

Désorption thermique pulsée de l'acier inoxydable NS-22S en ultravide

Autor(en): **Petermann, L.A. / Lux, B. / Degras, D.A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **35 (1962)**

Heft VII-VIII

PDF erstellt am: **21.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-113293>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Désorption thermique pulsée de l'acier inoxydable NS-22S en ultravide

par **L. A. Petermann** et **B. Lux**

Battelle Memorial Institute, International Division Genève

et **D. A. Degras** et **A. Schram**

Commissariat à l'Energie Atomique

Service de Physique Appliquée

B. P. N° 2, Gif-sur-Yvette, France

(10. V. 62)

Résumé. Le but général des recherches, dont une partie est décrite ici, est la connaissance détaillée des mécanismes d'interaction entre les gaz et certains solides utilisables en technologie de l'ultravide. En particulier, on cherche à déterminer l'importance relative des phénomènes d'adsorption, désorption et diffusion des gaz au voisinage de la surface d'un acier inoxydable (parois d'une enceinte ultravide). La méthode discutée ici est celle de la désorption thermique pulsée (flash filament). Les résultats obtenus avec des échantillons d'acier inoxydable (NS-22 S, Ugine) peuvent être expliqués à l'aide de deux modèles physiques simples; le premier conduit à la détermination d'énergies de liaison superficielle gaz-solide, le second fournit la fonction de distribution du gaz absorbé par le solide au voisinage de la surface.

On conclut qu'il est nécessaire de compléter cette étude par des mesures au moyen d'autres techniques (par exemple bombardement électronique contrôlé), afin de préciser l'importance relative des différents mécanismes possibles de dégagement de gaz résiduels par les solides.

I. Introduction

On sait qu'aux pressions inférieures à $1 \cdot 10^{-8}$ torr, le flux de gaz provenant des parois solides d'un système à vide joue un rôle extrêmement important. La littérature technique spécialisée*) offre de nombreux résultats de mesures de désorption, mais la plupart des recherches faites au cours des dernières années ont un caractère phénoménologique, précisément à cause de leur but utilitaire immédiat. Ces recherches ont été et

*) Voir bibliographie.

sont encore nécessaires pour l'établissement des projets de systèmes à basse pression qu'il faut actuellement réaliser. Des flux de désorption inférieurs à 10^{-9} – 10^{-10} torr. litre $\cdot$ s $^{-1}$ cm $^{-2}$ sont rarement rapportés, de telle sorte qu'on peut se demander s'il est possible, avec les groupes de pompage connus et pour de grands ensembles métalliques, de parvenir à des pressions de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-13} torr. On doit en effet garder en mémoire la limitation physique du débit en régime moléculaire à travers un orifice en mince paroi, et pour cette seule raison il devient impératif d'approfondir l'étude des phénomènes de sorption.

La méthode de désorption thermique pulsée – en anglais «flash filament technique» – a donné lieu à de nombreux travaux dans un passé récent. De même, d'autres méthodes étroitement liées aux recherches en catalyse hétérogène ont fourni d'appréciables indications quant aux phénomènes d'interface gaz-solide. D'autre part, l'étude de la diffusion, en particulier dans les recherches métallurgiques, a fait l'objet d'une foule de mémoires quelquefois contradictoires, mais dans l'ensemble précieux pour les spécialistes du vide. L'une des tendances actuelles de la recherche dans le domaine de la physique et technologie du vide consiste à acquérir:

- a) Une connaissance qualitative du dégazage des matériaux.
- b) Une compréhension de l'évolution des gaz en phase gazeuse ou condensée sur ou dans les parois de l'enceinte à vide.
- c) Des données fondamentales, incluant des lois quantitatives, et permettant la mise au point de techniques économiques de dégazage accéléré, ou peut-être d'inhibition temporaire du dégazage résiduel des matériaux solides.

La méthode de désorption thermique pulsée a été choisie pour la présente étude. On n'exposera pas ici le principe de cette méthode désormais classique. La seule particularité à noter est que nos échantillons sont constitués par des tubes minces en acier inoxydable (Ugine NS22S) d'un type communément employé pour la construction d'enceintes étuvables à vide. Ce solide est certainement complexe, et l'on peut s'attendre à une interprétation délicate des résultats expérimentaux. En particulier, la limitation dans la montée en température, à cause des tensions de vapeur élevées des constituants de l'acier, ne permet pas de réaliser un dégazage préalable très poussé, ni d'éliminer toute trace d'oxydes superficiels. Mais d'autre part, les données qu'il serait possible d'obtenir à partir d'échantillons de tungstène ou à partir de films minces évaporés sous vide, ne paraissent pas directement extrapolables au système gaz-acier inoxydable. En outre, on peut penser que les résultats obtenus avec un système gaz-acier inoxydable permettront de dégager plus rapidement une voie de perfectionnement des techniques actuelles utilisées pour l'ultra-vide dans les enceintes de grand volume.

2. Montage expérimental

Le montage expérimental est représenté par les figures 1 à 5. Il se compose essentiellement :

- d'un groupe de pompage constitué par deux pompes à diffusion d'huile en série, la pompe « basse pression » étant du type Hickman en verre. Entre cette pompe et l'enceinte expérimentale sont montés deux pièges à alumine activée en série. Une vanne métallique du type Alpert permet d'isoler le système de pompage de l'enceinte à vide proprement dite.
- d'une enceinte à vide dont le volume total à partir de la vanne est d'environ 600 cm³. Les récipients contenant les échantillons d'acier sont en quartz. Des traversées verre-métal permettent le passage des fils d'un thermocouple Pt-Pt/Rh pour mesurer la température de l'échantillon.
- d'une jauge Veeco RG 75 pour la mesure de la pression totale (équivalent N₂).
- d'un tube omégatron Philips (modèle déjà décrit par A. KLOPFER) avec électrodes en platine et cathode au borure de lanthane. Ce tube permet la mesure des pressions partielles des gaz tels que N₂, H₂, CO, CO₂, etc. ... entre 10⁻⁵ torr et quelque 10⁻¹² torr.

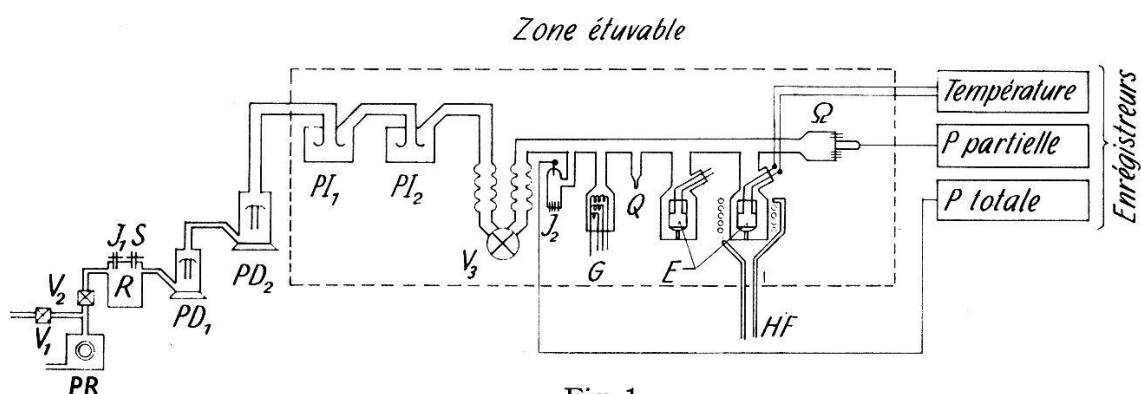


Fig. 1

Montage expérimental pour études de sorption-désorption

Liste des symboles

PR	Pompe rotative	PI ₁ , PI ₂	Pièges à alumine activée
PD ₁	Pompe à diffusion d'huile (intermédiaire)	J ₁	Jauge thermocouple
PD ₂	Pompe à diffusion d'huile	J ₂	Jauge à ionisation
R	Réservoir à vide primaire	G	Source de gaz (3 filaments)
S	Sécurité de vide primaire	Ω	Omégatron (Platine, cathode LaB ₆)
V ₁	Vanne magnétique pour rentrée d'air	E	Echantillon d'acier dans ampoule de quartz
V ₂	Vanne magnétique d'isolation	Q	Queusot pour évacuation préliminaire
V ₃	Vanne ultravide (Alpert)		

- d'un système de chauffage par H. F. (environ 20 MHZ pour éviter une interférence gênante avec les fréquences H. F. de l'oméga-tron).
- de l'électronique associée à l'oméga-tron et à la jauge, les pressions partielle et totale étant enregistrées sur des appareils Varian à réponse rapide.

Un blindage soigné met l'oméga-tron à l'abri du champ perturbateur du chauffage H. F., sauf à l'enclenchement ou au déclenchement de ce dernier, la perturbation résiduelle étant du reste très rapidement amortie.

Les échantillons mis en place dans l'enceinte sont réalisés à partir de feuilles minces d'acier inoxydable polies électrolytiquement. Après une série de traitements métallurgiques bien déterminés, les feuilles, de 24 cm² de surface totale, et de 0,2 à 0,4 mm d'épaisseur, sont roulées et agrafées par un pliage soigné à froid. Les échantillons d'acier commercial laminé sont soit écrouis, soit recuits sous atmosphère d'argon à 1000°C pendant 50 heures; un lingot de ce même acier fondu sous vide (four à arc), a fourni d'autres échantillons écrouis ou recristallisés. Les deux fils du thermocouple soudés directement sur l'échantillon d'acier peuvent

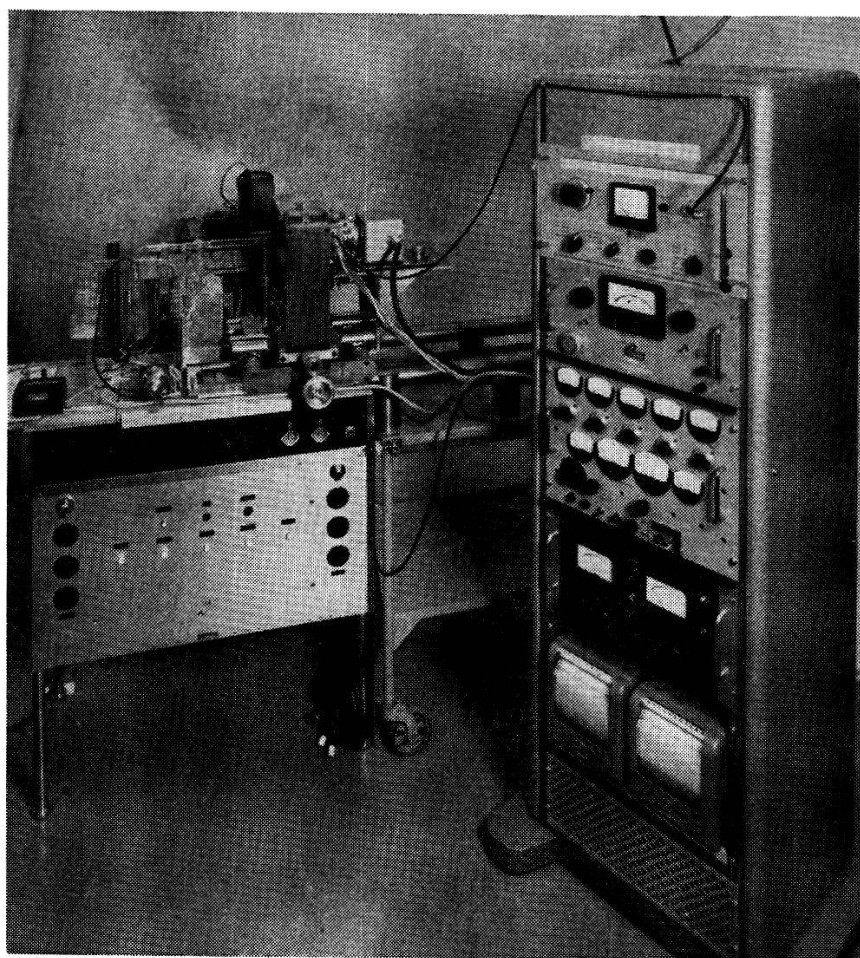


Fig. 2

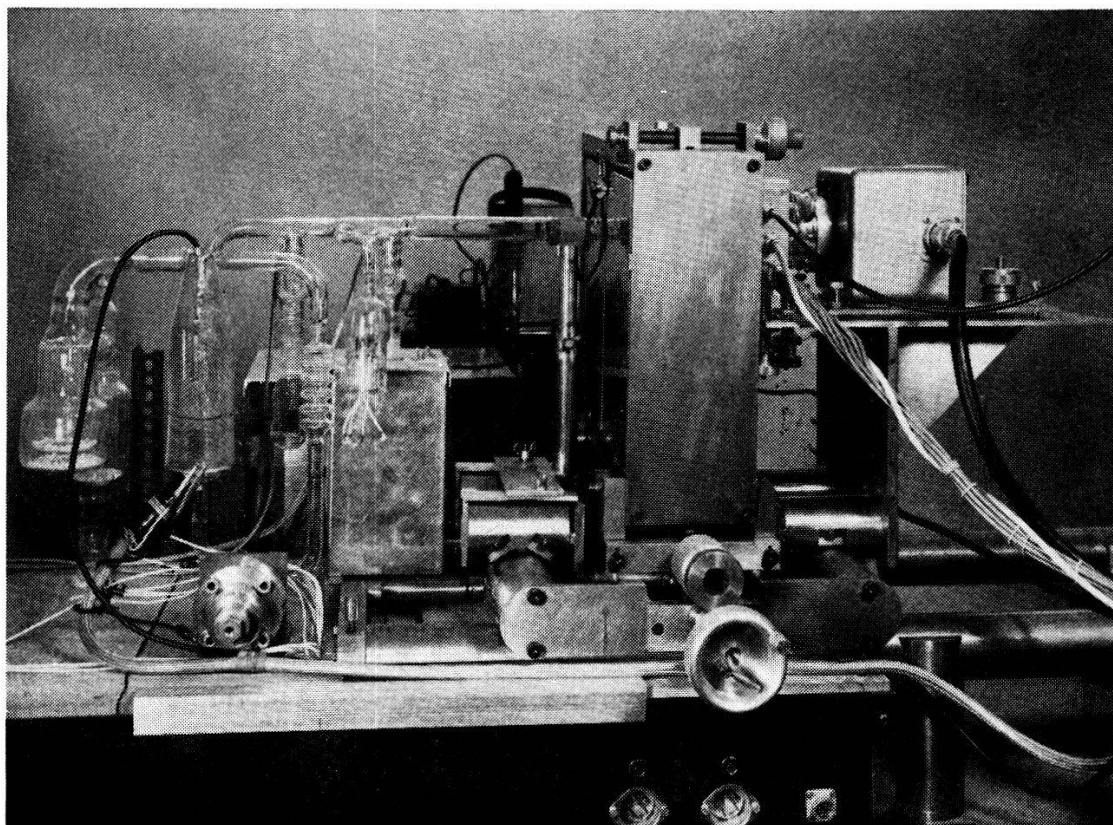


Fig. 3

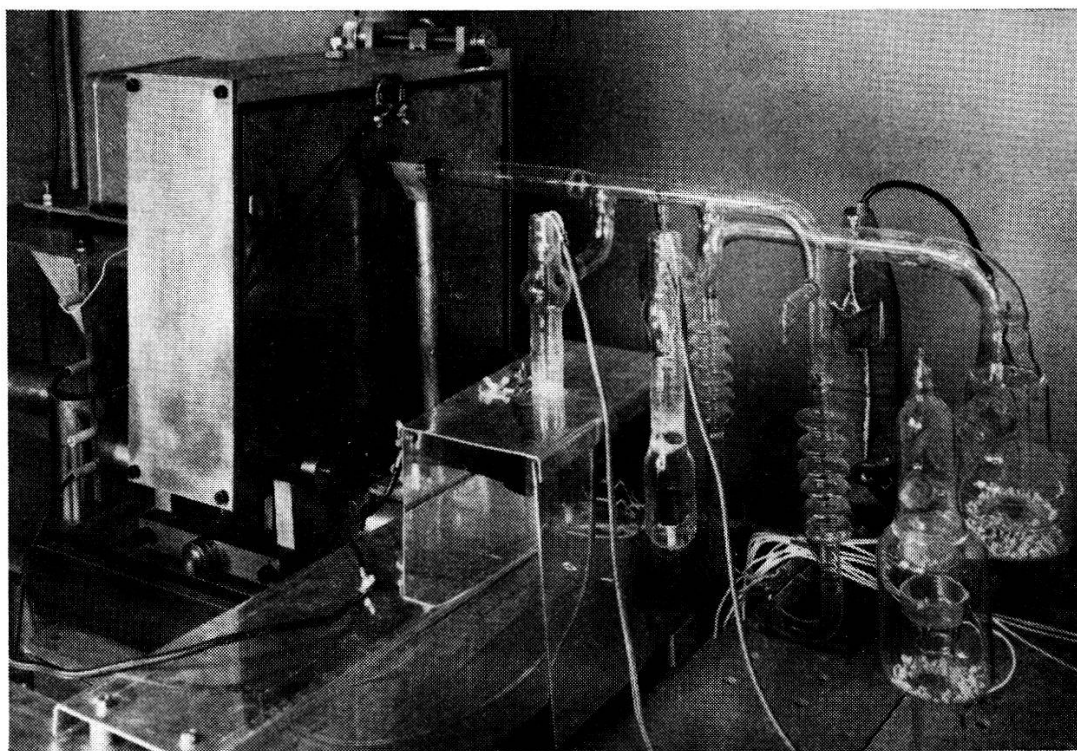


Fig. 4

servir à suspendre ce dernier afin de supprimer tout contact avec l'en-
ceinte à vide. Un support en quartz tripode a été utilisé également avec
succès.

La forme cylindrique des échantillons a été choisie pour les raisons
suivantes:

- grand rapport surface/volume, afin de mieux mettre en évidence les
effets de désorption superficielle par rapport aux effets de diffusion
depuis le cœur du solide;
- grand rapport surface/volume, afin d'augmenter la vitesse de refroi-
dissement par radiation;
- bon couplage électromagnétique entre l'échantillon et le solénoïde de
chauffage H. F.;
- reproductibilité des caractéristiques de départ (état métallurgique et
polissage) ou fonctionnelles (homogénéité de température).

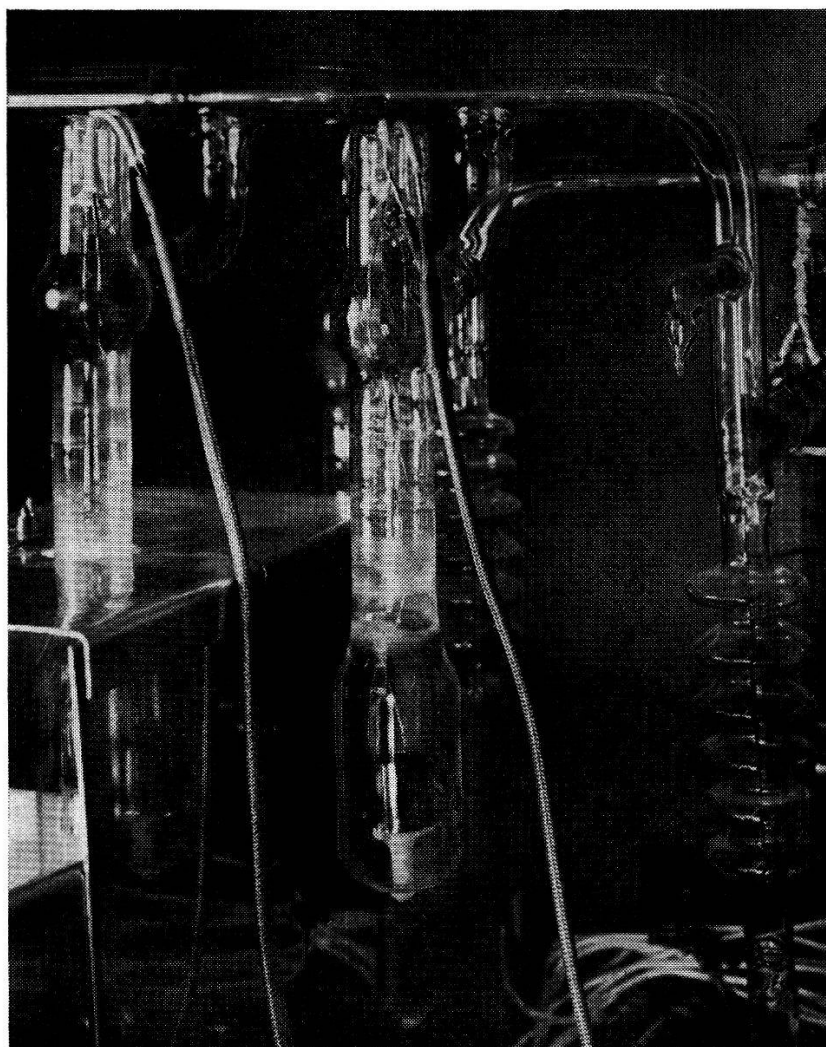


Fig. 5

Le montage expérimental comporte en outre un appendice où sont logées des réserves de gaz constituées par trois filaments, respectivement de molybdène, tantale et acier inoxydable. Le premier peut être saturé de N_2 et restituer jusqu'à 10^{-4} torr. litre de N_2 , avec 1% de H_2 et 3% de CO lorsqu'il est chauffé au-dessus de $500^\circ C$. Le second est saturé de H_2 ; après étuvage à $450^\circ C$, il peut encore libérer environ 10^{-2} torr. litre de gaz. Enfin, le troisième filament, en acier inoxydable, est chargé de CO et peut libérer environ 10^{-4} torr. litre de gaz après un étuvage conventionnel.

Le système est évacué, à partir de la pression atmosphérique jusqu'à une pression limite de l'ordre de $3 \cdot 10^{-10}$ torr, en une vingtaine d'heures. L'étuvage à $450^\circ C$ dure 15 heures; les électrodes des jauges et de l'oméga-tron sont dégazées lorsque la température du système est encore de l'ordre de $300^\circ C$, les pièges à alumine sont refroidis, puis finalement toute la rampe, jusqu'à la température ambiante.

La vitesse de pompage au droit de la vanne d'isolement est $120 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour N_2 et $400 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour H_2 ; ces vitesses sont déduites des courbes pression/temps durant le pompage d'une faible quantité de gaz pur introduite dans le volume de 600 cm^3 .

Les effets d'adsorption et de désorption sur les parois de verre et de quartz du système n'ont généralement pas produit de perturbation importante. Le plus souvent, il a été possible d'en tenir compte et d'apporter les corrections nécessaires aux grandeurs mesurées.

3. Résultats expérimentaux et discussion

3.1. Observations préliminaires

Sur le premier échantillon, nous avons procédé à un dégazage prolongé à $1073^\circ K$, la pression d'équilibre étant alors de $4 \cdot 10^{-5}$ torr (équilibre entre le flux de dégazage et le débit de pompage). Le gaz désorbé contient environ 90% de CO, le reste étant H_2 et N_2 . Au bout de quinze minutes à $1073^\circ K$, on n'observe pas encore de diminution appréciable de la pression totale, mais la disparition de H_2 . En recherchant de nouveaux équilibres de pression pour d'autres températures de l'échantillon, on observe que ces équilibres obéissent à la relation:

$$p = 3,03 \cdot 10^5 \exp \left(- \frac{48,8}{RT} \right)$$

avec $R = 2 \cdot 10^{-3}$ et T en degrés Kelvin. Cette énergie d'activation de 48,8 kcal/mole est très élevée et ne correspond pas au phénomène de désorption à la température ambiante. En effet, l'extrapolation de cette formule pour $T = 293^\circ K$ donne une pression extrêmement faible. On peut penser qu'il s'agit soit d'une diffusion de CO depuis l'intérieur de

l'échantillon, soit de la réaction $C + \text{oxydes} \rightarrow CO$, à laquelle correspond bien une énergie d'environ 50 kcal/mole pour les constituants de cet acier.

3.2. Cycles de désorption

Les cycles de désorption thermique pulsée durent au minimum environ 15 minutes: 1 minute pour le chauffage H. F. et 14 minutes pour le refroidissement.

On peut distinguer trois catégories de cycles:

- a) ceux qui se succèdent à de longs intervalles de temps pendant lesquels la surface peut réadsorber une couche de gaz complète à partir du gaz résiduel;
- b) ceux qui se succèdent très rapidement;
- c) ceux qui suivent l'adsorption forcée d'un gaz introduit dans le système à une pression beaucoup plus élevée que la pression résiduelle.

Les résultats discutés ici concernent trois échantillons polis électrolytiquement, dont deux écrouis et l'un recristallisé. Chaque échantillon a subi en moyenne 70 cycles de désorption et un dégazage prolongé à haute température (voir Fig. 9). On n'a pas observé de différence importante entre les résultats obtenus avec ces trois échantillons.

3.2.1. Après une adsorption spontanée de l'ordre de 15 heures à $2 \cdot 10^{-9}$ torr, le gaz désorbé au début du flash est toujours de l'hydrogène ($T_{max} < 520^\circ K$). L'échantillon recristallisé en donne 10 fois moins que les autres, soit environ l'équivalent de 10^{-5} monocouche.

Si l'on augmente encore la température, entre 520 et $600^\circ K$ apparaissent CO_2 , CH_4 , CO et N_2 . Vers $1050^\circ K$ il ne reste plus que CO avec quelques pourcents d'hydrogène: il semble s'agir alors d'un flux de diffusion à décroissance extrêmement lente. Après un tel traitement de dégazage, maintenu pendant 30 minutes, l'échantillon donne à $600^\circ K$ un taux de dégazage 10^2 fois plus faible que ce qu'il était auparavant à la même température.

3.2.2. Les cycles à succession rapide ne donnent guère que de l'hydrogène (moins que 10^{-5} couche monomoléculaire) si la température ne dépasse pas $650^\circ K$.

3.2.3. Les cycles après adsorption forcée concernent H_2 , N_2 , CO_2 et CO . Le temps de pompage après l'adsorption forcée (Tableau 1) donne une indication générale sur l'importance de l'adsorption de ces différents gaz sur toutes les parois du système.

La figure 6 représente la courbe $p(t)$ d'un flash après adsorption forcée de H_2 et la courbe $p'(t)$ du flash suivant. On observe un maximum de la pression d'hydrogène pour $420^\circ K$ sur la première de ces deux courbes, mais pas sur la suivante.

Tableau 1
Temps de pompage après adsorption

Nature du gaz	Durée de l'adsorption (min)	Pression d'adsorption (torr)	Temps de pompage à 20°C pour atteindre les pressions suivantes			
			10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	10 ⁻⁹
Hydrogène	2	2 · 10 ⁻³	8 s	20 s	6 min	50 min
	1	7 · 10 ⁻⁷			22 s	10 min
Azote	6	7 · 10 ⁻⁷			14 s	1 min
	2	1 · 10 ⁻⁷			8 s	17 s
CO ₂	2	6 · 10 ⁻⁸			30 s	2,5 min
CO	2	2 · 10 ⁻⁸				1 min

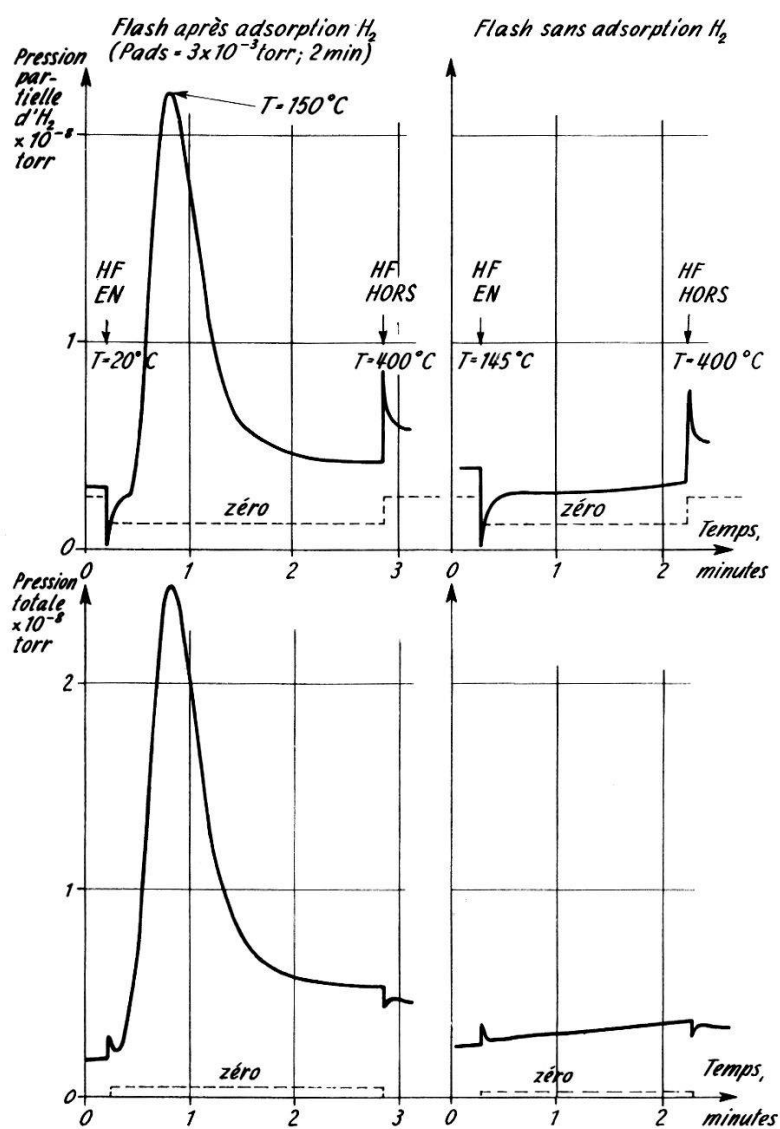


Fig. 6
Acier inoxydable NS-22 S, recuit et dégazé à 800°C

La figure 7 représente la même expérience dans le cas du mélange $\text{CO} + \text{CO}_2$. Le maximum de pression a lieu pour $T = 350^\circ \text{K}$.

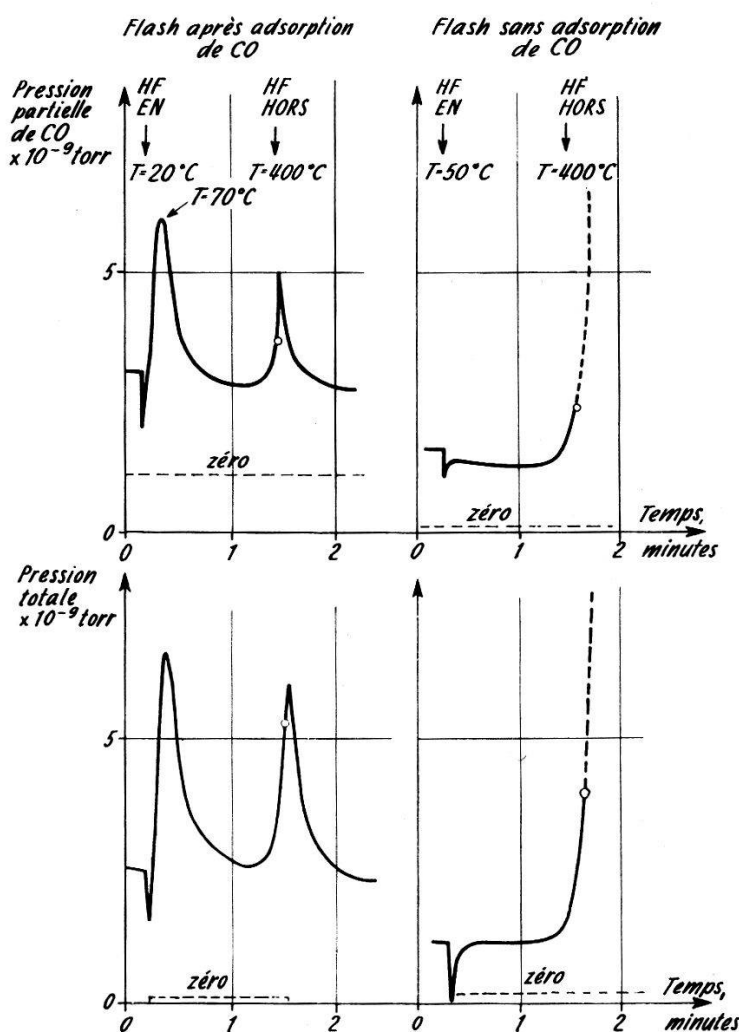


Fig. 7

Acier inoxydable NS-22 S, écroui après dégazage par fusions dans un four à arc

3.3. Interprétation des résultats

La différence entre les courbes $p(t)$ et $p'(t)$ permet d'évaluer l'importance de l'effet dû à une adsorption forcée. L'interprétation de cet effet a été étudiée de deux points de vue simples: le premier consiste à supposer un phénomène de *désorption* pure où toutes les molécules de gaz sont liées à la surface du solide avec la même énergie Q (kcal/mole); le second consiste à supposer un phénomène de *diffusion* classique, où le gaz n'est retenu par le solide qu'à cause de sa pénétration (absorption).

3.3.1. Désorption superficielle. Q identique pour toutes les molécules du gaz

Hypothèses et définitions:

- a) Q = énergie de liaison gaz-solide, constante. Probabilité de désorption proportionnelle à $\exp(-Q/kT)$.

- b) T = température absolue de l'échantillon, variant en fonction du temps.
 $T = T(t)$. Au temps $t = 0$, $T(0) = T_0$.
- c) A la température finale du flash T_1 , nous admettons que la couche adsorbée a entièrement disparu par désorption.
- d) $p(t)$ = pression du gaz donné, fonction du temps, en torr.
 $q(t)$ = taux de désorption en molécules/sec cm^2 .
 $q(0) = q_0$ = taux initial, au début du flash ($t = 0$).
 A = surface de l'échantillon, cm^2 .
 S = vitesse de pompage du système pour le gaz donné, supposée constante pendant la durée du flash et indépendante de la pression; exprimée en cm^3/sec .
 n = densité numérique de particules en phase gazeuse dans l'enceinte. C'est une fonction du temps $n(t)$. Dimension: cm^{-3} .
 $n(0) = n_0$ = densité numérique de particules avant le flash.
 $N(t)$ = densité numérique superficielle de molécules adsorbées au temps t à la surface du solide; $N(0) = N_0$; k = constante de Boltzmann.
- e) Nous n'effectuons pas de correction de température sur les lectures de pression, admettant par conséquent que le gaz issu de l'échantillon n'atteint les jauges qu'après un nombre suffisant de collisions avec les parois du système pour être en équilibre thermique avec elles plutôt qu'avec l'échantillon. $p(t) = n(t) k T$ (ambiante).

Relation entre la pression et le taux de désorption

En vertu des hypothèses ci-dessus, la quantité de gaz pompée à chaque instant est:

$$p(t) S dt, \text{ exprimée en torr. cm}^3$$

$$\text{ou } n(t) S dt, \text{ exprimée en nombre de molécules.} \quad (1)$$

La quantité de gaz issue de l'échantillon pendant ce temps est:

$$q(t) A dt, \text{ en nombre de molécules.} \quad (2)$$

A l'équilibre, nous avons:

$$q(t) = \frac{S}{A} n(t).$$

Tenant compte d'une pression résiduelle d'équilibre due au dégazage du système lui-même, nous pouvons écrire:

$$q(t) = \frac{S}{A} [n(t) - n_0]. \quad (3)$$

Equation régissant la densité numérique superficielle de molécules adsorbées en fonction du temps

Le nombre de particules qui quittent l'unité de surface solide est:

$$dN(t) = - \text{Const.} \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) N(t) dt = -q(t) dt.$$

Pour $t = 0$, nous exigeons que:

$$q_0 = \text{Const.} \exp\left(-\frac{Q}{kT_0}\right) N_0$$

d'où la valeur de la constante. L'équation différentielle cherchée prend la forme:

$$\frac{dN}{N} = -\frac{q_0}{N_0} \exp\left[-\frac{Q}{k}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] dt. \quad (4)$$

Pour continuer le calcul, il faut choisir une fonction $T(t)$ correspondant à l'échauffement régulier de l'échantillon pendant le flash.

Pour des raisons d'ordre purement mathématique, nous choisissons une approximation de $T(t)$ de la forme:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} (1 - \alpha t) \quad (5)$$

valable dans un domaine restreint de températures.

L'équation (4) devient:

$$\frac{dN}{N} = -\frac{q_0}{N_0} \exp\left(\frac{Q\alpha t}{kT_0}\right) dt. \quad (6)$$

Utilisant le fait que $N(0) = N_0$, nous obtenons:

$$N(t) = N_0 \exp\left\{\frac{q_0 k T_0}{N_0 Q \alpha} \left[1 - \exp\left(\frac{Q\alpha t}{kT_0}\right)\right]\right\}. \quad (7)$$

Pour que le taux $q(t)$ passe par un maximum, il faut que:

$$\frac{d^2N(t)}{dt^2} (t = t_m) = 0, \quad \text{ce qui donne:}$$

$$t_m = \frac{k T_0}{Q \alpha} \log_e \frac{N_0 Q \alpha}{q_0 k T_0}. \quad (8)$$

Remplaçons t par t_m dans l'expression de dN/dt :

$$q_{\max} = -\frac{dN}{dt} (t = t_m) = \frac{N_0 Q \alpha}{k T_0 e} \exp\left(\frac{q_0 k T_0}{N_0 Q \alpha}\right). \quad (9)$$

Il reste à tirer Q et q_0 des deux relations (8) et (9). Posons

$$x = \frac{1}{Q} q_{\max} \frac{k T_0 e}{N_0 \alpha}, \quad (10)$$

et éliminons q_0 entre (8) et (9). Nous obtenons:

$$\frac{q_{max} e}{N_0 \alpha} \frac{T_m - T_0}{T_m} = -x \log_e \log_e x. \quad (11)$$

Tous les facteurs du membre de gauche sont connus après l'expérience. Il suffit de construire un graphique de la fonction $y = x \log_e \log_e x$ et d'y lire la valeur x_i pour laquelle y_i est égal au membre de gauche. On en tire Q par la relation (10), que l'on peut transformer:

$$Q = \frac{1}{x_i} y_i \frac{k T_0 T_m}{T_m - T_0}. \quad (12)$$

On trouve également le taux q_0 :

$$q_0 = q_{max} \frac{1}{x_i} e \log_e x_i. \quad (13)$$

N_0 est obtenu par quadrature, en vertu de l'hypothèse c):

$$N_0 = \int_0^{t_1} q(t) dt = \frac{S}{A} \int_0^{t_1} [n(t) - n_0] dt. \quad (14)$$

Application:

Le cas de la figure 6 nous donne:

$$T_0 = 293^\circ \text{K}, \quad q_{max} = 1,07 \times 10^{10} \text{ molécules/sec cm}^2,$$

$$T_m = 423^\circ \text{K}, \quad N_0 = 3,40 \times 10^{11} \text{ molécules/cm}^2,$$

$$\alpha = 8,45 \times 10^{-3} \text{ sec}^{-1} \text{ (approché dans le domaine } T_0 < T < T_m);$$

$$k = 1,98 \times 10^{-3} \text{ kcal/mole } ^\circ \text{K (constante de Boltzmann)}.$$

On en tire:

$$Q = 5,6 \text{ kcal/mole}.$$

Cette valeur de Q conduit à une période de vibration très grande de la particule adsorbée, ce qui jette un doute sur la validité de ce modèle simple.

Une énergie de liaison aussi faible est compatible avec l'absence de dissociation de H_2 et on peut remarquer qu'elle est de l'ordre de grandeur de celle d'un pont hydrogène.

En substituant à l'équation (4) l'équation suivante:

$$\frac{dN}{dt} = -b N^2 \exp \left[-\frac{Q}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (15)$$

qui suppose une dissociation, on parvient, toutes choses égales d'ailleurs, à $Q = 8,75 \text{ kcal/mole}^{-1}$, valeur qui à certains égards est plus difficile à interpréter que la première d'autant plus qu'on sait très peu de chose sur les constantes du type **b**. Ce modèle ne paraît pas pouvoir être retenu.

Remarques

- a) Si l'on dépose CO_2 sur un échantillon d'acier recristallisé maintenu à la température ambiante après dégazage à 800°C , le gaz peut être restitué sous forme de CO_2 quelques minutes après l'adsorption forcée. Par contre, après 2 heures de séjour sur l'acier, il est restitué principalement sous forme de CO .
- b) L'adsorption successive, d'abord de H_2 , puis de CO inhibe la sortie de H_2 dans un cycle de désorption, aussi longtemps qu'une fraction importante du CO n'est pas désorbée (voir figure 8).

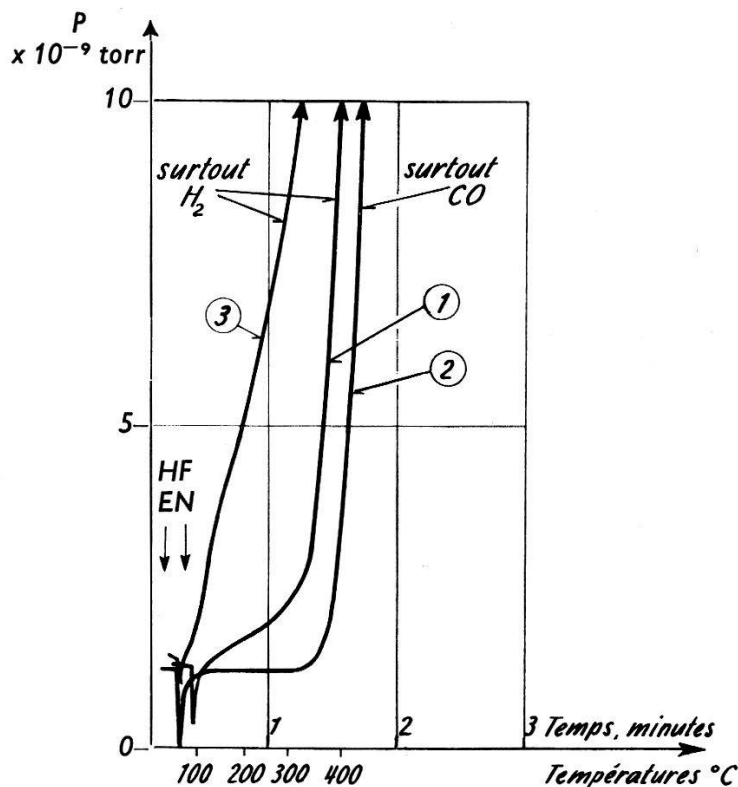


Fig. 8

Effet de CO sur le dégagement d' H_2 pendant un flash

Acier inoxydable NS-22 S, Fondu sous vide et écroui

- (1) Dégagement d' H_2 , premiers flashes de l'échantillon.
 (2) Après plusieurs cycles d'adsorption-désorption de CO , pas d' H_2 dégagé.
 (3) Après deux minutes de dégazage à 480°C , fort dégagement d' H_2 .

3.3.2. Diffusion du gaz absorbé par l'échantillon

L'échantillon est entièrement sous vide. On le chauffe selon le programme $T = T(t)$. On observe une variation de pression $p(t)$ directement proportionnelle au taux de dégazage $q(t)$. On cherche à en tirer la distribution initiale du gaz dans le solide, $C = f(x)$, et la valeur initiale $q(0) = q_0$ du taux de dégazage par diffusion.

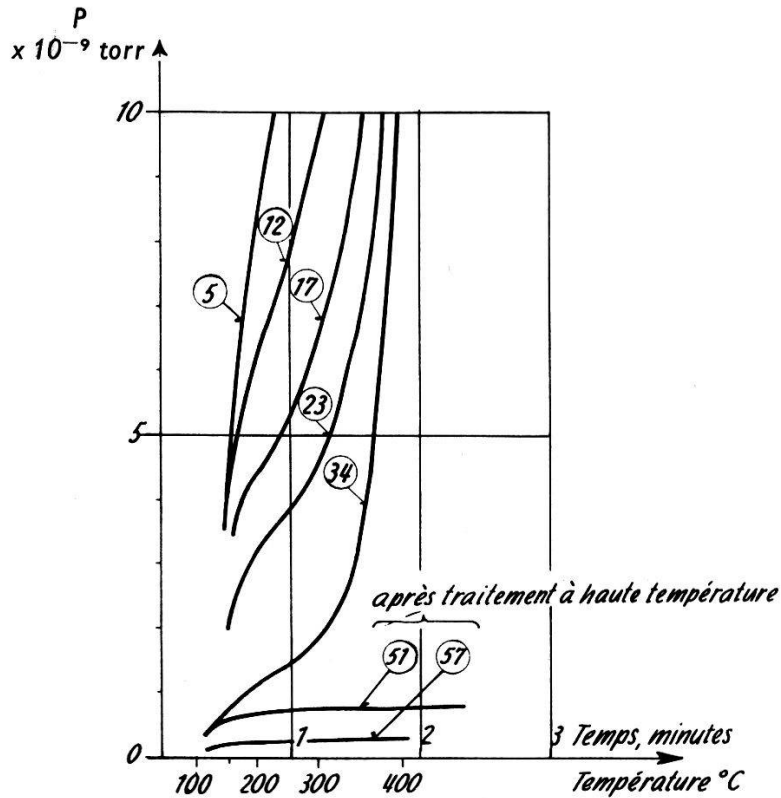


Fig. 9

Dégazage par une série de flashes (max. 400°C) et par un traitement à haute température (800°C)

(n) = numéro du flash. – Acier inoxydable NS-22 S, écroui

Hypothèses et définitions:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \quad (16)$$

équation de Fick.

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{E}{k T} \right), \quad (17)$$

coefficient de diffusion; E = énergie d'activation.

$$C(x, 0) = f(x) \quad (18)$$

pour $0 \leq x \leq L$ (dimension: molec/cm³); L = épaisseur de la paroi d'acier; $f(x)$ symétrique en x par rapport à $x = 1/2 L$.

$$C(0, t) = C(L, t) = 0 \quad (19)$$

$$q(t) = - D \frac{\partial C}{\partial x} \text{ pour } x = 0 \text{ ou } x = L. \quad (20)$$

$$T(t) \text{ est une fonction imposée.} \quad (21)$$

Après le flash, la fonction initiale $f(x)$ devient $f_1(x)$, différente de $f(x)$. L'équation différentielle à résoudre prend la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \exp\left[-\frac{E}{kT(t)}\right] \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (22)$$

C'est une équation à variables séparées, résolue de manière classique (voir référence N° 13).

La solution est simplifiée si l'on choisit un programme de température du même type que pour le premier calcul, soit :

$$T^{-1} = T_0^{-1} (1 - \alpha t).$$

La solution générale est une somme de termes obtenus pour toutes les valeurs possibles de n :

$$C(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin n\pi \frac{x}{L} \times \exp\left\{-\frac{k T_0 n^2 \pi^2}{L^2 E \alpha} D_0 \exp\left(-\frac{E}{k T_0}\right) \exp\left(\frac{E \alpha t}{k T_0}\right)\right\}. \quad (23)$$

La fonction de distribution que nous cherchons à tirer des mesures de flash est :

$$f(x) = C(x, 0) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin n\pi \frac{x}{L} \exp\left\{-\frac{k T_0 n^2 \pi^2}{L^2 E \alpha} D_0 \exp\left(-\frac{E}{k T_0}\right)\right\}. \quad (24)$$

La fonction mesurée est proportionnelle au taux de dégazage $q(t)$.

$$q(t) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \text{ pour } x = 0 \text{ ou } x = L.$$

$$q(t) = -\frac{\pi}{L} D_0 \exp\left(-\frac{E}{k T_0}\right) \sum_{n=1}^{\infty} n A_n \times \exp\left\{\frac{E \alpha}{k T_0} t - \frac{k T_0 n^2 \pi^2}{L^2 E \alpha} D_0 \exp\left(-\frac{E}{k T_0}\right) \exp\left(\frac{E \alpha t}{k T_0}\right)\right\}. \quad (25)$$

Connaissant $q(t)$, nous voudrions en tirer $f(x)$, ce qui revient à déterminer les coefficients A_n .

Apparemment, il n'est pas possible de calculer les A_n d'une manière simple pour une fonction $q(t)$ quelconque. Il faudrait envisager un calcul à la machine, soit pour déterminer $f(x)$ à partir de $q(t)$, soit pour calculer les $q(t)$ correspondant à une famille de fonctions $f(x)$ judicieusement choisies ; une comparaison entre les divers $q(t)$ calculés et le $q(t)$ observé permet de déduire approximativement la fonction de distribution $f(x)$.

Si l'on ne peut pas facilement déterminer toute la fonction $f(x)$, on peut du moins se faire une idée de sa *pente* au voisinage de la surface du solide.

En effet,

$$q(t) = -D \frac{\partial C}{\partial x} \text{ pour } x = 0.$$

Donc

$$\frac{\partial C}{\partial x} (x = 0) = -\frac{q(t)}{D(t)}.$$

Le second membre est connu, si l'on suppose connu le coefficient de diffusion et son énergie d'activation. On peut donc calculer comment $\partial C/\partial x (0, t)$ varie avec le temps, et extrapoler à $t = 0$ pour obtenir une *limite supérieure* de la valeur de la pente initiale.

Exemple:

On observe une variation très rapide de la pression partielle d'hydrogène au début d'un flash. Le calcul décrit ci-dessus, appliqué à ce cas particulier, nous donne les valeurs suivantes:

Admettons que:

$$D_{20^\circ\text{C}} = 2,6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec} (\text{H}_2 - \text{Fe})$$

$$E = 9,6 \text{ kcal/mole.}$$

$\frac{\partial C}{\partial x}$ pour $x = 0$	t_1 sec
$-2,6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-4}$	1
$-3,85 \times 10^{17} \text{ cm}^{-4}$	2
$-4,9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-4}$	3
$-1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-4}$	0
	extrapolé

Il est maintenant possible de calculer une limite supérieure du débit q_0 dû à la diffusion d'hydrogène avant ce flash, à 20°C :

$$\begin{aligned} q_0 &\leq + 2,6 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^{17} \\ &\leq 3,9 \times 10^8 \text{ molécules/sec cm}^2. \end{aligned}$$

En supposant que la limite supérieure est atteinte, il s'agit d'un taux de dégazage résiduel considérable, qui peut limiter sérieusement les performances d'un système ultravide entièrement construit en acier de ce type. Après un dégazage poussé à haute température, la valeur de q_0 est diminuée d'au moins un facteur 100.

Examinons un cas très simple de distribution initiale $f(x)$. Nous supposons:

$$f(x) = C(x, 0) = H \sin \frac{\pi x}{L} \text{ pour } 0 \leq x \leq L,$$

H étant une constante à déterminer.

Il est relativement simple de calculer $q(t)$ correspondant à cette distribution arbitraire, pour un programme de chauffage identique à celui d'un flash expérimental. La forme de la fonction calculée n'est pas correcte pour les basses températures, mais se conforme très bien à la réalité pour les températures supérieures à 200°C. Si l'on exige que les courbes calculées et observées se confondent à haute température, on trouve que H doit être de l'ordre de:

$$H = 3,5 \times 10^{13} \text{ molécules/cm}^3.$$

C'est la concentration du gaz au milieu de l'épaisseur de l'échantillon, égale à environ 4×10^{-4} ppm.

La pente $\partial C/\partial x$ de cette distribution, au voisinage de la surface, est environ $-2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-4}$, donc 100 fois plus faible que la pente déterminée plus haut à partir du résultat expérimental. C'est principalement à cause de cet écart que la fonction $q(t)$ calculée est très différente de la fonction expérimentale pour les basses températures.

D'autre part, si la pente de la distribution de gaz au voisinage de la surface est réellement égale à environ $-1,5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-4}$, elle ne peut conserver cette valeur élevée que pour une faible profondeur Δx dans le métal. En effet, nous pouvons écrire la relation approchée:

$$\Delta x \cdot 1,5 \times 10^{17} \cong 3,5 \times 10^{13},$$

concentration maximale d'où

$$\Delta x \cong 2,3 \times 10^{-4} \text{ cm}.$$

On peut donc imaginer que, dans ce cas particulier, la distribution d'hydrogène dissous dans l'acier est une fonction dont la valeur est presque nulle à la surface, augmente rapidement jusqu'à une profondeur de l'ordre de 2 microns, et reste à peu près constante dans le cœur du métal. D'une telle distribution résulte probablement un flash qualitativement conforme à la réalité expérimentale. Les essais de calcul à la machine digitale ont vérifié ce point.

4. Conclusion

Il ressort de ces calculs (3.3.1 et 3.3.2) que les résultats expérimentaux peuvent être expliqués à l'aide d'un modèle où la désorption superficielle joue le rôle essentiel, mais aussi à l'aide d'un modèle où la diffusion du gaz préalablement absorbé constitue le mécanisme principal.

Dans le premier cas, les mesures permettent de déduire la densité de la couche de gaz adsorbée et l'énergie de liaison (ou la distribution d'énergie) gaz-solide.

Dans le deuxième cas, les mesures donnent une distribution de gaz absorbé dans le solide.

On peut encore imaginer d'autres modèles physiques plus compliqués, où l'adsorption et l'absorption jouent simultanément. L'important ici est de constater qu'il faut envisager d'autres sortes d'expériences pour pouvoir distinguer entre les effets de désorption superficielle et de diffusion. C'est ce que nous avons entrepris avec l'étude de la désorption de gaz induite par un bombardement électronique de faible puissance.

Il n'est pas exclu que ce qui a été provisoirement attribué à une diffusion ressorte d'une désorption intéressant les *joints de grains* au voisinage de la surface, avec de plus grandes énergies de liaison. La notion de surface, sur laquelle nous n'avons pas insisté ici, est peu claire, surtout pour un solide complexe comme l'acier inoxydable.

Le travail expérimental se poursuit à l'heure actuelle, d'une part au moyen de méthodes plus souples que celle de la désorption thermique pulsée (désorption électronique), et d'autre part sur des échantillons métalliques de nature différente, en particulier dont la surface est mieux définie.

Nous tenons à remercier M. WINTER, chef du Service de Physique Appliquée du C. E. N. Saclay, qui nous a permis de poursuivre ces travaux

Bibliographie

- 1) B. B. DAYTON, Vacuum Technology Transactions (Pergamon Press, London 1959).
- 2) A. SCHRAM, C. I. T. A. V., Paris 1961 (à publier).
- 3) P. A. REDHEAD, Vacuum Technology Transactions (Pergamon Press, London 1959).
- 4) P. A. REDHEAD, Trans. Faraday Soc. 57, part. 4, 641-656 (1961).
- 5) B. M. W. TRAPNELL, Chemisorption (Butterworths Scientific Publications, London 1955).
- 6) T. H. DE BOER, The Dynamical Character of Adsorption (Clarendon Press, Oxford 1955).
- 7) A. KLOPPER, Advances in Vacuum Science and Technology, Vol. 1 (Pergamon Press, London 1960).
- 8) A. D. CROVELL, J. Chem. Phys. 32, 1576-77 (May 1960).
- 9) J. EISINGER, J. Chem. Phys. 29, 5, 1159-1160 (1958).
- 10) J. EISINGER, J. Chem. Phys. 28, 163-166 (1958).
- 11) J. EISINGER, J. Chem. Phys. 27, 1206-1207 (1957).
- 12) R. GOMER, SMITH, Structure and Properties of Solid Surface (University Press, Chicago 1955).
- 13) R. M. BARRER, Diffusion in and through solids (University Press, Cambridge 1951).