

СВЕРХВЫСОКОВАКУУМНАЯ ОТКАЧКА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ НИЖЕ КОМНАТНОЙ

Ю.В. Панфилов, Л.Л. Колесник, Г.М. Сокол, А.А. Тымина

АННОТАЦИЯ

Приведены результаты расчётов режимов сверхвысоковакуумной откачки паров воды в диапазоне температур 220–293 К. Показано влияние охлаждения вакуумной камеры на время откачки паров воды. Построены изотермы адсорбции Ленгмюра, БЭТ, Френдлиха для температур ниже комнатной.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ, СВЕРХВЫСОКИЙ ВАКУУМ, ПАРЫ ВОДЫ, КРИОГЕННАЯ ТЕМПЕРАТУРА

ULTRAHIGH VACUUM PUMPING WITH BELOW ROOM TEMPERATURE

Y.V. Panfilov, L.L. Kolesnik, G.M. Sokol, A.A. Tymina

ABSTRACT

The results of calculations of ultrahigh-vacuum pumping regimes of water vapor in the temperature range 220-293 K are represented. The effect of cooling on the pumping time is shown. Langmuir, BET, and Freundlich adsorption isotherms for temperatures below room temperature are constructed.

KEYWORDS

ADSORPTION ISOTHERMS, ULTRAHIGH VACUUM, WATER VAPOR, CRYOGEN TEMPERATURE

ВВЕДЕНИЕ

При откачке вакуумных камер до высокого и сверхвысокого вакуума необходимо учитывать десорбцию паров воды со стенок камеры и внутрикамерной оснастки, т.к. именно они оказывают наибольшее влияние на длительность откачки вакуумных камер из алюминиевых сплавов или коррозионностойкой стали [1]. При атмосферном давлении вода замерзает при температуре 273 К, но при понижении давления она может пребывать в парообразном состоянии при более низкой температуре [2].

Сложность расчёта потока газовой выделения при низких температурах связана с наличием в реальных вакуумных системах поверхностей с температурой от комнатной до криогенной, малым количеством экспериментальных данных, а также, отсутствием в известной литературе точных данных об энергетических параметрах взаимодействия молекул газа с поверхностью твердого тела. Например, теплота адсорбции и коэффициент аккомодации значительно меняются в зависимости от температуры, вида обработки поверхности и степени покрытия поверхности адсорбатом.

Целью данной статьи является определение влияния адсорбции газа на параметры откачки вакуумной камеры при низких температурах, анализ существующих методик построения изотерм адсорбции при температуре поверхности стенок вакуумной камеры от

комнатной и ниже, а также, оценка возможности их применения для расчёта режимов откачки охлаждаемых сверхвысоковакуумных систем.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Известно [3], что при низком давлении в вакуумной камере или высокой температуре, когда степень покрытия Θ много меньше единицы справедливо уравнение Генри, при низкой и средней степени покрытия Θ , когда отсутствует полимолекулярная адсорбция, справедливо уравнение Ленгмюра, при больших давлениях или низких температурах возникает полимолекулярная адсорбция, которая описывается уравнением БЭТ. Однако, в [4] утверждается, что в реальных условиях даже при сверхвысоком вакууме на стенках камеры имеют место все три типа адсорбции.

Для расчетов удобно пользоваться эмпирическим уравнением Френдлиха [3]

$$\Theta = hp^m,$$

где h , m – коэффициенты, полученные экспериментально (для 273 К $h = 1.75$, $m = 0.28$, для 298 К $h = 1$, $m = 0.3$, для температуры ниже 273 К коэффициенты в справочной литературе не приведены).

Были построены изотермы адсорбции Ленгмюра, БЭТ и Френдлиха в диапазоне температур от комнатной до 263 К (уравнение Генри в области низких давлений совпадает с уравнением Ленгмюра). На рисунке 1 представлены результаты построения изотерм адсорбции (зависимости степени покрытия Θ от давления p) при следующих температурах: уравнение Френдлиха при 298 К и 273 К, уравнение БЭТ и уравнение Ленгмюра при 293 К, 273 К и 263 К.

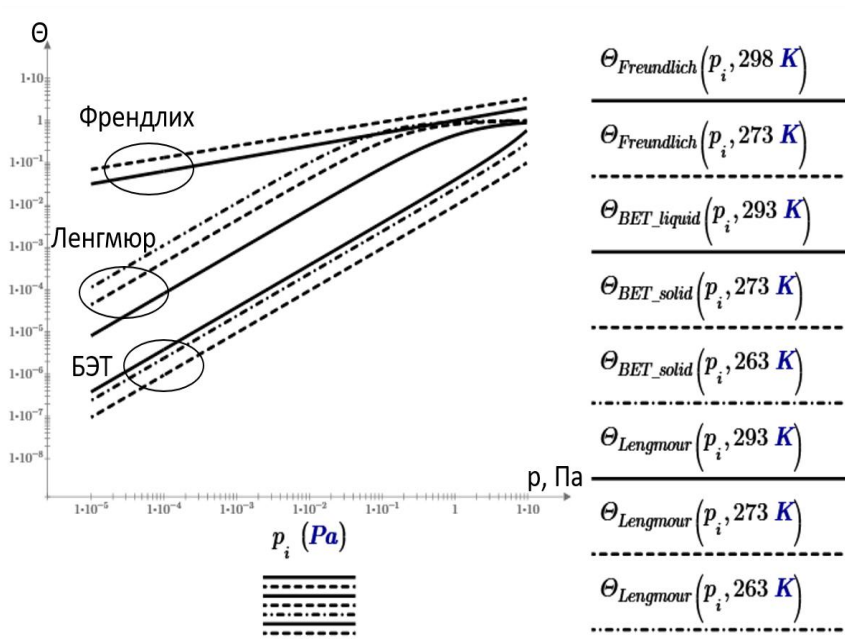


Рис. 1. Изотермы адсорбции Френдлиха (штриховая линия при 273 К), Ленгмюра и БЭТ (штриховая линия при 273 К, штрихпунктирная линия при 263 К), сплошная линия при комнатной температуре (для уравнения Френдлиха 298 К, для уравнений Ленгмюра и БЭТ 293 К)

Изотермы адсорбции Френдлиха и Ленгмюра показывают, что, чем ниже температура поверхности, тем выше степень покрытия поверхности адсорбатом. Это

можно объяснить тем, что при низких температурах увеличивается время пребывания молекулы в адсорбированном состоянии, а в объём вакуумной камеры десорбирует меньшее количество молекул. Но, согласно уравнению БЭТ, наибольшая степень покрытия Θ наблюдается при 293 К, при понижении температуры до 273 К степень покрытия становится меньше, чем при комнатной температуре, а при понижении температуры до 263 К степень покрытия снова увеличивается. Это можно объяснить тем, что в твёрдом агрегатном состоянии энергетическое взаимодействие молекул воды с поверхностью при полимолекулярной адсорбции определяется теплотой сублимации, которая меньше теплоты испарения.

Для более низких температур были построены изотермы адсорбции Ленгмюра, показанные на рисунке 2, из которого следует, что при давлении паров воды менее 1 Па степень покрытия Θ значительно увеличивается с понижением температуры стенок вакуумной камеры. Стоит отметить, что в рамках теории Ленгмюра, степень покрытия не может превышать один монослой, однако для воды имеет место полимолекулярная адсорбция.

Для оценки влияния температуры на время откачки вакуумной камеры, были построены кривые откачки в диапазоне температур 293–220 К. При более низких температурах адсорбционное равновесие в вакуумной камере устанавливается медленно, и приведенные далее формулы применять нельзя. Расчеты велись для диапазона давлений от 10^{-1} Па до 10^{-6} Па.

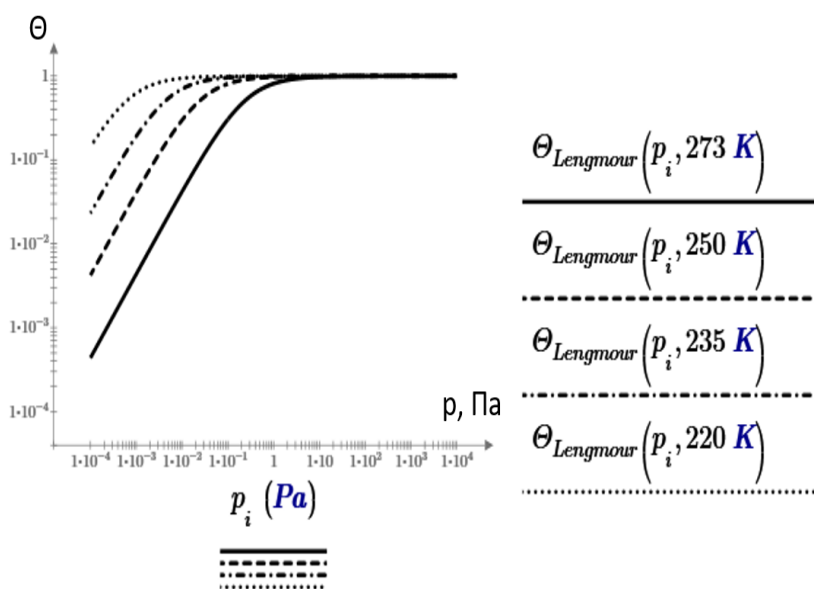


Рис. 2. Изотермы адсорбции Ленгмюра в диапазоне температур 273–220 К: сплошная линия 273К, штриховая линия 250 К, штрихпунктирная линия 235К, линия из точек 220 К

Для расчётов были взяты данные реальной вакуумной системы: объём вакуумной камеры $V_k = 98.175$ л, геометрическая площадь внутренней поверхности вакуумной камеры $F = 1.178$ м², эффективная быстрота откачки вакуумной камеры $S_0 = 0.2 \frac{\text{л}}{\text{с}}$ (вакуумная камера откачивается через трубопровод с низкой проводимостью в молекулярном режиме). Расчёт времени откачки проводился при условии, что адсорбционное равновесие устанавливается мгновенно, по следующей формуле [3]:

$$V_k \frac{dp}{dt} + S_0 p + F \frac{da}{dt} = 0, \quad (1)$$

где p – давление в камере в данный момент времени, $a_M = 0.116 \frac{\text{м}^3 \text{Па}}{\text{м}^2}$ – количество адсорбированного водяного пара в одном слое при комнатной температуре [5] (изменением a_M с изменением температуры пренебрегаем), a – количество адсорбированных паров воды на внутренних стенках камеры в единицах $[\frac{\text{м}^3 \text{Па}}{\text{м}^2}]$.

При построенной изотерме адсорбции для данной температуры можно определить изменение давления от времени откачки t . Для этого уравнение (1) нужно преобразовать к следующему виду:

$$t = \int_{p_{\text{нач}}}^{p_{\text{кон}}} \frac{(V_k + 10F a_M \frac{d\theta}{dp})}{p S_0} dp, \quad (2)$$

где $p_{\text{нач}}$ и $p_{\text{кон}}$ – начальное и конечное давление в камере соответственно. Коэффициент 10 учитывает увеличение реальной площади поверхности по сравнению с геометрической площадью поверхности внутренних стенок камеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты моделирования представлены на рисунке 3, из которого следует, что при высоком вакууме уравнения Френдлиха и Ленгмюра показывают, что время откачки увеличивается с понижением температуры, а уравнение БЭТ свидетельствует о том, что наибольшее время откачки приходится на комнатную температуру. При 273 К время откачки меньше, чем при комнатной, однако при 263 К время откачки снова увеличивается. Это связано, как уже было отмечено, с изменением агрегатного состояния адсорбированных паров воды. Время откачки паров воды до давления порядка 10^{-6} Па может колебаться от 2 до 10000 часов в зависимости от разных видов адсорбции.

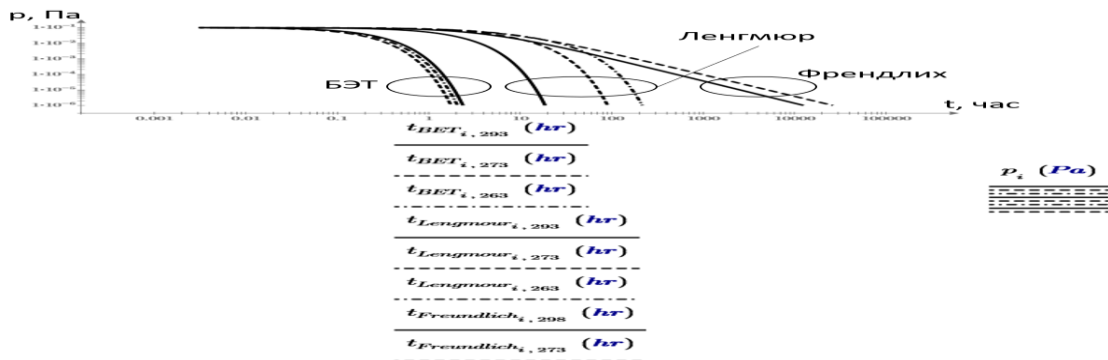


Рис. 3. Кривая откачки паров воды: сплошная линия – комнатная температура (для уравнения Френдлиха 298 К, для уравнений Ленгмюра и БЭТ 293 К), штриховая линия 273 К, штрихпунктирная линия 263 К

По изотермам адсорбции Ленгмюра были построены кривые откачки паров воды в области температур до 220 К (рис. 4). Были получены следующие результаты: чем холоднее камера, тем медленнее она откачивается при температуре, немного меньше 273 К, однако, если охладить стенки до более низких температур (220 К и ниже), то камера откачивается быстрее, чем при комнатной температуре, но до определённого давления. Возможным объяснением этого можно считать следующее: чем холоднее стенки камеры,

тем больше время пребывания молекулы воды в адсорбированном состоянии, поэтому поток десорбирующих молекул меньше, чем при комнатной температуре. Однако со временем при комнатной температуре молекулы воды начинают быстрее покидать стенки камеры, чем при более низкой температуре. Поэтому, начиная с определённого времени, откачка паров воды при температуре ниже комнатной идет медленнее, чем при комнатной температуре.

На рисунке 4 можно наблюдать, как кривая откачки при температуре 220 К в начале показывает самое быстрое понижение давления, однако со временем понижение давления замедляется по сравнению с откачкой при более высоких температурах. Предполагается, что так себя будут вести кривые откачки и при температурах ниже 220 К.

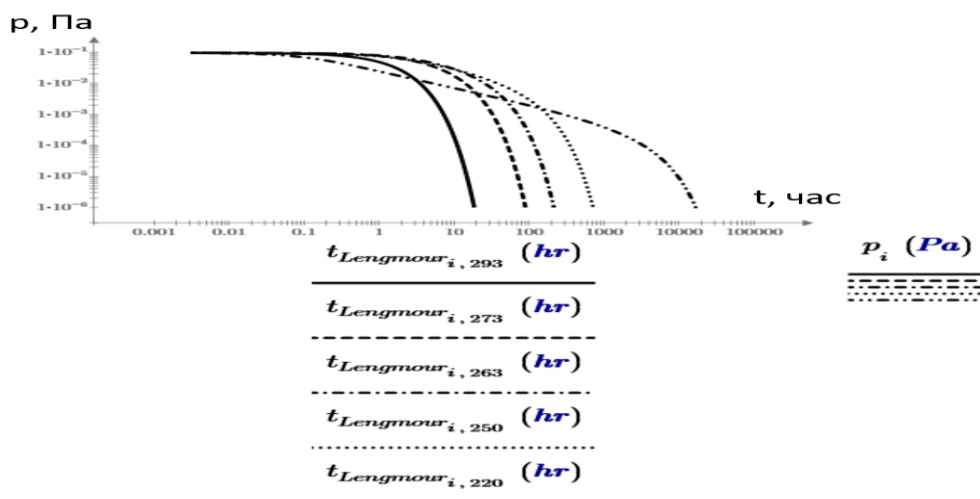


Рис. 4. Кривые откачки паров воды в зависимости от температуры стенок вакуумной камеры при начальном давлении в камере 10^{-1} Па: сплошная линия при 293К, штриховая при 273К, штрихпунктирная с одной точкой при 263К, линия из точек при 250К, штрихпунктирная с двумя точками при 220К

Сверхвысокий вакуум в камерах с температурой ниже комнатной можно получить, варьируя последовательность откачки и охлаждения. Как показывают представленные выше расчёты, предварительное охлаждение камеры не всегда приводит к ускорению процесса откачки, лучше сначала откачать камеру до определённого давления, а затем охладить. Тогда давление в камере понизится из-за того, что молекулы воды из объёма камеры адсорбируются на охлаждаемых стенках. Если принять, что молекулы воды адсорбируются на стенках камеры намного интенсивнее, чем попадают в насос (это справедливо при низкой эффективной скорости откачки), тогда для расчёта давления можно использовать следующее соотношение:

$$p_1 V_k + a_M \cdot 10F \cdot \theta_1 = p_2 V_k + a_M \cdot 10F \cdot \theta_2, \quad (3)$$

где p_1 - давление в камере до начала охлаждения, p_2 – давление в камере после охлаждения. θ_1 - степень покрытия стенок камеры до охлаждения, θ_2 - степень покрытия стенок камеры после охлаждения. Если степень покрытия $\theta \ll 1$, тогда формулу (3) можно привести к виду:

$$p_2 = p_1 \frac{V_k + a_M 10F b(T_1)}{V_k + a_M 10F b(T_2)}, \quad (4)$$

где $b(T_1)$ – коэффициент Генри при температуре стенок камеры до охлаждения, $b(T_2)$ – коэффициент Генри при температуре стенок камеры после охлаждения.

Если допустить, что в вакуумной камере присутствуют только пары воды и она откачивается до давления $1 - 10^{-4}$ Па при комнатной температуре, а затем охлаждается до температуры 150 К, то давление в камере при охлаждении может понизиться на несколько порядков, причем, чем ниже температура охлаждения и начальное давление в вакуумной камере, тем сильнее падает давление (рис. 5 а).

Скорость охлаждения также влияет на изменение давления в вакуумной камере со временем (рис. 5 б). Сплошной линией показано изменение давления при откачке камеры при комнатной температуре без охлаждения, а даже при медленном охлаждении можно существенно сократить время получения заданного давления.

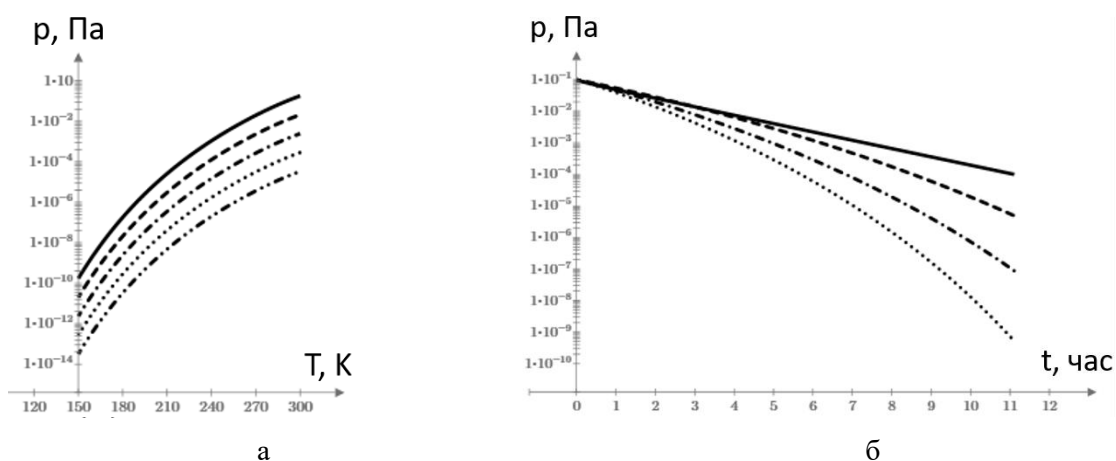


Рис. 5. Давление паров воды в вакуумной камере в зависимости от температуры и начального давления p_0 : сплошная линия $p_0 = 1$ Па, штриховая $p_0 = 10^{-1}$ Па, штрихпунктирная с одной точкой $p_0 = 10^{-2}$ Па, линия из точек $p_0 = 10^{-3}$ Па, штрихпунктирная с двумя точками $p_0 = 10^{-4}$ Па (а); давления паров воды в вакуумной камере в зависимости от скорости охлаждения v : сплошная линия – откачка при комнатной температуре ($v = 0$), штриховая при $v = 8 \frac{\text{K}}{\text{ч}}$, штрихпунктирная при $v = 10 \frac{\text{K}}{\text{ч}}$, линия из точек при $v = 12 \frac{\text{K}}{\text{ч}}$ (б)

Таким образом, в области температур 293–220 К вакуумная откачка охлажденной камеры может идти как быстрее, так и медленнее, чем при комнатной температуре: если откачивать охлажденную, но предварительно не откачанную камеру, то откачка будет более продолжительной и лишь при очень низких температурах (ниже 220 К) откачка в области высокого вакуума идет быстрее, чем при комнатной температуре, но лишь до определенного давления.

Если вакуумную камеру предварительно откачать, а затем охладить, то давление паров воды в камере уменьшается на несколько порядков. Поэтому, имеет смысл сначала откачать камеру до давления $1 - 10^{-3}$ Па, а затем охлаждать до нужной температуры, тогда откачка до сверхвысокого вакуума ускорится.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Противоречивые результаты расчетов режимов откачки вакуумных камер, охлаждаемых до температуры ниже комнатной, проведенных с учетом разных видов изотерм адсорбции подтвердили сложность и неоднозначность определения потоков

газовыделения при низких температурах в реальных вакуумных системах. Из чего следует, что приемлемую для инженерных расчетов методику расчета режимов сверхвысоковакуумной откачки охлаждаемых до криогенных температур вакуумных камер при их проектировании и эксплуатации можно разработать только после получения результатов экспериментальных исследований газовой выделений из конструкционных материалов при низких температурах.

Однако, и этого может оказаться недостаточно, т.к. во многих технологических и исследовательских криогенных системах перепад температур между внутренней сверхвысоковакуумной зоной, промежуточными экранами и внешней, находящейся в атмосфере, стенкой вакуумной камеры будет существенно отличаться, а, значит, будут существенно отличаться процессы сорбции и десорбции и остаточных газов. Поэтому, снова придется проводить моделирование с учетом температуры всех поверхностей, а затем проверять полученные результаты экспериментально.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dylla H. F., Manos D. M., LaMarche P. H. Correlation of outgassing of stainless steel and aluminum with various surface treatments //Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1993. – Т. 11. – №. 5. – С. 2623-2636.
2. Электронный ресурс. Фазовая диаграмма воды // <https://newstest.ru> URL: https://newstest.ru/Фазовая_диаграмма_воды (дата обращения: 24.07.2023).
3. Розанов Л. Н. Вакуумное технологическое оборудование: учеб. пособие //СПб.: Изд-во Политех. унта. – 2012.
4. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. - 2-е изд. - М.: Мир, 1964
5. Rozanov L. N. Distribution functions of adsorption sites on the surface of stainless steel during water vapor adsorption //Vacuum. – 2018. – Т. 147. – С. 194-198.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ю.В. Панфилов – доктор технических наук, профессор (ORCID: 0000-0001-6861-2028), заведующий кафедрой «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва; e-mail: panfilov@bmstu.ru

Л.Л. Колесник – кандидат технических наук, доцент кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва; генеральный директор ООО «Электровакуумные технологии», г. Москва; e-mail: kolesnik@bmstu.ru; 1.kolesnik@m-i.ru

Г.М. Сокол – студент кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва; техник НОЦ «Функциональные Микро / Наносистемы», г. Москва; e-mail: sgm20t312@student.bmstu.ru

А.А. Тымина – студент кафедры «Электронные технологии в машиностроении» МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва; техник НОЦ «Функциональные Микро / Наносистемы», г. Москва; e-mail: ta20t458@student.bmstu.ru