





TECHNIQUES DE DESORPTION

introduction

la désorption de la vapeur d'eau

- 📫 Étuvage in situ
- Les techniques d'étuvage
- 🗩 La remise à la P_{ATM}

La désorption de l'hydrogène



Les traitements haute température

Les dépôts

Les désorptions « dynamiques »

BRUNO MERCIER Service Vide L.A.L mercier@lal.in2p3.fr

conclusion



La désorption de la vapeur d'eau





La désorption de la vapeur d'eau





La désorption de la vapeur d'eau: L'étuvage in situ





Le choix de la température

La température max est limitée principalement par la nature des matériaux et de l'instrumentations utilisés sur l'enceinte

Exemple de l'aluminium, du viton, des matériaux à faible tension vapeur saturante, des connecteurs, des translateurs, des hublots...



Les contraintes mécaniques, de positionnement

évaluation de l'efficacité d'un étuvage

Hypothèse

Un étuvage est considéré comme efficace quand 90% de la vapeur d'eau sont éliminés



La désorption de la vapeur d'eau: L'étuvage in situ

évaluation de l'efficacité d'un étuvage

Calcul approximatif du taux de couverture θ de vapeur d'eau sur la surface

1

Par simplification, nous prenons l'isotherme de Langmuir, avec une énergie de désorption constante de 25 Kcal/mol:

$$\theta = \frac{\mathbf{A} \cdot \mathbf{P}}{\mathbf{B} + \mathbf{A} \cdot \mathbf{P}} \text{ avec} \qquad \mathbf{A} = \sqrt{\frac{1}{2 \cdot \pi \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{k} \cdot \mathbf{T}}}$$
$$\mathbf{B} = \frac{\mathbf{n}_0}{\mathbf{B}}$$

m= masse d'une molécule

k= constante de Boltzmann

6

n₀= nombre de molécules par unité de surface pour une monocouche

 τ = temps de séjour

Pour une surface parfaite, pour un arrangement optimum des molécules d'eau

τ

 $n_0 \sim 1,3.10^{15}$ molécules/cm² à revoir

calcul de la pression à obtenir à une température d'étuvage donnée et pour $\theta=0,1$

| | | T=100°C | P=10 ⁻⁹ mbar | |
|--|---------------|--------------------|--|--|
| $\mathbf{P} = \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{\theta}}{\mathbf{A} \cdot (1 - \mathbf{\theta})}$ | E=25 kcal/mol | T=120°C T=150°C | P=6.10 ⁻⁹ mbar P=6.10 ⁻⁸ mbar | |
| | | T=180°C | P=5.10 ⁻⁷ mbar | |
| | | T=200°C | P=1.5.10 ⁻⁶ mbar | |



La désorption de la vapeur d'eau: L'étuvage in situ

évaluation de l'efficacité d'un étuvage

L'obtention de ces pressions est fonction du temps d'étuvage et donc de la capacité effective de pompage de votre installation

Difficulté de calculer le temps de dégazage car dépend de nombreux facteurs: les conditions initiales (nettoyage, humidité,..), système de pompage, conductances

$\overline{\mathbf{1}}$

Il n'est donc pas suffisant d'indiquer la durée et la température d'étuvage Il est plus judicieux d'indiquer la température d'étuvage et la pression minimum obtenu à cette température

> Difficulté de la mesure de cette pression Jauge type Penning + cable 250°c max



L'utilisation de cordons chauffants

- Suivant les températures 150 à 300 W.m⁻¹
- un bon contact thermique

Nature de l'isolant

Attentions aux poussières (fibres de verre)



Ne pas les croiser (pour éviter les court-circuit)



Ne pas les enrouler directement sur des soufflets, sur les céramiques

Mauvais transfert thermique, création de points chauds







Cordons chauffants

Feuille métallique mince 0,1 mm



Une bonne isolation extérieur

Réduit la puissance à fournir



- Protection de l'instrumentation extérieure
- Homogénéisation de la température sur toutes les surfaces de l'enceinte

Utilisation de feuilles d'aluminium, si nécessaire des couvertures ou des rubans isolants + les feuilles alu

La montée en température



Une bonne fixation des thermocouples pour un bon contact (ruban adhésif haute température, bridage mécanique,....) aux endroits les plus sensibles.



La montée en température avec un régulateur doit être de l'ordre 1°C/min



Attention au vide limite du système de pompage

- En règle générale, utilisation de pompes turbo moléculaires (PTM)
- Connaissance de son vide limite (dépend de nombreux paramètres)
- Il peut être nécessaire d'étuver la PTM (< 120°C- voir données du constructeur) + la connectique entre la PTM et l'enceinte

Étuver toutes les surfaces de l'enceinte

Pompage turbo moléculaire



Étuvage d'un banc d'essai au LAL

Quelque % de surfaces non étuvées ou étuvées à trop basse température limite l'efficacité de l'étuvage



Les autres technologies

- Jaquettes d'étuvage pour matériels standards (vannes, brides, pompes ioniques, pompes turbo ...)
- Jaquette sur mesure ou étuve Coût important, valable pour des géométries complexes avec des démontages fréquents
 - Les lampes d'étuvage UHV
 - Élégant mais va dépendre de la géométrie de l'installation

Infra-rouge 1200 W halogène 500 W





Jaquettes d'étuvage



Photos étuve coupleurs LAL





Système d'étuvage de faible épaisseur

- Application pour les Chambres d'aimant, d'onduleur sur les accélérateurs (faible perméabilité magnétique, résistance aux rayonnement)
- - flexible et fin environ 0.25 mm
 - Nécessité d'avoir un bon contact thermique Colle acrylique, époxy, laminage, vulcanisation,...



Exemple: A 50°C, la puissance maximale pour un réchauffeur monté avec du PSA acrylique est 2.8 W/cm2.

Problème de l'adhésif (données Minco)



Réchauffeur laminaire

Problème de densité de puissance pour des T>180 °C





Distribution de la température (à droite) et vitesse de convection (à gauche) sur un quadripôle MQW pour 523 W/m



Comment minimiser l'adsorption d'eau après une remise à la PA

Le taux de dégazage et donc le temps de pompage sont fonction du temps et de la pression d'exposition à la vapeur d'eau

Le taux de dégazage $q_d = q_0 \cdot t^{-\alpha}$

- Une remise à l'air équivaut à perdre le bénéfice de son étuvage α~1
- Avec $P_0 = 10^{-3}$ mbar H_2O , une partie de l'étuvage est perdue $\alpha \sim 0.72$



Taux de dégazage de l'inox en fonction du temps t_0 (min) et de la pression P_0 (Torr) d'exposition à la vapeur d'eau

Pression de va peur d'eau à la



Comment minimiser l'adsorption d'eau après une remise à la PA



Filtre à particules

FIG. 2. An extremely dry nitrogen venting system. Two prefilters (a) 90 μ m, (b) 60 μ m; three main-filters (c) 7 μ m, (d) 2 μ m, (e) 0.5 μ m; and (f) a needle valve are involved.



Comment minimiser l'adsorption d'eau après une remise à la PA

Une entrée d'azote est nécessaire mais son efficacité est bien sur fonction du temps d'ouverture à la P_{atm} de l'installation.

L' ordre de grandeur

Application de la 2^{éme} loi de Fick: (approximations: cas du solide semi infini, P_{H2O} nulle dans l'enceinte, coeff. de diffusion constant,..)

$$P(x,t) = P_0 \cdot \left(1 - ferr(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}}\right) \quad ferr(y) = \frac{2}{\pi} \cdot \int_0^y e^{-t^2} dt$$

Coeff. de diffusion de H20 dans l'air à 25° C D= 2,56.10⁻⁵ m²/s

Minimiser si possible la durée d' intervention



C'est aussi diminuer les poussières, les hydrocarbures,...

Protection des ouvertures avec du papier alu dés que possible.

Diminuer le taux d'humidité



Évolution de la pression H₂O à la distance x=30 cm





La désorption de l'hydrogène

Nécessaire pour obtenir des pressions dans l'UHV XHV

Pourquoi l'hydrogène

→ Une quantité importante est dissoute dans les matériaux lors de leur élaboration Concentration comprise pour l'inox $80 < C_0 < 300 \text{ mbar.m}^3 (gaz)/m^3 (matière)$

Dans l'UHV, la diffusion de cet hydrogène est la seule source de gaz

Principalement deux manières d'y remédier

Créer une barrière de diffusion

Diminution la quantité dissoute dans le matériau



modèle de diffusion H_2

Le coefficient de diffusion de l'hydrogène

$$\mathbf{D}(\mathbf{T}) = \mathbf{D}_0 \cdot \mathbf{e}^{-\frac{\mathbf{E}_d}{\mathbf{R}.\mathbf{T}}}$$

Application de la 2^{ème} loi de Fick (cas du solide d'épaisseur L, D constant par rapport à x, Concentration C₀ supposée constante, P_{H2} nulle à l'extérieur)

 $\mathbf{C}(\mathbf{x},\mathbf{t}) = \frac{\mathbf{4} \cdot \mathbf{C}_0}{\pi} \cdot \mathbf{e}^{-\frac{\pi^2 \cdot \mathbf{D}(\mathbf{T}) \cdot \mathbf{t}}{\mathbf{L}^2} \cdot \sin(\pi \cdot \frac{\mathbf{x}}{\mathbf{L}})}$ Temps nécessaire pour éliminer 98% H₂ pour une épaisseur d'2mm d'inox avec C_o=145 mbar.m³/ m³ E_d=54 kJ/mol $D_0 \sim 6.510^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ à 20°C 342 ans à 900°C 11 min à 400°C 12 heures $\mathbf{q}(\mathbf{t},\mathbf{x}) = -\mathbf{D}(\mathbf{T}) \cdot \frac{\mathbf{d}\mathbf{C}(\mathbf{x},\mathbf{t})}{\mathbf{d}\mathbf{x}}$ Application de la 1^{ère} loi de Fick Avec L<< $(D(T).t)^{1/2}$ ou $F0=D(T).t / L^2 > 0.05$ $\mathbf{q}(t) = \frac{\mathbf{4} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{T}_{a})}{\mathbf{T}} \cdot \mathbf{e}^{-\frac{\pi^{2} \cdot \mathbf{D}(\mathbf{T}) \cdot t}{\mathbf{L}^{2}}}$ Taux de dégazage obtenu à la Température T_a après

un étuvage à la température T et un temps d'étuvage

Limite du modèle

Prendre en compte les conditions aux limites, les effets₁₈ de recombinaison de H $P_{H2}(x=0,x=L) \neq 0$



Loi de Sievert

IN2P3

$$C_{s} = 3000 \cdot \sqrt{P} \cdot e^{-\frac{E_{ds}}{R.T}}$$

Difficulté de déterminer cette pression à haute température

E_{ds} = 11,1 kJ/mol

19 Catalyse de l'inox sur l'eau (dissociation)



Taux de dégazage limite à Ta due à l'hydrogène dissous à T

À l'équilibre

$$q_s = D(T_a) \cdot \frac{C_s}{L}$$

Pour T=400°C P=10⁻³ bar Ta=20°C
,L=2mm
Dégazage limite H_a $q_s \sim 10^{-13}$ mbar l/s/cm

Un étuvage in situ pour éliminer l'hydrogène du matériaux est peu efficace, même à des températures de 400°C pour l'inox.

pour le cuivre OFE, un étuvage in situ à 200 (20 h) suffit pour diminuer H_2

Car la Concentration C₀ et la température de déoxydation sont faibles E~9 kcal/mol Taux de dégazage H₂ $q_s \sim 10^{-14}$ à 10^{-15} mbar.l/s/cm²

20

2



Par un étuvage haute température sous four sous vide Température de 400°C à 1000°C pour l'inox $1 \cdot 10^{-11}$ -=950°C 1.10⁻¹² 1.10⁻¹³ 38972693020041 1.10⁻¹³ 1.10⁻¹⁴ $1 \cdot 10^{-12}$ $1 \cdot 10^{-13}$ _=10mm Attention à la solubilité de L'hydrogène à haute température 4 mm 6 mm L=2mm $1 \cdot 10^{-15}$ 1 10 TEMPS EN HEURE

Le taux de dégazage limite va dépendre de la pression du four à la température d'étuvage



En général, traitement Inox à 950°C pendant 2H à P=10⁻⁵ mbar + étuvage in situ q(H₂)~10⁻¹⁴ à 10⁻¹⁵ mbar.I.s⁻¹.cm⁻² 21



Attention aux modifications structurales de l'inox

Peu de modification sur la dureté du métal, la surface est enrichie en Fe (évaporation du Cr)

Augmentation de la rugosité R_a d'un facteur 2 pour l'inox 304L

A la remise à la pression atmosphérique, le matériau conserve la « mémoire » de ce traitement haute température car le coefficient de diffusion de l'hydrogène est faible à la T° ambiante.



La désorption de l'hydrogène: barrière de diffusion

Dépôt d'un matériau de faible perméation à l'hydrogène

Étuvage à l'air

Pour l'inox un étuvage à l'air à environ 450°c pendant 48h /100h



- C'est bien une barrière à la diffusion
 - Energie de diffusion plus importante
 - Augmentation de l'épaisseur de l'oxyde
 ~X 10 de l'oxyde

Surface enrichie en fer, Ra identique



La désorption de l'hydrogène: barrière de diffusion



taux très faibles obtenus avec une réduction du coût très importante



La désorption de l'hydrogène: barrière de diffusion



Cependant, généralement, les résultats expérimentaux donnent des taux de dégazage plus important que prévu.



Hypothèse avancée :Défaut dans le dépôt (dépôt non continu dû aux poussières)

C. Bellachioma, Ph.D thesis, Università di Perugia





La désorption de l'hydrogène: barrière active

le dépôt NEG sur Cu, Inox, Alu, ...

- Vitesse sélective
- Effet de saturation rapide De l'ordre de la monocouches
 - Fonctionnement à des pressions faibles



Une dizaine d'activations est possible (avant que les vitesses de pompage diminuent)

Cependant même après saturation, le taux de dégazage reste faible $q(H_2) \sim 10^{-15} \text{ mbar.l.s}^{-1} \text{.cm}^{-2}$

P. Chiggiato CERN



00 ev

Les désorptions « dynamiques »

La désorption par bombardement électronique, photonique et ionique

Conditionnement des surfaces en fonction de la dose reçue Application sur les accélérateurs, les synchrotrons

Désorption par bombardement électronique



Désorption par bombardement ionique



Désorption par bombardement photonique



Ref[12] N. Hilleret

ce taux de désorption dépend de la nature du bombardement, de son énergie, de son angle incident, de la nature du matériaux et de ses traitements thermiques



Les désorptions « dynamiques »

- En général, le taux de désorption est plus élevé par bombardement ionique.
- les projectiles de masse plus importante vont pouvoir déposer une plus grande énergie sur le matériaux

la désorption ionique par plasma froid (glow discharge)



Une simple décharge en continu est en générale utilisée (plus complexe mais possibilité d'une décharge RF)





Les désorptions « dynamiques »

Désorption par plasma froid

Les gaz utilisés: Ar, O_2 , Ne, N_2 , He... Principalement de l'Ar + 5 à 10% O_2



Plus efficace pour diminuer le carbone de la surface Réaction de l'oxygène avec le carbone Donne des composés volatiles CO, CO₂ .. + finalement passivation de la surface

Attention à l'implantation des ions Dégazage important Diminution de la durée de vie faisceau ~Z²

risque de dépôt sur les matériaux isolants,

Diminution de ce problème en maintenant à ~200°C l'enceinte ou un étuvage après traitement Ou Plasma avec du gaz plus léger H, He

Ref.[13] E. Hoyt



Les désorptions « dynamiques »

 Ce traitement permet d'abaisser la teneur en carbone de la surface cependant son incidente (impact) sur les taux de dégazage de la vapeur d'eau semble réduit.
 Ref.[14, 15] K. Akaishi et all

Ref.[16] H F. Dylla and all

Le taux de dégazage est limité par la désorption du gaz de décharge implanté dans la surface des chambres

Ce traitement est surtout utilisé aussi comme un substitut aux décapages par les acides. Il est efficace, peu polluant, de coût modeste mais limité à des chambres simples.



Conclusion

Un étuvage in situ à 150-200°C permet d'éliminer H_éO et d'obtenir des taux de dégazage de l'ordre de 10⁻¹² mbar.l.s⁻¹.cm⁻² (H₂) et donc ce traitement permet de descendre rapidement dans l'UHV (~10⁻⁹ mbar avec un rapport surface dégazante/ capacité de pompage effective raisonnable A/s=1000) Chaque remise à la Patm, recontamination des surfaces en vapeur d'eau

Un étuvage Haute température (four sous vide ou air) ou certain dépôt permettent d'éliminer ou de bloquer l'hydrogène absorbé par les matériaux

Ce traitement + un étuvage in situ permet d'obtenir des taux de dégazage très faible de l'ordre de 10^{-14} mbar.l.s⁻¹.cm⁻² (H₂) voir une décade inférieur.

Cela peut permet de descendre rapidement dans l'UHV-XHV (~ 10^{-11} mbar avec un rapport A/s = 1000)

A Chaque remise à la Patm, le bénéfice de ce traitement est préservé.





Les références

- Ref.1 « Water outgassing » F. Dylla Cern Accelerator School CAS2006
- Ref.2 « Temperature programmed desorption (TDS) of water from iron, chronium, nickel and 304L stainless steel » J. P. Joly and all, Vacuum 59 854 (2000)
- Ref.3 « Water adsorption-desorption on aluminum surface » J. R. Chen and all, Applied Surface Science 169-170 (2001)
- Ref.4 « Ultraphin polyimide-stainless steel heater for vacuum system bake-out » C. Rathjen et al, PAC2005
- Ref.5 « Thin heaters and thermal insulation for temperatures up to 300°C in a radioactive environmemt » C. Blanchard et al, AT-VAC/GS Vacuum Technical Note 03-02 CERN
- Ref.6 « model of outgassing from metal surfaces. II » Minxu Li and H. F. Dylla, JVSTA 12(4) 1994
- Ref.7 « Water adsorption-desorption on aluminum surface » J. R. Chen and all, Applied Surface Science 169-170 (2001)
- Ref.8 « Thermal outgassing » P. Chiggiato Cern Accelerator School CAS2006
- Ref.9 « Outgassing performance of an industrial prototype tube for the Virgo antenna » P. Marin and all, Vacuum 49 309 (1998)
- Ref.10 « Ultra-high vacuum qualification of the prototype module for the 2x3 Km arms of the Virgo interferometer » V. Brisson and all, Vacuum 60, 9 (2001)
- Ref.11 « TIN thin film on stainless steel for extremely high vacuum material » K. Saito and all, JVSTA 13(3)
- Ref.12 «Non- Thermal outgassing » N. Hileret Cern Accelerator School CAS2006
- Ref.13 « Processing of OFE copper beam chamber for PEP-II » E. Hoyt and all, IEEE (1996)

Ref.14 «Production of UHV by He glow discharge cleaning in an unbaked vacuum chamber » K. Akaishi **ag**d all, Vacuum 48, 767 (1997)



Les références

Ref.15 «reduction of water outgassing and UHV production in an unbaked vacuum chamber bi Neon gas discharge» K. Akaishi and all, Vacuum 53, 285-289 (1999)

Ref.16 « Correlation of outgassing of stainless steel and aluminum with various surface treatments » H. F. Dylla and all, JVSTA 11(5) (1993)

Merci pour votre attention