

СТИМУЛИРОВАННАЯ ВОДОРОДОМ ДИФФУЗИЯ ПРИМЕСЕЙ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНЫ ИЗ ПАЛЛАДИЕВЫХ СПЛАВОВ

*В. В. Латышев, В. Г. Гурьянов, М. Ю. Аслиддинова, И. И. Чоловян,
Г. И. Миронова*

Установлено [1, 2], что атомы примесей аномально быстро проникают в твердые тела, если они внедряются в приповерхностные слои одновременно с водородом, например, из ионных пучков или из разряда, т. е. водород стимулирует диффузионные процессы в металлах.

Условия этих экспериментов, однако, далеки от равновесных. Поэтому представляет интерес изучение влияния водорода на подвижность примесей в от-

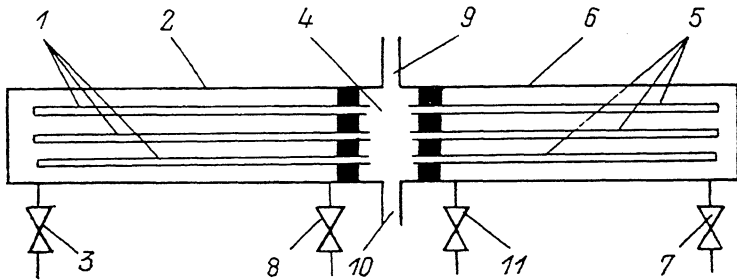


Рис. 1. Ячейка двойной диффузионной фильтрации.

1, 5 — капиллярные фильтрующие элементы из сплава В-1; 2, 6 — соответственно первая и вторая диффузионные ячейки; 3, 7, 8, 11 — вентили, регулирующие подачу и сброс водорода, а также вакуумирование фильтров; 4 — аналитический объем; 9 — коммуникации масс-спектрометра; 10 — коммуникации мановакуумметра.

носителю «мягких» термодинамических условиях, в частности при насыщении металла из газовой фазы. Эта задача имеет и важное практическое значение, например для оптимизации технологии получения водорода сверхвысокой чистоты (содержание примесей в водороде менее 10^{-7} объемных долей). Водород такой степени чистоты может быть получен диффузией через непористые металлические мембраны из сплавов палладия при некоторых специальных режимах фильтрации [3].

Для решения поставленной задачи использована ячейка двойной диффузионной фильтрации, позволяющая накапливать и концентрировать примеси в межмембранном объеме (рис. 1). В качестве мембран были использованы капиллярные фильтрующие элементы $\varnothing 1.2/1.0$ мм из сплава В-1 с общей рабочей площадью ~ 70 см². Давление и состав примесей контролировались термомпарным манометрическим преобразователем и масс-спектрометром с безмасляной откачкой.

Эксперименты проводились на испытательном стенде, включающем систему подготовки газов и водородосодержащих газовых смесей заданного состава при заданных температуре и давлении; систему вакуумирования всех узлов стенда и фильтров, а также систему измерения температуры, давлений и потоков продиффундировавшего через мембраны водорода.

Эксперименты по анализу диффузионно очищенного водорода показали, что при обычных условиях фильтрации (500 °С, $P > 0.1$ МПа; откачка на входе масляным насосом ВН-461 М) чистота водорода не превышает 99.9998 % даже после достаточно длительной тренировки фильтра и коммуникаций, что значительно ниже оценочных (теоретических) значений. Характерный спектр примесных газов для этого случая приведен на рис. 2. Видно, что основную часть накопившихся в аналитическом объеме примесей составляют вещества с массовыми числами 15 и 16, которые идентифицированы как CH_4 и C_2H_6 . При этом сигналы H_2O и N_2 соответствуют фоновым значениям.

Для выяснения механизма поступления примесей были поставлены следующие эксперименты. Во-первых, через аналитический объем пропускалось заданное количество диффузионно очищенного водорода 10, 20, 100 дм³ и соответственно измерялось количество накопившихся примесей. Оказалось, что оно составляет соответственно 10⁻⁵, 2·10⁻⁵, 10⁻⁴ дм³ и во всех случаях пропорционально количеству продифундировавшего водорода. При этом масс-спектр примесей практически не изменялся (рис. 2). При оптимизации режима фильтрации количество концентрируемых примесей удавалось значительно (на порядки) снизить, но тем не менее во всех случаях оно оставалось пропорциональным количеству водорода, пропущенному через диффузионную ячейку.

Во второй серии экспериментов аналитическая камера выдерживалась разное время под давлением водорода (0.3 МПа, до 2 ч). Однако это не приво-

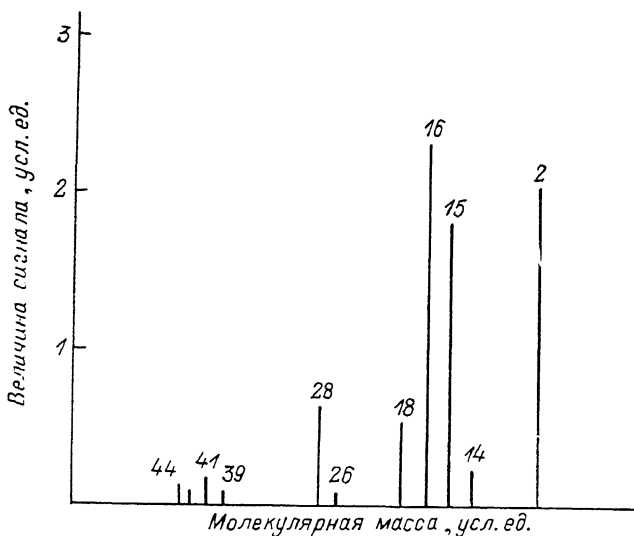


Рис. 2. Характерный спектр примесных газов в аналитическом объеме после фильтрации водорода при температуре 500 °С.

дило к появлению в ней указанных углеводородных примесных компонент. Таким образом, проведенные эксперименты указывали на возможность проникновения углерода через мембраны фильтрующего элемента.

В последующих испытаниях было установлено, что инертные газы (He, Ar, N₂ и др.), подаваемые на вход мембран при рабочих температурах и давлениях (0.3 МПа, 500 °С), не проникают на ее выходную сторону (вплоть до возможных загрязняющих количеств на уровне 10⁻⁸). Если же на вход мембран подавались углеводороды (C₃H₈, C₄H₁₀ и др.; 0.3 МПа, 500 °С), то на выходе регистрировался заметный поток водорода, но примесные углеводородные компоненты при этом не обнаруживались. Напротив, добавки водорода (до 90 %) и углеводородная смесь приводили к резкому (на два порядка) увеличению углеводородных примесей на выходной стороне мембраны.

Аналогичные эксперименты при различных термодинамических условиях работы мембран были проведены и на других смесях (O₂—H₂; N₂—H₂ и т. д.). Во всех случаях масс-спектр примесных атмосфер аналитического объема показывал наличие соответствующих пиков примеси, т. е. наблюдался эффект стимуляции диффузии примеси водородом, проникающим через мембрану.

Весьма характерными являются эксперименты по фильтрации водорода из смеси с кислородом (1—10 % O₂). Оказалось, в частности, что чистота водорода при температуре фильтрации 500 °С и давлении 0.1—0.4 МПа составляет 99.9997—99.9999 %. В фильтре обнаруживается большое количество воды. Причем с ростом давления исходной смеси количество воды в фильтрате увеличивается, а количество углеводородных примесей снижается. Вероятно, часть углеродных атомов на входной стороне мембраны связывается с кислородом и выводится из процесса массопереноса через мембрану.

В целом же количество примесных компонентов, диффундирующих совместно с водородом, изменялось более чем на два порядка и существенно зависело от давления, концентраций исходной смеси, температуры и предыстории фильтрующих элементов. Проведенные испытания позволили найти режимы фильтрации, оптимальные для изучения высокочистого водорода. Содержание примеси в фильтрате удалось снизить до $\sim 10^{-8}$ объемных долей.

Выводы

При одновременном проникновении водорода скорость диффузии примесных компонент через мембрану может существенно (на 2 порядка) увеличиваться, т. е. наблюдается стимуляция водородом диффузии примесей. Ячейка двойной диффузионной фильтрации может быть использована для анализа высокочистого водорода (менее 10^{-7} — 10^{-8} объемных долей примеси). Металлические диффузионные мембраны на основе палладиевых сплавов позволяют получить высокочистый водород (содержание примесей менее 10^{-7} — 10^{-8} объемных долей).¹

Список литературы

- [1] Гуревич М. Е., Красюк А. Д., Лариков Л. Н. // *Металлофизика*. 1987. Т. 9. № 6. С. 94—96.
- [2] Буряев Ю. М., Милославский А. Т., Троцан А. Н. // III Всесоюз. семинар «Диагностика поверхности ионными пучками». Донецк, 1988. С. 234—235.
- [3] Латышев В. В. // *Атомная энергия*. 1990. Т. 68. С. 38—44.

Донецкий государственный медицинский институт им. А. М. Горького

Поступило в Редакцию
20 октября 1990 г.

06

Журнал технической физики, т. 61, в. 9, 1991

© 1991 г.

УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛЯРИЗОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Е. Д. Рогач, Е. А. Арнаутова, Э. А. Савченко, Н. А. Корчагина, Л. П. Баринов

Сегнетоэлектрические тонкие пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ обладают высокой пьезочувствительностью при объемном возбуждении [1] и перспективны для применения их в пьезоэлектрических устройствах. Поэтому важной проблемой является устойчивость поляризованного состояния пленок, которой и посвящена данная работа.

Исследуемые пленочные образцы являлись поликристаллическими, имели толщину от 5 до 20 мкм. Благодаря столбчатому механизму роста линейные размеры кристаллитов были близки к толщине пленок. Для измерений использовались алюминиевые электроды, один из которых служил подложкой, а другой напылялся на свободную поверхность пленочного образца. Пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ имели размытый фазовый переход в области 70 °С и величину остаточной поляризованности 0,6 мКл/см².

Известно, что явление диэлектрического старения сегнетоэлектриков сопровождается временным спадом диэлектрической проницаемости ϵ и изменением других физических характеристик объекта. В основе этих изменений лежит закрепление или перестройка доменной структуры. В ряде работ [2] было показано, что у сегнетоэлектриков-полупроводников преобладает процесс закрепления существующей доменной структуры, причем у сегнетоэлектриков-фотопроводников освещение светом с длиной волны, соответствующей максимуму фото-