

## Capítulo III

### Fenômenos de Superfície

#### Adsorção, Dessorção, Permeação e Evaporação

Quando consideramos uma câmara a ser evacuada, podemos dizer que temos o ar nela contido em duas fases distintas, a primeira, solta, a parte do gás que ocupa o volume da câmara, que designaremos de fase gasosa, e a segunda, presa, a parte que está vinculada, de alguma maneira, à superfície interna da câmara. Esta segunda parte do gás chamamos de fase adsorvida nas paredes, e tem sua origem no fenômeno de adsorção. Quando bombeamos a câmara, a parte volumétrica é retirada facilmente, enquanto a que está vinculada à superfície é mais difícil de ser retirada, o que se dá através do fenômeno que denominamos de dessorção.

Toda superfície de um sólido ou líquido apresenta forças de atração normal à superfície, e portanto, moléculas de gases atingindo essa superfície nela ficam por um certo tempo, e este processo é chamado de adsorção. Este gás é dessorvido sob certas condições de temperatura e pressão, e constitui, na região de alto vácuo, a principal fonte de gás do sistema de vácuo. Neste regime de alto vácuo, as moléculas vinculadas à superfície excedem as soltas no volume em ordens de magnitude. Embora esse alto número de moléculas possa se tornar um problema para se atingir uma baixa pressão, o mecanismo de adsorção, por sua vez, pode ser usado para remover moléculas do volume, constituindo o princípio das bombas de vácuo por sorção.

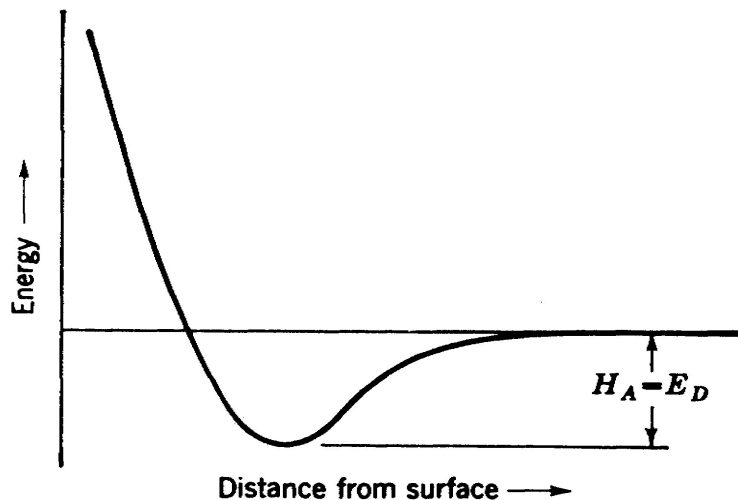


Fig. 3.1: diagrama de energia potencial de uma molécula na adsorção não ativada (Lewin, pg. 36, Fig. 3-10)

A Fig. 3.1 mostra esquematicamente a energia potencial de uma molécula como função da distância à parede para a adsorção não ativada. A molécula será atraída e assumirá uma distância média da superfície correspondente ao mínimo da energia potencial. O valor do mínimo de energia é denominado calor (ou energia) de adsorção,  $H_A$ , e este tipo de adsorção é chamado não ativada porque a molécula não precisa vencer nenhuma barreira de potencial para se aproximar da superfície e assumir sua posição de equilíbrio. A energia  $H_A$  é igual à energia de dessorção,  $E_D$ , e ambas estão ilustradas na Fig. 3.1. Dependendo do tipo de força de atração ou de ligação, há uma distinção entre adsorção física e adsorção química, também denominada quimisorção. A adsorção física envolve forças intermoleculares do tipo van der Waals ou outras de origem dipolar, que são similares às

responsáveis pela liquefação de gases.  $H_A$  tem valor similar ao do calor latente de liquefação, embora maior que ele, e é usado para descrever a formação de uma monocamada. Se a adsorção prossegue além da monocamada, formando múltiplas camadas,  $H_A$  vai mudando com o número de camadas de modo que, para muitas camadas, torna-se igual ao calor latente de liquefação do gás, e o gás na superfície, que inicialmente pode ser descrito como um líquido bi-dimensional, passa a ter características de líquido tri-dimensional. Se o gás é suficientemente densamente empacotado na superfície, seu comportamento assemelha-se ao de um sólido bi-dimensional, e quando forma múltiplas camadas, passa a ter o comportamento de um sólido. Em qualquer dos casos, o fenômeno da formação de múltiplas camadas é denominado de condensação, e tem papel importante na tecnologia de vácuo relativamente às bombas de sorção.

Na fase adsorvida, as moléculas podem ser em número suficiente para recobrir toda a superfície disponível, que corresponde ao número de saturação na formação de uma monocamada, designado  $N'_{\text{mono}}$  (moléculas/cm<sup>2</sup>). Se a superfície está parcialmente recoberta com um número  $N'$ ,

expressamos isso pela fração de ocupação  $\Theta = \frac{N'}{N'_{\text{mono}}}$  (1). A fração de superfície não recoberta

por moléculas é dada por  $1 - \Theta$ . Por exemplo, se uma superfície é recoberta com moléculas de  $N_2$ , cujo diâmetro dinâmico é  $\xi = 3,7 \text{ \AA}$ , o número de moléculas formando uma monocamada por unidade de área é

$$N'_{\text{mono}} = \frac{1}{\frac{\pi \xi^2}{4}} \approx 1,07 \cdot 10^{-15} \text{ moléculas/cm}^2.$$

Na adsorção tanto a energia livre de Helmholtz quanto a entropia diminuem, pois a adsorção ocorre espontaneamente e o gás perde um grau de liberdade no processo. Isto significa que a energia interna também diminui, indicando que a adsorção é exotérmica. As energias envolvidas na adsorção física são, em geral, pequenas, da ordem de no máximo 20 kcal/mol. Para energias maiores que esta, já entramos no campo da adsorção química. Tipicamente, os gases nobres apresentam o fenômeno de adsorção física.

No caso de adsorção química, o processo é similar à formação de um composto químico com transferência de elétrons. Depois da formação de uma monocamada fortemente ligada cobrindo praticamente toda a superfície, podemos ter quimisorção apenas em singularidades da superfície, mas podemos ter também a formação de uma nova camada por adsorção física em cima da primeira camada formada. O calor de quimisorção é, em geral, alto, podendo atingir valores da ordem de 200 kcal/mol, como acontece com a quimisorção de  $O_2$  em Ti, com  $E_D = 236 \text{ kcal/mol}$ . Normalmente na quimisorção existe uma barreira de energia, implicando adsorção ativada, como ilustrado esquematicamente pela Fig. 3.2.

No caso da Fig. 3.2, a molécula é primeiramente adsorvida, e, ao absorver energia (em geral térmica) suficiente para vencer a barreira, ela passa ao novo mínimo de energia, com posição de equilíbrio mais próxima da superfície, sem se dissociar. A energia de dessorção é  $E_D = E_A + H_C$ , com  $E_A$  a energia de ativação (barreira de energia) e  $H_C$  o calor de quimisorção. Evidentemente, a quimisorção é exotérmica também.

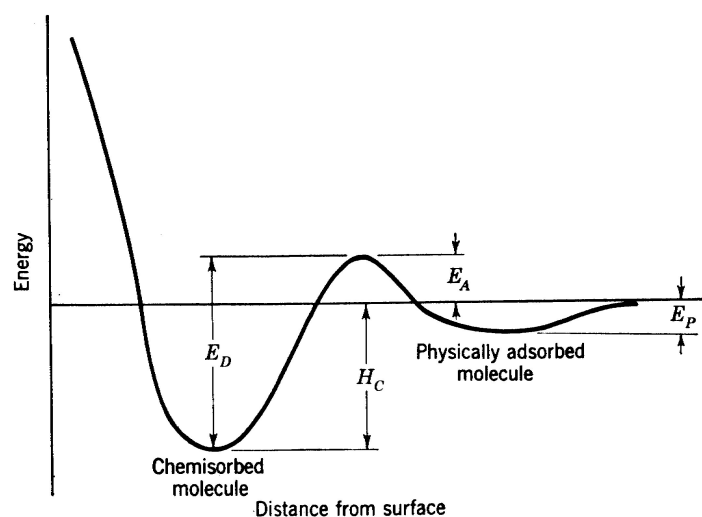


Fig. 3.2: diagrama de energia potencial de uma molécula na adsorção ativada (Lewin, pg. 37, Fig. 3-11a)

Podemos ter o caso das moléculas se dissociarem ao sofrerem a quimisorção. Isto é ilustrado pelos esquemas de energia potencial das Figs. 3.3 e 3.4.

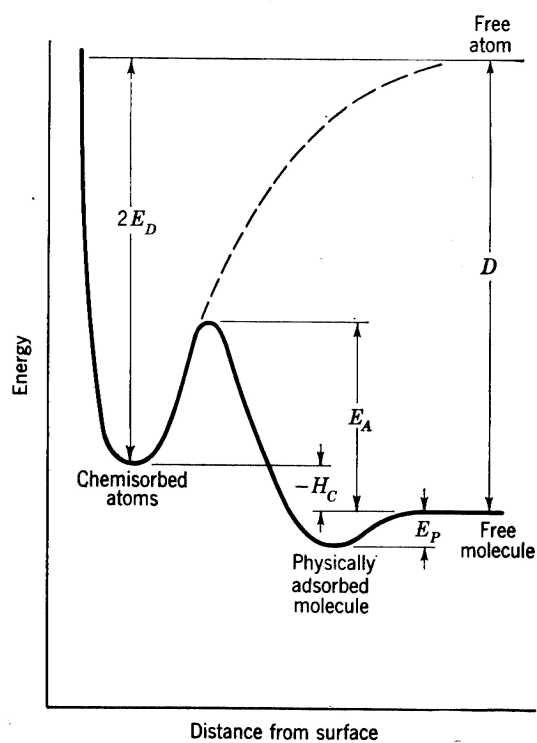


Fig. 3.3: diagrama de energia potencial de uma molécula na adsorção ativada com dissociação (Lewin, pg. 38, Fig. 3-11b)

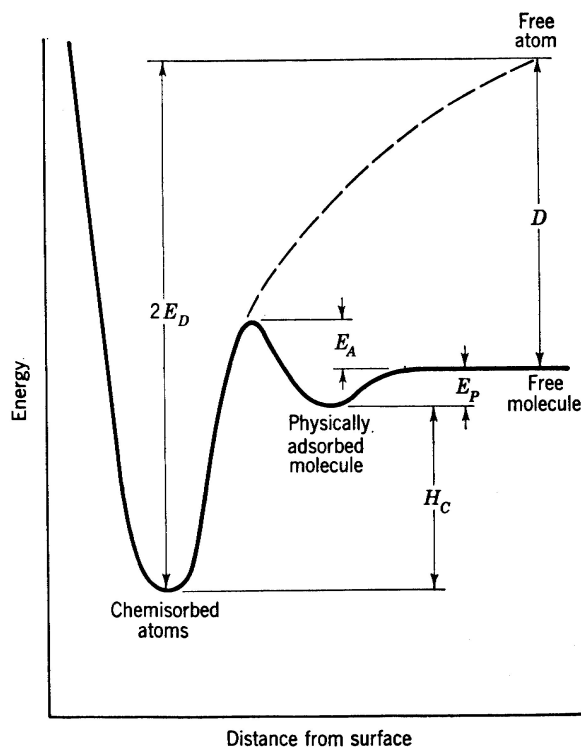


Fig. 3.4: diagrama de energia potencial de uma molécula na adsorção ativada com dissociação (Lewin, pg. 38, Fig. 3-11c)

Nestas figuras  $D$  é a energia de dissociação e  $E_D$  é a energia de ativação para a dessorção de um átomo. Se  $2E_D < D$  a sorção é endotérmica, caso ilustrado na Fig. 3.3; se  $2E_D > D$  a sorção é exotérmica, caso ilustrado na Fig. 3.4. Como exemplo, citamos o caso da adsorção de hidrogênio em tungstênio, para a qual ocorre a dissociação em átomos de hidrogênio. O calor de adsorção  $H_C$  da molécula de hidrogênio é 46 kcal/mol, e a energia de dessorção,  $D$ , vale 105 kcal/mol, resultando (Fig. 3.4) em  $2E_D = D + H_C = 151$  kcal/mol. No caso de um filamento de W aquecido em alta temperatura, a dessorção é de átomos de hidrogênio.

Os átomos (ou moléculas) adsorvidos na superfície possuem uma certa mobilidade, e podem migrar pela superfície como um gás (ou um líquido) bi-dimensional, pois a energia para ativação para a migração é, em geral, pequena. Quando dois átomos adsorvidos colidem, eles podem recombinar e dessorver como uma molécula, dando origem ao que se denomina de dessorção de segunda ordem (a primeira ordem sendo a dessorção de átomos individuais). Por exemplo, no caso de hidrogênio em W, abaixo de 1000 K predomina a dessorção de segunda ordem. Se a dessorção atômica ou molecular predomina depende de vários fatores, como a temperatura e a pressão do sistema.

É usual separar-se os fenômenos de adsorção física da adsorção química utilizando-se o valor da energia de dessorção como critério. Assim, para  $E_D \leq 20$  kcal/mol, dizemos que o processo é adsorção física; para  $E_D \geq 20$  kcal/mol, dizemos tratar-se de quimisorção. A Tabela 3.1 dá alguns exemplos de  $E_D$  para diversos pares de gás-superfície.

## Cinética de adsorção e dessorção

Após a adsorção uma molécula permanece na superfície um tempo médio que depende da energia de dessorção e da temperatura da superfície. Esse tempo médio, denominado  $t_r$ , é dado pela



expressão de Frenkel:  $t_r = \tau_0 e^{\frac{E_D}{R T}}$  (2). Nesta expressão,  $\tau_0$  é o período de oscilação da molécula na superfície, e tem valor típico ao redor de  $10^{-13}$  s. Como o valor de  $t_r$  depende exponencialmente de  $E_D$  e da temperatura  $T$ , teremos uma vasta gama de valores de  $t_r$ . Por exemplo, para Xe adsorvido em W a 20°C,  $t_r \approx 10^{-7}$  s, enquanto para N<sub>2</sub> adsorvido em Fe, também a 20°C,  $t_r \approx 10^7$  séculos !

Vamos ver agora a cinética de adsorção. A taxa segundo a qual um gás adsorve em uma dada superfície é dada por  $\frac{dN'_{ad}}{dt} = s \nu$  (3).  $N'_{ad}$  é o número de moléculas por unidade de área,  $\nu$  é a

densidade de impactos moleculares definida pela eq. 9 do Cap. 1, e  $s$  é a probabilidade de adesão de uma molécula aderir à parede quando do choque com ela. É também denominado coeficiente de adesão, sendo definido como a razão entre o número de moléculas que adsorvem por unidade de área e de tempo, e o número de moléculas que incidem na superfície por unidade de área e de tempo. Tem seus valores, portanto, entre 0 e 1. Explicitando  $\nu$  (eq. 10, Cap. 1) na eq. 2, obtemos

$$\frac{dN'_{ad}}{dt} = \frac{3,5 \cdot 10^{22}}{\sqrt{M T}} s P \quad (4).$$

Nesta equação,  $N'_{ad}$  é dada em moléculas/(cm<sup>2</sup> s),  $M$  é a massa molecular do gás em g,  $T$  a temperatura em K e  $P$  a pressão em torr.

Consideremos uma superfície inicialmente "limpa", ou seja, sem moléculas adsorvidas, que é subitamente colocada em um ambiente à pressão  $P$ . Para  $P$  constante, a taxa  $dN'_{ad}/dt$  tem o seu valor máximo quando se inicia o processo de adsorção (quando a superfície é exposta ao gás), e diminui continuamente tendendo a um valor constante. Note que pela eq. 3 isto só é possível se  $s$ , a probabilidade de adesão, variar com  $N$ , o que efetivamente acontece. Pois à medida que mais moléculas adsorvem na superfície, menos lugares estarão disponíveis para novas adsorções, diminuindo, portanto,  $s$ . Quando o número de moléculas na superfície fica próximo do número necessário para formar uma monocamada,  $s$  tende a zero. Langmuir expressou estas considerações fazendo a hipótese que a probabilidade de adesão é diretamente proporcional à área livre, ou seja

$$s = s_0 (1 - \Theta) \quad (5),$$

Tabela 3.I: alguns valores de energia de dessorção para pares de gás-superfície.

<i>Tipo</i>	<i>Gás</i>	<i>Superfície</i>	<i>H(kcal/mol)</i>		<i>Gás</i>	<i>Superfície</i>	<i>H (kcal/mol)</i>
Adsorção Física	Xe	W	8,5		Ar	C	1,8
	Kr	W	4,5		Xe	Mo	8,0
	Ar	W	1,9		Xe	Ta	5,3
Adsorção química	Rb	W	60,0		O <sub>2</sub>	Ni	115,0
	Cs	W	64,0		H <sub>2</sub>	Fe	32,0
	B	W	140,0		N <sub>2</sub>	Fe	40,0
	Ni	Mo	48,0		H <sub>2</sub>	Ir	26,0
	Ag	Mo	35,0		H <sub>2</sub>	Co	24,0
	H <sub>2</sub>	W	46,0		H <sub>2</sub>	Pt	27,0
	O <sub>2</sub>	W	194,0			Pt	67,0
	CO	W	100,0		H <sub>2</sub>	Pd	27,0
	N <sub>2</sub>	W	85,0		H <sub>2</sub>	Ni	30,0

<i>Tipo</i>	<i>Gás</i>	<i>Superfície</i>	<i>H(kcal/mol)</i>		<i>Gás</i>	<i>Superfície</i>	<i>H (kcal/mol)</i>
	CO <sub>2</sub>	W	122,0		H <sub>2</sub>	Rh	26,0
	H <sub>2</sub>	Mo	40,0		CO	Ni	35,0
	H <sub>2</sub>	Ta	46,0		H <sub>2</sub>	Cu	8 (?)
	O <sub>2</sub>	Fe	136,0				

Vamos considerar agora a taxa de dessorção, que é dada pela razão entre o número de moléculas adsorvidas na superfície e o tempo médio de residência, ou seja

$$\frac{dN'_{des}}{dt} = \frac{N'_{ad}}{t_r} = \frac{N'_{ad}}{\tau_0} e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (6). \text{ Se a superfície está com } N'_0 \text{ moléculas, e se quer saber o tempo}$$

para a saída destas moléculas da superfície, basta integrar a eq. 6, obtendo-se  $N'(t) = N'_0 e^{-\frac{t}{t_r}}$  (7), que é similar ao decaimento radiativo. De acordo com esta equação, o tempo requerido para

dessorver uma monocamada de uma fração  $f = \frac{N'(t)}{N'_0}$  é dado por  $t = t_r \cdot \ln\left(\frac{1}{f}\right)$  (8).

$$\text{Multiplicando ambos os lados da eq. 6 por } kT, \text{ teremos } q_d = kT \frac{dN'_{des}}{dt} = kT \frac{N'_{ad}}{\tau_0} e^{-\frac{E_D}{RT}}$$

(9), que é uma vazão de massa por unidade de área. Usando  $k = 1,03 \cdot 10^{-22}$  torr.litro/K, essa equação

pode ser escrita como:  $q_d = 1,03 \cdot 10^{-22} \frac{TN'_{ad}}{\tau_0} e^{-\frac{E_D}{RT}}$  torr.litro/(cm<sup>2</sup> s).  $q_d$  é chamada de taxa de

degaseificação devido à dessorção. Mais adiante, veremos que uma superfície pode degaseificar não só por dessorção, mas também por processos de difusão e de evaporação.

## Equilíbrio entre as fases gasosa e adsorvida

Consideremos uma superfície em presença de um determinado gás, que irá formar uma camada adsorvida na superfície. Por outro lado, para qualquer temperatura da superfície  $T_p > 0$  K haverá dessorção de moléculas da superfície recoberta (dada por  $\Theta$ ) na taxa dada pela eq. 4 para a superfície recoberta. Ao mesmo tempo, a superfície livre  $1 - \Theta$  é continuamente bombardeada por moléculas à temperatura  $T$ , que pode ser diferente de  $T_p$ , ocorrendo adsorção delas, nesta superfície disponível, na taxa dada pela eq. 3. Obviamente, uma situação estacionária deverá se estabelecer, em que o número de moléculas aderindo à superfície disponível é igual ao número de moléculas deixando a superfície recoberta por dessorção. Portanto, nesse equilíbrio dinâmico deveremos ter ambas as taxas iguais, ou seja:

$$\Theta \left[ \frac{dN'}{dt} \right]_{des} = (1 - \Theta) \left[ \frac{dN'}{dt} \right]_{ads} \quad (10). \text{ Esta igualdade define um valor de equilíbrio dinâmico para}$$

o número de moléculas na superfície, que é uma constante para uma dada pressão e uma dada temperatura. Esse número é obtido explicitando ambos os lados da eq. 6 utilizando as eq. 3 e 4, ou seja:

$$N'_{eq} \cdot \Theta = \left( \frac{3,51 \cdot 10^{22} \tau_0 s}{\sqrt{MT}} e^{\frac{E_D}{RT_p}} \right) (1 - \Theta) P \quad (11). N'_{eq} \text{ é o valor do número de moléculas por}$$

unidade de área em equilíbrio dinâmico na superfície, e vemos que, quanto maior T, menor o seu valor. Inversamente, quanto maiores P e E<sub>D</sub>, maior o seu valor. Esta equação pode ser re-escrita na

forma  $\Theta = \frac{N'}{N'_{mono}} = \frac{P C_L}{1 + C_L P} \quad (12)$ , para a qual  $C_L = \frac{N_A s_0 \tau_r e^{\frac{E_D}{RT_p}}}{N'_{mono} \sqrt{2 \pi R T M}} \quad (13)$ . A eq. 12 é

chamada isoterma de Langmuir, e as curvas de N'<sub>eq</sub> em função de P tendo valores de T como parâmetros são chamadas isotermas de adsorção, e tem a forma geral mostrada na Fig. 3.5.

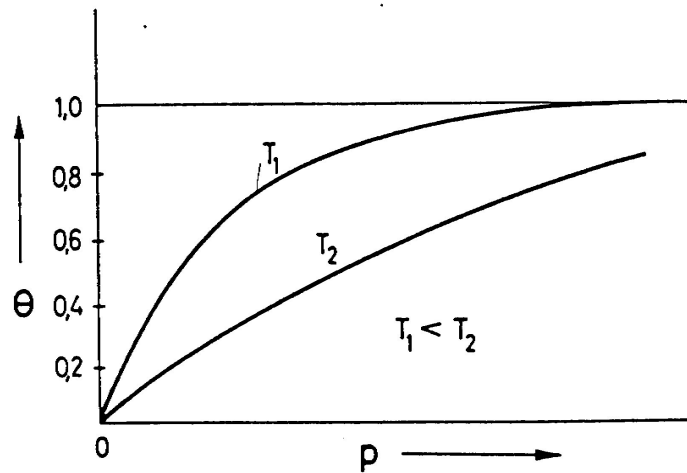


Fig. 3.5: Isotermas de adsorção (Fig. 33 Wutz, pg 65)

### Tempo para formação de monocamada

Camadas de adsorção são muito importantes em estudos de superfícies. Em geral, é necessário ter-se uma idéia do tempo para a formação de uma monocamada, e para isso lançamos mão do conceito de tempo de formação de uma monocamada, definido como o tempo requerido para a formação de uma monocamada supondo-se que todos os átomos ou moléculas que impingem a superfície aderem a ela e aí permanecem. Ou seja, nestas condições  $s = 1$ . Temos, portanto,

$$\frac{dN'_{ad}}{dt} \cdot t_{mono} = N'_{mono} \quad (14). \quad \text{Explicitando os diferentes termos, obtemos}$$

$$t_{mono} = \frac{N'_{mono} 4 k T \sqrt{\pi m}}{p \sqrt{8 k T}} = \frac{N'_{mono}}{p N_A} \sqrt{2 \pi M R T} \quad (15). \quad \text{Ou seja, o tempo para a formação de}$$

uma monocamada é diretamente proporcional à área disponível e inversamente proporcional à pressão, e é proporcional à raiz quadrada da temperatura da superfície.

### Evaporação

Além de gases (ar, na maioria das vezes), uma câmara de vácuo pode conter também outros gases que denominamos vapores. Este termo refere-se a um gás real que está abaixo de sua temperatura crítica.

Quando temos uma substância líquida ou sólida, algumas das moléculas próximo à sua superfície possuem energia cinética suficiente para escapar para a atmosfera circundante, passando a formar um gás de moléculas ou átomos da substância. Aumentando a temperatura facilita-se sobremaneira este processo. Considere um líquido contido em um cilindro Z com pistão K, como mostrado na fig. 3.6.

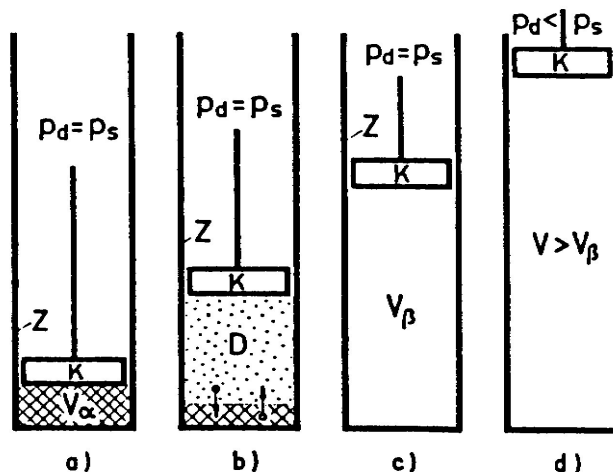


Fig. 3.6: Pressão de vapor de líquidos; a) volume preenchido com líquido; b) líquido em equilíbrio com vapor saturado; c) volume preenchido com vapor saturado; d) vapor não saturado ou super-aquecido. (Fig. 2.11 Wutz pg 38)

Se o pistão K é levantado uma certa altura, criando vácuo em cima do líquido, o volume acima do líquido será preenchido com moléculas que evaporam da superfície do líquido e passam para a fase vapor (Fig. 3.6.b). Isto acontece porque sempre se tem no líquido moléculas com velocidades grandes o suficiente para que sua energia cinética supere a energia necessária para a molécula deixar o líquido, ou seja, o calor latente de evaporação. Essas moléculas evaporadas exercem uma pressão no cilindro que é chamada pressão de vapor  $p_v$ . Qualquer molécula que se choca com a superfície do líquido aderirá a ele, ou seja, condensará (em termos de probabilidade de adesão, dizemos que  $s = 1$ ). Ambos os processos ocorrem simultaneamente, ou seja, temos sempre evaporação e condensação. Eventualmente, um equilíbrio dinâmico se estabelecerá, de modo que o número de moléculas que evaporam iguale o número de moléculas que condensam, e isto define uma densidade molecular constante, e portanto, uma pressão de vapor constante (pressão de vapor saturado). O pistão K pode ser levantado a uma altura tal que todo o líquido evapore, mas o gás ainda tem a pressão de vapor  $p_v$  (Fig. 3.6.c). Nesta situação toda a substância está na forma de vapor saturado. Se o pistão K é levantado para um altura superior a essa, o comportamento do gás passará a seguir a equação dos gases reais, ou, com boa aproximação, a equação de estado dos gases perfeitos. Neste caso, o gás terá uma pressão menor que a pressão de vapor  $p_v$  esperada para a temperatura em que se encontra, e será denominado vapor não saturado ou super-aquecido. O mesmo processo acontece com os sólidos, com a diferença que nos referimos a calor latente de sublimação ao invés de calor latente de evaporação.

Sistemas de vácuo podem conter vapores saturados e não saturados, e estes vapores mudam de estado de acordo com as condições de pressão, volume e temperatura do sistema de vácuo. Podemos dizer então:

- qualquer superfície líquida dentro do sistema de vácuo é uma fonte de vapor, e, tanto quanto qualquer líquido permaneça no sistema, a menor pressão que se consegue atingir é a pressão de vapor deste líquido para a temperatura do sistema. Por exemplo, a temperatura ambiente a

presença de água limita a pressão a  $\approx 17$  torr, enquanto que o mercúrio limita a pressão a  $\approx 10^{-3}$  torr. Isto também é verdade para sólidos, e por isso os materiais de construção de câmaras de vácuo e seus componentes devem ter pressões de vapor consistentes com a mínima pressão desejada no sistema de vácuo.

- se o vapor existente em um sistema de vácuo é comprimido como resultado de bombeamento ou medida de vácuo ou outras operações feitas no sistema, a sua pressão aumentará apenas até atingir o valor da pressão de vapor correspondente à temperatura do sistema. A partir daí, ele condensará, e isto poderá ser prejudicial a bombas de vácuo, ou levar a medidas incorretas de pressão do sistema (ver medidor tipo MacLeod abaixo).
- o abaixamento da temperatura do sistema, ou de uma parte dentro dele, reduzirá substancialmente a pressão de vapor dos gases presentes no sistema. Este fato é usado para a construção de armadilhas de nitrogênio líquido, anteparos refrigerados e bombas criogênicas (a serem discutidos a seguir).

A pressão de vapor de uma substância é dada pela equação de Clausius-Clapeyron:

$$p_v = C e^{\frac{-L_v}{RT}} \quad (16).$$

Nesta equação  $L_v$  é o calor latente de vaporização e  $C$  é uma constante. Esta

equação pode também ser escrita  $\ln p_v = A - \frac{B}{T}$  (17), com as constantes  $A$  e  $B$  aproximadamente independentes da temperatura. Curvas de pressão de vapor de diversas substâncias são dadas segundo esta expressão, colocando-se os dados em gráficos log-log, como ilustrado no final deste capítulo.

Sabendo-se o valor de  $p_v$  para um determinado sólido ou líquido a uma dada temperatura, podemos determinar qual a sua taxa de evaporação, supondo a existência do equilíbrio dinâmico acima discutido. Neste caso, podemos escrever  $\left[ \frac{dN'}{dt} \right]_{\text{evap}} = \left[ \frac{dN'}{dt} \right]_{\text{ads}}$ , o que nos dá

$$\left[ \frac{dN'}{dt} \right]_{\text{evap}} = \frac{3,51 \cdot 10^{22} s p_v}{\sqrt{MT}} \quad (18),$$

na qual  $dN'/dt$  é expresso em moléculas/(cm<sup>2</sup> s). A única

diferença entre esta equação e a equação 4 é que na eq. 18 trabalhamos com a pressão de vapor da substância. Para os metais em equilíbrio com o seu vapor  $s = 1$ . A taxa de degaseificação devida à evaporação  $q_e$  é obtida da eq. 18 multiplicando-a por  $kT$ , resultando em

$$q_e = kT \left[ \frac{dN'}{dt} \right]_{\text{evap}} = 3,6 \sqrt{MT} s p_v \quad (20).$$

## Degaseificação por difusão e permeação

É possível que o processo de produção de diversos elementos de uma câmara ou sistema de vácuo faça com que gases sejam oclusos nestes elementos. Estes gases podem estar diluídos homogeneamente no material, ou podem estar concentrados em poros (materiais fundidos ou injetados) ou em furos capilares (chapas laminadas). Em qualquer caso, por difusão os gases podem chegar à superfície e entrar no sistema de vácuo, dando origem a um fluxo de massa que deve ser levado em conta. Como a difusão é um processo termicamente ativado, o processo de retirada destes gases é facilitado elevando-se a temperatura, mas em geral é necessário empregar temperaturas mais altas que no caso de degaseificação por dessorção, o que pode ocasionar problemas com o sistema

de vácuo. É sempre preferível trabalhar-se com materiais que não contenham gases oclusos, para evitar os problemas decorrentes da degaseificação por difusão.

Outra fonte de gás para o interior de um sistema de vácuo vem do fenômeno de permeação, pelo qual o gás difunde-se do exterior para o interior da câmara através das paredes do sistema de vácuo. Isto é diferente do que acontece quando temos um vazamento, que corresponde a se ter um poro, interstício, trinca ou risco pelo qual o gás pode passar do exterior para o interior. Os dados de permeação são retirados de estudos de difusão de gases em materiais. No caso de metais, por exemplo, aços carbono ou aços inoxidáveis, a permeação de ar é perfeitamente desprezível mesmo em altas temperaturas. Por isso, a fabricação de recipientes de vácuo com estes materiais é recomendável. Em geral, o único gás a apresentar possibilidade de permeação é o hidrogênio, por causa do pequeno tamanho de seu átomo.

Temos alguns casos específicos a notar. O primeiro destes é o par hidrogênio-paládio, pois este metal apresenta alta permeação para este gás, tanto que é usado para a obtenção de hidrogênio de altíssima pureza. No caso de hidrogênio-ferro, a permeabilidade é significativamente menor, e, dada a muito pequena concentração de hidrogênio na atmosfera, a permeação de hidrogênio pode ser desprezada em sistemas de vácuo construídos com aços (a não ser para trabalho em altas temperaturas). O segundo caso específico é o de oxigênio-prata, pois este metal também apresenta alta permeabilidade para este gás. Isto pode ser explorado para se fazer a admissão de oxigênio em sistemas de vácuo.

No caso de vidros e cerâmicas, o par mais importante é o de sílica-He, que apresenta alta permeabilidade, bem maior que a permeabilidade para o hidrogênio. No caso de materiais plásticos podemos ter grandes permeabilidades para o ar, dependendo da natureza do plástico e de seu processo de fabricação. Evidentemente, a permeabilidade para o He também é alta.

No que segue, vamos designar a vazão de massa do gás proveniente dos mecanismos de difusão e permeação por  $q_D$ .

### **Degaseificação de substâncias**

Como vimos acima, em um sistema de vácuo podemos ter degaseificação pelos mecanismos de dessorção (eq. 9), por evaporação (eq. 20) e por difusão-permeação. Todos estes processos são termicamente ativados. Podemos, portanto, colocar que a taxa de degaseificação total  $q_t$  é a soma das taxas correspondentes a todos estes mecanismos, ou seja:  $q_t = q_d + q_e + q_D$  (21). Nesta equação  $q_d$  é a vazão de massa originária de dessorção e  $q_e$  a originária de evaporação.

### **Alguns gráficos e tabelas**

Colocamos a seguir gráficos de pressão de vapor para diversas substâncias, bem como alguns diagramas de permeação, e algumas tabelas de degaseificação total para algumas substâncias comumente usadas em sistemas de vácuo.

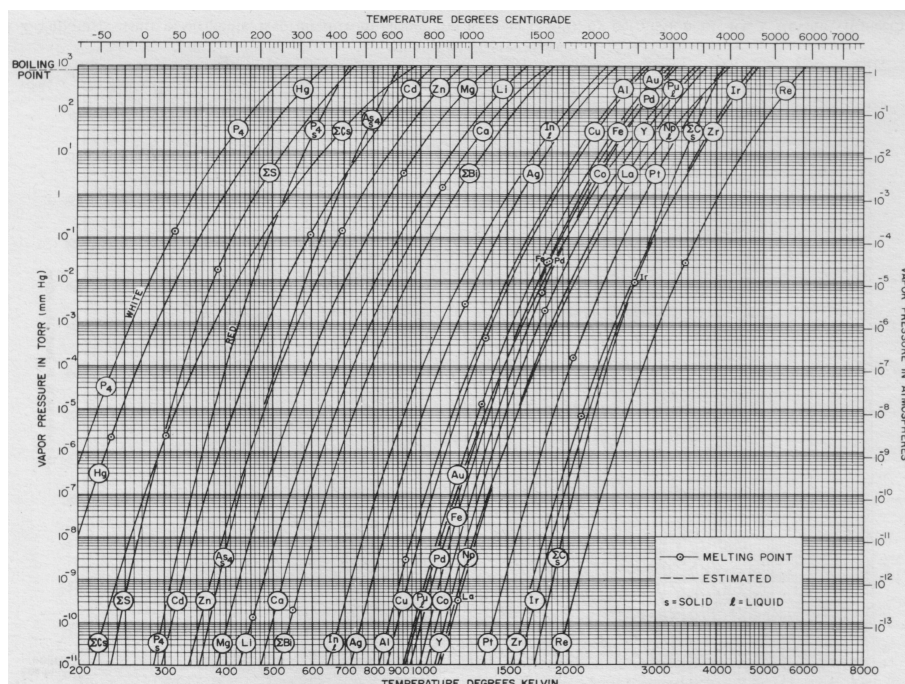


Fig. 3.7: Pressão de vapor de elementos (Fig. 4.1, pg. 157 Roth)

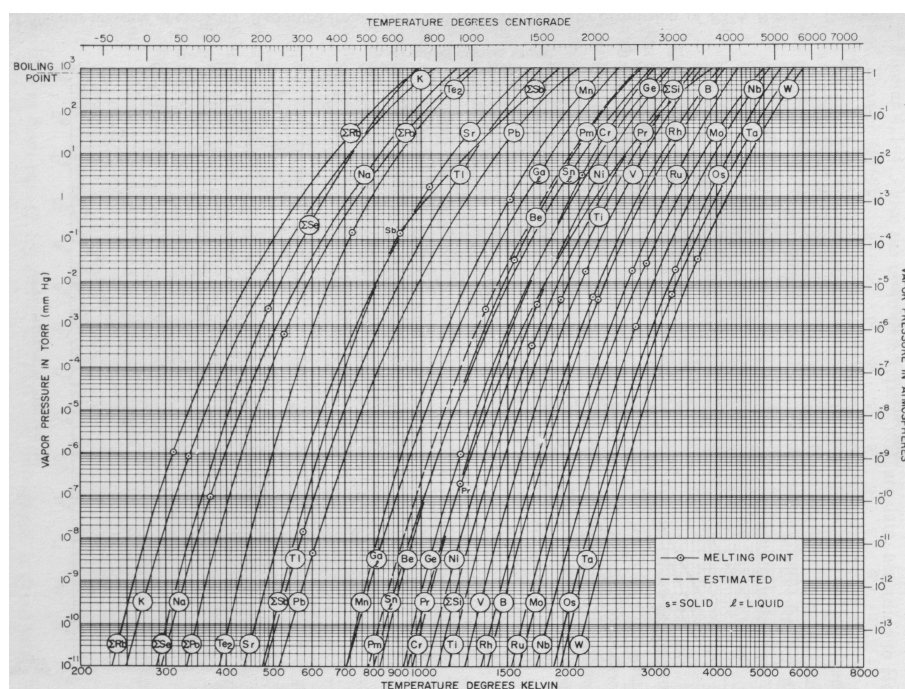
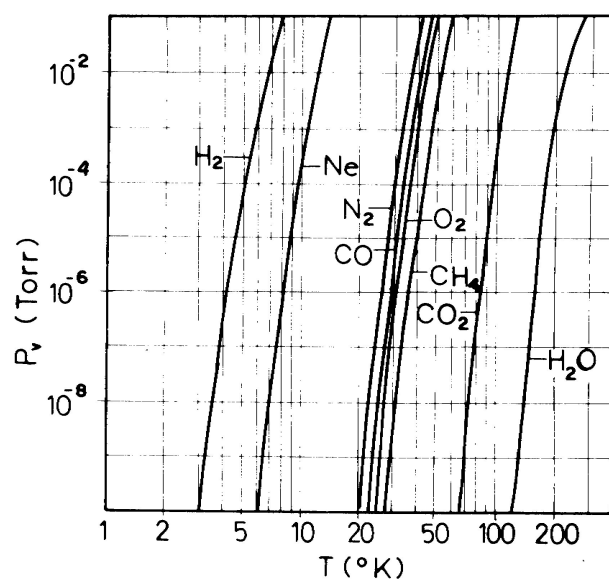
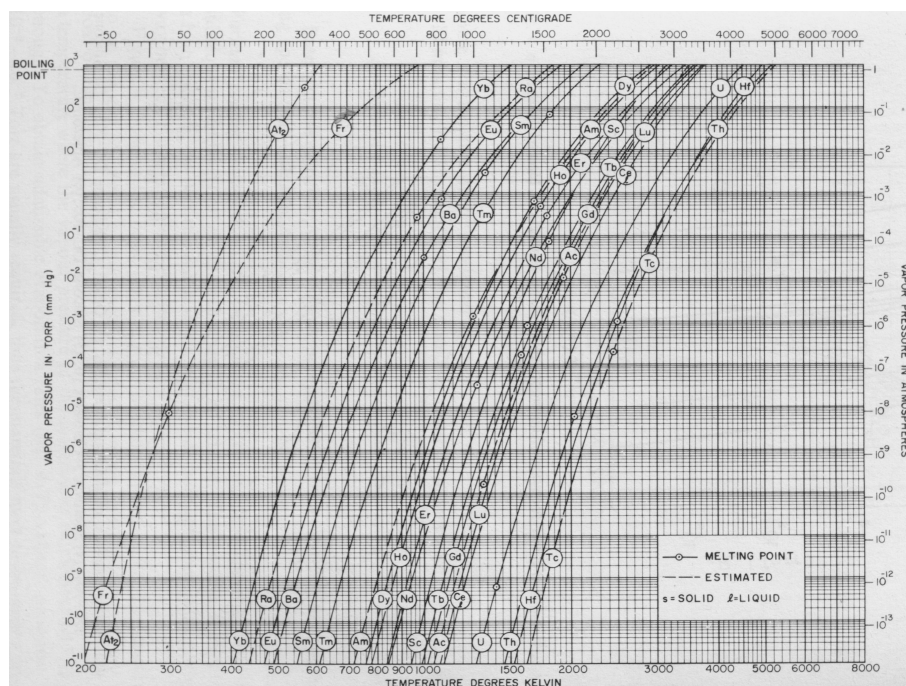


Fig. 3.8: Pressão de vapor de elementos (Fig. 4.2, pg. 158 Roth)





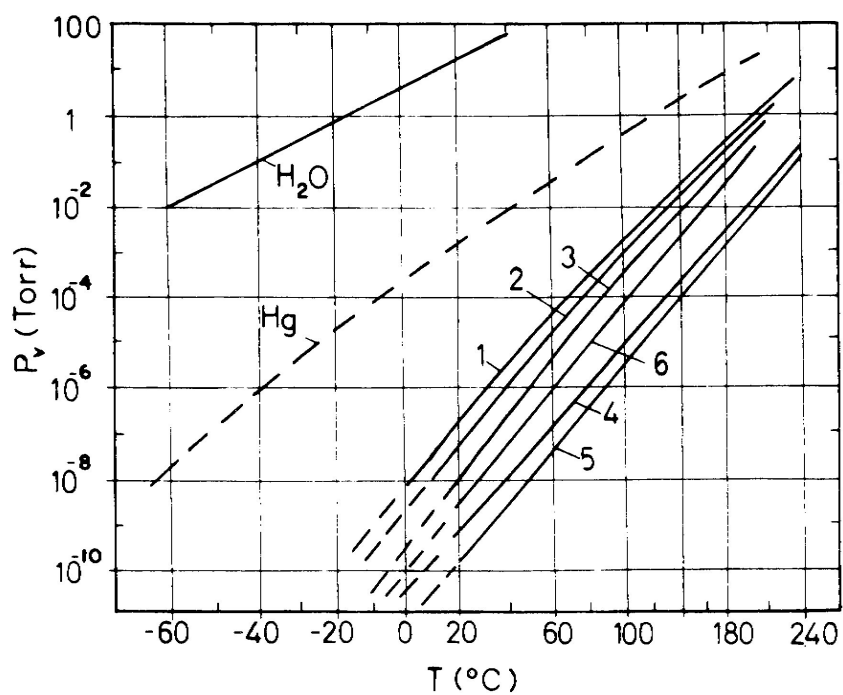


Fig. 3.11: Pressão de vapor de alguns óleos para bomba difusora: 1 – Octoil; 2 – Silicone DC-703; 3 – Silicone DC-704; 4 – Santovac 5, Convalex 10; 5 – Silicone DC-705; 6 – Apieson 6. (Fig. 4.5, pg. 160 Roth)

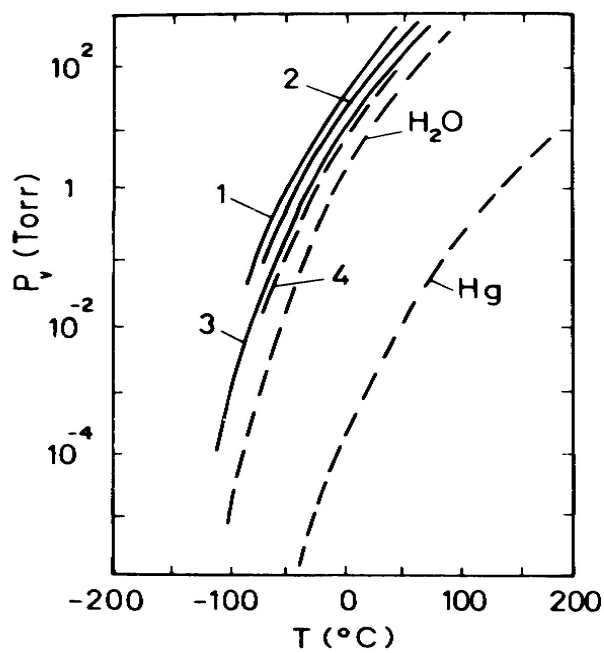


Fig. 3.12: Pressão de vapor de alguns solventes (Fig. 4.6, pg. 161 Roth)

Tabela 3.2: Taxas de degaseificação para diversos materiais por unidade de área  $j_1$  após tempo de bombeamento de 1 hora (Tab. 16.17, pg. 643 Wutz)

a) <i>Metals</i> . $j_1$ in $10^{-9}$ mbar $\ell$ s $^{-1}$ cm $^{-2}$	
Range of values from fig. 16.14: $j_1 = 3 \dots 30 \cdot 10^{-9}$ mbar $\ell$ s $^{-1}$ cm $^{-2}$	
aluminium ①	6.3
aluminium, various treatments	4.1 ... 6.6
duraluminium	170
gold, wire ①	15.8
copper ①	40
copper ②	3.5
copper OFHC	18.8
copper OFHC ②	1.9
brass	400
molybdenum	5.2
titanium	4 ... 11.3
zinc	200

Various steels $j_1$ in $10^{-9}$ mbar $\ell$ s $^{-1}$ cm $^{-2}$	
mild steel	540
mild steel, slightly rusty	600
steel, descaled	307
steel, chromium plated ①	7.1
steel, chromium plated ②	9.1
steel, nickel plated ①	4.2
steel, nickel plated	2.8
steel, nickel plated ①	8.3
stainless steel	90 ... 175
stainless steel ①	13.5
stainless steel, sanded surface	8.3
stainless steel ②	1.7
stainless steel, electro-polished	4.3

b) <i>other materials</i> . $j_1$ in $10^{-8}$ mbar $\ell$ s $^{-1}$ cm $^{-2}$			
sealing Materials	values from		fig. 16.14
	Else	graph	$j_1$ from curve
Kel-F	4	—	—
neoprene	3000 ... 300	5.13	480, 210
perbunan	350	8, 9, 10	440, 300, 270
silicone	1800	20	430
silicone rubber	— —	6, 14	650, 330
vespel	90	—	—
viton ①	114	23, 27, 28	620, 380, 350
viton, degassed	0.4		
<i>Other materials</i>			
araldite, casting	120	—	—
araldite, different types	150 ... 800	12, 25, 19	150, 120, 140
plexiglass	70 ... 300	15	110
polyethylene	23	34	12
polystyrene	56	29, 30, 31	30, 27, 20
PTFE	30	—	—
pyrex glass ①	0.74	d	0.62
pyrex glass, exposed to air for one month	0.12	—	—
pyrophyllite	20	a	21
steatite	9	b	8.8

① after manufacture; ② mechanically polished

Fig. 3.13: Permeação de vários gases em metais (Fig. 13.3, pg. 507 Wutz)

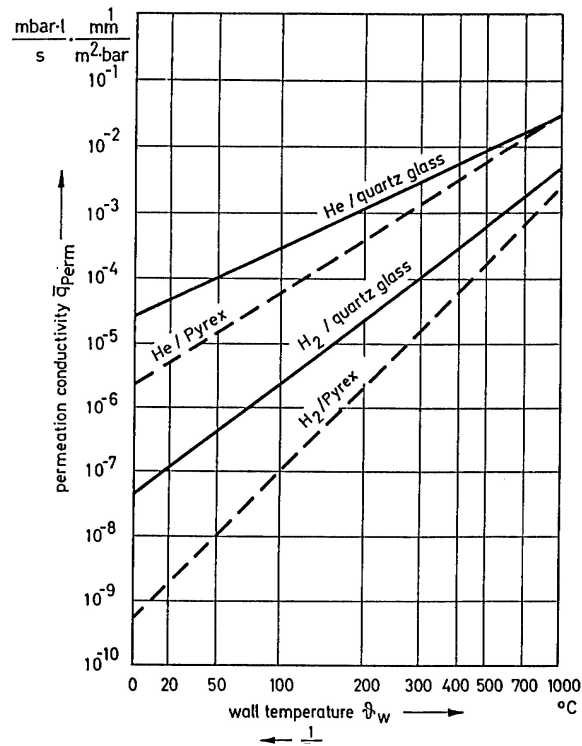


Fig. 3.14: Permeação de vários gases em vidros (Fig. 13.4, pg. 508 Wutz)

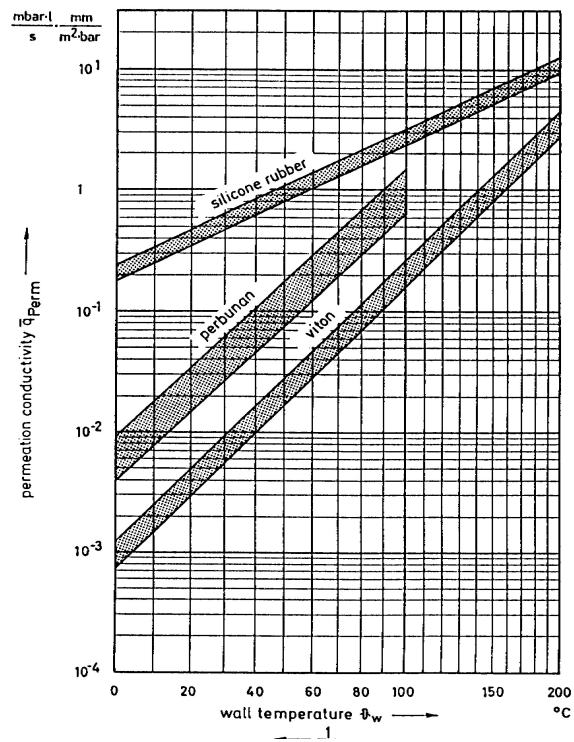


Fig. 3.15: Permeação de vários gases em elastômeros (Fig. 13.5, pg. 509 Wutz)