

Difuze plynů v pevných látkách

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

difuzní proud

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

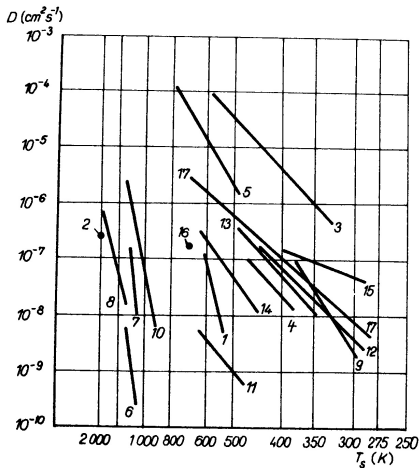
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{H_{ad}}{RT_s}\right)$$

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). Číslo 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.

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

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

$$I_1 dx = -D dn_r$$

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

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

Koeficient pronikání plynu

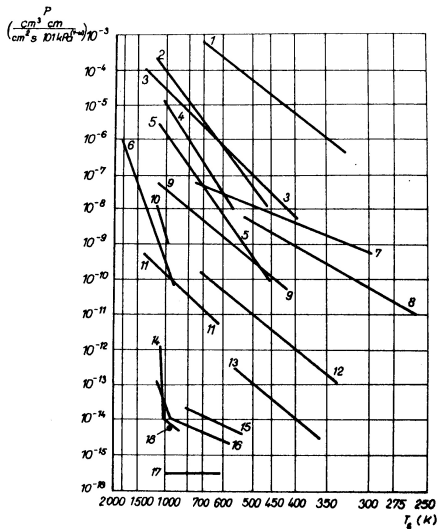
$$P_p = rD$$

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

H_{apr} - aktivační energie pronikání plynu

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

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



Obr. 3.21. Závislost koeficientu pronikání P na teplotě (podle Waldschmidta, 1954; Nortona, 1957; Millera a Sheparda, 1961; Rogerse, 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 [$10^{-8} \frac{cm^3 cm}{cm^2 s 101 kPa}$]

| materiál | N_2 | O_2 | H_2 | CO_2 | He |
|-----------------|-------|-------|-------|--------|------|
| přírodní kaučuk | 6 | 18 | 38 | 100 | 20 |
| methyلكaučuk | 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

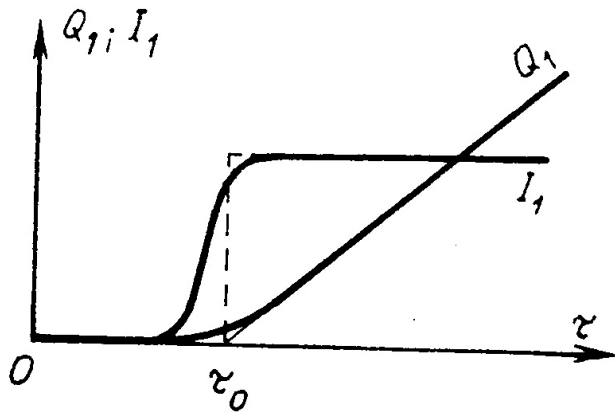
tloušťka stěny L , předem zcela zbavená plynů, $P_2 \gg P_1$

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

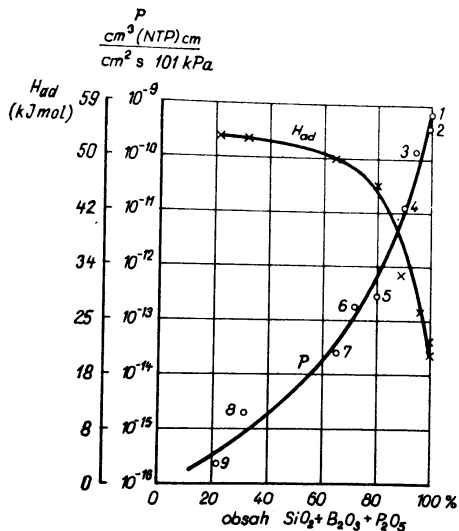
$$\tau_0 = \frac{L^2}{6D}$$

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 ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{P}_2\text{O}_5$) 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 $A = 500$ cm², tloušťka stěny $L = 1$ mm, teplota $T = 293$ K, vyčerpáme na tlak 10^{-10} Pa. Parciální tlak He ve vzduchu je $P_{He} = 0.5$ Pa

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

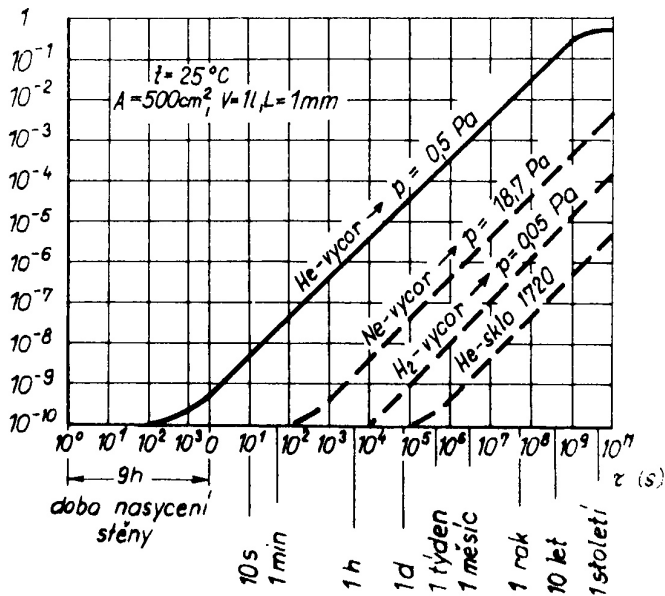
$$I = \frac{Q}{\tau} = \frac{PV}{\tau}$$

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

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

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

P (Pa)

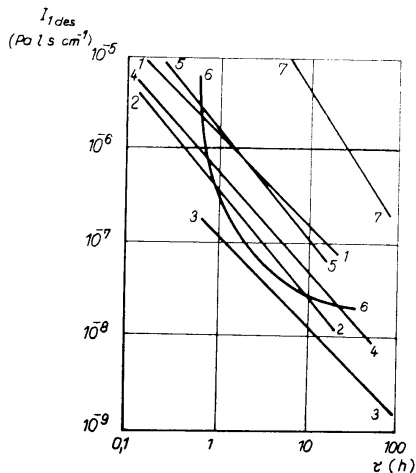


Desorpční proud z různých povrchů

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 $\tau_4 = 4 h$

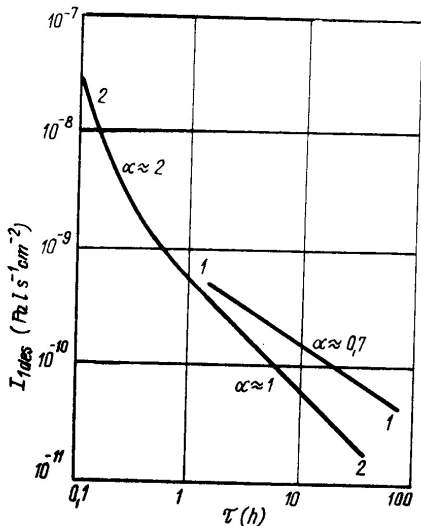
Tab. 3.18. Intenzita desorpce $I_{1\text{ des}}$ ($10^{-5} \text{ Pa l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) za 1 h a za 4 h od počátku čerpání a koeficienty α_1 a α_4 některých látek při $T \approx 300 \text{ K}$. (Orientační hodnoty, podle Daytona a kol., 1959)

| 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 | – | – |

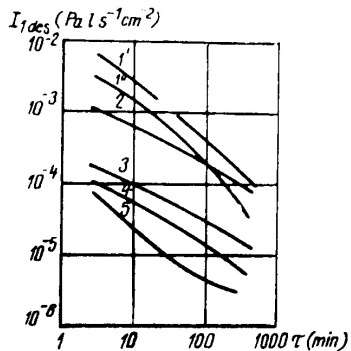


Obr. 3.26. Závislost intenzity desorpce I_{1des} na čase τ pro různé kovy při $T \approx 300 \text{ K}$ (podle Schrama, 1963)

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