

真空清洗原理及清洗剂

刘玉魁

(兰州物理研究所)

真空设备装配、使用及维修过程中,有一重要环节往往被人们所忽视,这就是真空清洗工艺。笔者在已往的论著中^[1'2],已做过某些论述。在实践中可见,真空设备由于清洗不佳,致使真空度抽不上去的现象是屡见不鲜的。

真空设备零件是经切削加工、冷热成形、焊接、粘接等工艺而制成的。在此过程中,零件不可避免地会沾满了润滑油、冷却液、抛光膏、焊剂、粘接剂、灰尘,以及操作者汗迹与指纹等污染物。除此之外,加工中的焊渣、金属屑、污垢等也会残存在孔隙、坑穴之处。这些污染物有的蒸汽压很高,有的吸附了大量气体。蒸汽压高直接影响设备的极限真空,吸附气体除了影响真空度外,还将延长设备的抽气时间。为此,必须彻底清除这些污染物。经过切削加工后的表面上,油脂和有机化合物层都比较厚,即便经过汽油清洗后,有机物分子层厚度仍达1—5 μm ,只有经过溶剂仔细清洗后,油膜厚度才能降低到10—100单分子层。

有的金属零件直接选用板材或管材制成。材料表面要受到轧制、延压、焊接温度的影响,使表面形成氧化层、氮化层。这种氧化物、氮化物材质疏松,并有龟裂,再加之存在缺陷,很容易吸附大量气体、水汽、以及隐藏污染物。这种表面暴露在真空中后,吸附的气体便会缓慢地释放出来,使之成为获得最高真空度的限制因素。即便是清洗的十分干净的碳钢表面,在空气中停留十分钟后,也会形成 $20 \times 10^{-4} \mu\text{m}$ 氧化层。它的真实表面比几何表面大1000倍,这就意味着吸附的气体量大了1000倍。

各种污染物如果粘附于密封面上,就会产生漏气,使设备真空度抽不上去。清洗时不仔细,使金属小颗粒、纤维毛、发丝粘在密封圈或密封面上是常发生的。一根细纤维毛,可产生 $1.33-0.133 \text{Pa} \cdot \text{l/s}$ 漏孔,在此漏量下,是无法获得高真空的。

真空设备使用过程中,还会造成再污染。如扩散泵油、机械泵油、润滑脂会进到真空室中,在室壁形成油膜,污染真空室。又如真空镀膜机蒸发铝时,在其内壁会形成氧化铝层,需要定期清洗,否则真空度抽不上去。真空室壁上即或是蒸镀上了质密的氮化钛膜,若不清除也会影响真空度。

一、有机溶剂的去污原理

真空清洗时常用有机溶剂,如丙酮、无水乙醇、甲苯、航空汽油、松节油等。这些溶剂具有某些共性,这就是

1. 有机溶剂挥发性强,吸附热小,不易吸附在物品表面上,这是抽真空所期望的;
2. 有机溶剂沸点低,一般在 100°C 以下,只要将被清洗过的零件、物品稍用热风吹一下,溶剂就能蒸发完毕;

作者邮编730000

3. 有较强的溶解性，对油脂、树脂、石蜡等有较强的溶除能力；

4. 多数有机溶剂都有一定毒性，使用现场注意通风，最好不与手接触。有机溶剂对光和热都比较敏感，存放时注意避光和热。其蒸汽与空气混合后，遇光或火能燃烧或者爆炸。例如，空气中甲苯蒸汽含量为1.6—6.8%时就可能爆炸。

加工好的零件表面常有污染物—油脂，它是油和脂肪的总称。在室温下呈液态的称之为油；呈固态或半固态则称之为脂肪。油脂蒸汽压很高，是抽真空所忌讳的。油脂不能溶于水，但可以溶于有机溶剂中。溶质在溶剂中的溶解遵循“物质结构相似者相溶”的原则，只要两者结构相似，溶解就易进行。

油脂种类很多，但它的主要成分是多种高级脂肪酸甘油脂的混合物。油脂的分子通式为 $(RCOO)_3C_3H_5$ ，甲苯分子式为 $C_6H_5CH_3$ ，丙酮分子式为 CH_3COCH_3 ，乙醇分子式为 C_2H_5OH 。我们比较一下可以发现，它们分子中都含有烷基，其通式为 C_nH_{2n+1} ，烷基依次为 C_5H_5 、 CH_3 、 CH_3 、 C_2H_5 。这说明油脂与甲苯、丙酮、乙醇分子结构相似，符合“物质结构相似者相溶”原则，故甲苯、丙酮、乙醇均能溶解油脂。另外，油脂、甲苯、丙酮都是极性物质，极性物质易互溶。故甲苯和丙酮是溶解油脂的极好溶剂。

真空中常用除油脂有机溶剂有：

(1) 甲苯

甲苯能溶于丙酮、乙醇、乙醚等有机溶剂中，溶解性很强，是较好的溶剂。可以用它来清除材料表面上的油脂、钎焊料、石蜡、胶、松香等。被清洗零件可以直接用甲苯浸泡，也可以用它直接擦洗，或者用甲苯再加超声波清洗，或者加热甲苯清洗。超声或加热的作用是加速油污等有机杂质的溶解速度。

(2) 丙酮

它能与水、乙醇、乙醚、氯仿等有机溶剂混溶，具有很强的溶解性。能溶解油类、脂肪、树脂、橡胶、蜡、胶、有机玻璃等有机物质，是一种优良的有机溶剂。使用方法可采取擦洗、浸泡、水浴加热、超声等方式清洗物品。

(3) 乙醇

乙醇能与水、乙醚、甲醇、氯仿混溶。乙醇分两种：普通乙醇，纯度为95%；无水乙醇，纯度为99.5%，真空清洗使用的是后者。乙醇去油污能力不如甲苯和丙酮，加热后的无水乙醇除油能力较强。

为加速溶解油脂效果，可用乙醇加超声，或者水浴加热来清洗。也可以直接用乙醇擦洗或者浸洗。由于乙醇有较好的脱水性，所以物品清洗好后，可用乙醇进行最后脱水。某些金属材料，如铝丝、铝片、铝片清洗干净后，可放到酒精中保存，以防氧化及灰尘污染。

(4) 汽油

汽油有较强的溶解性，能溶除油污、油漆等有机杂质。特别是120号航空汽油，无毒性，去污能力强，是清洗常用有机溶剂。汽油易燃，使用时注意安全。

(5) 松节油

松节油与乙醚、乙醇、氯仿等有机溶剂互溶，是一种无毒溶剂。对有机杂质有较好的溶解能力，能溶解油类、脂肪、蜡和各种树脂。

松节油是一种极性溶剂，不仅能溶解有机杂质，对金属杂质也有一定的吸附能力。像黑

胶这种含金属杂质的有机杂质，使用松节油效果较好。

(6) 石油醚

石油醚是一种轻质石油产品，无毒性，不溶于水，能与大多数有机溶剂互溶。能溶解脂肪和油污等有机杂质。其溶解性与甲苯、丙酮、乙醇相似。

二、碱在真空清洗中的作用

真空清洗中常用碱来除掉油脂。按能否皂化，油脂可分两类：皂化类是由动植物体制备的油，如猪油、羊油、豆油、花生油、菜油，以人体皮肤分泌出来的油腻或者呼吸时所带有的油等；非皂化类，是指矿物油类，如机械泵油、扩散泵油、润滑油、汽油、煤油、凡士林、石蜡等。它们与碱不能起皂化反应。

皂化类油是一种复杂有机化合物的混合物，主要成分是脂肪，即甘油三酸酯。它与碱（ KOH 、 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ）在高温和催化剂作用下，发生化学反应，生成溶于水的脂肪酸盐和甘油。通过这种皂化反应，即可除掉零件表面上粘附的油脂。

各种矿物油不能与碱起皂化反应，用碱不能使其化学分解，但它们可以与碱液形成乳液，从物体表面清除。碱是一种乳化剂，它结构中有两个基团：一种是憎水的；另一种是亲水的。在除油过程中，碱分子首先吸附于油和碱液的分界面上，憎水基团与油污亲和，亲水基团与碱液亲和，产生一个指向液体的拉力。与此同时，碱分子会使油污分子与物体间的表面张力大为降低，这样便把油污分子较容易地拉到液体中，变成微小球，成为乳浊液。再用纯水冲洗，就可以除掉油污。

为了加速碱除油脂效果，可采取下述方法：

(1) 室温下碱液除油速度慢，需将液体加热到70—100℃，就可以较快地除掉皂化类和不皂化类油污。提高温度有两个作用，其一增强碱性盐类的分解；其二是可提高溶液中碱度，从而加快了皂化反应及促进乳化过程；

(2) 搅拌溶液，使物品周围的乳化层不断更新。又由于搅拌时的机械力作用，可以从物体表面带走部分油滴，从而加速了除油过程；

(3) 小物品除油，可在碱液中加上超声波，由于声波振动，可以提高除油效果，缩短除油时间。

如要检查除油效果，可在物体表面上涂水，产生连续水膜，说明除油效果好。若出现水滴，说明除油不佳。

三、真空清洗常用酸

金属零件表面上的氧化层、氮化层、半导体器件上的金属杂质，可以通过酸类与其发生化学反应而除掉。有机物质也可以通过酸与其发生化学作用被清除，常用的酸有盐酸、硫酸、硝酸等。

1. 盐酸

盐酸能与碱性氧化物，两性氧化物进行化学反应，产生金属氯化物。如铝和钢表面上的氧化铝和氧化铁，可用盐酸除掉。盐酸能与金属杂质发生化学反应生成氯化物被清除。

2. 硫酸

若物品表面存在着金属杂质，可利用硫酸的强氧化作用除掉。可以利用硫酸的强酸性除

掉金属表面上的氧化物或者氢氧化物。浓硫酸不仅能直接吸收水,而且能按水的组成比例,夺取有机物分子里的氧原子和氢原子,使之碳化后被清除。例如,糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)与浓硫酸作用,变成碳和水。物品表面沾油污脂、松香、棉纤维、有机灰尘等均可用浓硫酸处理消除。

化学清洗中,常用浓硫酸和重铬酸钾制成铬酸清洗液,用来浸泡玻璃、塑料制品,用以除掉表面沾污的油类等杂质。

3. 硝酸

硝酸具有强酸性及强氧化性,以化学反应方式除掉物体表面金属杂质。硝酸不仅能与金属活动顺序表中氢以前的金属发生作用,而且能与氢以后的铜、汞、银发生反应,生成硝酸盐、氮化物和水。酸洗后,用大量纯水冲洗,就可以除掉杂质。

利用硝酸的强酸性,也可除掉金属表面碱性氧化物、氢氧化物及两性氧化物。硝酸具有强氧化性,与非金属发生化学反应,将其除掉。酸洗后,用纯水冲洗,便可除掉杂质。

四、去污粉清除污染物

去污粉由碳酸钠、纯碱、白土、细砂等混合而成。具有碱性,能去油污。其中白土和细砂与表面相摩擦,可清除多种污物。

去污粉腐蚀性极小,又无毒,在清洗中使用较多。一般是去污粉中加入少量水,采用浸洗、刷洗或擦洗方法,清除物品表面污染物。对于清洁度要求较高的物品,一般常用去污粉初步清洗后,用水冲洗,然后再用其它清洗剂清洗。

去污粉中有很细的砂粒,真空设备加工精细的密封面不要采用它来刷洗或擦洗,否则易损坏密封面。真空镀膜用的光学玻璃、观察窗玻璃及有机玻璃也应避免使用。

五、肥皂去污原理

肥皂无毒,没有怪味,对人体和物品均无损害作用。用来除油和灰尘效果较好,是一种良好的清洗剂。

肥皂是脂肪酸的钠盐,主要由硬脂酸钠($C_{17}H_{35}COONa$)、软脂酸钠($C_{15}H_{31}COONa$)和油脂酸钠($C_{17}H_{33}COONa$)组成。肥皂分子可用通式 $R-COONa$ 代表。当它溶于水时便发生离解,产生 $R-COO^-$ 和 Na^+ 两种离子。 $R-COO^-$ 离子一端是链状烃基,如 $C_{17}H_{35}$ 其结构与水分子差异较大,表现出疏水性。但它与油分子结构相近,呈现出亲油性。 $R-COO^-$ 离子另一端羧基 $-COOH$ 含有羟基 $-OH$,结构与水分子相似,具有亲水疏油性。

我们知道油和水不能互溶,两种液体界面很清楚。如果加入肥皂后,界面不再清楚了,变成了乳浊液。原因是油—水界面上的肥皂分子离解的负离子其亲水基一端和水分子吸引,亲油基一端与油分子相吸引,把水—油分子连在一起。并在油珠周围形成薄薄一层皂膜,使油珠间互相隔离,形成了乳浊液。清洗过程中,物品受到振荡,还会使皂液内渗入空气,产生大量泡沫。泡沫不仅增加了皂液表面积,而且有较强的表面张力,使油污容易脱离物体表面,进入皂液中,由此达到了除油污作用。

肥皂是弱酸盐,遇到强酸便游离出高级脂肪酸,失去去污能力,故肥皂不能在酸性溶液中使用。

由于硬水中含钙离子和镁离子,肥皂与其作用,生成不溶于水的高级脂肪钙盐和镁盐,产

生沉淀，失去去污能力。

六、洗衣粉去污

洗衣粉有较强的去油污能力，可用于材料及器具的清洗。

洗衣粉主要成分是烷基苯磺酸钠。此外，还有添加剂，包括有碳酸钠(Na_2CO_3)、硅酸钠(Na_2SiO_3)、硫酸钠(Na_2SO_4)、焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、三聚磷酸钠($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)、羧甲基纤维素钠。它们的作用如下：

1. 烷基苯磺酸钠—可以降低水的表面张力，使污垢易从物体表面脱落而分散到水中；
2. 三聚磷酸钠—硬水中含有钙、镁离子，影响去污能力。磷酸钠与钙、镁离子作用，产生结合力很强的化合物，可除掉水中钙、镁离子。磷酸钠有一定去污能力，还可防止洗衣粉结块；
3. 硅酸钠—可降低粉粒粘度，防止洗衣粉结块。还有防腐作用；
4. 硫酸钠—是一种填充剂；
5. 羧甲基纤维素钠—能将洗下来的污物分散悬浮于水中，以防污物再次附在清洁表面上。

洗衣粉带有碱性，不易漂洗干净。物品洗涤后，需用纯水仔细清洗。

洗衣粉去污原理与肥皂相似，这里不再赘述。

七、水在真空清洗中的作用

水是真空清洗不可缺少的溶剂，无论是配制溶剂，还是冲洗，都要用到水。水可分天然水、自来水、蒸馏水和纯水。下面分别述之。

1. 天然水

天然水是河、江、湖、海、地下等自然界存在的水。天然水中杂质很多，在化学清洗中，绝对不能使用。

2. 自来水

把天然水经过沉淀、澄清、过滤和消毒后便得到自来水。已消除了天然水中的悬浮物和微生物，但水中还存在着可溶解的无机盐类及有机物。自来水可用于初步清洗，及化学清洗后的冲洗。

3. 蒸馏水

它是自来水经蒸馏后制成的。含极微量的有机物、固态物、氮化物及二氧化碳等。金属杂质也很少。为了提高水的纯度，可作多次蒸馏。一级半导体材料制备过程中用多次蒸馏得到的蒸馏水，由于价格较高，普通清洗不用。常用于配制溶液、清洗液。

4. 纯水和超纯水

水中除悬浮物、溶解物和微生物外，还有许多离子杂质。如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 H^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 OH^- 、 SiO_3^{2-} 等。阳离子和阴离子结合为可溶性盐类存在于水中。这些离子杂质，会对制备中的半导体材料造成污染。故需消除水中离子杂质，常用离子交换法制备纯水（也称去离子水）。为了保证更高质量的化学清洗，目前已制备出高纯水，其纯度达99.9999%，水的电阻率达 $18 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上。

纯水有一定的去污作用。主要利用纯水的溶解性，水分子的极性 & 水的冲刷作用而去污

的。

水分子是有极性的，其正负电中心不重合，一端显示出正电性，另一端显示出负电性，对带电离子有吸引作用。正是由于这种作用，能将浸入纯水中物体表面所吸附的离子杂质拉下水，进而达到清除离子杂质目的。

纯水有较强的溶解能力，能将清洗后表面上残留的碱、酸等清洗剂溶于水，使表面清洁。

用纯水冲洗物品时，表面所粘附的灰尘、纤维、粒状物将被水冲掉，使表面达到清洁目的。

参 考 文 献

- (1) 刘玉魁，真空，1（1986）28
- (2) 刘玉魁，真空知识，原子能出版社（1987）
- (3) 刘秀喜，半导体化学清洗原理及应用，山东科学技术出版社（1985）

真 空 预 冷 装 置

李云奇 摘译

近年来，随着城市人口集中化，城市近郊农田宅地化的进展，供给本地消费的农作物，已扩大到全国范围，且全年中都有大量的流通。

特别是从春天到夏天，在高温潮湿季节里叶类蔬菜的保鲜问题，对生产者与销售者来说，都做为重要的课题进行各方面的研究。

1966年，科学技术厅组成了冷协调调查团，并派遣了该调查团赴欧、美等地进行了产地预冷，低温流通等方面的调查。

根据上述调查报告，我国于1967年开始试制了实验用的真空冷却装置（三菱电机和日本真空技术共同开发研制），后来又把高原蔬菜生产产量跨入全国最高的长野县做为先进县，进而在全国范围内引进了真空冷却装置，并且做为产地预冷的中心方法得到很高的评价。

一、预冷的必要性

蔬菜即使在收获后也能生存并有呼吸作用。为了长期保持蔬菜的鲜度，控制这种呼吸作用，在收获后尽可能的快速降低其品温是很重要的。把这叫做预冷。

控制蔬菜的呼吸作用，采用低温，效果是大的。如表1所示。0℃时的呼吸速度只是15℃时的1/4。即控制蔬菜本身贮藏养分的消耗就可以保持蔬菜的鲜度。然而，如果过多的降低其品温，就将使蔬菜因结冻而致死。因为蔬菜的冻结温度多在-0.8℃左右，所以降低到0℃以下就是危险的。另外，黄瓜等即使不降低其品温，也会产生低温障阻，因此有必要对预冷温度给予充分的注意。