

ИЗ ТЕКУЩЕЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЧИСТЫХ ГАЗОВ В ВАКУУМНЫЕ СИСТЕМЫ¹

Весьма часто возникает необходимость вводить в вакуумные системы те или иные газы в возможно более чистом состоянии и иметь возможность контролировать количество поступающего газа и скорость его поступления. В таких случаях обычно пользуются различными видами шлифованных кранов, ртутными и иными затворами. Эти приспособления, однако, неудовлетворительны по ряду причин, хорошо известных всякому вакуумтехнику: газ неизменно загрязняется парами замазки, а также вследствие подтекания кранов содержит в себе пары ртути; регулировка скорости поступления возможна в лучшем случае в весьма узких пределах и т. д.

Наиболее близким к идеальному способу является широко известный метод введения водорода через палладиевую трубочку. До сих пор он, однако, применялся только для водорода. Как оказывается, этот метод может быть использован и для многих других газов.

Еще в 1904 г. Ричардсон, Николь и Парнелл² дали теоретическую формулу для скорости диффузии газа сквозь металл. Эта формула имеет вид

$$D = \frac{k}{dP^2 e^{-\frac{b}{T}}},$$

где D — скорость диффузии (т. е. количество газа в 1 см^3 при нормальных условиях, проникающее сквозь 1 см^2 металлической стенки, при толщине ее в 1 мм , за 1 сек.), P — давление газа в миллиметрах ртутного столба, d — толщина стенки в миллиметрах, T — температура металла в градусах Кельвина, b и k — константы для данной системы металл — газ. Это уравнение может быть также записано в виде:

$$D = \frac{k}{dP^2 e^{-\frac{E_0}{2RT}}},$$

где R — газовая постоянная ($\text{кал/моль} \cdot \text{град.}$), E_0 — энергия активации ($\text{кал/г} \cdot \text{моль}$) для данной системы металл — газ, остальные же обозначения сохранены прежними. Применимость этого уравнения проверялась экспериментально для ряда систем металл — газ, причем было обнаружено хорошее согласие в обычных интервалах температур и давлений. При давлениях порядка нескольких миллиметров ртутного столба и ниже обнаруживаются, однако, отклонения. Состояние поверхности и ее предыдущая история сильно влияют на скорость диффузии. Так, например, «отравление» поверхности газами сильно понижает D . Таким же образом действует и наличие загрязнений в металле. Наоборот, разрыхление поверхности травлением в кислотах или попеременным окислением и восстановлением может увеличивать D в сотни раз. Последнее явление вызывается не только увеличением площади поверхности, на которой может адсорбироваться газ, но также ростом «активной» части поверхности (т. е. числа активных мест поверхности). В табл. 1 приведены константы k и b для некоторых систем металл — газ.

Данный метод позволяет вводить в вакуумную систему также и инертные газы. Для них, однако, надлежит пользоваться не металлами, а плавленым кварцем (SiO_2). Плавленый кварц может служить также

и для введения водорода, кислорода, азота и аргона, но скорости диффузии этих последних газов весьма малы. Кроме того, оказывается, что для гелия, неона и водорода скорость диффузии не зависит от продолжительности нагревания кварца, тогда как для остальных перечисленных газов скорость диффузии с течением времени нагревания быстро падает. Происходит это вследствие образования на поверхности плавленного кварца кристаллического слоя. Если этот слой удалить плавиковой кислотой, то

Таблица 1

Система	k	b	R (при 1200°K)	D (данной системы)
				D (H ₂ — Pd) (при 1200° K)
H ₂ — Ni	2,3·10 ⁻²	7 500	1,4·10 ⁻²	7,1·10 ⁻⁸
H ₂ — Pt	1,4·10 ⁻²	9 800	1,2·10 ⁻⁴	6,4·10 ⁻⁴
H ₂ — Mo	9,0·10 ⁻³	10 000	6,3·10 ⁻⁵	3,3·10 ⁻⁴
H ₂ — Cu	2,3·10 ⁻³	8 300	7,4·10 ⁻⁵	3,9·10 ⁻⁴
H ₂ — Al	3,3	15 500	2,7·10 ⁻⁴	1,4·10 ⁻⁸
H ₂ — Fe	1,6·10 ⁻³	4 820	8,5·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻⁸
H ₂ — Pd	4,0·10 ⁻²	2 220	1,9·10 ⁻¹	1
O ₂ — Ag	3,7·10 ⁻²	22 600	1,6·10 ⁻⁸	8,2·10 ⁻⁸
N ₂ — Fe	4,5·10 ⁻³	11 900	7,0·10 ⁻⁶	3,7·10 ⁻⁵
CO — Fe	1,3·10 ⁻³	9 350	1,7·10 ⁻⁵	9,0·10 ⁻⁵
He — SiO ₂	1,3·10 ⁻⁸	1 400	3,2·10 ⁻⁶	1,7·10 ⁻⁵
Ne — SiO ₂	1,1·10 ⁻⁹	2 400	1,2·10 ⁻⁷	6,3·10 ⁻⁷

восстанавливается начальное значение скорости диффузии. При работе с кварцем следует пользоваться только прозрачными образцами. Непрозрачный кварц настолько порист, что пропускает все газы.

Как видно из табл. 1, скорости диффузии газов невелики, но, достаточны для большинства случаев, когда необходимы чистые газы.

Помимо систем, перечисленных в табл. 1 (данные которой представляют сводку результатов многих авторов), возможно использование и других систем. Так, например, с водородом и дейтерием можно пользоваться Ni, Pt, Mo, Cu, Fe, Al, Pd и SiO₂ (кварц). Скорость диффузии дейтерия оказывается примерно на одну четверть меньше, чем у водорода. Кислород может диффундировать сквозь Ag, Ni и Cu. Интересно отметить, что скорость его диффузии сквозь никель не зависит от давления, если оно равно или выше 0,25 м.м Hg. Объясняется это тем, что в этих условиях устанавливается равновесие между кислородом и слоем NiO на поверхности металла. Азот диффундирует сквозь Mo, Fe и Cr и не проходит сквозь Cu и Ni. Окись углерода проходит сквозь Ni и Fe. Есть основания думать, что CO при диффузии сквозь Fe проходит в молекулярной форме; в случае же никеля окись углерода видимо распадается на соответствующие атомы, рекомбинирующие уже на другой стороне стенки.

Устройство прибора для получения газов по изложенному методу весьма просто. Прибор состоит из трубки нужного материала, обвитой накаливаемой током проволокой. Эта трубка (привариваемая к более широкой трубке, соединяемой с вакуумной системой, в которую вводится газ), окружена баллоном. Баллон, наполняемый желаемым газом под нужным давлением, представляет собой источник газа, вводимого в вакуумную систему. В том случае, если требуется иметь гелий и неон в спектроскопических количествах, диффузионная (кварцевая) трубка может находиться непосредственно в атмосфере, так как скорость диффузии других газов сквозь кварц много меньше.

Н. Хлебников, Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. E. L. Jossem, Rev. Sci. Instr., 11, 164, 1940.
2. Richardson, Nicol and Parnell, Phil. Mag., 8, 1, 1904.