

Difuze plynů v pevných látkách

plyn difunduje v pevné látce z oblasti s vyšší koncentrací do oblasti s nižší koncentrací

difuzní proud

$$I_1 = -D \text{grad } n_r = -D \frac{dn_r}{dx}$$

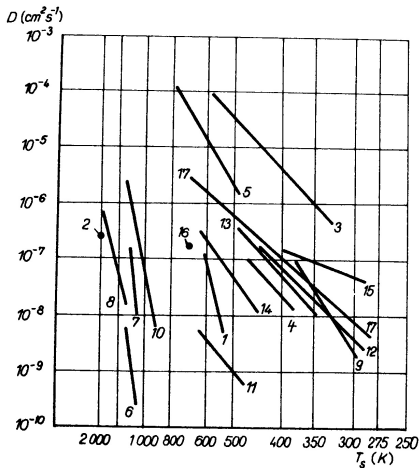
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_{ad}}{RT_s}\right)$$

H_{ad} - aktivační teplo difuze, T_s - teplota pevné látky

He v taveném křemenu

T_s	300-500 K	600-1300 K
H_{ad} [kJmol ⁻¹]	13.1	15.5
D_0 [cm ² s ⁻¹]	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$

Plyn	sklo	obsah sklotvorných složek [%]	H_{ad} [kJmol ⁻¹]
He	křemen	100	12.7-13.4
	vycor	99	11.7-14.1
	pyrex	94	14.5-16.4
	duran	92	15
H ₂	křemen	100	21.1-28.1
	duran	92	32
N ₂	křemen	100	51.6 - 70.3
O ₂	křemen	100	70.3



Obr. 3.20. Závislost koeficientu difúze D na teplotě (podle údajů autorů uvedených v textu k obr. 3.19 a Daytona, 1960)

Plyny v kovech: 1 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{W}$; 2 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{Mo}$; 3 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{Pd}$; 4 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}$;
5 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}$; 6 – $\text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}$; 7 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}$; 8 – $\text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}$; 9 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}$; 10 – $\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}$.

Plyny ve sklech: 11 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$; 12 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{sklo 12}$; 13 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{sklo 13}$; 14 –
 $\text{H}_2 \rightarrow \text{sklo 14}$; 15 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{sklo 15}$; 16 – $\text{H}_2 \rightarrow \text{sklo 16}$ (vycor); 17 – $\text{He} \rightarrow \text{sklo 17}$ (pyrex
7740). Čísla skel a jejich složení je uvedeno v textu k obr. 3.19

Pronikání plynů stěnou

Proud plynu přes stěnu závisí na koef. difuze, koef. rozpustnosti a tlacích na obou stranách stěny.

$$I_1 = -D \text{grad } n_r = -D \frac{dn_r}{dx}$$

plocha 1 cm^2 , tloušťka L , tlaky P_1, P_2 ; $P_2 > P_1$

$$I_1 dx = -D dn_r$$

$$I_1 \int_0^L dx = I_1 L = -D \int_{n_{r2}}^{n_{r1}} dn_r = D(n_{r2} - n_{r1})$$

$$I_1 = Dr \frac{P_2^u - P_1^u}{L}$$

Koeficient pronikání plynu

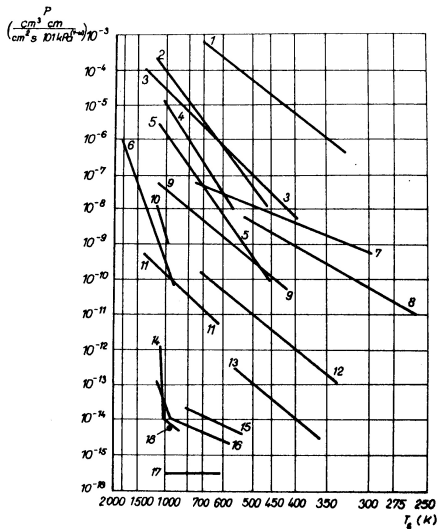
$$P_p = rD$$

$$P_p = P_{p0} \exp\left(-\frac{H_{apr}}{RT_s}\right); P_{p0} = r_0 D_0$$

H_{apr} - aktivační energie pronikání plynu

$$I_1 = Dr \frac{P_2^u - P_1^u}{L}$$

$$I_1 \doteq P_p P_2^u; L = 1 \text{ cm}; P_2 \gg P_1$$



Obr. 3.21. Závislost koeficientu pronikání P na teplotě (podle Waldschmidta, 1954; Nortona, 1957; Millera a Sheparda, 1961; Rogera, Dushmana a Laffertyho, 1962).

Plyny v kovech $\left[u = \frac{1}{2}, P = \left(\frac{\text{cm}^3 (\text{norm}) \text{cm}}{101 \text{ kPa}^{1/2} \text{cm}^2 \text{s}} \right) \right]$; 1 - $\text{H}_2 \rightarrow \text{Pd}$; 2 - $\text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}$;

3 - $\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}$; 4 - $\text{H}_2 \rightarrow \text{kovar}$; 5 - $\text{H}_2 \rightarrow \text{Cu}$; 6 - $\text{N}_2 \rightarrow \text{Ni}$.

Plyny ve sklech a keramice $\left[u = 1, P = \left(\frac{\text{cm}^3 (\text{norm}) \text{cm}}{101 \text{ kPa}^0 \text{cm}^2 \text{s}} \right) \right]$; 7 - He \rightarrow vycor; 8 -

He \rightarrow pyrex 7740; 9 - $\text{H}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$; 10 - $\text{N}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$; 11 - He \rightarrow keramika; 12 -

$\text{H}_2 \rightarrow$ sklo 1720; 13 - He \rightarrow sklo G; 14 - vzduch \rightarrow pyrokeramika; 15 - vzduch \rightarrow pyrex; 16 - vzduch \rightarrow keramika; 17 - vzduch \rightarrow sklo 1720; 18 - $\text{O}_2, \text{N}_2 \rightarrow$ pyrex

Koeficient pronikání P_p [$10^{-8} \frac{\text{cm}^3 \text{cm}}{\text{cm}^2 \text{s} 101 \text{kPa}}$]

materiál	N_2	O_2	H_2	CO_2	He
přírodní kaučuk	6	18	38	100	20
methylkaučuk	0.4	2	13	6	11
butylkaučuk	0.25	1	6	4	5
neopren G	25	3	10	20	4
buna-S	5	13	30	95	18
teflon	0.002	0.007		0.05	
polymetakrylát	2		18		5

Uvolňování plynu a z povrchu a tok plynu na povrch u velmi tlusté stěny

$$I_{10} = -D \left(\frac{\partial n_r}{\partial x} \right)_{x=0}$$

druhý Fickův zákon

$$\frac{\partial n_r}{\partial \tau} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial n_r}{\partial x} \right)$$

$$I_{1\tau} = n_{r0} \sqrt{\frac{D}{\pi \tau}}$$

Množství plynu uvolněné z jednotky povrchu za dobu τ

$$Q_1 = \int_0^\tau I_{1\tau} d\tau = 2n_{r0} \sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}$$

Proudění plynu ve stěnách konečné tloušťky

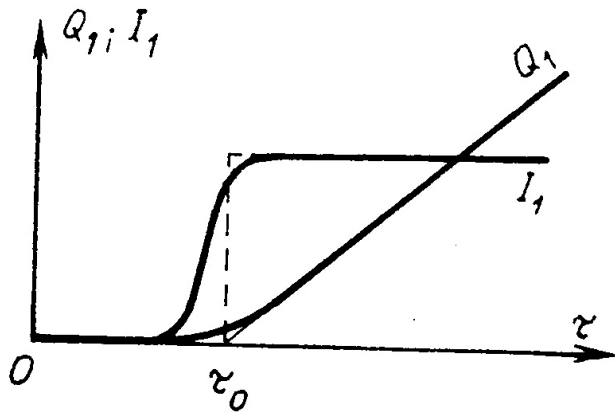
tloušťka stěny L , předem zcela zbavená plynů, $P_2 \gg P_1$

$$Q_1 = \int_0^\tau I_1 d\tau \approx \frac{n_{r2} D}{L} (\tau - \tau_0)$$

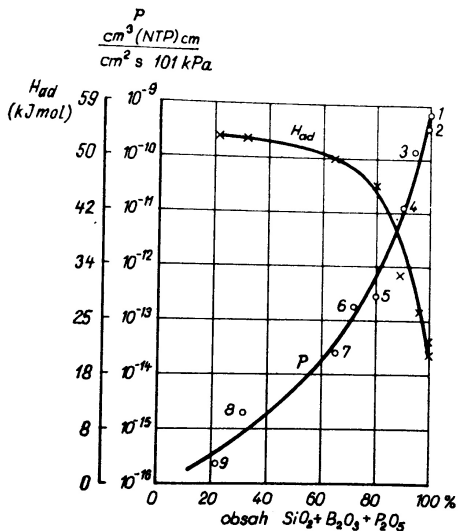
$$\tau_0 = \frac{L^2}{6D}$$

pro $\tau \gg \tau_0$

$$Q_1 = I_1 \tau = \frac{n_{r2} D}{L} \tau = \frac{Dr}{L} P_2^u \tau$$



Pronikání He sklem



Obr. 3.24. Závislost aktivační energie difúze H_{ad} a pronikání helia sklem s různým obsahem sklotvorných složek ($SiO_2 + B_2O_3 + P_2O_5$) při teplotě 373 K (podle Nortona, 1953; Eschbacha, 1960 a dalších). Číslo u křivek odpovídají číslům skel v tab. 3.16

Tab. 3.16. Složení skel, jejichž charakteristiky jsou uvedeny v obr. 3.24

Pořadové číslo v obr. 3.24	Název skla	Druh skla (Corning), blizký danému	Sklotvorné složky (%)				Al ₂ O ₃	PbO	Na ₂ O + K ₂ O	CaO + MgO	BaO	ZnO
			SiO ₂	B ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Σ						
1	tavený křemen	C-7940	100	–	–	100	–	–	–	–	–	
2	vycor	C-7910	96	3	–	99	1	–	–	–	–	
3	pyrex	C-7710	81	13	–	94	2	–	4	–	–	
4	borokřemičité	–	65	25	–	90	3	–	7	–	–	
5	hlinitofosforové	–	–	5	77	82	11	–	–	–	7	
6	sodnodraselné	C-0080	72	–	–	72	1	1	17	10	–	
7	hlinitokřemičité	C-1720	62	5	–	67	18	–	–	15	–	
8	olovnaté ¹⁾	C-8363	31	–	–	31	–	61	–	–	8	
9	olovnaté bez křemíku s malým obsahem alkálií	–	–	22	–	22	7	78	–	–	–	

Objem $V = 1$ l, povrch $A = 500 \text{ cm}^2$, tloušťka stěny $L = 1$ mm, teplota $T = 293$ K, vyčerpáme na tlak 10^{-10} Pa . Parciální tlak He ve vzduchu je $P_{\text{He}} = 0.5 \text{ Pa}$

$$I = I_1 A = P_p \frac{P_{\text{He}}}{L} A$$

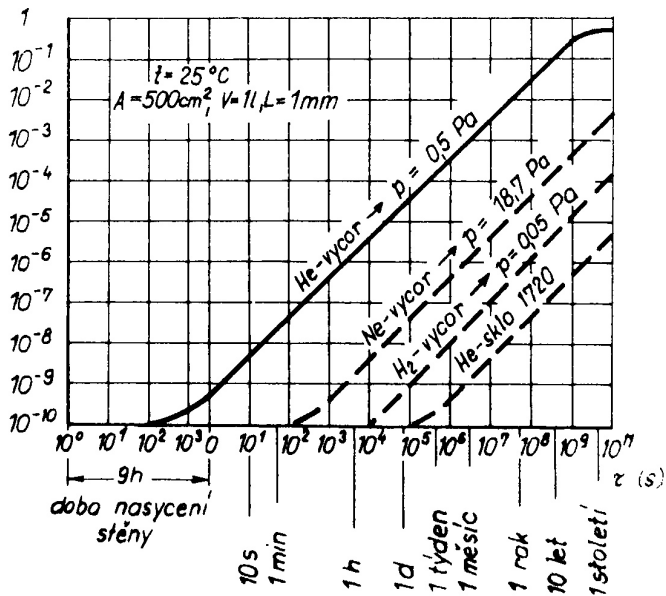
$$I = \frac{Q}{\tau} = \frac{PV}{\tau}$$

$$P = \frac{I}{V} \tau$$

$$P = 10^{-10} + 6 \cdot 10^{-10} \tau$$

$$\tau_0 = \frac{L^2}{6D} \doteq 9 \text{ h}$$

P (Pa)

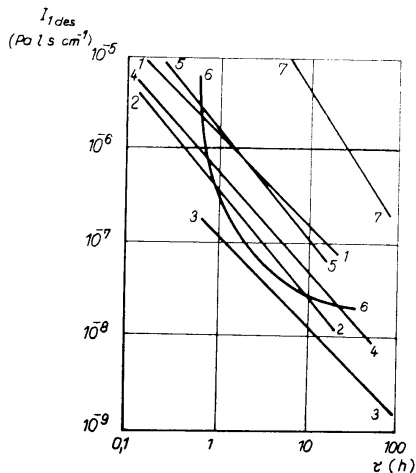


Desorpční proud z různých povrchů

Důležitá je teplotní a vakuová historie látek vakuové aparatury. Uvádí se I_{1des} a směrnice α_1 pro různé časy např. pro $\tau_1 = 1 h$ a $\tau_4 = 4 h$

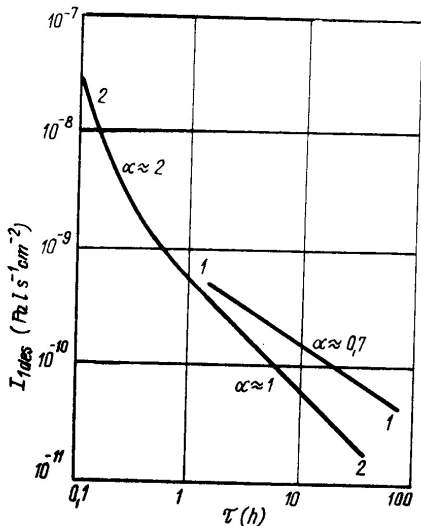
Tab. 3.18. Intenzita desorpce $I_{1 \text{ des}}$ ($10^{-5} \text{ Pa l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) za 1 h a za 4 h od počátku čerpání a koeficienty α_1 a α_4 některých látek při $T \approx 300 \text{ K}$. (Orientační hodnoty, podle Daytona a kol., 1959)

Látka	Doba od počátku čerpání			
	1 h		4 h	
	$I_{1 \text{ des}(1)}$	α_1	$I_{1 \text{ des}(4)}$	α_4
elastomery				
přírodní kaučuk – bílá a červená guma	12	0,5	6	0,5
butylkaučuk	20	0,7	6	0,6
neoprén	30–300	0,4–0,5	15–180	0,4–0,5
odplyněný neoprén	120	0,5	–	–
perbunan	5–90	0,65	2–40	0,6–1,1
plastické látky				
teflon	5	0,7	1,5	1
odplyněný teflon	0,1	2	–	–
araldit	5–80	0,3–1,3	1–20	0,5–1,3
epoxidová pryskyřice				
odplyněná	0,2	1,5	–	–
obsahující vodu	100	0,6	–	–
polyethylen	2,5	0,5	1,2	0,5
polyuretan	5	0,5	2,5	0,5
polychlorvinyl				
odplyněný	0,1	3	–	–

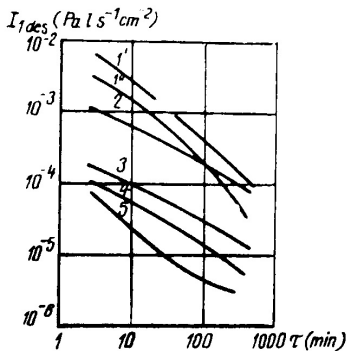


Obr. 3.26. Závislost intenzity desorpce $I_{1,des}$ na čase τ pro různé kovy při $T \approx 300 \text{ K}$ (podle Schrama, 1963)

1 – chromniklová nerezavějící ocel Z3CN s nepracovaným povrchem; 2 – ocel Z3CN elektrolyticky vyleštěná; 3 – ocel, vyleštěná skleněnými kuličkami; 4 – měkká ocel poniklovaná a vyleštěná; 5 – vysoce čistá měď elektrolyticky vyleštěná; 6 – hliník; 7 – dural



Obr. 3.27. Závislost intenzity desorpce $I_{1,des}$ na čase τ pro borokřemičité sklo M02A při $T_s = 300 \text{ K}$ (podle Henryho, 1961): 1 – po prvním ohřevu; 2 – po ohřevu trvajícím 5 h při teplotě 373 K a vystavení působení vzduchu po dobu 14 h



Obr. 3.28. Intenzita desorpce $I_{1 des}$ z povrchu elastomerů při teplotě 298 K jako funkce času (podle Hellera, 1958)

1 – syntetická guma (ploché těsnění 1', kruhové 1''); 2 – perbunan; 3 – araldit, polyuretan; 4 – teflon; 5 – hostaflon