

Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова
Х и м и ч е с к и й ф а к у л ь т е т
Кафедра химической кинетики

В.В. Загорский

**ОСНОВЫ ВАКУУМНОЙ ТЕХНИКИ ДЛЯ
КРИОХИМИИ**

(Методическая разработка)

Москва-1986

Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова
Х и м и ч е с к и й ф а к у л ь т е т
Кафедра химической кинетики

Утверждено
учебно-методической комиссией
кафедры химической кинетики

В.В. Загорский

ОСНОВЫ ВАКУУШОЙ ТЕХНИКИ

(Методические разработки)

Под редакцией
профессора Г.Б. Сергеева

М О С К В А – 1986

Насмотря на чрезвычайное разнообразие методик и исследуемых химических систем, большинству дипломников и аспирантов кафедры химической кинетики приходится регулярно работать на вакуумных установках. Создать универсальную вакуумную установку для химических и кинетических исследований невозможно, поэтому часто возникает необходимость в реконструкции имеющегося оборудования и изготовлении новых установок, для чего нужна техническая грамотность и навыки работы с материалами вакуумной техники.

В пособии описаны простейшие стеклянные установки, используемое на кафедре химической кинетики МГУ, а также правила их эксплуатации.

Единица давления мм рт. ст., или тор является в данном пособии более предпочтительной, чем требуемый ГОСТом ($1 \text{ Па} = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ тор}$), поскольку в химических установках обычно используют ртутные манометры.

1. ЗАЧЕМ ХИМИКУ ВАКУУМ?

Принято считать, что химия – наука о превращениях веществ на молекулярно-атомном уровне. Однако очень немногие химики могут утверждать, что они исследуют реакции молекул и атомов вещества. В земных “нормальных условиях” существуют лишь агрегаты частиц с различным временем жизни – кристаллы, сольватированные ионы и т.д. Молекулы газа при 760 мм рт. ст. нельзя, строго говоря, считать независимыми частицами – в 1 см³ воздуха в секунду происходит до 10²⁷ столкновений молекул.

Реакции атомов и молекул можно, в отрогом смысле, исследовать в том случае, если эти атомы и молекулы не сталкиваются между собой и посторонними материальными телами до химического взаимодействия. Такое возможно при испарении очень малых количеств реагентов в вакууме. Последующая конденсация атомов и молекул с избытком инертного вещества при низких температурах позволяет получить матрицу, содержащую необычные частицы, например молекулы NaCl и атомы металлов. Применение вакуумной техники необходимо для поддержания температур ниже 170 К, а температуры, близкие к абсолютному нулю, вообще невозможно достичь без вакуумной теплоизоляции.

Для классической химии вакуум и температуры 170 ÷ 4 К – условия чрезвычайно необычные, однако именно в таких условиях в межзвёздном газе, который составляет значительную часть вещества Вселенной, зарегистрировано образование органических молекул и протекание ряда других реакций. В самой ближайшем будущем в космосе возникнут химические производства, о чём свидетельствуют эксперименты на орбитальных станциях “Салют”. Такие производства не должны и не смогут копировать земные. Для создания “космических” условий на Земле прежде всего необходим вакуум. В вакууме можно не только осуществлять реакции необычных частиц, – пространство, лишённое вещества, лучше всего подходит для очистки и хранения особо чистых реагентов. В связи с этим достаточно напомнить, что на стенках абсолютно чистой и сухой на воздухе пробирки из стекла адсорбировано до 30 монослоёв вода, которая удаляется только прогреванием в высоком вакууме.

2. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА.

Итак, химик, желающий работать чисто и на современном уровне, должен уметь создавать в реакторе вакуум. Долгое время это считалось бесполезным занятием, – "пустота может сыть создала только всемогуществом божьим" – решил Парижский Собор в XIII веке. Однако в 1643 г. Эванджелисто Торричелли (1608–1647 гг.) получил пространство, не содержащее воздуха, над ртутью в барометре. Его до сих пор называют "торричеллиевой пустотой". В 1650 г. Отто фон Герике (1602-1686) построил механический воздушный насос и откачал им знаменитые "магдебургские полушария". В середине XIX в. Роберт Вильгельм Бунзен (1811–1899) изготовил водоструйный насос.

Бурное развитие вакуумной техники было следствием изобретения электровакуумных приборов – в 1873 г. А.Н. Лодыгин создал лампу накаливания. В 1905 г. В. Геде сконструировал механический насос, создающий разрежение до 10^{-4} мм рт. ст. (тор), а в 1914–1916 гг. В. Геде, И. Ленгмюр и С.А.Боровик разработали ртутный диффузионный насос (10^{-7} тор).

Ниже будет показано, что современным химикам вполне достаточно иметь вакуумное оборудование, обеспечивающее разрежение на уровне начала века – $10^{-5} \div 10^{-7}$ тор, хотя современная техника позволяет откачать огромные объёмы ускорителей и термоядерных реакторов до 10^{-14} тор. Широко внедрил вакуумные установки в химические исследования Альфред Сток (1876–1946), занимавшийся синтезом бороводородов. Химические реакции в молекулярных пучках к на охлажденной поверхности осуществляли в 20-х годах М. Поляни и Н.Н. Семёнов.

3. СТЕПЕНИ ВАКУУМА. НЕОБХОДИМЫЙ МИНИМУМ ФОРМУЛ.

Кинетическая теория газов даёт следующее выражение для средней длины свободного пути молекул (между двумя столкновениями):

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} N_T \pi \sigma^2 \left(1 + \frac{C}{T}\right)}$$

где λ – расстояние между двумя столкновениями

N_T – молекулярная концентрация

σ – эффективный диаметр молекул

T – абсолютная температура

C – постоянная, зависящая от рода газа.

Множитель $\left(1 + \frac{C}{T}\right)$ учитывает уменьшение эффективного

диаметра молекул при понижении температуры.

Для основных газов воздуха C имеет следующие значения:

азот	– 102,7	двуокись углерода	– 254
кислород	– 136	криптон	– 188
аргон	– 147,8	гелий	– 80

Многие важные свойства газов и явления, происходящие в газовой среде, сильно различаются в зависимости от соотношения λ/d ; причём величина d является тем характерным линейным размером, который в рассматриваемом случае играет главную роль.

В вакуумной технике различают три основные степени вакуума:

1. $\lambda \ll d$ низкий вакуум
2. $\lambda \sim d$ средний вакуум
3. $\lambda \gg d$ высокий вакуум

Степени вакуума – относительное понятие. Например, в узких порах активированного угля, где $d \sim 10^{-8}$ м, воздух даже при атмосферном давлении ведёт себя как при высоком вакууме ($\lambda > d$). При практической работе линейные размеры установок составляют десятки сантиметров, тогда можно принять для степеней вакуума следующие числовые параметры:

степень вакуума	низкий	средний	высокий	сверхвысокий
давление, тор (мм.рт.ст.) в скобках – Па	$\sim <1$ (133)	$1-10^{-3}$ (0,133)	$10^{-3}-10^{-7}$ ($1,33 \cdot 10^{-5}$)	$<10^{-7}$
средняя длина свободн. пробега (воздух, 293 К)	$<5 \cdot 10^{-3}$ см	0,05–5 см	5–5000 см	>1 км
число молекул в 1 см ³ (293 К)	$\sim 10^{16}$	$10^{16}-10^{14}$	$10^{14}-10^{10}$	$<10^{10}$

В условиях низкого вакуума путь молекулы в газовой фазе представляет собой ломаную линию вследствие столкновений; на стенках сосуда постоянно содержится адсорбированный слой газа.

Коэффициент теплопроводности для двухатомного газа имеет следующее выражение:

$$\lambda_{\text{тепл.}} = 4 \cdot 10^2 \rho \lambda U_0 C_V \quad \text{Вт/м}^2 \cdot \text{К}$$

где C_V – теплоёмкость единицы массы газа при постоянном объёме, Дж/К·кг

ρ – плотность газа, кг/м³

Поскольку ρ и λ имеют противоположную зависимость от давления, теплопроводность газа при низком вакууме от давления не зависит. При течении по трубопроводу в условиях низкого вакуума газ ведёт себя как сплошная сжимаемая среда, обладавшая инерцией и вязкостью. Режим течения газа может быть при этом турбулентным и ламинарным.

В условиях высокого вакуума путь каждой молекулы представляет собой прямую линию между двумя стенками сосуда, столкновения между молекулами практически отсутствуют. Отрываясь от поверхности, молекулы не возвращаются на неё, и стенки сосуда могут полностью освободиться от адсорбированного слоя. При высоком вакууме скорость диффузии зависит лишь от скорости теплового движения молекул, составляющей сотни метров в секунду.

Теплопроводность газа в высоком вакууме прямо пропорциональна давлению:

$$Q = \alpha p \sqrt{\frac{2R}{\pi M T}} (T_1 - T_2) F$$

где α – коэффициент аккомодации
 F – поверхность нагретого тела

При давлении 10^{-5} тор теплопроводность газа чрезвычайно мала – на этом основано использование сосудов Дьюара с откачанным пространством между двойными стенками для хранения сжиженных газов,

Главная особенность течения газа по трубопроводу в условиях высокого вакуума состоит в отсутствии внутреннего трения в потоке; молекулы движутся с одинаковой вероятностью как в сторону насоса, так и противоположном направлении.

Для пропускной способности трубопровода в условиях низкого и высокого вакуума получаются различные выражения. Пропускную способность U определяют аналогично проводимости в законе Ома из уравнения для потока газа Q :

$$Q = U(P_1 - P_2); \quad U = \frac{Q}{P_1 - P_2} \quad \text{л/с}$$

В условиях низкого вакуума

$$U_n = \frac{\pi r^4}{8\eta \ell} \left(\frac{P_1 + P_2}{2} \right) \quad \text{л/с}$$

При высоком вакууме

$$U_b = 30,5 \frac{r^3}{\ell} \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{л/с}$$

Для воздуха при 298 К получаются следующие выражения:

$$U_n = 2,840 \frac{r^4}{\ell} P_{\text{средн.}}; \quad U_b = 97,75 \frac{r^3}{\ell}$$

Видно, что проводимость трубопровода при заданном сечении и длине ℓ , гораздо выше в условиях низкого вакуума.

Быстрота откачки объема S_0 и быстрота действия насоса S_n могут быть выражены через поток и давление:

$$S_0 = \frac{Q}{P_1}; \quad S_n = \frac{Q}{P_2}$$

После простых преобразований получается выражение, называемое основным уравнением вакуумной техники:

$$S_0 = \frac{S_n \cdot U}{S_n + U}$$

Это уравнение позволяет правильно ориентироваться при расчете вакуумных систем.

4. НАСОСЫ

В настоящее время разработано большое количество конструкций вакуумных насосов, которые позволяют достичь разрежения от 1 до 10^{-16} тор. Главная особенность применения вакуумной техники в химическом эксперименте заключается в том, что конечной целью является не откачанное пространство, а реакции веществ, внесённых в вакуумный объём. Несмотря на то, что в 1 см^3 воздуха при 10^{-5} тор содержится огромное количество молекул (10^{12}), это значительно меньше, чем при атмосферном давлении (10^{19} молекул). "Загрязнённость" пространства реакции уменьшается в десять миллионов раз, что вполне достаточно для подавляющего большинства химических экспериментов. Величина свободного пробега при 10^{-5} тор составляет несколько метров, следовательно столкновения их в газовой фазе практически отсутствуют. Такое разрежение обеспечивает соблюдение режима молекулярных пучков (см. раздел 8.1) и испарение металлов методом электронной бомбардировки (раздел 8.2).

Разумеется, качество эксперимента с уменьшением давления в системе улучшается, однако ниже будет показано, что достижение вакуума лучше, чем 10^{-5} тор, требует значительного усложнения установки и гораздо более аккуратной её эксплуатации, а в условиях частого ввода реагентов в установку вакуум лучше 10^{-5} тор становится чрезвычайно трудно достижим.

В настоящем пособии поэтому будут рассмотрены лишь те насосы, которые применяются для получения вакуума до 10^{-5} тор.

4.1. Механические вращательные насосы предварительного разрежения.

Основным насосом для получения; предварительного (фор-)

вакуума до 10^{-3} тор на кафедре химической кинетики является пластинчато-статорный насос ВН-461М. Схемы его устройства и работы приведены на рис. 1 и 2.

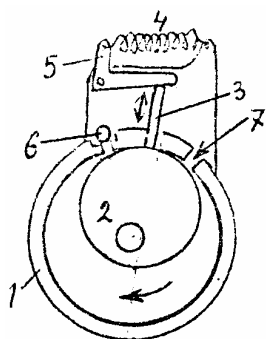


Рисунок 1.
Устройство пластинчато-статорного насоса.

1. Корпус рабочей камеры
2. Ротор-поршень
3. Пластина
4. Пружина
5. Прижимающий рычаг
6. Выпускной клапан
7. Впускное отверстие

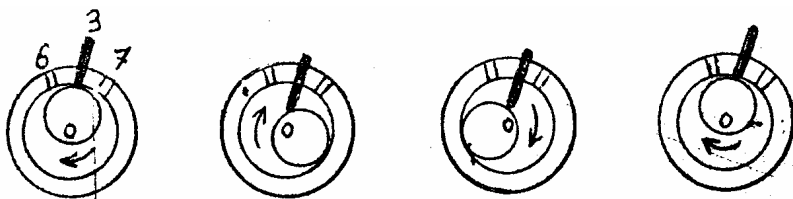


Рисунок 2.
Схема работы пластинчато-статорного насоса

Поршень этого насоса представляет собой вращающийся цилиндр. Откачиваемый газ засасывается в полость между цилиндром, прижимной пластиной и стенками камеры, затем сжимается и выбрасывается через шариковый клапан. В насосе ВН-461М две рабочие камеры соединены последовательно и помещены в корпус, залитый маслом.

Основные параметры насоса:

Быстрота действия S_n при 1 тор	0,7 л/с
— / — при 10^{-2} тор	0,2 л/с
Предельный вакуум	10^{-3} тор
Число оборотов в мин	540
Количество масла на заправку	2,3 л
Мощность электродвигателя	0,6 кВт
Вес с двигателем и станиной	75 кг

В насосе используется специальное вакуумное масло ВМ–4 (ГОСТ 7903–56), представляющее собой вязкую светло-коричневую жидкость. Оно имеет при 293 К давление паров не выше 10^{-9} тор.

С течением времени в результате местных перегревов масла при трении в нём появляются летучие фракции, что ухудшает предельное разрежение, создаваемое насосом. Чрезвычайно вредно попадание в масло хлора, хлористого водорода и паров кислот, вызывавших осмоление масла и заедание трущихся деталей. Осмоление масла может также происходить в результате превышения номинального числа оборотов.

Большие потери масла происходят при длительной откачке объёмов с давлением, близким к атмосферному – масло уносится из выпускного отверстия в виде тумана.

После выключения вращательного насоса необходимо напустить воздух во впускной патрубок; в противном случае масло может под действием атмосферного давления заполнить вакуумную систему. После такой аварии иногда бывает легче заменить часть установки, чем отмыть ее.

Исправный форвакуумный насос сразу после включения работает с глухим булькающим звуком – через масло проходит большое количество воздуха. Через 2–5 мин. после начала откачки становится слышным сухой стук работающего шарикового клапана.

Наиболее частые неисправности насоса ВН–461М – заедание пластики и поломка пружины прижимающего рычага. Поскольку эти детали расположены непосредственно под крышкой насоса с выпускным отверстием, ремонт обычно проводят, не сливая масло.

Для определения степени пригодности масла в насосе необходимо проверить, какое разрежение насос создает в герметичной вакуумной системе. Проводят два измерения вакуума – с охлаждаемой жидким азотом ловушкой перед датчиком вакуумметра и без неё. Если показания вакуумметра в обоих случаях близки и находятся в пределах $5 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-3}$ тор (8,6–9,6 кВ для термопарного датчика), насос исправен и качество масла высокое. Если без азотной ловушки разрежение значительно хуже, чем с ней, масло необходимо заменить. Если же и с азотной ловушкой в системе не достигается вакуум $5 \cdot 10^{-3}$ тор, имеется натекание воздуха либо через насос, либо в

трубопроводе между насосом и датчиком вакуумметра.

Наибольшую опасность для форвакуумного насоса представляют мелкие твёрдые предметы (осколки стекла) и металлическая ртуть. Ртуть амальгамирует детали насоса, разрушая их.

В промышленности и для научных целей используют и другие типы механических насосов – пластинчато-роторные, плунжерные, золотниковые и др.; их описание можно найти в соответствующей литературе (см. список в конце пособия).

4.2. ПАРОСТРУЙНЫЕ НАСОСЫ.

Работа пароструйных насосов основана на использовании откачивающего действия струи пара рабочей жидкости. Газ, поступающий в насос из вакуумной системы, попадает в струю пара и выталкивается последней в сторону выпускного отверстия.

Конструктивно различаются три типа пароструйных насосов:

- | | |
|-----------------|-------------------------|
| 1. эжекторные | $760 - 10^{-2}$ тор |
| 2. бустерные | $10^{-1} - 10^{-4}$ тор |
| 3. диффузионные | 10^{-4} тор |

Насосы первого и второго типа в высоковакуумных системах используются редко и только как промежуточные. Обычно в химических вакуумных установках применяют диффузионные насосы с эжекторной ступенью.

В области давлений эжекторной ступени газы захватываются в основном турбулентной частью плотной струи пара (рис.3 а). В диффузионном насосе захват откачиваемого газа происходит вследствие его диффузии в струю; молекулы газа в результате столкновений с частицами пара получают составляющую скорости в направлении струи.

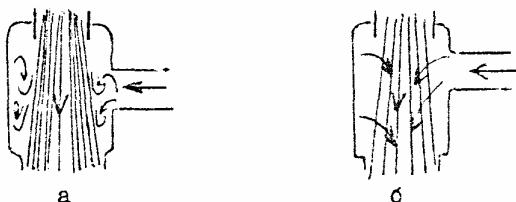


Рисунок 3.

Принцип работы эжекторной (а) и диффузионной (б) ступеней пароструйного насоса.

Все пароструйные насосы требуют для начала работы создания в системе предварительного разрежения (форвакуума) до 10^{-1} – 10^{-2} тор, которое создает механический насос.

Конструкции и рабочие характеристики пароструйных насосов различаются в зависимости от испаряемой рабочей жидкости. К рабочим жидкостям предъявляются следующие требования:

1. Низкое давление пара при комнатной температуре.
2. Высокое давление пара при рабочей температуре – это определяет величину предварительного вакуума.
3. Однородность состава, термоокислительная устойчивость.
4. Отсутствие химической активности.
5. Малая удельная теплота парообразования.

Идеальной жидкости, сочетающей все эти качества, нет.

До сих пор в диффузионных насосах используют ртуть. Её преимущества: однородность и стабильность состава, термоокислительная устойчивость, возможность перегрева и создания высокого давления в струе пара. Ртуть не смачивает некоторые металлы (железо) и стекло, что позволяет сделать узкие зазоры в эжекторной ступени и обеспечить высокое выпускное давление.

Недостатки ртути:

1. Токсичность паров – предельная допустимая концентрация паров ртути в воздухе – $0,01 \text{ мг/м}^3$.
2. Высокое давление паров (10^{-3} тор) при комнатной температуре. Между насосом и вакуумной системой нужна азотная ловушка.
3. Высокая химическая активность – ртуть образует амальгамы со многими металлами. Наиболее устойчивы к действию ртути железо, марганец, никель и платина.

Применение ртути в диффузионных насосах всё больше ограничивается одновременно с распространением органических рабочих жидкостей.

Минеральные масла (ВМ) получают путем вакуумной дистилляции тяжелых фракций нефти. Эти неоднородные по составу жидкости обладают неплохой термической стабильностью, но мало устойчивы к окислению (попадание воздуха в горячий насос). Давление паров при 293 К – около 10^{-9}

тор.

Эфиры фталевой и себаценовой кислот (ОФ, ОС) с изооктиловым спиртом имеют низкое давление паров (10^{-11} тор), но мало устойчивы к окислению и действию паров воды.

Кремнийорганические масла (ПЭС, ВКЖ) представляют собой полисилоксаны с числом звеньев до 17, стабильны к термоокислению, но гораздо дороже других рабочих жидкостей.

Характеристики вакуумных масел приведены в разделе 9.

Рассмотрим основные конструкции диффузионных насосов. Вследствие малой прочности стеклянные ртутные насосы почти везде вытеснены металлическими. Пример металлического ртутного насоса – ДРН–10–1М. Этот агрегат может обеспечить разрежение $2 \cdot 10^{-7}$ тор при выпускном давлении 1,5 тор. Степень “сжатия” газов в насосе составляет, следовательно, 10^7 . Такое высокое значение достигается использованием эжекторной ступени. Откачиваемые газы, как видно из рис. 4, диффундируют в струю паров ртути, выходящую из верхнего зонтичного сопла. Дальнейшее сжатие газов происходит в нижней эжекторной ступени. Ртуть не смачивает стальные, детали насоса, поэтому кольцевой зазор между соплами эжекторной ступени может быть очень узким, что позволяет увеличить степень “сжатия” газов в эжекторной ступени.

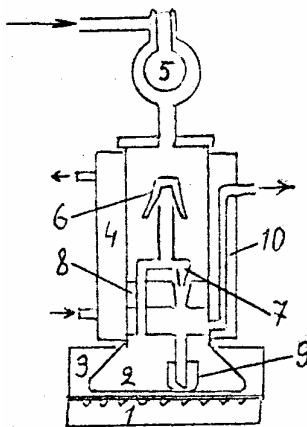


Рисунок 4.

Насос высоковакуумный парортутный ДРН–10–1М

1. электроплитка
2. испаритель

6. сопло диффузионной ступени
7. эжекторное сопло

3. теплоизоляция

4. холодильник

5. охлаждаемая ловушка

8. паропровод

9. ртутный затвор

10. выпускной трубопровод

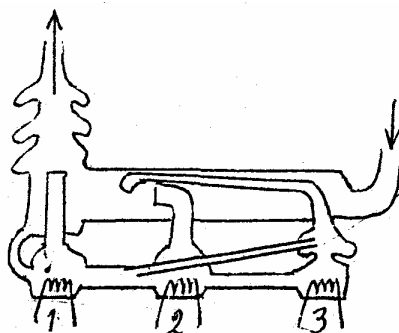


Рисунок 5.

Паромасляный стеклянный разгоночный насос.

Органические масла, применяемые в диффузионных насосах, отличаются от ртути прежде всего неоднородностью состава. Например, масло БМ-1 представляет собой фракцию вазелинового масла, кипящую в интервале $220\text{--}230^\circ\text{C}$. Все компоненты масла имеют давление паров при комнатной температуре не выше $5 \cdot 10^{-8}$ тор, что позволяет использовать насос без охлаждаемой ловушки. Однако для обеспечения стабильности работы паромасляных насосов в течение длительного времени необходимо усложнять их конструкцию по сравнению со ртутными. Рассмотрим конструкцию стеклянного масляного насоса с воздушным охлаждением (рис. 5):

В первое время работы в испаритель 1 стекает масло примерно одинакового состава из обоих сопел, но затем из испарителя 1 в первую очередь в сопло подаются более легкие фракции. Обогащенные тяжелыми фракциями масло попадает в испаритель 2; дополнительное фракционирование происходит в испарителе 3. Такая схема обеспечивает минимальное давление паров масла во входной трубке насоса.

Разгонка масла осуществляется в большинстве паромасляных насосов. Рассмотрим устройство насоса Н-0,1:

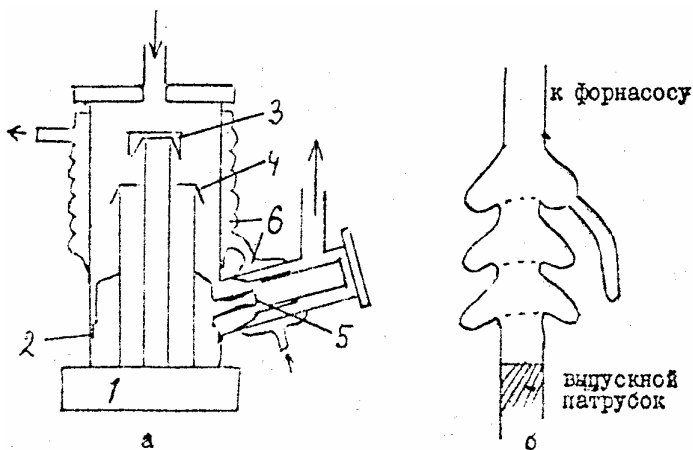


Рисунок 6.

Высоковакуумный паромасляный насос Н-0,1 (а) и разгоночная насадка на выпускной патрубок (б)

- | | |
|----------------------|-----------------------|
| 1. нагреватель | 4. нижнее сопло |
| 2. жидкостный затвор | 5. эжекторная ступень |
| 3. верхнее сопло | 6. водяное охлаждение |

Этот насос может обеспечить разрежение $2 \cdot 10^{-5}$ тор при выпускном давлении 10^{-1} тор. Степень "сжатия", следовательно, всего 10^4 , т.е. на три порядка меньше, чем в ртутном насосе. Понижение выпускного давления связано с увеличением кольцевого зазора между соплами эжекторной ступени. Органические масла смачивают все металлы, и слишком маленький зазор может быть перекрыт масляной пленкой.

Масло, стекающее после конденсации к испарителю, разгоняется между коаксиальными паропроводами. Пары самых легких фракций из центральной части идут в верхнее эллиптическое сопло, расположенное вблизи впускного трубопровода.

Разгонку масла в жидкой фазе можно дополнить разгонкой в паровой фазе. Для этого к выходному трубопроводу насоса присоединяется стеклянная насадка, изображенная на рис. 6б. Для обеспечения разгонки может потребоваться небольшой подогрев всей насадки или ее нижней части. Самые легкие

фракции собираются в верхней части в наклонном пальце, который отпаивают после заполнения. Используя дополнительную разгонку в газовой фазе, можно улучшить степень разрежения и повысить устойчивость работы насоса.

Быстрота действия диффузионных насосов определяется по формуле:

$$S_n = 3,638A \sqrt{\frac{T}{M} \left(1 - \frac{P_{\text{обр.}}}{P_{\text{вп.}}} \right)} \quad \text{л / с}$$

где $P_{\text{обр.}}$ – давление под верхним (ближайшим к входу) кольцевым зазором между соплом и стенкой насоса.

$P_{\text{вп.}}$ – давление над кольцевым зазором

A – площадь кольцевого зазора, см².

Эта формула, справедлива в широком диапазоне давлений – от предельного остаточного до наибольшего выпускного для данной ступени.

Быстрота действия насоса зависит также от мощности нагревателя, причем эта зависимость имеет максимум. При слабом нагреве поток паров масла из сопел слишком мал, при избыточном нагреве откачиваемые газы не могут диффундировать внутрь плотной струи пара, и быстрота действия уменьшается. Перегрев насоса приводит к ухудшению вакуума вследствие терморазложения масла.

При подборе пары диффузионный насос – форвакуумный насос надо соблюдать такое соотношение быстроты действия для соответствующих давлений, при котором форвакуумный насос уверенно откачает весь поток газов, выходящий из диффузионного. Например, быстрота действия насоса ВН–461М при 1 тор составляет 0,7 л/с. Для диффузионных насосов быстрота действия обычно дается при 10⁻⁴ тор. Следовательно, на входе диффузионного насоса с выпускным давлением 1 тор, работающего в паре с ВН–461СМ, быстрота действия может составлять при 10⁻⁴ тор до 0,7·10⁴ л/с или 7000 л/с (через насосы проходит одинаковое количество газа). При уменьшении выпускного давления диффузионного насоса его предельная быстрота действия должна быть уменьшена, поскольку при 10⁻² тор быстрота действия ВН–461М составляет лишь 0,2 л/с.

Общие правила эксплуатации:

При запуске установки прежде всего включается насос предварительного вакуума; им откачивается вся система, в том числе диффузионный насос, до пускового давления, указанного в паспорте диффузионного насоса (обычно 10^{-2} тор, что соответствует 7,5 мВ термопарного вакуумметра). После этого включается водяное охлаждение диффузионного насоса, затем его нагреватель.

После выключения диффузионный насос должен остыть до 60–70°C, при откачке форвакуумным насосом.

Если нагреватель диффузионного насоса работал некоторое время при повышенном давлении (забыли подключить форвакуумный насос), необходимо выключить нагреватель и несколько охладить диффузионный насос перед откачкой его форвакуумным. В противном случае возможно бурное вскипание рабочей жидкости и выброс ее в форвакуумный насос.

Вообще надо помнить, что при всех аварийных ситуациях прежде всего необходимо выключать нагреватель диффузионного насоса и перекрывать его входной кран.

4.3. Адсорбционные насосы.

Принцип действия адсорбционных (криосорбционных) насосов основан на способности твердых пористых тел поглощать пары и газы за счет физической адсорбции при низких температурах. Адсорбционные насосы позволяют откачивать большие объемы от атмосферного давления до 10^{-4} тор; при последовательном включении возможно достижение вакуума 10^{-11} тор. Адсорбционные насосы легко изготовить, они могут иметь различные размеры и производительность. Главный недостаток насосов этого типа – циклическое действие, связанное с наличием предела поглощающей способности адсорбентов. При насыщении адсорбента необходима его регенерация, для чего насос прогревают до 20–400°C.

В качестве адсорбентов чаще всего используют синтетические цеолиты – алюмосиликаты с постоянными размерами пор. Способность адсорбировать различные молекулы зависит от величины пор цеолитов, поэтому их обычно называют “молекулярными ситами”. Марка цеолита соответствует

размеру его пор, например цеолит 5 А имеет поры диаметром 5 ангстрем и т.д. Диаметры молекул O_2 , N_2 , CO_2 близки к 3 Å, следовательно они поглощаются цеолитами 5А и 4А. Для поглощения крупных органических молекул цеолиты не пригодны, поскольку максимальный диаметр их пор – 10 ангстрем; лучшим адсорбентом в этом случае является активированный уголь (20–50 Å).

Устройство адсорбционных насосов очень простое – адсорбент помещается в любую емкость, которую можно присоединить к вакуумной системе, охладить жидким азотом и затем нагреть для регенераций (рис.7).

Сорбционная емкость цеолита 5А

Равновесное давление, тор	Сорбционные емкости цеолита, м ³ /кг, при 77 К (жидкий азот).			
	азот	кислород	аргон	водород
$5 \cdot 10^{-5}$	–	1	0,06	0,014
$1 \cdot 10^{-4}$	4	1,5	0,13	0,030
$1 \cdot 10^{-3}$	37	8	3,0	0,030
$1 \cdot 10^{-2}$	102	80	30	0,320

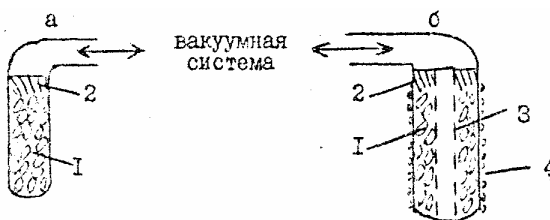


Рисунок 7.

Простейший (а) и усовершенствованный (б) адсорбционные насосы.

- | | |
|---------------|-------------------------|
| 1. адсорбент | 3. трубка с отверстиями |
| 2. стекловата | 4. нагреватель |

Некоторые практические указания:

Цеолиты обладают очень большой емкостью для паров воды – до 18% от собственного веса при комнатной температуре, поэтому цеолит перед загрузкой в корпус насоса целесообразно прогреть несколько часов в сушильном шкафу при 150–200°C ; между насосом и откачиваемой системой желательно

установить охлаждаемую жидким азотом ловушку для конденсации воды и других малолетучих соединений.

При регенерации не следует перегревать цеолиты свыше 400°C – превышение температуры вызывает разрушение гранул цеолита.

Слишком плотная набивка гранулированного цеолита уменьшает быстроту действия адсорбционного насоса; целесообразно поместить в насос перфорированную трубку (сетку) для облегчения доступа газов ко всей массе адсорбента (рис. 7б).

Цеолиты, активированный уголь и другие адсорбенты обладают очень плохой теплопроводностью – в середине трубки диаметром 3 см с цеолитом 4А температура 77 К устанавливается через 30–40 мин после помещения ее в жидкий азот. Так же медленно происходит и разогрев при регенерации. Поэтому не следует делать насосы с толщиной слоя адсорбента более 3 см.

Адсорбционными насосами можно откачивать объема, начиная от атмосферного давления; однако предварительная откачка даже до 10 тор увеличивает объем газов, поглощенных адсорбентом, примерно в 75 раз за счет соответствующего уменьшения давления. Поэтому для увеличения длительности работы без регенерации следует предварительно откачивать вакуумную систему хотя бы водоструйным насосом.

Регенерацию адсорбента необходимо проводить при насосе, открытом на откачку или на атмосферу, иначе возможно сильное повышение давления в насосе в результате выделения поглощенных газов.

Наиболее целесообразно использовать адсорбционные насосы для поддержания вакуума в реакторах, работающих длительное время вне вакуумной установки.

5. ИЗМЕРЕНИЕ ВАКУУМА.

В данном разделе рассмотрены наиболее распространенные и простые способы измерения вакуума в пределах $1 \div 10^{-7}$ тор.

5.1. Термопарные вакуумметры.

Принцип работы термопарных датчиков давления основан на

зависимости теплопроводности газа от давления в условиях среднего вакуума ($5 \div 10^{-3}$ тор). Схема измерения давлений термопарным датчиком приведена на рис.8:

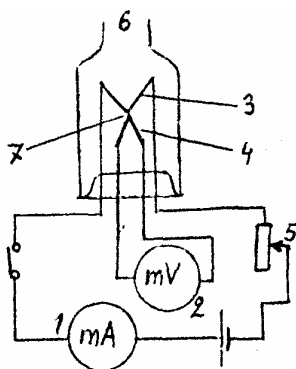


Рисунок 8.

Термопарный вакуумметр

1. Миллиамперметр
2. милливольтметр
3. нагреватель
4. термопара
5. реостат
6. выход к вакуумной системе
7. место спайки нагревателя и термопары.

Манометрические лампы ПМТ-2 и ЛТ-2 представляют собой стеклянные колбы, в которых смонтированы нагреватель и термопара, сваренный в точке 7. Постоянный ток, нагревающий проволоку 3, можно регулировать и измерять. Для лампы-датчика подбирают величину тока нагрева, при которой милливольтметр, присоединенный к термопаре, показывает 10 мВ, если давление не превышает 10^{-4} тор.

При повышении давления теплопроводность газа увеличивается, что приводит к снижению температуры спая термопары, — показания милливольтметра уменьшаются. К датчикам ПМТ-2 и ЛТ-2 прилагаются градуировочные кривые, позволяющие определить давление по показаниям милливольтметра (0–10 мВ). Часто вакуум в системе оценивают в милливольтках, что связано с выбрасыванием градуировочных кривых вместе с упаковкой датчика. К тому же шкалы самых распространенных, надежных и удобных вакуумметров (УТВ-49, ВТ-3) имеют градуировку в милливольтках.

Прежде чем впаивать термопарный датчик в установку, его необходимо откалибровать. Датчики ПМТ-2 и ЛТ-2 поступают в запаянном виде, откачанные до вакуума не хуже 10^{-5} тор, на что указывает зеркальная поверхность расплавленного в отрезанном конце поглотителя остаточных газов (обычно барий). Датчик подключают к вакуумметру, не вскрывая. Подбирают такой ток нагрева, при котором милливольтметр показывает точно 10 мВ. Следует учесть, что при изменении

тока нагрева спай термопары приходит в тепловое равновесие через 2–3 мин., поэтому ток нагрева изменяют понемногу. Откалиброванный датчик можно вскрывать и впаивать в установку. Со временем ток нагрева меняется, особенно если датчик долго работал при повышенных давлениях (0–2 мВ). Для калибровки необходимо обеспечить в установке вакуум не хуже 10^{-4} тор. Такие малые давления измеряют вакуумметрами других типов.

Кроме стеклянных, используют датчик в металлическом корпусе ЛТ–4М. Значение тока накала указано на его корпусе, что не препятствует подбору более точного значения на хорошо откачанной установке.

Достоинствами термопарных датчиков являются применимость их ко всем газам и парам, возможность непрерывного наблюдения за давлением в вакуумной системе. Однако показания термопарного манометра зависят от рода газа (см. раздел 3); кроме того, термопарный датчик обладает инерцией и показания прибора запаздывают на несколько секунд при быстром изменении вакуума.

5.2. Ионизационные вакуумметры.

На рис.9 изображена лампа-датчик электронного ионизационного манометра. В ее центре расположен катод 1, его окружают спираль анода (сетка) 2 и цилиндрический коллектор ионов 3. Последний имеет отрицательный потенциал относительно катода (–25 В). Потенциал анода относительно катода +200 В.

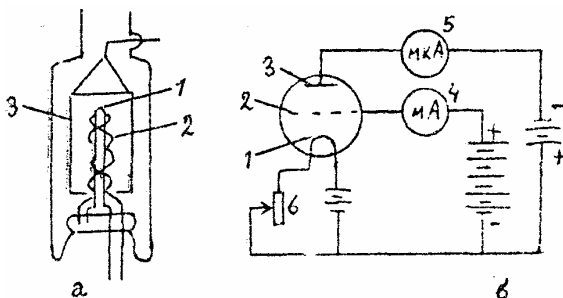


Рисунок 9.

Манометрический датчик (а) и упрощенная схема (б) ионизационного манометра.

- | | |
|--------------------|--------------------------------|
| 1. катод | 4. миллиамперметр |
| 2. анод | 5. микроамперметр ионного тока |
| 3. коллектор ионов | 6. регулятор эмиссии (реостат) |

Испускаемые накалимым катодом электроны стремятся к сетке (аноду), создавая электронный ток (обычно устанавливают его постоянное значение 5 мА), часть электронов пролетает между редкими нитками сетки и вызывает ионизацию газа, находящегося между сеткой и коллектором ионов. В результате действия поля анода электроны возвращаются к нему, создавая электронный ток, и вызывая дополнительную ионизацию газов. Под действием поля коллектора положительные ионы устремляются к нему, создавая ионный ток. При давлениях меньше 10^{-3} тор отношение ионного тока к электронному прямо пропорционально давлению газов в лампе-датчике. При постоянном электронном токе ионный ток прямо пропорционален давлению, поэтому шкала микроамперметра линейна и градуирована в мм рт. ст. (тор).

Верхний предел давлений, измеряемых ионизационными вакуумметрами (датчик ПМИ-2, прибор ВИТ-1, ШТ-2) определяется тем, что при давлении в системе выше 10^{-3} тор раскаленный при работе добела вольфрамовый катод быстро разрушается. Нижний предел измерений (10^{-7} тор) связан с уменьшением при давлениях меньше $5 \cdot 10^{-8}$ тор ионного тока датчика ПМИ-2 до значений, сравнимых с током фотоэлектронной эмиссии.

При измерении вакуума ионизационным вакууметром необходимо помнить, что основным источником ошибок часто является недостаточно обезгаженная лампа-датчик. Для ее обезгаживания рекомендуется увеличить время прогрева в 1,5–2 раза по сравнению с указанным в инструкции; желательно осторожно прогреть стеклянную колбу лампы газовой горелкой.

Недопустима работа ионизационного датчика при давлениях выше 10^{-3} тор; лучше всего начинать им измерения, когда показания термопарного вакуумметра с отрегулированным током нагрева прочно установились на предельном значении 10 мВ (10^{-4} тор).

5.3. Оценка давлений в области высокого вакуума.

Диапазон давлений 10^{-3} – 10^{-4} тор соответствует всего 0,4 мВ на шкале термпарного вакуумметра. В этой области использование ионизационного датчика нежелательно; к тому же необходимость тщательного обезгаживания датчика, переключения нескольких тумблеров и настройки перед работой не вызывают большого энтузиазма. По этим причинам ионизационным вакуумметром пользуются редко.

В то же время для некоторых работ (режим молекулярных пучков, испарение электронной бомбардировкой) необходимо надежно определить, не превышает ли давление в системе 10^{-4} тор. Приблизленно оценить верхний предел давления можно, не включая ионизационный вакуумметр.

Один из самых надежных критериев высокого вакуума – образование “тени” от предметов, попадающих в зону молекулярного пучка. Наличие на охлажденной поверхности, где осаждались вещества в режиме молекулярных пучков (раздел 8.1), полосы, повторяющей форму помещенной в поток молекул проволоки, указывает на соблюдение критерия высокого вакуума ($\lambda \gg d$, см. раздел 3). Очень слабое кипение азота в шаровой ловушке (разд. 6.3), отсутствие на наружной стенке такой ловушки сконденсированной воды при влажности до 80% указывают на то, что между стенками ловушки вакуум не хуже 10^{-4} тор.

Хорошим критерием высокого вакуума, а заодно и качества масла в диффузионном насосе является отсутствие изменений давления в процессе заливки азота в ловушку насоса. Для такой оценки нужно несколько уменьшить ток нагревателя термпарного датчика, чтобы стрелка милливольтметра находилась в пределах шкалы с делениями (9,5–10 мВ). После установления стрелки на постоянном значении при включенном диффузионном насосе заливают жидкий азот в ловушку внимательно следя за показаниями милливольтметра. Если в момент “прилипания” азота к стеклу не происходит отклонения стрелки в сторону больших значений, можно с уверенностью утверждать, что давление в системе не превышает 10^{-4} тор. Этим методом нельзя пользоваться для ртутных насосов! (Давление паров ртути при 293 К около 10^{-3} тор).

6. СТЕКЛЯННЫЕ ВАКУУМНЫЕ УСТАНОВКИ.

Стекло давно и заслуженно выбрано химиками в качестве главного конструкционного материала для лабораторных реакторов. Кроме прозрачности и химической стойкости, оно обладает высокими “вакуумными” качествами:

- очень малое давление паров (не более 10^{-15} тор при 300 K);
- легкость очистки и десорбции большинства газов и паров;
- отличные электроизолирующие свойства;
- способность легко принимать и сохранять любую форму.

Для монтажа стеклянной установки достаточно иметь один основной инструмент – газово-воздушную горелку.

Ниже будут рассмотрены материалы, детали и принципы монтажа вакуумных установок из стекла.

6.1. Конструкционные материалы, втекло.

Стекло.

Важнейшими характеристиками стекол являются температура превращения (размягчения) и коэффициент теплового расширения. В точке превращения, соответствующей узкому температурному интервалу, исчезает хрупкость стекла, начинается его размягчение. Если до этой температуры нагреть вакуумированный стеклянный сосуд, то он будет смят атмосферным давлением.

Выше температуры превращения лежат температура отжига, рабочая температура и температура расстекловывания.

Стекло обладает очень плохой теплопроводностью, поэтому, если оставить остывать при комнатной температуре толстостенное стеклянное изделие, наружные слои будут остывать быстрее внутренних. При этом в стекле появляются большие напряжения, и изделие может развалиться сразу, или, что еще хуже, после начала эксплуатации. Для снятия внутренних напряжений изделие из стекла длительное время выдерживают при температуре отжига, которая превышает температуру превращения. При температуре отжига изделие в отсутствие внешних усилий не деформируется.

Выше температуры отжига лежит рабочая температура, при которой стекло можно гнуть, спаивать – т.е. производить стеклодувные работы. Нагревание стекла выше рабочей температуры в течение длительного времени может привести к

его расстекловыванию – кристаллизации части стекла; при этом теряется прозрачность, механическая и температурная устойчивость.

От коэффициента теплового расширения зависит устойчивость стекла к резким колебаниям температуры и возможность соединения его с другими материалами.

По величинам температуры превращения и коэффициента теплового расширения стекла делятся на две группы:

1. Легкоплавкие (“платиновые”) с температурой превращения 300–400°C и коэффициентом теплового расширения $(85-90) \cdot 10^{-7}$.
2. Тугоплавкие – с температурами превращения 350–500°C и коэффициентами теплового расширения $(47-52,5) \cdot 10^{-7}$ (“молибденовые”), $(35-40) \cdot 10^{-7}$ (“вольфрамовые”).

“Металлические” названия групп стекол указывают на возможность спайки с соответствующими металлами благодаря близости коэффициентов теплового расширения. Свойства основных стекол приведены в разделе 9.

Кварцевое стекло является однокомпонентным (SiO_2), оно отличается от всех других стекол тугоплавкостью (рабочая температура 1250°C) и очень малым коэффициентом теплового расширения – $5 \cdot 10^{-7}$, т.е. в 10 раз меньше, чем у других стекол. Благодаря малому коэффициенту теплового расширения изделия из кварца не нуждаются в отжиге.

Стекла платиновой группы имеют цвет торца трубки длиной свыше 10–15 см от зеленого до сине-зеленого; торцы трубок из молибденовых стекол окрашены в светло-желтый цвет; цвет вольфрамовых стекол (пирекс) изменяется от светло-желтого до белого. Главное отличие трубок из пирекса – продольные полосы, хорошо заметные при вращении трубок; молибденовое стекло, как более легкоплавкое, обычно не имеет полос вдоль трубок.

Кварцевое стекло низких сортов мало прозрачно, в нем содержится масса мельчайших пузырьков. Основное отличие кварца от других стекол – отсутствие размягчения при красном и желтом калении в пламени воздушно-газовой горелки. Для пайки кварца необходима кислородно-газовая горелка.

Основным стеклом для изготовления деталей вакуумных установок на Химическом факультете является молибденовое. Это стекло достаточно стойко к тепловому удару.

Молибденовое стекло легко спаять с металлическим молибденом; хороший спай получают с коваром (см. ниже). Для спайки молибденового стекла с дирексом (вольфрамовое) необходим переход из стекла с промежуточным коэффициентом теплового расширения. Таким является иенское переходное стекло – трубки с продольной черной полосой. Переходные спай молибденовое стекло – кварц состоят из нескольких сортов стекол; их обычно делают высокочастотной сваркой.

При нагревании в вакууме из стекол выделяются в основном пары воды и двуокись углерода. Боросиликатные (тугоплавкие) стекла, находящиеся на воздухе при комнатной температуре, адсорбируют 10–50 монослоев воды и до 5 монослоев CO_2 . Для полной десорбции этих веществ необходим прогрев стекла в вакууме не хуже 10^{-5} тор до 350°C в течение нескольких часов. При нагревании до 400°C преобладает выделение паров воды из массы стекла. Такой процесс может продолжаться очень долго. Стекланные краны со смазкой прогревать нельзя, поэтому в установке с такими кранами всегда присутствует вода, количества которой в случае больших стеклянных поверхностей могут быть сравнимы с количествами исследуемых реагентов. Если поверхность стекла освободить от адсорбированной воды, она может сорбировать пары масла из диффузионного насоса. В ряде случаев такое “загрязнение” стекла предпочтительнее, поскольку пленка масла гидрофобна и мало летуча.

Молибденовое стекло имеет очень малую газопроницаемость при комнатной температуре. Легче других газов через тонкие стеклянные перегородки диффундирует гелий. Газопроницаемость кварца гораздо выше, чем у других стекол. Кварц начинает ощутимо пропускать гелий при 180°C , водород – при 300°C , кислород, азот, аргон – при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Поэтому для обезгаживания нельзя прогревать кварцевое изделие газовой горелкой; лучше пользоваться электропечью. Для отпайки откачанных кварцевых изделий следует применять угольную дугу, но не горелку.

Металлы.

Из металлов изготавливают в основном корпуса вакуумных насосов. Для тех частей химических вакуумных установок, которые имеют контакт с активными реагентами, металлы

обычно не применяют. Исключение составляют зеркальные подложки в спектроскопических низкотемпературных кюветах.

В вакуумных системах не следует применять литые металлические детали, которые обладают большой пористостью. Весьма нежелательно использование бронзы, латуни и других сплавов, в состав которых входят цинк и кадмий. Давление паров этих металлов при 200°C составляет около 10^{-3} тор.

Главной проблемой обычно является вакуумное соединение стекла с металлом. Молибденовые стекла спаиваются с металлическим молибденом. Коэффициент теплового расширения молибдена $55 \cdot 10^{-7}$. Коэффициент теплового расширения вольфрама $44 \cdot 10^{-7}$, его лучше спаивать со стеклом типа пирекс. Для надежного вакуумного соединения тщательно очищенный металл должен быть покрыт тонким слоем окисла. Поверхность молибдена под слоем стекла при хорошем качестве спая имеет коричневый цвет. Спаи молибдена с соответствующими стеклами выдерживают резкое охлаждение жидким азотом.

Часто используют спаи молибденовых стекол с коваром (54% Fe, 29% Ni, 17% Co, 0,2% Mn, 0,2% C). Качественный спай имеет серый цвет. При спайке ковара со стеклом недопустим длительный нагрев металла свыше 435°C, поскольку при этой температуре происходит фазовый переход, изменяющий коэффициент теплового расширения ковара (нормальное значение $45 \cdot 10^{-7}$). Ковар хорошо соединяется с другими металлами мягкими и твердыми припоями. Устойчивые к температурным колебаниям спаи получаются в общем случае для таких пар стекло-металл и стекло-стекло, коэффициенты теплового расширения которых различаются и более чем на $7 \cdot 10^{-7}$.

Резина и пластмассы.

Резиновые прокладки применяется в диффузионных насосах. Для соединения форвакуумного насоса с установкой обычно используют резиновые шланги. Эти изделия изготовлены из специальной вакуумной резины, которая обладает сравнительно небольшой газопроницаемостью.

Следует помнить, что при понижении температуры возможна

деполимеризация резин и выделение из них летучих продуктов, – для некоторых сортов процесс начинается уже при 60°C.

Длина резиновых шлангов в установке должна быть минимальной. Для ввода электродов в вакуумную установку и некоторых других целей можно использовать пробки из бутиловой резины. Пробки необходимо прогреть в вакууме при 100°C в течение 2–3 часов, затем их нагревают несколько часов до 110°C в масле группы ВМ. После такой обработки пробки можно использовать в системах с минимальным давлением 10^{-5} тор. Нагревание пробок при этом недопустимо.

В вакуумных системах часто используют детали из тетрафторполиэтилена (тефлон, фторопласт-4). Этот материал не разлагается при нагревании до 200°C. Тефлон обладает некоторой текучестью под давлением; это свойство необходимо учитывать при изготовлении прокладок и уплотнителей для вращающихся деталей. В последнем случае лучше всего сочетать тефлоновые и резиновые втулки, как показано, например, на рис.10.

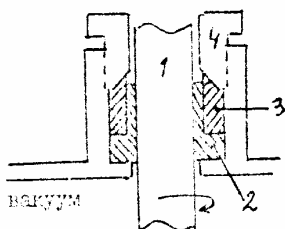


Рисунок 10.
Ввод вращения в вакуум

1. вал
2. тефлоновая втулка
3. резиновая втулка
4. нажимная гайка

В вакуумной системе могут быть использованы различные пластмассы, однако необходима их тщательная проверка на газопроницаемость и давление насыщенного пара. В высоковакуумной части установки число деталей из резины и пластмасс должно быть минимальным.

6.2. Вспомогательные материалы.

Вязкие уплотнители (смазки).

Для уплотнения стеклянных кранов и шлифов в большинстве случаев наиболее предпочтительна смазка типа Рамзая (каучуковая, ГОСТ 0183–75). Эта смазка готовится сплавлением при 100°C 6 частей вазелинового масла, 2 частей парафина и 16

частей каучука. Давление паров смазки при комнатной температуре не должно превышать 10^{-5} тор.

Апиезоновые (углеводородные) смазки имеют гораздо более низкое давление паров (до 10^{-9} тор), однако они обладают большей текучестью и выжимаются из кранов, что приводит к заеданию последних.

В последнее время получили распространение силиконовые смазки, которые поглощают гораздо меньше паров органических соединений, чем каучуковые и углеводородные. Однако силиконовые смазки тоже выжимаются из кранов при поворотах. Лучше всего использовать силиконовые смазки для скользящих и разъёмных соединений резины со стеклом.

В тех случаях, когда требуется более густая замазка (присоединение оптических окошек к плоским шлифам), удобно использовать пластилин с добавлением 10–30% каучуковой смазки. Компоненты сплавляются в вакууме при 100°C и откачиваются при этой температуре до 10^{-3} тор.

Для редко разъёмных неподвижных соединений используют плавящиеся замазки-битумы и пицеины. Давление паров этих замазок при 20°C не превышает 10^{-4} тор, они плавятся при температурах $40\text{--}100^{\circ}\text{C}$.

Клеи.

Если место склейки разнородных материалов не подвергается резким колебаниям температуры, предпочтительнее всего использовать эпоксидные клеи. Они обладают высокой химической стойкостью и очень малым давлением паров.

Для наклейки спаев термопар на стекло и солевые окошки можно использовать клей БФ–2. Тщательно обезжиренные поверхности покрывают тонким слоем клея (клей должен быть абсолютно прозрачным, мутный не годится), высушивают 2–3 часа при комнатной температуре и 1–2 часа при 100°C . Детали покрывают клеем вторично, плотно прижимают и сушат аналогично, повышая в конце температуру до 150°C .

При использовании эпоксидных клеев (лучше марки “ЭПО”) полезно покрыть предварительно склеиваемые поверхности клеем БФ–2, как описано выше. Если склейка выполнена правильно, с минимальной толщиной клеевых слоев, то клеевые

соединения молибденового стекла с коваром и молибденом выдерживают многократное охлаждение жидким азотом.

В настоящее время выпускаются специальные клеи для различных применений в вакуумных системах. Не следует, однако, пользоваться органическими клеями без крайней необходимости, поскольку они адсорбируют органические реагенты, реагируют с галогенами и галогенводородами.

6.3. Детали вакуумных установок.

Краны.

В стеклянных вакуумных установках чаще всего используют шлифованные стеклянные вакуумные краны. Краны, изображенные на рис. 11а (проходные) пригодны только для установки между объемами, давление в которых ниже атмосферного. Угловые краны (рис. 11б и 11в) можно использовать для соединения вакуумных коммуникаций (нижний отвод) с источниками давления до 1,2 атм (боковой отвод). В этом случае атмосферное давление прижимает керн крана. Угловой кран (11б) нередко используют и как пробку. Вынимая внутренний шлиф (керн) крана, можно заливать жидкости в припаянный к нижнему отводу объем.

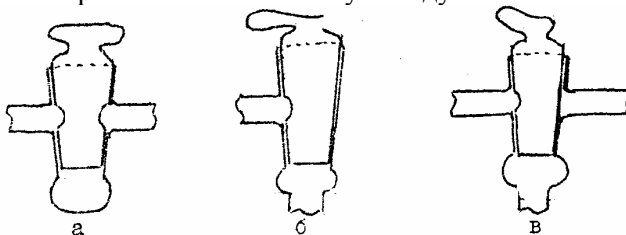


Рисунок 11.

Стеклянные вакуумные краны.

Краны, не бывшие в употреблении, следует проверить на качество шлифовки. Для этого на керн крана спичкой наносят узкую полоску глицерина. При повороте керна в корпусе хорошо шлифованного крана глицерин расходится прозрачной пленкой без полос и пузырей. В противном случае кран необходимо дошлифовывать. Для шлифовки используют корундовые порошки соответствующих объемам работы номеров.

Керн и корпус крана обильно смачивают 50% водным раствором глицерина. Использование сухого абразива или воды без глицерина приводит в большинстве случаев к безнадёжному заеданию крана. Керн вращают в корпусе крана, слегка нажимая. Периодически раствор глицерина с корундовым порошком смывают тёплой и наносят новые порции абразива и раствора.

Поскольку скорость откачки очень сильно зависит от диаметра отверстия (см. раздел 3), иногда возникает необходимость расширить отверстие в керне крана. Для этого используют конус из крупного наждака на водостойкой основе (матерчатая наждачная шкурка). При осторожной работе конус можно вращать электродвигателем. Наждак периодически смачивают водным раствором глицерина.

Хранить краны следует без смазки. Для предотвращения заедания между керном и корпусом вкладывают полоску бумаги.

При сварке выходов крана со стеклянными трубками керн лучше вынуть. Боковые отводы должны иметь длину не меньше 2 см для маленьких и 4–6 см для больших кранов. Корпус крана и особенно места соединения с корпусом боковых отводов при сварке должны быть обмотаны асбестовым шнуром или лентой.

Для смазки керн крана слегка нагревают над пламенем горелки и наносят сухим шпателем очень тонкий слой смазки, оставляя чистой нижнюю часть керна – примерно 1 см. Излишняя смазка совершенно не способствует достижению хорошего вакуума. После этого тёплый керн вставляют в тщательно очищенный корпус и вращают до образования прозрачного слоя смазки без пятен и полос. Углеводородные и силиконовые смазки легко смываются диэтиловым эфиром и хлороформом.

Кроме цельностеклянных, в химических вакуумных установках используют краны (вентили) с тефлоновыми уплотнениями. Такие краны при хорошем изготовлении не требуют смазки и выдерживают давление со стороны закрытого тефлоновым штоком объёма до 5 атм.

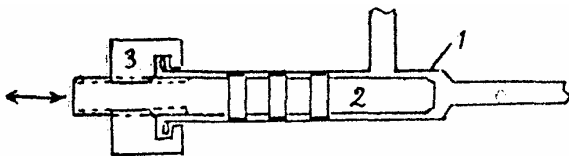


Рисунок 12.

Кран с тефлоновым уплотнением (открыт).

1. стеклянный корпус

3. гайка (хлоропласт)

2. тефлоновый шток

Металлические краны различных конструкций имеют очень малое газовыделение и натекание, но в химических вакуумных установках используются редко, в основном из-за трудности их соединения со стеклом и малой химической стойкости.

Шлифы.

Для разъёмных вакуумных соединений стеклянных трубок используют стандартные конические шлифы № 10, № 14,5, № 19, № 29. Более редкие номера – № 7,5 и № 45. Номер шлифа определяется наибольшим диаметром пришлифованных керна (внутренняя часть) и муфты (внешняя часть). Конусность всех шлифов кривая 1:10. Правила притирки и смазки шлифов те же, что и для стеклянных кранов.

Охлаждаемые ловушки.

В вакуумных установках чаще всего используют охлаждаемые жидким азотом (77 К или -195°C) ловушки двух типов.

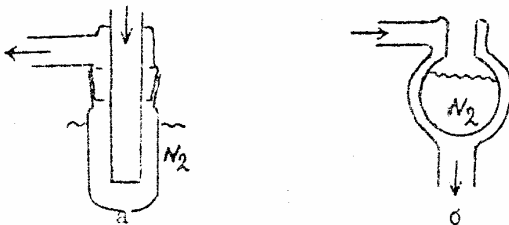


Рисунок 13.

Охлаждаемые ловушки.

Разборную ловушку (рис. 13а) применяют в тех случаях, когда необходимо сконденсировать большие количества газов и паров, а также воды. После окончания работы такую ловушку можно быстро снять и отнести разогреваться в вытяжной шкаф. Поскольку разборная ловушка оказывает большое сопротивление молекулярному потоку в условиях высокого вакуума, ее обычно помещают в форвакуумных линиях установки.

Ловушка с внутренней охлаждаемой поверхностью (рис.13б) монтируется над входным патрубком диффузионного насоса. При работе насоса в нижней части ловушки, установленной над ртутным насосом, собираются капли ртути, падающие при разогреве обратно в насос.

Манометры

Для измерения давлений от 1 до 1000 тор самыми удобными являются U-образные ртутные манометры. При использовании вместо ртути высококипящих жидкостей (например, масла ВМ–5) легко измерить давления 0,1–10 тор. Трубки манометра в этом случае следует делать с внутренним диаметром не менее 6–7 мм для ослабления капиллярных явлений. Кроме того, газы, давление которых измеряется, не должны растворяться в манометрической жидкости и реагировать с ней.

Перед измерением давлений жидкостными манометрами их нужно тщательно откачать при открытом кране 2 (рис.14). Во время измерений кран 2 закрыт. Напускать газ в манометр надо осторожно – тяжелая ртуть даже при наличии замедляющего капилляра может разбить манометр при быстром впуске газа под большим давлением.

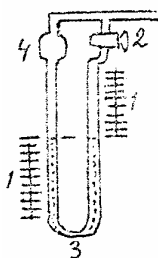


Рисунок 14.

Жидкостной манометр

1. шкала с делениями
2. кран
3. капилляр
4. предохранительный объем

Небольшие давления агрессивных газов и паров можно с

высокой точностью измерять стеклянным мембранным манометром:

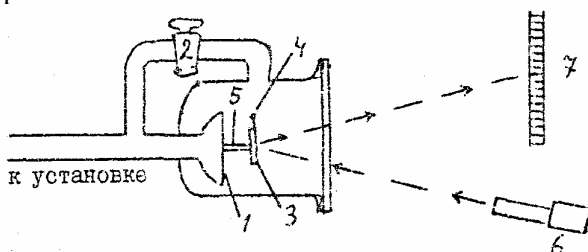


Рисунок 15.
Мембранный манометр

- | | |
|--|---------------|
| 1. мембрана | 5. толкатель |
| 2. кран | 6. осветитель |
| 3. зеркальце | 7. шкала |
| 4. упругая нить (перпендикулярна
плоскости рисунка) | |

Во избежание разрыва мембраны кран 2 (рис.15) перекрывают после откачки всего манометра только на время измерений. Калибровку мембранного манометра осуществляют по водяному U-образному манометру. Перед калибровкой в манометр напускают при открытом кране 2 воздух под атмосферным давлением, после чего кран перекрывают и осторожно вдувают избыточное давление в водяной и сообщающийся с ним мембранный манометры.

При работе с давлениями 10–500 тор мембранный манометр используют в качестве нуль-прибора, для чего к его внешней камере подключают ртутный манометр и напускают в нее воздух при заданном давлении. В этом случае мембранный манометр измеряет небольшое избыточное давление по сравнению с показаниями ртутного манометра. Газ под мембрану и воздух во внешнюю камеру напускают попеременно небольшими порциями. Описанный способ позволяет избежать загрязнения веществ следами ртути, но требует большой осторожности, – при большом давлении с одной из сторон мембраны возможен ее разрыв.

6.4. Общие принципы компоновки.

Создание вакуумной (и любой другой экспериментальной) установки представляет собой поиск разумного компромисса между возвышенными потребностями и наличием случайно приобретенного и списанного оборудования. Желающие обеспечить высокий (лучше 10^{-5} тор) вакуум в реакторах должны резко ограничить применение смазок, резины, пластмасс, а также больших стеклянных поверхностей в установке. Вакуумные установки для химических экспериментов серийно не производятся, для их конструирования и изготовления могут пригодиться приведенные ниже советы.

Только что полученный форвакуумный насос следует проверить до использования его в установке, присоединив термопарный датчик коротким вакуумным шлангом к входному патрубку. Перед первым пуском проверить наличие масла в насосе. Направление вращения электродвигателя определяют при снятом приводном ремне; для изменения направления меняют местами два фазовых провода.

Форвакуумный насос лучше всего установить на металлический поддон внутри звукоизолирующего ящика. Под станину насоса необходимо подложить куски резины для ослабления звука и вибрации. Звукоизолирующий ящик является обычно хорошим теплоизолятором; для эффективного охлаждения насоса и электродвигателя внутрь ящика следует поместить радиатор с проточной водой. Для насоса ВН-461М площадь поверхности холодильника должна быть около $0,1 \text{ м}^2$.

С установкой насос соединяют куском вакуумного резинового шланга длиной не более 1 м и диаметром отверстия не менее 10 мм. Такой шланг поглотит все вибрации и не будет сильно мешать достижению хорошего вакуума. Расположение деталей простейшей вакуумной установки приведено на рис.16.

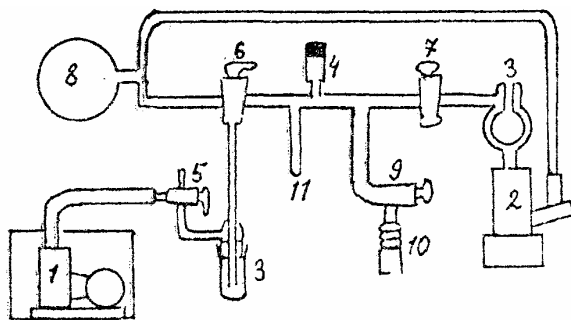


Рисунок 16.

Схема простейшей вакуумной установки.

- | | |
|---------------------------|---|
| 1. форвакуумный насос | 7. большой проходной кран |
| 2. диффузионный насос | 8. форвакуумный баллон |
| 3. охлаждаемая ловушка | 9. угловой кран выхода |
| 4. датчик вакуумметра | 10. сильфон и металлическая муфта № 14,5 |
| 5. кран “воздух-откачка” | 11. отвод для припайки новых частей установки |
| 6. большой 3-ходовой кран | |

Особое внимание надо обратить на главную линию откачки – от шаровой ловушки 3 до выхода 9. В этой линии необходимо использовать трубки с внутренним диаметром не менее 10 мм. Такой же диаметр желателен для отверстий кранов 7 и 9. В линии должно быть минимальное количество изгибов, делать их нужно плавными, – представьте себя на месте молекулы газа, которой приходится биться о стенки и снижать из-за этого скорость на поворотах. Форвакуумные линии, где течение газов имеет вязкостный характер, могут иметь меньший диаметр и большую длину, однако тоже надо избегать лишних расстояний и изгибов.

Следует остановиться на металлической выходной части 10, представляющей собой спаянные сильфон и специально выточенную муфту № 14,5. Сильфон приклеен к стеклу, как описано в 6.2. Лучший материал для муфты и сильфона – нержавеющая сталь. Гибкий вывод существенно облегчает подсоединение громоздких съемных реакторов, применение металлической муфты исключает ее поломки, частые при использовании в этом выходе стекла.

Крепление шаровой ловушки 3 к входу диффузионного насоса лучше всего осуществлять через спай металл-стекло. Выходной патрубок насоса можно соединить с форвакуумной линией коротким шлангом из вакуумной резины.

При использовании масляного диффузионного насоса с эжекторной ступенью или парортутного насоса между его выходным патрубком и 3-ходовым краном 6 имеет смысл установить так называемый “форвакуумный баллон” объемом 5–10 литров. Указанные насосы имеют сравнительно большое выпускное давление (0,1–1,5 тор), поэтому, если откачка ими осуществляется лишь для поддержания высокого вакуума (в установку не поступают новые порции газов) давление в откачанном до 10^{-2} тор форбаллоне будет возрастать очень медленно, и шумный форвакуумный насос можно отключить на 1,5–2 часа. Для контроля и своевременного включения форвакуумного насоса следует установить термпарный датчик в линию форбаллона.

Химические вакуумные установки содержат обычно еще одну вакуумную линию со множеством отводов – так называемую “гребенку”, которая подключена через кран к главной линии откачки. К “гребенке” присоединены объемы для газов, манометры, выходы на шлифах и другие детали. Лучше иметь для “гребенки” отдельный диффузионный насос; если это невозможно, ее следует присоединить к главной линии откачки через два крана, между которыми находится съемная охлаждаемая ловушка (рис.13а). Такое устройство, хотя и снижает скорость откачки “гребенки”, оказывается полезным в очень многих случаях. Главное назначение охлаждаемой ловушки – не допускать в главную линию откачки агрессивные газы и пары, а также пары органических веществ, легко растворимых в вакуумном масле и смазке.

Если заранее точно не определены цели и методика работы на вакуумной установке, следует ограничиться изготовлением простейшего варианта (рис.16), предусмотрев в главной линии откачки 2–3 запаянных отвода. Расположение этих отводов должно быть удобным для последующей припайки новых деталей.

Увеличивать число кранов в установке без необходимости не стоит – шлифы и смазка являются хорошими адсорбентами и источниками протекания. Все линии откачки должны иметь

минимальную длину и внутренний диаметр не менее 7–8 мм. Даже при наличии только одного вакуумметра желательно установить несколько термопарных датчиков вакуума, особенно в коммуникациях, наиболее удаленных от диффузионного насоса.

Во время монтажа установки отдельные только что сделанные части ее нужно последовательно проверять на отсутствие течи (раздел 7.2); при этом для обеспечения возможности откачки небольших участков все незавершенные коммуникации, не закрытые кранами, нужно временно запаивать. В результате это позволит затратить гораздо меньше времени на поиск наиболее трудно определяемых мест слабого натека воздуха.

7. ПРАВИЛА РАБОТЫ НА ВАКУУМНОЙ УСТАНОВКЕ

7.1. Включение и выключение

Включение

Сначала очищают съемную охлаждаемую ловушку 3 (рис.16); надевают ее съемную часть и переключают кран 5 на откачку. Включают водяное охлаждение форвакуумного насоса и распределительный щиток. Подставляют под съемную ловушку сосуд Дьюара с жидким азотом. Ловушка должна быть вначале погружена в азот на 2–3 см. При “прилипании”, азота к ловушке, что свидетельствует о ее охлаждении, немедленно включают электродвигатель форвакуумного насоса.

Через 2–5 мин открывают 3-ходовой кран 6 (рис.16) на откачку главной вакуумной линии и требуемых для работы объемов. Диффузионный масляный (не ртутный!) насос можно при этом откачать через его впускной кран 7, если форбаллон в установке отсутствует. При наличии форбаллона 8 диффузионный насос сначала откачивают со стороны выпускного патрубка 3–5 мин. В противном случае воздух из форбаллона может выбросить рабочую жидкость диффузионного насоса в установку. Ртутный насос откачивают при закрытом впускном кране только со стороны выходного патрубка. Включают термопарный вакуумметр. При достижении вакуума около $3 \cdot 10^{-2}$ тор (5 мВ термопарного

вакуумметра) долить азот под охлаждаемую ловушку, но не ближе 3 см от ее шлифа.

После достижения во всей системе вакуума не хуже 10^{-2} тор (7,5 мВ) можно включать диффузионный насос. Для этого поворачивают кран 6 на откачку выходного патрубка диффузионного насоса (у паромасляного насоса входной кран 7 может быть открыт). Включают водяное охлаждение, затем нагреватель насоса. В зависимости от конструкции время выхода на рабочий режим составляет 10–30 мин. При запуске ртутного насоса в его шаровую ловушку сразу после включения нагревателя заливают 20–40 мл азота и поддерживают такой уровень до достижения рабочего режима (ловушка перестает запотевать). После этого заливают азот на $\frac{1}{4}$ объема ловушки и только тогда открывают входной кран 7. Открывание входного крана ртутного насоса до заливки его ловушки жидким азотом приводит к распространению в установке паров ртути, что в ряде случаев весьма нежелательно.

Во всех случаях, когда при открывании очередного крана возможно резкое (до 10^{-1} тор и выше) увеличение давления в системе, следует перекрыть впускной кран диффузионного насоса и откачать вновь открываемый объем форвакуумным насосом. При этом закрытый с двух сторон диффузионный насос в отсутствие течи может работать сам на себя не меньше часа.

Во всех аварийных ситуациях необходимо быстро:

1. выключить нагреватель диффузионного насоса
2. перекрыть входной кран диффузионного насоса
3. поставить 3-ходовой кран 6 в нейтральное положение.

Выключение

Масляный диффузионный насос:

Выключают, нагреватель насоса, после прекращения кипения масла (ухудшение вакуума – с 10 мВ до 9,5–9,0 мВ) удаляют азот из шаровой ловушки – можно выдуть воздухом. После небольшого увеличения давления (испарение конденсата) и восстановления вакуума на уровне $5 \cdot 10^{-3}$ тор (8,5 мВ) закрывают входной кран диффузионного насоса, ставят 3-ходовой кран в нейтральное положение. Убирают сосуд Дьюара с жидким азотом из-под съемной ловушки, ставят кран 5 в нейтральное положение, выключают форвакуумный насос, напускают в него

воздух (краном 5 или отдельным краном), при необходимости снимают ловушку.

Ртутный диффузионный насос:

Выключают нагреватель насоса, после прекращения кипения ртути перекрывают входной кран, выдувают азот из ловушки. Откачивают насос через выходной патрубок 20–30 мин., после чего переключают 3-ходовой кран в нейтральное положение и выключают установку, как описано выше.

После выключения форвакуумного насоса закрывают краны водяного охлаждения и отключают электропитки.

Не следует оставлять на ночь внутренние поверхности высоковакуумной части установки в контакте с атмосферой – успевшие очиститься стенки вновь покроются водой, CO_2 и прочими газами и парами, имеющимися в лаборатории.

7.2. Поиск мест течи.

Если термомпарный вакуумметр при исправности датчика и прибора упорно показывает 0,5–1 мВ в процессе работы исправного форвакуумного насоса, надо проверить, не откачивается ли случайно большой объем летучей жидкости. Отдельные капли воды, замерзая при испарении, могут удерживать стрелку вакуумметра на 1–1,5 мВ в течение получаса и больше. При отсутствии воды в системе с таким вакуумом присутствует дырка. Найти ее просто. Участки стеклянных трубок без спаев дырявыми не бывают. В первую очередь надо очень внимательно осмотреть спаи с пузырьками и мутными полосами. Затем провести около них разрядным проводом высокочастотного генератора Теслы. Внутри установки появляется красивое малиновое свечение, а в месте течи при прохождении вблизи него разрядного провода – яркая светящаяся точка. Установку включают, напускают в нее воздух и запаивают дырку.

Высокочастотный генератор не найдет течь вблизи металлических деталей (разряд уходит на металл), кроме того, не всегда можно найти сам генератор. В таком случае хорошо смачивают кусок ваты диэтиловым эфиром и проводят эту вату по местам предполагаемой течи, следя за показаниями вакуумметра. Если в каком-то месте контакт спаи с парами эфира вызывает увеличение давления (стрелка движется к 0 мВ),

спай следует пропаять еще раз. Перед пайкой в этом случае нужно продуть участок установки воздухом, поскольку в нее может попасть количество эфира, достаточное для взрывоопасной концентрации. Стоит также убрать посуду с эфиром подальше от места пайки.

При устойчивых показаниях вакуумметра 3–7 мВ ($5 \cdot 10^{-2}$ – 10^{-2} тор) течь найти труднее. Генератор Теслы не вызывает тлеющего разряда при вакууме лучше 4 мВ. Снова медленно проходят по подозрительным местам ватой с эфиром. При этом возможны два варианта – либо эфир проникает в дырку и вызывает увеличение давления, либо неуклюжая молекула затыкает маленькое отверстие и вакуум быстро улучшается. В последнем случае слегка нагревают подозрительное место. При этом течь обычно открывается и вакуум ухудшается. Выключают установку, напускают воздух, пропаяивают плохой спай.

Иногда перечисленные способы не помогают, – вакуум остается на уровне 10^{-2} тор (7,5 мВ). Тогда все подозрительные места последовательно покрывают тонким слоем вакуумной смазки после смазывания, очередного спая выжидают 10 мин. Если и эта мера не поможет, надо последовательно проверить краны – вдавить, слегка поворачивая, керны. При отсутствии улучшения вакуума проверяют эфиром коммуникации от форвакуумного насоса до 3-ходового крана. Съёмную ловушку при этом не охлаждают азотом – ее следует предварительно почистить. Если ситуация не меняется, проверяют установку тока нагрева термпарного датчика, – для этого надо иметь пробный датчик на стандартном шлифе, подключаемый к установке. При правильном токе остается подозревать установку в загрязнении ее малолетучими органическими соединениями. В таком случае вакуум должен резко улучшиться, если охладить жидким азотом любую часть откачиваемого объема. Установка, показанная на рис.16, снабжена краном 5, отсекающим форвакуумный насос так, что охлаждаемая съёмная ловушка продолжает собирать конденсируемые пары. Это очень удобно для быстрого определения причины плохого вакуума – грязь или течь? Если кран 5 поставить в нейтральное положение при 4–7 мВ и вакуум при этом не ухудшается, а даже несколько улучшается – течь может быть лишь на участке от форвакуумного насоса до крана

5. Скорее всего в этом случае течи нет вовсе, нужно мыть и прокачивать установку.

Надо учесть, что в установке со свежесмазанными кранами предельный вакуум не достигается в первый день работы. Причина этого станет ясной, если понюхать содержимое разогретой съемной ловушки после откачки новой чистой установки – запах летучих фракций вакуумной смазки очень характерен.

Если течь в установке позволяет достичь вакуума 10^{-4} тор, но не лучше, для ее поиска применяют специальное оборудование.

Лучший способ избежать течи в установке – тщательная пропайка стекла, удаление всех подозрительных включений.

7.3. Измерение объемов.

При работе с газами необходимо знать объемы отдельных частей вакуумной установки. Измерить объемы, имея в установке манометр любого типа (жидкостный, мембранный), очень просто. Лучший способ – заранее измерить объем одной из колб для хранения газов перед впайкой ее в установку. Для этого в колбу наливают воду и мензуркой или взвешиванием определяют ее количество. Если такую операцию сделать забыли, – надо найти любую круглодонную колбу с нормальным шлифом (0,5–2л) и точно определить ее объем. Нельзя пользоваться плоскодонной колбой – плоское тонкое стекло не выдержит атмосферного давления.

Калибровочную колбу присоединяют к той части установки, в которой находится манометр. Колбу осторожно откачивают до максимального давления, измеряемого манометром. Лучше такую откачку проводить порциями, открывая кран между колбой и откачанной частью установки: (“гребенкой”). Кран колбы затем перекрывают и воздух из “гребенки” откачивают. При достижении необходимого давления начинают измерять объемы, используя закон Бойля-Мариотта. Колбу (V_0) с измеренным давлением P_0 закрывают, откачивают установку и манометр до 10^{-2} тор, затем перекрывают кранами минимальный объем установки, к которому присоединены калибровочная колба и манометр ($V_{\text{мин}} + V_{\text{ман}}$). Выпускают воздух из колбы в эту часть установки. Тогда:

$$P_0 V_0 = P_1 (V_0 + V_{\text{мин}} + V_{\text{ман}})$$

Определяют сумму неизвестного минимального объема и объема манометра. Операцию проводят несколько раз; во втором измерении вместо P_0 берут P_1 , далее P_2 вместо P_1 – 3–4 измерения. Определяют среднее значение. Дальнейшие измерения объемов установки можно выполнить, используя в качестве V_0 известный объем $V_{\text{мин}} + V_{\text{ман}}$. Величины измеренных объемов для удобства пользования следует записать на колбах или на раме установки в соответствующих местах.

7.4. Напуск газов в установку и их очистка.

Все газы можно разделить на две группы: 1) с давлением паров при температуре жидкого азота 10^{-3} тор и выше (O_2 , Ag, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 и др.); 2) с давлением паров при 77 K меньше 10^{-4} тор – Cl_2 , HCl , HBr , HI , NH_3 , SO_2 , CO_2 .

Для напуска в установку газов первой группы к выходному шлифу присоединит газовый баллон, откачивают все объемы до крана баллона, перекрывают краны откачки и напускают газ в одну из колб установки и соответствующую часть “гребенки” под давлением не более 1 атм. Колбу с газом закрывают, перекрывают кран баллона и откачивают “гребенку”. При этом часть газа теряется; для уменьшения потерь надо отделять кранами минимальный перепускной объем. Если требуется очистка газа, между баллоном и входом установки помещают ловушки с поглотителями, имеющими малое давление паров, которые также откачивают. Кислород поглощают в нагретой колонке с магниевыми стружками. Для удаления следов воды кроме фосфорного ангидрида полезно установить низкотемпературную ловушку – хотя бы U-образную трубку. Эту ловушку охлаждают до температуры кипения соответствующего газа при 760 тор (например, для CH_4 – $-162^\circ C$ или 111 K), при наличии такой ловушки можно быть уверенным, что давление в установке не будет превышать атмосферное в процессе напуска газа. Если соответствующая температура лежит ниже 77 K, охлаждение производят жидким азотом.

Газы второй группы в установку напускают обычно из специальной перепускной ловушки, представляющей собой охлаждаемую ловушку, изображенную на рис.15а, с угловыми кранами и стандартными шлифами на входе и выходе. Ловушку наполняют, пропуская в нее слабый ток газа из баллона или

прибора для получения. При этом ловушку охлаждают до температуры не ниже 100 К во избежание конденсации кислорода из воздуха. После конденсации необходимого объема жидкого или твердого газа оба крана ловушки закрывают и присоединяют ее к вакуумной установке. Сконденсированный газ охлаждают жидким азотом, открывает сначала выходной кран установки (отключить диффузионный насос), затем кран ловушки “на установку”. Содержимое ловушки откачивают до 10^{-4} тор. После этого при перекрытом кране “на установку” разогреть ловушку до температуры, при которой давление газа равно 500–760 тор, затем быстро охладить ее жидким азотом и сразу открыть на откачку. При этой операции удаляются следы кислорода, имеющего значительное давление поров при 77 К.

Перепускной объем (при 77 К) и объем для хранения газа в установке откачивают до 10^{-4} тор, перекрывают краны откачки и запускают газ в установку, поместив перепускную ловушку в низкотемпературную баню, обеспечивающую давление газа не выше 760 тор. После, достижения в установке указанного давления (проверяют манометром) перекрывают краны ловушки и выхода установки. Газ конденсируют, охлаждая жидким азотом присоединенный к объему для хранения стеклянный “палец”. Откачивают газ при 77 К до 10^{-4} тор. Операцию повторяют до тех пор, пока открывание газового объема с охлаждением до 77 К газом в откачанную до 10 мВ вакуумметра установку не перестанет ухудшать в ней вакуум, – тогда газ можно считать очищенным от кислорода. Аналогично производят очистку жидких реагентов от растворенного воздуха; следует принять меры против выброса вспенившейся жидкости в “гребенку”.

Очистка от паров воды достигается напуском газов из охлажденной ловушки (см. выше). Для лучшей очистки используют дополнительную ловушку и колонку с фосфорным ангидридом, через которые несколько раз перепускают газ.

8. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРИЕМЫ РАБОТЫ

8.1. Режим молекулярных пупков.

Если в вакууме одном направлении движутся потоки частиц столь малой интенсивности, что столкновения частиц в потоке

отсутствуют, такой режим перемещения вещества называют режимом молекулярных пучков. Именно при соблюдении упаванного условия необходимо проводить совместную конденсацию реагентов для исследования их реакций в твердой фазе. Совершенно очевидно, что в установке должен быть хороший вакуум, а скорость конденсации очень мала.

Ниже приведены численные характеристики режима молекулярных пучков. В расчетах использованы формулы, приведенные в главе 3. В качестве рабочего расстояния взята длина зоны пересечения пучков в спектральных криостатах, равная в среднем 1 см. Для воздуха при 293 К и разных давлениях получим такие зависимости:

Давление		Средняя длина свободного пробега, см	Доля молекул, не имевших столкновений на 1 см
тор (мм рт. ст.)	Па		
10^{-5}	$1,33 \cdot 10^{-3}$	489	0,998
10^{-4}	$1,33 \cdot 10^{-2}$	49	0,980
10^{-3}	0,133	4,9	0,820
10^{-2}	1,33	0,49	0,135

Очевидно, что при вакууме в установке хуже 10^{-3} тор говорить о молекулярных пучках нет смысла. Если для органических молекул принять средний диаметр 10^{-9} м и молекулярную массу 100, при 293 К получим:

Давление паров органич. реагента на выходе из сопла, тор	Средняя длина свободного пробега, см	Доля молекул, не имевших столкнов. на 1 см	Скорость конденсации, молекул на см^2 в сек	Доля молекул, не имевших столкновений на 1 см, с учетом воздуха, при давлении воздуха	
				10^{-4} тор	10^{-3} тор
10^{-5}	68	0,985	$0,77 \cdot 10^{16}$	0,89	0,74

10^{-4}	6,8	0,863	$0,77 \cdot 10^{17}$	0,78	0,65
10^{-3}	0,68	0,229	$0,77 \cdot 10^{18}$	0,21	0,17

Из приведенных данных следует, что пределом для режима молекулярных пучков является скорость подачи всех реагентов на подложку около 10^{16} молекул в секунду на 1 см^2 при вакууме по воздуху не хуже 10^{-3} тор. При этом 26% частиц испытывают столкновения в газовой фазе, но, считая реакцию при первом столкновении маловероятной, ею можно пренебречь. Исходные формулы показывают, что соблюдение режима молекулярных пучков улучшается прямо пропорционально T , к ухудшается обратно пропорционально корню из молекулярной массы и квадрату диаметра частиц.

8.2. Испарение металлов.

Способы испарения металлов в вакууме, пригодные для криохимического синтеза, описаны в литературе (см. список в конце пособия). Здесь будут кратко рассмотрены особенности испарения при использовании резистивных нагревателей.

Наиболее легко работать с теми металлами, температура испарения которых (соответствует давлению паров от 10^{-4} до 10^{-2} тор) значительно ниже температура плавления. Их можно испарять даже из тиглей, направленных сверху вниз, или во все стороны из горизонтально расположенной нагревательной спирали. Для спектральных криостатов хорошо зарекомендовали себя тигли на шлифах с наружным нагревателем, пригодные до 1200 К (кварц) и 1000 К (нержавеющая сталь):

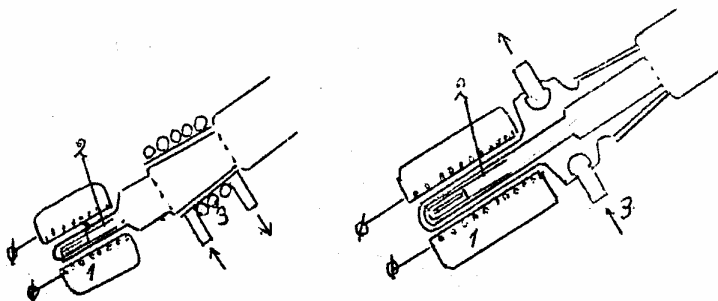


Рисунок 17.

Испарители металлов с наружным нагревателем.

1. Нагреватель
2. Вкладыш с металлом
3. Охлаждение шлифа

Кварцевые испарители можно применять только для малоактивных при рабочей температуре металлов, например цинка, кадмия, некоторых лантаноидов. Для магния обязательно применять пирексовый, но не кварцевый испаритель. Щелочные и щелочноземельные металлы удобно испарять из стального испарителя со стальным вкладышем, кварцевый испаритель разрушается щелочными металлами в течение часа.

Поскольку нагреватель расположен рядом со шлифом, для предотвращения вытекания сказки необходимо принудительное охлаждение шлифа, лучше водой.

Для воспроизводимых результатов испарения надо контролировать ток, а не напряжение на нагревателе, тогда можно вовремя заметить ухудшение контактов или замыкание витков. Если требуются температуры выше 1500 К, конструкция нагревателя существенно усложняется.

8.3. Измерение температуры.

Для измерения температур в диапазоне 77–350 К наиболее удобна термопара медь-константан. В литературе имеются подробные данные по зависимости ее ЭДС от температуры, но для конкретных образцов проволоки нужна калибровка, которую выполняют по газовым термометрам. Наилучшая воспроизводимость термопары медь-константан получается при пропайивании скрученных проволок оловянным припоем (ЛСС–40) с канифолью и последующей обрезкой для уменьшения размера спая. Рабочий и контрольный спай необходимо изолировать клеем БФ–2 (см. главу 6.2), затем рабочий спай приклеивают на поверхность термостатируемого блока, либо вставляют в специальное отверстие блока и заливают сплавом Вуда. Для температур 300–1000 К обычно используют термопары из специальных сплавов (хромель-алюмель, хромель-копель и др.), спай получают сваркой проволок.

Термопара не должна иметь электрических контактов ни с какими деталями, кроме клемм измерительного прибора.

Желательно использовать измерительный прибор с высоким входным сопротивлением (цифровой, с электронным усилителем), поскольку сопротивление термопары может достигать десятков Ом. При использовании милливольтметров от вакуумметров и им подобных обязательно вводят поправочные коэффициенты. В диапазоне температур 77–200 К наилучшей средой для спая сравнения является жидкий азот, температура кипения которого мало зависит от изменений атмосферного давления и примесей кислорода.

Специально выполненные автором пособия исследования показали, что в обычно используемых стеклянных реакторакриостатах без тепловых экранов температура на поверхности охлаждаемого жидким азотом стеклянного пальца в вакууме составляет не менее 90 К, медного блока – не менее 80 К.

Температуры тиглей с испаряемыми металлами в диапазоне 1000–2500 К наиболее удобно измерять оптическим пирометром с дополнительной линзой, позволяющей фокусировать его на площади около 1 мм².

8.4. Очистка установки от адсорбированной воды.

Во введении и разделе 6.1 упоминалось, что хранящееся на воздухе стекло адсорбирует десятки монослоев воды. В тех случаях, когда в реакторе, имеется единственная охлаждаемая жидким азотом поверхность, на которую в течение часов конденсирует небольшие количества (до 10⁻³ моль) реагентов, переконденсация воды со стенок реактора на эту поверхность может существенно исказить результаты эксперимента. Автором пособия установлено, что при вакуумированном объеме реактора около 200 см³, времени предварительной откачки при комнатной температуре до 10⁻⁴ тор 6 часов, на рабочую поверхность в 25 см² в течение часа может переконденсироваться со стенок до 10⁻⁴ моль воды.

На заводах электровакуумной аппаратуры для удаления воды откачивают приборы в высоком вакууме при 500–600 К, но в установке со смазкой, резиной, склейками это сделать невозможно. Наиболее удобным оказался способ замещения воды веществом, дающим с ней азеотропные смеси. Из подобных веществ в большинстве случаев оптимальным является этиловый спирт. Для очистки реактора или установки к

ним присоединяют закрытую краном ампулу с абсолютным спиртом. Спирт обезгаживают, повторяя несколько раз цикл замораживание жидким азотом – откачка – размораживание. Предварительно откачивают очищаемый объем до вакуума 10^{-4} тор в течение 2–4 часов. Затем открывают ампулу со спиртом при комнатной температуре на установку в течение 15–20 мин. Ампулу закрывают, пары спирта и воды откачивают 1,5–2 часа, затем повторяют операцию. Двукратная обработка парами спирта снижает содержание десорбируемой воды на стенках по крайней мере в 10 раз. Аналогично можно обезвоживать металлические поверхности установок.

9. СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ

Основные свойства стекол

Марка (в скобках старая)	Линеный коэф. теплов. расшир. 10^7 град^{-1}	Рабочая температура	Температура отжига
С90–1 (ВД–1)	“платиновые” 90±2	550	400–505
С89–1 (№2)	89±2	550	410–520
С–87 (ЗС–4)	87±2	500	360–450
С49–1 (ЗС–5)	“молибденовые” 49±1	580	410–540
С49–2 (ЗС–5К)	49±1	575	410–535
С47–1 (№46)	47±1	590	420–555
С40–1 (ЗС–11)	“вольфрамовые” 40±1,5	620	385–520
С39–1 (№ 17)	39,5±1,5	640	410–540
С37–1 (№ 40)	37,5±1,5	806	580–750
С6–1	плавленый кварц 5,0	1250	–

Литература

1. Королев Б.И. Основы вакуумной техники. М.Л., “Энергия”, 1964, 464 с.
- Учебник для техникумов. Книга не перегружена теорией,

много полезных практических сведений.

2. Королев В.И., Кузнецов В.И., Пипко А.И., Плисковский В.Я. Основы вакуумной техники. М., “Энергия”, 1975, 416 с.

– Это и последующие издания отличается от [1] описанием более современного оборудования и материалов.

3. Технология тонких пленок (справочник). Под ред. Майссела Л., Глэнга Р., Нью-Йорк, 1970, Пер. с англ. Т.И., М., “Советское радио”, 1977, с. 9–351.

– Большое количество полезных данных со ссылками на оригинальные работы. Лучшее пособие для тех, кто занимается испарением металлов и неорганических соединений.

4. Криохимия. Под ред. Московица М., Озина Г., Нью-Йорк, 1976, Пер. с англ., М., “Мир”, 1979, с. 19–157.

– Описание методов вакуумного испарения металлов для химических и спектральных экспериментов.

5. Чмутов К.В. Техника физико-химического исследования. М., 1954, 341 с.

– Очень полезная книга для экспериментаторов. Описание приемов работы в условиях плохого снабжения оборудованием и материалами.

6. Shriver D.F. The Manipulation of air-sensitive compounds. Part 1. Vacuum-line manipulations. Mc. Graw Hill Book Co., 1969.

– Описание стеклянных вакуумных установок для химических экспериментов. Таблицы данных для газовых термометров.

7. Образование и стабилизация свободных радикалов. Под ред. Васса А., Вройда Г., Пер. с англ., М., ИЛ., 1962, с. 180–131.

– Подробные данные по калибровке низкотемпературных термопар (медь-константан)

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
1. ЗАЧЕМ ХИМИКУ ВАКУУМ?	2
2. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА.	3
3. СТЕПЕНИ ВАКУУМЛА. НЕОБХОДИМЫЙ МИНИМУМ ФОРМУЛ.	3
4. НАСССЫ.	6
4.1. Механические вращательные насосы предварительного разрежения	7
4.2. Пароструйные насосы	9
4.3. Адсорбционные насосы	16
5. ИЗМЕРЕНИЕ ВАКУУМА.	
5.1. Термопарные вакуумметры	18
5.2. Ионизационные вакуумметры	20
5.3. Оценка давления в области высокого вакуума	21
6. СТЕКЛЯННАЯ ВАКУУМНАЯ УСТАНОВКА.	
6.1. Конструкционные материалы. Стекло. Металлы. Резина и пластмассы.	22
6.2. Вспомогательные материалы. Вязкие уплотнители (смазки). Клеи.	27
6.3. Детали вакуумных установок. Краны. Шлифа. Охлаждаемые ловушки. Манометры.	28
6.4. Общие принципы компоновки	33
7. ПРАВИЛА РАБОТЫ НА ВАКУУМНОЙ УСТАНОВКЕ.	
7.1. Включение и выключение	36
7.2. Поиск мест течи	38
7.3. Измерение объемов	40
7.4. Напуск газов в установку и их очистка от воды и кислорода	41
8. СПЕЦИАЛЬНЫЕ ПРИЕМЫ РАБОТЫ	
8.1. Режим молекулярных пучков	43
8.2. Испарение металлов	44
8.3. Измерение температуры	45
8.4. Очистка установки от адсорбированной воды	46
9. СПРАВОЧНЫЕ ДАННЫЕ. ЛИТЕРАТУРА	47

Зак. № 279 от 04.10.86. тир. 200 экз.
Множительная лаб-рия, химфак МГУ