

ŠTUDIJ POJAVOV NA POVRŠINI NERJAVNEGA JEKLA PRI TERMIČNI OBDELAVI V VAKUUMU

STUDY OF SURFACE REACTIONS ON STAINLESS STEEL DURING THERMAL TREATMENT IN VACUUM

Vincenc Nemanič¹, Janez Kovac¹, Borut Praček¹, Monika Jenko²,
Djordje Mandrino²

¹ITPO-Inštitut za tehnologijo površin in optoelektroniko, Teslova 30, 1111 Ljubljana
²IMT-Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa – received: 1999-04-01; sprejem za objavo – accepted for publications: 1999-05-10

Nerjavno jeklo je zaradi izredno dobrih mehanskih lastnosti najpogosteje uporabljen konstrukcijski material za izdelavo posod, v katerih želimo s črpanjem vzdrževati bodisi ultra visoki vakuum ali brez dodatnega črpanja dolgotrajno ohraniti izolativni vakuum. Med toplotno obdelavo, ki največkrat poteka v inertni atmosferi, potekajo reakcije, ki pospešujejo ali zavirajo sproščanje vodika, ki predstavlja v takih posodah najresnejšo težavo. Izmerjene vrednosti rekombinacijskega koeficienta na različne načine obdelanih površin se močno razlikujejo, korelacija s sestavo površine pa doslej ni bila objavljena. V prispevku so prikazani rezultati, ki smo jih dobili iz dveh tipov meritev. Z AES smo analizirali sestavo površine več vzorcev istega tipa nerjavnega jekla, iz katerih smo izdelali serijo tankostenskih posod in jih med črpanjem termično obdelali na različne načine. Z meritvijo naraščanja tlaka akumuliranega plina, ki je potekala najmanj nekaj sto ur, smo izmerili izredno nizke vrednosti razplinjevanja. Ugotovili smo, da je poleg stabilne oksidne plasti na površini vedno prisoten v znatni meri tudi ogljik, katerega vsebnost na površini se je med segrevanjem celo povečala, njegov vpliv na razplinjevanje vodika pa ni bil poznan in upoštevan.

Ključne besede: nerjavno jeklo, razplinjevanje, vodik, rekombinacija, AES preiskave, površina

Stainless steel with its unique mechanical properties is the most frequently used material for manufacturing chambers where ultrahigh vacuum should be maintained by pumping or for the envelopes where high vacuum should be kept over long periods. During annealing in high vacuum or other inert atmosphere, surface reactions promote or reduce the outgassing of hydrogen, which is the most troublesome gas. Reported measured values of recombination rate K_L are scattered over orders of magnitude. In the paper, results of outgassing rates measurements are given in comparison with AES surface analysis. Samples of stainless steel, from which test vacuum cells were made, were analysed before and after different thermal treatment and outgassing rate measurements by gas accumulation method. They took several hundred hours and gave extremely low values. Inner cell surface composition was analysed by AES afterwards and correlation with recombination rate coefficient was searched. The surface of stainless steel was covered in all cases with stable oxides while the presence of carbon was also permanent at topmost layer. The rule of carbon in hydrogen outgassing was not known and was usually not included in K_L determination.

Key words: stainless steel, hydrogen, outgassing, recombination, AES analysis, surface

1 UVOD

Pri dosedanjem študiju vakuumskih izolacijskih panelov je bila prikazana možnost doseganja potrebne trajnosti celo brez uporabe getrov¹. Problem potencialne širše uporabe takih struktur lahko reduciramo na dva glavna prispevka: puščanje in sproščanje vodika. Pri začetnem spremljanju tlaka se oba kažeta kot linearen prirastek v časovni enoti. Priprava izredno tesnih zvarov je danes rešljiva z več varilnimi tehnikami, ki jih obvladujejo na industrijskem nivoju. Kljub uporabi novih getrov je vodik največji problem pri zagotavljanju nizkega tlaka². Sproščanje vodika je glavna omejitev tudi pri doseganju ekstremno visokega vakuuma, zato je problematika v vakuumski literaturi dobro obdelana. Žal pa iz nje ni razvidno, kateri postopki predpriprave in termične obdelave nerjavnega jekla omogočajo ekstremno nizke vrednosti razplinjevanja.

2 TEORETIČNI MODELI

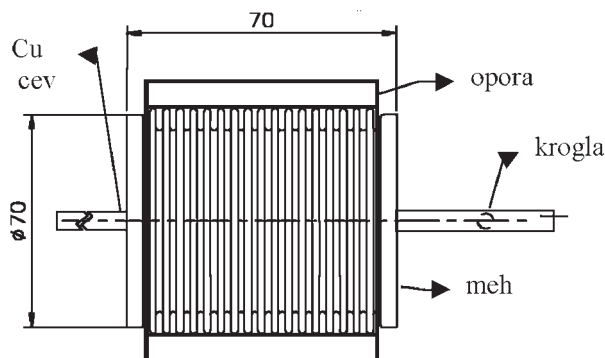
Po intenzivni termični obdelavi v vakuumu je po modelu, ko je razplinjevanje omejeno z rekombinacijo. Kinetiko sproščanja določa stanje površine, kar opišemo s t.i. koeficientom rekombinacije K_L - [cm^4/s]. Hitrost razplinjevanja je določena z izrazom³:

$$q_{out}(t) = -d \frac{dC(t)}{dt} = K_L C^2(t) \quad (1)$$

Integracija enačbe (1) po času da znano odvisnost za nadaljnje zniževanje koncentracije $C(t)$ - at.H/cm^3 , ki ga z izrazom za brezdimenzijski čas oz. enote Fo ($Fo=D.t/d^2$, D - difuzivnost za vodik cm^2/s , t - čas procesiranja s, d - polovična debelina stene), lahko izraz še nadalje poenostavimo:

$$C(Fo) = \frac{C_1}{1 + \frac{C_1 K_L d Fo}{D}} \quad (2)$$

Tako dobimo približek, ki je za $Fo > 10$ že sprejemljivo natančen, kar smo uporabili v desnem izrazu. V praktičnih primerih žal ne poznamo niti



Slika 1: Sestavni deli in okvirne dimenzije preskusnih celic
Figure 1: Schematic view and dimensions of test cells

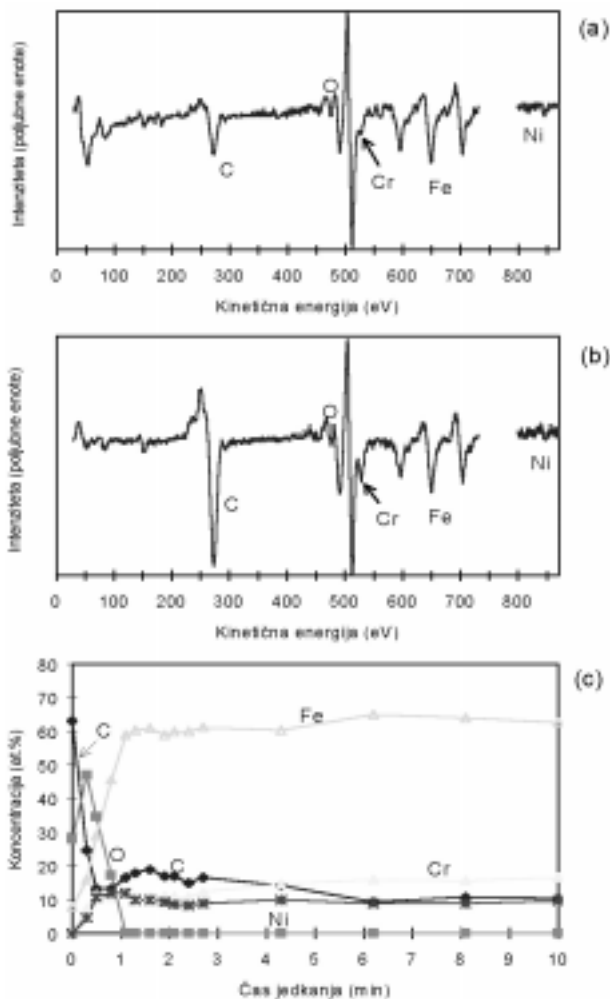
začetne koncentracije vodika v kovini C_1 niti t.i. kritične koncentracije, vpeljane z izrazom $D/(d \cdot K_L)$, ko razplinjevanje preide iz difuzijsko omejenega režima v rekombinacijsko omejenega. Iz mnogih podatkov za različne postopke za termično obdelavo lahko za približek za nadaljne primerjave izberemo $q_i(Fo)=10^{-12}$ mbar $l \cdot s^{-1} \cdot cm^2$. Izbira je smiselna, saj je mnogo avtorjev pri razplinjevanju s krajšim segrevanjem ($Fo \sim 1$) dobilo jakosti razplinjevanja v tem razredu.

Če ohranimo za merilo intenzivnosti obdelave število Fo , potem lahko kvocient med izrazom q_i/Fo^2 in izmerjeno vrednostjo jakosti razplinjevanja q_{out} imenujemo učinkovitost predobdelave oz. termičnega postopka. Z analizo površine lahko nato do neke mere opredelimo optimalno predobdelavo oz. izberemo najustreznejši postopek segrevanja in črpanja.

3 EKSPERIMENTALNO DELO

Za primerjavo učinkovitosti termičnih postopkov, ki so potrebni za doseganje skrajno nizkega razplinjevanja v trajno zaprtih posodah, smo izdelali serijo vzorčnih celic iz nerjavnega jekla. Njihova posebnost je, da je stena debela le 0,15mm, opremljene pa so z merilno cevko z vrtečo se kroglico, **slika 1**. Največji del predstavlja meh iz jekla AISI 316, drugi deli so iz jekla AISI 304. Njihova skupna površina meri 460 cm^2 , volumen pa je $\sim 0,16l$. Zvari so bili izvedeni z laserjem ali mikroplazmo in po predhodni kontroli tesnosti s helijevim merilnikom netesnosti (s kvadrupolnim spektrometrom v področju 10^{-9} mbar. $l/(s \cdot cm^2)$) z bakreno cevko priklopljeni na vakuumski sistem. To je bil kovinski sistem, črpan s turbo-črpalko (50 l/s) in ionsko-getrsko črpalko (30 l/s); vsi elementi so bili povezani s CF prirobnicami. Tlak smo spremljali s ionizacijskim merilnikom in kvadrupolnim masnim spektrometrom. Med črpanjem je bila vsaka celica segreta na $\sim 200^\circ C$, sam sistem brez črpalk pa občasno na $80^\circ C$. Končni tlak ob hladni zavitvi bakrene črpalne cevi je bil v območju 10^{-8} mbar.

Za korelacijo med postopki in spremenjeno oz. končno sestavo notranje površine smo pripravili

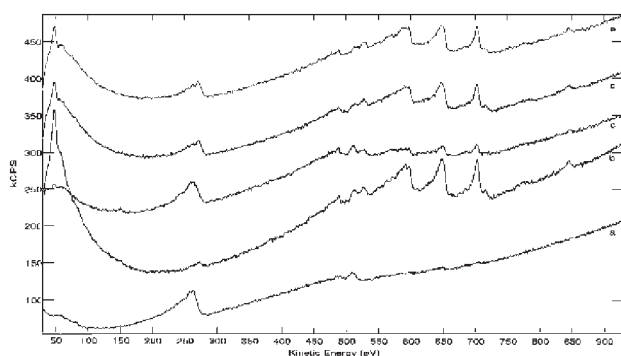


Slika 2: Sestava površine nerjavnega jekla v UVV-posodi Phi, SAM545: a) pred segrevanjem, b) na temperaturi $250^\circ C$ in c) globinski profil, posnet med jedkanjem z Ar ioni

Figure 2: Surface composition of stainless steel, recorded in UHV chamber Phi, SAM545: a) before heating, b) at $250^\circ C$ and c) depth profile, surface sputtered by Ar ions

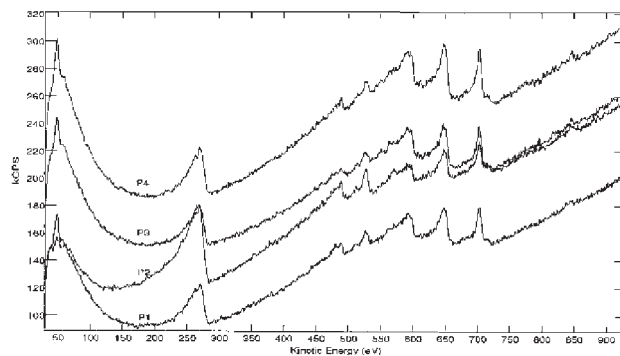
paralelni eksperiment. Trak materiala AISI 304, iz katerega so izdelane celice, smo segrevali v dveh različnih analiznih UVV-napravah: Phi SAM545A (na ITPO, gretje direktno s tokom skozi trak) in VG Microlab 310F (na IMT, gretje traku indirektno s sevanjem in prevodnostjo). Postopek čiščenja je bil enak, kot smo ga uporabili za celice, in je danes priporočljiv kot najustreznejši za dele za UVV: čiščenje v detergentu, izpiranje v tekoči vodi (vodovodni in demineralizirani), sušenje. Trajanje oz. intenzivnost segrevanja smo izbrali tako, da je bilo čim bolj podobno razmeram pri segrevanju celic. Med segrevanjem v obeh napravah smo napravili več AES spektrov površine, ki so bili dokaj značilni za nerjavno jeklo. Spektri v Phi SAM545 so bili diferencirani, v VG Microlab pa realni.

Med sestavo površine v SAM545 pri sobni temperaturi na začetku segrevanja in pri končni temperaturi na $250^\circ C$ ni velike razlike, **slika 2a in 2b**.



Slika 3: Spektri sestave površine nerjavnega jekla v VG Microlab: a) pred jedkanjem, sobna temperatura, b) površina jedkana 15 minut, sobna temperatura, c) pri 400°C, d) pri 400°C, površina jedkana 15 minut, e) pri 400°C, površina jedkana 30 minut

Figure 3: Surface composition of stainless steel, recorded in UHV chamber VG Microlab a) before heating, room temperature b) surface sputtered for 15 minutes c) at 400°C d) at 400°C, surface sputtered by Ar ions for 15 min, e) at 400°C, surface sputtered by Ar ions for 30 min



Slika 4: Spektri sestave površine v štirih različnih točkah. Oznake sovpadajo s tistimi na sliki 5

Figure 4: Surface composition of stainless steel at four different points

4 REZULTATI IN INTERPRETACIJA

V vsaki celici smo spremljali tlak z merilnikom na vrtečo se kroglico najmanj 200 ur in iz prirastka tlaka izračunali jakost razplinjevanja. Dobljene vrednosti so med najnižjimi, ki so bili za nerjavno jeklo izmerjene doslej⁴. Podatki o predobdelavah in termičnem postopku med črpanjem so zbrani v **Tabeli 1**.

Z analizatorjem Phi SAM545, ki ima premer elektronskega curka ~40μm, je interpretacija razmeroma močno zastopanega vrha ogljika pred jedkanjem podana z razlago, da je to preostanek slabega čiščenja oz. adsorbiranih plinov, ko je bila površina na zraku. Na težavo naletimo, kako pojasniti visoko koncentracijo ogljika po jedkanju, saj bi to pomenilo, da je bilo veliko ogljika tudi v zlitini. Po deklaraciji dobavitelja pa ga je bilo le 0,03%. Odgovor smo poskusili dobiti z visokoločljivim analizatorjem VG Microlab. Pregled spektrov s **slik 2 in 3** pokaže, da je moč dobiti površino, ki je skoraj brez ogljika, le pri jedkanju na sobni temperaturi. Vsi spektri pri povišani temperaturi pa

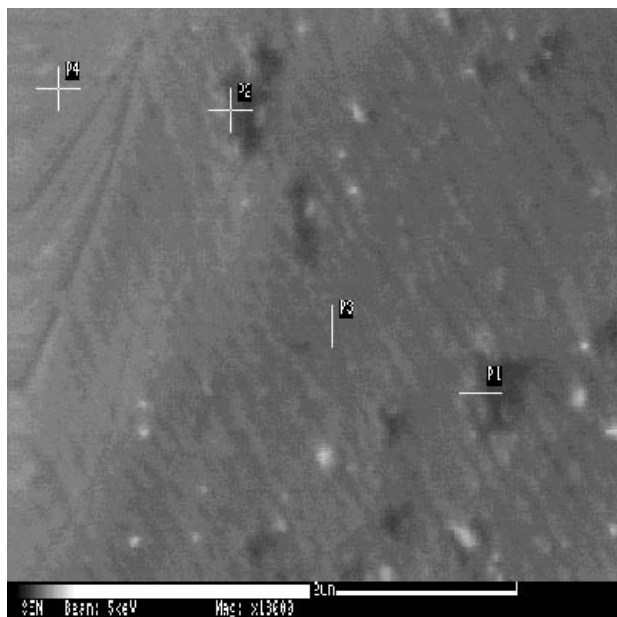
Tlak med postopkom ni presegel $3 \cdot 10^{-9}$ mbar. Po izbranem laboratorijskem času 4h smo še na temperaturi 250°C, kar ustreza ~10Fo, površino pojedkali z Ar ioni in posneli globinski profil, ki je znova dokaj značilen, **slika 2c**. Parametri so bili: 1 kV, 10 mA, na površini 1 cm^2 , kar je pri podobnih plasteh pomenilo 2 nm/min.

Podobno, vendar počasneje in do višje temperature, smo segrevali vzorec v VG Microlab UVV- posodi. Vzorec je bil zaradi posrednega gretja dokaj masivnega nosilca segrevan tako, da totalni tlak ni presegel $5 \cdot 10^{-7}$ mbar. Sestava plina žal ni bila merjena. Spektri sestave površine so bili posneti v skupnem razmiku 4 h: pri sobni temperaturi brez ionskega jedkanja in po jedkanju 15 min; nato pri 400°C, brez jedkanja, po jedkanju 15 min in po jedkanju 30 min, **slika 3**.

Tabela 1: Jakost razplinjevanja desetih celic, pripravljenih po različnih postopkih in črpanih pri navedenih pogojih, kar smo izrazili s skupnim številom brezdimenzijskih časov Fo

Table 1: Outgassing rates in ten cells, thermally treated and pumped with different procedures. Total treatment intensity is given in dimensionless Fo number

cel.	preobdelava		črpanje			merjeno $q_{\text{out}}(\times 10^{-14})$	model	
		F_{OPR}	T °C	t_0 h	Fo		$q_i/\text{Fo}^2(\times 10^{-14})$	$(q_i/\text{Fo}^2)/q_{\text{out}}$
št.	°C/h		°C	h		mbar.l $\text{H}_2/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$		
1	nič		212±2	22	22	1.0	0.20	0.20
2	nič		205±2	17	12	1.8	0.69	0.38
3	nič		200±2	21	12	1.3	0.69	0.53
4	H ₂ , 1030/2		205±2	16	11	1.0	0.82	0.81
5	H ₂ , 1030/2		212±2	16	16	2.0	0.39	0.19
6	zrak, 200/14	10	200±2	14	8	1.0	0.31	0.31
7	zrak, 205/18	14	220±2	14	16.5	0.63	0.10	0.16
8	zrak, 205/18	14	215±2	18	18	0.5	0.10	0.19
9	nič		285±2	17	98	0.12	0.01	0.08
10	nič		404±3	1.4	70	0.03	0.02	0.66



Slika 5: Analizna mesta, v katerih je bila posneta sestava površine s slike 4

Figure 5: SEM micrograph of the surface where composition at four different points from Fig.4 was analysed

imajo visok vrh ogljika. Topografska slika površine pokaže temna mesta, za katera je kasnejša točkovna analiza pokazala močno povečano koncentracijo ogljika, **slika 4**. Tudi po jedkanju, ko oksidno plast že odstranimo, ostanejo otoki ogljika še vedno prepoznavni. Analizo smo napravili v štirih točkah vzorca, v dveh temnih in dveh svetlih conah. V temnih je bilo zaslediti povečano vsebnost ogljika, ki se je pri segrevanju izločil v otokih, verjetno na mejah zrn, **slika 5**.

5 SKLEP

Izjemno nizke vrednosti razplinjevanja površine nerjavnega jekla smo dosegli pri razmeroma enostavnem

postopku segrevanja in črpanja. Če rezultate primerjamo s teorijo rekombinacijsko omejenega sproščanja vodika, lahko ugotovimo, da so pričakovani. Med postopki predobdelave nismo opazili bistvene razlike oz. prednosti posameznega postopka, kar kaže, da so nastali oksidi za vodik dokaj prepustni.

Med preiskavo površin v UVV-posodah dveh različnih analitskih inštrumentov smo opazili, da se površina opazno spremeni že pri segrevanju na 250°C. Pri jedkanju z argonovimi ioni smo opazili, da je ogljik, ki je med segrevanjem segregiral na površino jekla, prisoten v plasti, debeli več deset atomskih plasti. Okside, ki so nastali pred vnosom vzorcev v UVV, popolnoma odstranimo v eni minuti. Analiza z visoko ločljivim analizatorjem pokaže, da je ogljik prisoten v otokih. Navzočnost stabilne oblike ogljika na površini pa lahko vpliva na nastanek radikalov, ki se sproščajo pod vplivom ionizacije⁵. To nam lahko pojasni, zakaj so ogljik vsebujoči plini poleg vodika najbolj zastopani v residualni atmosferi UVV-posod in EXV-posod iz nerjavnega jekla.

ZAHVALA

Rezultati so nastali pretežno na projektu J2-9084, ki ga financira MZT.

6 LITERATURA

- ¹ V. Nemanič, J. Šetina: Outgassing of a thin wall vacuum insulating panel, *Vacuum*, 49 (1998) 3, 233-237
- ² P. della Porta: Gas problem in sealed-off vacuum devices, *Vacuum*, 47 (1996) 6-7, 771-777
- ³ V. Nemanič, T. Bogataj: Outgassing of a thin wall stainless steel chamber, *Vacuum*, 50 (1998) 3-4, 431-437
- ⁴ P. A. Readhead: UHV and EXV v knjigi J. M. Lafferty: Foundations of Vacuum Science and Technology, JohnWiley&Sons, Inc., 1998, 651
- ⁵ J. R. J. Bennett, R. J. Elsey: Anomalies in the measurements of the residual gases in large UVV systems using a quadrupole mass analyser, *Vacuum*, 44 (1993) 5-7, 647-651