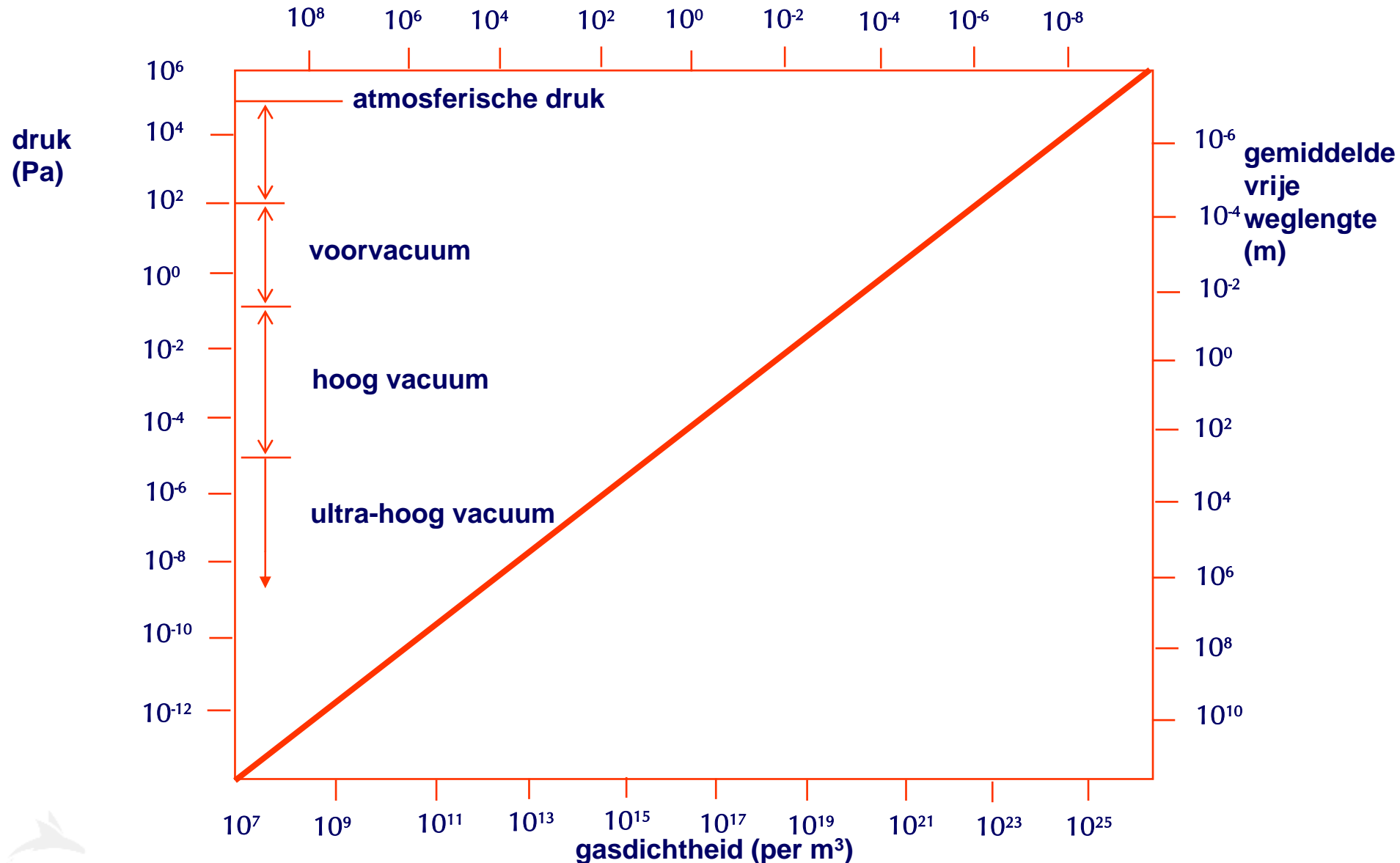


Cursus Vacuümtechniek

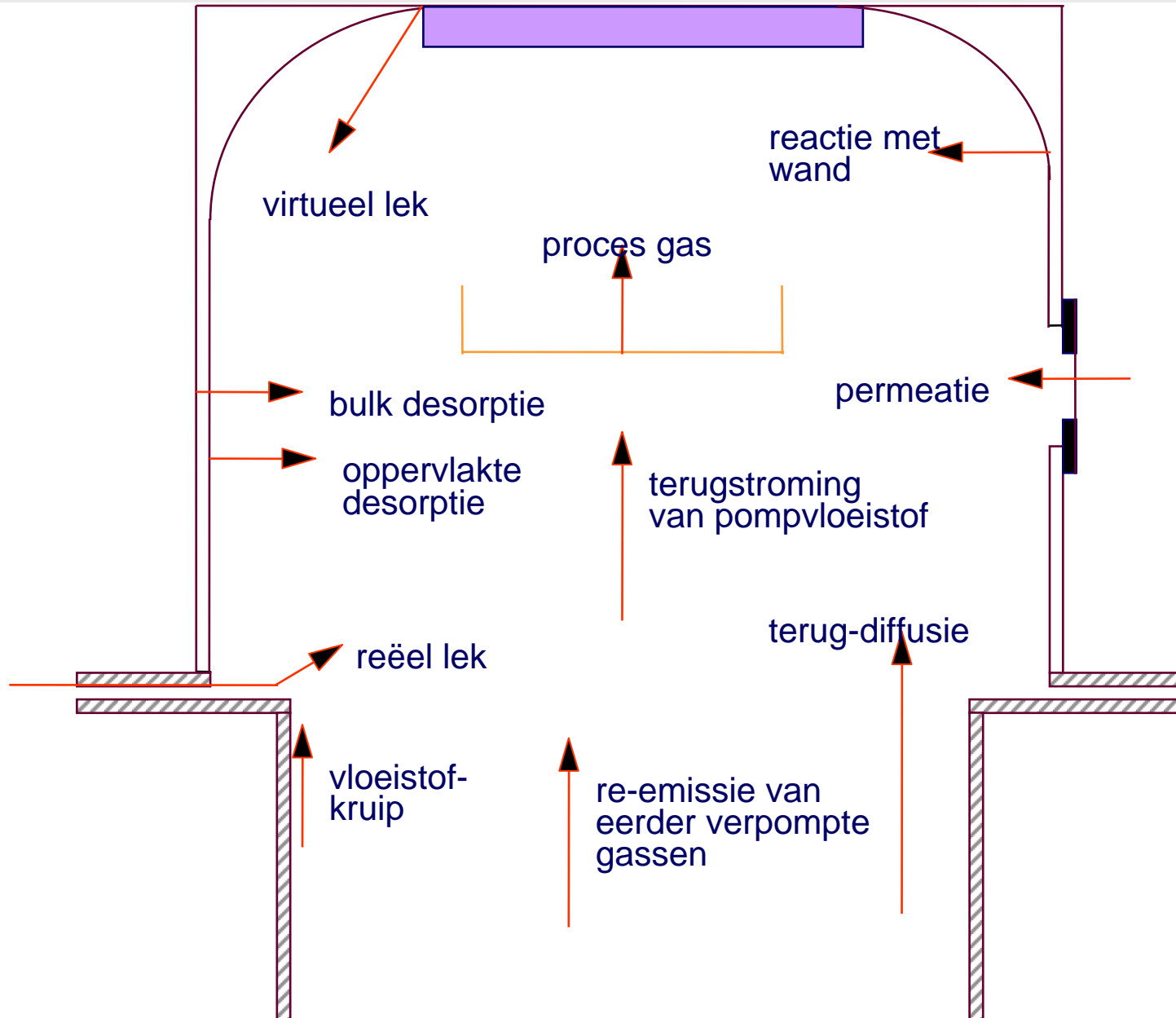
**Kenniscentrum Mechatronica
Eindhoven**

Overzicht Vacuümgebied

tijd voor een monolaag (s)



Vacuümsysteem (algemeen)



Invloed van een wand

Vacuüm

Atmosfeer

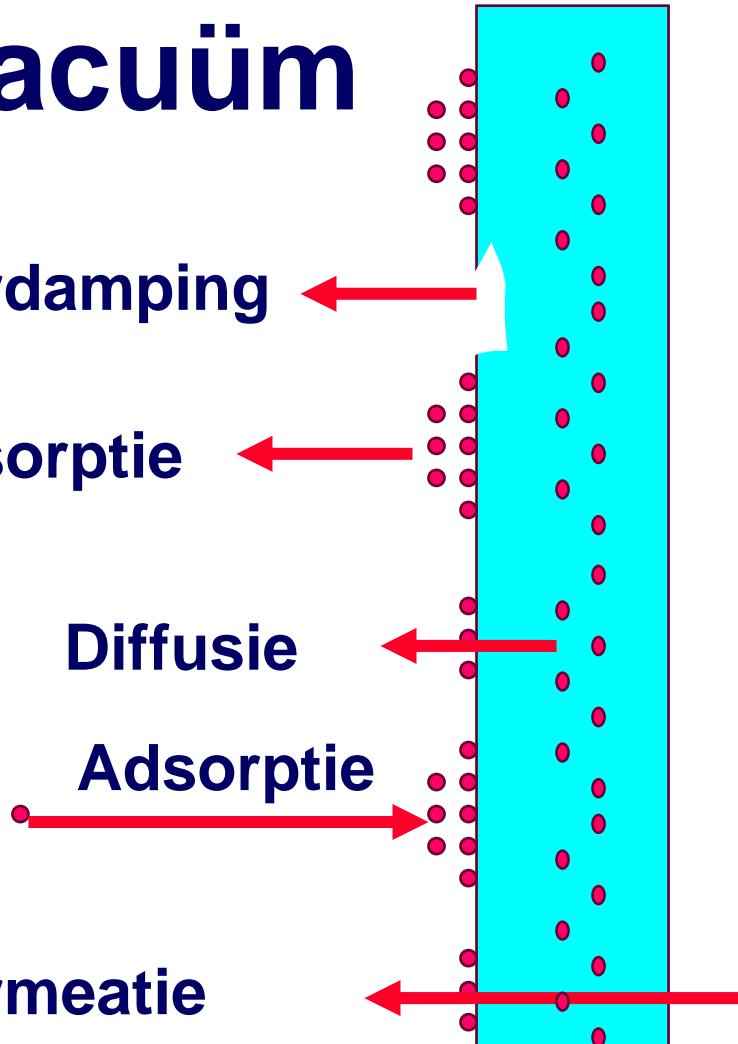
Verdamping

Desorptie

Diffusie

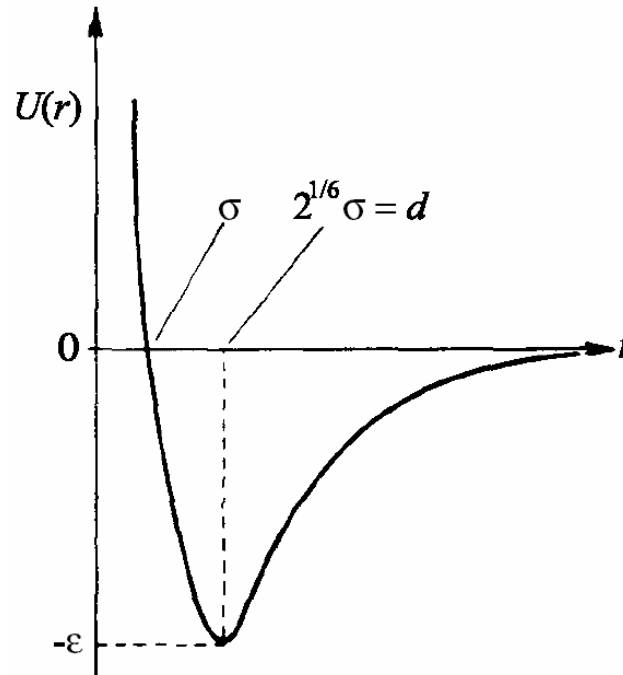
Adsorptie

Permeatie



Lennard-Jones potentiaal

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



$$r = \sigma \quad \longrightarrow \quad U(r) = 0$$

$$r = d = 2^{1/6} \sigma \quad \longrightarrow \quad U(r) = -\epsilon$$

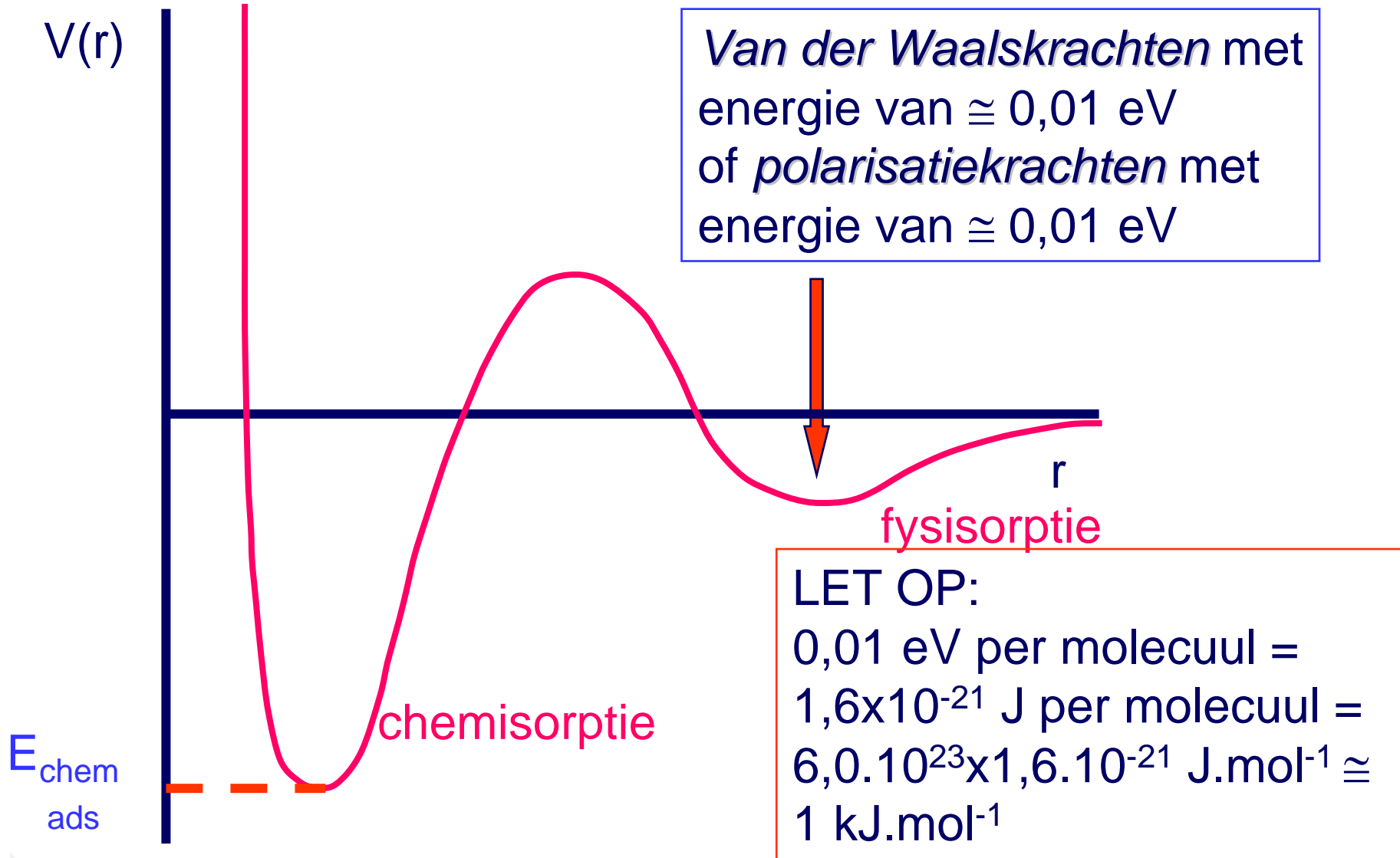
- Een gasdeeltje dat een vaste stof oppervlak nadert, komt onder invloed van de Lennard-Jones potentiaal van de oppervlakte-atomen en kan fysisch worden gebonden (geadsorbeerd) in het 'Lennard-Jones potentiaalputje'.

Fysische adsorptie

Tabel 2.1 Adsorptie-energieën bij fysische binding

Gassoort	oppervlak	adsorptie-energie [kJ/mol]
H ₂	actieve kool	8
Ar	wolfraam	8
Ar, N ₂ , CO	ijzer, platina, zilver	14
N ₂	roestvrij staal	15
O ₂	actieve kool	21
CO ₂	actieve kool	34
H ₂ O	zeoliet 5A	63

Thermische Adsorptie - Desorptie



Adsorptiesnelheid

Het aantal gas- of dampdeeltjes dat een oppervlak A per tijdseenheid treft, volgt uit de uitdrukking voor de invalsdichtheid (1.48):

$$\frac{dN_i}{dt} A = \frac{1}{4} n \bar{v} A$$

Het aantal deeltjes dat aan het oppervlak wordt geadsorbeerd:

$$\frac{dN_a}{dt} = s_a A \frac{dN_i}{dt}$$

of:
$$\frac{dN_a}{dt} = 2,63 \times 10^{24} \frac{p A s_a}{\sqrt{M T_g}} \quad [\text{moleculen/s}]$$



Controleer dit

Thermische Adsorptie - Desorptie (vervolg)

verblijftijd τ wordt gegeven door: $\tau = \tau_0 e^{Q/RT}$

met: $\tau_0 \approx 10^{-13} \text{ s}$; $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Q [kJ.mol ⁻¹]	τ bij T = 293 K [s]	τ bij T = 393 K [s]
60	5×10^{-3}	1×10^{-5}
80	20	4×10^{-3}
100	7×10^4 (100 uur)	2
200	3×10^8 (10 jaar)	$3,5 \times 10^6$ (900 uur)

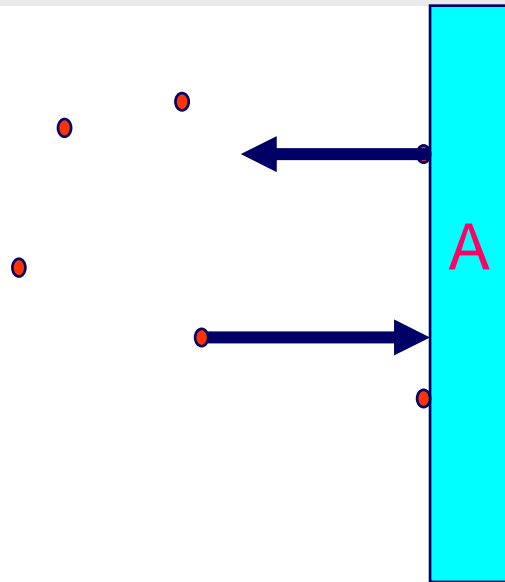
Thermische Adsorptie - Desorptie (vervolg)

Gas	Oppervlak	Q [kJ/mol]	soort
N ₂	roestvast staal	13	fysisorptie
N ₂	ijzer	166	chemisorptie
O ₂	ijzer	570	chemisorptie
Ar	wolfraam	8	fysisorptie
H ₂	koolstof (schoon)	8	fysisorptie

Verblijftijden

$E_a N_A$ [kJ/mol]	τ [s] bij $T = 293$ K	τ [s] bij $T = 393$ K	
5	8×10^{-13}	5×10^{-13}	
10	6×10^{-12}	2×10^{-12}	Ar, N ₂ , O ₂ op diverse oppervlakken
20	4×10^{-10}	5×10^{-11}	
40	1×10^{-6}	2×10^{-8}	
60	5×10^{-3}	1×10^{-5}	H ₂ O op zeoliet
80	19	5×10^{-3}	
100	7×10^4 (19 uur)	2	H ₂ O op metaaloppervl.
120	3×10^8 (8 jaar)	9×10^2 (15 min)	chemisorptie

Thermische Adsorptie - Desorptie (vervolg)



Aantal deeltjes dat per tijdseenheid botst met oppervlak A:

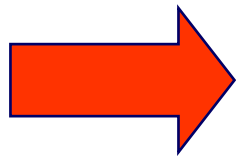
$$\frac{dN_b}{dt} = \frac{N \bar{c} A}{4V} = \frac{1}{4} n \bar{c} \cdot A$$

Aantal deeltjes dat blijft kleven wordt door de kleefkans s bepaald (*sticking probability*):

Gecombineerd met:

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$\frac{N}{V} = n = \frac{p}{kT}$$



$$\frac{dN_a}{dt} = 2,63 \cdot 10^{24} \frac{p \cdot A \cdot s}{\sqrt{M \cdot T_g}}$$

$$\frac{dN_a}{dt} = s \frac{dN_b}{dt}$$

Thermische Adsorptie - Desorptie (vervolg)

p (Pa)	dNA/dt (moleculen/m².s)
10 ⁻²	2,7x10 ²⁰
10 ⁻³	2,7x10 ¹⁹
10 ⁻⁵	2,7x10 ¹⁷
10 ⁻⁷	2,7x10 ¹⁵


$$\frac{dV}{dt} = 109,17 [m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}] = 10,9 [dm^3 \cdot s^{-1} \cdot cm^{-2}] = S_{\max}$$

Vuistregel: elke cm² oppervlak heeft een maximale pompsnelheid van 10 liter/s

Adsorptie-desorptie evenwicht

- De netto verandering per tijdseenheid van het aantal op een oppervlak geadsorbeerde deeltjes (dN_s/dt) is steeds gelijk aan het aantal dat per tijdseenheid adsorbeert (dN_a/dt), verminderd met het aantal deeltjes dat in diezelfde tijdseenheid desorbeert (dN_d/dt):

$$\frac{dN_s}{dt} = \frac{dN_a}{dt} - \frac{dN_d}{dt} \quad \longrightarrow \quad \frac{dN_s}{dt} = 2,63 \times 10^{24} \frac{pAs_a}{\sqrt{MT_g}} - \frac{N_s}{\tau_0} e^{-E_a/kT_s}$$

Evenwicht: $dN_s/dt = 0$ 

$$N_s = 2,63 \times 10^{24} \frac{pAs_a\tau_0}{\sqrt{MT_g}} e^{E_a/kT_s}$$

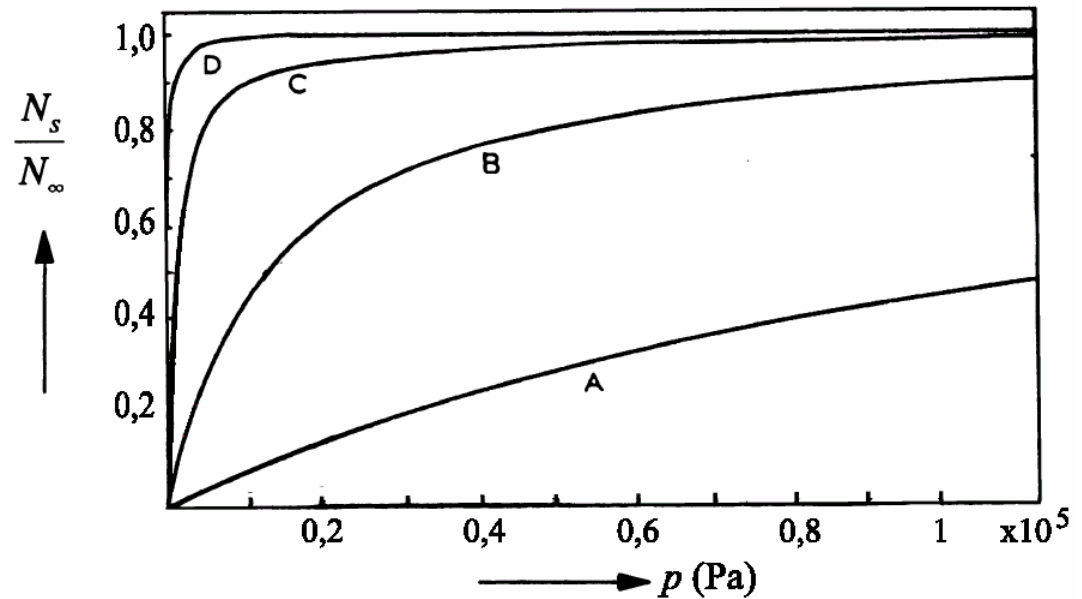
Adsorptie-desorptie evenwicht

- We concluderen dat voor een bepaalde gas-vaste stof combinatie het aantal aan een oppervlak A geadsorbeerde deeltjes N_s in evenwichtstoestand een functie is van:
 - ◆ de **heersende druk p**
 - ◆ en van de **temperaturen**
 - ◆ T_s van het oppervlak
 - ◆ en T_g van het gas.
- Bij **verandering van T_s en/of T_g** stelt zich dus een **nieuw evenwicht** in, waarbij:
 - ◆ De **adsorptiekans s_a** zal veranderen
 - ◆ en eventueel ook de **adsorptie-energie E_a**

Adsorptie-isothermen

$$s_a = s_0 \frac{N_\infty - N_s}{N_\infty}$$

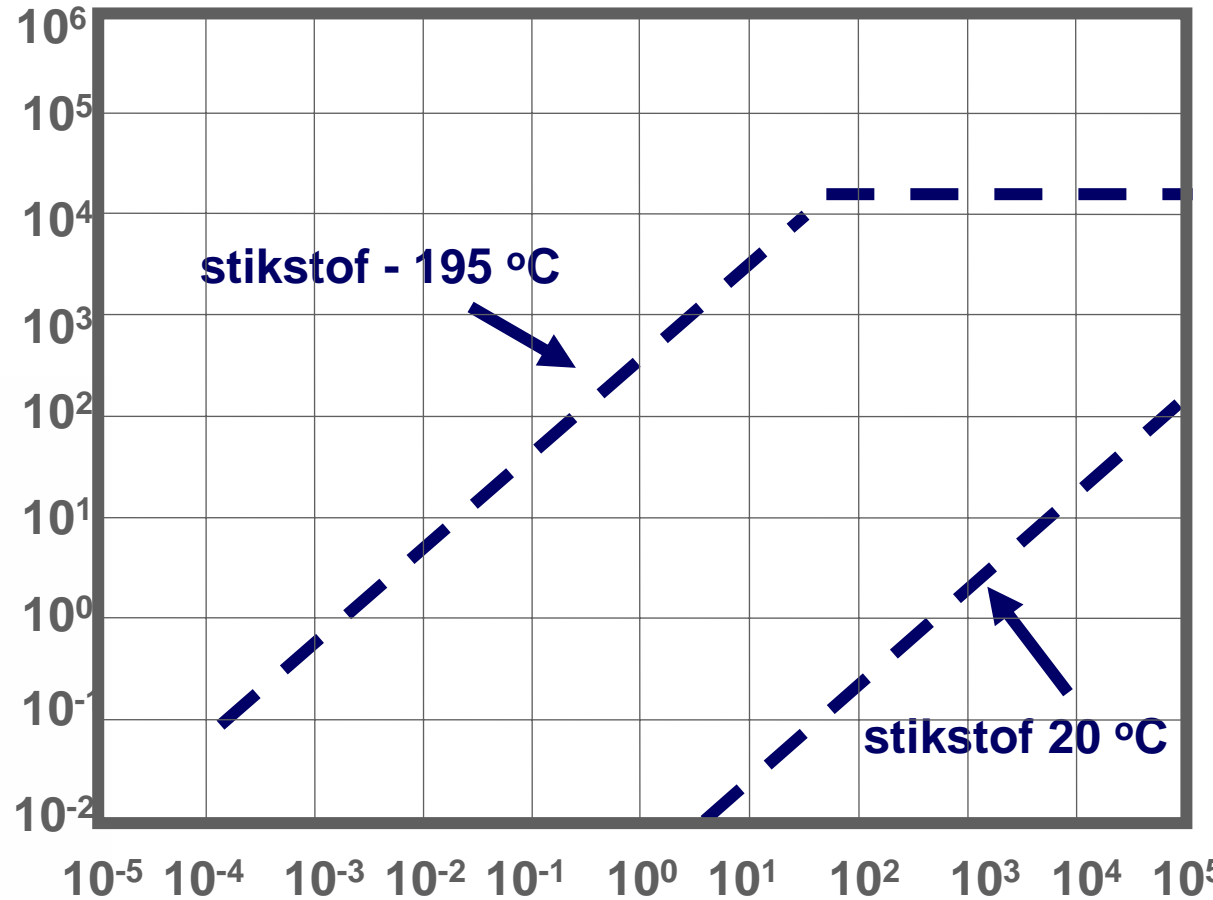
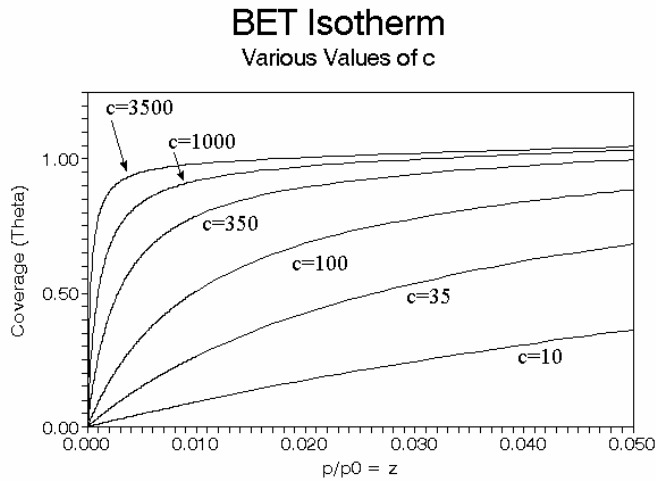
$$\frac{N_s}{N_\infty} = \frac{p C_L}{1 + p C_L}$$



met $C_L = 2,63 \times 10^{24} \frac{s_0 \tau_0 e^{E_a/kT_s}}{N_{1\infty} \sqrt{MT_g}} \text{ Pa}^{-1}$

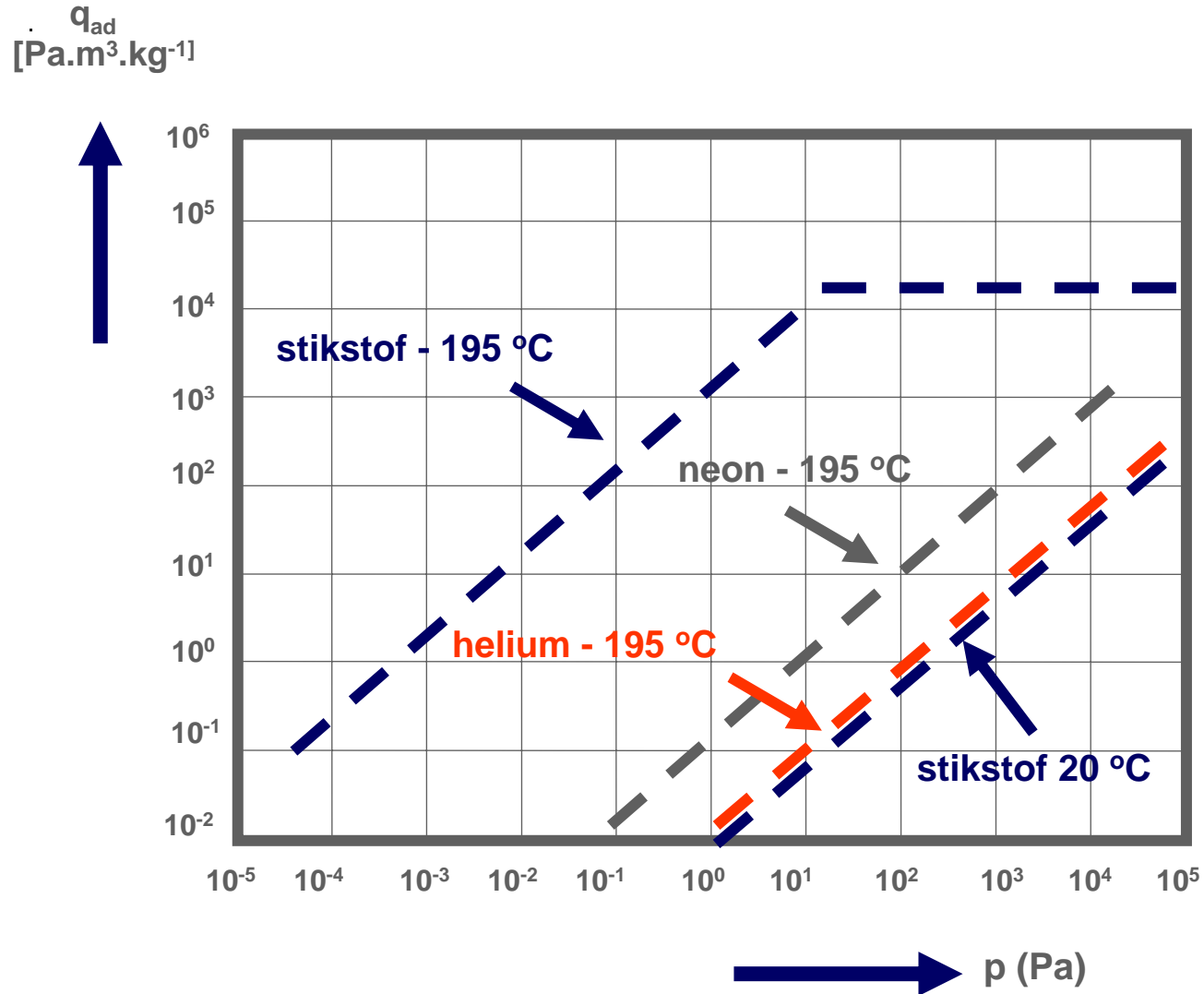
Adsorptie-isothermen (vervolg)

q_{ad}
[Pa.m³.kg⁻¹]



→ p (Pa)

Adsorptie-isothermen (slot)



Rekenvoorbeeld: Oefening 2.3

Oefening 2.3*

Een vacuümkamer met een inhoud van 1 m^3 en een wandoppervlak van 6 m^2 is bij aanvang van het evacueren bedekt met 10^{-2} monolaag water. Na het afpompen wordt een klep tussen pomp en kamer gesloten. Tijdens het afpompen is inmiddels 10% van de totale hoeveelheid geadsorbeerd water verwijderd. De adsorptie-energie van water is 51 kJ/mol ; 1 monolaag water bestaat uit 10^{19} moleculen/ m^2 . Veronderstel de adsorptiekans van de watermoleculen op het wandoppervlak gelijk aan 1 en neem $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$. Wat wordt de waterdampdruk na het instellen van evenwicht tussen adsorptie en desorptie bij een temperatuur van $22 \text{ }^\circ\text{C}$? We verhogen de temperatuur naar $122 \text{ }^\circ\text{C}$. Wat wordt nu de evenwichtsdruk? In deze evenwichtstoestand bij $122 \text{ }^\circ\text{C}$ wordt de klep weer geopend. De pompsnelheid voor water bedraagt 100 l/s . Na hoeveel tijd is de druk gehalveerd?

Desorptiesnelheid

- Beschouw een verzameling van n_0 geadsorbeerde deeltjes op het tijdstip $t=0$ en noem het aantal deeltjes dat daarvan op het tijdstip t nog niet is gedesorbeerd N_s . Voor het aantal moleculen dat vervolgens tussen t en $t + dt$ desorbeert, kunnen we dan schrijven:

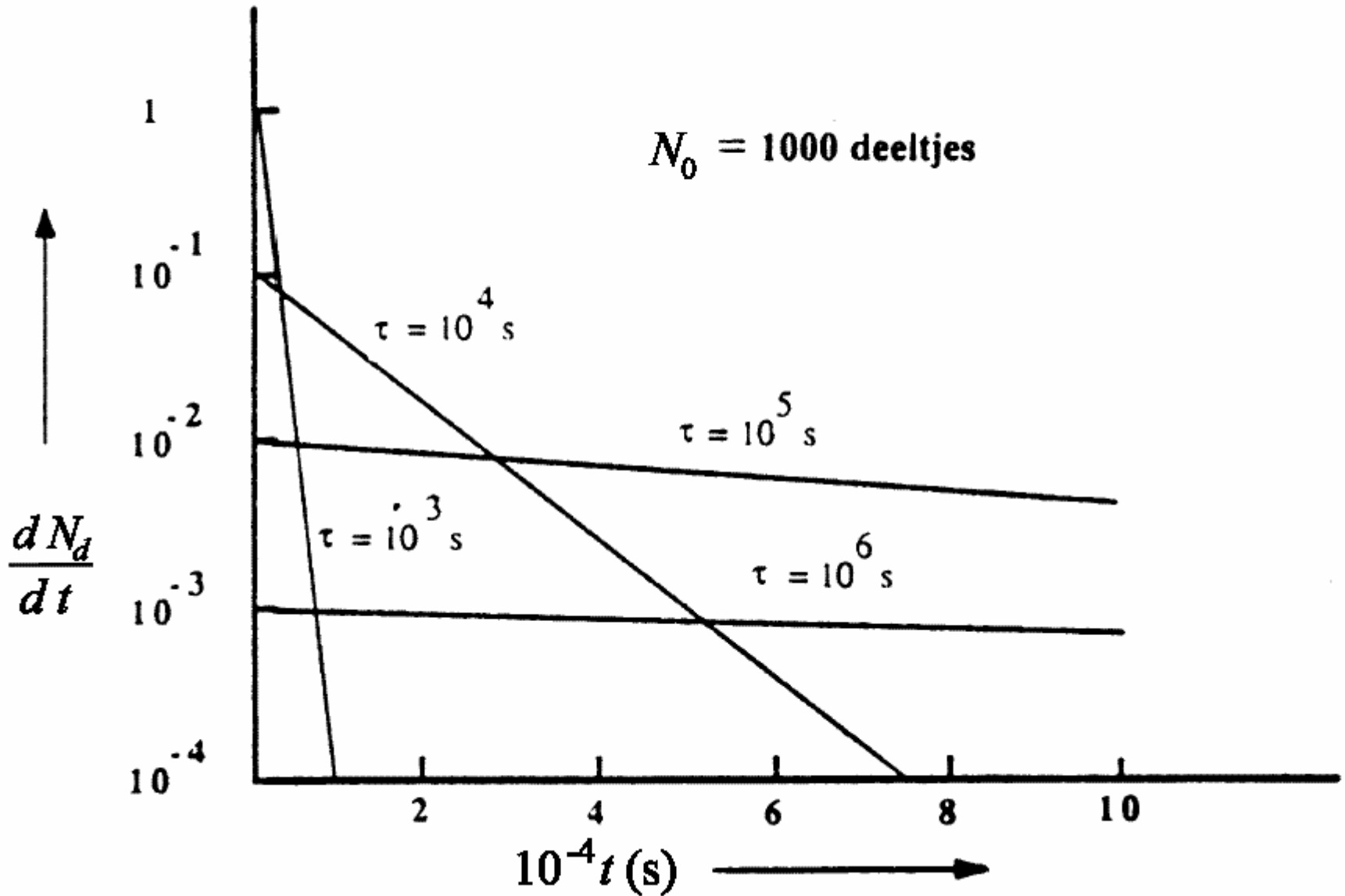
$$dN_d = -dN_s = \alpha N_s dt$$

Integreren levert op: $N_s = N_0 e^{-\alpha t}$

Na enig rekenwerk:

$$\frac{dN_d}{dt} = \frac{N_s}{\tau_0} e^{-E_a/kT_s}$$

Desorptiesnelheid



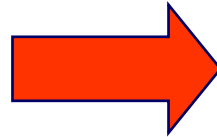
Pompsnelheid in relatie tot ontgassing

Pompsnelheid:

$$S = \frac{dV}{dt}$$

maat voor hoeveelheid gas per tijdseenheid, uitgedrukt in $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$$pV = NkT \Rightarrow N = \frac{pV}{kT}$$
$$\Rightarrow \frac{dN}{dt} = \frac{p}{kT} \frac{dV}{dt}$$



$$p \times S = Q = kT \frac{dN}{dt}$$



Ontgassing bekend  pompsnelheid

Pompsnelheid beperkt door geleidingsvermogen 

ontgassing reduceren

$$\frac{dN_s}{dt} = 2,63 \cdot 10^{24} \frac{p \cdot A \cdot s}{\sqrt{M \cdot T_g}} - \frac{N_s}{\tau_0} e^{-Q/RT_s}$$

Oplossing: verontreiniging verwijderen en uitstoken

Voorbeeld ontgassing

Systeem met binnenoppervlak 1 m^2
ontgassing $10^{-6} \text{ Pa.m}^3.\text{s}^{-1}$

Om een einddruk van 10^{-8} Pa te behalen is een pompsnelheid nodig van: $100 \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$

Het gat waar door moet worden gepompt moet dan al op zijn minst een oppervlak hebben van: 1 m^2

Ontgassing vuil systeem: $10^{-2} \text{ Pa.m}^3.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Ontgassing na ontvetten: $10^{-4} \text{ Pa.m}^3.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Ontgassing na uitstoken: $< 10^{-8} \text{ Pa.m}^3.\text{s}^{-1}.\text{m}^{-2}$

Niet-uitgestookt vacuümsysteem

