

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕРАСПЫЛЯЕМОГО ГЕТТЕРА НА ОСНОВЕ СПЛАВА Zr-Fe

Р.В.Ажажа, С.С.Кривуля, А.П.Свинаренко

ИФТТМТ ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина

Приведены результаты исследований сорбционных свойств сплава Zr(51)–Fe(49 мас.%) в области температур 20...700°C. Показано, что данный сплав эффективно поглощает примеси всех химически активных газов, за исключением азота, до температуры ~ 350°C. При температурах выше 650°C он эффективно поглощает все химически активные газы, за исключением водорода.

ВВЕДЕНИЕ

Высокоочищенные инертные газы находят самое широкое применение в различных областях науки и техники. Уровень целого ряда научных направлений и отраслей техники, которые определяют прогресс современной промышленности, зависит в большой степени от чистоты применяемых газов.

В настоящее время одним из наиболее оптимальных и удобных подходов в решении задачи очистки целого ряда технологических газов является использование нераспыляемых геттеров на основе сплавов циркония. Например, для очистки азота применяется сплав St–198 [1,2], имеющий состав: Zr(76,6) – Fe(23,4 мас.%) для инертных газов – сплавы: St–101 [2,3], St–172 [4], St–707 [5], имеющие составы: Zr(84) – Al(16), Zr(70) – V(24,6) – Fe(5,4) и Zr(46,8) – V(43,4) – Fe(9,8 мас.%) соответственно.

Указанные сплавы поглощают широкий спектр примесей из очищаемых ими газов, имеют сравнительно невысокие рабочие температуры и температуры активации. Системы очистки газов, в которых используются эти сплавы, позволяют значительно упростить и удешевить процесс очистки газов [6].

Целью данной работы было изучение некоторых сорбционных характеристик сплава Zr – Fe, имеющего состав Zr(51) – Fe(49 мас.%). Выбор такого состава сплава обусловлен тем, что в Украине на ПО ПХЗ выпускается цирконий–железная лигатура марки ФПр–00 (ТУ 05.20.157-93) приблизительно такого же состава. В случае положительных результатов исследования, этот сплав мог бы быть рекомендован для использования в качестве материала сорбента.

ПОЛУЧЕНИЕ СПЛАВА И МЕТОДИКИ ЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения сплава Zr(51) – Fe(49 мас.%) был применен метод электродугового плавления с нерасходуемым электродом в среде высокоочищенного гелия. В качестве исходных компонентов был использован йодидный цирконий и карбонильное железо. Для того чтобы получить однородный по составу материал, слиток дробился и несколько раз переплавлялся.

Металлографические исследования полученного сплава были проведены на микроскопах МВТ-71, МИМ-8 и МБС-9.

Поверхности образцов сплава перед исследованием шлифовались на абразивных бумагах и полировались на алмазной пасте с уменьшающимся размером частиц. В качестве травителя использовались: HNO₃ – 5 мл, HF – 10 мл, глицерин – 10 мл.

Определение фазового состава исследуемого сплава было проведено рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-3М в фильтрованном CuK_α-излучении. Для усреднения результатов по образцу съемка была проведена с вращением образца в плоскости первичного пучка и оси гониометра. Профили дифракционных кривых регистрировались при непрерывной записи дифрактограммы со скоростью движения счетчика 4 град/мин и диаграммной ленты 7200 мм/ч в интервале углов 2θ 10...120°.

Полученные на дифрактометре положения максимумов существующих отражений были использованы для расчета d_{hkl} по формуле Вульфа–Брегга $2d\sin\theta = n\lambda$ и сравнивались с табличными значениями d_{hkl} существующих в сплаве соединений.

Для изучения сорбционных характеристик полученный сплав измельчался в инертной атмосфере, выделялась фракция с размером частиц ~0,2...0,4 мм, которая затем помещалась в геттерный патрон. Геттерный патрон представляет собой трубку длиной 300 мм и внутренним диаметром 21 мм. И корпус геттерного патрона, и детали его запорной арматуры изготовлены из нержавеющей стали. Герметизация патрона осуществлялась без применения мягких материалов, таких, как отожженная медь, индий и др. Конструкция патрона не содержит непродуваемых участков и застойных зон, в которых бы могли скапливаться вещества, вносящие неконтролируемые примеси в очищаемый газ. И изготовление всех деталей геттерного патрона, и его сборка осуществлялась со строгим соблюдением правил вакуумной гигиены.

Геттерный патрон помещался в испытательный стенд, основными элементами которого являются трубчатый нагреватель (в нем и помещается геттерный патрон с исследуемым материалом), камера–разбавитель и масс–спектрометр MX7304A.

Нагреватель обеспечивает нагрев геттерного патрона с исследуемым материалом до 1000°C. Очищаемый газ из баллона проходит геттерный патрон,

поступает в камеру–разбавитель и разбавленный (до давления $\sim 10^{-4}$ Па) подается на датчик масс–спектрометра.

Перед масс–спектрометрическими исследованиями крупка исследуемого материала отжигалась в среде высокочистого аргона 20 ч при температуре 1050°C, а затем активировалась (отжигалась) в геттерном патроне уже на испытательном стенде при температуре 850°C в течение 1 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным рентгеноструктурного анализа исследуемый сплав в основном состоит из двух фаз. Четко индицируются линии фаз Fe_2Zr (структурный тип MgCu_2) и FeZr_2 (структурный тип CuAl_2), что согласуется с диаграммой состояния системы железо–цирконий [7]. Несколько очень слабых линий, которые не относятся к фазам Fe_2Zr и FeZr_2 , возможно, связаны со следами фаз $\text{Zr}_2\text{FeO}_{0,10}$ [8] или $\text{Zr}_6\text{Fe}_3\text{O}$ [9], которые могут стабилизироваться кислородом. Практически двухфазное состояние сплава подтверждают и данные металлографии (рис. 1).

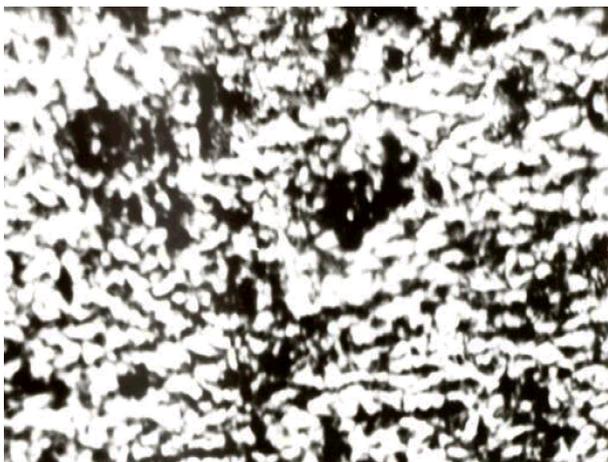


Рис. 1. Микроструктура сплава цирконий–железо ($\times 300$)

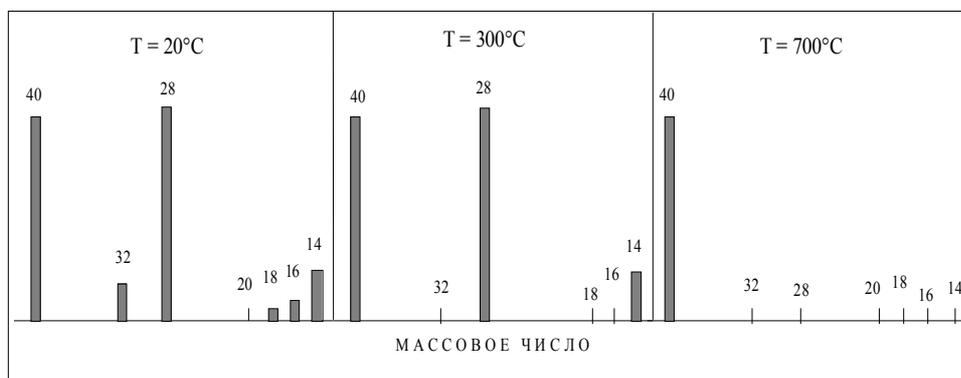
Результаты исследования состава смеси воздуха с аргоном после прохождения геттерного патрона,

снятые в диапазоне температур 20...700°C, приведены в таблице.

Спектральный состав смеси аргона с воздухом после прохождения геттерного патрона со сплавом $\text{Zr}(51)\text{--Fe}(49 \text{ мас.}\%)$ при различных температурах

Температура, °С	Массовое число				
	14	16	28	32	40
	Парциальное давление компонентов, отн. ед.				
20	37	7,4	111,1	11,11	100
100	34,3	3,6	109,2	3,57	100
150	34,2	1,67	110,8	1,67	100
200	32,5	1,22	108,9	0,4	100
250	33,6	0,48	112	0	100
300	31,5	0	110,2	0	100
350	31,1	0	101,5	0	100
400	19,1	0	58,9	0	100
450	7	0	23,7	0	100
500	2,65	0	7,9	0	100
550	0,87	0	3,04	0	100
600	0,42	0	1,27	0	100
650	0,21	0	1,07	0	100
700	0,08	0	0,84	0	100

На рис. 2 для наглядности показана гистограмма спектрального состава смеси аргона с воздухом после прохождения сплава $\text{Zr}(51) - \text{Fe}(49 \text{ мас.}\%)$ при температурах 20, 300 и 700°C, а на рис. 3 (а и б) показано изменение парциального давления масс 32 и 16 (кислород и, возможно, метан) (а), и масс 28 и 14 (азот и окись углерода) (б) в зависимости от температуры геттера $\text{Zr}(51) - \text{Fe}(49 \text{ мас.}\%)$. Массы 14, 16, 28 и 32 взяты как основные, присутствующие в очищаемом газе. Из приведенных данных видно, что массы 16 и 32 начинают интенсивно поглощаться уже при 100°C. При этой температуре высота пиков, соответствующих этим массам, уменьшается больше, чем в два раза. При 250°C высота пика, соответствующая массе 32, и при 300°C, соответствующая массе 16, становятся равными нулю (см. рис. 3, а). Высота пиков, соответствующая массам 14 и 28, начинает уменьшаться только после 300°C. При 600°C высота пика, соответствующая массе 14, и при 650°C, соответствующая массе 28, уменьшается практически до нуля.



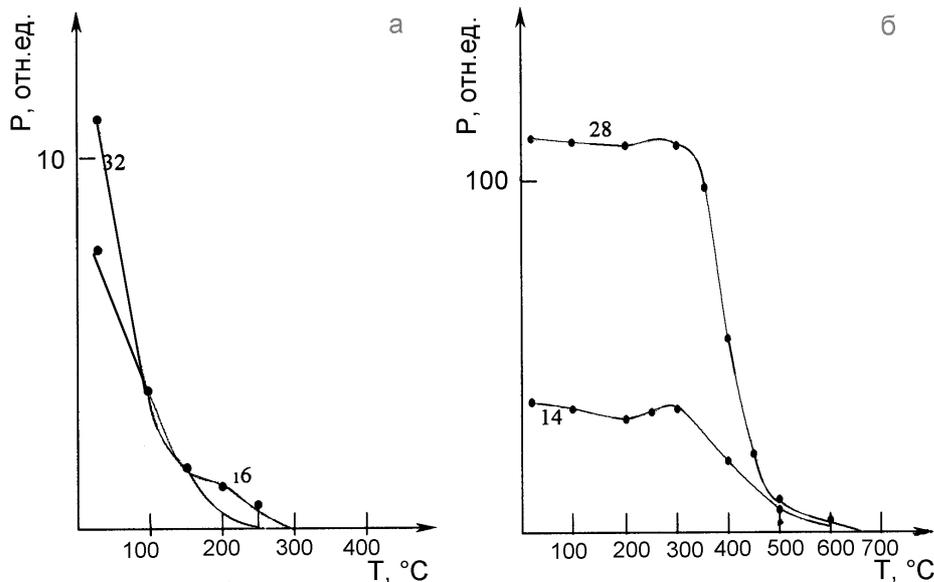


Рис.3. Изменение парциального давления (в отн. ед.): 32 и 16 масс (кислород и, возможно, метан) (а); 28 и 14 масс (азот и окись углерода) (б) в зависимости от температуры геттера цирконий–железо

При температурах выше 650°C через геттерный патрон проходит практически только аргон.

При температурах 300...350°C, когда в очищаемом газе содержание кислорода уже не наблюдается, а азот практически не поглощается, пик, соответствующий воде, отсутствует. Водород наблюдается только в виде следов.

При температурах выше 650°C в спектрах наблюдаются только пики, соответствующие инертным газам (Ar, Ne), и пик водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования сплава Zr(51) – Fe(49 мас.%) проведенные в диапазоне температур 20...700°C, показали, что он эффективно поглощает кислород и водород при температурах 50...350°C.

Азот начинает заметно поглощаться только при температурах выше 350°C.

При температурах выше 650°C данный сплав эффективно поглощает все химически активные газы за исключением водорода.

Таким образом, сплав Zr(51) – Fe(49 мас.%) может быть рекомендован для очистки азота, если его использовать при температурах 300...350°C и очистки инертных газов, если его использовать при температурах выше 650°C (но это в случае, если требования к содержанию водорода не высоки).

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.Л. Саксаганский. *Электрофизические вакуумные насосы*. Л.: «Энергоатомиздат», 1988, 278 с.
2. В.С. Коган, В.М. Шулаев. *Адсорбционно-диффузионные вакуумные насосы*. Обзор. М.: ЦНИИатоминформ, 1990, 67 с.
3. P. Della Porta, C. Pizani. *Nonevaporable gettering pumps / SAES Getters / Technical Reports, №8-16, Milano (Italy), 1969*.
4. Г.Л. Саксаганский. *Высоковакуумные средства откачки на основе нераспыляемых пленочных геттеров*. / Экспресс-информация. Зарубежный опыт. Сер. ХМ-6, криогенное и вакуумное машиностроение. М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1986, №4, 16 с.
4. Пат. 2447745. Франция, МКИ НОИ 7/18. Procédé d'adsorption d'eau, de Vapour d'eau et d'autres gaz, utilisant un alliage ternaire adsorbant non vaporisable / C. Boffino, A. Barosi, A. Figini (Италия). 25 с.
5. «MONO TORR», «MEGA TORR», 1996, рекламный каталог фирмы «SEAS getters», Head Office, Viate Italia, 77, 20020 Lainate (Milano). Italy.
6. Ф.А. Шанк. *Структура двойных сплавов*. Второе дополнение. Перев. с англ. М.: «Металлургия», 1973.
7. PDF. Т. 19, №646.
8. PDF. Т. 17, №559.