

稀有气体中碳氟化合物的净除技术及其机理初探

姚绍军 胡小敏 熊贤信 陈文字 陈雨田[#]

(武汉钢铁(集团)公司 武汉 430083 [#]北京有色金属研究总院 北京 100088)

摘 要 空气分离法生产的稀有气体中含有碳氟化合物, 由于碳氟间的强键结力, CF_4 与 C_2F_6 等全氟化物特别稳定。Zr-Al 基多元合金能够有效地吸附 CF_4 和 C_2F_6 , 同时生成新的稳定的化合物。添加少量钐、镍、钛、镧系稀土金属使多种金属间化合物的晶格发生明显变化, 增大气体杂质由 Zr-Al 合金表面向内部扩散的通道, 大大增加了 Zr-Al 合金的比表面积, 降低了反应温度, 从而更加彻底地净除 CF_4 和 C_2F_6 。这种材料不与 Ar 等稀有气体反应, 因此可以用来净除稀有气体中的碳氟化合物杂质。

关键词 Zr-Al 基多元合金 碳氟化合物 稀有气体

Elimination Technique of Fluorocarbon inside Rare Gas and its Mechanism

Yao Shaojun, Hu Xiaomin, Xiong Xianxin,
Chen Wenyu, Chen Yutian[#]

(Wuhan Iron and Steel(Group) Co., Wuhan 430083 [#]Beijing Tejin Electron-Vacuum Technology Co., Beijing 100088)

Abstract The rare gas that refined from atmosphere inevitably contains the fluorocarbon impurities. Because of the strong bond energy of C—F, CF_4 and C_2F_6 etc. are extremely stable. The diverse-alloy radically in Zr-Al can adsorb the CF_4 and C_2F_6 availably, producing the new steady compounds. The additives of small amount Sm, Ni, Ti and Lanthanum series make the crystal lattice of the alloy obviously varied, it enlarged the channels that the impurities enter the inner part from the surface of alloy, increased the Zr-Al alloy surface area, and lowered the reaction temperature. As a result the impurities such as CF_4 and C_2F_6 are eliminated entirely. This kind of alloy materials do not absorb rare gas, therefore can be used to purify rare gas.

Key words Zr-Al base multi alloy, Fluorocarbon compound, Rare gas

稀有气体是半导体、特殊电光源、高纯金属工业、气体探测器、激光器件等领域的重要原料或工艺保护气氛, 在传统工业与高新科技领域中都占有十分重要的地位。

在城市工业化、农村城市化的今天, 大气污染日趋严重, 特别是氟利昂的大量生产与使用, 增加了大气中的碳氟化合物含量。 CF_4 和 C_2F_6 (氟利昂-116)等全氟化合物在半导体工业中常被选为晶片蚀刻反应室清洗的主要气体, 若经过处理直接排放到大气中, 同样会造成大气中碳氟化合物含量增加。当今世界上绝大多数国家都是采用空气为原料, 经低温分离法生产稀有气体产

姚绍军 男, 26 岁, 双学士, 现为武汉钢铁集团工程师。

2003-04-16 收稿

品, 空气污染不可避免地使这些杂质带入空气分离设备而富集到稀有气体中。随着电光源事业与高新技术的发展, 对稀有气体产品的质量要求越来越高, 越来越多的气体用户开始认识到碳氟化合物的危害性。如: 使用含碳氟化合物杂质的氙气制造的氙灯使用一段时间后, 灯丝发黑, 内表面呈雾状, 寿命不长等。因此碳氟化合物的净除问题日显重要。但由于碳氟间的强键结力^[1], CF_4 与 C_2F_6 等全氟化物特别稳定, 经预估 CF_4 可在大气中存在 10000 年^[2], 若要热分解 CF_4 , 则需高达 2000°C 以上才可进行^[3], 其净除问题是一个世界性难题。本文介绍以 Zr-Al 合金为主体, 并添加少量铅、镍、钛、镧系金属的吸气材料。这种材料不与稀有气体发生反应, 但能在较低温度下净除碳氟化合物。

1 实验

1.1 Zr-Al 合金净化实验

为了探索锆铝合金对碳氟化合物杂质的净除效果, 笔者设计了一套净化实验装置, 见图 1(稀有气体以氙气为例, 碳氟化合物以 CF_4 、 C_2F_6 为例)。净化器由电炉控温, 其中填入形状为 50~200 目的 Zr-Al 合金材料。

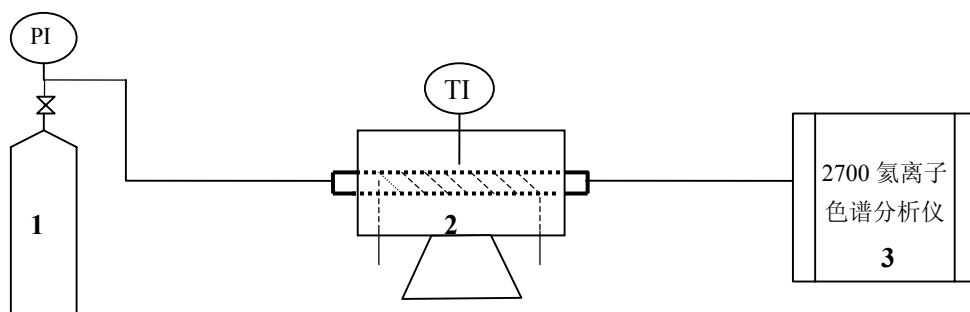


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Sketch of experimental apparatus

1—样品气钢瓶; 2—净化器; 3—色谱仪

配制以氙气为平衡气, $\varphi(\text{CF}_4)=48.4 \times 10^{-6}$, $\varphi(\text{C}_2\text{F}_6)=46.8 \times 10^{-6}$, 压力为 12.8MPa 的钢瓶装混合气 1 瓶。

在不同的加热温度条件下, 将含有 CF_4 、 C_2F_6 杂质气的钢瓶气减压至 0.2MPa 后通入净化器, 其流量约 50mL/min。净化后的气体导入氦离子化色谱仪, 分析 CF_4 、 C_2F_6 的含量。其净化效果见表 1 中实验 1 数据, 可以看出, Zr-Al 合金对碳氟化合物杂质有一定的净除效果, 但在 900°C 时 CF_4 的净除率仅为 65.5%, 不能达到高纯气体的质量要求。

1.2 掺入添加剂的 Zr-Al 合金净化实验

净化材料组成设定为: 铝<20%, 铅、镍、钛、镧<4%, 镧系稀土 0.5%~1%, 余量为锆。重复 1.1 的实验步骤。净化效果见表 1 中实验 2 数据。根据表中数据分别作 CF_4 、 C_2F_6 杂质浓度随净化器温度变化曲线, 见图 2、3。

从实验 2 数据及图 2、图 3 可以看出, 添加少量 Hf、Ni、Ti、La 的 Zr-Al 合金可将稀有气体中的 CF_4 、 C_2F_6 等碳氟化合物杂质净除到 $\varphi < 0.1 \times 10^{-6}$, 700°C 时净除率为 99.8% 以上。

表 1 通过净化器后 CF₄、C₂F₆ 的净除效果
Tab.1 Concentration of CF₄ and C₂F₆ after purification

净化器温度/℃		200	300	400	500	600	700	800	900
实验 1	CF ₄ 的浓度(10 ⁻⁶ v/v)	48.4	48.4	48.4	34.6	18.1	17.3	16.9	16.7
	净除率(%)	0	0	0	28.5	62.6	64.3	65.1	65.5
	C ₂ F ₆ 的浓度(10 ⁻⁶ v/v)	46.8	46.8	46.8	10.8	9.3	8.1	7.5	7.2
	净除率(%)	0	0	0	76.9	80.1	82.7	84.0	84.6
实验 2	CF ₄ 的浓度(10 ⁻⁶ v/v)	48.4	48.4	48.4	30.4	2.8	0.1	<0.1	<0.1
	净除率(%)	0	0	0	37.2	94.2	99.8	>99.8	>99.8
	C ₂ F ₆ 的浓度(10 ⁻⁶ v/v)	46.8	46.8	46.0	4.7	0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	净除率(%)	0	0	0	90.0	99.8	>99.8	>99.8	>99.8

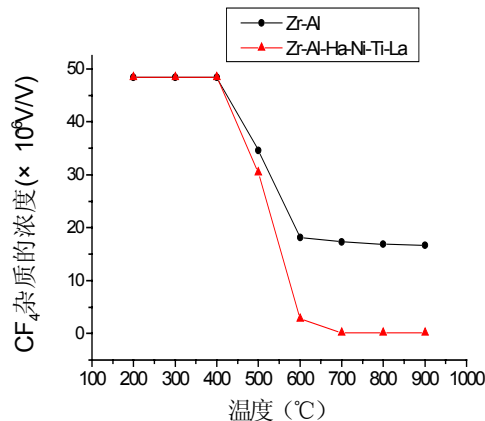


图 2 CF₄ 浓度随净化器温度变化曲线
Fig.2 concentration of CF₄ at different temperature in purgative furnace

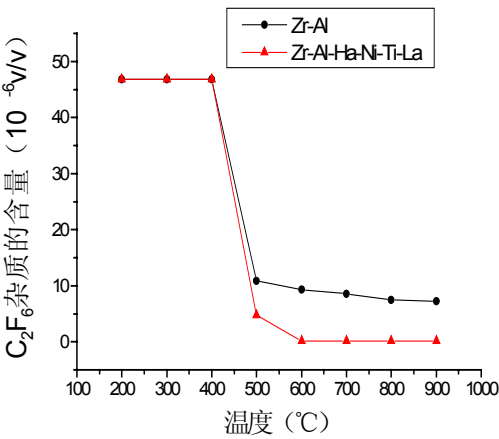


图 3 C₂F₆ 浓度随净化器温度变化曲线
Fig.2 concentration of C₂F₆ at different temperature in purgative furnace

2 净化机理

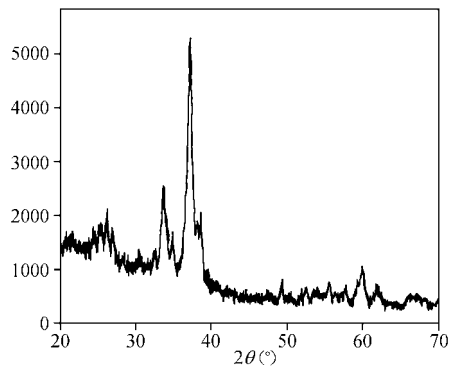


图 4 净除反应前 Zr-Al 合金 X 光物相分析衍射曲线
Fig.4 Zr-Al alloy's XRD photo before purification

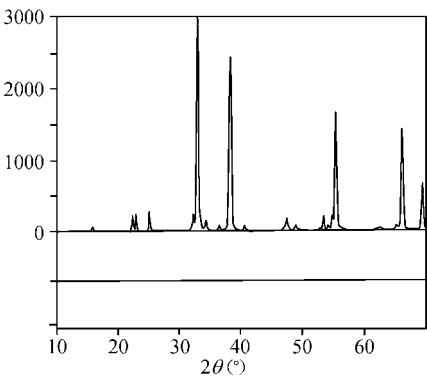


图 5 净除反应后 Zr-Al 合金 X 光物相分析衍射曲线
Fig.5 Zr-Al alloy's XRD photo after purification

将 Zr-Al 合金材料进行 X 射线衍射分析,合金相组成见图 4, 可确定: 净除反应前, 金属化合物组成如下: ZrAl₂≈8%, Zr₃Al₂≈45%, Zr₅Al₃≈47%。对长时间(>20h)净除 CF₄ 等碳氟化合物的充分反应后的铝铝合金进行 X 射线衍射测定其相组成, 见图 5。由图 5 可看出: 净除反应

后, 表面相组成为: $\text{ZrAlC}_{1.7} \approx 10\%$, $\text{ZrF}_4 \approx 20\%$, $\text{ZrC} \approx 70\%$ 。说明锆铝合金能够吸收碳氟化合物, 并生成了新的稳定的金属间化合物。

对净除反应前后的 Zr-Al 合金分别进行电镜扫描, 见图 6、图 7。由图 6 可看出: 净除反应前, 粉末颗粒状锆基合金外表面多角光亮, 从高倍放大照片上还能看到白色带状突起和暗色孔隙。这种不均匀凹凸分布的独特表面形貌不仅为金属的负载提供了大的可适用的比表面积, 而且也为催化剂活性中心的金属原子的多分散性提供了先决条件。由图 7 可看出: 长时间通入 CF_4 后, 锆基合金粉末颗粒发生了明显变化, 高倍与低倍放大照片外表面发暗, 高倍照片上显示的白色带状物减少, 而出现更多不连续的多孔烧结物, 表面有新物质生成。

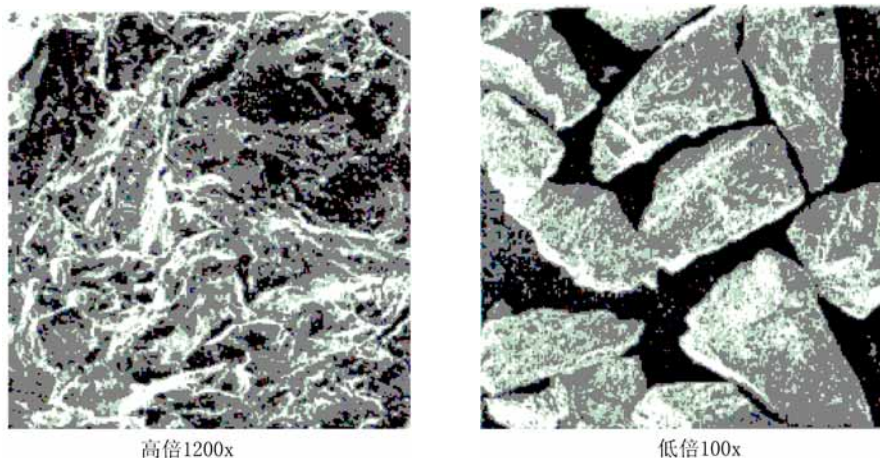


图 6 反应前净化材料的电镜扫描照片

Fig.6 Scanning electronic micrographic photo of the material before purification

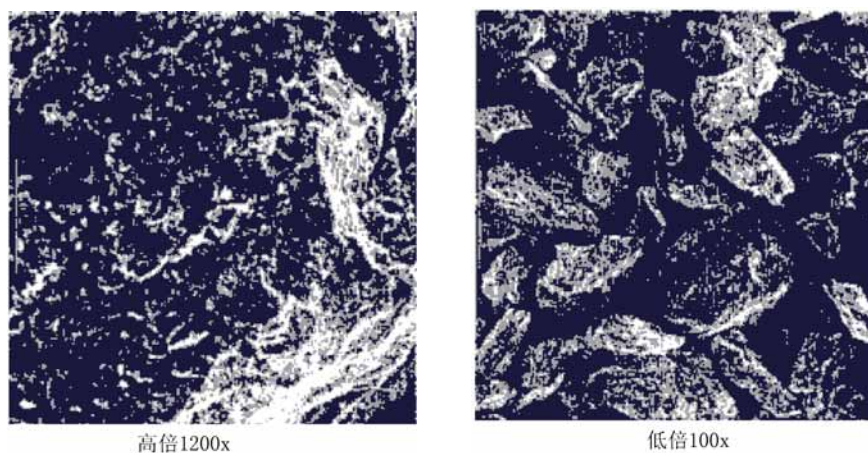


图 7 反应后净化材料的电镜扫描照片

Fig.7 Scanning electronic micrographic photo of the material after purification

笔者根据上述测试结果, 推断出如下净化机理: 氩气中的碳氟化合物杂质经过锆铝合金粉末颗粒表面首先被吸附, 而后碳氟化合物在粉末表面被催化分解^[4]。虽然 CF_4 、 C_2F_6 等碳氟化合物的碳氟键键能很大, 其热分解温度在 1000°C 以上, 但在锆铝吸气剂和 Ti、Ni、La 等催化剂作用下, 它们的 C—F 键也会被打开, 分解为单质气体或原子。这些气体元素的原子在适当温

度(>500°C)下会与锆基合金中活性金属产生化合反应,生成氟化锆、碳化锆或氟碳化锆铝等稳定化合物,其反应为:



碳氟化合物与锆铝合金的化合反应,随着时间的延长,逐步由合金表面向内部扩散。由于在锆基合金中加入了铝、钎、镍、钛和镧系稀土元素,可使合成的多种金属间化合物的晶格发生明显变化,增大气体杂质由锆合金表面向内部扩散的通道,粉末表面形状也随之发生明显变化,成为多孔状,增加了锆合金的比表面积^[5];稀土的催渗作用^[6]和微合金作用^[7]能加速碳化物在合金中的扩散,从而增强其吸附活性,降低反应温度。从净除效果看:700°C 时,CF₄和C₂F₆在氩气中的体积分数均从近 50×10⁻⁶降到 0.1×10⁻⁶以下,可以得出这种反应不可逆的结论,即生成新的稳定的碳氟锆铝合金化合物。这些化合物高温下不分解,从而达到从稀有气体中清除碳氟化合物杂质的目的。

4 结论

采用锆铝合金,并添加少量钎、镍、钛、镧系稀土的净化材料,可以在较低温度下净除稀有气体中的碳氟化合物杂质,700°C 时净除率可达 99%以上。

参考文献

- [1] 魏松茹. 化学通报网络版, 1999, (13): 74.
- [2] A R Ravishankara, S Solomon, A A Turnipseed et al. Science, 1993, 295: 194.
- [3] R E Banks, B E Smart, J C Tatlow. Organofluorine Chemistry. New York: Plenum Press, 1994.
- [4] 冶金部有色金属研究总院. 稀有金属, 1981, 5.
- [5] 万玉金. 吸气剂. 江苏科学技术出版社. 1983.
- [6] 李 彬. 热处理, 2001, 16(4): 1.
- [7] 林 勤, 宋 波, 郭兴敏 等. 稀土, 2001, 22(4): 1.