



Dégazage des solides en ultravide : quelques notions de base pour les techniciens du CERN

Paolo Chiggiato / TE-VSC

Keywords: Outgassing, dégazage, matériaux, material, vacuum, vide, UHV, pompage, pumping

Summary

Tout matériau mis sous vide relâche du gaz préalablement inclus lors des processus de production et pendant l'exposition à l'air atmosphérique. En fonction de la nature du gaz et des matériaux utilisés en ultravide, le taux de dégazage peut couvrir plus de 10 ordres de magnitude. Par conséquent, dans le domaine de l'ultravide, une bonne maîtrise des propriétés sous vide des matériaux et de leurs traitements est de grande importance. Cette note, loin d'être exhaustive, fournit les connaissances de base du phénomène du dégazage ; elle est principalement adressée au techniciens du CERN appelés à concevoir, construire et opérer des systèmes à vide complexes comme ceux des accélérateurs de particules.

Sommaire

1. Introduction.
2. Unités de mesure du taux de dégazage.
3. La mesure du taux de dégazage :
 - 3.1 Mesure par accumulation.
 - 3.2 Mesure par pompage continu.
 - 3.3 Méthode couplée.
 - 3.4 Mesure par perte de poids.
4. Le dégazage des métaux :
 - 4.1 Les métaux non étuvés in situ
 - 4.2 Les métaux étuvés in situ
 - 4.3 Le 'vacuum firing' des aciers inoxydables austénitiques
 - 4.4 Le chauffage à l'air des aciers inoxydables austénitiques
5. Le dégazage des polymères :
 - 5.1 Quelques définitions et connaissances de base
 - 5.2 Dégazage des élastomères
 - 5.3 Dégazage des colles
 - 5.4 Perméabilité des polymères
6. Note finale.

1. Introduction

Tout matériau mis sous vide relâche du gaz préalablement inclus lors des processus de production et pendant l'exposition à l'air atmosphérique. Certains gaz peuvent aussi être produits sur la surface des matériaux suite à des réactions chimiques, par exemple CO ou CH₄ en partant de C, O et H. En fonction de la nature du gaz et des matériaux utilisés en ultravide, le taux de dégazage, c'est-à-dire la quantité de gaz relâchée par unité de temps et surface, peut couvrir plus de 10 ordres de magnitude. Dans un extrême se trouve la vapeur d'eau dans certaines familles de polymères ; dans l'autre, les gaz rares dans les métaux.

Le dégazage est soit spontané, soit induit. Dans le premier cas, le gaz abandonne la surface des matériaux suite au seul effet de la température d'utilisation : en quelque sorte, le solide pousse le gaz vers le volume vide afin d'atteindre un nouvel état d'équilibre. Dans le second cas, le gaz est libéré comme réaction à l'impact de particules énergétiques (ions, électrons, photons, et protons). Leurs collisions sur la surface induisent une séquence d'évènements dont le départ de la molécule de gaz en est une des dernières étapes. La langue anglaise donne des termes différents aux deux mécanismes, respectivement 'outgassing' et 'degassing'. Enfin, on parle de désorption quand le gaz ne vient que de la surface du solide. Ce cours ne concerne que le dégazage spontané.

Pour les matériaux que nous avons l'habitude d'utiliser sous vide, les gaz légers ont une probabilité plus élevée d'être relâchés ; rarement sont détectés des gaz dont le poids moléculaire est supérieur à 100 AMU. Seule exception, ce sont certaines colles ou résines dont la polymérisation n'est pas complète lors de la mise sous vide : les solvants en excès peuvent ainsi être dégazés.

Dans un système à vide, une fois définie la pression à atteindre, le taux de dégazage impose la vitesse de pompage nécessaire. Parce que cette dernière a une gamme de variation limitée à quelques ordres de magnitude, la réduction du taux de dégazage est essentielle si bien en termes économiques que de faisabilité des spécifications techniques.

La méthode la plus efficace de réduction du dégazage consiste en le chauffage des matériaux soit avant l'installation, soit directement dans le système à vide dont ils font partie. L'augmentation de température accélère la sortie du gaz. Dans certains cas, le chauffage peut se dérouler à l'air ; il suffit que les gaz dont on veut se débarrasser ne soient pas présents dans l'atmosphère. Dans d'autres cas, le chauffage est mené sous vide. Une autre méthode de réduction a pour but de bloquer la sortie du gaz en créant une barrière imperméable directement sur les surfaces des matériaux. La barrière est formée par déposition de couches minces, ou par réaction avec un gaz, ou par ségrégation lors d'un traitement thermique d'élément dissous dans la masse.

Les mécanismes de dégazage sont communs à tous les matériaux ; il s'agit de dissolution, diffusion, et désorption. Cependant, on peut distinguer deux familles bien distinctes de solides : les polymères et les métaux ; la dissemblance de comportement tient à la différente capacité de dissolution et mobilité des gaz dans ces matériaux. Comparés aux métaux, les polymères ont une grande capacité de dissolution pour tous les gaz et, parce que leur structure est très ouverte, la mobilité des molécules de gaz y est fortement favorisée.

La quantification du dégazage est essentielle pour effectuer le bon choix des matériaux et de ces traitements. En UHV, elle consiste en la mesure d'un débit de gaz par des méthodes typiques dans ce domaine de pression (variation de pression à cheval d'une restriction,

accumulation, etc.). Pour des solides à taux de dégazage important, on favorise une mesure plus fonctionnelle telle que la perte de poids et la quantité de matière condensable relâchée, typiquement dans le cas d'applications satellitaires et des détecteurs de particules.

2. Unités de mesure et quelques ordres de magnitude

Les taux de dégazage sont exprimés en unités de mesure typiques des quantités de gaz, c'est-à-dire nombre de molécules N (par exemple, molécules par seconde et cm^2) ou pression-volume PV (par exemple, Torr l par seconde et cm^2) à une température T donnée. Les deux valeurs sont liées par l'équation d'état des gaz idéaux :

$$PV = N \cdot k_B \cdot T$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{K}^{-1}$, $1.04 \times 10^{-22} \text{ Torr} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1}$, $1.38 \times 10^{-22} \text{ mbar} \cdot \text{l} \cdot \text{K}^{-1}$). Pour transformer une quantité pression-volume en molécules, il faut la diviser par $k_B T$. Les coefficients de conversion sont rapportés dans le tableau 1.

	Pa m / s	Torr l / s cm ²	mbar l / s cm ²	molécules / s cm ²	mol / s cm ²
1 Pa m / s =	1	7.5×10^{-4}	10^{-3}	2.5×10^{16}	4.1×10^{-8}
1 Torr l / s cm ² =	1330	1	1.33	3.3×10^{19}	5.5×10^{-5}
1 mbar l / s cm ² =	10^{-3}	0.75	1	2.5×10^{19}	4.1×10^{-5}
1 molec / s cm ² =	4×10^{-17}	3×10^{-20}	4×10^{-20}	1	1.7×10^{-24}
1 mol / s cm ² =	2.4×10^7	1.8×10^4	2.4×10^4	6.02×10^{23}	1

Tableau 1

Conversion entre les différentes unités de mesure du taux de dégazage mesuré à 20°C

Ces facteurs sont valables seulement si la température de mesure est de 20 °C. D'ailleurs une même valeur pression-volume contient un nombre différent de molécules à des températures différentes.

Pour donner une idée de l'ordre de magnitude des taux de dégazage, le tableau 2 rassemble des valeurs typiques. Préalablement à leur mise sous vide, les surfaces des matériaux considérés sont traitées dans les règles de l'art.

Néoprène non étuvé, après 10 h de pompage (H₂O)	$10^{-5} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$3.3 \times 10^{14} \text{ molécules s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Viton non étuvé, après 10 h de pompage (H₂O)	$10^{-7} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$3.3 \times 10^{12} \text{ molécules s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Acier inox austénitique non étuvé, après 10 h de pompage (H₂O)	$2 \times 10^{-10} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$6.6 \times 10^9 \text{ molécules s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Acier inox austénitique étuvé à 150 °C (24h) (H₂)	$2 \times 10^{-12} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$6.6 \times 10^7 \text{ molécules s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Cuivre OFS étuvé à 200 °C (24h) (H₂)	$\approx 10^{-14} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$6.6 \times 10^5 \text{ molécules s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Ti-Zr-V activé à 180°C (24h) (CH₄)	$< 10^{-16} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$< 3.3 \times 10^3 \text{ molécules s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Ti-Zr-V activé à 180°C (24h) (Kr)	$\approx 10^{-18} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	$\approx 30 \text{ molécules s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

Tableau 2

Valeurs typiques du taux de dégazage. Les gaz indiqués en parenthèse sont dominants.

Il est important de considérer que dans un système à vide, les matériaux qui le constituent ne sont pas la seule source de gaz, notamment les instruments utilisés pour la mesure sont eux-mêmes source de gaz. Le tableau 3 donne quelques valeurs du taux de dégazage pour des instruments non contaminés.

Jauge Bayard-Alpert type SVT, filaments en W (CO, CO₂, H₂)	$\approx 10^{-9} \text{ Torr l s}^{-1}$	$\approx 3 \times 10^{10} \text{ molécules s}^{-1}$
Jauge Bayard-Alpert type SVT, filaments thoriés (CO, CO₂, H₂)	$\approx 10^{-10} \text{ Torr l s}^{-1}$	$\approx 3 \times 10^9 \text{ molécules s}^{-1}$
Analyseur de gaz quadripolaire Inficon.	$10^{-8} \div 10^{-10} \text{ Torr l s}^{-1}$	$3 \times 10^{11} \div 3 \times 10^9 \text{ molécules s}^{-1}$

Tableau 3

Valeurs typiques du taux de dégazage pour des instruments couramment employés au CERN.

En conséquence, il en découle qu'un instrument de mesure peut compter dans le bilan global du gaz à pomper autant qu'une grande surface métallique. Par exemple, une jauge Bayard-Alpert dégaze autant que quelques mètres carrés de cuivre OFS étuvé. Cette remarque est fondamentale lors de la mesure de matériaux à très bas taux de dégazage ou en cas d'échantillons de dimensions réduites.

3. La mesure du taux de dégazage.

En ultravide, la mesure du taux de dégazage est effectuée soit par accumulation, soit par mesure de débit directe (à travers une restriction ou directement vers une pompe).

3.1 Mesure par accumulation

Dans le premier cas, l'échantillon à mesurer est inséré dans un système à vide équipé d'un instrument de mesure et d'une pompe isolable par une vanne. Une fois le système conditionné (pompage et éventuellement étuvage), la vanne est fermée et la pression enregistrée. Idéalement

la lecture de l'instrument devrait augmenter linéairement, la pente étant liée au taux de dégazage par l'équation :

$$q = \frac{V}{A} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

q : taux de dégazage

A : aire de la surface de l'échantillon

ΔP : variation de pression dans le temps Δt

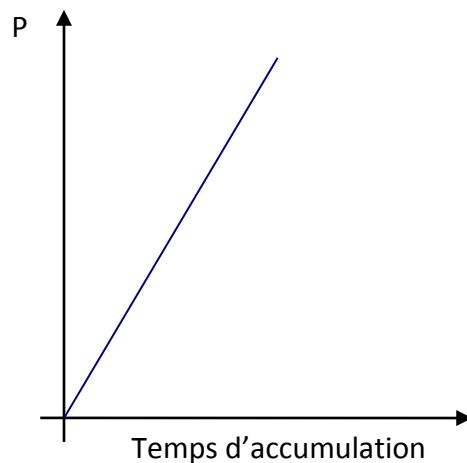


Fig. 1

Malheureusement, cette mesure si simple est rarement significative : les parois du système elle-même dégazent et la jauge souvent fausse la mesure en relâchant du gaz. Encore plus contraignant, c'est le pompage exercé par une jauge à ionisation soit par décomposition thermique des molécules sur les filaments chauds, soit par ionisation et implantation. De fait, cette technique est utilisée uniquement en combinaison avec des jauges mécaniques ('spinning rotor' ou capacitives) et donc elle est applicable :

- aux matériaux à fort dégazage ;
- aux cas où l'échantillon est le système de mesure et les temps d'accumulation sont très longs.

Une application indirecte et approximative de cette méthode consiste à extrapoler linéairement la courbe de montée en pression dans les premiers instants de l'accumulation. Ici encore, la pente de l'extrapolation est proportionnelle au taux de dégazage. Cette pratique est d'autant plus précise que le volume d'accumulation est grand.

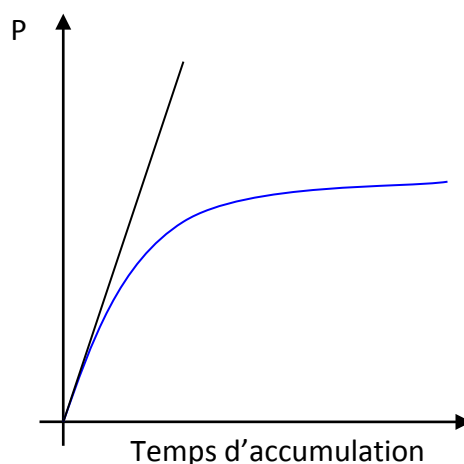


Fig. 2

3.2 Mesure en pompage continu.

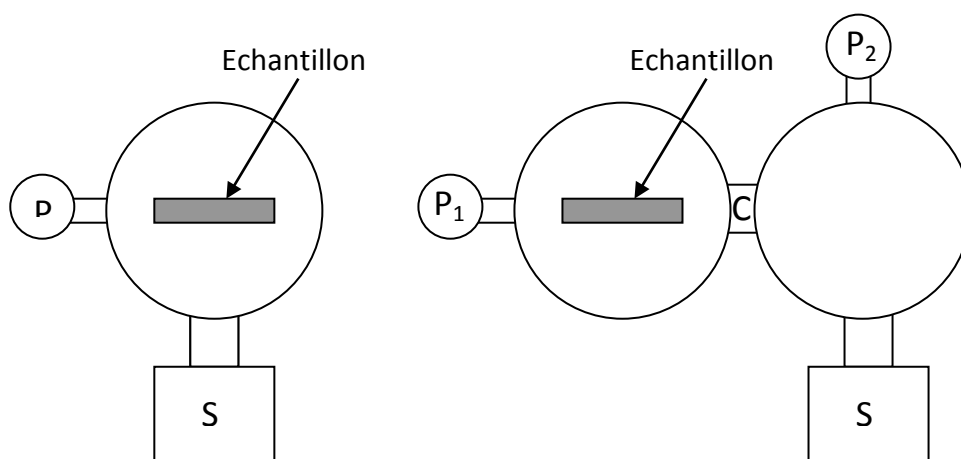


Fig. 3

Cette méthode permet de contourner le problème du pompage des jauges à ionisation ; en fait, la vitesse de pompage appliquée est en générale beaucoup plus grande que celle des jauges. Mesuré en conditions stationnaires, le débit de gaz sortant de l'échantillon équivaut à celui évacué par la pompe ou à celui traversant une restriction de conductance C en direction du système de pompage. Le dégazage est ainsi calculé :

$$\text{dans le premier cas : } q = \frac{S}{A} \cdot \Delta P \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\text{dans le second cas : } q = \frac{S}{A} \cdot (\Delta P_1 - \Delta P_2) \quad (\text{Eq. 2})$$

Les variations de pression sont calculées par rapport à une mesure équivalente sans échantillon (blanc).

Le dôme de Fisher-Mommsen est souvent utilisé pour ce type de mesures. Dans un encombrement limité, il permet de mesurer des pressions identiques à celle, parfaitement isotropes, mesurables dans deux grandes sphères (grande par rapport à la restriction de conductance C). Cet avantage a été obtenu en choisissant opportunément la position de la jauge après une simulation Monte Carlo effectuée dans les années soixante.

Le dégazage du système est la principale limitation à la sensibilité de cette méthode : jauges, vannes, parois et la pompe-même constituent une source de gaz souvent dominante lorsque il s'agit de métaux, surtout sous forme de petit échantillons. Dans le cas des polymères, la quantité de gaz est suffisamment importante pour n'avoir aucune limitation de sensibilité. Pour cette classe de matériaux, les inconvénients viennent du collage des gaz relâchés sur les parois du système avec, par conséquent, une perte partielle de la quantité de gaz et une inévitable contamination de l'enceinte de mesure.

3.3 Méthode couplée.

Cette dernière méthode bénéficie des avantages de l'accumulation sans pour autant subir l'effet des instruments de mesure ; de plus, le désavantage du dégazage du système est minimisé. L'échantillon est placé dans une enceinte à vide, dépourvue de jauges de pression, dont le volume

est le plus petit possible. Ce conteneur est connecté à un système de mesure similaire à ceux de figure 3 (voir fig. 4) par le biais d'une vanne à fuite variable ('variable leak valve' en anglais)

Après pompage et éventuellement un étuvage, la vanne est fermée et les gaz relâchés par l'échantillon sont accumulés. Après un temps d'accumulation t_a , la vanne est rouverte lentement afin de suivre le profil d'augmentation de la pression dans le système de mesure. Le signal a une forme typique montrée en fig. 4.

$$q = \frac{S_{eff}}{A} \cdot \int_{t_a}^{t_a + \Delta t} P(t) dt \quad (\text{Eq. 3})$$

Le dégazage est calculé en intégrant les signaux des instruments (eq. 3), souvent une jauge à ionisation ou un analyseur de gaz. En général on procède de la manière suivante :

- on mesure l'intégrale pour plusieurs temps d'accumulation,
- on fait une régression linéaire de différentes intégrales en fonction du temps d'accumulation,
- on calcule le coefficient directeur de la droite obtenue,
- ce dernier est proportionnel au taux de dégazage.

Une mesure sans échantillon (blanc) est toujours possible, ainsi les contributions de l'enceinte d'accumulation et de la vanne peuvent-elles être soustraites.

Bien sûr, la sensibilité de la mesure dépend de la valeur du blanc. Par conséquent, elle peut atteindre des limites extrêmes pour des gaz qui ne sont pas relâchés par les matériaux de l'enceinte et de la vanne. Par exemple, c'est le cas des gaz rares utilisés dans le dépôt par pulvérisation cathodique et inclus pendant la croissance des couches minces. Pour des temps d'accumulation de quelques jours, des taux de dégazage de quelques molécules par seconde et centimètre carré sont tout à fait mesurables.

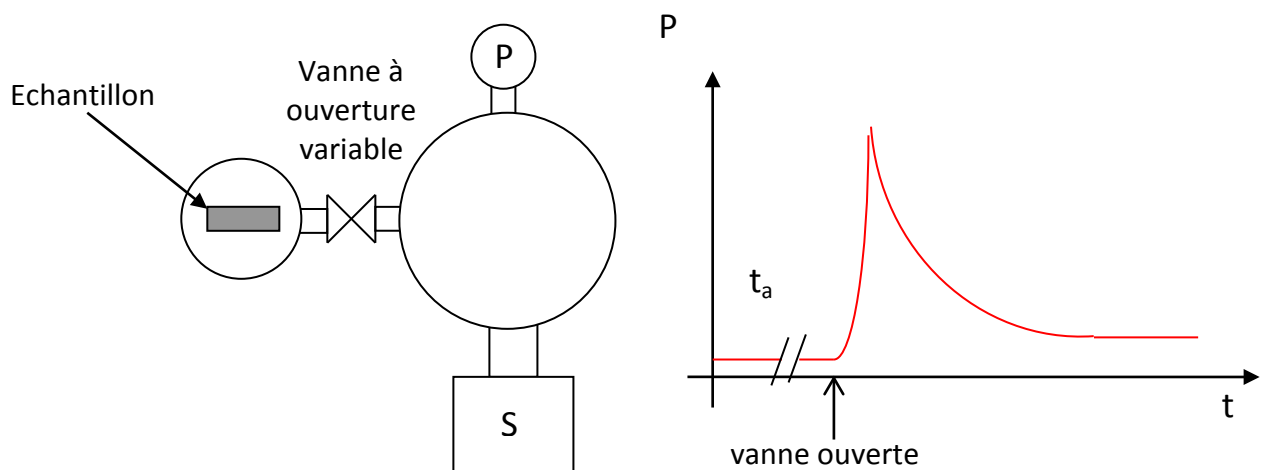


Fig. 4

3.4 Mesure par perte de poids

Les matériaux dont le dégazage est très important perdent une si grande quantité de masse que leur variation de poids est mesurable avec une balance conventionnelle de laboratoire (sensibilité

de 10^{-5} g). Cette méthode est donc restreinte aux polymères et, plus en général, à la matière organique. Le système et la procédure de mesure sont standardisés ; la norme ASTM E595-93 est en générale appliquée.

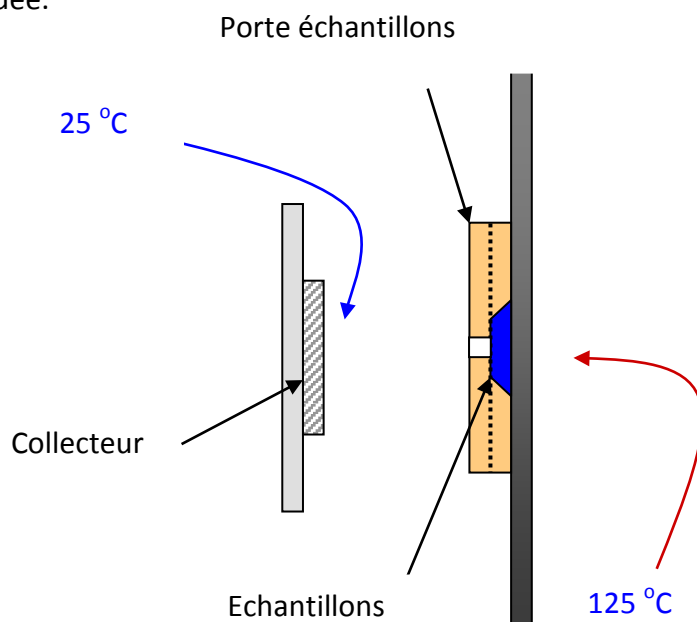


Fig. 5

Pendant un jour, le matériau à mesurer (quelques grammes) est conditionné dans un environnement à humidité et température contrôlées. Ensuite, il est rapidement pesé et installé dans un porte échantillon en cuivre et couvert par un capot du même métal ne laissant qu'une petite ouverture de passage (voir fig.5). En face du couvercle, et préalablement pesé, un collecteur chromé est fixé mécaniquement sur une embase refroidie à 25°C par circulation d'eau. Le tout est installé dans un système à vide. Dès que la pression est dans les 10^{-6} mbar, le porte échantillon est chauffé à 125°C pendant 24 h. Une fois refroidis et exposés à l'air, l'échantillon et le collecteur sont pesés une deuxième fois.

Les données que l'on peut tirer de cette mesure sont :

- la perte de poids totale de l'échantillon ;
- la quantité de produit volatile condensable dégazée ;
- la quantité de produit volatile non condensable dégazée.

Le grand avantage de cette méthode est la disponibilité d'un nombre très grand de mesures effectuées dans les mêmes conditions. En partie celles-ci sont disponibles dans le site web de la NASA : outgassing.nasa.gov .

En plus des pertes de poids, la mesure du débit de gaz peut être implémentée et effectuée simultanément. La température du cycle thermique peut être variée en fonction de l'application finale : 125°C a été choisi parce que c'est la température la plus élevée atteinte dans l'espace par les satellites de télécommunication.

4. Le dégazage des métaux

Si l'on fait abstraction des gaz rares inclus pendant les processus de déposition, de par leur structure cristalline, les métaux ne solubilisent dans leur matière aucune molécule de gaz. Tout au plus, seulement les atomes qui forment les molécules (H, C, N, O, etc.) peuvent rentrer dans la maille cristalline ou dans les joints de grains. La quantité de ces atomes atteint un maximum quand des précipités commencent à apparaître (hydrures, carbures, nitrures, oxydes, etc.) ; cette valeur est appelée limite de solubilité. A la différence des matériaux organiques, les métaux ont des limites de solubilité rarement plus grande que 10^{-3} fraction atomiques à température ambiante. Des exceptions notables existent (par exemple l'O dans les getters), mais elles ne sont pas importantes pour le sujet de ce cours.

Une autre différence fondamentale entre métaux et polymères, c'est la mobilité des atomes dans la matière. Pour des applications à température ambiante, l'atome d'hydrogène est le seul dont la mobilité peut influencer le processus de dégazage ; tous les autres sont bloqués dans leur position et ne bougent pas suffisamment pour déterminer un dégagement gazeux significatif. Juste pour donner un ordre de magnitude, en un jour, un atome d'hydrogène parcourt en moyenne 4 μm dans l'acier inox austénitique ; pour parcourir la même distance, il faudra 1000 ans à un atome d'oxygène. C'est pour cette raison que, pour ce qui concerne les gaz en provenance de la masse des métaux, on n'abordera que le dégazage de l'hydrogène.

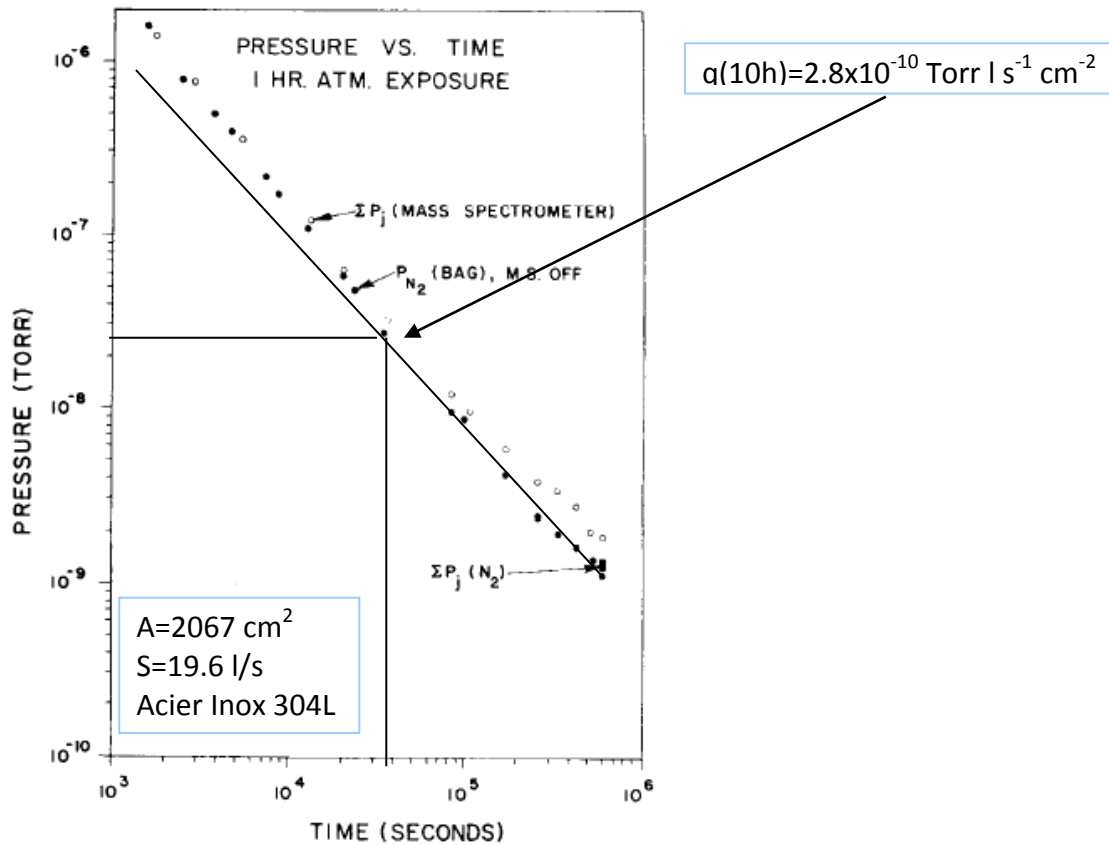
Toutefois, la surface des métaux est aussi une source importante de gaz. Après la fabrication (usinage, roulage, soudage, etc.), les surfaces métalliques sont recouvertes par plusieurs couches d'hydrocarbures, résidus d'huile de coupe, vapeur d'eau, hydroxydes et oxydes plus ou moins épais (de quelques à plusieurs centaines de nanomètres) : elles sont incompatibles avec une utilisation en ultravide et, en conséquence, des traitements de surface s'imposent. Ceux-ci éliminent les couches d'hydrocarbure et réduisent l'épaisseur de l'oxyde, éventuellement en le changeant de composition (par exemple, l'oxyde natif de l'acier inox s'enrichit de chrome après traitement à l'acide nitrique, et celui du cuivre accumule aussi du chrome après une attaque à l'acide chromique).

Après des traitements de surface ciblés, les surfaces des métaux sont recouvertes d'une couche homogène d'oxyde et, au-dessus, de l'hydroxyde mélangé avec une faible quantité d'hydrocarbure adsorbée dès la mise à l'air et, surtout, de la vapeur d'eau. C'est cette dernière qui déterminera le dégazage des métaux une fois sous vide.

4.1 Le dégazage des métaux non étuvés in situ.

La désorption de l'eau domine le dégazage des métaux pendant des mois après le début de leur pompage. La vapeur d'eau est toujours présente dans l'atmosphère, sa pression partielle étant de l'ordre de 10 Torr. Grâce à sa structure fortement polaire, la molécule d'eau se colle facilement aux surfaces métalliques par le biais de forces électrostatiques. Sous vide, dès que la pression est inférieure à quelques Torr, seulement une, voire deux, couches moléculaires d'eau peuvent rester attachées à la surface, le reste est rapidement évacué. Le phénomène de dégazage est donc piloté par l'interaction entre le substrat métallique oxydé ou hydroxydé et la molécule d'eau.

Le taux de dégazage varie d'une façon très typique avec le temps de pompage.



D'après D. Edwards Jr. Journal of Vacuum Science and Tech.,14(1977)606 et 14(1977)1030

Fig. 6

La pression dans le système de pompage, donc le taux de dégazage, est proportionnelle à l'inverse du temps de pompage ; dans un graphe 'logarithme de la pression' en fonction du 'logarithme du temps de pompage', la descente en pression est représentée par une droite dont le coefficient indicateur est -1; c'est-à-dire que pour faire descendre la pression d'un facteur 10, il faudra pomper un temps 10 fois plus long. Numériquement pour une surface de rugosité standard on peut écrire :

$$q(t) \cong \frac{2 \cdot 10^{-9}}{t[h]} \quad \frac{\text{Torr l}}{\text{s cm}^2} \quad (\text{Eq. 4})$$

Plus en générale on accepte l'expression: $q(t) \cong \frac{N_s}{e} \cdot \frac{1}{t[h]} \frac{\text{Torr l}}{\text{s cm}^2}$ (Eq. 5)

N_s est le nombre de molécules dans une monocouche de la surface de l'échantillon exprimé en unité pression-volume (pour une surface standard, environs $10^{15} / 3.3 \times 10^{19} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) ; 'e' est le nombre de Néper (≈ 2.718).

L'équation 4 est applicable dans le cas de surfaces industrielles lisses de cuivre, aluminium ou acier inox ; après 10 h de pompage, un taux de dégazage de la vapeur d'eau d'environ $2 \times 10^{-10} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ est mesuré. Dans le cas de l'acier doux la variation avec le temps de pompage est toujours la même, mais après 10 h de pompage, le taux de dégazage peut varier entre 5×10^{-8} et $3 \times 10^{-10} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ en fonction de la rugosité, c'est-à-dire de l'état d'oxydation. L'acier doux

utilisé dans les pôles des aimants est en général recouvert avec une couche de nickel : dans ce cas spécifique, on prendra une valeur de 2×10^{-9} Torr l s⁻¹ cm⁻² après 10 h de pompage. Les taux de dégazage de la vapeur d'eau ne varient pas beaucoup avec la nature du métal (voir fig. 7) ni avec les traitements de surface (voir fig. 8). Par exemple, un traitement thermique sous vide à haute température suivi par une exposition à l'air, ne modifie pas le taux de dégazage de la vapeur d'eau.

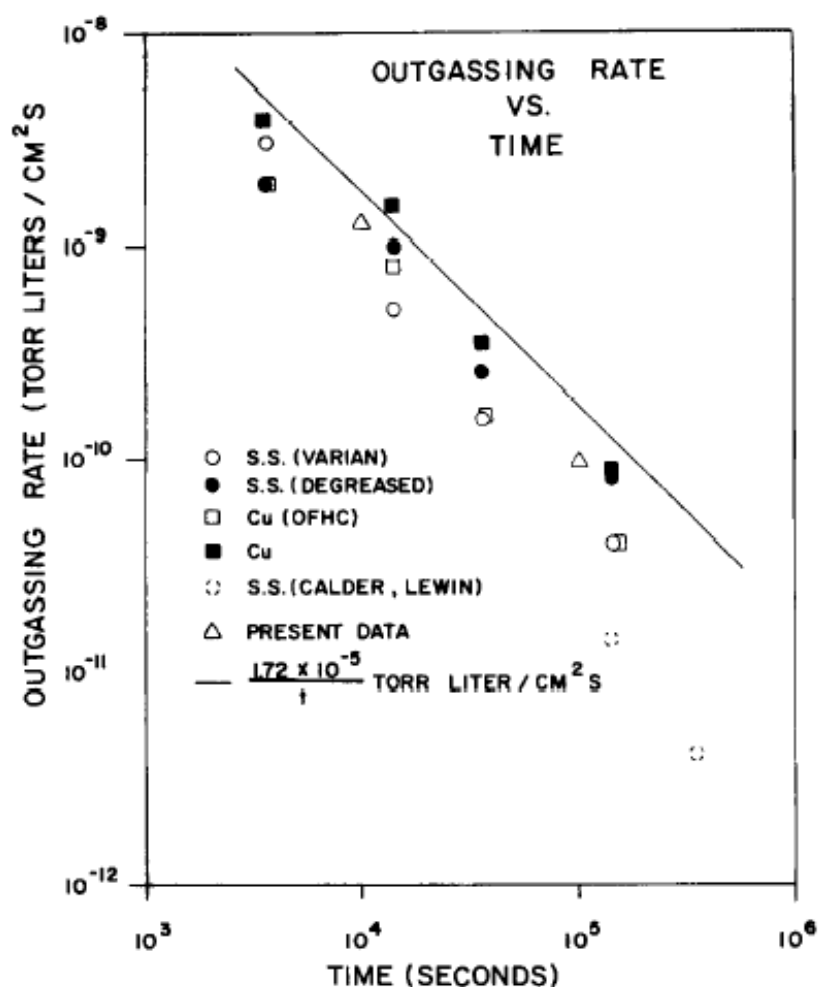
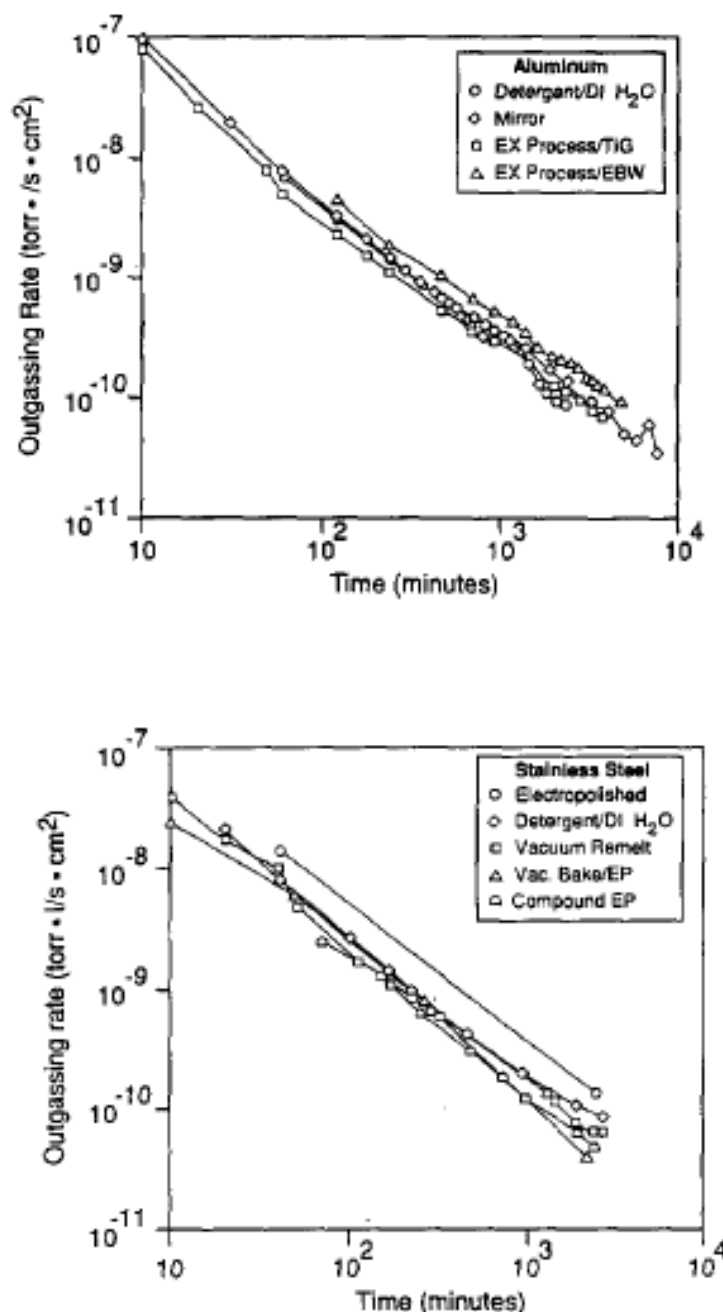


FIG. 4. The total outgassing rate for a variety of materials.

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



H.F. Dylla, D. M. Manos, P.H. LaMarche Jr. *Journal of Vacuum Science and Tech. A*, 11(1993)2623

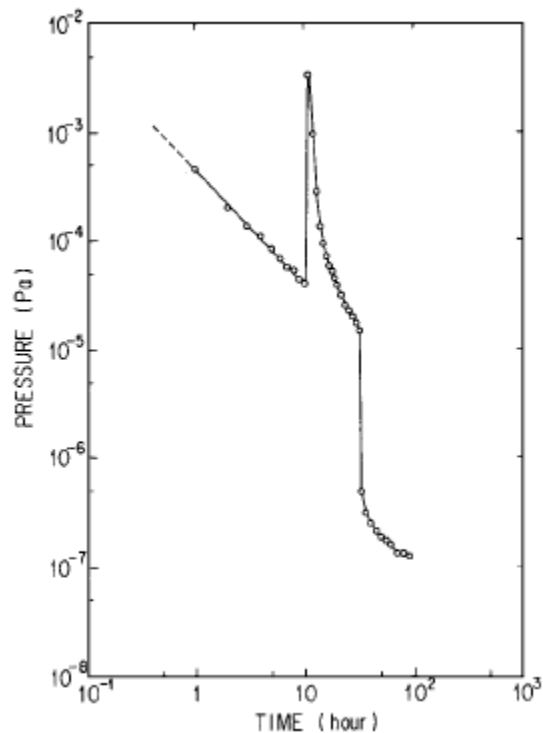
Fig. 8

Pendant le pompage d'un système métallique non étuvé, d'autres molécules sont relâchées, notamment le CO et l'H₂. Leur dégazage compte pour moins de 10% de la quantité totale désorbée pendant le premier mois de pompage.

Pour accélérer la désorption de l'eau et donc atteindre des pressions dans la gamme de l'UHV plus rapidement, le chauffage *in situ* de l'intégralité du système est inévitable. A présent, malheureusement, nous n'avons pas d'autre méthode d'accélération du processus de désorption qui soient si efficace que l'étuvage. L'étuvage a une incidence importante dans les coûts d'un système à vide, notamment pour les accélérateurs de particules. En fait, il ne s'agit pas seulement de prévoir le système de chauffage et son contrôle ; toute la conception en dépend à travers le

choix des matériaux, des compensateurs de dilatation thermique et de la mise en œuvre. Ceci dit, il faut souligner qu'un étuvage est extrêmement efficace même si effectué à des températures relativement faibles (150°C) pendant quelques heures.

Pendant l'étuvage la désorption de l'eau est accélérée et, par conséquent la pression dans le système est augmentée de plusieurs ordres de magnitude. Un profil typique de pression est montré en fig. 9.



K. Kanazawa, J. Vac. Sci. Technol. A 7 (6), 1989

Fig. 9

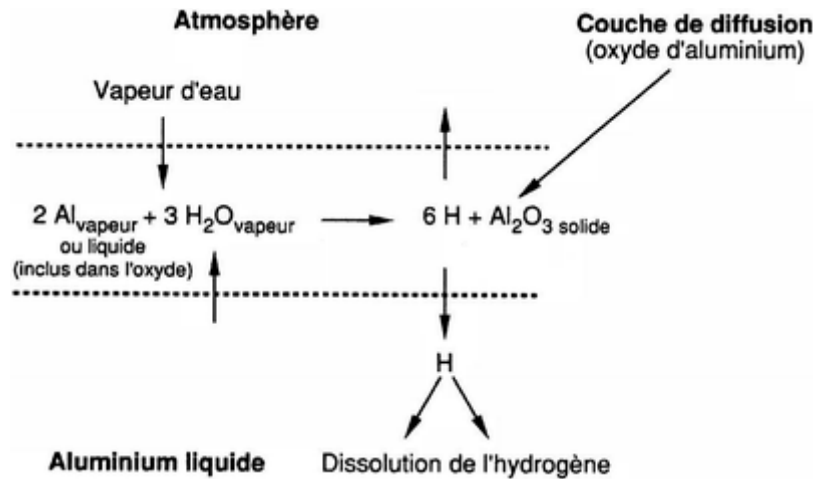
Une fois la vapeur d'eau éliminée, un autre gaz domine le processus de dégazage ; il s'agit de l'hydrogène et, pour ce que nous en savons aujourd'hui, son origine n'est pas la surface mais la masse-même des métaux.

4.2 Le dégazage des métaux étuvés *in situ*.

L'inclusion de l'hydrogène dans les métaux a lieu en générale à l'état liquide, lors de la production des lingots et des produits semi-finis. Le métal liquide réagit avec les composés hydrogénés avec lesquels il est mis en contact. Ceux-ci sont principalement l'eau et les hydrocarbures.

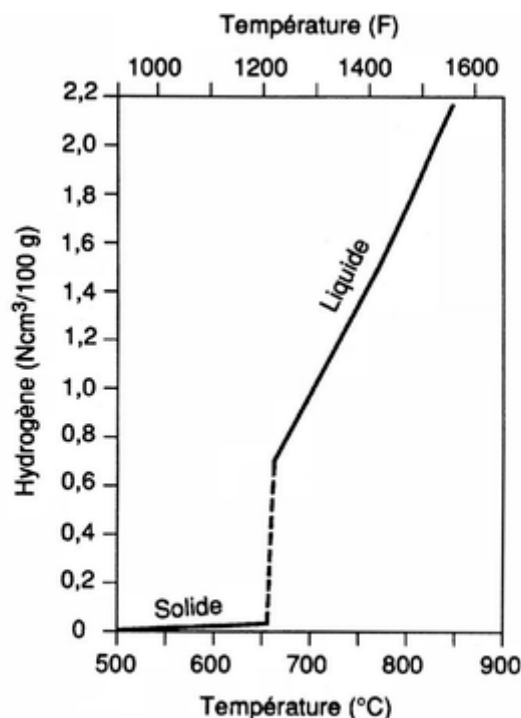
Les principales sources sont :

- la charge elle-même ;
- les outils de fusion ;
- les flux de traitement ;
- l'atmosphère, notamment la vapeur d'eau (voir fig. 10) ;
- les gaz de combustion ;
- les réfractaires.



D'après: *La technique de l'ingénieur, J. Charbonnier, Gaz dans les alliages d'aluminium de fonderie*
 Fig. 10: Mécanisme de dissolution de l'hydrogène suite à une réaction entre l'aluminium liquide et la vapeur d'eau.

Pour une famille très large de matériaux et parmi eux les métaux structuraux de la technologie du vide (aciers, cuivre, aluminium, béryllium, nickel, etc.), la solubilité de l'hydrogène dans l'état liquide est beaucoup plus grande que celle dans le solide (on parle de réaction métal-hydrogène endothermique). Ceci implique que, en refroidissant le métal, dès que la température de fusion est atteinte, la solubilité de l'hydrogène est soudainement réduite d'au moins un facteur 2 (voir fig.11 pour l'aluminium), pour ensuite descendre rapidement. Si le refroidissement n'est pas suffisamment lent, l'hydrogène reste piégé dans la masse du métal dans une concentration qui est fortement hors équilibre.



1 Ncm³ correspond à 1 cm³ de gaz mesuré dans les conditions normales de température (°C) et de pression (10⁵ Pa).

D'après: *La technique de l'ingénieur, J. Charbonnier, Gaz dans les alliages d'aluminium de fonderie*
 Fig. 11

Pour l'autre famille de métaux, les exothermiques, beaucoup plus réactifs avec l'hydrogène (titane, niobium, zirconium, etc.), la solubilité augmente en passant à l'état solide ; cependant les sources principales d'hydrogène restent les mêmes. Les getters font partie de cette famille.

Les métaux qui nous concernent, sous forme de tôles, plaques, tubes et fils, contiennent une quantité d'hydrogène inférieure à 10 ppm en poids, exception faite pour certains getters, notamment le titane. Dans le cas spécifique de l'acier inox, le contenu typique d'hydrogène est proche de 1 ppm en poids, c'est-à-dire environ 50 ppm atomiques (H) (voir fig. 12). Très efficaces dans la diminution des inclusions, les traitements de refusion ne jouent pas un rôle important dans la réduction de la quantité de l'hydrogène résiduel. Pour le cuivre, on considère raisonnable une quantité résiduelle d'environ 1 ppm en poids. Pour l'aluminium cette valeur devrait être au moins 10 fois inférieure.

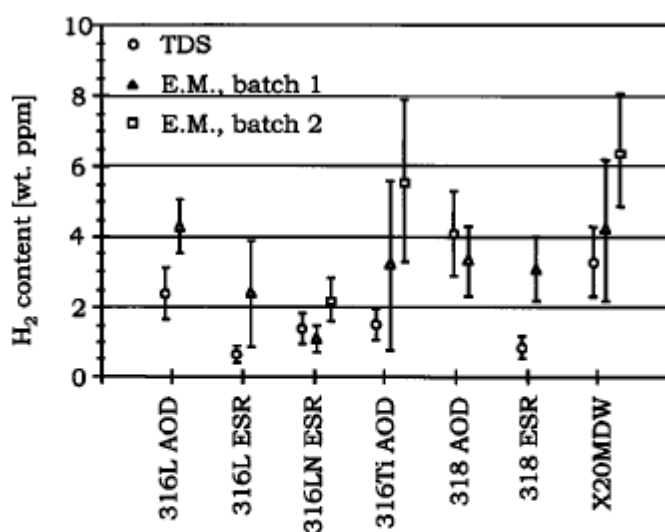


FIG. 7. Comparison of the H_2 amounts obtained by integrating the TDS spectrum up to 1200 °C (S1) and by extraction melting (EM) using the argon carrier fusion thermal conductivity method. In this latter case the measured values are each the average of three different samples belonging to two different batches.

J-P. Bacher et al. J. Vac. Sci. Technol. A, Vol. 21, No. 1, 2003

Fig. 12: Contenu résiduel d'hydrogène dans des aciers inoxydables austénitiques. Tous les aciers ont été refondus dans un four à arc électrique (ARC) et ensuite décarburés avec de l'oxygène (AOD); certains ont en plus subi une refusion sous laitier électro-conducteur (ESR)

Les mesures montrées en fig. 12 ont été effectuées en extrayant à très haute température l'hydrogène. Par conséquent, il n'est pas dit que la quantité totale d'hydrogène mesurée soit mobile à température ambiante. En fait, certains matériaux riches en précipités peuvent piéger une bonne partie de l'hydrogène en ne laissant qu'une fraction contribuer au dégazage à température ambiante.

Le tableau 4 reporte les taux de dégazage pour les trois matériaux mentionnés ci-dessus après étuvage in situ aux températures et durées indiquées.

Acier inox austénitique 150 °C x 24h	$3 \times 10^{-12} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Acier inox austénitique 200 °C x 24h	$2 \times 10^{-12} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Acier inox austénitique 300 °C x 24h	$4 \times 10^{-13} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Cuivre OFS 150 °C x 24h	$2 \times 10^{-12} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Cuivre OFS 200 °C x 24h	$\approx 10^{-14} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Béryllium 150 °C x 24h	$< 10^{-14} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$
Alliage d'aluminium 150 °C x 24h	$\approx 10^{-13} \text{ Torr l s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$

Tableau 4

Valeurs indicatives pour le taux de dégazage de l'hydrogène pour 4 matériaux structurels couramment utilisés dans les systèmes à vide des accélérateurs.

Les valeurs du tableau ont été mesurées au CERN. Il faut être attentif aux multiples valeurs reportées dans la littérature technique car, surtout pour de très bas taux de dégazage, la contribution des instruments de mesure est rarement prise en compte. A parité de condition d'étuvage, parmi les 4 matériaux présentés dans le tableau, il apparaît clairement que l'acier inoxydable est celui avec le taux de dégazage d'hydrogène le plus élevé. Afin de réduire son dégazage des températures de chauffage plus élevées sont nécessaires. La principale cause de ce comportement anormal réside dans la très faible mobilité de l'atome d'hydrogène dans la structure austénitique : à 150°C, cet atome voyage 100 fois plus vite dans le cuivre que dans l'acier (500 fois à température ambiante).

La répétition d'étuvages identiques conduit à une réduction progressive du taux de dégazage. Comme montré dans les figures 13 et 14, chaque étuvage successif réduit le taux de dégazage d'hydrogène d'un même facteur. Ce phénomène a une validité générale pour les métaux endothermes ayant une épaisseur de l'ordre du millimètre. Cependant, dès que le dégazage atteint des valeurs très faibles suite à l'enchaînement d'étuvages, les mesures montrent souvent une stabilisation. Ce comportement asymptotique est fort probablement dû à une limitation intrinsèque du système de mesure (têtes de mesure, autres composants qui ne peuvent pas être chauffés à haute température tels que les vannes et les pompes).

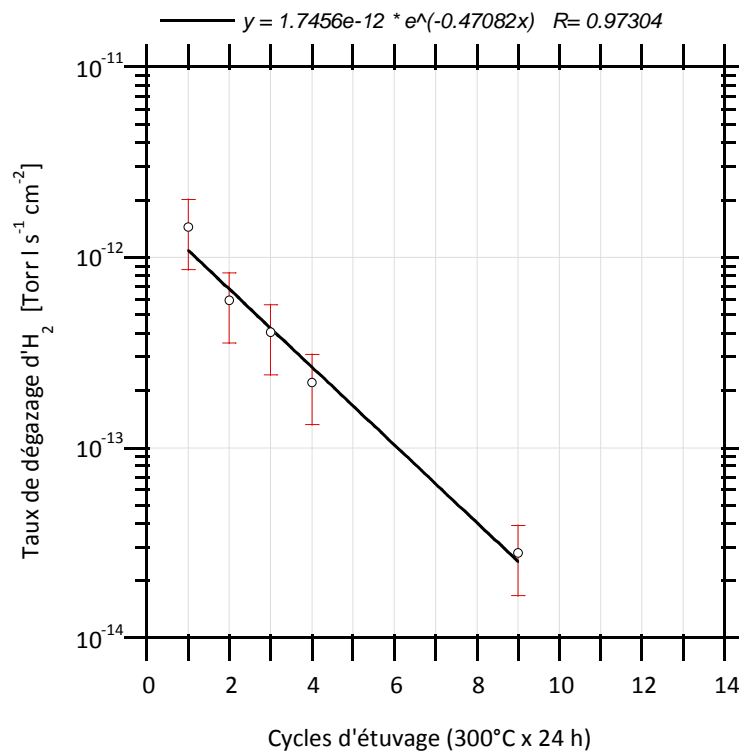


Fig. 13 : Taux de dégazage d'hydrogène de tôles d'acier inoxydable AISI 316LN d'épaisseur 2 mm ; le cycle d'étuvage est de 300°C pendant 20 h.

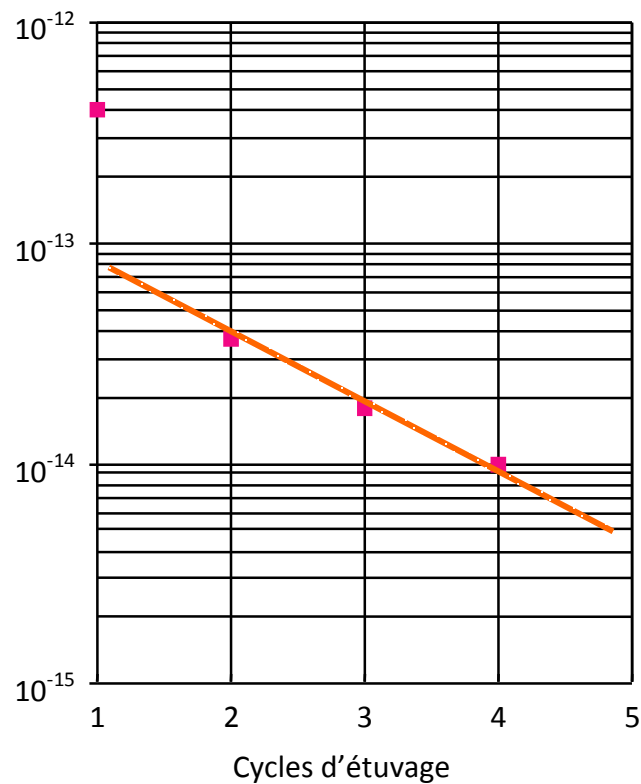


Fig. 14 : D'après J-P Bojon, N. Hilleret et B. Versolatto, note interne CERN AT-VAC. Taux de dégazage d'hydrogène de tôles d'acier inoxydable AISI 316LN d'épaisseur 1.5 mm ; le cycle d'étuvage est de 300°C pendant 24 h.

Les taux de dégazage reportés jusqu'ici sont mesurés à température ambiante. Pour les températures plus élevées, plusieurs mesures montrent que le taux de dégazage augmente avec une loi très typique et caractéristique de presque tous les matériaux : il varie comme l'exponentiel de la valeur négative de l'inverse de la température exprimée en K. En autres termes, si le taux est représenté en échelle logarithmique en fonction de l'inverse de la température, la variation suit une ligne droite. En cinétique chimique on appelle 'activé' cette variation et on lui donne le nom de loi d'Arrhenius :

$$q(T) \propto e^{-\frac{E_d}{R \cdot T[K]}} \quad (\text{Eq. 6})$$

où E_d est l'énergie d'activation de la diffusion de l'atome d'H (12000 cal mol⁻¹ K⁻¹ pour l'acier inox, 9300 cal mol⁻¹ K⁻¹ pour le cuivre)
 R est la constante des gaz (1.99 cal mol⁻¹)
 T est la température de mesure (K)

Le rapport entre les taux de dégazage à la température T_1 et T_2 est ainsi calculé :

$$\frac{q(T_1)}{q(T_2)} = \frac{e^{-\frac{E_d}{R \cdot T_1[K]}}}{e^{-\frac{E_d}{R \cdot T_2[K]}}} = e^{-\frac{E_d}{R} \left(\frac{1}{T_1[K]} - \frac{1}{T_2[K]} \right)} \quad (\text{Eq. 7})$$

Ceci signifie, par exemple, que si on a mesuré le dégazage de l'acier inoxydable à 20°C, on peut prévoir le résultat à 75°C (25 fois plus élevé).

Des mesures effectuées dans nos laboratoires sont montrées en fig. 15 et 16 pour l'acier inox et le cuivre OFS.

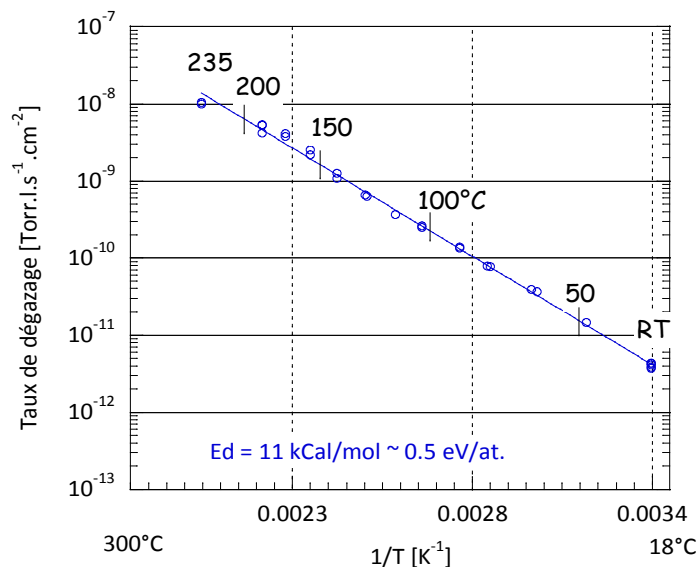


Fig. 15 : Taux de dégazage de l'hydrogène d'un acier inoxydable AISI 316LN d'épaisseur 2 mm, étuvé à 200°C pendant 24 h, en fonction de la température de mesure.

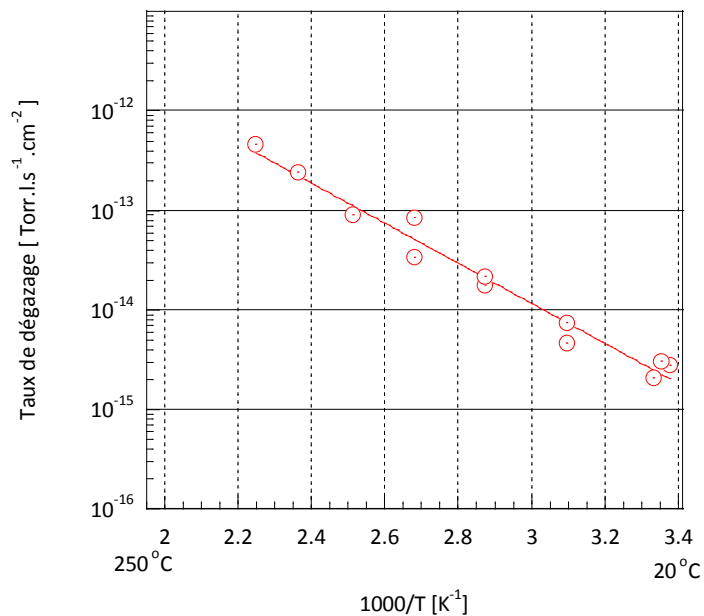


Fig. 16 : Taux de dégazage de l'hydrogène de chambres à vide en Cu d'épaisseur 2 mm, étuvés à 200°C pendant 24 h, en fonction de la température de mesure.

Après étuvage d'autres gaz que l'hydrogène sont relâchés, leur taux est cependant très faible. Pour un acier inoxydable bien nettoyé en surface (concentration du carbone en surface mesurée par XPS inférieur à 30%), on considère un taux de dégazage pour le méthane 2 à trois ordres de magnitude plus faible que celui pour l'hydrogène ; cette règle empirique est significative seulement lorsque le système à vide est basé essentiellement sur un pompage getters. La même considération qualitative s'applique au CO.

4.3 Le 'vacuum firing' des aciers inoxydables austénitiques.

Précédemment on a remarqué que l'acier inoxydable a besoin de traitements thermiques plus musclés pour atteindre des taux similaires à ceux des autres métaux. Parce que ce matériau est incontournable dans la construction des systèmes à vide, un traitement dédié a été conçu pour accélérer la sortie de l'hydrogène. Il s'applique soit sur la pièce finie, soit sur les produits semi-finis, en tous cas avant l'installation finale : il s'agit du 'vacuum firing'. L'acier est inséré dans un four à vide et chauffé à haute température afin que l'hydrogène soit évacué plus rapidement.

La température du traitement ne peut pas être choisie librement. Pour des valeurs inférieures à 500°C, la diffusion de l'hydrogène est trop lente et les parois épaisses ne pourront pas être dégazées efficacement. Dans l'intervalle entre 500°C et 900°C, en fonction du type d'acier, on risque la précipitation de carbures et de carbonitrides, ainsi que la transformation de la ferrite δ résiduelle en la très fragile phase σ . Au-delà de 1050°C, on observe le recuit de solution, la recristallisation de l'austénite et une perte excessive d'azote dans les aciers enrichis en ce gaz. Il va de soi donc que, pour une large gamme d'épaisseurs, la meilleur plage de température soit confinée autour de 950°C.

La durée du traitement à 950°C est en général fixée à 2 heures ; ceci permet de vider efficacement une épaisseur d'environ 5 mm d'acier, ce qui est tout à fait approprié pour les parois des chambres à vide des accélérateurs. Cependant, les brides ou les tôles plus épaisses ne seront pas entièrement vidées.

L'installation disponible au CERN (b.153) permet le traitement de composants d'une longueur allant jusqu'à 6 m (voir fig. 17). Le diamètre maximum est d'1 m et la charge maximale est 1 tonne. L'enceinte à vide est pompée par deux pompes à diffusion d'une vitesse de 50000 l.s⁻¹ chacune. La pression limite vers la fin du traitement à 950°C est dans le haut 10⁻⁶ Torr, après refroidissement elle atteint 8x10⁻⁸ Torr.

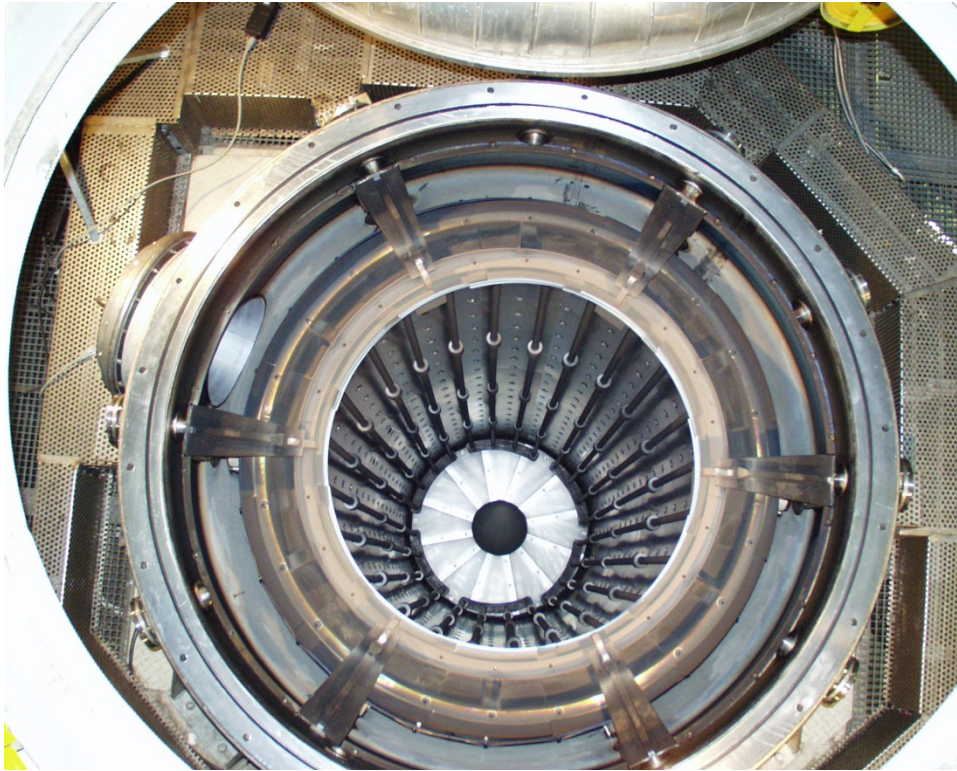


Fig. 17 : Vue depuis le haut du four de 'vacuum firing' du CERN. Les dimensions utiles sont d'environ 6 m par 1 m de diamètre.

Le traitement à 950°C n'a pas d'effet significatif sur les propriétés mécaniques des aciers inoxydables AISI 316L et LN ; toutefois pour l'AISI 304 L on peut mesurer une perte d'environ 15% de la dureté vraisemblablement associée à un début de recristallisation. Un traitement à 1050°C (2h) affecte aussi la dureté du 316L et LN (voir tableau 5). Il faut noter que, après le traitement à 950°C, les spécifications pour les brides ConFlat® sont satisfaites par les trois aciers. Ce qui est plus inquiétant pour 304L, c'est l'augmentation de la taille des grains ; suite à des traitements de surface successifs, les grains pourraient se détacher en mettant en péril certaines caractéristiques fonctionnelles. Enfin, le chauffage au four n'augmente pas le nombre de précipités et il provoque une variation inférieure à 5% de la limite de rupture et de l'élongation à la rupture.

Dureté HB (ISO 6506)			
	Etat de réception	Vacuum firing à 950° C	Vacuum firing à 1050° C
304L	150	128	126
316L	130	121	109
316LN	155	151	139

Tableau 5 : Variation de la dureté HB après vacuum firing à deux températures différentes

La rugosité des surfaces n'est augmentée que dans le cas de l'AISI 304L, suite à la recristallisation (voir fig. 18).

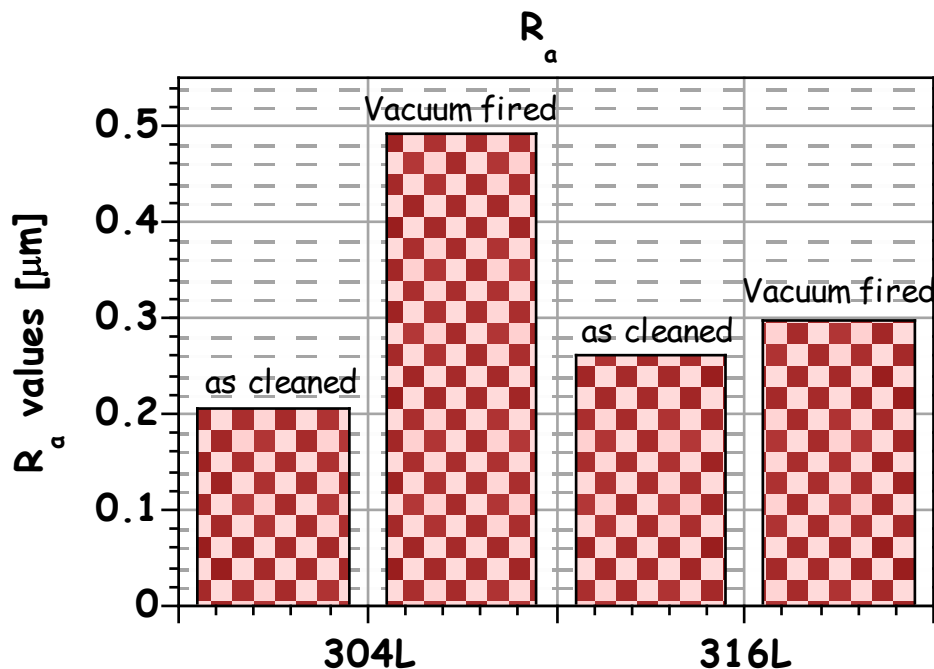


Fig. 18 : Variation de la rugosité Ra avant et après le vacuum firing à 950 °C ; des résultats similaires sont obtenu pour la Rt.

L'oxyde natif de l'acier inoxydable est complètement décomposé pendant le traitement ; il en découle que, lors de la mise à l'air, une nouvelle couche d'oxyde se forme. Celle-ci est plus riche en Fe (Fe/Cr=3 contre Fe/Cr=1.3) et moins hydroxydée. L'enrichissement en Fe est dû à un taux plus élevé de sublimation du Cr pendant le chauffage. L'élément métallique relâché le plus facilement durant le chauffage est le Mn. Une autre importante transformation peut avoir lieu sur la surface des aciers riches en B (plus que 9 ppm, non liés, en poids) et N : pendant le traitement une fine couche de nitrure de bore hexagonale (h-BN) peut se former. Cette ségrégation est néfaste pour l'adhérence des couches minces (TiZrV, Ti, Cu, etc.). Pour être éliminée, elle doit être chauffée à plus de 1150°C ; autrement elle peut être efficacement dissoute par voie électrolytique. Ce processus de ségrégation n'a pas lieu si la température du traitement est inférieure à 700°C.

Le taux de dégazage de l'hydrogène des aciers traités à haute température est très faible. On peut distinguer deux régimes. Le premier concerne des parois épaisses : le traitement n'arrive pas à vider la masse interne ; en conséquence, seulement une peau externe est affectée par la réduction du contenu d'hydrogène. L'étendue de cette peau ne dépend pas de l'épaisseur des parois, pourvu qu'elle soit supérieure à 1.5 cm ; dans ce cas, le taux de dégazage après le traitement n'est affecté ni par l'épaisseur des parois ni, dans une large fourchette, par la pression d'hydrogène dans le four ; c'est, par exemple, le cas des brides. Le deuxième régime est celui des parois fines (épaisseur inférieure à 5 mm) ; toute la masse de l'acier est vidée de l'hydrogène résiduel et la tôle se met en équilibre avec l'hydrogène présent dans le volume du four. A condition que la tôle soit suffisamment fine, son contenu final d'hydrogène et son taux de dégazage ne dépendent pas de l'épaisseur, néanmoins les deux sont directement liés à la pression d'hydrogène dans le four.

Le taux de dégazage a été calculé pour toutes les épaisseurs ; les résultats sont montrés en fig. 20.

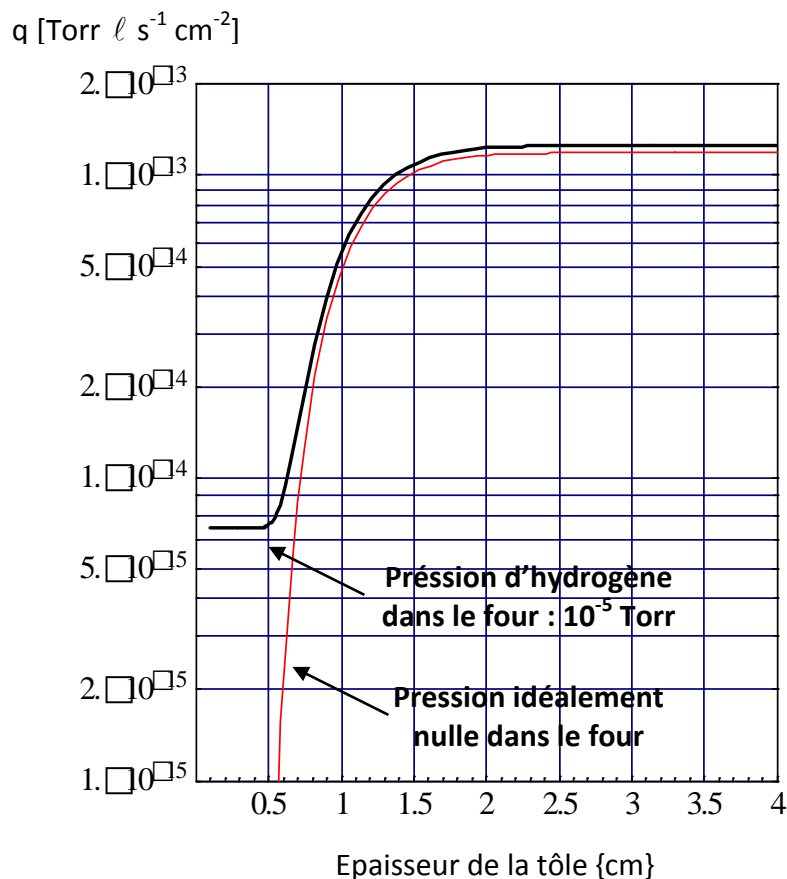


Fig. 20 : Résultat du calcul du taux de dégazage de l'hydrogène après vacuum firing pour des tôles d'épaisseur différentes et deux valeurs de pression dans le four pendant le traitement.

Pour les tôles d'épaisseur inférieure à 5 mm, le taux de dégazage après le traitement se situe dans la gamme des $10^{-15} \text{ Torr l s}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Il pourrait être réduit davantage si la pression dans le four était encore plus faible. Dans ce cas, en règle générale, on admet que la quantité résiduelle c_H (ainsi que le taux de dégazage à température ambiante) varie avec la racine carrée de la pression d'hydrogène P_{H_2} dans le four :

$$c_H \propto \sqrt{P_{H_2}} \quad (\text{Eq. 8})$$

Cette simple relation est propre à tous les métaux et sous-entend que la molécule d'hydrogène doit se décomposer en deux atomes de H afin de pouvoir rentrer dans le métal ; elle s'appelle loi de Sieverts. Dans le cas spécifique de l'acier inox :

$$c_H \left[\frac{\text{Torr l (H}_2\text{)}}{\text{cm}^3} \right] = 8.21 \cdot 10^{-2} \sqrt{P_{H_2}[\text{Torr}]} \cdot e^{-\frac{2650}{1.99 \cdot T[\text{K}]}} \quad (\text{Eq. 9})$$

Pour diminuer davantage le taux de dégazage, comme déjà vu précédemment, on peut enchaîner des multiples étuvages *in situ*. Ce faisant des taux extrêmement bas peuvent être obtenus (voir fig. 21).

Pour les parois épaisses, le dégazage est au moins 25 fois plus élevé (à peu près 1.5×10^{-13} Torr l s⁻¹cm⁻²). En pratique, ceci signifie qu'une bride ConFlat® DN200 relâche plus d'hydrogène qu'un m² d'une chambre à vide de 2 mm d'épaisseur.

Lorsqu'on doit concevoir un système à vide dont l'acier a été traité au four, avec une très bonne marge de sécurité on prendra 2×10^{-13} Torr l s⁻¹cm⁻² pour toute la surface de la chambre à vide. Le traitement à haute température est aussi utilisé pour détensionner des pièces avant soudure ou usinage de finition. Il est rarement utilisé pour désoxyder les surfaces.

Il va de soi que tout matériau à traiter doit subir un dégraissage de toutes ses surfaces avant l'insertion dans le four. Enfin, il est important de rappeler que le vacuum firing ne réduit pas le dégazage induit par le bombardement de particules énergétiques.

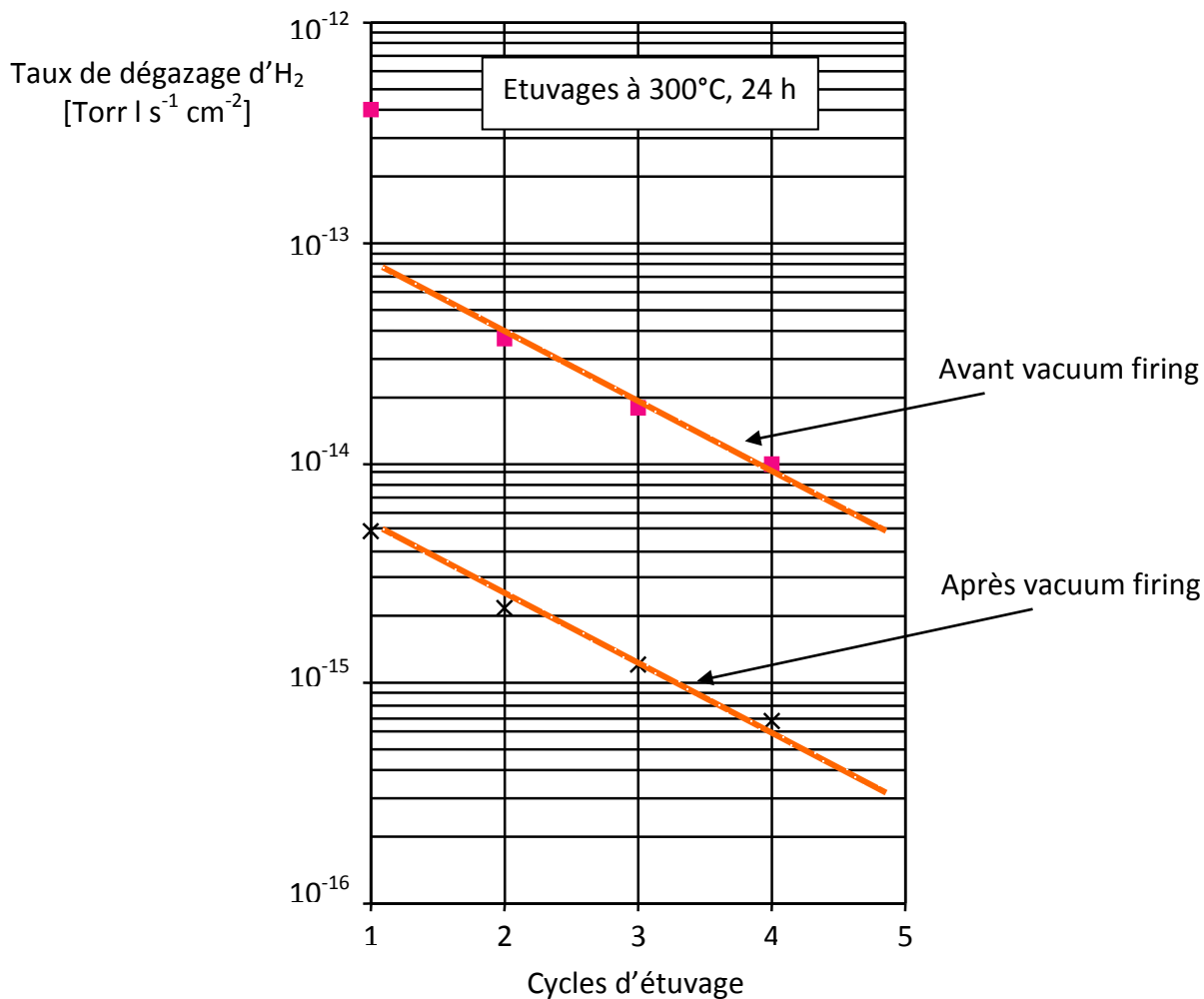


Fig. 21 : D'après J-P Bojon, N. Hilleret et B. Versolatto, note interne CERN AT-VAC. Taux de dégazage d'hydrogène de tôles d'acier inoxydable AISI 316LN d'épaisseur 1.5 mm avant et après vacuum firing ; le cycle d'étuvage est de 300°C pendant 24 h.

4.4 Le chauffage à l'air des aciers inoxydables.

Il y a une autre technique, pas du tout utilisée au CERN, pour réduire le dégazage des aciers inoxydables austénitiques. Il s'agit de former une couche épaisse d'oxyde sur les surfaces par chauffage à l'air à une température d'environ 400°C pendant quelques dizaines d'heures. Le premier à proposer ce traitement a été Petermann (brevet français) au début des années soixante. Pour des tubes à parois épaisses, des taux de dégazage d'environ 10^{-15} Torr l s⁻¹cm⁻² pour l'hydrogène ont été mesurés après un chauffage à 450°C à l'air suivi d'un étuvage in situ à 150°C pendant 7 jours (voir par exemple V. Brisson et al. Vacuum 60(2001)9 ; M. Bernardini et al. J. Vac. Sci. Technol. A16(1998)188).

L'oxyde ainsi formé est très riche en Fe (Fe/Cr=100, le même rapport est 1.3 à l'état de réception après nettoyage). Son épaisseur est environ 10 fois plus grosse que celle avant chauffage ; malgré cette croissance, la rugosité reste inchangée. Quoique la couche d'oxyde soit plus épaisse, le taux de dégazage sous bombardement de particules énergétiques n'est pas plus grand, et la dose de particules nécessaires pour atteindre une désorption donnée ne change pas.

5. Le dégazage des polymères.

5.1 Quelques définitions et des éléments de base.

Les polymères sont composés d'unité de base, appelées monomères, liées l'une à l'autre pour former des chaînes. La polymérisation est le processus chimique qui permet aux monomères de se souder ensemble. Le degré de polymérisation indique le nombre de monomères dans une chaîne. Les polymères sont classifiés en trois familles selon leur morphologie :

- les *thermoplastiques* s'attendrissent quand ils sont chauffés et reviennent à leur état de départ une fois refroidi ;
- les *thermodurcissables* se durcissent irréversiblement quand ils sont chauffés ;
- les *élastomères* sous effort peuvent s'allonger plusieurs fois leur longueur sans casser et retournent à leur dimension originale une fois enlevée la force.

La rapidité de mouvement d'un gaz dans un polymère dépend fortement de sa structure. Elle peut être :

- *cristalline* : les chaînes moléculaires forment des paquets tridimensionnels ordonnés d'environ 10-20 nm appelés *lamelles cristallines*. Les polymères cristallins sont les plus résistants au passage de gaz dans leur masse. Leur solubilité est aussi relativement faible.

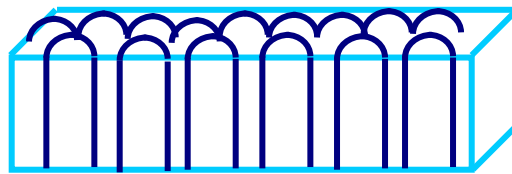


Fig. 22

- *amorphe* : il n'y a pas d'ordre au-delà de quelques distances atomiques ; la structure est comme un enchevêtrement de spaghettis. Ces polymères sont tendres, ont un point de fusion relativement bas, et sont facilement pénétrables par des gaz

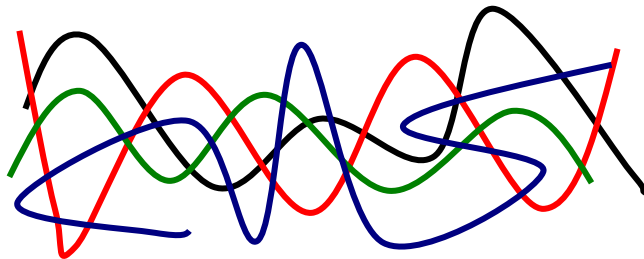


Fig. 23

- *semicristalline* : il y a un mélange de zones cristallines et amorphes ; les cristaux sont petits et connectés aux régions amorphes par des chaînes. Il n'y a pas une frontière nette entre les deux zones. Les gaz sont transportés préférentiellement dans les zones amorphes.

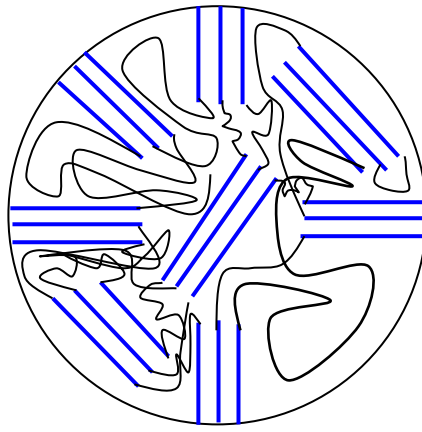


Fig. 24

En fonction de la température, la matière amorphe est soit caoutchouteuse, soit vitreuse. La température à laquelle la transition entre les deux formes survient est appelée température de transition vitreuse (T_g). En deçà de la T_g , la partie amorphe d'un polymère est dure et souvent fragile ; les chaînes sont congelées dans une position fixe. Ceci génère des volumes vides dans la structure ; on parle de volume en excès. Les molécules de gaz diffusent dans la matière à travers le volume du polymère et de son volume en excès. Au-delà de la T_g , les molécules commencent à se tortiller autour de leurs positions et peuvent se déplacer ; ce mouvement donne de la flexibilité et réduit la dureté du polymère. Les molécules de gaz sont alors drainées par le mouvement thermique des chaînes.

Les taux de dégazage des polymères sont plusieurs ordres de magnitude plus grands que ceux des métaux. Pour cela il y a deux causes. Tout d'abord, un polymère peut dissoudre plus de gaz dans sa structure, surtout si elle est amorphe. De plus, la mobilité des molécules de gaz y est beaucoup plus grande. Par exemple, à température ambiante, la vapeur d'eau diffuse 2000 fois plus rapidement dans le PEEK que l'hydrogène dans les aciers inoxydables austénitiques. En outre, toujours à température ambiante, la quantité d'eau dans le PEEK est entre 10 et 50 fois plus grande que celle de l'hydrogène dans les mêmes aciers. Par conséquent, on attend dans le PEEK un dégazage d'eau au moins 20000 fois plus élevé que celui de l'hydrogène dans l'acier inoxydable.

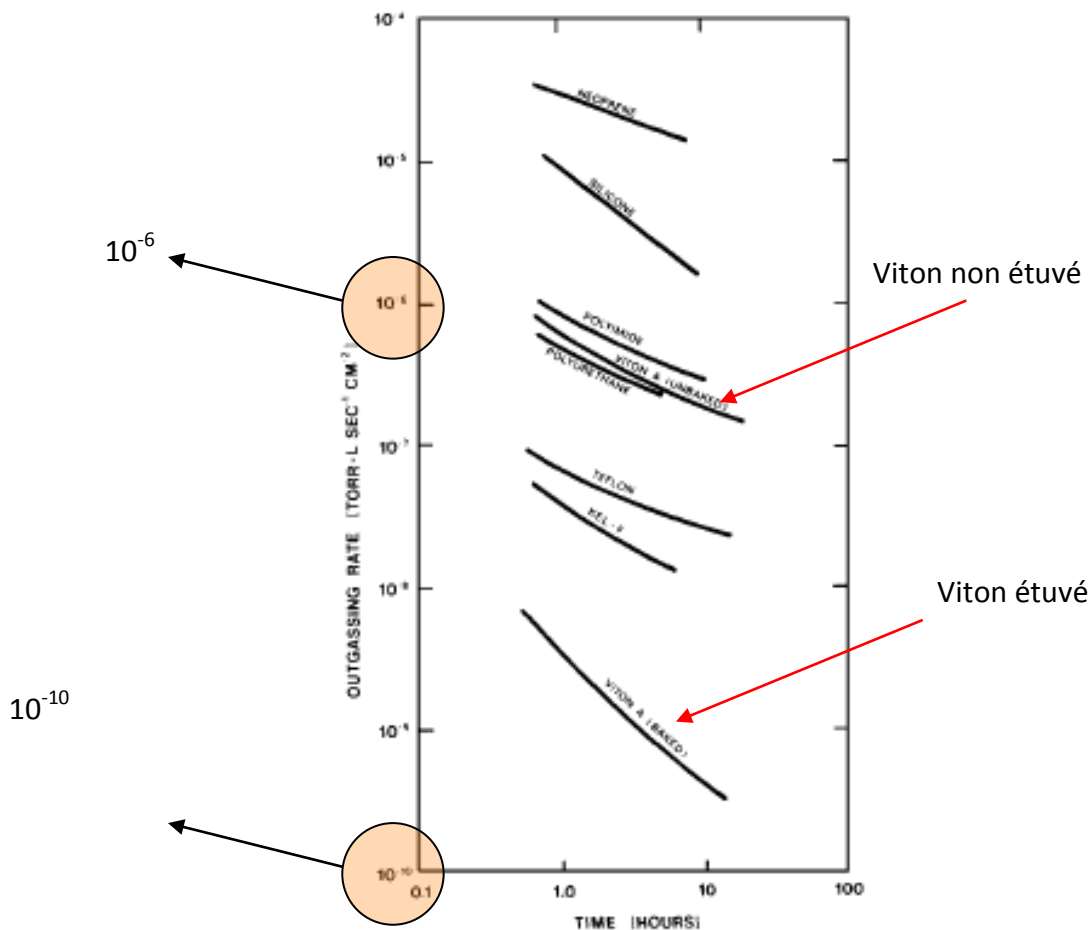
De fait, la vapeur d'eau de par sa grande solubilité est le gaz dominant dans le dégazage des polymères. Le contenu de ce gaz en % du poids total peut aller dans un extrême jusqu'à 10%, dans l'autre jusqu'à 0.01% (Téflon, Kapton). Le dégazage de la vapeur d'eau se réduit en augmentant le temps de pompage. Si le solide est épais, ou en tout cas pour des temps de pompage brefs, les taux de dégazage diminuent avec l'inverse de la racine carrée du temps (eq. 10) :

$$q_{H_2O} \propto \frac{1}{\sqrt{t_p}} \quad (\text{Eq. 10})$$

Par conséquent, dans un graphe logarithme de la pression en fonction du logarithme du temps de pompage, la descente en pression est représentée par une droite dont le coefficient indicateur est -0.5. En comparant cette équation avec celle obtenue pour les métaux (eq. 4), on peut conclure que le dégazage de la vapeur d'eau descend beaucoup plus lentement pour les polymères que pour les métaux.

Beaucoup d'autres gaz peuvent être dégazés par les polymères, par exemple CO, CO₂, O₂, Ar, N₂, des résidus de polymérisation et des solvants. En fait, de par leur structure, ils se comportent comme des éponges en absorbant une bonne partie des gaz avec lesquels il viennent en contact. Il est très difficile de prévoir a priori le taux de dégazage car il dépend fortement de facteurs dont on n'a pas le contrôle. Pour les polymères qui peuvent le supporter sans dégradation, même à des températures autour de 100°C, un étuvage réduit très efficacement le taux de dégazage de l'eau (voir fig. 25).

Il ne faudra jamais oublier qu'en général un polymère n'est pas compatible avec l'UHV et qu'il se dégrade rapidement en milieu radioactif.



R. N. Peacock, J. Vac. Sci. Technol., 17(1), p.330, 1980

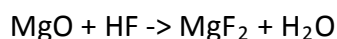
Fig. 25

Taux de dégazage de quelques polymères utilisés en technologie du vide en fonction du temps de pompage. A noter l'efficacité d'un chauffage in situ pour le Viton.

5.2 Dégazage des élastomères.

Dans les élastomères, les chaînes polymériques sont réticulées, c'est-à-dire qu'elles ont des interconnexions ponctuelles, des sortes de ponts entre elles. Ces liaisons sont le résultat d'un procédé chimique, appelé vulcanisation, pendant lequel du soufre ou d'autres agents 'curatifs' sont ajoutés à une résine de base. La vulcanisation a été développée par Charles Goodyear en 1844 en chauffant du caoutchouc en présence de soufre.

L'élastomère le plus utilisé en technologie du vide en tant que joint, c'est le Viton (nom de marque DuPont) ; il ne s'agit pas d'un seul produit mais de 4 différentes familles de matériaux (A, B, F et 'Extreme'). Il est produit en partant d'une résine de fluorocarbures (réticulation de tétrafluoro-éthylène et hexafluorure-propylène) à laquelle sont ajoutés du noir de carbone, du MgO et un durcisseur ; la composition en poids est respectivement de 100 :25 :15 :1.5. L'oxyde de magnésium est ajouté en tant qu'accepteur de l'acide fluorhydrique, produit pendant le durcissement ('curing'), selon la réaction suivante :



En conséquence, le Viton est produit avec une source interne d'eau.

Le Viton n'est pas compatible avec beaucoup de solvants, tels que l'acétone ou les acides organiques. C'est pourquoi ce matériau nettoyé avec des solvants risque de les absorber et ensuite de les dégazer pour un temps très long. Avant utilisation en ultravide (HV), surtout pour les joints toriques, le Viton devrait subir un étuvage préliminaire à 200°C pour quelques heures en air ou sous vide. Ainsi beaucoup de contaminants seront-ils éliminés.

Quelques valeurs de taux de dégazage d'élastomères sont collectés dans : *R. N. Peacock, J. Vac. Sci. Technol., 17(1980), page 330* et *W. G. Perkins, J. Vac. Sci. Technol., 10(1973), page 543*.

5.3 Dégazage des colles.

La variété des colles et de leur mise en œuvre empêchent toute discussion exhaustive sur le dégazage de ces matériaux. Il suffit ici de rappeler que les colles relâchent beaucoup de gaz, soient-ils piégés sous forme de bulles ou dissous dans la masse. Pour ce motif elles doivent être bannies de toute utilisation en ultravide, sauf, en cas exceptionnels, à des températures cryogéniques.

A part les immanquables molécules légères, notamment la vapeur d'eau, les colles peuvent dégazer aussi des molécules lourdes et facilement condensables à température ambiante. Pour cette raison, la méthode de mesure par perte de poids est préconisée pour évaluer les effets sous vide de ces matériaux. Une vaste base de données est librement disponible dans le site web 'outgassing.nasa.gov'. Toutefois, au risque de contaminer les systèmes de mesure, une analyse des espèces volatiles peut être effectuée par les techniques typiques de l'ultravide. La descente en pression d'un système contenant quelques grammes de colle étalée sur une bride DN40 d'acier inoxydable est montrée en fig. 26 où 4 produits sont comparés.

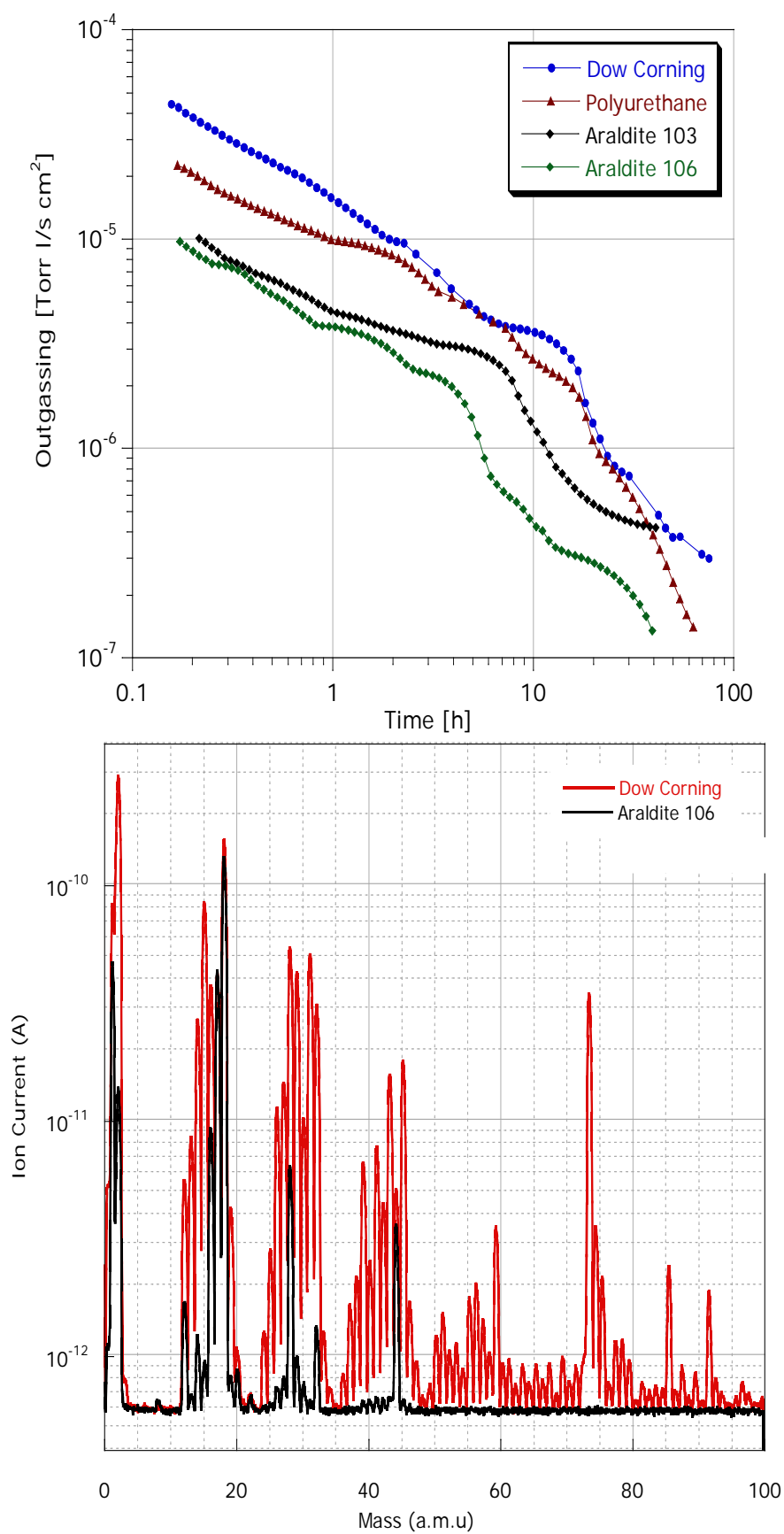


Fig. 26
 Pompage et spectrométrie de masse d'un système contenant quelques grammes de colle

Ces résultats tout à fait qualitatifs montrent que la colle à base d'Araldite 106 est préférable à la Dow Corning.

5.4 Perméabilité des polymères.

Ce sujet est si vaste qu'il faudrait y consacrer un cours pour en expliquer les bases. Pour la finalité de cette note, il suffit ici de remarquer que de par leur structure très ouverte, les polymères laissent passer presque toutes les molécules de gaz à travers leur masse. Le taux de perméation q_p est calculé en appliquant l'équation :

$$q_p = \Pi \cdot \frac{\Delta P}{\ell} \cdot A \quad (\text{Eq. 11})$$

où : ΔP est la différence de pression entre le côté d'entrée et de sortie du gaz
 A est l'aire de la surface exposée au gaz
 Π est la perméabilité du polymère pour un certain gaz

La perméabilité est grande quand la molécule de gaz se déplace rapidement entre les chaînes polymériques (grande diffusivité D) et quand le polymère peut dissoudre une grande quantité de ce même gaz (grande solubilité K). En fait, on peut démontrer que :

$$\Pi = K \cdot D \quad (\text{Eq. 12})$$

La perméation est élevée pour les molécules les plus légères (par exemple l'hélium) et pour celles qui sont facilement solubilisées dans le polymère (par exemple les molécules fortement polaires comme l'eau et les solvants). Le taux de perméation augmente quand la température augmente car K et D augmentent. Les valeurs de perméabilité sont disponibles pour un vaste choix de matériaux.

La perméabilité de l'hélium dans le Viton à 20°C est d'environ 5×10^{-11} (Torr l cm⁻² s⁻¹)(cm Torr⁻¹). Dans le cas spécifique d'une détection de fuite, on peut estimer que la différence de pression des deux côtés d'un joint de la même matière soit d'environ 1 bar, la surface exposée environ 1 cm² et l'épaisseur du joint 0.5 cm. Le taux de perméation de l'hélium sera donc :

$$q_p = \Pi \cdot \frac{\Delta P}{\ell} \cdot A = 5 \cdot 10^{-11} \cdot \frac{760}{0.5} \cdot 1 = 7.6 \cdot 10^{-8} \frac{\text{Torr l}}{\text{s}} \cong 10^{-7} \frac{\text{mbar l}}{\text{s}}$$

Cette valeur stationnaire est atteinte après plusieurs heures d'augmentation progressive du flux de perméation.

La perméation des gaz atmosphériques bloque l'application des polymères dans la construction des systèmes à vide en dépit du fait que certains de ces matériaux ont aujourd'hui des propriétés structurales très intéressantes (voir par exemple le PEEK). Une possible solution serait de bloquer les gaz par le biais d'un fin revêtement imperméable, déposé directement sur la surface interne de la chambre à vide en polymère. Cette intéressante application des couches minces est largement utilisée dans l'industrie alimentaire et pharmaceutique. Malheureusement, pour les applications en UHV, les couches minces imperméables ne sont pas d'une grande utilité

car elles ne recouvrent jamais l'intégralité de la surface. Elles laissent toujours des trous ou des rayures dues à la poussière atmosphérique ou à une mauvaise manipulation. Ces imperfections, souvent micrométriques, laissent passer beaucoup plus de gaz que leur surface laisserait croire. Cet effet apparemment étrange et très commun dans la nature (voir 'respiration' des feuilles) est dû au débit de gaz en provenance des zones proche du défaut (diffusion latéral, voir fig.27).

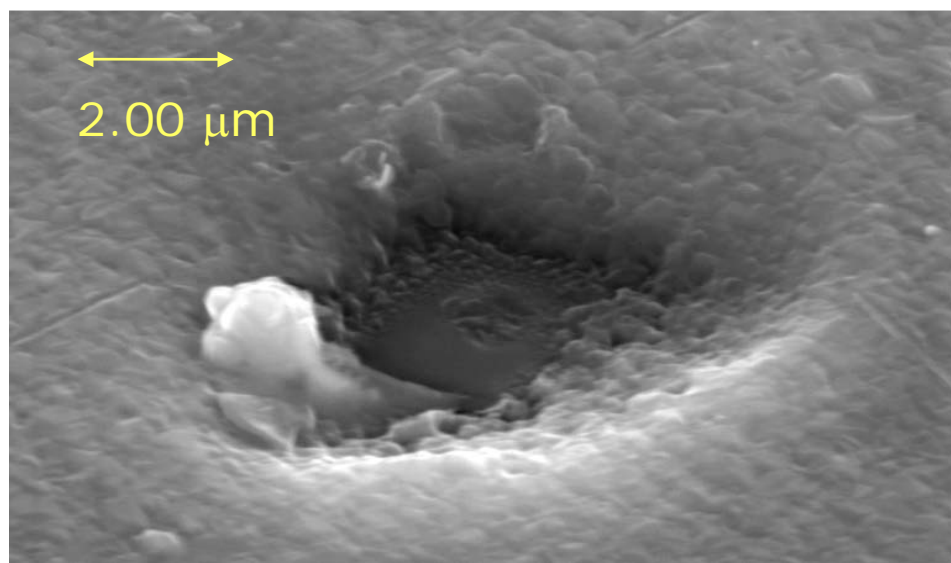
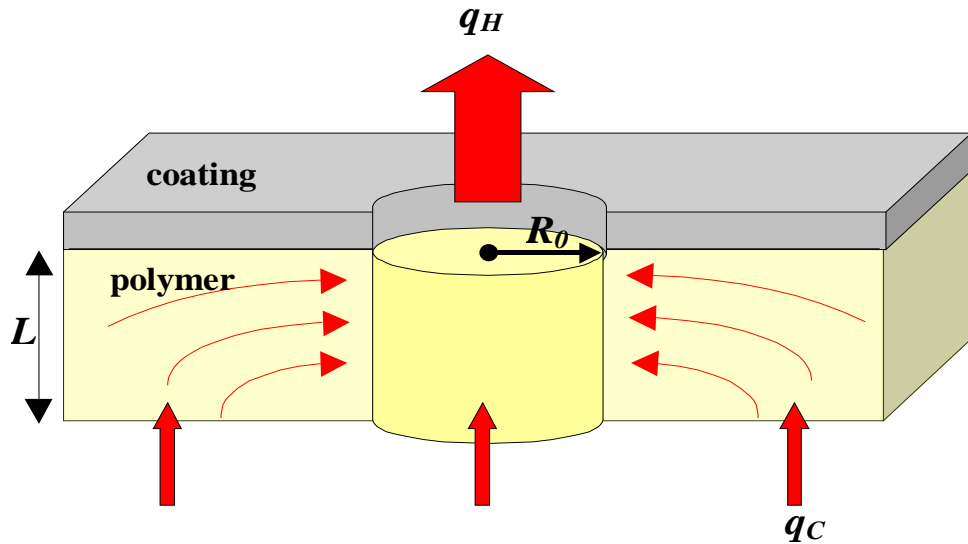


Fig. 27

Exemple de défaut dans une couche d'aluminium sur PEEK. Le débit de gaz sortant est renforcé par l'afflux latéral (photo obtenue au MEB par S. Sgobba TS-MME).

6. Note finale

Ce rapport ne couvre pas exhaustivement le sujet du dégazage des matériaux pour la technologie du vide. En particulier, il ne considère pas des grandes familles de matériaux telles que les céramiques et les métaux produits par la technologie des poudres. En outre, il ne considère que très brièvement les traitements de surface ; ceux-ci sont une étape nécessaire et doivent être accomplis selon des procédures bien établies.

Néanmoins, le message que j'ai essayé de transmettre dans ces pages, c'est qu'un technicien du vide qui doit faire face à des problèmes de dégazage doit avoir des bases solides en technologie des matériaux (structure, procédés de fabrication et usinage, effets des traitements thermiques, solubilité, diffusivité, perméabilité, etc.). Sans cela, les phénomènes de dégazage, pourtant simples et bien maîtrisés, lui apparaîtront mystérieux et incompréhensibles.

Je remercie Sara Vigne et Alexandre Sinturel pour les corrections apportées à ce texte.