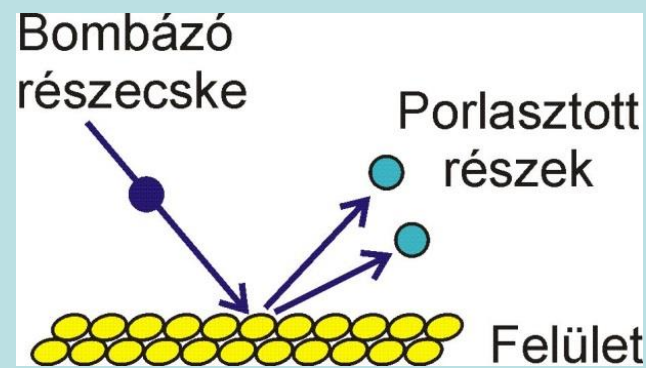
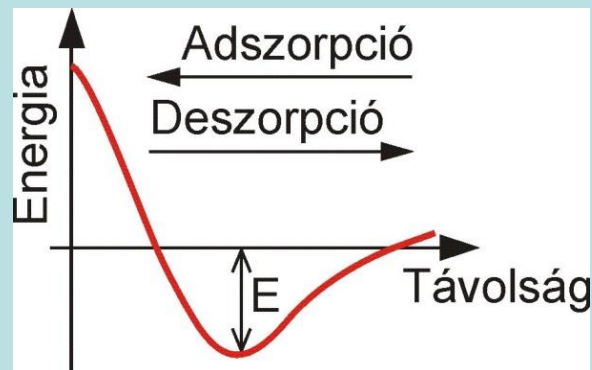
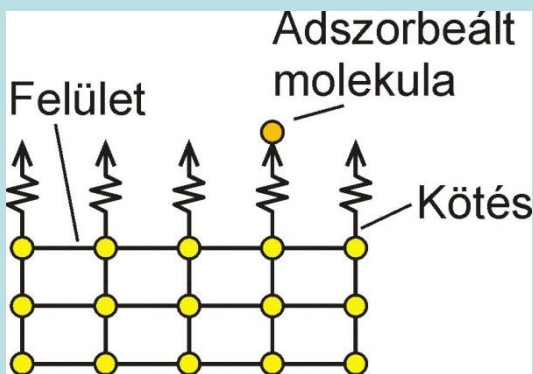


5. FELÜLETI JELENSÉGEK, KIGÁZOSODÁS



5. FELÜLETI JELENSÉGEK, KIGÁZOSODÁS

Vákuumtéren általában falakkal határolt zárt térfogatot értünk, amelyben a nyomás kisebb, mint az atmoszférikus nyomás. Ha megvizsgáljuk, hogy egy ilyen térben a vákuumra történő szívás során a nyomás milyen ütemben csökken, jelentős eltérést kapunk a kinetikus gázelméletből számolhatónál.

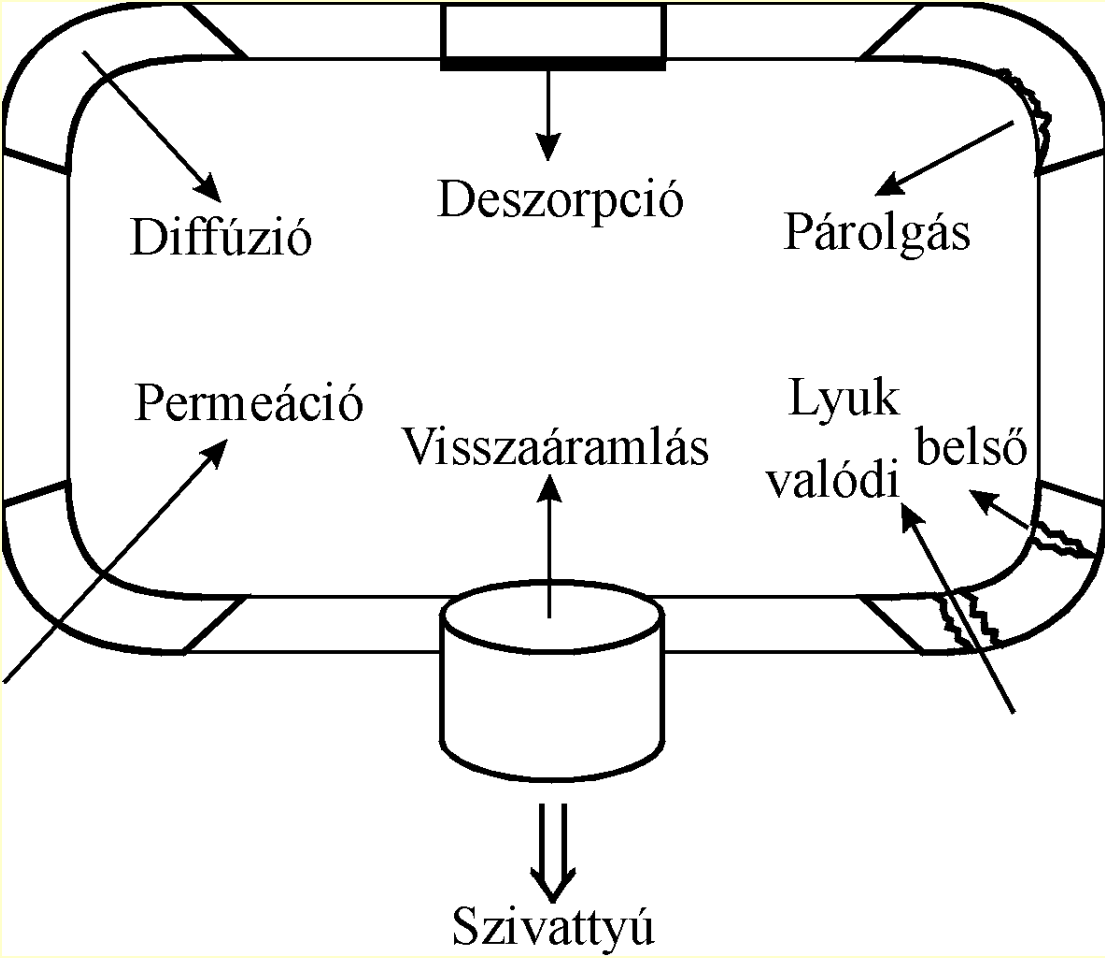
A kinetikus gázelmélet alapján, ha a térfogat V , a szívósebesség S és kezdetben a nyomás p_0 , akkor t idő múlva a nyomás:

$$p_t = p_0 e^{-(S/V)t} \quad (5.1.) \quad \text{összefüggésből számolható}$$

Amennyiben a térfogat $V = 100 \text{ ℓ}$, a benne levő gáz nyomása $p_0 = 10 \text{ Pa}$ ($0,1 \text{ mbar}$) és az S szívósebesség 1000 ℓ /s , 1 sec alatt $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$ ($4,5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$) lenne a vákuum! **A valóságban ehhez legalább három nagyságrenddel több idő szükséges.** A jelentős eltérést elsősorban az okozza, hogy a kinetikus gázelmélet nem számol a vákuumteret határoló felületeken lejátszódó jelenségekkel, a falakról felszabaduló, illetve az azokon keresztüli gázáramokkal. Az említett jelenségek illetve gázáramok meghatározzák a vákuumedényben elérhető végvákuum nagyságát is.

5.1. GÁZFORRÁSOK A VÁKUUMTÉRBEN

A vákuumtérben szivattyúzás közben lejátszódó jelenségeket és lehetséges gázforrásokat a következő ábra mutatja:



5.1.1. ábra. Lehetséges gázforrások a vákuumrendszerben.

a.) Visszááramlás: magából a vákuumszivattyúból is áramlanak vissza gázok és gőzök a szivattyúzott vákuumtérbe a már elszívott gázokból, ennek okait a szivattyúk működési elvében és a molekuláris áramlás jellegében találjuk meg. Ezzel a jelenséggel a szivattyúkról szóló fejezetben foglalkozunk.

b.) Lyuk: a vákuumedény falát átütő repedések, folytonos csatornák **valódi lyukat** képeznek, amelyen át levegő áramlik be állandóan a rendszerbe. A rendszer belső falán előforduló folytonossági hiányok belső zárványok gázainak nyitnak utat, vagy gondatlan tervezés és megmunkálás eredményeként rejtett belső zugok adnak le gázokat mindaddig, amíg ezek a belső üregek hosszas szívás után ki nem ürülnek (**virtuális lyuk**).

c.) Párolgás: az elérendő végvákuumhoz mérten nem elhanyagolhatóan alacsony gőznyomású szerkezeti anyagok párolgása is rontja a vákuumot.

d.) Deszorpció: a rendszer belső falát, a beépített eszközök felszínét borító adszorbeált gázok a vákuumban lassan felszabadulnak a falakról.

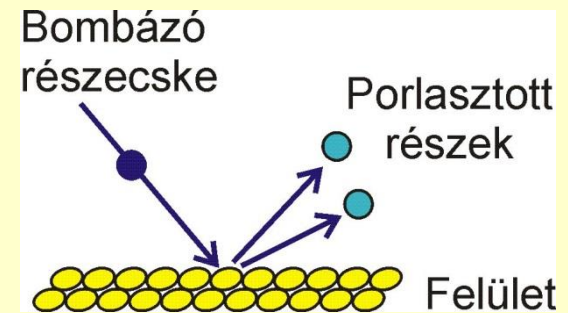
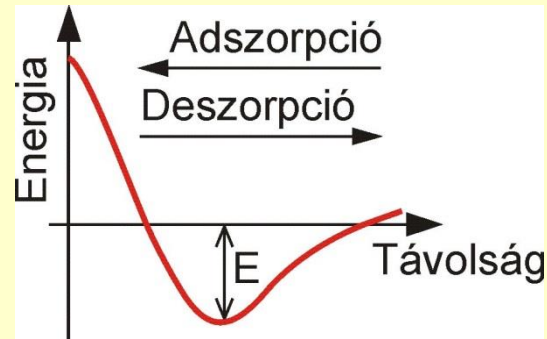
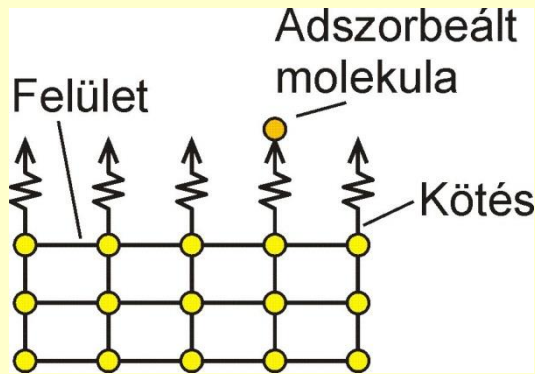
e.) Diffúzió: a határoló falak és szerkezeti eszközök anyagának belsejéből a gyártásuk során beépült gázok kidiffundálnak a felületekre, ahonnan deszorbeálódnak.

f.) Permeáció: a vákuumrendszer falának külsejéről is juthatnak át gázok a falon. Ezek a gázok előbb adszorbeálódnak a külső felületen, ahonnan beoldódnak a falba, majd azon diffúzióval áthaladva, a belső falról deszorpcióval kerülnek a gáztérbe. Ezt az összetett folyamatot nevezzük permeációnak.

5.2. SZILÁRDTESTEK FELÜLETÉN LEJÁTSZÓDÓ FOLYAMATOK

A szilárdtestek felületének viselkedése jelentősen eltér a tömbi anyagétól. Míg az anyag belsejében az összetartó erők egymást a tér minden irányában lekötik, addig a felületen lévő molekulák a szabad kötése miatt nincsenek egyensúlyi állapotban, többlet energiával rendelkeznek. A felületen működő kölcsönhatásokból eredő energiát felületi energiának nevezzük. Szilárdtestek esetén a felületi energia csökkentése legegyszerűbben a felület felett elhelyezkedő, gáz/gőzfázisban lévő atomok/molekulák megkötésével lehetséges. A gáz/gőztérből bekövetkező megkötődési folyamatot **adszorpciónak** nevezzük. Amennyiben a termodinamikai feltételek adottak, az adszorpció során több réteg is egymásra épülhet, és ha ez ugyanabból az anyagból történik, **kondenzációról** beszélünk. E folyamatok közben hő alakjában energia szabadul fel. Ha a felületen megkötött részecskét el akarjuk távolítani, a megkötődéskor felszabadult energiával azonos nagyságú **kötési energiát** kell befektetnünk.

Ha a szilárdtest felületén kötött részecske olyan energiára tesz szert (a hőmérséklet emelése, besugárzás vagy ütközés révén), amely eléri vagy meghaladja a kötési energiáját, akkor a részecske szabaddá válik.



5.2.1. ábra Az adszorpció-deszorpció és porlasztás folyamata

A hőmérséklet növelésével egyre több részecske energiája éri el a leválási küszöbértéknek tekinthető kötési energiát, és távozik a felületről. Az ilyen hőmérséklet-indukált leválási folyamatot **párolgásnak** nevezzük, ha a felület részecskéivel azonos anyagi minőségű részecske távozik. (Szilárdtestek párolgását **szublimációnak** is hívjuk.) **Deszorpció** történik, ha a felület anyagától eltérő anyagi minőségű részecske válik le. Az ionbombázással, semleges atomok, fotonok becsapódásával elért anyagkilökődés esetén **porlasztásról** beszélünk.

A felületi kölcsönhatásokat tekintve a folyadékok hasonlóan viselkednek, mint a szilárdtestek.

5.2.1. Párolgás

A kondenzált anyagok (szilárd vagy folyékony állapotban lévő anyag) telített gőzeire általában érvényes az ideális gázok törvénye, ami alapján a **telített gőznyomás**okat (amikor időegység alatt ugyanannyi atom/molekula párolog el a kondenzált anyag felületéről, mint amennyi a gőzből kondenzálódik) a Clausius-Clapeyron féle egyenlet integrális alakjából meghatározhatjuk:

$$\log \frac{p_2}{p_1} = -\frac{\lambda}{4,576} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

(5.2.1.1.)

ahol p_1 és p_2 a telített gőznyomások, T_1 és T_2 hőmérsékleten

λ : a moláris párolgáshő (az a hőmennyiség, amely állandó hőmérsékleten 1 mólnyi anyagnak gőzzé alakításához szükséges)

A telített gőznyomás ismeretében a kinetikus gázelmélet segítségével meghatározhatjuk a párolgási áramsűrűséget (J_N), azaz a kondenzált anyag egységnyi felületéről időegység alatt elpárolgott atomok vagy molekulák számát. Ez a kondenzáció és a párolgás egyenlegeként adódik. Maximális értéket vesz fel, ha a gáztérben a nyomás 0 (azaz nincs kondenzáció).

Párolgási áramsűrűség, ha a felület felett van gőz/gáz:

$$J_N = \frac{\sigma_k N_A (p_{sat} - p_{gőz})}{\sqrt{2\pi M_{mol} RT}} \quad (5.2.1.2.)$$

ahol σ_k a kondenzációs valószínűség, amely 0 és 1 közötti értéket vehet fel, $p_{gőz}$ a párolgó anyagnak a kondenzált anyag körüli hidrosztatikai nyomása.

ha $p_{gőz} \sim 0$, a kondenzációnak nincs anyagforrása, beáll a **maximális párolgási áramsűrűség**:

$$(j_N)_{\max, \text{pár}} = 8,3 \cdot 10^{22} \sigma_k \cdot \frac{p_{sat}}{\sqrt{T \cdot M_{mol}}} \quad (5.2.1.3.)$$

$$[j_N] = \text{részecske}/(\text{m}^2 \text{ s}), \quad [p_{sat}] = \text{Pa}; \quad [T] = \text{K}, \quad [M_{mol}] = \text{kg/kmol}$$

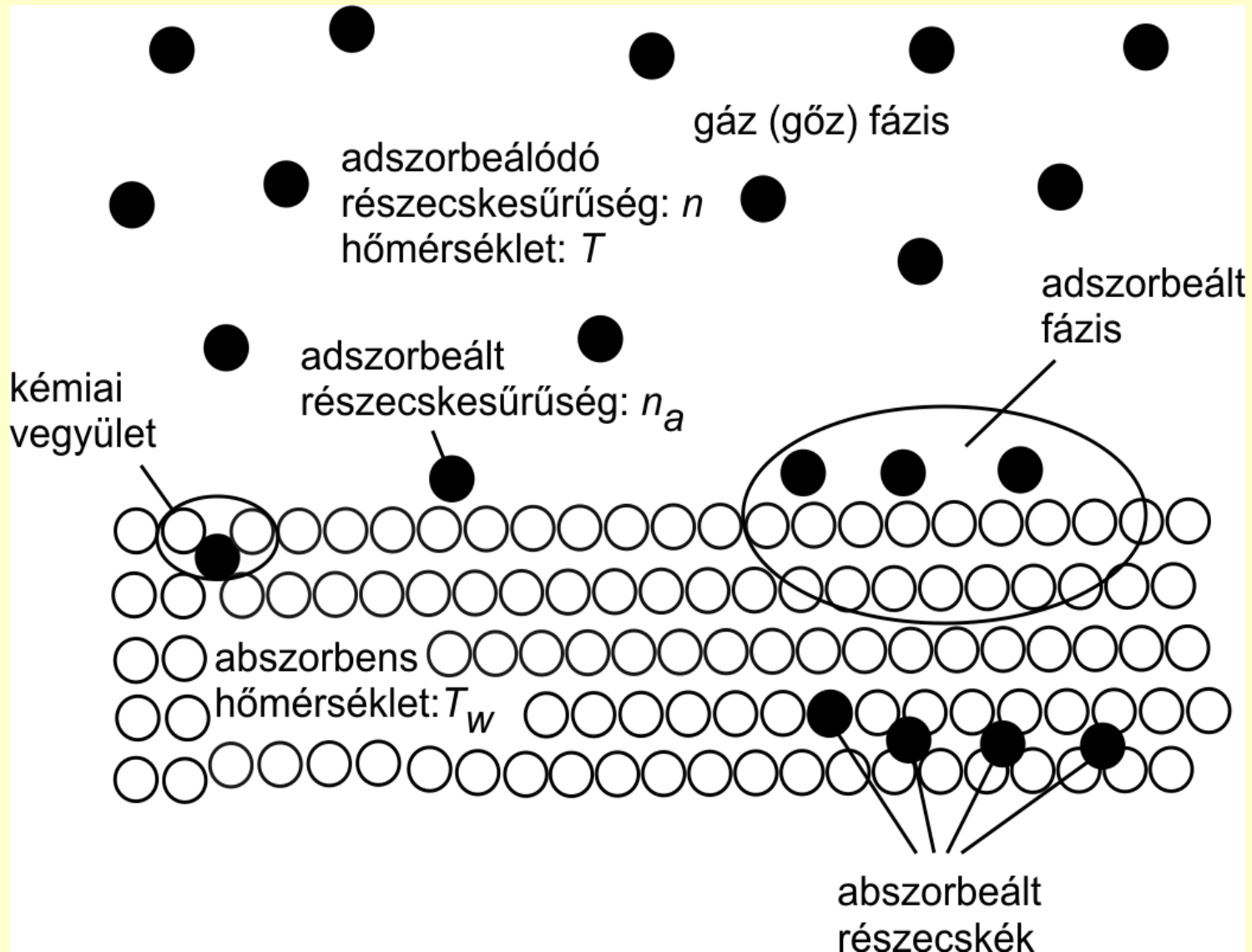
Az atomi tömeggel szorozva: a párolgás maximális tömegáram-sűrűsége:

$$(j_m)_{\max, \text{pár}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sigma_k \cdot p_{sat} \sqrt{\frac{M_{mol}}{RT}}, \quad (5.2.1.4.)$$

$$[j_m] = \text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s}), \quad [p_{sat}] = \text{Pa}; \quad [T] = \text{K}, \quad [M_{mol}] = \text{kg/kmol}$$

Legtöbb fém gőznyomása néhány száz °C-ig elhanyagolhatóan alacsony, így nem jelent potenciális gázforrást a vákuumrendszerben. **Kivételt képez a cink és kadmium, amelyek 300-400 °C-on számottevő gőznyomással rendelkeznek. Mindkét elem gyakori ötvöző, és a gőznyomást tekintve ötvözetekben is hasonlóan viselkednek, mint tiszta fémként. Használatuk kerülendő!**

5.2.2. Szorpciós jelenségek, alapfogalmak



5.2.2.1. ábra A szorpciós jelenségekkel kapcsolatos fogalmak.

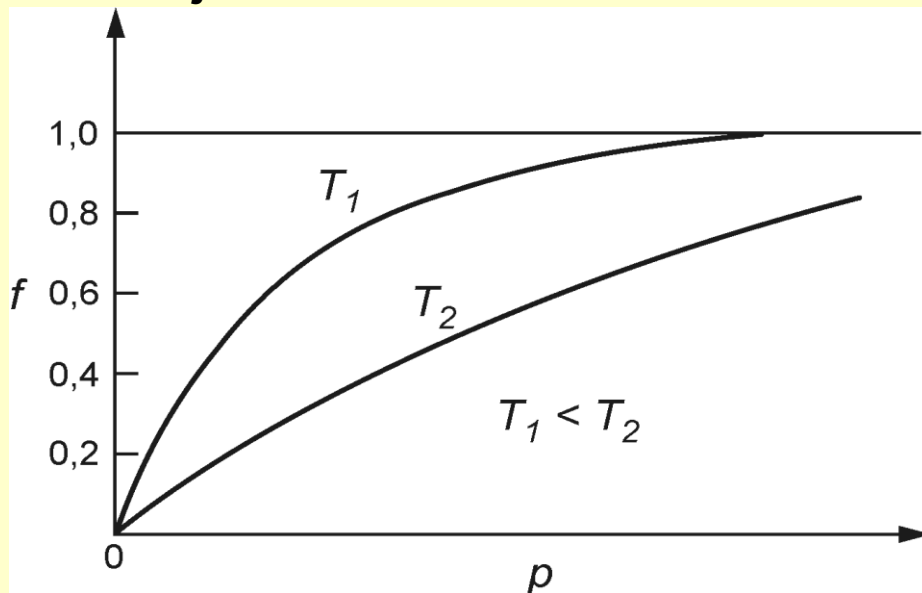
5.2.2.1. Adszorpció

A szilárdtestek felületén lejátszódó kölcsönhatások vizsgálatánál láttuk, hogy a felületen fekvő atomok kötőerői a felület felé szabadok. Ezek az erők idézik elő az adszorpciót, ami a gáz/gőz molekulákat a felülethez köti. Az adszorpciós folyamatban a kötések erőssége nagymértékben függ a szilárdtest anyagi minőségétől és a megkötődő gáz/gőz részecskék fizikai-kémiai tulajdonságaitól. Ha az adszorbeált részecskéket a *van der Waals* erők (dipól erők) tartják a felületen, **fiziszorpcióról** beszélünk. Amennyiben a kötés az adszorpcióban részt vevő atomok elektronjainak kicserélődésével vagy megosztásával jön létre, a folyamatot **kemiszorpciónak** nevezzük. A megkötött részecskék eltávolításához a részecskéknek a kötési energiájukkal (E_{ad}) azonos vagy nagyobb energiát kell nyerniük a környezetüktől. **Az adszorpcióban felszabaduló, és az ellentétes folyamatban, a deszorpció alkalmával elnyelt energia ugyanannyi: $E_{ad} = E_{des}$.**

- Fiziszorpciónál $E_{des} \approx 30 \text{ kJ/mol} \approx 7 \text{ kcal/mol}$ (0,3 eV/részecske);
- kemiszorpciónál $E_{des} \approx 500 \text{ kJ/mol} \approx 120 \text{ kcal/mol}$ (5 eV/részecske);
- ha a kemiszorpcióban a részecskék sztöchiometrikus arányban kötődnek a felület részecskéihez, akkor valódi kémiai kötés alakul ki, 500 kJ/mol-nál is nagyobb energiával.

A kemiszorpció esetén a kötési energia akár nagyságrendekkel nagyobb lehet, mint a fiziszorpciónál. Ez olyan erős kapcsolatot hozhat létre a felülettel, hogy az adszorpció gyakorlatilag irreverzibilissé válik. **Az adszorbeált anyagmennyiség az anyagi minőség mellett függ az adszorbeálódó gáz nyomásától, a hőmérséklettől és az adszorbens felületének nagyságától és minőségétől.**

Monomolekuláris réteg adszorpciója esetén az adszorbeált anyagmennyiség és az adszorbeálódó gáz nyomása közötti összefüggést állandó hőmérsékleten a Langmuir-féle adszorpciós izoterma fejezi ki:



5.2.2.2. ábra. Langmuir-féle adszorpciós izoterma két hőmérsékleten.

f: fedettségi tényező

($n_a(t)/n_{a0, \text{ monomolekuláris}}$),

p: az adszorbeálódó gáz nyomása.

Állandó hőmérsékleten, kis nyomásokon az adszorbeált anyagmennyiség arányos a nyomással (T_1 és T_2 görbe eleje), nagy nyomásokon a gáznyomástól függetlenül állandó. A hőmérséklet növelésével az adszorbeált anyagmennyiség csökken, ugyanolyan fedettség nagyobb nyomáson érhető el.

Példa: ha a felület sima lenne, akkor az $r = 1,6 \cdot 10^{-10}$ m sugarú N_2 molekulából egy monomolekuláris réteg kialakításához 10^{15} molekula kellene cm^2 -enként. A mikroszkopikus felület sohasem sík, ezért több molekulát adszorbeál a felület. Ha egy 2 liter térfogatú gömb alakú edény belső faláról felszabadítjuk (pl. kifűtéssel) a megkötött monomolekuláris N_2 réteget, akkor az ott $1 \cdot 10^{-2}$ mbar nyomást fog eredményezni. Érzékelhető, hogy az ultravákuum ($p < 10^{-8}$ mbar) elérésében ez milyen akadályt jelent – különösen úgy, hogy ez a gázmennyiség nem egyszerre, hanem csak lassan távolítható el.

5.2.2.2. Abszorpció

Az adszorbeált részecskék bediffundálhatnak a szilárd anyag kristályainak szemcsehatárai mentén vagy a rácshibáknál a szilárd anyag belsejébe, és ott oldódva maradnak. A jelenséget **abszorpciónak** vagy **gáznyelésnek (okklúzió)** nevezzük. **Az anyag belsejében sokkal több kötődési hely van, mint a felszínén, ezért az adszorbeált gázok mennyisége jóval meghaladhatja az adszorbeált mennyiséget.**

Gumik, műanyagok gázabszorpciója nagyságrendekkel nagyobb, mint a fémeké. **A fémek és tömör kerámiák a legjobb vákuumtechnikai anyagok.**

5.2.2.3. Deszorpció

Az adszorpcióval ellentétes deszorpció folyamatában a kondenzált anyag felületén adszorbeált gázcsepe eltávozik, ha legalább E_{des} energiát nyer valahonnan (szomszédos atomoktól ütközés révén, sugárzás által, felmelegedéssel, kibombázással). A fentiek alapján a deszorpció feltétele, hogy a felületre merőleges irányban $\nu_0 = 1/\tau_0$ frekvenciával rezgő részecske $E_{des} \leq E_{kin}$ mozgási energiával rendelkezzen. (Ahol az adszorbeált részecske felületre merőleges rezgésének rezgési ideje, $\tau_0 \sim 10^{-13}$ s nagyságrendbe esik.)

A fizi/kemisorpcióval megkötött részecskék deszorpciós folyamatait két nagy csoportra oszthatjuk:

I. Elsőrendű deszorpció

A deszorpciós folyamatokban az atomok és a molekulák deszorpciójának sebessége meghatározott módon arányos a felületi koncentrációjukkal. Azt a deszorpciót, amelyben a molekulák nem disszociálnak és amelynek sebessége egyenesen arányos a folyamatban részt vevő részecskék felületi koncentrációjával, **elsőrendű deszorpciónak** nevezzük. Így deszorbeálódnak pl. a nemesgázok fémekről és üvegről, vagy a víz is az üvegről vagy önmagáról.

Az elsőrendű deszorpció során a deszorpciós sebesség, vagy más néven a deszorpciós részecskeáram-sűrűség ($j_{des}(I.)$) a kötési energiánál nagyobb energiára szert tett részecskék számának és a τ_0 rezgési időnek a hányadosaként határozható meg:

$$j_{des}(I.) = \frac{dn_a}{dt} = -\frac{1}{\tau_0} \cdot n_a \cdot \exp(-E_{des} / RT_{fal}) = -K_1 \cdot n_a \quad , \quad (5.2.2.1.)$$

ahol K_1 a τ_0 -t, E_{des} -t és T_{fal} -t tartalmazó együttható.

A K_1 szorzó reciprokjának jelentése:

az adszorbeált gázcseppcskék átlagos tartózkodási ideje a felületen a deszorpció bekövetkezéséig $1/K_1 = \tau$.

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(E_{des} / RT_{fal}) \quad (5.2.2.2.)$$

Az átlagos tartózkodási idő (τ) exponenciálisan nő E_{des} -sel, és csökken a fal T_{fal} hőmérsékletének növekedésével, azaz:

- a gyengébben kötött gázok (pl. Ar, N₂) hamar felszabadulnak, míg az erősen kötött H₂O még a felületen marad, és sokáig terheli a vákuumrendszert;
- a hidegebb felületen tovább tartózkodnak a gázok, a melegebből hamarabb eltávoznak.

Néhány gáz átlagos tartózkodási ideje a felületen szobahőmérsékleten:

**He: $1,2 \cdot 10^{-13}$ s; H₂: fiziszorpcióval $1,3 \cdot 10^{-12}$ s, kemiszorpcióval 100 s;
CO kemiszorpcióval Ni felületen: $10^2 - 10^{17}$ év!**

A deszorpció miatt a felületen adszorbeálva maradt gázok felületi részecskeszám-sűrűsége a radioaktív bomlás törvényéhez hasonlóan időben csökkenő tendenciát mutat a $t = 0$ időpontban volt $n_a(0)$ értékhez képest:

$$n_{a(I.)}(t) = n_a(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (5.2.2.3.)$$

Innen az a t időtartam, amely a felületi fedettség $f = n_a(t)/n_{a,0}$ arányú csökkentéséhez kell:

$$t = \tau \cdot \ln(1/f) \quad (5.2.2.4.)$$

A felületegységre vonatkoztatott adszorbeált részecskesűrűség (n_a) helyett megfogalmazhatjuk az

- adszorbeált tömeget: $m_{adsz} = n_a m_a$ és az
- adszorbeált gáztérfogatot: $V_a = m_{adsz} / \rho_{adsz}$ is.

Összefoglalva:

Elsőrendű deszorpció esetén a falról felszabaduló gázok időben exponenciálisan csökkenő terhelést adnak a vákuumrendszernek.

Ez a gázterhelés a falhőmérséklettel növekszik, nagyobb kötési/deszorpciós energiánál (E_{des}) pedig kisebb.

II. Másodrendű deszorpció

Ha a molekulák adszorpciójuk előtt disszociálnak, deszorpciójuk során előbb rekombinálnodniuk kell, és csak ez után válhatnak le a felületről. A rekombinációval összekapcsolódó deszorpciós folyamatot másodrendű deszorpciónak nevezzük. Ebben az esetben a deszorpció sebessége négyzetesen függ az adszorbeált részecskék felületi koncentrációjától. Így deszorbeálódnak a kétatomos gázok fémeken.

$$j_{des}(II.) = -K_2 \cdot n_a^2 \quad (5.2.2.5.)$$

ahol K_2 az anyagi minőségtől, deszorpciós energiától és hőmérséklettől függő együttható, szintén tartalmazza az $\exp(-E_{des}/RT_{fal})$ kifejezést. A felület hőmérsékletének emelésével a deszorpció folyamata meggyorsítható.

A tetszőleges t időben a felületen adszorbeálva maradt gázcseppcskék felületi részecskeszám-sűrűsége a másodrendű deszorpció folyamatában a következő összefüggésből kapható:

$$n_{a(II.)}(t) = \frac{-K_2 \cdot n_a(0)^2}{(1 + n_a(0) \cdot K_2 \cdot t)^2} \quad (5.2.2.6.)$$

A deszorpció során a felületen még adszorbeálva maradó részecskék egységnyi felületre eső száma az idő négyzetével fordított arányosságot ($1/t^2$) mutat, tehát a felület tisztulása először gyorsabb, majd lassabban elhúzódó folyamat, mint az elsőrendű deszorpció esetén.

Reális felületek:

A reális felületen a deszorpciós folyamatok összetettebbek, mint a vizsgált előző esetekben. Ennek okai:

- a valóságban vannak kettőnél több atomot tartalmazó molekulák, így sokadrendű deszorpció is létezik;
- a felületet több rétegben fedik a gázmolekulák;
- kémiai és elektromos kölcsönhatások is léteznek a felületen,

ezért összességében a deszorpciós sebesség a valóságban az idővel fordított arányosságot mutat:

a reális felület deszorpciója az idő függvényében $\sim 1/t$ szerint változik

Stimulált deszorpció:

A deszorpciót a hőmérséklet növelése mellett meggyorsíthatjuk ion-, elektron- és fotonbombázás segítségével is, ez utóbbi esetekben stimulált deszorpcióról beszélünk:

Ion, elektron és foton bombázás hatékonysága:

Ionbombázás hatására ($\sim 100\text{eV}$) \rightarrow 2-3 atom/ion

Elektronbombázás hatására ($\sim 1\text{keV}$) \rightarrow 0.1 atom/elektron

Fotonok hatására (UV $\sim 100\text{nm}$) \rightarrow 0.08 - 0.5 atom/foton

Példa:

Tekintsünk egy monomolekuláris nitrogén réteget acél felületen:

$$n_a(0) = 10^{15} \text{ molekula/cm}^2; E_{des} = 170 \text{ kJ/mol.}$$

Folyamatos vákuumozással mennyi időre van szükség a réteg 99%-ának eltávolításához ($f = 0,01$) $T_1 = 300 \text{ K}$ és $T_2 = 600 \text{ K}$ hőmérsékleten?

Az eredmény talán meglepő:

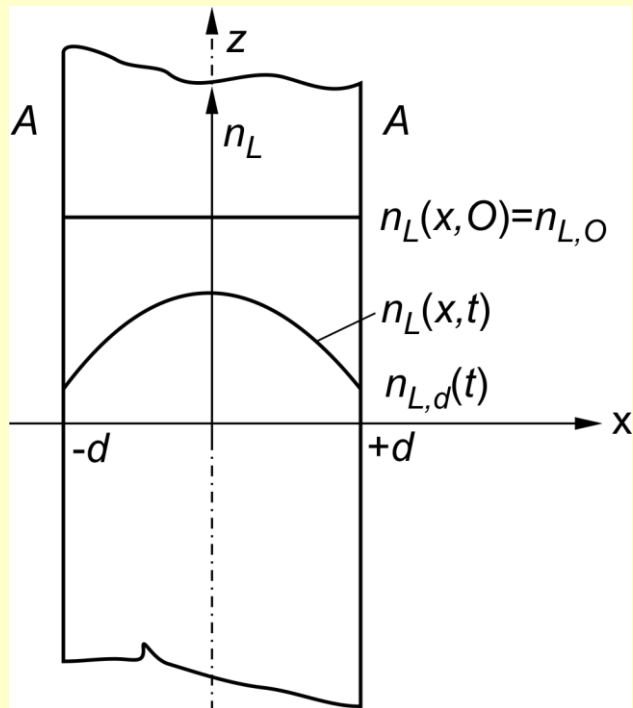
$t_1 = 5,8 \cdot 10^9$ év – szobahőmérsékleten gyakorlatilag végtelen ideig tartózkodik az adszorbeált réteg a felületen;

$t_2 = 5$ min – $327 \text{ }^\circ\text{C}$ hőmérsékleten történő kifűtéssel néhány perc alatt eltávolítható.

5.3. GÁZDIFFÚZIÓ A SZERKEZETI ANYAGOK FALÁBÓL

A vákuumrendszerek falai, szerkezeti elemei jelentős, a gyártásuk során beépült gázt tartalmaznak. A vákuumra történő szivattyúzás esetén a határoló falak és szerkezetek anyagának belsejéből a gázok kidiffundálnak a felületekre, ahonnan deszorbeálódnak. Az anyag belsejében lejátszódó diffúziós folyamatot a transzportjelenségek tárgyalásánál már **megismert Fick II. törvénye** írja le:

$$\frac{\partial n_L}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n_L}{\partial x^2} \quad (5.3.1)$$



A diffúziós folyamatot vékony fémlémezen vizsgáljuk meg, amelynek vastagsága az x koordináta mentén $2d$, felülete A és mindkét oldala vákuumba merül (5.3.1. ábra). Ebben az esetben a diffúzió egydimenziós problémára redukálódik.

5.3.1. ábra. Diffúzió egy $2d$ vastagságú, A felületű fémlémezben. n_L a lemezben abszorbeált gázok részecskesűrűsége.

$t = 0$ időpontban $n_{L(x,0)} = n_{L,0}$ a kezdeti állapot (a gyártás során gázzal egyenletesen telített a lemez).

A vákuumrendszer falából és szerkezeti elemeiből történő gázfelszabadulást, térfogatból diffúzió – felületről deszorpció, összefoglaló néven gyakran kigázosodásnak nevezzük.

A kigázosodásban a diffúzió általában lényegesen lassúbb folyamat, mint a deszorpció, emiatt a lemez felületén a részecskesűrűség ($n_L(\pm d)$) olyan kicsi, hogy 0-nak tekinthető már $t = 0$ időben is. A Fick-törvényből ezzel a határfeltétellel a diffúziós áram a felületen:

$$j_{diff}(x = \pm d) = \frac{2D}{d} n_{L,0} \cdot \sum_{i=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{(2i+1)^2 \pi^2 D \cdot t}{4d^2}\right) \quad (5.3.2.)$$

ahol a következő (t_a) kifejezés a kigázosodás sebességét meghatározó paraméter, amelyet a kigázosodás időállandójának nevezünk:

$$t_a = \frac{4d^2}{\pi^2 D} \quad (5.3.3.)$$

A D diffúziós együttható a következő alakban adható meg:

$$D = D_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

ahol D_0 a gázra és a közeg anyagára jellemző állandó, E : a diffúziós folyamat aktiválási energiája, R : egyetemes gázállandó, D egysége: cm^2/s .

A diffúziós áram (j_{diff}) időfüggése rövid és hosszú időszakokban:

$$\begin{aligned} \text{Ha } t < 0,5t_a: \quad j_{diff}(x=\pm d) &= j_0 \cdot (\pi \cdot t_a / 16) \cdot t^{-1/2} & \text{ahol} \quad j_0 &= \frac{2D}{d} \cdot n_{L,0} \\ \text{ha } t > 0,5t_a: \quad j_{diff}(x=\pm d) &= j_0 \cdot \exp(-t / t_a), \end{aligned}$$

- a diffúzió első szakasza lassan csökkenő, $t^{-1/2}$ szerint változó folyamat;
- később a kigázosodás egy $\exp(-\text{const} \cdot Dt)$ függvény szerinti gyors csökkenésbe vált át;
- lassúból gyors csökkenésbe kb. $t = d^2/6D$ idő után megy át a diffúzió.

Korábban már megismertük, hogy a diffúziós együttható exponenciálisan függ a hőmérséklettől:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E / RT), \quad (5.3.4.)$$

tehát a hőmérséklet (T) növelésével (kifűtés) a diffúziós folyamat jelentősen meggyorsítható!

Olyan alacsony nyomású vákuumrendszerben, amelyben a gázforrások közül a diffúzió dominál, a nyomás változása a diffúziós folyamat időfüggését követi, amely a felszabaduló gáz mennyiségére vonatkoztatva legnagyobb részben $t^{-1/2}$ és kisebb részben $\exp(-\text{const} \cdot Dt)$ arányosságot mutat.

Példa: a szerkezeti anyagban oldott gázok kigázosodására

a.) A 2 mm vastag Ni lemezből az $n_0 = 10$ ppm koncentrációban jelen levő hidrogén kigázosodási ideje (t) :

Kiürülési tényező (t_k):	$n_t/n_0 = 0,1$	$n_t/n_0 = 10^{-6}$
T = 300 K-nél	t: 97 nap	362 nap
T = 600 K-nél	t: 1,7 óra	11 óra
T = 1200 K-nél	t: 2,6 perc	17 perc

b.) A 2 mm vastag rozsdamentes acélból a benne 10 ppm koncentrációban oldott N_2 kigázosodási ideje

$T = 1700$ K hőmérsékleten, $t_k = 10^{-5}$ kiürülési tényezővel: $t \approx 3$ h.

Tehát az eredeti mennyiség 99,999%-ának 3 órán belüli eltávolításához az acélt rendkívül magas hőmérsékletre kell hevíteni – folyamatos vákuumozás közepette!

Az (ultra)nagy-vákuumban használt acélokat a vákuumban hőkezelt gyártmányok közül érdemes választani.

A vákuumtechnikában használatos műanyagok és gumik gázleadása nagyságrendekkel nagyobb mint a fémeké, a folyamat időbeli lefutása (kigázosodás) is lényegesen lassúbb.

5.4. PERMEÁCIÓ:

Permeáción a vákuumrendszer falának a gázáteresztését értjük, amely nem a fal porozitásából vagy lyukasságából ered. A folyamat 3 lépésből áll:

- a vákuumrendszer külső falával érintkező gázok a falon adszorbeálódnak és oldódnak közvetlen a felület alatti rétegekben;
- a fal felülete és mélyebb rétegei között koncentráció gradiens alakul ki, beindul a diffúzió;
- a folyamat végén a vákuumrendszer belső felületéről az átdiffundált gázok deszorbeálódnak.

PERMEÁCIÓ: adszorpció(oldódás) \Rightarrow diffúzió \Rightarrow deszorpció

A fal permeabilitását (K_p) a diffúziós együttható (D) és a gáznak a fal anyagában érvényesülő oldékonysága (S) szabja meg.

Az oldékonyság (S) a normál állapotú gáznak (0°C és 1 atm) azt a mennyiségét adja meg m^3 -ben, amely a közeg 1 m^3 -ében oldódik. Dimenziója m^3/m^3 , ha a gáz adszorpció közben nem disszociál, és $\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{atm}^{1/2}$, ha megkötődés közben a molekulák disszociálnak.

A permeabilitás:

$$K_p = D \cdot S \quad [K_p] = \text{m}^2/\text{s} \quad (5.4.1.)$$

Jelentése: 1 m^2 felületű, 1 m vastag falon 1 atm nyomáskülönbség hatására 1 s alatt átjutott normál állapotú gáz térfogata m^3 -ben. ***A permeabilitás is erőteljesen nő a hőmérséklettel D hőmérsékletfüggése miatt.***

Egyensúlyi állapotban (a lemez egyik oldalán ugyanannyi részecske adszorbeálódik, mint amennyi a másik oldalon deszorbeálódik), nem disszociáló gázmolekulák (pl. O_2 , N_2 , H_2O) esetében a teljes permeációfluxus-sűrűség (q_k) kifejezhető:

$$q_k = \frac{K_p \cdot (p_2 - p_1)}{d} \quad [q_k] = \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{s} \cdot \text{m}^2} \quad (5.4.2.)$$

ahol p_1 és p_2 a d vastagságú fal két oldalán mért gáznyomás és $[K_p] = \text{m}^2/\text{s}$.

Disszociáló kétatomos gázmolekulák esetén (pl. H₂) a permeációfluxus sűrűsége:

$$q_k = \frac{K_p (p_2^{1/2} - p_1^{1/2})}{d} \quad [q_k] = \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{s} \cdot \text{m}^2}, \quad (5.4.3.)$$

de itt $[K_p] = \text{Pa}^{1/2} \cdot \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

5.5. NÉHÁNY GYAKORLATIAS MEGJEGYZÉS A VÁKUUMRENDSZEREK GÁZFORRÁSAIRÓL

A felületi fedettség időbeli változását leíró $n_{a(t)} = n_{a,0} \cdot \exp(-t/\tau)$ összefüggés szerint ($\tau = \tau_0 \cdot \exp(E_{des} / RT_{fal})$) a **hőmérséklet emelésével a deszorpció sebessége növelhető**. Hasonlóan - a párolgási áramsűrűség leírásánál az (5.2.1.2.) - ben kapott eredménnyel összhangban - **a deszorpció sebessége szintén nő ha a nyomás csökken**. A felezési idő (amennyi idő alatt az adszorbeált gázok fele eltávozik a felületről) a nagy deszorpciós energiáknál (kémiai szorpció) nagy lesz, míg fiziszorpciónál kicsi: a fizikailag kötött gázok könnyen és hamar eltávolíthatók. A nemesgázok fiziszorpcióval kötődnek, könnyen eltávolíthatók, sőt, őket a nagyobb deszorpciós energiájú egyéb gázok könnyen helyettesíthetik a felületen.

A levegőben mindig jelen lévő vízgőz molekulái sokkal erősebben kötődnek a felületeken, mint a nitrogén, ezért mindig száraz nitrogénnel (Ar, esetleg száraz levegő) levegőzzük fel az ultravákuum-rendszerünket!

Ha az adszorbeált gáz kémiai reakcióba is lép a felülettel, akkor még nehezebb eltávolítani. Például O_2 , CO és H_2 ezüst és nikkel felületen AgO, $Ni(CO)_4$ és NiH_2 vegyületet alkothat, amelyek csak különösen magas hőmérsékleten bonthatók el.

Amely gázok gyengén kötődnek meg a felületen, azok gyengén oldódnak be a falba, következésképpen kevésbé mennek át permeációval az edény falán. Pl.: a poláros H_2O , CO, CO_2 molekula erősen kötődik a felülethez, permeációja sokkal nagyobb, mint a kevésbé kötődő He vagy N_2 gázé. Kivétel: a He jól áthatol a kvarcüvegen.

Az H_2 fémeken (palládium, acélok) történő permeációja magas hőmérsékleten ($\sim 450^\circ C$) jelentős lehet.

Az adszorbens nem feltétlen egykristály felület, hanem lépcsőket, határrétegeket stb. tartalmaz, részleteiben nehezen leírható felületelemekből áll, amelyek összetétele, anyagi minősége időben is változik (pl. oxidáció miatt). A szorpciós hatás az időbeli változások és helyi effektusok összegeként alakul ki.

Permeáció fémeken keresztül

gáz	fal	hőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$]	q_{perm} [(mbar ℓ /s)·mm/(m 2 bar)]
H $_2$	Pd	200	0.5
H $_2$	lágycél	200	$5 \cdot 10^{-3}$
H $_2$	Cu	200	10^{-5}
N $_2$	Fe	400	$5 \cdot 10^{-5}$

5.4.1. táblázat Néhány gáz permeációs vezetőképessége (q_{perm}) különböző fémekre a hőmérséklet függvényében.

q_{perm} jelentése: a falon keresztül érvényesülő pV gázmennyiség-áram, ha a falfelület: $A = 1 \text{ m}^2$ és vastagsága: $d = 1 \text{ mm}$, a fal két oldalán a nyomás: 1 bar, ill. 0 mbar.

A pV gázmennyiség-áram kiszámításához q_{perm} értékét $\Delta p \cdot A/d$ -vel kell megszorozni (bar·m 2 /mm egységben), ahol Δp a fal két oldalán mért nyomáskülönbség (bar).

5.6. A VÁKUUMRENDSZER LESZÍVÁSI FOLYAMATA

Egy V térfogatú, p_0 kezdeti nyomású gáztérben t idő után a p nyomást meghatározza:

- a térfogati gázok mennyiségét meghatározó p_0 , V ,
- a rendelkezésre álló S szívósebesség,
- a felületekről deszorpcióval leváló gázok gázmennyiség-árama (Q_F),
- a vákuumrendszer anyagának falaiból diffúzióval kijövő gázmennyiség-áram (Q_D),
- a vákuumedény falán permeációval átjutó gázmennyiség-áram (Q_P).

$$p = p_0 e^{-tS/V} + \frac{Q_F}{S} + \frac{Q_D}{S} + \frac{Q_P}{S} \quad (5.5.1.)$$

5.5.1. ábra. Egy vákuumkamra hozzávetőleges nyomása a leszívási idő függvényében, a leszívási görbét meghatározó összetevők feltüntetésével.

