jeklo (AISI304) - vodik sta: predeksponentni člen $D_0 = 0,012 \text{ cm}^2/\text{s}$ in aktivacijska energija $E_D = 0,6 \text{ eV}$. V literaturi se za določitev potrebnega časa termične obdelave kovinskih

sten t navaja ocena, ki ja dobimo pri reševanju difuzijske enačbe²:

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

Če predpostavimo, da je začetna koncentracija vodika poznana (za nerjavno jeklo je enaka $C(x,0) \approx 0,4 \text{ mbar.l/cm}^3$), koncentracija na vakuumski in zunanji strani pa je ves čas črpanja enaka nič, $C(d,t) = 0$, je enačba rešljiva celo analitično. Približek je zadovoljiv za relativne kratke čase. Če vpeljemo brezdimenzijski čas, ali Fourierovo število, definirani z: $Fo = D \cdot t/d^2$, pa dobimo zadovoljivo ujemanje le do $Fo < 0,5$. V izračunu predpostavimo enako razplinjevanje iz obeh površin, torej je smiselno označiti debelino stene z $2d$. Neujemanje med napovedjo z omenjenim izračunom in izmerjenim razplinjevanjem postaja vse večje, čim daljši časi so potrebni za zahtevano dopustno vrednost razplin-



Slika 1: Lokalno podprta evakuirana struktura, VPI, je sestavljena iz kovinskih folij, varjenih po robu; najenostavnejše podpore so lahko krogle

Figure 1: Schematic view of locally supported evacuated structure, named VPI, is composed of two metal foils, welded at periphery and supports, which can be metal or ceramic balls

¹ Dr. Vincenc NEMANIČ,
Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Ljubljana
Teslova 30, 1111 Ljubljana, Slovenija

jevanja. Teorija vakuumskega razplinjevanja je bila v zadnjem času dopolnjena z upoštevanjem rekombinacije na površini, ki skupaj z difuzijo vodika iz materiala določa oz. pojasni izmerjeno dinamiko naraščanja tlaka v UVV posodah³. Enačbo (1) rešujemo s spremenjenim robnim pogojem, ko količino vodika q_{out} , ki izhaja z enote površine, zapišemo:

$$q_{out} = K_L \cdot C_{x=0}^2 \quad (2)$$

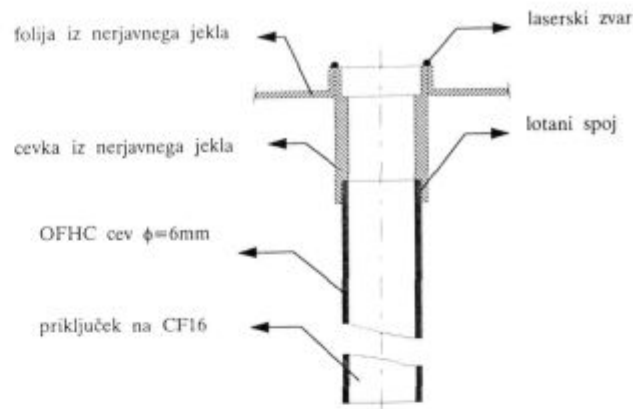
K_L je rekombinacijski koeficient, ki makroskopsko opiše odvisnost razplinjevanja od koncentracije. Fizikalna razlaga procesa na atomski skali je, da vodik skozi kovino difundira v atomarni obliki, v stabilni plinasti obliki pa je lahko le kot dvoatomni plin. Za rekombinacijo v molekulo se morata atoma srečati na ustreznem mestu in premagati potencialni prag, zaradi česar je proces odvisen od kvadrata koncentracije tik pod površino. Višina praga je odvisna od nečistoč, ki so prisotne v majhnih koncentracijah, (lahko manj od monoplasti). Še tako skrbno čiščenje pred črpanjem pusti vezane sledi kisika, ogljika, žvepla itd, ki jih ne odstranimo popolnoma niti z dolgotrajnim žarjenjem.

Pri meritvah razplinjevanja pri konstantni temperaturi dobimo iz enačbe (2) produkt K_L in kvadrat koncentracije, torej ni možno določiti nobenega od obeh neposredno. Eksperimentalna težava pa je tudi ta, da je meritev razplinjevanja v območju pod 10^{-13} mbar l/(s cm²) težavna samo po sebi. Večina podatkov je dobljena po eni izmed dveh metod: dinamični ali statični:

- Z dinamično metodo meritve padca tlaka na zaslonki ali cevi z znano molekularno prevodnostjo je potrebno zagotoviti izredno natančno umerjena ionizacijska merilnika. Upoštevati je potrebno njuno lastno črpanje, ki je primerljivo z dotokom vodika iz sten. Meritev je torej izvedljiva v razmeroma velikih vakuumskih sistemih.
- S statično metodo z viskoznoznim merilnikom (SRG, spinning rotor gauge) lahko izvajamo daljši čas na majhnih zaprtih sistemih, saj merilnik ne vpliva na sestavo ali tlak plinov v posodi.

2 Eksperiment

Večina UVV kovinskih posod je danes zgrajena iz $2d = 2$ mm debelih sten s prirobnicami, ki so debele $2d = 10$ mm in več. Debelina je določena delno iz zahtev za togost sistema, delno iz inercije konstrukterjev misleč, da so debelejša stena tudi bolj tesne. Sprejemljivo dolgi časi pregrevanja sistema privedejo stene do razplinjevanja v območju 10^{-13} mbar l/(s cm²). Vakuumski izolacijski panel, ki je zgrajen samo iz zelo tanke stene iz nerjavnega jekla ($2d = 0,15$ mm), bi naj bilo zato možno v enakem času procesiranja razpliniti laže kot posodo z debelo steno. Tudi v primeru nastopa rekombinacijsko omejenega režima je prednost tanke stene še vedno nesporna, saj s postopki, ki so za debele stene še v območju pod $1Fo$, pri panelu že dosegamo $100Fo$. Literaturnih podatkov za meritev razplinjevanja sten posod,

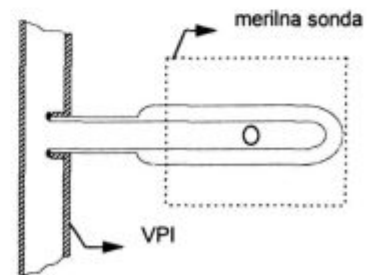


Slika 2: Shema priklopa bakrene cevi (OFHC) na folijo. Spoj med cevjo in podaljškom iz nerjavnega jekla je izveden s trdim lotanjem, spoj med podaljškom in folijo je laserski zvar

Figure 2: Pumping connection to the foil by brazed OFHC copper tube and laser weld to CF16 flange with special extension for copper cold seal

ki bi bile predhodno razplinjene do te stopnje, ni bilo mogoče zaslediti.

Za preizkus veljavnosti teorije razplinjevanja, omejenega s površinsko rekombinacijo, smo izdelali serijo vzorčnih VPI s stranico 33 cm oz. skupno površino sten $0,2$ m². Glavni šivni zvar je bil narejen na industrijski napravi za kolutno uporabno varjenje v Metalfleksu, Tolmin. Priključna cev, **slika 2** in merilna cev z vrtečo se kroglico, **slika 3**, sta bili na testni panel privarjeni z laserskim zvarom, IEVT, Ljubljana. Vzorci so bili, po predhodni kontroli tesnosti s helijevim merilnikom netesnosti v področju 10^{-9} mbar.l/(s.cm²), črpani s turbomolekularno črpalko pri $265^{\circ}C$. Izbrana dva vzorca sta bila črpana 24 in 68 ur, kar so dokaj normalne razmere pri pregrevanju kovinskih UVV sistemov. Končni tlak ob hladni zavaritvi bakrene črpalne cevi je bil v območju 10^{-6} mbar. Tlak je bil določen s končnim tlakom črpalnega sistema, ki predhodno zaradi polimernih tesnil ni bil pregret. V starejši literaturi je bil pogoj, da material razplinjujemo pri tlaku, ki je nižji od ravnovesnega tlaka vodika, čemur pa je bilo tudi v našem primeru zlahka zadoščeno, (Sievertov zakon)⁴. Novejše raziskave pa so



Slika 3: Merilna sonda s ležajno kroglico. Steklena cev je privarjena na kovarsko cev, le-ta pa na folijo, na enak način kot črpalna cev s **slike 2**

Figure 3: Measuring tube with ball bearing. Glass tube is welded to Kovar tube. This is welded to the foil also by the laser

Tabela 1: Primerjava fizičnih parametrov posod iz nerjavnega jekla (V - prostornina, A - površina, 2d - debelina stene) iz označenih virov, kjer so avtorji izmerili najnižje vrednosti razplinjevanja, z meritvijo na dveh vzorčnih panelih VPI. Postopki obdelave: temperatura in čas žarjenja, temperatura in čas pregrevanja in situ, so podani v brezdimenzijskem Fourierovem času. Stopnja razplinjevanja označene vrste nerjavnega jekla je izmerjena z dinamično metodo, (lahko s kvadrupolnim spektrometrom, QM) oz. po času nabiranja pri statični SRG metodi. Izbrane so meritve z najnižjimi doseženimi vrednostmi. VF - vakuumna peč, ²VR, material je bil pretaljen v vakuumu, SRG - viskoznostni merilnik

Table 1: Comparison of physical data (V - volume, A - area, 2d - wall thickness) from given literature data of outgassing of stainless steel chambers compared to results, obtained on our VPI samples. Different outgassing procedures, (temperature and time of vacuum firing, time and temperature of in situ bake out) are normalized on the scale of dimensionless Fourier numbers, resulted in given quot. Diffusion constant at selected temperature was calculated for the activation energy $E_D = 0.6$ eV. Measuring method and type of stainless steel are given, too. QM - quadrupole mass spectrometer, SRG - spinning rotor gauge, VF = vacuum furnace, ²VR = material was vacuum remelted before processing

V	A	2d	T,t	T,t	Fo	q_{out,H_2}	material	metoda	
l	m ²	mm	(°C), (h)	(°C), (h)		mbar/(s.cm ²)	AISI	t(h)	
8,2	0,2	3+?	600VF(5)	250 (170)	5+0,3	$1,1 \cdot 10^{-13}$ eq.		SRG, 1000	[6]
4500	20	0,91		150 (240)	10,6	$2 \cdot 10^{-13}$	316	QM, 1000	[7]
22,5	0,5	2-3?	100(15) zrak	250 (6)	0,04	$4 \cdot 10^{-14}$	316VR*	dinamična	[5]
open	0,2	2	450VF(61)	250 (15)	29+0,3	$4 \cdot 10^{-13}$	304	dinamična	[8]
29,7	0,87	3	900VF(2)	250 (72)	13,9+0,1	$3 \cdot 10^{-14}$	316LN	SRG, 670	[9]
30	1	1,9	950VF(2)	200 (48)	43	$4 \cdot 10^{-13}$	316LN	dinamična	[10]
0,2	0,2	0,15		265 (24)	60	$3 \cdot 10^{-15}$ eq	304	SRG, 2500	
0,2	0,2	0,15		265 (68)	160	$3 \cdot 10^{-17}$ eq	304	SRG, 2400	

pokazale, da sestava residualne atmosfere v predprocesiranju (segrevanje na zraku) in pri samem črpanju lahko vpliva na jakost razplinjevanja, torej na rekombinacijski koeficient⁵.

Dobljeni rezultati so vneseni v pregledno **tabelo 1**, iz katere so razvidni osnovni parametri priprave in dosežene stopnje razplinjevanja, ki so pripeljale do najnižjih vrednosti razplinjevanja. Po rezultatih meritev v literaturi, kjer so vodik lahko določili, sklepamo, da linearno naraščanje tlaka v vzorčnih VPI kaže na vodik. Viskoznostni merilnik nam tega žal ne more potrditi.

3 Rezultati

Rezultati, ki smo jih dobili z viskoznostnim merilnikom na vrtečo se kroglico, (SRG), so podani v **tabeli 1**, kjer jih lahko primerjamo z najnižjimi vrednostmi iz literature. Dobljene vrednosti so na skali Fourierovega časa med največjimi, z razliko, da smo sistem pregrevali pri razmeroma nizki temperaturi in da je bil vakuum med procesiranjem razmeroma slab. S tem smo lahko vplivali na rekombinacijski koeficient, ki je močno odvisen od fizičnih in kemijskih lastnosti same površine.

4 Sklepi

Napoved potrebnega časa procesiranja (=čiščenje, črpanje ob pregrevanju) vakuumske posode iz nerjavnega jekla, ki naj privede do zmanjšanja razplinjevanja vodika, temelji na osnovi reševanja difuzijske enačbe z različnimi robnimi pogoji. Iz podatkov, izmerjenih na posodah z debelimi stenami, pa ne sledi, da znamo napovedati vedenje tankostenske posode. Danes smo zanje še praktično brez eksperimentalnih podatkov. Razlog je ta, da se pri zniževanju koncentracije vodika v nerjavnem jeklu spreminja mehanizem, ki določa hitrost razplinjevanja. Namesto difuzijsko omejenega preide na

površini v rekombinacijsko omejen režim. To ima za posledico bistveno spremenjeno dinamiko, ki se izraža kot dolgoročno linearno naraščanje parcialnega tlaka vodika, kar je bilo pri debelostenskih UVV posodah v zadnjih letih dejansko izmerjeno z različnimi metodami.

Za steno VPI bi bilo sprejemljivo nizko razplinjevanje v območju 10^{-17} mbar.l/(s.cm²), ko tlak v prvih desetih letih ne bi narastel prek dopustne vrednosti 10^{-4} mbar. V literaturi tako nizkih vrednosti v območju sobnih temperatur ni zaslediti, saj bi bila cena postopkov pri debeli steni verjetno previsoka³. Naše meritve s SRG kažejo, da so tako nizke vrednosti dosegljive, vendar za praktično uporabo v VPI še vedno predrage. Ob spoznanju o težavnosti temeljitega razplinjenja, je umestneje material razpliniti do stopnje, ki je dosegljiva razmeroma enostavno in poceni. Znižanje tlaka v dinamično črpanih UVV sistemih je, kjer je le mogoče, bolj smiselno doseči s večjo hitrostjo črpalke, pri zaprtih sistemih, kakršen je VPI, pa z uporabo primerne količine getrov¹¹.

Tankostenske UVV posode brez dodanih prirobnic in drugih debelih sestavnih delov so torej lahko zanimivi preizkusni vzorci za določitev rekombinacijskega koeficienta. Za nerjavno jeklo je zveza med različnimi vrstami obdelave pred (in med) procesiranjem in K_L dokaj slabo poznana. Združitev podatkov površinskih analiz in teoretičnih modelov kaže, da podatkov o stanju površin izredno čistih monokristalov ne moremo vzeti direktno za napoved potrebnega časa za pripravo stene iz nerjavnega jekla. Praktična vrednost eksperimentov, kjer bi lahko spreminjali K_L , pa bi bilo skrajšanje časa in znižanje temperature žarjenja kovinskih komponent.

5 Literatura

- V. Nemanič: *Vacuum*, 46, 1995, 8-10, 839
- D. J. Santeler: *J. Vac. Sci. Technol.*, A10, 1992, 4, 1879
- B. C. Moore: *J. Vac. Sci. Technol.*, A13, 1995, 3, 545

⁴ R. J. Elsey: *Vacuum*, 25, 1975, 8, 299

⁵ Y. Ishikawa, T. Yoshimura: *J. Vac. Sci. Technol.*, A13, 1995, 4, 1847

⁶ A. S. Berman, J. K. Fremerey: *J. Vac. Sci. Technol.*, A5, 1987, 4, 2436

⁷ J. R. J. Bennett, R. J. Elsey: *Vacuum*, 43, 1992, 1-2, 35

⁸ J. R. Young: *J. Vac. Sci. Technol.*, 6, 1969, 3, 398

⁹ K. Jousten: *Jour. Vac. Soc. of Japan*, 37, 1994, 9, 14

¹⁰ H. C. Hseuh, X. Cui: *J. Vac. Sci. Technol.*, A7, 1989, 3, 2418

¹¹ B. Ferrario: *Vacuum*, 47, 4, 1996, 363