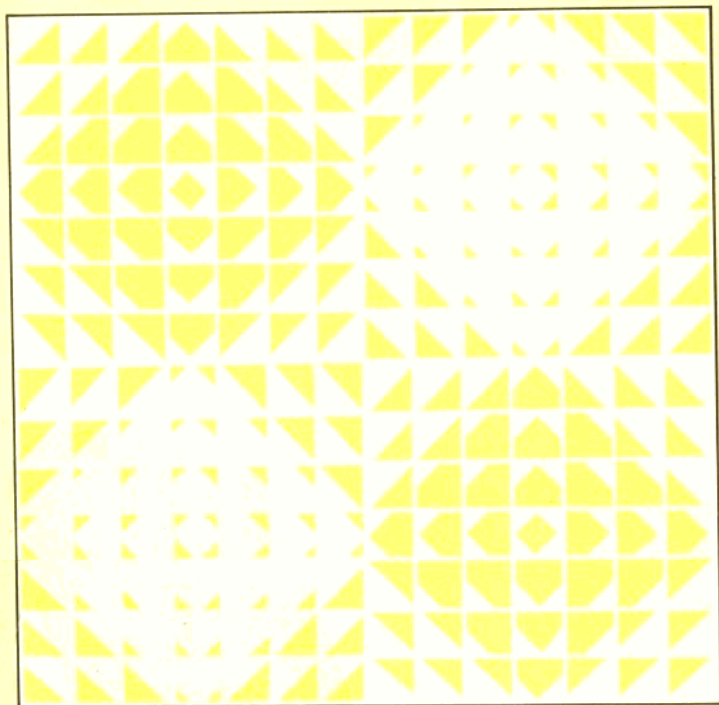


学术研究与实践探索

——广州大学论文集——
(下 册)

《广州大学学报》编辑部编



暨南大学出版社

S Y J Y S J T S

学术研究与实践探索

——广州大学论文集——

(下册)

主 编：黄家泉

副主编：郑荣基

钟 永 志

暨南大学出版社

1995年8月

粤新登字 13 号

学术研究与实践探索

—广州大学论文集（上、下册）

主 编：黄家泉

副主编：郑荣基 钟向东

*

暨南大学出版社出版

（广州 石牌）

广东省新华书店经销

广东省人大常委会办公厅印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张：23.5 字数：590 千字

1995 年 8 月第 1 版 1995 年 8 月第 1 次印刷

印数：1—1300 册

ISBN 7-81029-412-1

Z·21 定价：25 元（上、下册）

目 录

渗碳过程中一氧化碳气体的分解机理·····	张士勋 宋孟伟(1)
AD1006 超新星遗迹位置及其爆发机制 ·····	华同旭(10)
故障字典探讨 ·····	李葆文(16)
设备前期管理若干问题的探讨 ·····	李葆文(29)
使用双结晶体管(BJT)和绝缘栅双极晶体管(IGBT)减少 PWM 转换器和逆变器的噪声 ·····	王 胜 熊玉秀(41)
电机故障的一些检测和分析方法 ·····	王 胜 熊玉秀(51)
小型自动化会议传声及控制系统研究·····	彭妙颜 周锡韬(59)
非对称配筋小偏心受压构件的一种算法 ·····	李汝庚(68)
焊接冷拔钢筋网混凝土板性能试验研究 ·····	陈 仲(76)
土方平衡调配问题最优解探讨 ·····	陈 仲(91)
最小二乘边界高斯配点法解扇形板弯曲问题 ·····	刘叶丹(96)
高层建筑施工测量·····	何东方(109)
二维物体形状的数据结构表示方法·····	吴炯平 许晓艺(120)
PENTIUM 技术特点及 INTEL32 位处理器体系结构	何丰如(130)
HP3421A 计算机数据采集系统在交流载波应变 全桥中的应用·····	吕衍钧(144)
图书馆计算机管理系统的硬件建设·····	邓尧伟 许晓斌(152)
黑曲霉营养缺陷型原生质体的形成和再生因素的研究 ·····	周正红 方善康 赖建平(161)
化妆品乳状液类型及其影响因素·····	陈 禧(174)

相平衡量理论和计算机在水盐体系溶解度计算中的应用

.....	刘晓国(187)
2-胆汁酰胺基-D-葡萄糖的合成及其波谱鉴定 ...	成志毅(196)
物质导数公式的数学证明.....	许若宁(201)
一类保险模型的 NASH 均衡占的存在性	潘先云(214)
关于数学物理方程的定解问题.....	练钦棠(232)

渗碳过程中一氧化碳 气体的分解机理

张士勋 宋孟伟

前 言

表面合金化处理是一项能使工作表面具有各种特殊性能的工艺技术,可使产品质量大大提高和延长工件使用寿命,因而越来越广泛地被应用于各个领域。各种有关的新工艺、新技术、新设备层出不穷。但是,也应看到,在这一领域的发展中,有关过程机理的研究是一个薄弱环节。在不少情况下,往往是工艺技术的发展领先于基础理论的研究。造成这种状况的主要原因是机理研究的学科边缘性和被研究体系的复杂性。以渗碳处理为例,这是一项应用最广、历史最久的传统工艺,但对其过程机理的研究和认识仍很不足。

近一二十年来,各种先进的测试技术和设备,如俄歇谱仪、低能电子衍射仪、X射线光电子谱仪,以及红外线(紫外线)谱仪等得到了很快的发展和应用。为人们深入研究各种过程提供了强有力的工具。各学科的研究者应用这些设备对各种界面现象,如氧化和腐蚀、磨损和疲劳、吸附和分解、催化和合成等过程进行了深入的研究,积累了一定的数据,表面合金化处理就其本质来说是一个多

相界面过程,上述某些研究的结果,很有助于提高我们对表面处理过程机理的认识。

本文是应用有关CO气体在金属表面上的吸附与分解的研究资料,结合渗碳处理的实践,综合分析CO气体的分解和活性碳原子的析出过程,从而提高对渗碳过程的认识。为了简化,本文只是讨论仅包含CO气体和固体表面的体系。另外,有些研究资料是用Pt、W、Ni等金属做的,而不Fe。其研究条件也和渗碳处理时不尽相同。但正如Gerd Wedler指出的,Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、W、Pt等过渡金属对极性分子和非极性分子都具有较强的吸附能力,它们对CO、H₂的吸附行为是极为相似的^[1]。而且,根据目前所掌握的资料说明,在多晶体过渡金属上的一些吸附规律和在单晶体上的相符^[2]。因此,有关的研究资料是可以借鉴和参考的。

一、一氧化碳分子在金属表面上的吸附

(一)一氧化碳分子的结构特性

CO分子中碳和氧原子之间的结合键是配价键。除碳和氧原子各给出两个电子形成两个共价键外,氧原子还单独提供一对电子给两个原子共用,其结构式为C≡O^[3]。更加确切地说,CO分子的电子结构是 $(\sigma_1^2)(\sigma_1^*2)(\pi_2)^4(\sigma_2^2)$,具有一个 σ 键和两个 π 键。键长为1.1283Å,键能为255.8kcal·mole⁻¹^[4]。它的键能比气体N₂分子的键能-225kcal·mole⁻¹还要高。可见,CO分子中碳和氧原子之间的结合力是很强的,在没有催化剂的情况下极难分解。因此,在渗碳处理时,CO的分解必须首先通过吸附催化这一先经步骤,而金属工件本身的表面就是这分解反应的催化剂^[5]。

(二)一氧化碳分子在金属表面上的吸附形式

许多研究者研究了CO气体在过渡金属表面上的吸附形

式^[1,2,6-12]。A. Clark 提出,在金属表面上 CO 分子的吸附形式可能有下列几种^[6],如图1所示:

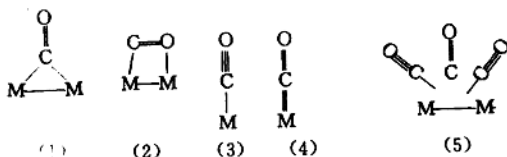


图1 CO 分子在金属 W 表面上吸附的可能形式^[6]

运用红外线振动光谱分析法,许多研究者作了进一步的分析,发现 CO 分子在过渡金属表面上的吸附形式主要是两种:直型形式 (linear species) 和桥型形式 (bridged species)^[1,2,8,10-12]。也就是说,图1中,第(4)或第(1)和第(2)种形式是主要的。在用 Pt 做的实验表明,相应于直型形式吸附的 CO 分子的红外线光谱的峰值是 2094cm^{-1} 左右,相应于桥型形式吸附的峰值是 1854cm^{-1} 左右(两者峰值的具体数值随着试验条件的不同会有所不同)。而且, 2094cm^{-1} 处的峰高(以及峰下的积分面积)要比 1854cm^{-1} 处的高得多,也就是说 CO 气体的吸附是以直型为主的^[12]。G. weldler 指出,随着表面复盖率 θ 的增长,CO 分子以直型形式吸附的比例也增加,并且,在 Fe 表面上,CO 分子的吸附结构中 Fe—C 和 C—O 之间的结合键都是二价的^[1]。这说明,在 Fe 表面上 CO 分子的吸附是以图1的第(4)种形式为主,即以直型形式为主,而且 CO 分子是通过碳原子和 Fe 表面原子作用而吸附。

(三)金属的表面结构和 CO 气体的吸附结构

吸附不是在金属表面上均匀地发生的,而是首先发生在活性中心上。活性中心的数量、分布与金属表面的状态、晶体位向以及温度等因素密切相关,实际上,就是沿着简单指数晶面把金属晶粒切开,并经仔细研磨抛光,其表面也不是原子级平整的 (atomically

smooth), 而是在表面上存在许多台阶, 以及各种缺陷。图2所示的就是有代表性的表面状态^[13]。其中, ①是平台(Terrace)上的空位, ②是台价(Step)上的空位, ③是平台上的附着原子或分子(adatom), ④是台阶上的附着原子或分子, ⑤是直线位错与表面的交点, ⑥是螺旋位错与表面的交点, ⑦是结点(Kink)上的附着原子或分子。实际的金属表面比图2所示的更要复杂。显然, 处于不同位置的活性中心的能量状态是不同的。表面缺陷一般使局部位置的能量增加, 吸附容易在这些位置首先发生, 然后依次在其它活性中心上进行。因而, 随着复率 θ 的增加, 吸附热(能)逐步下降。导致吸附热逐步下降的另一个原因是随着 θ 的增加, 吸附分子之间的相互作用增加, 使进一步的吸附发生困难。以Pt为例, 用外推法求得在 $\theta=0$ 时, CO气体在Pt(111)表面上的吸附热为 $33\text{Kcal}\cdot\text{mole}^{-1}$ 。实验证明, 台阶或结点上的活化中心(图2中的④和⑦)的吸附热比平台上活化中心(图2中的②)的吸附热至少要高 $3\text{Kcal}\cdot\text{mole}^{-1}$ ^[12]。有的资料指出, 不同活性中心的吸附热的差别可以高达 $20\text{Kcal}\cdot\text{mole}^{-1}$ ^[2]。在室温下, CO气体在多晶体Fe薄片上的平均吸附热为 $32\text{Kcal}\cdot\text{mole}^{-1}$ ^[2]。

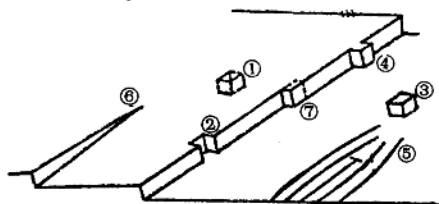


图2 金属晶体表面的平台台阶结构和可能存在的缺陷

CO气体在金属表面上的吸附可能是无序的, 但很多情况下组成有序结构。例如, 在Pt(111)表面上, CO吸附分子可能组成二种结构, 一种是 $\text{Pt}(111) - (\sqrt{3} \times \sqrt{3}) - \text{R}30^\circ$, 另一种是Pt

(111)-C(4×2),前者是直型吸附形式,后者是直型和桥型吸附形式的混合结构^[12]。在Ni(100)表面上,桥型CO吸附分子组成Ni(100)-C(2×2)结构,而在Ni(110)表面上,直型CO吸附分子组成Ni(110)-C(1×1)结构^[1]。

金属表面上吸附的CO分子具有极性,负极向外,正极靠金属表面^[1]。随着复盖率 θ 的增加,吸附分子间的作用也增加,由于相同极性的排斥作用,使进一步的吸附发生困难。

(四)一氧化碳吸附分子与金属表面原子间的吸附键

吸附时,CO分子中的外层价电子和金属表面原子的价电子发生相互作用而形成吸附键。确切地说,CO分子吸附时,是从金属原子中取出电子,即金属原子中次外层的 α 亚层轨道电子运动到CO分子中的 $2\pi^*$ 反键轨道上,从而形成很强的吸附键^[11,12]。在这同时,由于原来CO分子中的电子结构被改变,因此碳和氧原子间的结合键被大大地削弱。吸附键越强,碳和氧原子间的结合键被削弱得越厉害。这就为CO分子的分解造就了有利条件。可见,吸附确实是CO气体分解的先经步骤。

二、一氧化碳吸附分子的分解和 活性碳原子的析出

在一定条件下,由于吸队键的形成而被削弱了的碳和氧原子间的结合键可能破坏而发生分解。对于渗碳处理来说,这就是关键的活性碳原子的析出过程。

一般来说,导致吸附CO分子分解的因素可能有两个:本身的热振动;和其它分子之间的相互作用(包括吸附CO分子自身之间的相互作用)。

(一)热振动

许多资料都表明,在低温下,CO 气体在金属表面上的吸附是非分解吸附。随着温度的升高,在没有其它分子的作用下,吸附 CO 分子会发生分解。而且,温度越高,分解的可能性越大。这说明,在一定温度下,吸附 CO 分子自身的热振动达到一定的激烈程度,其能量可破坏已削弱了的碳和氧原子间的结合键而导致分解。由于试验条件的不同,不同作者报导的分解温度也有所不同。J. Benard 指出,在用 Ni 做试验时,加热到 600~700°K 吸附 CO 分子会发生分解,用俄歇谱仪可观察到在金属表面上有碳原子的析出^[7]。J. C. Bertolini 等在单晶 Ni(111)面上的吸附试验表面,加热到 140°C 时吸附 CO 分子可能发生解^[10]。P. R. Wentreck 等指出,在多晶 Ni 表面上,在 450K 以下,CO 气体的各种吸附形式都是非分解吸附,而高于这温度时就有可能发生分解^[9]。

如前所述,不同位置活性中心的吸附热是不同的,也就是说其吸附键的强弱是不同的。可以推论,在加热过程中,那些形成强吸附键的 CO 分子(其碳和氧原子间的结合键的削弱程度高)首先分解。随着温度的升高,其它形成较弱吸附键的分子依次分解。

渗碳处理的温度远远超过上述几位作者所指出的温度。因此,在渗碳温度下,部分吸附的 CO 分子是完全有可能因热振动而发生分解。其分解反应是:



或



(二)分子间的相互作用

导致吸附 CO 分子解的另一可能因素是分子间的相互作用。如前所述,本文讨论的是仅包含 CO 气体(没有其它气体)和固体

表面的体系。这时,只有 CO 分子本身之间的相互作用。有两种可能,一是吸附 CO 分子之间的作用,即两个邻近的吸附 CO 分子相互作用,导致其中一个分解,并形成一个 CO_2 分子,其反应是:



当然,也可能是这两个吸附 CO 分子相互作用后都分解,形成两个碳原子和一个氧分子,其反应在形式上和反应(2)相同,但反应机理有所不同。另一可能是气相中的 CO 分子和吸附分子发生碰撞而导致后者的分解,其反应是:



一般把反应(3)和(4)统一写为:



这就是人们通常称为的邦氏反应(Boudouard Reaction)。以直型形式的吸附 CO 分子为例,图3和图4是第(2)、(3)、(4)反应过程的示意图。如果在体系中有其它气体存在,那么有可能因其它气体分子和吸附 CO 分子发生作用而导致分解。通常在渗碳气氛中有大量 H_2 气,以及少量 CH_4 , H_2O 和 N_2 等气体。研究表明, H_2 气对 CO 气体的分解和渗碳过程有很大的影响,本文暂不作讨论。

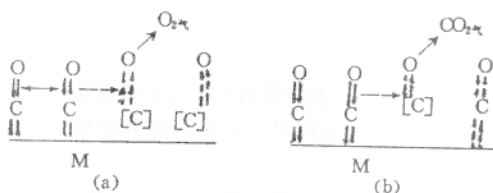


图3

- (a)——吸附 CO 分子按反应(2)
 (b)——按反应(3)分解的示意图

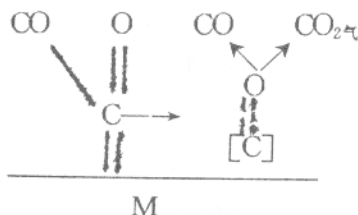


图4 吸附 CO 分子按反应(4)分解的示意图

上面讲过,CO 分子是通过碳原子和表面 Fe 原子发生作用而吸附的。分解时活性碳原子直接产生于金属表面,这对其渗入是有利的。在条件合适时,活性碳原子通过溶解或生成碳化物的形式进入金属表面,也就是说被工件吸收而形成渗层。生成碳化物时,总的反应是:



活性碳原子的生存期是极短的。如果因某种原因它们不能被工件很快吸收的话,就会和其它原子和分子发生反应:



其中,反应(7)和(8)是当气氛中只有 CO 气体时的情况。如气氛中有 H_2 ,就有可能发生反应(9)和(10)。如再有其它成份,则反应可能更多和复杂。

由于系统的复杂性和测试设备的局限性,直接研究渗碳处理时的反应过程相当困难。本文只是在一些有关的研究资料基础上对 CO 气体的分解过程作了一定分析。当然,处理时具体条件的不同,影响因素也会不同,但基本规律是一致的。有关各种因素对

CO 气体分解和渗碳过程的影响将另文分析和讨论。

参考文献

- [1] Gerd Wedler, Translated by D. F. Klemperer, 《Chemisorption: An Experimental Approach》, 1976.
- [2] I. Toyoshima and G. A. Somorjai, "Heats of Chemisorption of O_2 , H_2 , CO , CO_2 , and N_2 on polycrystalline and Single Crystal Transition Metal Surface", 《catal. Rev. — Sci. Eng.》, 19(1), 105~159, 1979.
- [3] 西北工业大学等编:《热处理化学》, 辽宁人民出版社, 1981.
- [4] H. B. Gray, 《Chemical Bonds: An Introduction to Atomic and Molecular Structure》, Benjamin/Cummings Pub. Company, 1973.
- [5] 张士勋:“化学热处理过程的基本过程”,《华南工学院学报》, 第八卷, 第一期, 1980.
- [6] A. Clark, 《The Chemisorptive Bond》, Academic Press, 1974.
- [7] Edited by J. Benard, 《Adsorption on Metal Surfaces》, Elsevier Scientific Pub. Company, 1983.
- [8] L. E. Murr, 《Interfacial phenomena in Metals and Alloys》, 1979.
- [9] P. R. Mentrcek, B. J. Wood and H. Wise, "The Role of Surface Carbon in Catalytic Methanation", 《J. Catalysis》, 43, 363~366, 1976.
- [10] J. C. Bertolini and B. Imelik, "Coodsorption of Carbon Monoxide and Hydrogen on A Ni (111) Surface: Influence of the Surface Carbide", 《Surface Science》, 80, 1979, 586~592.
- [11] D. L. King and J. B. Peri, "An Infrared Study of Nitric Oxide Chemisorption on Alumina — Supported Iron and Alkalized Iron Fischer — Tropsch Catalysts", 《J. Catalysis》, 79, 164~175, 1983.
- [12] K. TanaKa and J. M. White, "Infrared Studies of CO Adsorption on Reduced and Oxidized Pt/TiO₂", 《J. Catalysis》, 79, 81~94, 1983.
- [13] J. M. Blakely, 《Introduction to the Properties of Crystal Surfaces》, Pergaman Press, 1973.

AD1006超新星遗迹位置 及其爆发机制

华同旭

中国古代文献中关于超新星的记载,对现代天体物理学有着极为重要的研究价值。这是因为超新星是某些大质量恒星演化到晚期发生的爆发现象,这种爆发涉及到许多重要的物理学理论。爆发所产生的脉冲星、射电源和 X 射线源等超新星遗迹,是目前恒星物理学、射电天文学和高能天体物理学的重要研究对象。而其中最有价值的,是那些有历史记录的即已知年龄的超新星遗迹。正如著名的天体物理学家 D. H. 克拉克和著名的天文史学家 F. R. 斯蒂芬森指出的,我们可以毫不含糊地把超新星的历史记录看作是古代世界留传给现代科学最宝贵的遗产之一^[1]。本文对公元1006年超新星的遗迹位置及其爆发机制作一探讨。

公元1006年5月1日黄昏后不久,在氐宿南面的骑官星座间突然出现了一颗非常明亮的大星,这就是著名的 AD1006超新星。几天后其亮度达到极大值,可以和半个月亮相比。由于它是人类有记录以来所见的最为明亮的新见星,因此在东方、西方都引起了广泛地注意,许多国家都有它的记载,其中以中国的观测记录最为详尽,当时中国人称之为“周伯星”。

关于 AD1006超新星,人们已作了大量的研究。1965年, Gardner 等人^[2]根据现代射电源的观测,提出位于豺狼座的射电源

MSH14-415(即 PKS1459-41)可能是 AD1006 超新星的遗迹。1976 年,PKS1459-41 得到了光学证认。它是一条长 $10'$ 、宽 $1''\sim 9''$ 的非常暗弱的丝状云。位于射电亮度分布图的东北方向外边缘处,即赤经 $14^{\text{h}}59^{\text{m}}.6$ 、赤纬 $-41^{\circ}42'$ 、银经 $327^{\circ}.6$ 、银纬 $14^{\circ}.5$,距离我们为 4200 光年。目前,射电源 PKS1459-41 就是 AD1006 超新星的遗迹,似乎已成定论。然而仔细研究之,我以为还有一些问题值得提出来讨论。

为下文讨论方便,先将文中涉及到的有关历史资料摘抄如下:

1.《宋会要》景德三年五月一日(公元 1006 年 5 月 30 日)“司天监言:先四月二日夜(5 月 1 日),初更,见大星色黄,出库楼东、骑官西,渐渐光明。

测在氐三度,郑之分野,寿星之次”。

2.《宋史·天文志》景德三年四月戊寅(公元 1006 年 5 月 6 日)“周伯星见。出氐南骑官西一度,状如半月。有芒角,煌煌然可以鉴物,历库楼东。八月随天轮入浊,十一月复见在氐。自是常以十一月晨见东方,八月西南入浊”。

3.《续资治通鉴》景德三年十一月壬寅(公元 1006 年 11 月 26 日)“周伯星再见”。

4. Alī ibn Ridwān^[3]“我将告诉你们一个天象,这还是我在学生时观测到的。这个天象出现的位置是在天蝎宫,正当日之冲,这一天太阳的位置是在金牛宫 15 度,即这个客星应在天蝎宫 15 度。此客星甚大,呈圆形约为金星二倍半至三倍,其亮度约与半弦月同……”。

5.《续资治通鉴长编》景德三年五月壬寅朔(公元 1006 年 5 月 30 日)“司天奏:周伯星见。会要四月二日周伯星见,及是司天乃奏,今从实录。祥符九年四月庚辰(公元 1016 年 5 月 16 日)事当参考”。

6.《续资治通鉴长编》大中祥符九年四月庚辰(公元 1016 年 5 月

16日)“司天监言:周伯星再见。景德三年五月朔日(公元1006年5月30日)事当参考”。

一、遗迹位置

前已指出,目前大都认为射电源 PKS1459-41 就是 AD1006 超新星遗迹。然而,PKS1459-41 的方位与我国古代对 AD1006 超新星方位的记载不相符合。它的经度与“氐三度”相差约二度,差不多是在氐度初;而与“骑官西一度”更是完全相违背的,它是在骑官星 κ Cen 的东一度。

薄树人先生等最早指出了这一问题。^[4]他们认为,AD1006 超新星的遗迹不应是 PKS1459-41,而应是 PKS1527-42。它的位置正好是在 γ Lup 星西南约1度,这颗星属于骑官27颗星中最明亮的几颗星之一,完全符合第2条资料“骑官西一度”的条件。

但这样一来,又与第1条资料中的“氐三度”相矛盾。因为按通常的理解,宋代氐宿距星是 α^2 Lib,它与 PKS1527-42 赤经差八度。

为了解决这一困难,薄树人先生等提出,这很可能是因为改变了氐宿距星的缘故。中国古代虽然一般都采用 α^2 Lib 作为氐宿距星,但偶尔也以 β Lib 作为氐宿的代表。如《宋史·天文志》中就记载有历史上曾用 β Lib 为氐宿距星的例子。按照中国古代文献的记载,氐宿有四颗星: α^2 Lib、 β Lib、 γ Lib 和 τ Lib。因此,如果用 τ Lib 为氐宿距星的话,那么 PKS1527-42 正好处在 τ Lib 以东、经度差三度的地方,即“在氐三度”,这样就能满足中国记录中方位的两个条件。

但这毕竟是种推测,因为第一,虽然中国古代有过用 β Lib 代替 α^2 Lib 为氐宿距星的例子,但却未见过用 τ Lib 为氐宿距星的情况。唯一只有朝鲜重刻于1235年的一幅星图中是以 τ Lib 为氐宿距