

# Généralités sur le dégazage thermique



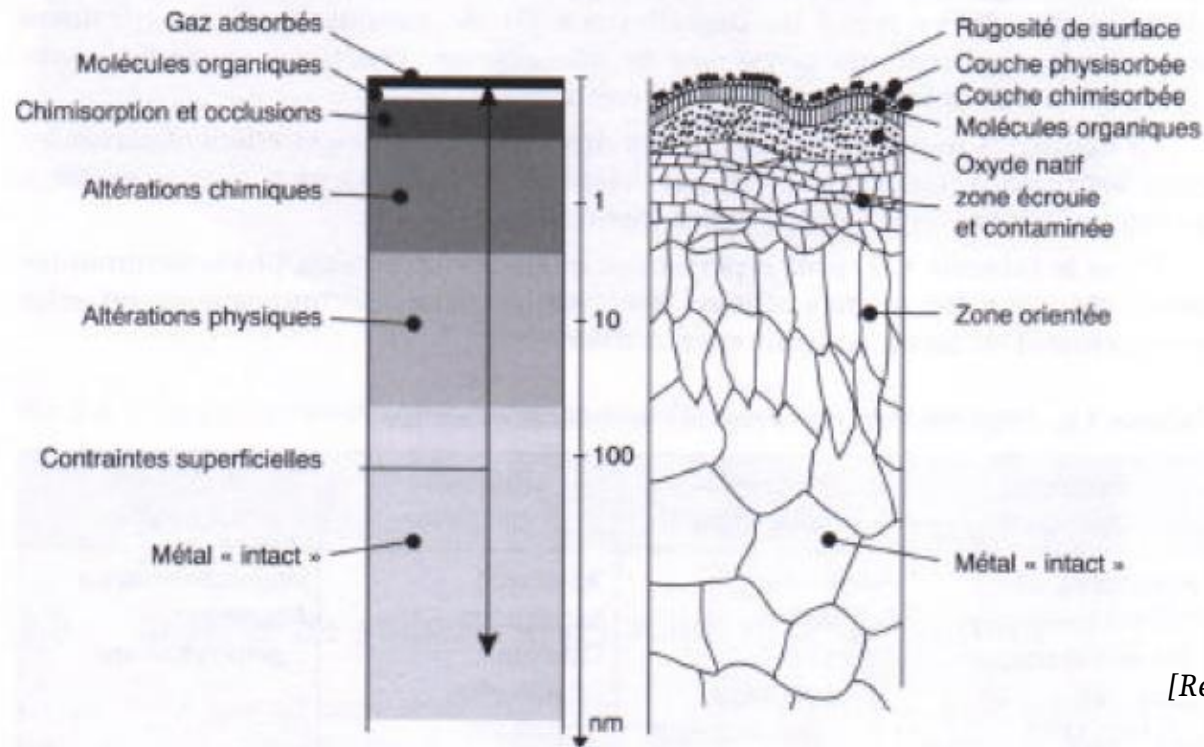
*Bertrand Thomas*



université  
de **BORDEAUX**

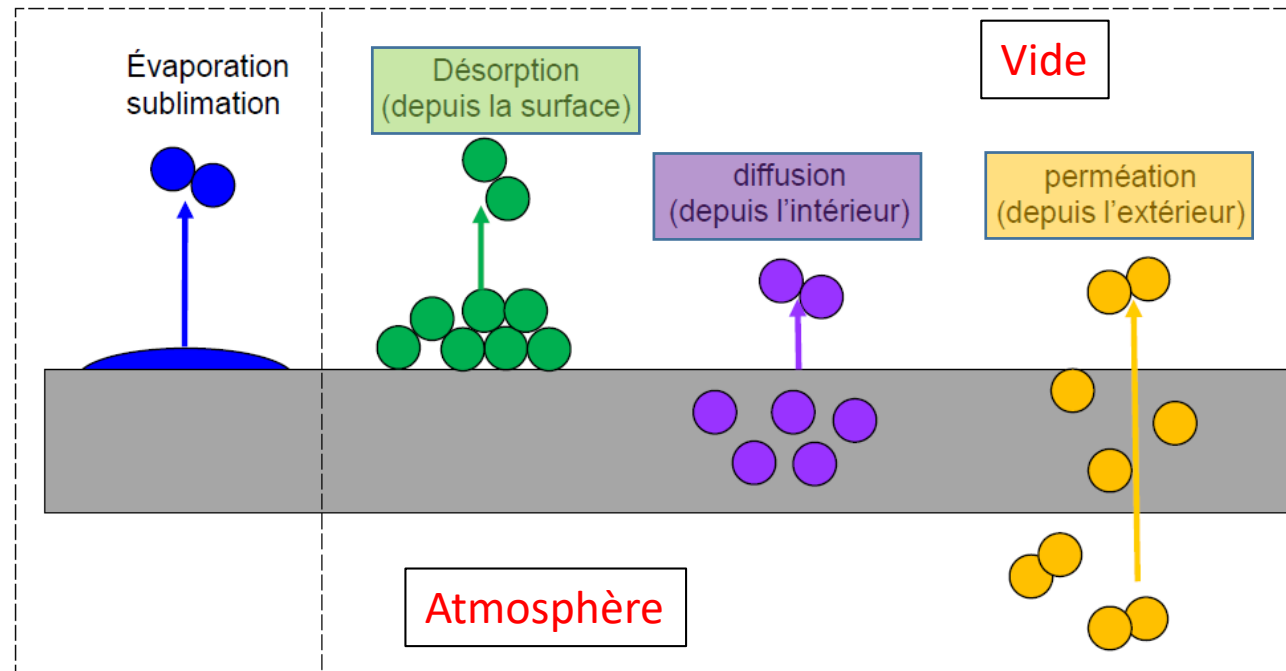


- *Toute enceinte est close par des parois solides dont les surfaces intérieures interagissent avec le milieu sous vide.*
- *Les surfaces présentent un arrangement d'atomes et de molécules différent de l'arrangement « organisé » à l'intérieur du solide.*
- *Les surfaces gardent la mémoire des étapes de fabrication et d'usinage ainsi que de leur exposition à l'atmosphère.*

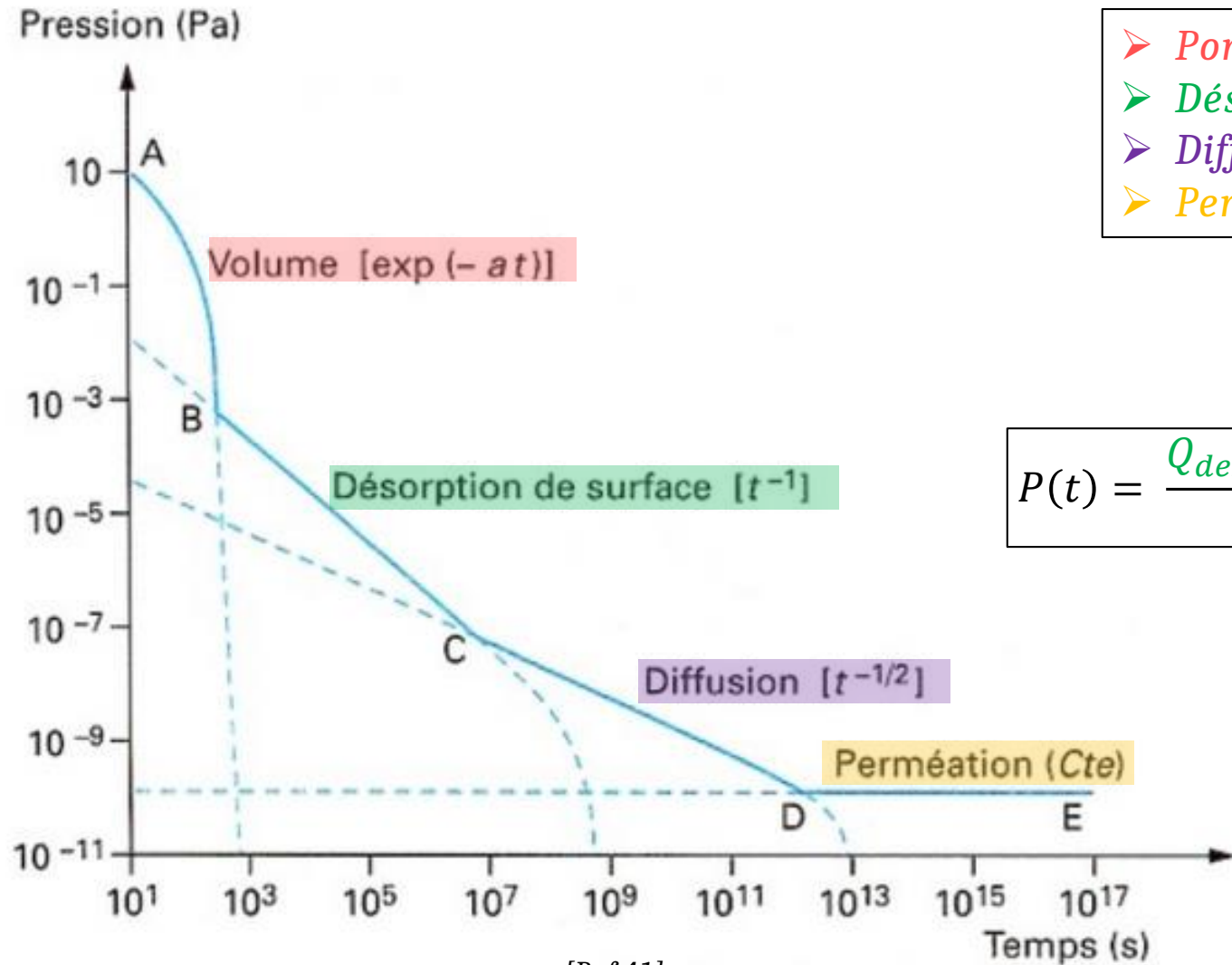


[Ref 17]

➤ Après le pompage en volume, des effets de paroi peuvent générer des gaz résiduels et retarder la descente en pression dans l'enceinte => **Dégazage thermique**.



➤ Attention au dégazage induit provoqué par l'interaction d'un faisceau de particules (ions, électrons, photons) avec la surface => Pas abordé dans cette présentation.



[Ref 41]

- *Pompage volumique ~ quelques minutes - heures,*
- *Désorption ~ quelques jours,*
- *Diffusion ~ semaines,*
- *Perméation ...*

$$P(t) = \frac{Q_{des}(t) + Q_{diff}(t) + Q_{perm} + Q_{évap} + Q_{induit}}{S_{eff}} + P_0$$

$S_{eff}$  → Vitesse pompage  
 $P_0$  → Pression limite des pompes

(et les fuites!)

- Le **taux de dégazage**  $q_G$  est la quantité de gaz libéré par unités de temps et de surface géométrique exposée, à un moment spécifié après le début du dégazage ( $\text{molécules}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ou  $\text{mbar} \cdot \text{l}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$$q_G(t) = \frac{Q_G}{A}$$

Taux de dégazage ( $\text{mbar} \cdot \text{l}/(\text{s} \cdot \text{cm}^2)$ )

Inox non étuvé (10 h T amb.)	Inox étuvé (24h 150°C)	Alliage al. Étuvé (24h 150°C)	PEEK non étuvé (10h T amb.)
$3 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 10^{-6}$

[Ref 1]

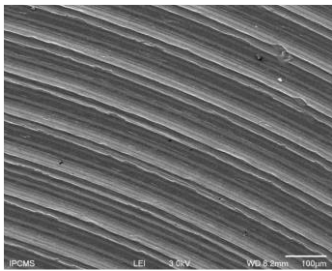
Gamme taux de dégazage  $10^{-5}$  à  $10^{-15}$   $\text{mbar} \cdot \text{l}/\text{s} \cdot \text{cm}^2$   
10 ordres de grandeur.

Vitesse de pompage  $\sim 1000$  l/s (diam. tubes pompage)  
Augmentation  $S_{eff}$  = coût élevé.

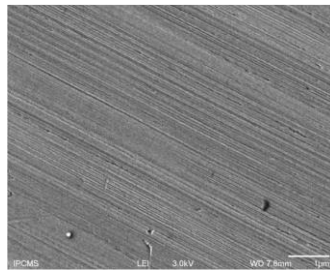
$$P(t) = \frac{\sum A \cdot q_G}{S_{eff}} + P_0$$

- Ajout de pompes n'est pas toujours une solution.
- Le choix des matériaux, les modes de fabrication et les traitements des surfaces sont des points à respecter pour limiter ces effets et atteindre le vide attendu.

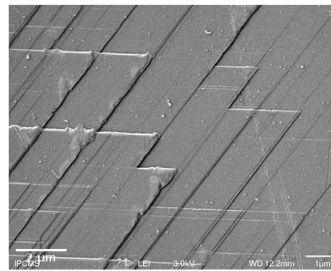
- La *surface géométrique* est la surface exposée (visible) sans correction de rugosité ou de porosité.
- La *surface réelle* est beaucoup plus grande que la surface géométrique (des défauts morphologiques).



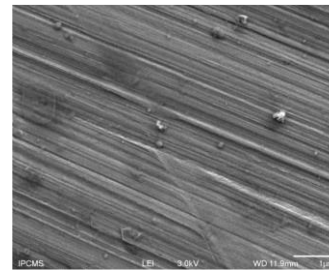
Bride CF (100µm)



Bride CF (1µm)



Bride CF électropolie (1µm)



Bride CF nettoyage chimique (2µm)

[Ref 45]

➤ Facteur de rugosité

$$R = \frac{\text{Surface Réelle}}{\text{Surface Géométrique}}$$

Matériau	Non étuvé	Etuvé
Cuivre DHP	1,4	1,9 (150°C)
Inox 304 L	1,3	1,5 (300°C)
Aluminium	3,5	3,5 (150°C)

[Ref 46]

Matériau	Traitement	R
Inox 304 L	Polissage mécanique	2,6
Inox 316 LN	dégazage	14,7
Inox 316 LN	électropolissage	13,8

[Ref 47]

$$P.V = n.R.T$$

$n$  est le nombre de moles  
 $R = 8,314... \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
 $= \mathcal{N}_a \cdot k_B$

$$P.V = N.k_B.T$$

$N$  est le nombre de molécules (ou atomes)  
 $k_B = 1,380... \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$   
 $= 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Pa.m}^3.\text{K}^{-1}$   
 $= 1,38 \cdot 10^{-22} \text{ mbar.l.K}^{-1}$

$$N = \frac{P.V}{k_B.T}$$



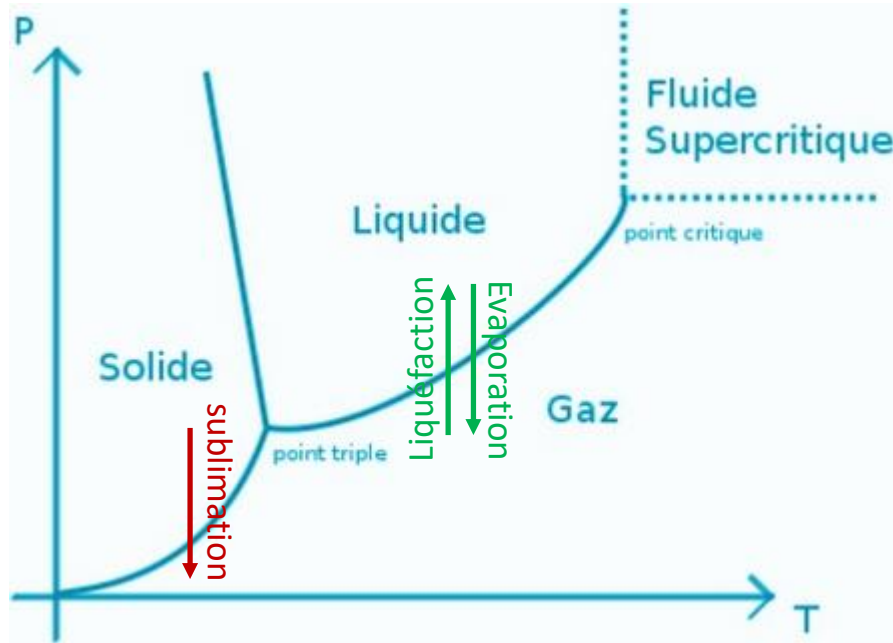
A température ambiante ( $T = 295 \text{ K}$ )

•  $1 \text{ molécule} \Rightarrow 4 \cdot 10^{-20} \text{ mbar.l}$

Taux de dégazage ( $T = 295 \text{ K}$ )

•  $1 \text{ mbar.l}/(\text{cm}^2.\text{s}) = 2,5 \cdot 10^{19} \text{ molécules}/(\text{cm}^2.\text{s})$   
 $= 10^3 \text{ Pa.m}^3/(\text{m}^2.\text{s})$

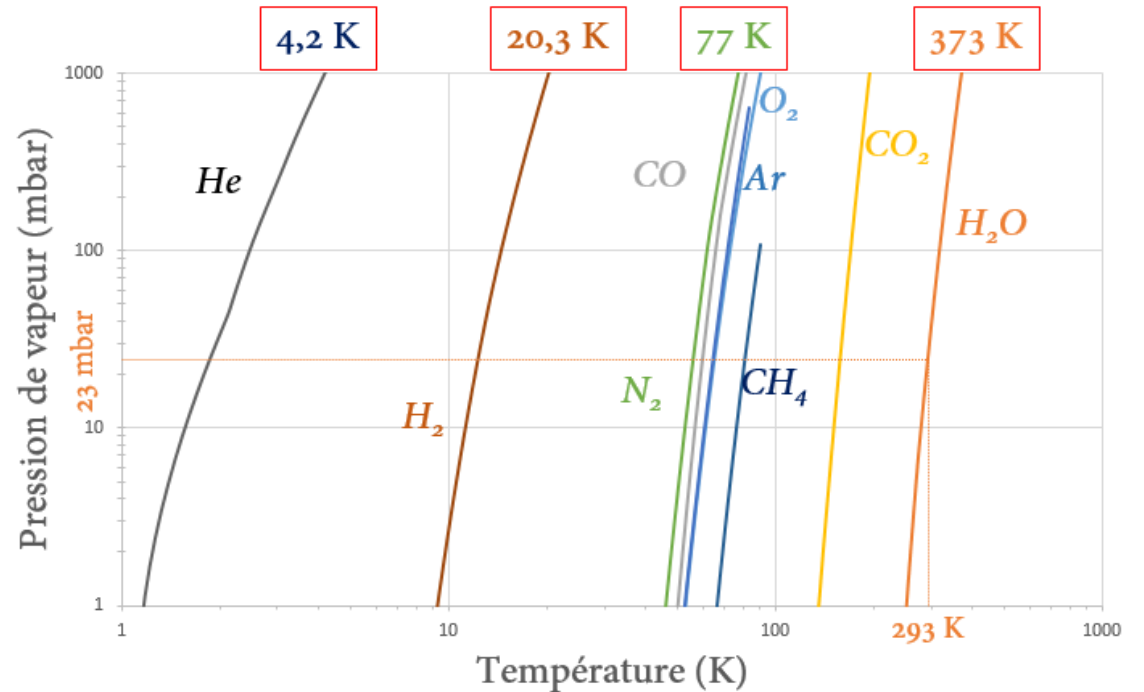
➤ La **Pression de vapeur saturante** est la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide à une température donnée dans un système fermé.



Formule de Rankine:

$$\ln(P_{vap}) = A + \frac{B}{T}$$

T: température  
A, B: constantes indépendantes

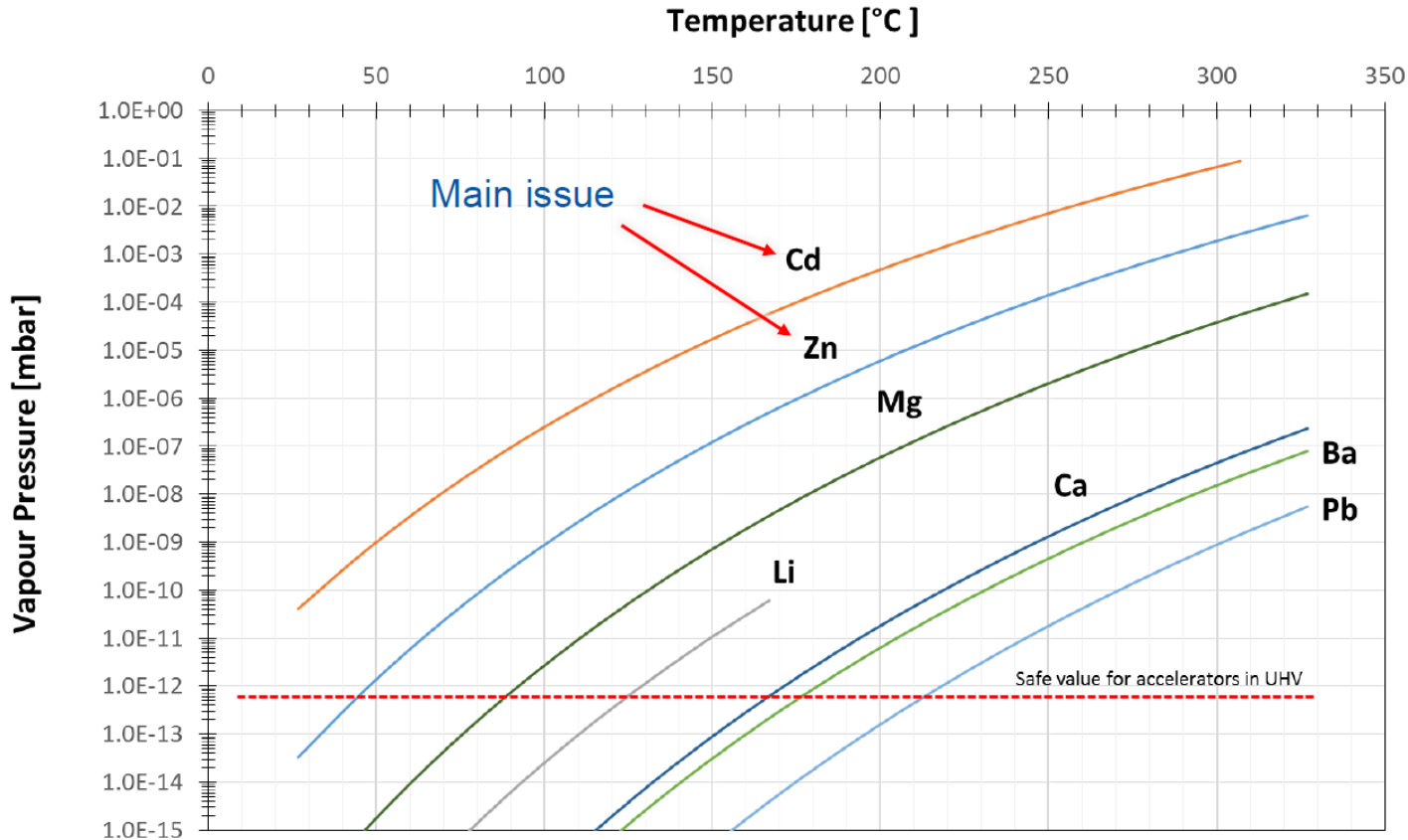


*Pression vapeur saturante eau à 20°C = 23 mbar*

➤ **Evaporation** et **sublimation** sont des processus endothermiques.  
⇒ L'évaporation peut conduire à la formation de glace.



## Pression vapeur de quelques éléments purs



[Ref 33]

[https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor\\_pressure](https://www.iap.tuwien.ac.at/www/surface/vapor_pressure)

### Vapor Pressure Calculator

Blue fields allow input; press <RETURN> to calculate.

Substance	Cd	
Temperature	300	K
	26.85	°C
Vapor Pressure	4.12e-11	mbar
<b>MORE...</b>		
Gas Density	9.94e11	per m <sup>3</sup> **
Evaporation/Subl. Rate	5.9e13	per (m <sup>2</sup> s) **
Erosion	1.3e-15	m/s **
Melting Temperature	594	K
Vapor pressure at Melting P.	0.150	mbar
<b>CREATE A TABLE:</b>		
Start Temperature T1=		K
End Temperature T2=		K
Temperature Step=		K
Delimiter:	Tab	
Create		

### Vapor Pressure Calculator

Blue fields allow input; press <RETURN> to calculate.

Substance	Zn	
Temperature	300	K
	26.85	°C
Vapor Pressure	3.32e-14	mbar
<b>MORE...</b>		
Gas Density	8.01e8	per m <sup>3</sup> **
Evaporation/Subl. Rate	6.2e10	per (m <sup>2</sup> s) **
Erosion	9.5e-19	m/s **
Melting Temperature	692	K
Vapor pressure at Melting P.	0.203	mbar
<b>CREATE A TABLE:</b>		
Start Temperature T1=		K
End Temperature T2=		K
Temperature Step=		K
Delimiter:	Tab	
Create		

**Attention au laiton!**

# Adsorption / Désorption

Nombre de chocs de molécules sur une paroi:

$$\vartheta = \frac{1}{4} n v_m = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}}$$

[Ref 17]

en molécules.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>

$n$  = densité moléculaire

$v_m$  = vitesse moyenne molécule.

$m$  = masse molécule.

Temps de formation d'une monocouche:

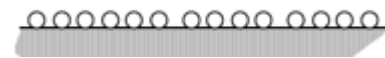
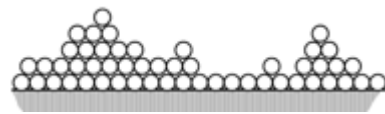
- A température ambiante, une monocouche se forme en:
  - ~ 1 ns à 1 atm
  - ~ 1 s à 10<sup>-6</sup> mbar
  - ~ 1 jour à 10<sup>-11</sup> mbar
- Monocouche ~ 10<sup>15</sup> molécules.cm<sup>-2</sup>

Coefficient de collage:

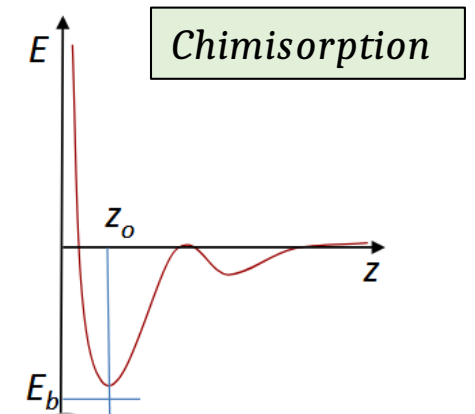
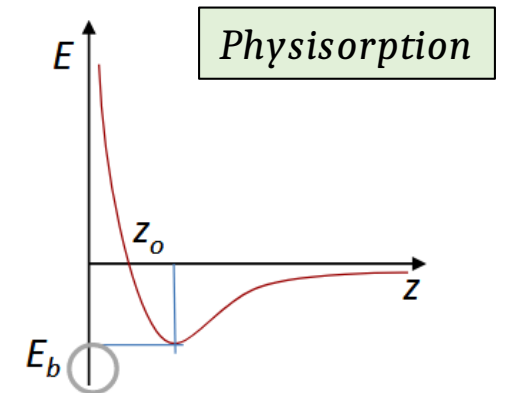
- Le coefficient de collage est défini comme le rapport entre le nombre de molécules adsorbées (collées) sur la surface sur le nombre de molécules heurtant la paroi.
- Il varie entre 0 et 1 en fonction du gaz, de la nature de la surface, du taux de couverture de la surface et de la température.

On distingue 2 modèles d'adsorption:

	Physisorption	Chimisorption
Interaction	Force de Van der Waals	Liaison Chimique (partage e-)
Energie de liaison	<u>4 - 38,5 kJ/mol</u>	<u>38,5 - 965 kJ/mol</u>
Distance interaction	1 - 3 Angstroms	3 - 10 Angstroms
Niveau saturation	<u>Formation possible de multicouches</u>	<u>Formation de monocouches</u>
Spécificité matière	Faible dépendance à la composition chimique	Grande dépendance à la composition chimique
Autres propriétés	<u>réversible, rapide, non dissociative</u>	<u>Souvent réversible, vitesse selon Edes, dissociation possible.</u>



[Ref 36]



[Ref Vendoni, 2012]

# Adsorption / Désorption

➤ *Hypothèse de Knudsen => lorsqu'une molécule de gaz heurte une paroi, elle se fixe un court instant  $\tau$  (temps de séjour), puis se désorbe en perdant la mémoire de sa direction incidente.*

## Loi de Frenkel:

$$\tau = \frac{1}{\nu_0} \cdot e^{\frac{E_{des}}{RT}}$$

$\nu_0$ : fréquence d'oscillation ( $10^{13}$ Hz à 20°C)  
 $E_{des}$ : énergie d'activation de désorption  
 $R$ : constante des gaz parfaits  
 $T$ : température

Table 2. Comparison of mean stay time (time for desorption) for a range of desorption energies and various cases [35]

Desorption energy (kcal/mole)	Cases	$\tau_d$ (s)
0.1	Helium	$1.2 \times 10^{-13}$
1.5	H <sub>2</sub> physisorption	$1.3 \times 10^{-13}$
3-4	Ar, CO, N <sub>2</sub> , CO physisorption	$1 \times 10^{-11}$
10-15	Weak chemisorption	$3 \times 10^{-6}$
20	H <sub>2</sub> chemisorption	100
25		$6 \times 10^5$ -one week
30	CO/Ni chemisorption	$4 \times 10^9$ -100 years
40		$1 \times 10^{17}$ -age of the Earth
150	O/W chemisorption	> age of the universe

[Ref 36]

1 kcal/mole = 4,184 kJ/mole

Température (K)	$\tau$ (s) N <sub>2</sub>	$\tau$ (s) H <sub>2</sub> O
77	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{43}$
293	$7 \cdot 10^{-8}$	62
473	$4 \cdot 10^{-10}$	$10^{-4}$

=> cryopompage

=> étuvage

➤ *Possibilité de ré-adsorption des molécules => cycles adsorption / désorption qui limitent l'élimination des molécules.*

$$\tau_{réel} = \tau \cdot \frac{S_w + S}{S}$$

← Probabilité qu'une molécule désorbée soit ré-adsorbée

$S_w$ : vitesse de pompage d'une molécule par la paroi.  
 $S$ : Vitesse de pompage d'une molécule par les pompes.

➤ Le taux de désorption dépend de l'énergie de liaison des gaz avec la surface, de la température de la surface et de son taux de couverture.

$$\frac{dn_s}{dt} = -\nu_0 \cdot n_{\text{mon}} \cdot \theta \cdot e^{-\frac{E_{\text{des}}}{RT}}$$

$n_s$ : nombre de molécules adsorbées  
 $\nu_0$ : fréquence d'oscillation ( $10^{13}$  Hz à 20°C)

$E_{\text{des}}$ : énergie d'activation de désorption

$R$ : constante des gaz parfaits

$T$ : température

$n_{\text{mon}}$ : nombre de molécules dans une monocouche  
 ( $\sim 10^{15}$  / cm<sup>2</sup>)

$\theta$ : taux de couverture (fonction isotherme)

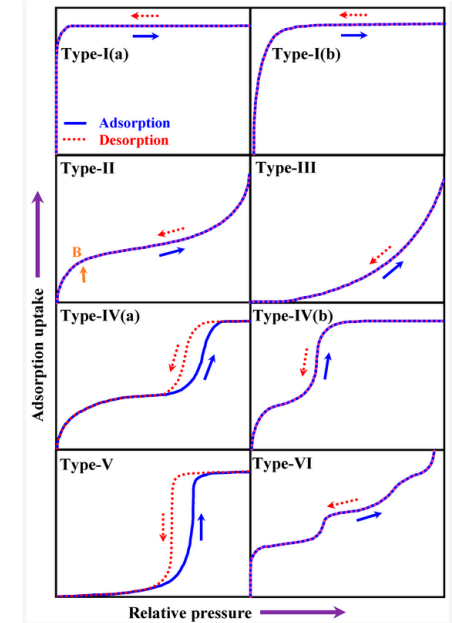
$$\theta = \frac{n_s}{n_{\text{mono}}} = f(P, t)$$

➤ Isothermes d'adsorption établissent les relations entre la quantité adsorbée et la pression partielle à une température donnée.

➤ Ils sont définis de façon semi-empiriques.

➤ De nombreux modèles existent pour rendre compte des données expérimentales.

- Type I: observé pour des adsorbants microporeux (<2 nm).
- Type II: correspond à des agrégats de grains non poreux.
- Type III: adsorption de très faible énergie sur des matériaux non poreux.
- Type IV: correspond à des matériaux mésoporeux (2 à 50 nm).
- Type V: similaire au type IV mais faible énergie entre surface et gaz.
- Type VI: formation successive de couches adsorbées.



## ➤ Isotherme de Langmuir:

- énergie d'adsorption est indépendante du taux de couverture ( $\theta < 0,3$ ).
- Décrit l'adsorption d'une monocouche sur une surface homogène.

$$\theta = \frac{a \cdot P_A}{1 + a \cdot P_A}$$

## ➤ Isotherme de Freundlich:

- énergie d'adsorption décroît exponentiellement avec le taux de couverture (valable pour les grandes surfaces).
- Décrit l'adsorption de multicouches sur une surface hétérogène.

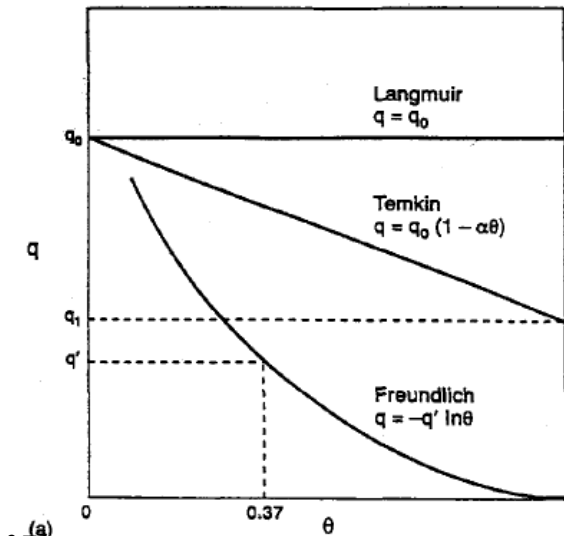
$$\theta = k \cdot P_A^{1/m}$$

## ➤ Isotherme de Brunauer, Emmett et Teller (BET):

- Extension de la théorie de Langmuir à la formation de multicouches (Physisorption).
- Décrit l'adsorption de multicouches sur une surface hétérogène.

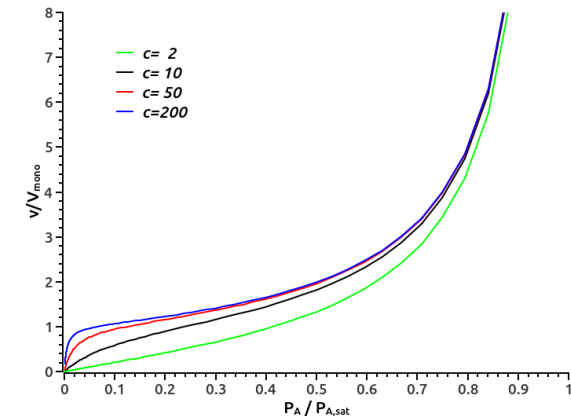
$$v = c \cdot V_{mono} \cdot \frac{k \cdot P_A}{(1 - k \cdot P_A)(1 - k \cdot P_A + c \cdot k P_A)}$$

$v$ : volume de gaz adsorbé  
 $V_{mono}$ : Volume d'une monocouche.  
 $c$ : constante de BET



[Ref 7]

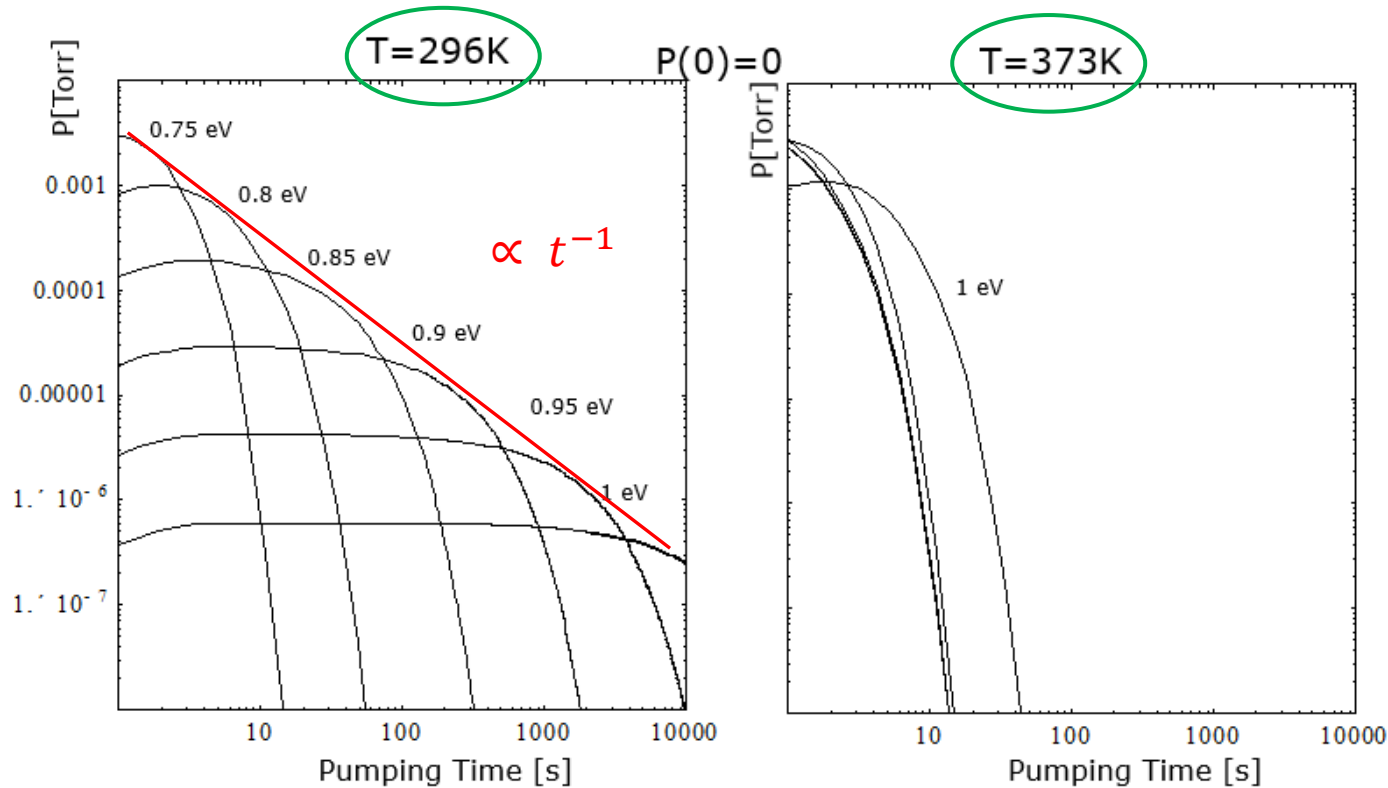
Principaux modèles d'isothermes d'adsorption.



# Adsorption / Désorption

- $E_{des}$  faibles  $\Rightarrow$  Taux de désorption élevés  $\Rightarrow$  molécules rapidement pompées (« évacuées »).
- $E_{des}$  élevées  $\Rightarrow$  Taux de désorption faibles  $\Rightarrow$  molécules « fixées ».
- $E_{des}$  intermédiaires  $\Rightarrow$  Difficulté à éliminer ces gaz.
  - Cas de  $H_2O$ , qui sera l'élément majoritaire dans une enceinte non étuvée.

Les conditions d'adsorption sur une surface ne sont pas homogènes (différentes valeurs  $E_{des}$ ).



$$P(t) \cong \frac{N_s}{\tau_d \cdot (S + S_W)} e^{-\frac{t}{\tau_d \cdot \left(\frac{S_W + S}{S}\right)}}$$

[Ref 1]

➤ Enceinte non étuvée:

$$P \propto K \cdot t^{-1}$$

➤ Etuvage accélère la désorption.

[Ref 1]

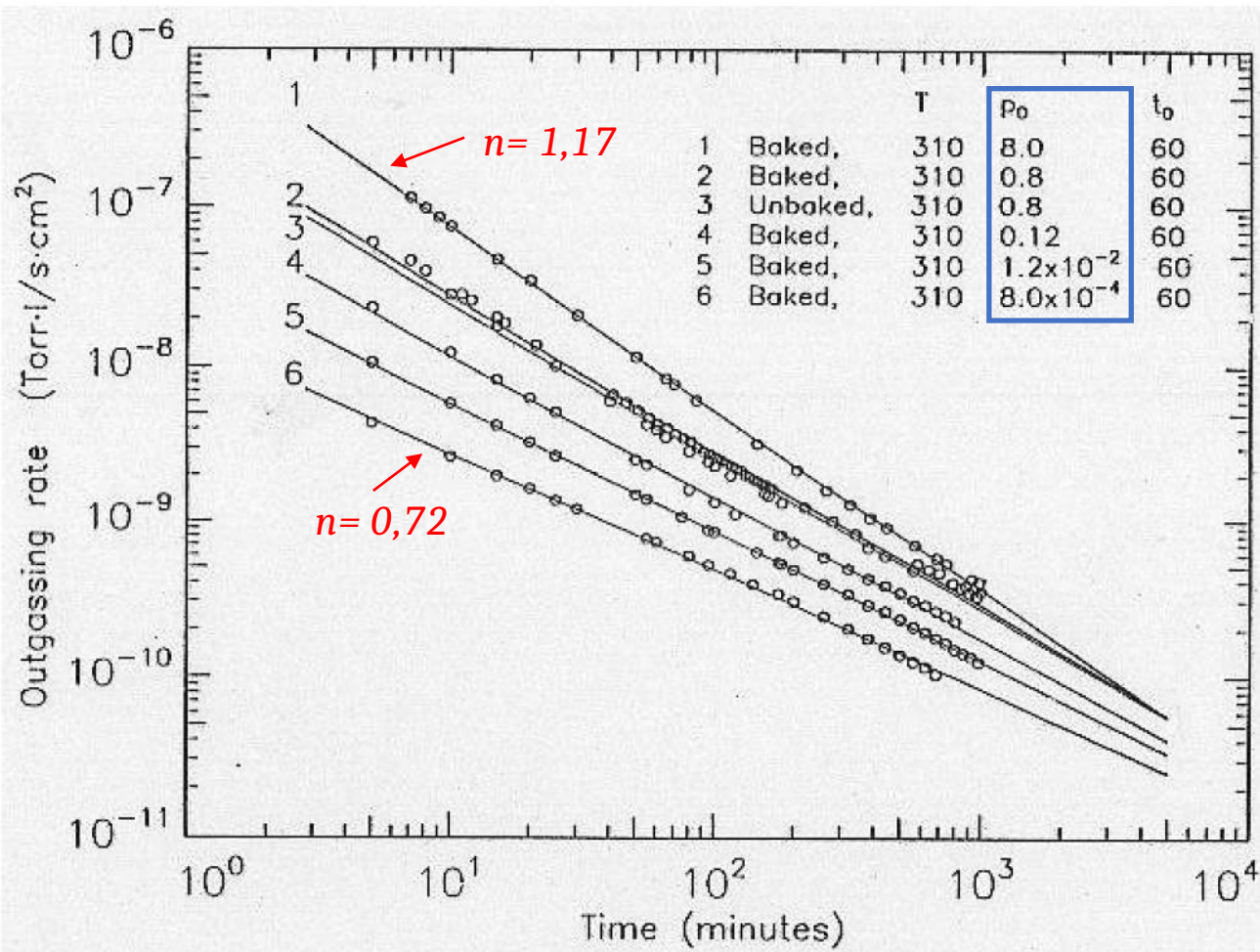
1 eV/molécule = 100 kJ/mole

Taux de dégazage réel

$$q_G = K \cdot t^{-n}$$

Pour métaux non étuvés,  $n$  varie autour de 1.  
Pour les polymères,  $n$  varie autour de 0,5.

$$q_G \propto k \cdot t^{-1}$$



Taux de dégazage de l'inox en fonction des conditions du temps d'exposition ( $t_0$ ) et de la pression d'exposition à la vapeur d'eau ( $P_0$ ).

[Ref 37]

[Ref 39]

Le dégazage est fonction des conditions initiales (pression partielle de la vapeur d'eau).

- ⇒ Attention aux conditions d'ouverture (humidité relative).
- ⇒ Limiter les temps d'ouverture.
- ⇒ Etuvage à refaire à chaque ouverture.



La concentration de gaz dissous dans un solide, dans les conditions d'équilibre, est donnée par la loi de Sievert

$$C_A = K_S(T) \cdot \sqrt{P_A}$$

$K_S(T)$ : Solubilité de A dans le métal [ augmente avec T].

[Ref 1]

$P_A$ : Pression partielle de A dans la phase gazeuse.

T: température

- Seuls les atomes de H ont une mobilité suffisante dans les métaux pour atteindre la surface où ils se recombinent pour former  $H_2$ . Cette réaction a lieu à haute température, lors de la production.
- Dans les composés organiques, la plupart des molécules les plus légères diffusent rapidement vers la surface où elles sont libérées.

Lois de Fick:

$$J(x, t) = -D \frac{\partial c(x, t)}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}$$

$J(x, t)$ : Flux de l'élément dans le métal.

$c(x, t)$ : concentration de l'élément dans le métal.

D: coefficient de diffusion.

$E_{diff}$ : Energie d'activation de la diffusion

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_{diff}}{RT}}$$

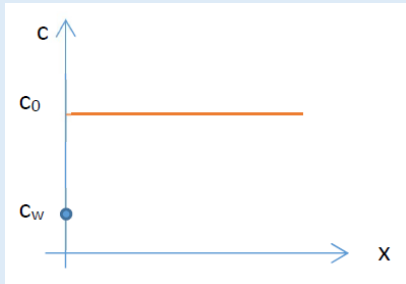


Conditions initiales:

- A l'origine ( $t=0$ ), la concentration est uniforme dans le solide  $\Rightarrow c_0$

Dans le cas d'un solide semi-infini:

Exemple: Bride



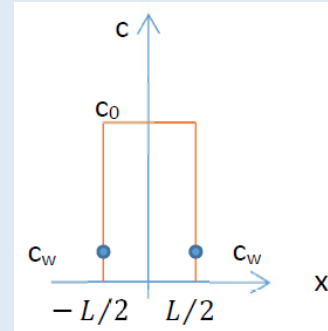
Pour  $Dt \ll 0,05 L^2$

$$q(t) = \frac{D \cdot (c_0 - c_w)}{\sqrt{\pi Dt}}$$

$$q(t) \propto t^{-0,5}$$

Dans le cas d'un solide fini:

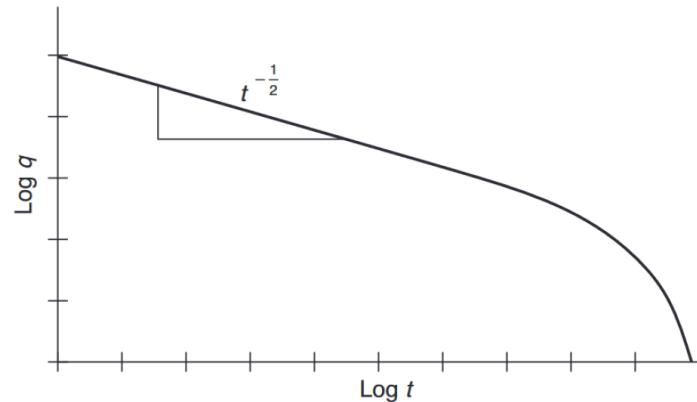
Exemple: composant d'épaisseur  $L$  (paroi)



Pour  $Dt > 0,05 L^2$

$$q(t) \sim \frac{4 \cdot D \cdot (c_0 - c_w)}{L} e^{-\pi^2 \frac{Dt}{L^2}}$$

$$q(t) \propto e^{-t}$$

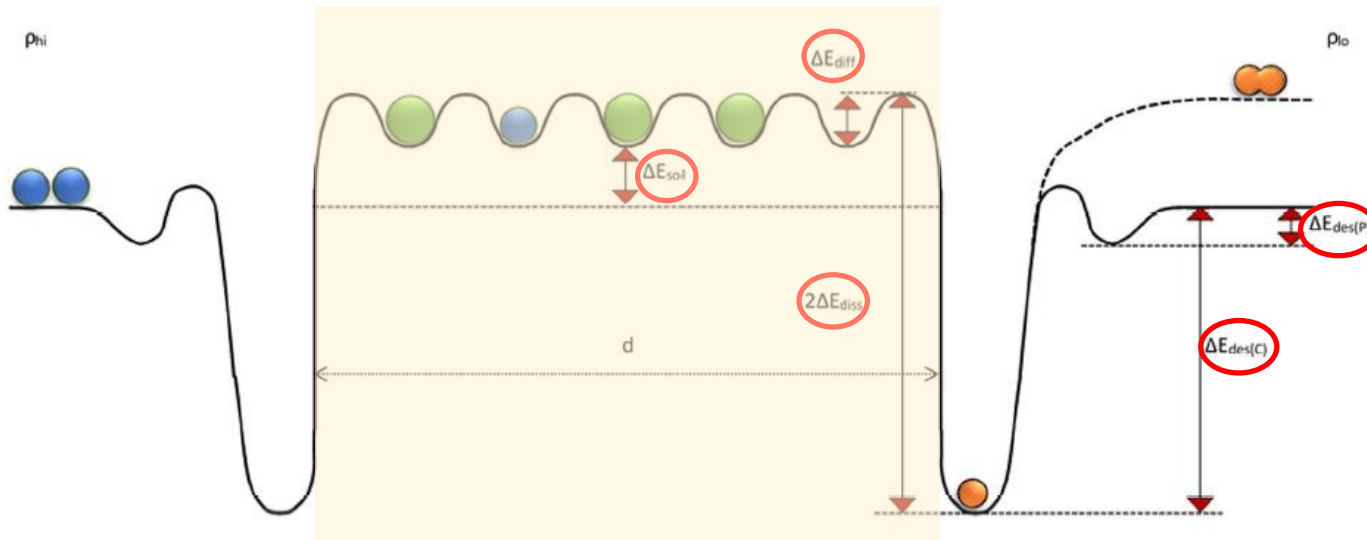


[Ref 43]

Les gaz peuvent traverser les solides suivant un processus complexe:

1. Adsorption de la molécule sur la paroi externe
2. Dissociation de la molécule
3. Dissolution des atomes dans le réseau
4. Diffusion des atomes
5. Reformation de la molécule en paroi interne
6. Désorption sous vide

[Ref 8]



[Ref 36]

Perméation affecte principalement les polymères.

Pour gaz monoatomique

$$q_{diff} = -KA \frac{(P_1 - P_2)}{l}$$

Pour gaz diatomique

$$q_{diff} = -KA \frac{(\sqrt{P_1} - \sqrt{P_2})}{l}$$

$q_{diff}$ : flux de diffusion

$K$ : Coefficient de perméation

$A$ : Surface

$P_i$ : Pression

$l$ : épaisseur

$$K = K_s \cdot D$$

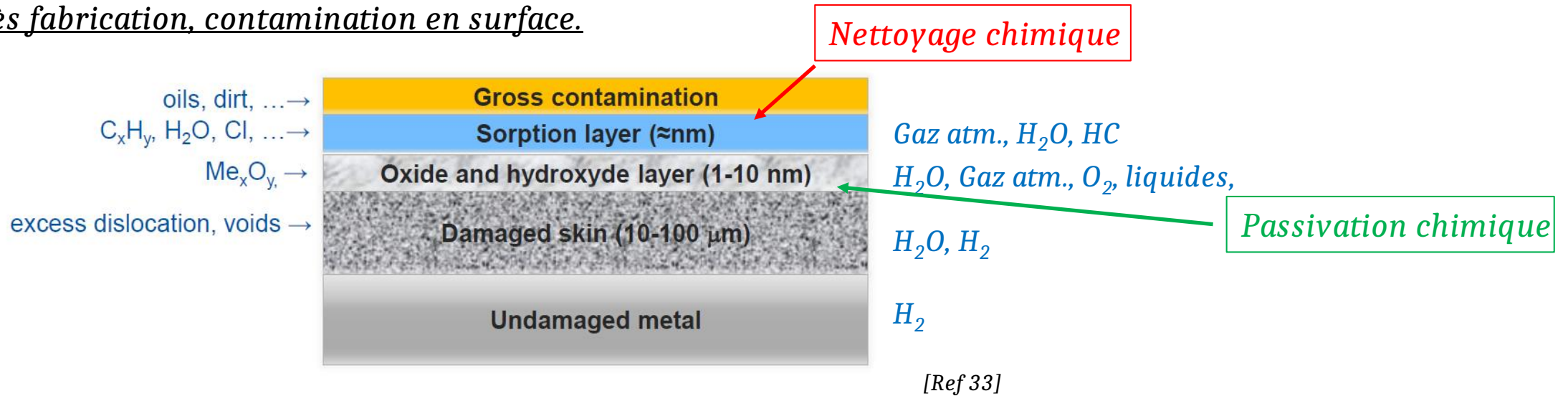
$K_s$ : solubilité

$D$ : coefficient de diffusion

↗  $K$  avec  $T$

[Ref 26]

Après fabrication, contamination en surface.



- les métaux ne dissolvent que des quantités limitées de molécules de petites tailles piégées dans les réseaux (exception H).
- Diffusion est lente.
  - Un atome d'H parcourt 4 μm dans de l'inox austénitique en 1 jour contre 1000 ans pour un atome d'O.

- $H_2O$  domine les processus de dégazage sous vide (désorption depuis la couche oxy-hydroxydes).
  - Autres espèces désorbées  $CH_4$ , CO,  $CO_2$  (moins importantes).
- Quand  $H_2O$  est éliminée (pompage long, étuvage, cryopompage - à refaire à chaque ouverture),  $H_2$  est l'espèce dominante (diffusion dans matière).

Après le pompage volumique, le taux de dégazage de la plupart des métaux utilisés en UHV (inox, alliages Al, Cu) varie suivant une loi en  $t^{-1}$  (temps de pompage) =>  $q_{H_2O}$  n'est pas une valeur intrinsèque du métal non étuvé.

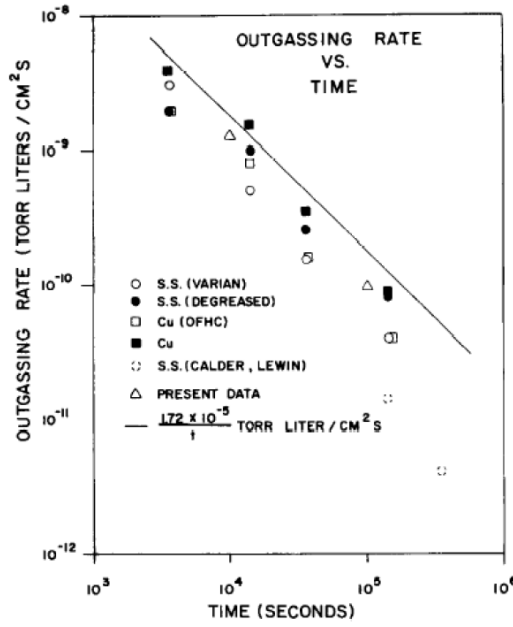


FIG. 4. The total outgassing rate for a variety of materials.

Fig. 7: D. Edwards Jr. Journal of Vacuum Science and Tech., 14(1977)606 and 14(1977)1030

$$q_{H_2O}(t) \cong \frac{3 \cdot 10^{-9}}{t[h]} \text{ mbar.l}/(\text{s.cm}^2) \quad [\text{Ref 1}]$$

Equation d'Edwards

Le taux de dégazage de la vapeur d'eau varie peu avec le traitement post production (poli-miroir, électro-polissage, application détergent, chauffage < 100°C,...).

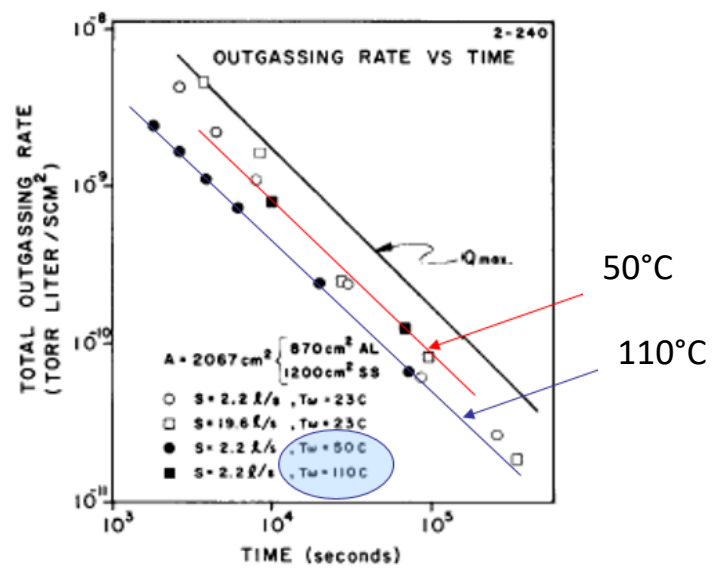
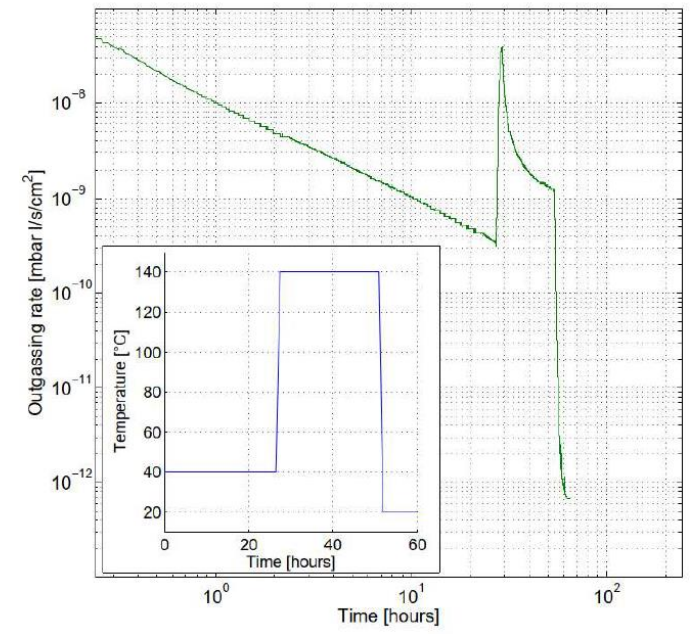


FIG. 1. The total outgassing rate is plotted versus the time from the end of an atmospheric exposure for various pumping speeds and system temperatures.



L'étuvage devient efficace au-delà de 12h pour des  $T > 120^\circ\text{C}$ .

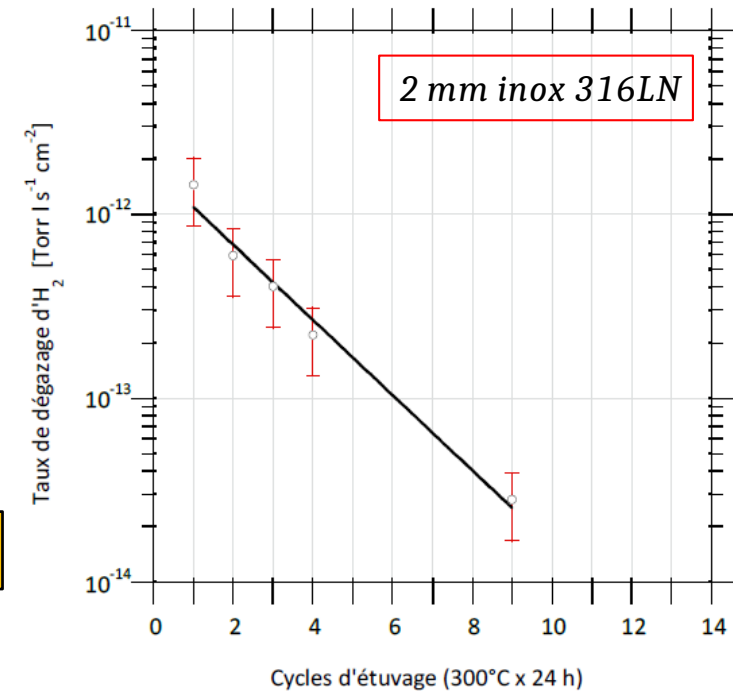
[Ref 33]

L'inclusion de l'H dans les métaux se produit lors de la production alors qu'ils sont encore à l'état liquide.

$$[H]_{\text{Inox, Cu}} \cong 1 \text{ ppm (massique)}, [H]_{\text{Al}} \cong 0,1 \text{ ppm (massique)}$$

Métaux	Etuvage	$q_{\text{H}_2}$ (mbar.l.s <sup>-1</sup> .cm <sup>-2</sup> ) à T amb. après étuvage
Inox	150°C – 24h	4. 10 <sup>-12</sup>
	200°C – 24h	3. 10 <sup>-12</sup>
	300°C – 24h	5. 10 <sup>-13</sup>
Cuivre OFS	150°C – 24h	3. 10 <sup>-12</sup>
	200°C – 24h	~ 10 <sup>-14</sup>
Alliage Al.	150°C – 24h	~ 10 <sup>-13</sup>

Des étuvages répétés conduisent à une diminution progressive de  $q_{\text{H}_2}$  (~ 1,6 / cycle).



[Ref 33]

Après étuvage,  $q_{\text{H}_2}$  intrinsèque aux matériaux (peu évolution avec le t).

$$q(T) \propto e^{-\frac{E_d}{R \cdot T[K]}}$$

T: température de mesure

Ed: énergie d'activation de la diffusion d'H

50 kJ/(mol.K) pour inox

39 kJ/(mol.K) pour Cu

Autres gaz présents après étuvage:

- CH<sub>4</sub>, CO ( $q_G \ll q_{\text{H}_2}$ ).

## Réduction du dégazage $H_2$ :

### 1) Vacuum firing: étuvage à très haute température sous vide.

950°C pendant 2h pour Inox permet de traiter efficacement une épaisseur de 5 mm ( $q_{H_2} \sim 10^{-15} \text{ mbar.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ )  
Pour les composés plus épais (brides) seule une peau externe est « vidée » d'H ( $q_{H_2} \sim 2.10^{-13} \text{ mbar.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ )  
 $[H]_{\text{inox}}$  limite =  $6 \cdot 10^{15}$  atomes/cm<sup>3</sup> pour pression four =  $10^{-5}$  mbar.

### Effets potentiels:

- Pas d'effet mécanique majeur sur inox 316L et LN
- Perte de dureté sur 304L (début recristallisation).
- spécif. brides CF conservées pour 304L, 316L et LN.
- Nouvelle couche d'oxyde en surface (plus riche en Fe, sublimation Cr et Mn).
- Risque de formation de couche de BN (surtout pour 316LN).

### 2) Chauffage à l'air.

400°C pendant dizaines h pour Inox  
=> formation d'une couche d'oxydes à la surface très riche en Fe.  
Pas de déplétion en H dans la matière, mais formation d'une barrière.

### Pour le Cuivre et les alliages d'aluminium:

cycle d'étuvages de 200°C sur 24h réduisent  $q_{H_2} < 10^{-13} \text{ mbar.l.s}^{-1}.\text{cm}^{-2}$



Fig. 17 : Vue depuis le haut du four de 'vacuum firing' du CERN. Les dimensions utiles sont d'environ 6 m par 1 m de diamètre.

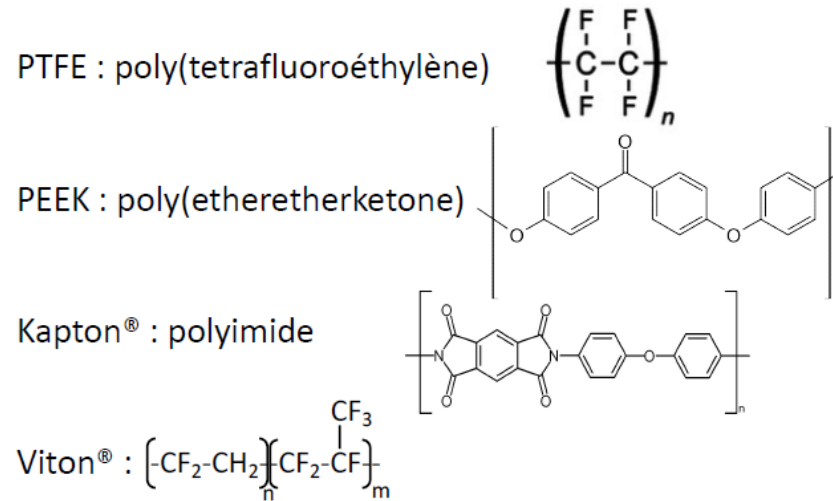
[Ref 1]

# Exemples: Polymères

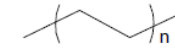
Un polymère est une macromolécule formée d'unités (monomères) liées par des liaisons covalentes.

➤ Grande variabilité dans nature et propriétés des polymères:

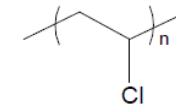
## Composition chimique



PE : polyéthylène



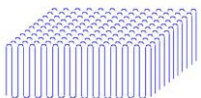
PVC : poly(vinyl chloride)



[Ref 26]

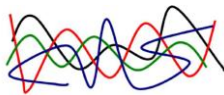
## Structure

Cristalline

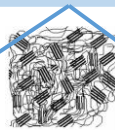


[Ref 33]

Amorphe



Semi-cristalline



Zone vitreuse

Zone élastique

=> Grande variabilité des taux de dégazages.

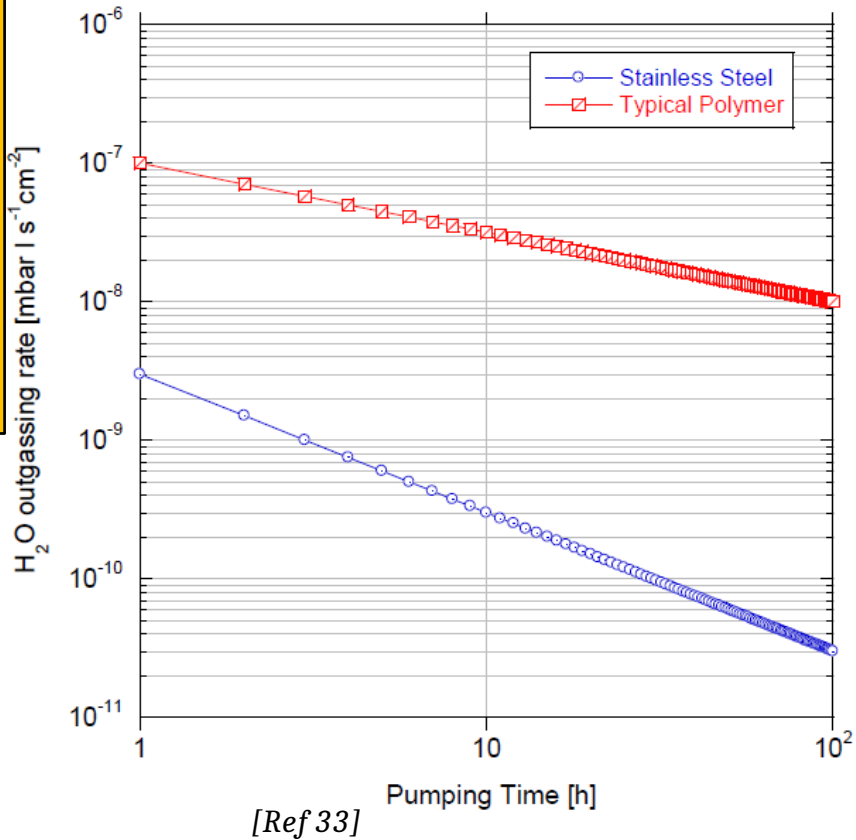


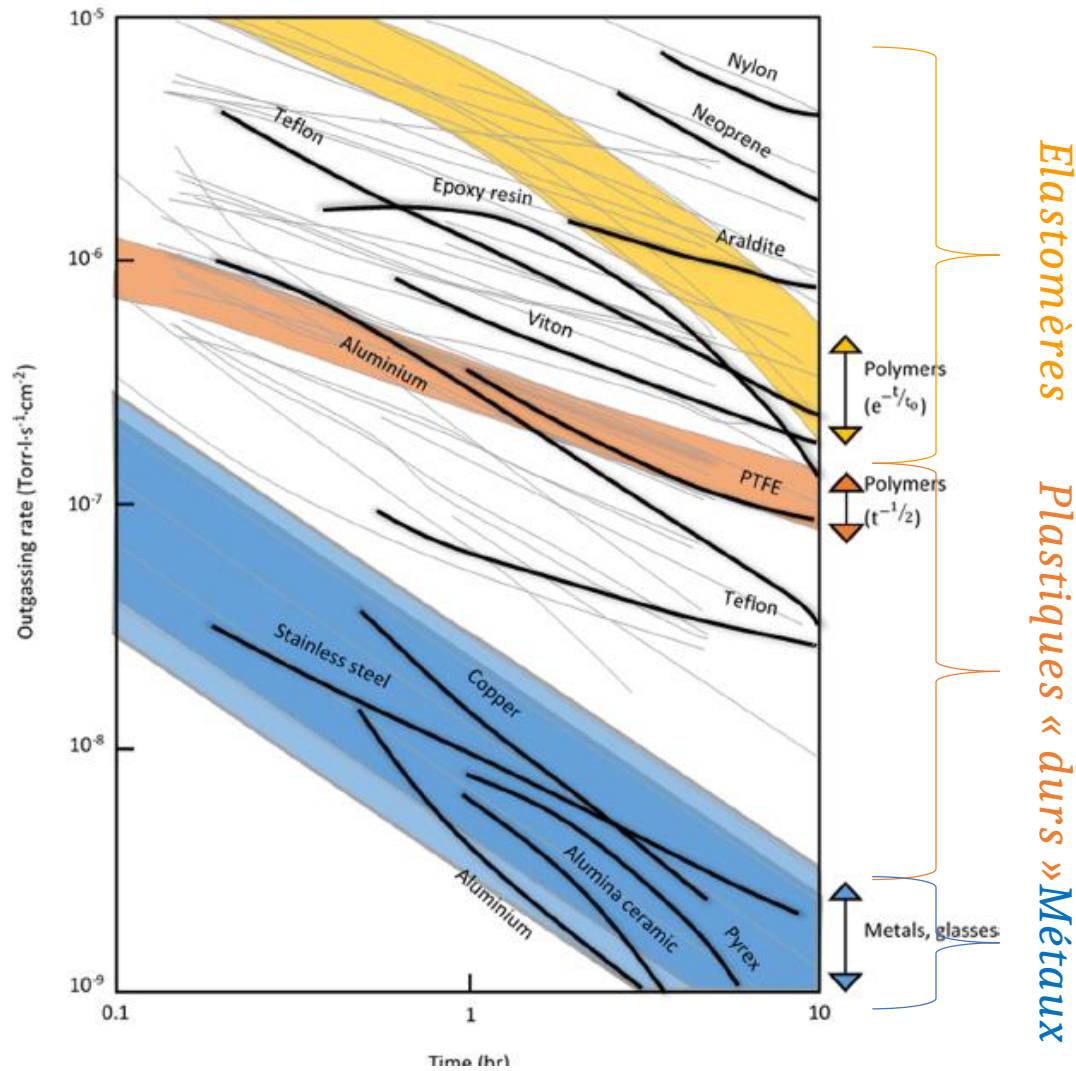
$q_G$  polymères  $\gg$   $q_G$  des métaux

- Polymères peuvent dissoudre gaz et solvants (= éponges)
  - H<sub>2</sub>O à quelques %<sub>m</sub> (0,01 %<sub>m</sub> -Téflon- jusqu'à 10 %<sub>m</sub>)
    - Viton (MgO -> H<sub>2</sub>O)
  - CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar, ....
  - HC à hautes températures
- La diffusion  $\gamma$  est plus rapide
  - H<sub>2</sub>O traverse 20  $\mu$ m de PEEK / jour ( $q_{H_2O} (PEEK.) \sim 20\,000 \cdot q_{H_2} (inox)$ ).
- La perméation aux gaz atmosphériques n'est pas négligeable.
  - H<sub>2</sub>O est la molécule la plus soluble.
  - He est le gaz le plus perméable (attention lors de détection fuite)

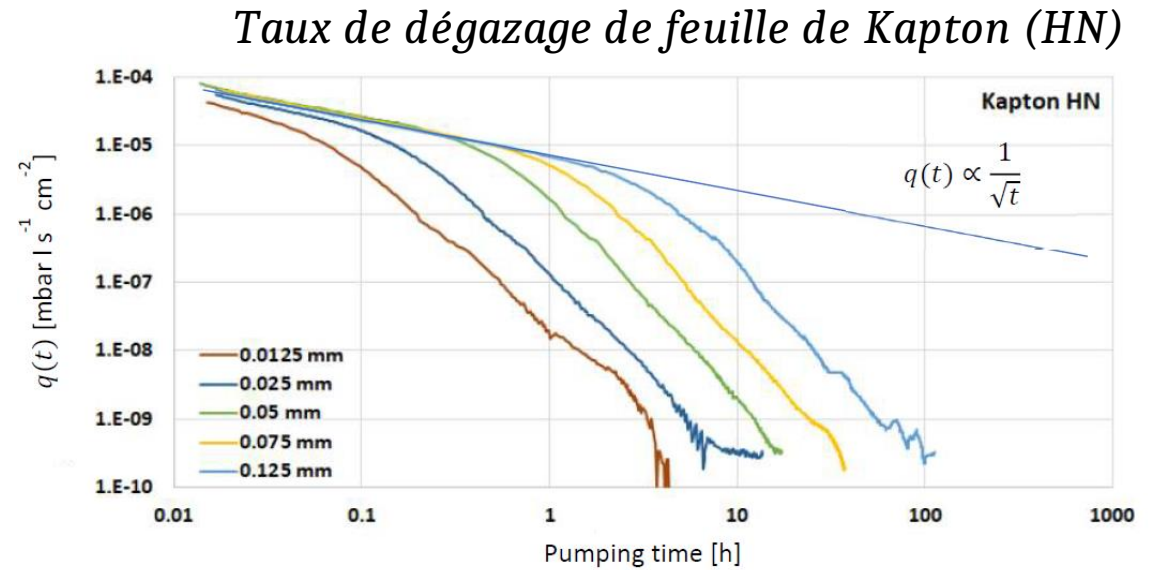
$$q_{H_2O} \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$$

Décroissance plus lente que pour les métaux.





[Ref 36]



[Ref 43]

Changement de régime apparaît plus tôt quand l'épaisseur est plus petite.

- **Modèle de diffusion en 3 étapes:**
  - Régime de diffusion semi-finie ( $t^{0,5}$ ).
  - Régime de diffusion finie ( $e^{-t}$ ).
  - Puis décroissance semble en  $t^{-3}$
- **Source supplémentaire de gaz**
  - $H_2O$  dissoute dans les micro-vides de la zone amorphe.

➤  $q_{H_2O}$  n'évolue pas toujours suivant  $t^{0,5}$  (borne supérieure).  
 ➤ Augmenter l'épaisseur de 0,1 mm peut augmenter temps pompage d'un facteur 10.

R.N. Peacock, J. Vac. Sci. Technol., 17(1), p330, 1980

[Ref 33]

**JOINTS**

Polymer	$q_G$ (torr.l/(s.cm <sup>2</sup> ))	
	Unbaked, 1 h pumping	Baked, ulti (100°C 16h)
Fluoroelastomer (Viton)	$4 \times 10^{-7}$ - $2 \times 10^{-5}$	$3 \times 10^{-11}$ - $2 \times 10^{-9}$
Buna-N	$2 \times 10^{-7}$ - $3 \times 10^{-6}$	—
Neoprene	$5 \times 10^{-5}$ - $3 \times 10^{-4}$	—
Butyl	$2 \times 10^{-6}$ - $1 \times 10^{-5}$	—
Polyurethane	$5 \times 10^{-7}$	—
Silicone	$3 \times 10^{-6}$ - $2 \times 10^{-5}$	—
Perfluoroélastomère	$3 \times 10^{-9}$	$3 \times 10^{-11}$ - $3 \times 10^{-10}$
Teflon	$2 \times 10^{-8}$ - $4 \times 10^{-6}$	—
KEL-F	$4 \times 10^{-8}$	$3.5 \times 10^{-10}$
Polyimide (Kapton)	$8 \times 10^{-7}$	$3 \times 10^{-11}$

Elastomères (ex. Viton, Néoprène, Silicone):

- $q_G \gg$
- Etuvage réduit le taux de dégazage.

Mais

- Les polymères sont perméables donc sensibles à la l'humidité atmosphérique (recharge).

Plastiques « durs »

$q_{eq. N2}$ (mbar.l/(s.cm <sup>2</sup> ))	10 h à T amb.	100 h à T amb.	Après 100h à 200°C
Kapton (13 µm)	$4.10^{-10}$	$4.10^{-11}$	$1.10^{-12}$
Kapton (50 µm)	$5.10^{-9}$	$2.10^{-10}$	$9.10^{-13}$
PEEK (10 mm)	$3.10^{-6}$	$9.10^{-8}$	$7.10^{-13}$

- Evolution taux dégazage dépend du polymère ... et de son histoire (fabrication, conditionnement, ...).
- Après étuvages à 100°C puis à 200°C (100h), réduction de  $q_{eq. N2}$  sur plusieurs ordres de magnitude.

➤  $q_G$  intrinsèque aux polymères (mais varie avec t et T).  
 ➤ Etuvage nécessaire, même pour les élastomères.

[Ref 30]

Sample	Total outgassing rates (N <sub>2</sub> eq.)				
	(Pa m <sup>3</sup> )/(s m <sup>2</sup> ) $\times 10^{-3} \Rightarrow \text{mbar.l}/(\text{cm}^2.\text{s})$				
	at 10 h, RT	at 100 h, RT	at 100 h, 100 °C	at 100 h, 200 °C	30 h after bake, RT
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.2 (1.3) $\times 10^{-7}$	4.3 (1.2) $\times 10^{-8}$	3.6 (3.0) $\times 10^{-8}$	1.6 (2.0) $\times 10^{-7}$	7.2 (4.0) $\times 10^{-9}$
MgO-01	7.7 (0.9) $\times 10^{-4a}$	4.1 (0.5) $\times 10^{-5}$	1.6 (0.2) $\times 10^{-5}$	—	1.1 (0.2) $\times 10^{-7}$
Macor	2.5 (0.4) $\times 10^{-6}$	6.4 (0.9) $\times 10^{-7}$	1.7 (0.2) $\times 10^{-6}$	1.0 (0.3) $\times 10^{-6}$	1.1 (0.6) $\times 10^{-8}$
SiO <sub>2</sub>	2.3 (8.4) $\times 10^{-8}$	8.1 (10.3) $\times 10^{-9}$	3.2 (2.7) $\times 10^{-8}$	5.2 (10.9) $\times 10^{-9}$	6.6 (2.9) $\times 10^{-9}$
MgO-02	3.2 (0.3) $\times 10^{-4a}$	4.1 (0.6) $\times 10^{-5}$	1.3 (0.2) $\times 10^{-5}$	2.2 (0.2) $\times 10^{-4a}$	4.9 (1.0) $\times 10^{-7b}$
TiO <sub>2</sub>	2.6 (1.6) $\times 10^{-7}$	2.9 (1.8) $\times 10^{-8}$	4.7 (4.7) $\times 10^{-8}$	3.0 (7.4) $\times 10^{-7}$	4.1 (4.1) $\times 10^{-9}$
AlN	6.1 (0.9) $\times 10^{-5}$	1.5 (0.2) $\times 10^{-5}$	3.0 (0.5) $\times 10^{-5}$	5.7 (1.3) $\times 10^{-5}$	4.0 (1.0) $\times 10^{-8}$
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	8.9 (1.4) $\times 10^{-5}$	5.3 (0.8) $\times 10^{-6}$	6.0 (0.9) $\times 10^{-6}$	9.0 (2.2) $\times 10^{-6}$	5.3 (5.7) $\times 10^{-9}$
TiN	9.4 (0.9) $\times 10^{-5a}$	1.4 (0.2) $\times 10^{-5}$	1.7 (0.3) $\times 10^{-5}$	1.5 (0.3) $\times 10^{-5}$	1.4 (0.7) $\times 10^{-8}$
BN	2.2 (0.2) $\times 10^{-4a}$	1.5 (0.1) $\times 10^{-5a,c}$	2.1 (0.3) $\times 10^{-5}$	9.7 (2.0) $\times 10^{-6}$	3.3 (0.9) $\times 10^{-8}$
SiC	6.5 (8.4) $\times 10^{-8}$	5.0 (9.5) $\times 10^{-9}$	4.3 (6.1) $\times 10^{-8}$	9.0 (33.3) $\times 10^{-7d}$	1.4 (3.6) $\times 10^{-9}$
B <sub>4</sub> C	3.4 (1.8) $\times 10^{-7}$	3.0 (1.7) $\times 10^{-8}$	7.3 (5.6) $\times 10^{-8}$	8.5 (15.5) $\times 10^{-7}$	9.3 (3.6) $\times 10^{-9}$
WC-02	2.5 (0.9) $\times 10^{-7}$	2.7 (1.1) $\times 10^{-8}$	7.7 (2.9) $\times 10^{-8}$	7.2 (42.0) $\times 10^{-8}$	7.0 (23.4) $\times 10^{-10e}$

[Ref 42]

### Céramiques à base d'oxydes:

- Grande variabilité des taux de dégazage.
- H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, traces d'alcanes.
- Décroissance  $\sim 10^{-2}$  après étuvage.

### Céramiques à base de nitrures:

- Homogénéité des taux de dégazage.
- H<sub>2</sub>O (+), H<sub>2</sub>, éthanol, CO/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.
- Décroissance  $\sim 10^{-3}$  après étuvage.

### Céramiques à base de carbures:

- Taux de dégazage faibles et homogènes.
- H<sub>2</sub> (+), H<sub>2</sub>O, éthanol, CO/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>.
- Décroissance  $\sim 10^{-2}$  après étuvage.

## Pourquoi ?

- Choix du matériau et des nuances.
- Sélection des processus post-traitement
  - Traitement de surface (usinage, polissage, dépôt, ...)
  - Procédures de nettoyage (chimique, ...)
  - Traitements thermiques (étuvage et compatibilité avec les hautes températures),
  - Conditions de stockage.

## Différentes méthodes de mesure du taux de dégazage.

Le point critique est la sensibilité de la mesure qui dépend de la sensibilité même de l'instrument de mesure (jauge ou RGA) et du taux de dégazage de l'enceinte.



Residual Gas Analyser (RGA)

Pressions  
partielles



Perturbations liées aux instruments de mesure:

- Pompage
- Dégazage ( $Q_{RGA} \sim 10^{-8}$  mbar.l/s,  $Q_j \sim 10^{-10}$  mbar.l/s)

Pression  
totale

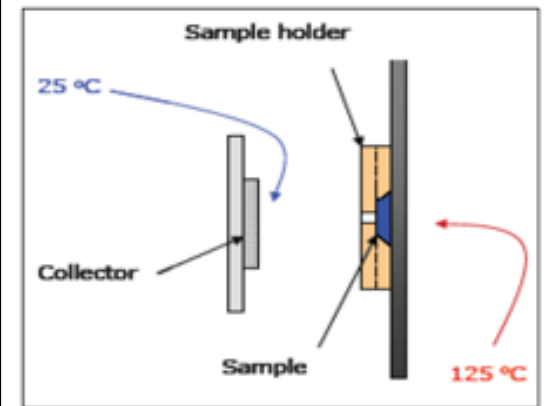


Jauge à ionisation

## Méthode par perte de poids

Chauffage de l'échantillon à 125°C pendant 24 heures à  $10^{-6}$  mbar (ASTM E-595-07).

- **Total Mass Loss (TML)**  
Perte de masse de l'échantillon avant et après le chauffage (%)
- **Collected Volatile Condensable Material (CVCM)**  
Masse de vapeur collectée (%)
- **Water Vapor Regained (WVR)**  
Masse de vapeur ré-adsorbée après mesure TML et remise à l'atmosphère 24h à 25°C (%)
- **Recovered Mass Loss (RML)**  
Perte de masse en tenant compte de la ré-adsorption liée à la remise à l'atm (%).  
 $RML = TML - WVR$



[Ref 28]

Méthode peu sensible et ne donnant pas la nature des gaz désorbés

➔ Application aux matériaux ayant forts  $q_G$  (polymères,...)

Méthode très utilisée dans le spatial et offrant de nombreuses bases de données.

Data base NASA <http://outgassing.nasa.gov>

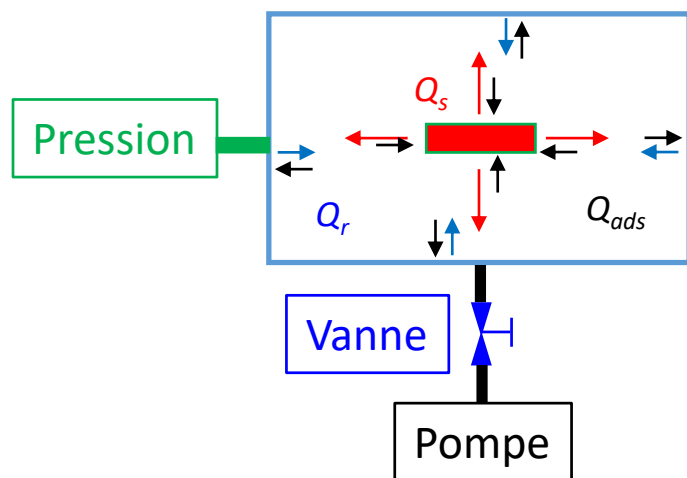
Outgassing database ESA:  
[http://esmat.esa.int/Services/outgassing\\_data/outgassing\\_data.html](http://esmat.esa.int/Services/outgassing_data/outgassing_data.html)

## Méthode par Accumulation

Mesure de l'évolution de la pression dans une enceinte fermée renfermant le composant à analyser.

Procédure:

- Introduction de l'échantillon
- Pompage de l'enceinte (étuvage possible)
- Quand la pression est stable, on isole l'enceinte.



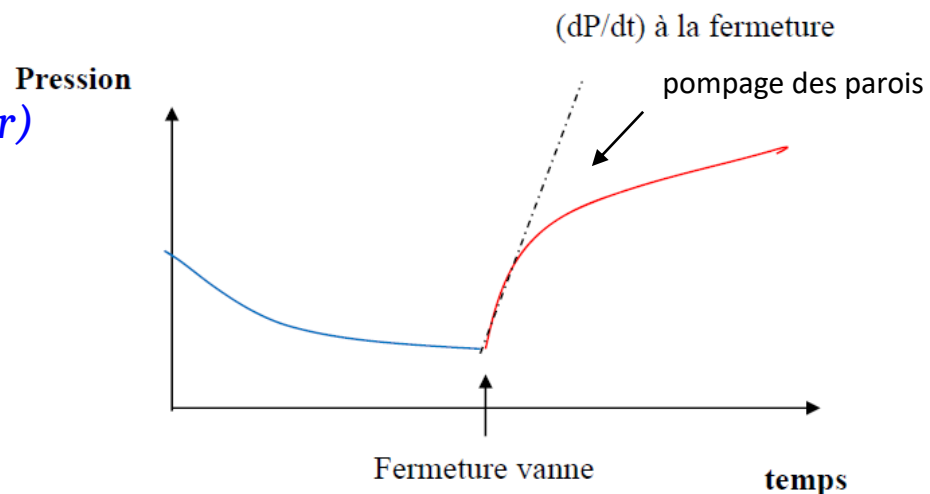
$Q_s \Rightarrow$  échantillon

$Q_r \Rightarrow$  réservoir + jauge (à déterminer)

$Q_{ads} \Rightarrow$  réservoir + échantillon

$$Q_{mes} = Q_s + Q_r - Q_{abs}$$

$$= V \frac{dP}{dt}$$



Réponse linéaire puis effet de pompage des parois et des jauges.

- Pas adapté pour mesure  $q_{H_2O}$

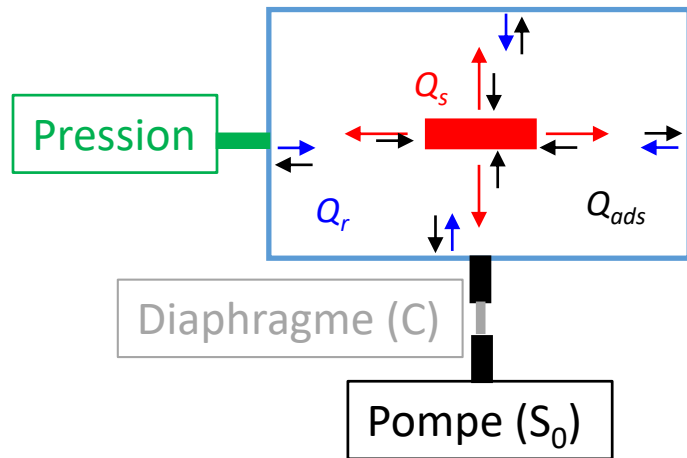
[Ref 28]

## Méthode dynamique

Mesure de la pression dans une enceinte ouverte contenant le composant à analyser munie d'un diaphragme.

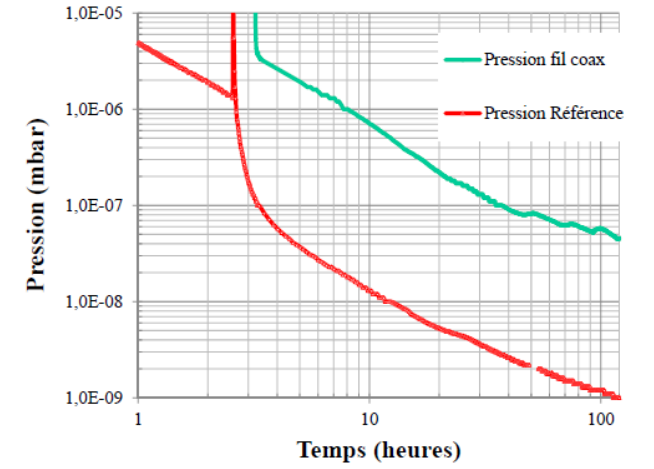
Procédure:

- Introduction de l'échantillon
- Pompage de l'enceinte (pendant  $t_v = V/S_{eff}$ )
- Mesure de la pression en continu.



$$\frac{1}{S_{eff}} = \frac{1}{C} + \frac{1}{S_0}$$

Pour  $t \gg t_v$  
$$P(t) = \frac{Q_s(t) + Q_r(t) - Q_{abs}(t)}{S_{eff}}$$



[Ref 28]

Difficulté de connaître  $S_{eff}$  avec précision  $\Rightarrow C \ll S_0$ .  
Détermination de  $Q_r$  (mesure à vide).

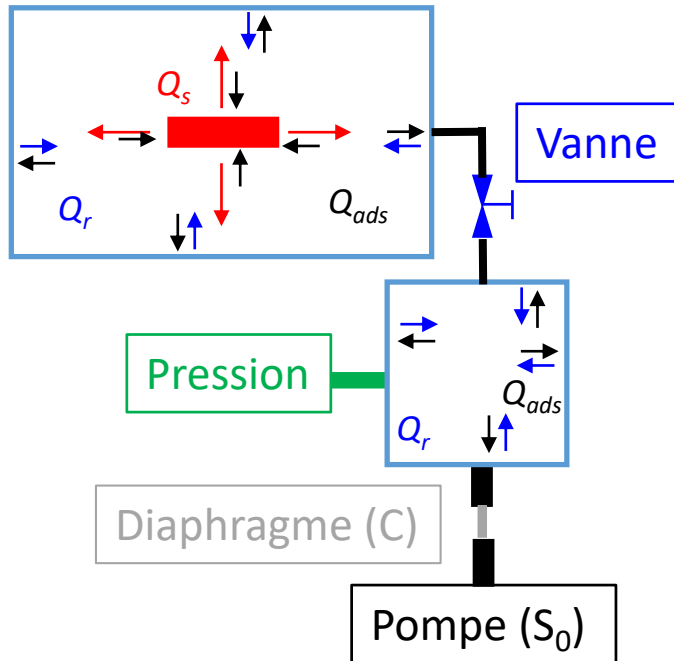


## Méthode couplée (dynamique + accumulation)

Dégazage de l'échantillon pendant un temps d'accumulation  $t_a$  puis mesure dynamique.

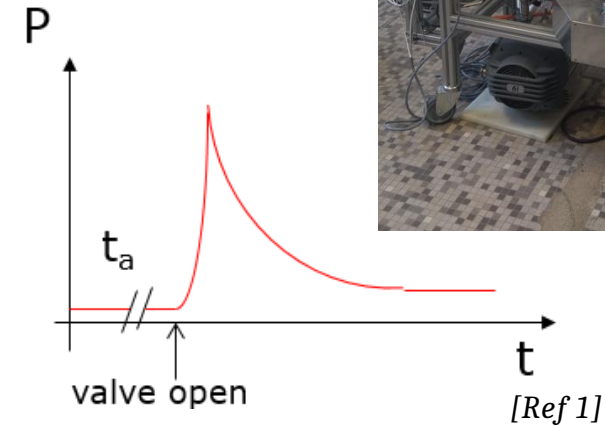
Procédure:

- Introduction de l'échantillon dans un réservoir d'accumulation
- Pompage du réservoir (étuvage possible) puis fermeture de la vanne.
- Après un temps d'accumulation  $t_a$ , ouverture de la vanne et mesure de la pression.



$$Q_{mes} = Q_s + Q_r - Q_{ads}$$

$$= S_{eff} \int_{t_a}^{t_a + \Delta t} P(t) \cdot dt$$



TREVO, LP2I

- (-) Difficulté de connaître  $S_{eff}$  avec précision.
- (-)  $Q_{ads}$  pas négligeable ( $H_2O$ ).
- (+) Pas d'effet de la jauge sur la quantité de gaz accumulés.
- (+)  $t_a$  long permet de rendre la technique sensible et limiter impact de  $Q_r$ .

- Les surfaces sont des sources de gaz (et ce n'est pas négligeable).
- Gaz majoritaires en fonction des gammes de pression.

- Taux de désorption des solides non étuvés varie avec le temps.

- Pour les métaux.

$$q_G \propto t^{-1}$$

- Pour les polymères.

$$q_G \propto t^{-0,5}$$

- Avant étuvage,  $q_{H_2O}$  n'est pas une valeur intrinsèque aux métaux (ne dépendent pas des métaux, des traitements de surface).

- $H_2$  est le principal gaz libéré par les métaux étuvés.

- Les gaz sont plus solubles et mobiles dans les polymères que dans les métaux => «  $q_{G, polym} \gg q_{G, métaux}$  »

Pressure (mbar)	Major Gas Load
Atmosphere	Air (N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Ar, CO <sub>2</sub> )
10 <sup>-3</sup>	Water vapour (75%-95%)
10 <sup>-6</sup>	H <sub>2</sub> O, CO
10 <sup>-9</sup>	CO, H <sub>2</sub>
10 <sup>-10</sup>	CO, H <sub>2</sub>
10 <sup>-11</sup>	H <sub>2</sub>

- Après étuvage,  $q_{H_2}$  est une valeur intrinsèque aux métaux.

- La méthode la plus efficace pour éliminer  $H_2O$  est l'étuvage à  $T > 120^\circ C$ .

- La perméation à travers les polymères n'est pas négligeable (attention à  $H_2O$  et à He).

- Les polymères doivent être étuvés.

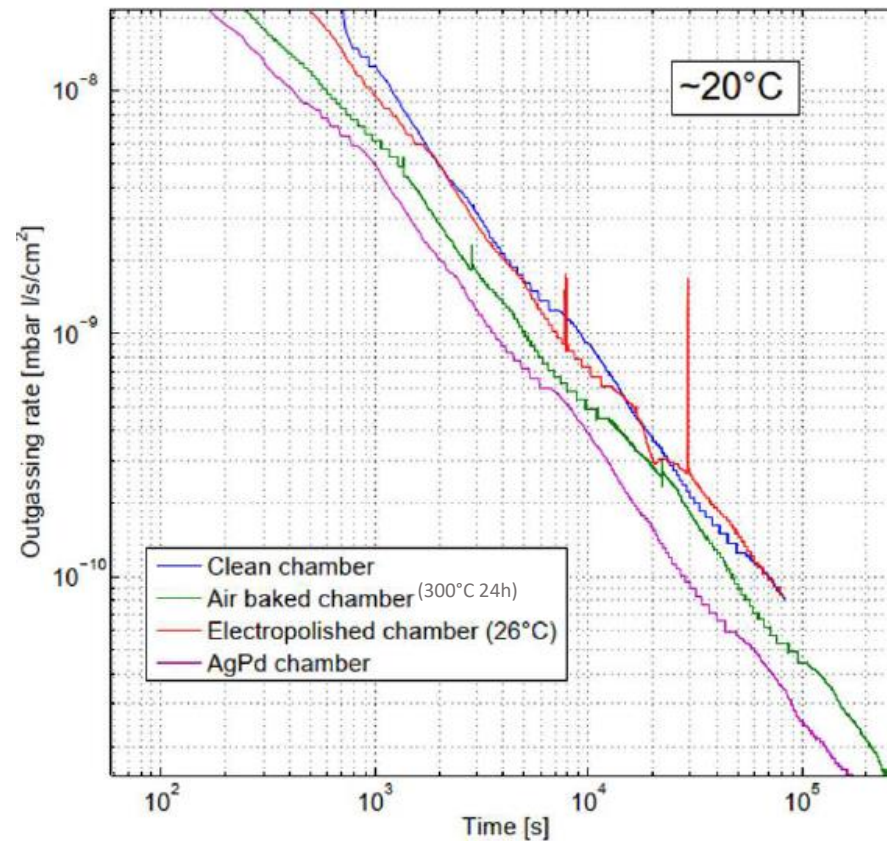


- Ref 1: « *Outgassing of vacuum materials and its reduction* », P. Chiggiato, CERN Accelerator School, 2004.
- Ref 4: « *Le dégazage sous vide* », B. Mercier, journées RTV, 2010.
- Ref 5: « *Techniques du Vide* », R. Levallois, Ecole des accélérateurs IN2P3, 2021.
- Ref 6: « *Les mécanismes de dégazage* », R. Levallois, journées RTV, 2019.
- Ref 7: « *Thermal Outgassing* », K. Jousten, Proceedings of the 2004 CERN Accelerator School.
- Ref 8: « *Le vide dans les accélérateurs* », P. Dologieviez, Ecole des accélérateurs IN2P3, 2016.
- Ref 9: « *Vacuum systems* », V. Baglin, CERN Accelerator School webinar, 2021.
- Ref 17: « *Technique du Vide* », J. Arianer, <https://cel.archives-ouvertes.fr/cel-00092956>, 2006.
- Ref 18: « *Techniques de désorption* », B. Mercier, Ecole des matériaux pour le vide IN2P3, 2008.
- Ref 26: « *Les matériaux polymères: structure et comportement sous vide* », A. Hébraud, journées RTV, 2019.
- Ref 28: « *La mesure du dégazage* », B. Mercier, journées RTV, 2019.
- Ref 30: « *Outgassing behavior of different high-temperature resistant polymers* », K. Battes & al,  
J. Vac. Sci. Technol. A 36(2), 2018.
- Ref 33: « *Outgassing properties of vacuum materials for particle accelerators* », P. Chiggiato, Proceedings of the CERN Accelerator School, 2017.
- Ref 36: « *A review of outgassing and methods for its reduction* », R. Grinham & A. Chew, Appl. Sci. Converg. Technol. 26(5), 2017.

- Ref 37: « *The problem of water in Vacuum Systems* », H.F. Dylla, CERN Accelerator School, 2006.
- Ref 39: « *Model for the outgassing of water from metal surfaces* », M. Li & H.F. Dylla, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11(4), 1993.
- Ref 41: « *Développement expérimental d'un télescope Compton au xénon liquide pour l'imagerie médicale fonctionnelle* », T. Oger, Thèse, 2012.
- Ref 42: « *Systematic study of the outgassing behavior of different ceramic materials* », K. Battes & al, *J. Vac. Sci. Technol. B* 39(3), 2021.
- Ref 43: « *Outgassing rates of PEEK, Kapton and Vespel polymers* », S. Sammartano, thèse, 2020.
- Ref 44: « *Cold/Sticky systems* », V. Baglin, CERN Accelerator School, 2007.
- Ref 45: « *Surface, surfaces et surfaces* », J. Faerber, journées RTV, 2019.
- Ref 46: « *Mesure de rugosité de surfaces techniques à l'aide de la méthode BET* », V. Baglin, CERN, *Vacuum Technical Note* 97-03, 1997.
- Ref 47: « *Changes in Roughness Factors of a 304 and 316LN Stainless Steel with ion bombardment and discharge cleaning* », K. Watanabe & al, *Journal of Nuclear Materials*, 93&94 , pp 679-685, 1980.
- Ref 48: « *Cryopumping – basics and applications* », C. Day, CERN Accelerator School, 2007.

[https://ncsx.pppl.gov/NCSX\\_Engineering/Materials/VacuumMaterials/Outgassing\\_Data.pdf](https://ncsx.pppl.gov/NCSX_Engineering/Materials/VacuumMaterials/Outgassing_Data.pdf)

*Merci pour votre attention*



*Outgassing properties of vacuum materials for particle accelerators, P. Chiggiato (2017), Proceedings of the 2017 CERN Accelerator School.*

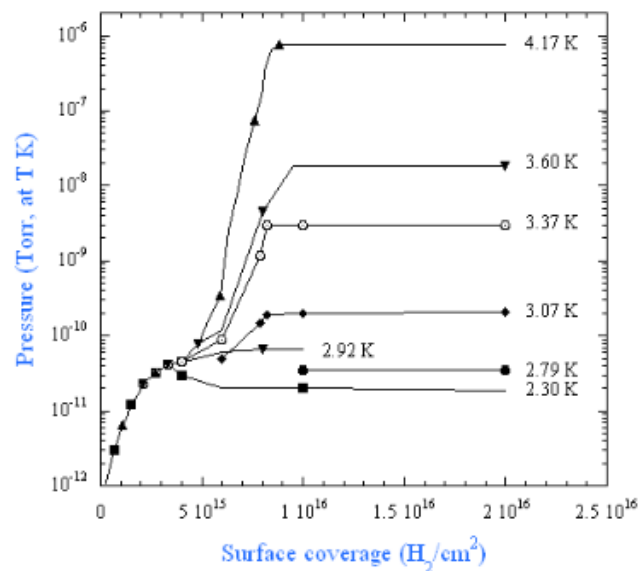
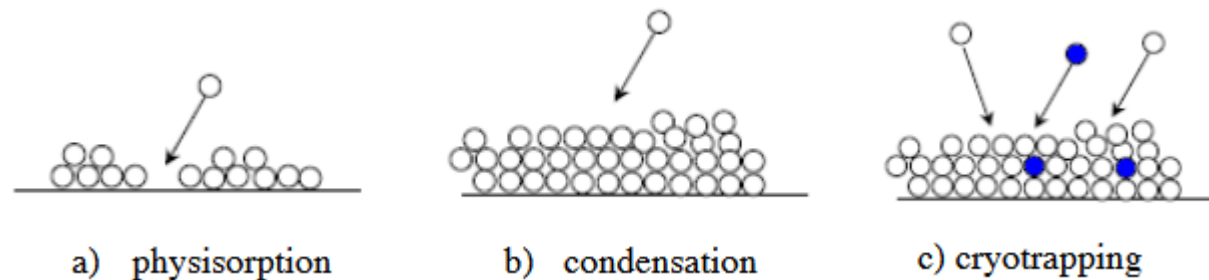
**Fig. 9:** Water vapour outgassing rates of stainless steel that underwent four different surface treatments [34] : as cleaned by detergent (blue), air baked at 300°C for 24 hours (green), electropolished (red), coated with PdAg (violet). The measurement temperature is 20°C, except for the electropolished vessel (26°C). The spikes shown in the curve of the electropolished sample are instrumental artefacts. The measurements were performed by Riccardo Renzi and José A. Ferreira Somoza at CERN.

Température (K)	$\tau$ (s) $N_2$	$\tau$ (s) $H_2O$
77	$2 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^{43}$
293	$7 \cdot 10^{-8}$	62
473	$4 \cdot 10^{-10}$	$10^{-4}$

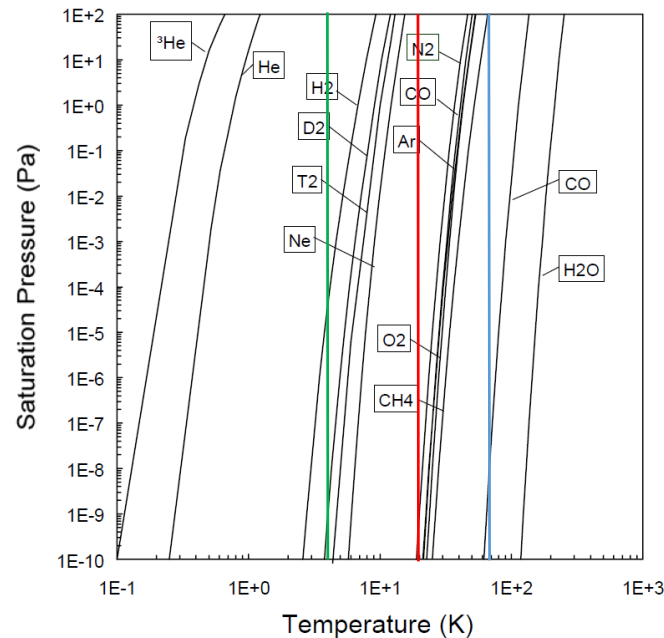
=> cryopompage

=> étuvage

➤ 3 régimes de Cryopompage:



[Ref 45]



- @ 77 K => condensation  $H_2O$  et HC.
- @ 20K => condensation air,
- @ 4 K => condensation Ne et  $H_2$ .

[Ref 48]