

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПИСАНИЮ ПРОЦЕССОВ ВАКУУМИРОВАНИЯ И ГАЗООТДЕЛЕНИЯ

*Г.Г. Жунь, В.Ф. Гетманец**

Национальный технический университет ХПИ, г. Харьков;

** СКТЬ ФТИНТ НАНУ, г. Харьков*

На основі опублікованих раніше матеріалів [1-5] теоретично і експериментально показані основні закономірності впливу стану поверхні матеріалів (її температури, міри заповнення адсорбованими молекулами, швидкості дифузії з твердого тіла), тиску і складу навколишнього середовища на процеси газовиділення і вакуумування складних газових систем.

На основе опубликованных ранее материалов [1-5] теоретически и экспериментально показаны основные закономерности влияния состояния поверхности материалов (ее температуры, степени заполнения адсорбированными молекулами, скорости диффузии из твердого тела), давления и состава окружающей среды на процессы газовой выделения и вакуумирования сложных газовых систем.

Theoretically and experimentally, based on previously published papers [1-5], are shown basic principles of influence of material surface conditions (its temperature, filling degree by adsorbed molecules, diffusion speed from solid), pressure and composition of surrounding environment on processes of gaseous removal and vacuuming in complicated gaseous systems.

Введение

Процессы вакуумирования и газовой выделения играют важнейшую роль в работоспособности любых вакуумных и криогенных систем, а также в создании внешней собственной атмосферы космических аппаратов. На практике ход вакуумирования обычно прогнозируют на базе экспериментальных данных об изменении во времени газовой выделения используемых материалов. К сожалению, данные по газовой выделению одних и тех же материалов, полученных различными авторами (но при разных удельных скоростях откачки), могут отличаться на несколько порядков [1]. В то же время такие данные, полученные в условиях высоких скоростей откачки, практически не отличаются друг от друга [1]. Это свидетельствует о том, что понятием газовой выделения, как характеристической функции времени данного материала, можно пользоваться только в одном режиме вакуумирования, который в дальнейшем будем называть диффузионным режимом [1]. Это режим, в котором на поверхности материала отсутствуют адсорбированные молекулы, препятствующие диффузии растворенных газов из объема материала. Это достигается длительным временем вакуумирования системы или высокой скоростью ее откачки.

Поэтому имеют дело с еще тремя режимами: процессом удаления молекул газа из объема вакуумной системы, режимом десорбции газов из адсорбированного полислоя и режимом десорбции газов из адсорбированного на поверхности

монослоя. И только после этого мы переходим к режиму диффузии из твердого тела.

Из указанных процессов теоретически в наибольшей степени описаны диффузионный режим вакуумирования и удаление газа из вакуумного объема и десорбции газов с поверхности [6-8].

В то же время практически важные процессы перехода от десорбционного режима к диффузионному мало изучены как теоретически, так и экспериментально. И по этой причине явно недооценивается роль процессов на поверхности вакуумируемых материалов.

Во-первых, не учитываются процессы многократной адсорбции-десорбции молекул воды на стенках до их вылета в откачную систему.

Во-вторых, не учитывается степень заполнения поверхности адсорбционными молекулами (которая также зависит от температуры, давления в системе и состава адсорбционной пленки) и ее влияние на скорость выхода молекул, растворенных внутри твердого тела.

Физическая и математическая модель, учитывающая указанные выше явления и описывающая все четыре режима вакуумирования, рассмотрена в [1,2]. Однако в доступной литературе эти материалы не публиковались и экспериментально апробированы были недостаточно. В последние годы выполнены экспериментальные работы [3-5], подтверждающие основные выводы [1,2] и дающие дополнительную информацию о физике процессов на поверхности и ее физико-энергетических параметрах. Рассмотрим эти аспекты более подробно.

Математическое и физическое описание процесса вакуумирования и газовой выделения

Согласно [2] эти процессы можно описать с помощью уравнений для сохранения молекул внутри вакуумного объема, в адсорбированном монослое и молекул, растворенных внутри твердого тела.

При записи уравнений и решении задачи сделаны следующие упрощения. Рассматривается вакуумирование только одного газа, который растворяется в твердом теле в молекулярном виде без диссоциации. Приняты равными (из-за небольшой разницы) частоты колебаний растворенных и адсорбированных на поверхности молекул. Положено также равным нулю изменение энтропии молекулы при ее перемещении через потенциальный барьер с энергией ΔE_n на поверхности твердого тела.

Решение данных уравнений получено методом Фурье для больших времён и операционным методом на основе преобразования Лапласа для малых времён [1,2]. Ниже приведены основные соотношения, описывающие во времени давления P и газовой выделения W_s вакуумированной системы в первых трех режимах:

$$P = P_m \exp(-t/t_{жс}), \quad (1)$$

$$W_s = \frac{1}{4} v_a \cdot p(t) \cdot \frac{S_\Sigma}{S_o} \cdot \alpha_B, \quad (2)$$

где v_a – тепловая скорость движения молекул; t – время; S_Σ – площадь вакуумируемых поверхностей; S_o , α_B – площадь отсечного отверстия и вероятность влета молекул в откачную систему; P_m – давление заполнения адсорбированного на поверхности монослоя газов.

Эти режимы вакуумирования объема V_c , полислоев и монослоев записываются одними и теми же по внешнему виду экспоненциальными зависимостями. Все отличие заключается только в значении характерного для каждого режима времени $t_{жс}$ – жизни молекул в вакуумной системе до ее вылета в откачную систему. Для режима вакуумирования объема V_c вместо значения P_m надо взять начальное давление P_o в этом объеме (например, атмосферное давление) и значение $t_{жс}$ равное

$$t_{жсV_c} = \frac{S_\Sigma}{S_o} \cdot \alpha_B \cdot t_{np}, \quad (3)$$

$$t_{np} = V_c / U, \quad (4)$$

где U – скорость откачки объема V_c ; t_{np} – время перелета молекул от одного столкновения со стенкой до другого.

Для режима десорбции из монослоя или полислоя во времени жизни $t_{жс}$ надо учесть также время пребывания t_a каждой молекулы в адсорбированном состоянии:

$$t_{жс} = \frac{S_\Sigma}{S_o} \cdot \alpha_n (t_{np} + t_a \alpha_n), \quad (5)$$

где α_n – вероятность прилипания молекулы при ударе о поверхность.

Для паров воды при комнатной температуре время адсорбции в монослое $t_a \approx 10^{-3}$ с, т.е. на несколько порядков может превышать время перелета молекул t_{np} . Это и объясняет резкое снижение скорости вакуумирования после начала режима десорбции монослоя. В результате в системах с низкой скоростью откачки $z \gg 1$ ($z = S_\Sigma/S_o \cdot \alpha_n$ – это число столкновений и актов адсорбции молекул до их вылета из вакуумируемой системы в откачное отверстие) удаление адсорбированного монослоя сильно замедляется, а давление длительно поддерживается на уровне, близком к P_m , т.е. к давлению заполнения монослоя.

В свою очередь, это ведет к замедлению диффузии из твердого тела вследствие препятствия со стороны молекул адсорбированного монослоя и перемещению растворенных молекул в твердом теле на его поверхность в адсорбированное состояние.

Это явление можно наглядно продемонстрировать с помощью рис.1, где показана скорость нарастания давления в вакуумном объеме V_c , после прекращения откачки. Несмотря на то, что в конце откачки было достигнуто давление P много ниже величины P_m , давление в системе быстро нарастает до давления близкого к P_m (его значение для паров воды при комнатной температуре около 10^{-3} Торр). А затем оно остается практически постоянным и небольшой рост во времени объясняется небольшой скоростью диффузии из твердого тела молекул азота. Диффузия же молекул воды полностью прекратилась после повышения давления до уровня давления заполнения монослоя P_m парами воды. При более же низких давлениях скорость выхода молекул из твердого тела оказывается пропорциональной степени незаполненности адсорбированного монослоя.

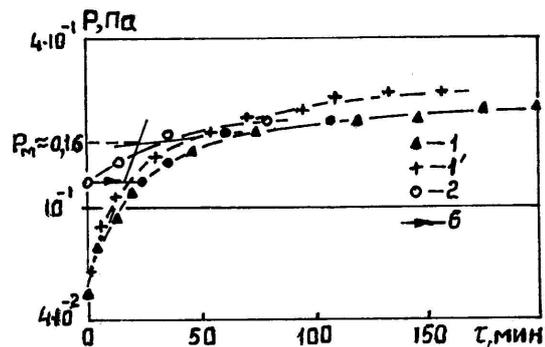


Рис. 1. Влияние степени заполнения адсорбированного монослоя парами воды на скорость их диффузии из волокон бумаги УСНТ-10 в период прекращения ее откачки: 1 – наличие в системе геттера водорода, 1' – его отсутствие; 2 – сдвиг 6 кривой 2 вправо и ее совпадение с кривой 1

В области заполнений адсорбированного монослоя менее 0,1 практически можно говорить о сво-

бодной диффузии молекул из объема твердого тела. Это и есть условие перехода в диффузионный режим газовой выделенности, для которого характерна независимость временного хода газоотделения от скорости откачки и уровня вакуума (если давление в системе $P \leq 0,1 P_m$). В этом режиме, наоборот, от скорости откачки (отношение S_{Σ}/S_0) зависит уже уровень давления в системе:

$$t \geq 10 t_{жса}, t \leq 0,1 t_D,$$

$$P = \frac{S_{\Sigma}}{S_0 \cdot \alpha_B} P_M (\alpha_n \cdot t_a + t_{np}) / (t \cdot t_D)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

$$t \geq 10 t_{жса}, t \geq 0,1 t_D, P = \frac{2}{Bi^*} \exp\left(-\frac{\pi}{4} t / t_D\right), \quad (7)$$

где $t_D = l_D^2 / D_T$ - время диффузии растворимых в твердом теле молекул через толщину материала l_D ; D_T - коэффициент диффузии в этом материале; $Bi^* = t_D / t_{жса}$ - критерий интенсивности удаления адсорбционного монослоя.

В то же время в диффузионном режиме (который всегда наступит при временном вакуумировании $t \geq 10 t_{жса}$) величина газовой выделенности уже полностью не зависит от скорости откачки системы:

$$t < 0,1 t_D, W_S = \frac{1}{4} v_a n_m / (K_o \cdot \sqrt{t \cdot t_D}), \quad (8)$$

$$t \geq 0,1 t_D,$$

$$W_S = \frac{1}{2} v_a \frac{n_m}{K_o \cdot H \cdot t_D} \exp\left(-\frac{\pi}{4} t / t_D\right), \quad (9)$$

где $\bar{H} = a \cdot \exp\left(\frac{\Delta E_{II}}{RT}\right) / l_D$ - критерий интенсивности перехода растворенных молекул из объема твердого тела в адсорбированный монослой на его поверхности; a - расстояние между соседними слоями растворенных молекул; T - температура; R - универсальная газовая постоянная; n_m - число молекул на единице поверхности заполненного адсорбционного монослоя.

Как видим, только для диффузионного режима газоотделения каждого материала есть характерная для него временная функция. В то же время давление в этом режиме изменяется обратно пропорционально скорости откачки, и это хорошо подтверждают экспериментальные данные (рис.2). Зависимости (1)–(5) хорошо совпадают с экспериментами на материалах типа стеклопластиков или экранно-вакуумных теплоизоляций (рис. 3), для которых наблюдается растворение паров воды в молекулярной форме.

Следует отметить, что из адсорбционно-диффузионной теории вакуумирования следует, что закономерности (1) – (5) будут наблюдаться не только в

высоком вакууме ($P \leq 0,1 P_m$), но и в условиях высоких давлений, если они создаются плохо адсорбируемыми газами, например инертными газами, гелием, аргоном, ксеноном, криптоном. Если организовать интенсивную циркуляцию этих газов над исследуемой поверхностью и создать на удалении от нее источник поглощения продуктов газовой выделенности (например, криогенную панель), то газоотделение с материала снова сможет протекать в диффузионном режиме. Для этого достаточно, чтобы парциальное давление паров воды в инертном газе поддерживалось на уровне $P \leq 0,1 P_m$.

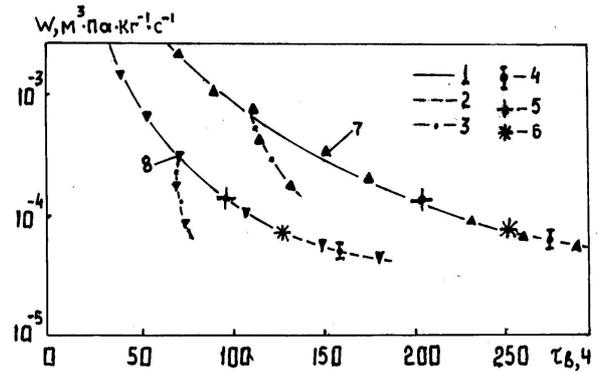


Рис. 2. Влияние скорости откачки при 293 К на газоотделение теплоизоляционной бумаги УСНТ-10 при ее вакуумировании: 1,2 – десорбционный и диффузионный режимы соответственно; 3, 4 – изменение газоотделения после увеличения скорости вакуумирования вдвое при десорбционном и диффузионном режимах соответственно; 5 – начало откачки монослоя; 6 – начало диффузионного режима газоотделения; 7, 8 – скорость откачки равна соответственно $3,7 \cdot 10^{-2}$ и $7,4 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с}$

В частности, именно такие условия создаются в криогенных охладителях типа Стирлинга, в которых компрессор периодически подает сжатый гелий в криогенный теплообменник-регенератор, охлаждаемый до азотных или гелиевых температур. В результате продукты газовой выделенности материалов криоохладителя (в основном пары воды) вымораживаются в этом теплообменнике, и в компрессор при каждом цикле его всасывания возвращается сухой гелий. В экспериментах [3] впервые было показано, что если скорость циркуляции гелия на поверхности превышает 0,4 л/мин, то скорость газовой выделенности в среду газообразного гелия или аргона совпадает со скоростью газовой выделенности в вакуум. Если же циркулирующую газообразную среду в криоохладителе будет создавать адсорбционный газ (например, азот или углекислота [3]), то его адсорбционный слой замедлит скорость диффузии паров воды из материала криоохладителя.

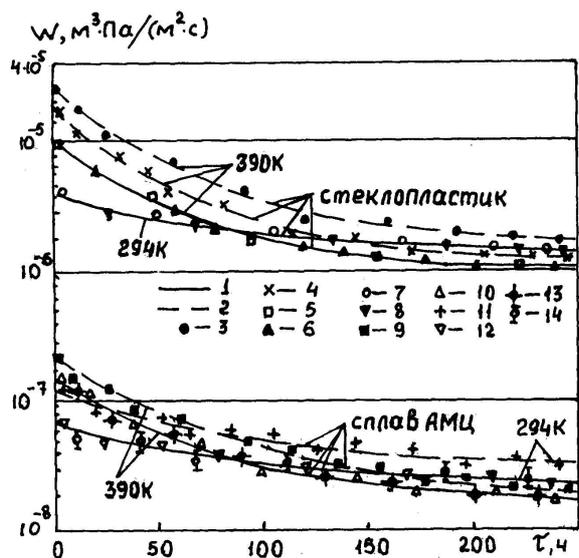


Рис. 3. Влияние температуры, длительности вакуумирования и скорости продувки газообразного гелия на газовыделение материалов: 1, 5, 7, 10, 12 – вакуумирование; 2-4, 6, 8, 9, 11, 13, 14 – продувка гелием со скоростью: 3 – 0,21; 4 – 0,35; 6 – 0,52; 8 – 0,46; 9-11 – 0,06; 13 – 0,14; 14 – 0,12 л/мин

Необходимо подчеркнуть, что кроме условия по времени вакуумирования ($t \geq 10 t_{жсв}$) для существования диффузионного режима важно еще значение критерия \bar{H} поверхностного газообмена:

$$\bar{H} = t_{нв} / t_D, \quad (10)$$

где t_D - характерное время диффузии растворенных в твердом теле молекул газа через толщину этого тела l_D ; $t_{нв} = t_D \exp(\Delta E_{л}/RT)$ - характерное время перехода молекул через поверхность из растворенного состояния в состояние адсорбции на этой поверхности; t_0 - период колебаний молекул адсорбата на поверхности материала относительно положения равновесия.

Как правило, для большинства материалов условие $\bar{H} \ll 1$ выполняется автоматически и на временах $t \geq 10 t_{жсв}$ режим их газотделения в вакуум является диффузионным и описывается соотношениями (6) – (9). Тем не менее теоретически и экспериментально можно создать условие $\bar{H} \gg 1$ и, таким образом, перейти в гранично-диффузионный режим вакуумирования. В частности, это условие можно реализовать, напылив на поверхность полимерной пленки лавсана слой молекул металла, например, алюминия. В результате газотделение металлизированного лавсана снижается во много раз [2], но при этом также резко замедляется скорость снижения газовыделения во времени.

Приведенные выше теоретические и экспериментальные результаты показывают, что понятием газотделения для характеристики материалов можно пользоваться только в условиях диффузионного или гранично-диффузионного режима. В режиме же десорбции из полислоев или монослоя (длительность

последнего режима обычно намного больше предыдущего и поэтому является определяющей) величина газотделения существенно зависит от скорости откачки системы, количества в ней газовыделяющих материалов и от времени адсорбции (см. рис. 2).

Поэтому в этих режимах процесс вакуумирования (соотношения (1)-(5)) необходимо описывать уже с учетом этого обстоятельства и с использованием параметров вакуумной системы (параметры S_z , S_0 , $\alpha_{в, z}$) и вакуумируемых поверхностей (параметры t_a , $t_{жсв}$, P_m , n_m).

Следует отметить, что явления многократной переадсорбции будут оказывать влияние не только в объеме вакуумируемой системы, но и в самом откачном тракте. Например, при откачке через длинный трубопровод вместо коэффициента диффузии D молекул через него необходимо использовать эффективный коэффициент диффузии $D_{эф} = D (1 + t_a/t_{нв})$, учитывающий многократные процессы переадсорбции в этом трубопроводе.

Физико-энергетические параметры стеклоуали ЭВТИ-7

Параметры	Т, К			
	294	350	390	420
$t_D(H_2O), 10^6$ с	3,0	1,2	0,8	0,6
\bar{H}	0,018	0,028	0,032	0,04
Bi^*	3,1	4,8	13,3	17,0
$t_a(H_2O), 10^{-4}$ с	7,4	1,5	0,86	0,54
$D_T(H_2O), 10^{-4}$ с	8,3	2,1	0,32	0,42
$\Delta E_{л}(H_2O),$ кДж/моль	12,5			
$E_D(H_2O),$ кДж/моль	13,0			
Q_a (среднеинтегральная теплота адсорбции H_2O), кДж/моль	22,7			

Если адсорбционный на поверхности (или растворенный в объеме) газ (например, пары воды) заменить на другой газ (например, азот) с меньшим временем адсорбции t_a (меньшей энергией адсорбции), то соответственно повысится начальное давление в системе и ее газовыделение, тогда как скорость падения давления и газотделение во времени сильно возрастет (см. соотношения (1), (2) и рис. 2). Поэтому при больших временах вакуумирования давление и газовыделение азота станут меньше, чем у паров воды. Это обстоятельство и объясняет высокую эффективность методики предварительного обезгаживания в термической печи пакетов материалов экранно-вакуумной теплоизоляции с последую-

шим их хранением до монтажа на криососудах в атмосфере сухого азота [5].

Приведенные выше соотношения для описания процессов вакуумирования в адсорбционном и диффузионном режимах позволили впервые получить [5] из экспериментальных кривых по газоотделению многие физико-энергетические свойства вакуумных материалов и их поверхностей (таблица). Многие из них очень трудно или почти невозможно получить другими методами, как, например, параметр t_a .

Заключение

Выполненные за последнее время [3-5] экспериментальные исследования газоотделения (в течение времени эксперимента до 5-10 лет) показали хорошее согласие с опытом адсорбционно-диффузионной теории газовой выделенности и вакуумирования и подтвердили ее основные закономерности.

1. Наличие четырех различных режимов вакуумирования (откачка объема газа, десорбция из полислоев и монослоев, диффузии из твердого тела).

2. Неизменность временной функции газоотделения только в режиме диффузии и ее сильная зависимость от параметров вакуумной системы (S_z , S_o , α_B , z и др.) и откачиваемой среды (t_a , P_m , n_m) в режимах десорбции.

3. Возможность создания диффузионного режима газоотделения в условиях интенсивной циркуляции над поверхностью инертных газов и зависимость интенсивности этого газоотделения от адсорбционных характеристик газовой среды.

4. Возможность существования гранично-диффузионного режима газовой выделенности, когда основным сопротивлением для выхода растворенного в твердом теле газа является его переход через поверхностный энергетический барьер, например, из слоя напыленного на полимер металла.

5. Пригодность зависимостей адсорбционно-диффузионной теории вакуумирования и газоотделения для достаточно простого нахождения физико-энергетических характеристик материалов и их поверхностей (времени и энергии адсорбции и их зависимости от степени заполнения, давление заполне-

ния монослоя, коэффициентов диффузии и энергии ее активации для газов растворенных в твердом теле, энергетический барьер перехода через поверхность и др.).

Дальнейшие экспериментальные исследования позволили практически найти эти параметры для ряда вакуумных материалов, объяснить ряд специфических особенностей газовой выделенности и вакуумирования и разработать оптимальные технологии обезгаживания теплоизоляционных полостей криососудов и поддержания в них высокого вакуума в течение до 5 – 10 лет.

Литература

1. В.Ф. Гетманец. *Крупногабаритные бортовые системы криостатирования*. Т. 2. Харьков: ФТИНТ НАНУ, 1985.
2. В.Ф. Гетманец. Адсорбционно-диффузионная модель газоотделения вакуумных систем // *Расчет и исследование криогенных систем*. Киев: «Наукова думка», 1981, с. 22-32.
3. V.F. Getmanets, G.G. Zhun'. Cryocoolers Working Medium Influence on Outgassing Rate. Cryocooler's – 10. N.Y.B., D., L.L., M. "Plenum Press", 1999, p. 733-741.
4. Г.Г. Жунь. Исследование адсорбционно-диффузионных процессов вакуумирования и газовой выделенности материалов // *ВАНТ. Серия: «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»*. 1998, вып. 1(2), с. 22-30.
5. Г.Г. Жунь. Исследование адсорбционных характеристик изоляционных материалов десорбционным методом // *Там же*, с. 31-36.
6. Л.Л. Кунин, Р.М. Головин, Ю.Н. Суrowой, В.М. Хохрин. *Проблемы дегазации металлов*. М.: «Наука», 1972.
7. J.P. Hobson. Desorption of Absorbed Gas and Re-Emission of Gas Previously Pumped by Ionic Pumping. 1961. Vacuum Symp. Trans., 1962, p. 26-30.
8. Де Бур Я. *Динамический характер адсорбции*. М.: Изд-во иностр. лит. 1962.