

EKSTREMNI VISOKI VAKUUM - NOVI POGLEDI

V. Nemanič, Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30,
1111 Ljubljana

Extremely high vacuum - new outlooks

ABSTRACT

During the last forty years, a great progress was noticed on the whole field of vacuum technique. To reach and to accurately measure a pressure in the UHV region became obvious in many branches, while the preparation of UHV is more or less just a routine. The situation was not the same in the range of extremely high vacuum (EHV). The lowest record from the early sixties was matched again few years ago. EHV is still interested and reserved for the surface science, particle physics and the vacuum metrology.

In the present paper, some results of the studies of hydrogen outgassing are presented. The recombination limited model was used to be confirmed as a limiting phase of hydrogen outgassing. Ten equal cells were made from stainless steel of thickness of 0,15 mm, volume 0,16 l and the inner surface area of 450 cm². During a controlled heat treatment cycle, they were pumped to UHV region (typically 5.10⁻⁸ mbar), when the pumping tube was sealed-off. Even if the temperature and the duration of a bake out were relatively short, the initial outgassing rate was typically below $q_{out} \approx 2.10^{-14}$ mbar.l/cm²s. In seven cells, the pressure and the pressure rise slope were measured again after some thousand hours. Then they were additionally heated in high vacuum for few hours. The total pressure was measured again and the composition of residual atmosphere was determined afterwards. Both results confirm the applied model. It is evident, that by applying the minimum thickness of the chamber wall, achieving and maintenance of UHV and EHV stainless steel chambers can be made cheaper and simplified.

POVZETEK

V zadnjih štiridesetih letih se je vakuumska tehnika močno razvila. Doseči in meriti tlak v območju ultravisokega vakuumu (UVV) je postalo v mnogih panogah nujna, zahtevnost priprave pa je le še laboratorijska veščina. Nasprotno pa je ekstremni visoki vakuum (EVV) kljub napredku ostal v mejah, ki so bile dosežene v začetku šestdesetih let. Zanimiv ostaja za področje raziskav površin, osnovnih delcev in za vakuumsko meroslovje.

V članku so predstavljeni rezultati lastnih raziskav, ki nam rabijo za potrditev oz. korekcijo modela, ki predpostavlja rekombinacijo kot omejitveni mehanizem razplinjevanja vodika. Izdelanih je bilo 10 enakih celic z debelino stene 0,15 mm, prostornino 0,16 l in geometrijsko površino 450 cm². V nadzorovanem termičnem postopku so bile izčrpane do meje UVV (5.10⁻⁸ mbar), nakar je bila črpalna cev hladno zavarjena. Tlak je bil nato merjen z merilnikom na vrtečo se kroglico (SRG) v obdobju od 24 h do nekaj tisoč ur. Hitrost razplinjevanja pa je bila kljub kratkemu pregrevanju že na začetku v vseh celicah v območju pod $q_{out} \approx 2.10^{-14}$ mbar.l/cm²s. V sedmih celicah sta bila po več tisoč urah tlak in hitrost naraščanja še enkrat izmerjena, nakar so bile celice pregrete v vakuumu za nekaj ur. Totalni tlak je bil izmerjen s SRG. V zadnji fazi pa je bila z masnim spektrometrom določena tudi sestava preostale atmosfere. Relativno velik delež vodika je potrdil pravilnost uporabljenega modela. Z izbiro minimalne debeline sten in predelavo obstoječih komponent je nakazana možnost za poenostavljeno in cenejše doseganje UVV kot tudi EVV.

1 Uvod

V začetku šestdesetih let je bilo UVV mogoče doseči edino v steklenih sistemih, pred ločitvijo od visoko-vakuumske črpalke z zatalitvijo, temeljito pregretih na nekaj sto stopinj Celzija. Za desetletja je veljal za najnižji izmerjeni tlak 10⁻¹⁴mbar, ki ga je v steklenem sistemu izmeril eden od utemeljiteljev UVV in začetnik EVV, P. Redhead, s svojim merilnikom na hladno katodo. Problematiko doseganja in merjenja je sistematsko

obdelal isti avtor v 11. poglavju v najnovejši knjigi Foundations of vacuum science and technology /1/.

Doba steklenih vakuumskih sistemov, kjer sta končni tlak določala permeacija zračnega helija in razplinjevanje vode, se je končala razmeroma kmalu potem. Razlogov za zaton je bilo več: nepraktično in celo nevarno delo s steklom, neustreznost oz. neprilagojenost ventilov in enostavnejše delo s komponentami iz nerjavnega jekla.

Doseganje UVV danes ne pomeni posebnega problema. Ustrezne komponente, ki so narejene iz avstenitnega nerjavnega jekla, povežemo med seboj s »conflat« prirobnicami. Po predhodnem črpanju do visokega vakuumu in segrevanju na 200 - 300°C za nekaj ur dosežemo v tesni posodi območje UVV. Končni tlak je določen z razmerjem med hitrostjo razplinjevanja vodika, ki je glavnina preostale atmosfere, in črpalno hitrostjo. Ta pa je omejena z odprtino priključka črpalke. Obe sta za dan sistem nespremenljivi in končnega tlaka z izboljšavo same črpalke ni moč bistveno znižati.

Načelo konstruktorjev današnjih UVV sistemov je, da mora imeti UVV črpalka čim večjo odprtino. Značilen zgled dinamično črpanega sistema: sodobna turbomolekularna (TM) črpalka lahko v posodi z dotokom vodika $Q = 4,8.10^{-8}$ mbar l/s vzdržuje tlak v območju $\approx 1.10^{-10}$ mbar. Črpalna hitrost črpalke s premerom 15 cm ($A \approx 176$ cm²) je $S(N_2) = 500$ l/s in $S(H_2) = 480$ l/s, kar je četrta prevodnost odprtine. Njena cena je ≈ 2800 DEM /2/. Če meri skupna notranja površina posode 1 m², je Q določen s specifično hitrostjo razplinjevanja $q_{out} \approx 10^{-12}$ mbar.l/cm²s. V letu neprekinjenega delovanja (~ 3.107 s) počrpa le ≈ 1 mbar l ($\approx 0,1$ mg) vodika. Kljub izboljšavam današnjih črpal le-te v nekaj letih delovanja dosežejo mejo, ko je menjava ležajev upravičena. Podoben zgled za nujnost vgradnje zmogljive in drage UVV črpalke srečamo tudi v primeru krio in ionsko-getrsko črpanih sistemov. Priprava UVV in njegovo vzdrževanje že zato nista poceni. Veliko poenostavitev in pocenitev bi pomenila predhodna izbira oz. obdelava materiala, kjer bi bilo začetno razplinjevanje vodika nižje za nekaj velikostnih razredov. Cena (TM) črpalke s $S(N_2) = 33$ l/s je le tretjina cene zgoraj omenjene črpalke s $S(N_2) = 500$ l/s /2/. Nekoliko dražja predobdelava, z edinim pogojem, da je zanesljivo učinkovita, torej zlahka zniža ceno izdelave in vzdrževanja UVV sistema.

Pregled postopkov za doseganje in merjenje EVV v sistemih (izdelanih tudi iz nerjavnega jekla) je bil pred leti v reviji Vakuumist podrobno predstavljen /3/. Odgovor, katere postopke čiščenja in predobdelave je treba izvesti, da EVV zanesljivo in čim enostavneje dosežemo, pa je ostal delno nedorečen.

Pri izdelavi termičnih izolacijskih posod (kriogenika, optoelektronika) se zadnja leta namesto stekla vse bolj uveljavlja nerjavno jeklo. Postopki izdelave spojev morajo zagotavljati izjemno tesnost, hkrati pa sme biti

specifična hitrost razplinjevanja vodika enaka kot pri doseganju EVV, to je pod $q_{out} \approx 10^{-14}$ mbar.l/cm²s. V praksi zahtevno omilijo z uporabo getrov, vendar bi pomenilo zagotavljanje trajnosti brez njih veliko poenostavitev in pocenitev izdelave.

Preglednica v omenjenem poglavju P. Redheada /1/ na strani 651 navaja le nekaj meritev, ko je v UVV posodah iz nerjavnega jekla uspelo doseči to območje, po predhodni predobdelavi in dragem žarjenju. Metoda, ki so jo najpogosteje uporabili za določitev q_{out} , je bila t.i. metoda nabiranja, uporabljen je bil viskoznočni merilnik na vrtečo se kroglico (angl. spinning rotor gauge, SRG). Po zaprtju posode se tlak zaradi razplinjevanja vodika povečuje linearno s časom, kar kaže, da je tlak daleč od ravnovesnega tlaka. Enako odvisnost sicer pripisujemo puščanju, le da v primeru vodika limita ni poznana.

2 Teoretični modeli napovedi razplinjevanja vodika

Med mnogimi navodili za pripravo UVV je zadnja desetletja za uporaben teoretični model napovedi razplinjevanja vodika med procesiranjem in po njem veljal t.i. difuzijsko omejen model (DOM) /4/. Hitrost sproščanja je odvisna od gradienta koncentracije, ki se med termičnim procesiranjem spusti na dovolj nizko raven.

Difuzija vodika v nerjavnem jeklu je razmeroma dobro razumljen proces. Nekatera intersticijska mesta med metalurškim postopkom v reduktivni atmosferi izdelave zavzame vodik. Atomi se naključno gibljejo znotraj kovinske mreže in se pri nizkem zunanjem tlaku lahko sproščajo v zunanjo atmosfero. Proces je endotermen in bi v neskončnem času torej privedel do izenačitve z okolišnjim parcialnim tlakom vodika. Tega je v zraku približno 10⁻⁴mbar. Dva bistvena podatka, potrebna za DOM sta: topnost in difuzivnost. Topnost je izmerjena za širok razpon temperatur in parcialnega tlaka vodika dokaj točno. Opisana je z izrazom: $K_s = K_{s0} \exp(-E_s/kT)$, $K_{s0} = 2,6 \cdot 10^{19}$ atomov H/(cm³.bar^{1/2}), aktivacijska energija $E_s = 0,086$ eV. Difuzivnost pa opišemo z izrazom $D_H = D_0 \exp(-E_D/kT)$, $D_0 \approx 0,012$ cm²/s in aktivacijsko energijo $E_D \approx 0,57$ eV. Podatki so bili izmerjeni preko permeacije vodika pri visoki temperaturi in veliki razliki tlakov. Največkrat je bil tlak na visokotlačni strani med 100 in 1000 mbar, na nizkotlačni pa je bil VV ali UVV. Rezultati objav več avtorjev, v primerjavi z lastnimi podatki, dobljenimi po izvorni merilni metodi, so zbrani v preglednem članku /5/. Napaka DOM, ki je najbolj vplivala na razmišljanja konstruktorjev UVV sistemov, je bila napoved hitrosti permeacije zračnega vodika. Ta je slonela na ekstrapolaciji vrednosti, dobljenih iz opisanih eksperimentov. Permeacija sama pa ni bila nikoli izmerjena niti pri tankih stenah ravno zaradi dosti nižje pričakovane vrednosti, kot jo predpostavlja DOM /6,7/.

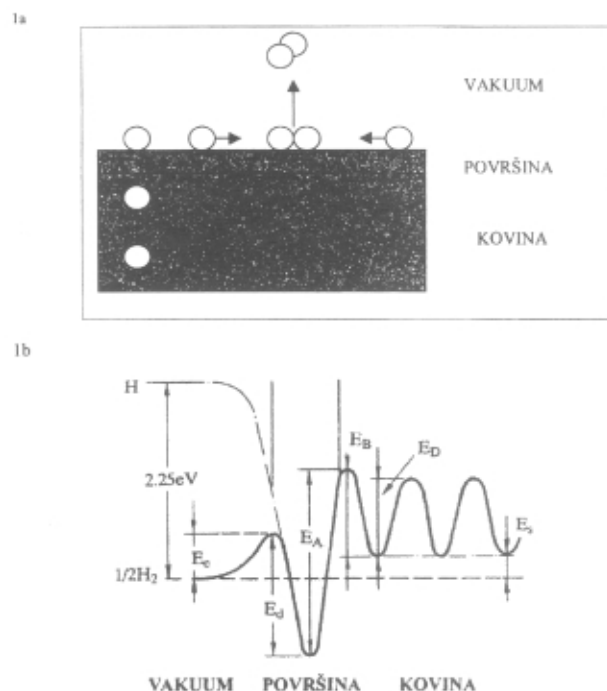
Rešitve difuzijske enačbe so pogosto z zgledi vezane na difuzijo toplote v snovi. Za različne robne pogoje in različno geometrijo so rezultati zbrani v matematičnih učbenikih /8/. Za matematični zapis vpeljemo brezdimenzijsko krajevno in časovno koordinato. Za razsežno ploščo, ki se razplinjuje na obe strani, je prikladno debelino označiti z 2d. Za merjenje koordinat pa je primerno izbrati za krajevno koordinato x/d, in za čas v t/t₀, kjer je t₀ t.i. časovna konstanta, $t_0 = d^2/D$.

Enota brezdimenzijskega časa $1Fo = D \cdot t_0 / d^2$ je pogosto imenovana po Fourieru. Ti dve enoti omogočata izračun koncentracije iz začetne porazdelitve za poljubno debelo ploščo ob poljubnem času $t > 0$.

Difuzivnost vodika D_H je eksponentno odvisna od temperature, česar pri prenosu toplote skoraj ne srečujemo. Kljub vsemu lahko Fo ohranimo za dobro definirano merilo oz. stopnjo termične obdelave nerjavnega jekla. Vpeljemo ga z naslednjo definicijo, ki velja za poljuben potek temperature med procesiranjem:

$$Fo = \frac{1}{d^2} \int_0^{t_0} D_H(T(t)) dt \quad (1)$$

Prav tako se robni pogoj, ki nastopa pri difuziji vodika, razlikuje od tistih, ki jih pogosteje srečamo v zvezi s prehajanjem toplote. Razlog je v mehanizmu reakcije, ki je drugega reda. Vodik je v mreži raztopljen v atomarni obliki, zato mora molekula pri vstopu v kovino disociirati. Njena vezavna energija je 4,5eV, kar pomeni, da je disociacija pri sobni temperaturi mogoč, a malo verjeten proces. V bližini čiste površine kovine pa vez lahko razpade in atoma vodika (ne molekula) se hkrati adsorbirata. Verjetnost za adsorpcijo je za atomsko čisto površino kovine v UVV merljiva količina, podana kot koeficient lepljenja. Vodik pa ne ostane na površini, saj se lahko v kovini raztopi. Pri zviševanju temperature tako del asociativno desorbira, del pa z difuzijo ponikne v kovinsko rešetko (kovine z eksotermno reakcijo uporabljamo za getre). Opis koncentracije v poljubnem trenutku postane dosti bolj zamotan



Slika 1: Rekombinacije vodikovih atomov na površini kovine: a) shematski prikaz procesa b) potencialna energija vodikovega atoma v vakuumu in v kovini. Stanja na površini in tik pod njo so v pomoč pri ROM.

kot v primeru adsorpcije molekule, brez disociacije in raztapljanja, kot npr. molekula CO. Meritev hitrosti desorpcije v UVV ob kontroliranem segrevanju je ustaljen postopek za določitev vezavne energije oz. adsorpcijske izoterme, t.i. TDS (thermal desorption spectroscopy).

Rekombinacija je ime za združevanje dveh atomov vodika v molekulo, ki se sprosti v vakuum, slika 1a. Na atomski skali lahko podamo energijo vodikove molekule (v plinu) oz. atoma (v kovini) dokaj dobro z doslej navedenimi podatki. Problematična je le površina oz. mejna plast med čisto kovino in vakuumom, kjer energijska stanja in število razpoložljivih mest nista poznani. Potencialna energija vodikovega atoma, merjena od nivoja atoma v nevzbujeni vodikovi molekuli, je za nerjavno jeklo shematsko prikazana na sliki 1b. Oblika potenciala je ena od možnih, ki lahko pojasnijo nekatere merjene vrednosti /9/.

Če smo torej med metalurškim postopkom v kovino vgradili (za mehanske lastnosti zanemarljiv) delež vodika, lahko le-ta ves čas izhaja le z rekombinacijo. Na sicer čistih »tehničnih površinah« je povezava med koncentracijo in hitrostjo razplinjevanja še teže določljiva kot na atomsko čistih, saj so prekrte s plastjo oksida in drugih spojin. Pri eksperimentih v zvezi s pripravo visokoenergijske plazme so kinetiko sproščanja vodika z različno obdelanih površin vseeno izmerili. Z ionskim curkom so vnesli izbrano število ionov in spremljali pojemanje hitrosti jedrske reakcije /9/. Izmerjen razpon vrednosti t.i. rekombinacijskega koeficienta K_L (oznaka privzeta iz /9/) za različne predobdelave presega štiri razrede velikosti že pri temperaturi nad 200°C. Meritve pri nižjih temperaturah niso bile opravljene, ekstrapolirane vrednosti pa lahko zajamejo šest redov velikosti.

Rekombinacijsko omejen model (ROM) se v tehniški pripravi UVV in EVV do danes ni uveljavil. Pri meritvah je bilo med interpretacijo rezultatov in naslanjanjem na DOM zaslediti več nedoslednosti, saj je neujemanje očitno. Delno pa se da vzrok pojasniti tudi s težavnostjo samih meritev. Preskusne posode so bile opremljene z debelejšimi prirobnicami, vsi deli niso bili enako dobro obdelani itd.

V primeru enakomerno debele stene debeline $2d$ in enakomernega segrevanja je definicija Fourierovega števila veljavna za celo posodo. Pri hitrem ogrevanju na zgornjo temperaturo procesiranja T_{zg} (žarjenja ali zgolj pregrevanja med črpanjem) in hitrem ohlajanju daje dober približek za Fo (en. (1)) pri postopku, ki traja t_{zg} , naslednji izraz:

$$Fo = \frac{D(T_{zg}) \cdot t_{zg}}{d^2} \quad (2)$$

Pri DOM predpostavljamo, da je koncentracija vodika na vakuumski strani ves čas enaka 0, hitrost razplinjevanja q_{out} pa določa gradient. Po rekombinacijsko omejenem modelu pa predpostavljamo, da je hitrost razplinjevanja enaka produktu rekombinacijskega koeficienta K_L in kvadrata koncentracije tik pod površino.

$$q_{out}(t) = K_L \cdot C^2(t) \Big|_{\frac{x}{d} \rightarrow 0} \quad (3)$$

Merilo, ali je proces rekombinacije počasnejši, kot ga narekuje gradient koncentracije, je formalno določljivo. Po analogiji z Biotovim številom (8), ki ga poznamo iz prenosa toplote, ga za izbrano temperaturo zapišemo:

$$C^* = \frac{D(T)}{K_L(T) \cdot d} \quad (4)$$

C^* pomeni torej koncentracijo, od katere naprej se plošča razplinjuje po enačbi (4). Po DOM bi v času $\sim 3Fo$ ploščo zapustil zadnji vodikov atom, ker model ne upošteva rekombinacije. Ne glede na dejanske vrednosti K_L , dosežemo C^* v času, ki je krajši od $3Fo$, možno pa je tudi, da poteka razplinjevanje v tem režimu ves čas. Po ROM modelu postane koncentracija vodika v tem času izenačena, lahko pa je še dokaj visoka. Namesto difuzijske enačbe v tem primeru rešujemo preprosto enačbo prvega reda:

$$q_{out}(t) = -d \cdot \frac{dC(t)}{dt} = K_L \cdot C^2(t) \quad (5)$$

Rezultat integracije enačbe (5) od $C(t=0)=C^*$, po hkratni uvedbi istih brezdimenzijskih časovnih Fo enot, podaja izraz za povprečno koncentracijo:

$$C(Fo) = \frac{C^*}{1 + \frac{C^* \cdot K_L \cdot d \cdot Fo}{D_H}} = \frac{C^*}{1 + Fo} \equiv \frac{C^*}{Fo} \quad (6)$$

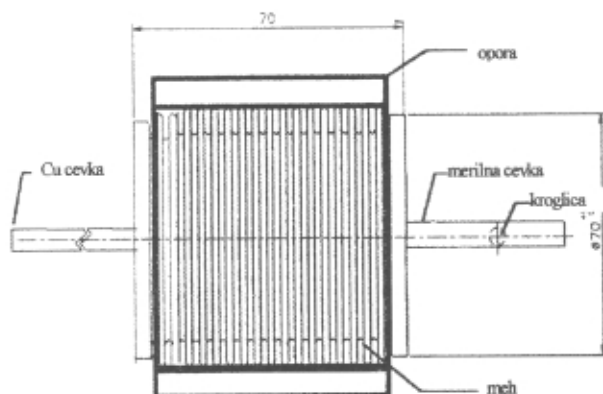
Nadaljnje razplinjevanje tako ostane pri sobni temperaturi nespremenjeno še dolgo. Za znižanje koncentracije za red velikosti, torej hitrosti razplinjevanja iz enačbe (3) za dva reda, bi bilo treba opraviti termični cikel vredni 10 Fo . Pri sobni temperaturi in 2 mm debeli steni je to več deset let, pri 200°C je treba segrevati 2500 ur ali žariti na 650°C vsaj 2,5 ure. Za 20 mm debelo steno (prirobnice) pomeni isti čas procesiranja le 0,1 Fo . Če je debelih sten le desetina vse notranje površine, postane ta del kljub pregrevanju z izenačeno temperaturo prevladujoč prispevek k skupnemu razplinjevanju. Ta poenostavljena analiza na osnovi enačbe (6) kaže na smiselnost spremembe razmišljanja načrtovalcev in konstruktorjev UVV sistemov. Izenačitev debeline stene na spodnjo mejo konstrukcijske trdnosti pomeni najenostavnejšo pot do cenejšega UVV in EVV. Nerjavno avstenitno jeklo ostaja zaradi sprejemljive cene, dobrih mehanskih lastnosti in znanih tehnik izdelave, varjenja in površinske obdelave, še naprej najprimernejši konstrukcijski material. V takem sistemu zadošča za desorpcijo vode, torej povrnitev v območje UVV, le nekaj ur segrevanja na 150°C /10/.

Izmerjene vrednosti K_L z razponom aktivacijskih energij od 0,37 eV do 1 eV, podane v /9/, onemogočajo

določitev primerne t.i. kritične koncentracije C^* . Matematičnih izračunov zato ne moremo uporabiti za zanesljivo napoved dejanskega razplinjevanja vodika med procesiranjem in po njem.

3 Eksperimentalni del in rezultati

Kljub velikemu interesu za EVV pa v vakuumski literaturi ni bilo zaslediti opisa poskusa, kjer bi bila nakazana prednost tanke stene oz. kjer bi lahko preverili veljavnost enačb (3) in (6). V ta namen so bile izdelane enostavne celice, v celoti izdelane iz tanke pločevine z izrazito neugodnim razmerjem med površino in prostornino (slika 2). Vsi spoji so bili varjeni, z izjemo trdo spajkanega priključka črpalne Cu-cevke, kjer je bila uporabljena spajka, ki je vsebovala 30% zlata. S to izbiro je odpadla skrb za permeacijo in absorpcijo v paladiju, ki se pogosto uporablja pri spajkanju v UVV. Sestavni deli so bili pred varjenjem čiščeni le v detergentu pri povišani temperaturi v ultrazvočni kopeli, izprani z demineralizirano vodo in sušeni na 80°C.



Slika 2: Shema preskusne celice. Dimenzije so v mm. Zunanji premer Cu-črpalne cevke je 6mm (znotraj 5mm), merilne pa premer 7mm.

Črpane so bile na UVV sistemu. Do tlaka 10^{-6} mbar, pri katerem je bil z vgrajenim kvadrupolnim spektrometrom (QMS) opravljen preizkus netesnosti s helijem, je črpala le TM črpalka. Med nadaljnjim črpanjem z ionsko getrsko črpalko so bile celice enakomerno segrete. Podatki o času in temperaturi so zbrani v prvih treh stolpcih tabele 1. Med hladno zavaritvijo črpalne Cu-cevke je bil tlak v sistemu v območju 10^{-8} mbar določen z razplinjevanjem nepregretyh delov in s permeacijo polimernih tesnil v ventilih.

Meritve razplinjevanja s SRG so bile izvedene na zraku v termostatirani posodi, kjer nastavljena temperatura znotraj območja sobne temperature ni odstopala več kot 0,1°C. Rezultati meritev q_{out} v 4. stolpcu tabele 1 so izraženi že v specifičnih enotah, mbar.lH₂/cm²s. V nekaterih celicah je bilo naraščanje tlaka izmerjeno še po nekaj tisoč urah. V vseh primerih se je hitrost razplinjevanja znatno znižala. V 5. stolpcu je čas od zapiranja do ponovljene meritve, v 6. pa pripadajoče izmerjene vrednosti. Zniževanje hitrosti je moč razložiti bodisi s približevanjem k ravnovesnemu tlaku, bodisi z osiromašenjem vrhnje oksidne plasti.

Za razjasnitev te dileme je bilo nekaj celic dodatno segretyh v UVV posodi v visokem vakuumu, čas in temperatura sta v 7. stolpcu. Tlak, merjen s SRG, je narastel na vrednosti v območju 0,1 mbar, (ekvivalent H₂). Ker je odčitek SRG merilnika v področju izmerjenih tlakov močno odvisen od sestave plina, jo je bilo za potrditev ROM treba določiti. Z dodelavo UVV sistema, v katerem so bile celice segrete, se je dalo celice v visokem vakuumu odpreti in s QMS določili sestavo plinov. Parcialni tlak vodika, določen po korekciji SRG-odčitka, je bil pri večini celic v območju 10^{-2} mbar, stolpec 8. Zniževanje hitrosti razplinjevanja v prvih nekaj tisoč urah je bilo torej posledica izplinjevanja zgolj vrhnje oksidne plasti in ne približevanje ravnovesnemu tlaku, ki je bil dva razreda višji, kot je nakazovala hitrost pojemanja. Preostali plini so bili CO, CO₂, metan in sledovi vode. Pri določitvi deleža vode smo bili v območju ozadja preostale atmosfere, ker sistem pred-

Tabela 1: Pregled intenzivnosti termične obdelave, (stolpci 1-3), dosežene hitrosti začetnega razplinjevanja, (stolpec 4), čas od ločitve od črpalke, (stolpec 5), hitrosti razplinjevanja po času t_1 , (stolpec 6), čas, temperatura in Fo segrevanja v VV, (stolpec 7), parcialni tlak vodika v celici po vakuumskem segrevanju, (stolpec 8), razmerje med izmerjeno vrednostjo hitrosti razplinjevanja in ROM, (stolpec 9).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
celica številka	t_0 h	t_{zg} °C	Fo	$q_{out} \cdot 10^{-14}$ mbar.l/s.cm ²	t_1 h	$q_{out} \cdot 10^{-14}$ mbar.l/s.cm ²	$t_2/T_{zg}Fo$ h/°C	$p \cdot 10^{-2}$ mbar	q/q_{ROM}
1	22	212±2	≅ 22	1	7900	0,6	150/16/52	4,4	5
2	17	205±2	≅ 12	2	8500	0,8	310/5/46	8,5	2,6
3	17	285±2	≅ 98	0,12	7000	0,07	310/5/46	0,6	1,9
4	20	200±2	≅ 13	1,3	5000	0,5	235/16/27	2,2	6,2
5*	16	220±2	≅ 16+14	0,63	3000	0,05	320/19/220	4,7	5,2
6*	18	215±2	≅ 18+14	0,5	3200	0,04	353/14/305	1,2	12
7	1,4	404±3	≅ 70	0,03	4000	0,03	300/4/30	>0,05	1,5

* pred črpanjem sta bili celici oksidirani na zraku za 14 Fo .

hodno ni bil pregret. Pri drugih plinih pa je napaka znotraj 10%. V celici 7, ki je bila še med črpanjem segreta nad 70 Fo, deleža ni bilo mogoče določiti, a ni presegal 10^{-4} mbar. Primerjava med izmerjeno začetno vrednostjo in napovedjo ROM iz enačb (6) in (9) je izražena kot kvocient v stolpcu 9. Ujemanje je zadovoljivo znotraj istega reda velikosti, kar je mnogo boljši rezultat, kot ga daje DOM.

Primerjava spremembe sestave površine, ki lahko vpliva na K_L , je bila opravljena med segrevanjem vzorca iz iste pločevine, kot so bile izdelane celice, v UVV analitskih posodah za AES analizo /11/. Rezultati so potrdili domnevo, da se sestava spremeni že med nekajurnim segrevanjem na 250°C. Na površini se izloči ogljik, kar lahko vpliva na sproščanje CO in CO₂, saj sta poleg vodika znaten del preostale atmosfere v UVV in EVV. Za razlago njune prisotnosti navajajo v literaturi nepopolno čiščenje, naši rezultati pa kažejo, da se ogljik na površini izloči med vsakim segrevanjem UVV posode, njegova odstranitev pa ni preprosta.

4 Sklep

Med iskanjem odvisnosti med intenzivnostjo termične obdelave nerjavnega jekla (tip AISI 304 ali 316) in hitrostjo razplinjevanja pri sobni temperaturi, ki jo lahko pričakujemo po njem, se je izkazalo, da velja razmeroma enostaven model. Če obdržimo kot univerzalno merilo intenzivnosti Fo število, potem velja, da koncentracija po taki obdelavi pade na vrednost C^*/Fo . Za vrednost začetne koncentracije C^* smemo vzeti $C^* \approx 5 \cdot 10^{18}$ atomov H/cm³, kar pomeni, da je začetna hitrost razplinjevanja $q_{out}(294K) \approx 5 \cdot 10^{-12}$ mbar.l/cm²s. Pričakovane vrednosti q_{out} za različne Fo pa so:
 $q_{out}(10 \text{ Fo}, 294 \text{ K}) \approx 10^{-14}$ mbar.l/cm²s in
 $q_{out}(100 \text{ Fo}, 294 \text{ K}) \approx 10^{-16}$ mbar.l/cm²s.
 Ujemanje med ROM in meritvami je pri sedmih celicah zadovoljivo. Hitrost permeacije zračnega vodika pa je zaradi omejitve s površinsko reakcijo ravno tako nekaj redov veli-kosti nižja kot pri DOM.

Zahtevo za intenzivno obdelavo lahko najlaže realiziramo s primerno tanko in enakomerno debelo steno, ki še zagotavlja trdnost UVV in EVV sistema. Dodatna prednost je, da lahko intenzivna pregrevanja (do 100 Fo), kjer temperatura ne presega 450°C, izvedemo na zraku, zato odpade zahteva za vakuumsko žarjenje.

Z miniaturizacijo vakuumskih komponent, ki smo ji priča zadnje desetletje, ta zahteva glede na nedvomne prednosti (pocenitev), marsikje ne bo pomenila resne omejitve. Doseganje UVV ne bo več povezano z dragimi postopki predobdelave in dragih metod čiščenja. V zadnjem času je počasi v zavest vakuumistov vendarle prodrlo spoznanje, da je čiščenje v detergentu, ki mu sledi izdatno izpiranje, enakovredno dragim in ekološko spornim organskim kopelimi, katerih sestavni del so bili do nedavna tudi klorirani ogljikovodiki.

Zahvala

Predstavljeni rezultati so nastali na projektu J2-9084, ki ga financira MZT.

5 Literatura

- /1/ P. Redhead: UHV and EHV v knjigi: J.M. Lafferty: Foundations of Vacuum Science and Technique, John Wiley&Sons, Inc., 1998
- /2/ Vacuum technology 2000, prodajni katalog firme Pfeiffer, 1999
- /3/ J. Gasperič: Ultra in ekstremni visoki vakuum, Vakuumist, 14/3, 1994, 10
- /4/ R.J. Eisey: Outgassing of vacuum materials - II, Vacuum, 25/8, 1975, 347
- /5/ D.M. Grant, D.L. Cummings, D.A. Blackburn: Hydrogen in 304 steel: diffusion, permeation and surface reaction, J. Nucl. Mater., 149, 1987, 180
- /6/ V. Nemanič, T. Bogataj: Outgassing of a thin wall stainless steel, Vacuum, 50, 3-4, 1998, 431
- /7/ B.C. Moore: Atmospheric permeation of austenitic stainless steel, J. Vac. Sci. Technol., A 16, 5, 1998, 3114
- /8/ J. Crank: The mathematics of diffusion, Clarendon Press, Oxford, 1975
- /9/ S.M. Myers, W.R. Wampler: Trapping and surface recombination of ion-implanted deuterium in stainless steel, J. Appl. Phys, 56, 6, 1984, 1561
- /10/ K. Jousten: Dependence of the outgassing rate of a "vacuum fired" 316LN SS chamber in bake out temperature: Vacuum, 49, 4, 1998, 359
- /11/ V. Nemanič, J. Kovač, B. Praček, M. Jenko, Dj. Mandrino: Študij pojavov na površini nerjavnega jekla pri termični obdelavi v vakuumu, KZT, v pripravi za tisk