

5.7
117
0.2

一、用碘化法精炼制取高純度金属鈮

O. N. Carlson 等

24578/25

摘 要

敘述用 *Van Arkel-de Boer* 碘化法来制取純度为 99.95 + % 的金属鈮。确定了获得最高純度和最适宜的晶体生长速度的条件。同时提供了杂质从原料移入熾热体的数据以及討論为蒸馏炉体所沾污的情况。比較了以彈式还原和海绵法所制得的鈮作为原料时对成品质量的关系。提出了这种金属晶体棒的某些物理性能。描述了每批制备数磅金属的设备設計。

Van Arkel 在 1934 年首先提出了用碘化物热离解制备金属鈮的方法。在 800°C 时粗鈮与碘在眞空石英管中起反应，揮发的碘化物則离解于 1000°C 的熾热鎢絲上。*Shelton* 认为基于碘化鈮的揮发性比較低，因而使其成晶体棒的运用受到了限制。

据 *Nash* 及其他諸人观察，当习常的 *Van Arkel* 工艺应用于鈮时有一种形成疏松結晶聚集体的傾向，因而他們修改了这种方法，以便得到一种緻密結晶沉积物。整个的方法是用一种“直流” (*Straight-flow*) 法，使碘化鈮流經熾热絲，所产生的碘則从这个系統移去。粗鈮与碘蒸汽在 900°C 时反应形成二碘化物。当碘化反应完成后，第二步乃使碘化物热离解。先使設備系統抽眞空，而后慢慢升溫至 800°C ~ 900°C，保持熾热体的溫度为 1400°C。如是可得到一种韌性的晶狀的金属鈮沉积，它具有高度延展性，硬度为 64VHN。

本文所进行的研究是为了制得高純度鈮以用于研究和扩大操作。本試驗全面地探討了得到最合适的晶体生长速度及最高純度的各种条件。最終

目的在于能扩大成为一种制取 5 磅数量碘化法钒的方法，使这种高纯金属能用于钒的研究工作方面。

試驗設備及制备方法

整个試驗在一球形密封設備中进行。試驗首次在一直徑 3.5 吋长 12 吋的“維可”(Vycor) 容器 (譯者註：一种球形筒状容器，可用石英或硬質玻璃制成，抽真空后可以熔封，形式略似保暖瓶) 中进行。系由用以置放粗钒的下部，以及由二个密封鎢电极和一个通入碘的支管的上部所組成。粗钒原料以細粒或碎屑的形式环置于“維可”筒壁与鉬網之間。一个“髮夾型”的钒絲发热体悬挂在鎢电极下。炉体的上下部熔接在一起。将球形炉体抽真空至 $10^{-5} m. m.$ 汞柱和加溫到 $850^{\circ}C$ ，以排除气体，然后封牢。在进行这些操作时，盛碘的支管事先浸于干冰浴內。然后使熾热体达到离解溫度，并将碘揮发入炉体使反应开始。通常每次操作在 24 小时一个週期內可得到 150 克晶体钒棒。

大部分实验是在英科鎳合金炉体中完成的，如是可避免“維可”設備系統最后遇到的上部和下部熔接时的麻煩。金属炉体装有水冷电极和以水冷却的真空接头 (見图 1)，粗钒置于鉬網和內壁之間，如图上所示那样，将熾

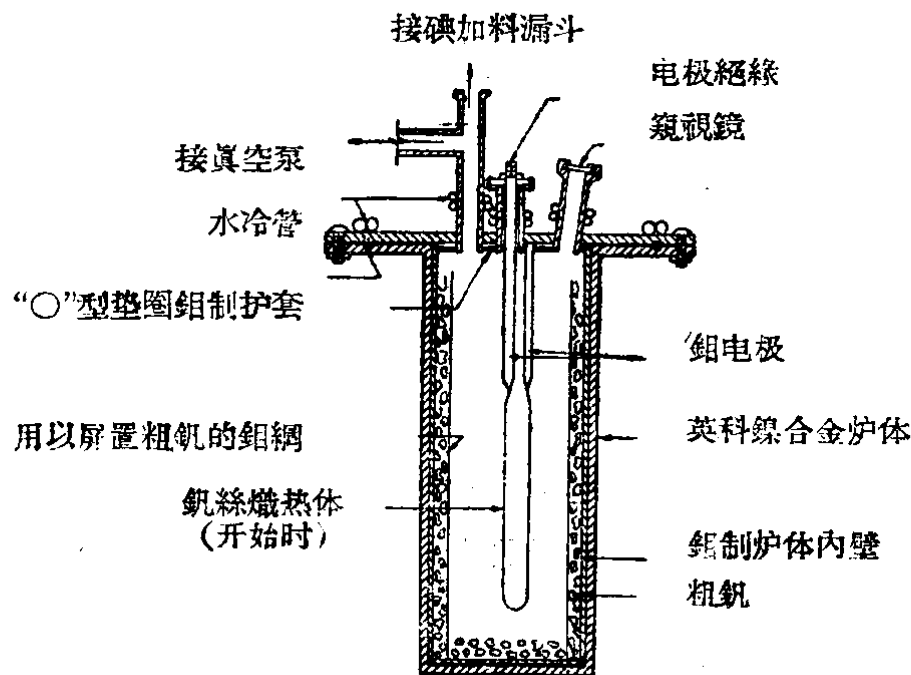


图 1 制造晶体棒钒的设备

热体与钼电极连接。将设备系统紧闭,在抽真空至 $10^{-5}m.m.$ 汞柱和 $850^{\circ}C$ 时除气。将熾热体升至需要的温度,結晶状的碘固体直接从装料漏斗落入已加热的炉体中。此时可能由于微量漏气的原故,再加上碘的分压,以致在試驗后一阶段压力即上升到 $10^{-2}m.m.$ 汞柱。由于碘化钒冷凝于设备上部的水冷部分,結果使设备的效率降低,如是需要48小时才能制得150克沉积物。

整个試驗中熾热体的表观温度在加碘之前用光学高温計測定。钒絲的輻射系数未予校正。灯絲熾热体的温度在整个过程中能比較地維持稳定,以致毋須調节电压。这种意外情况减少了一般晶体棒法中必然会遇到的灯絲熾热体温度的测量和控制問題。

原料温度用放在炉体外表的热电偶来測定。此温度是在除气时用插在原料中的热电偶来标定过。但在操作过程中并未校正因灯絲熾热体輻射而引起的影响。

炉体用一种温度能升至 $1000^{\circ}C$ 的开启式电阻炉加热。灯絲熾热体則采用一个 $15KVA$ 降压式自耦变压器供給电能,利用絲的内电阻来加热。

由于碘在高温时能侵蝕英科鎳合金炉体,以致最終产品被鉄和鉻所沾污。为了减少这种沾污,一种鉬制的內襯被用来作为碘蒸气的障屏。內襯以0.02吋厚的鉬皮制成,并在惰性气体中焊接。使用鉬时沒有被沾污的危险,因为在那种温度时碘对鉬的作用仍是非常迟鈍的。

蒙乃尔合金、蒙乃尔-K合金、鎳以及英科鎳合金均經試驗过可用作金属炉体的材料。虽然它們都比較不易被碘侵蝕,但在 $800^{\circ}C$ 以上和一个較长的時間內只有英科鎳合金能耐得住空气的侵蝕。

实 驗 結 果

在用热离解法制取金属沉积物时,若干因素能影响其晶体生长速度、物理性能和化学純度。而各种金属对获得最适宜的晶体生长速度和最高純度的条件均不相同,必需通过实验来确定。

不同原料的比較 在結晶棒法的淨化工艺中須要用小粒碎屑或多孔粒状的粗金属原料,以此保证有足够的表面积与碘蒸汽加速反应。两种形式的钒即其后称之为“彈式还原”(即热压还原——譯者註)和“碳还原”的钒

在这个試驗中被用来作为原料。用彈式还原法制得的金属系采用 *Seybolt* 所創造的方法，使五氧化二钒与鈣在一密封容器中起金属热还原反应而制成。成团的钒块每个約重 20 磅，用鐵床或磨臼加工成小块，以此在真空中加热到 1200°C ，使除去剩余的鈣。

表 1 以鈣还原和碳还原钒作原料的比較

元 素	鈣还原钒原料的重量百分比	碳还原钒原料的重量百分比
V	99.0*	96.0*
Si	0.01~0.05	0.01~0.05
Fe	0.005~0.03	0.005~0.08
Mg	0.005	0.002
Cr	0.005	0.005
Cu	0.01	0.01
Ti	0.002	0.002
Ca	0.003	0.002
O	0.10~0.40	2.0~12.0
H	0.005	0.005
N	0.03~0.18	0.03~0.05
C	0.2	2.0~8.0

* 钒的含量以差减法測定。

碳还原法钒是采用 *Wilhelm* 創造的使高純碳与五氧化二钒反应的方法。原料在氬气流中加热到 800°C 左右，使五氧化二钒还原成比較稳定的低价氧化物。然后繼續在真空中加热到 1600°C ，并保持数小时。結果得到的海綿体很易破碎成小片，因而能直接应用于碘化法。經化学分析知有一定量的碳和氧存在。可以控制原始氧化物原料与碳之間的比例来改变海綿体中有关杂質的相对含量。

两种原料的比較如表 1 所示。这些数据指出，以彈式还原法制得的金属中非金属杂質含量較低，至于对金属杂質而言，則兩者具有相等的純度。

原料及熾热体温度对晶体生长速度的影响 *Morette* 发现钒与碘在低压下形成二种化合物。他认为这些化合物是二碘化钒及三碘化钒，

但在这个試驗的原料溫度時僅發現有二碘化鈮揮發。Morette 又指出二碘化鈮在 750°C 升華，至 800°C 時部分進行熱離解。為了確定最適當的原料溫度，曾做過一系列的試驗，使原料溫度在 $200^{\circ}\sim 900^{\circ}\text{C}$ 之間變動。而熾熱體溫度保持 1300°C 不變。

由每週期 48 小時沉澱的金屬量定為晶體生長速度，將它與原料溫度之間的函數關係繪於圖 2 上。從圖中可以看出原料溫度在 850°C 左右時晶體生長速度達到極大值。這與 Fast 在研究鋇時所提出的情況相同，雖然最適宜的溫度各不相同。

晶體平均生長速度，克/小時

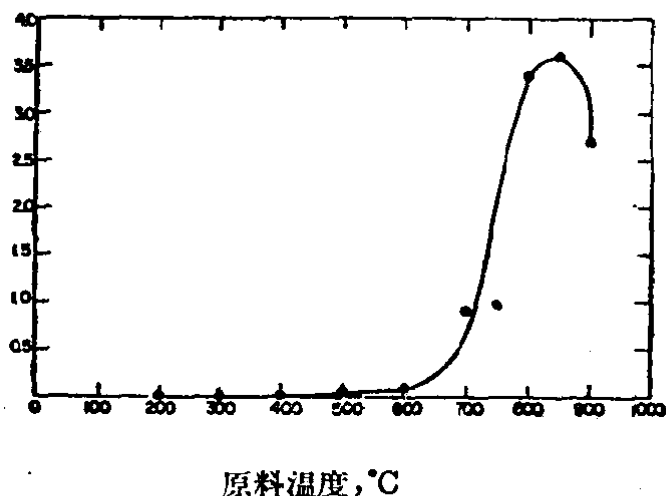
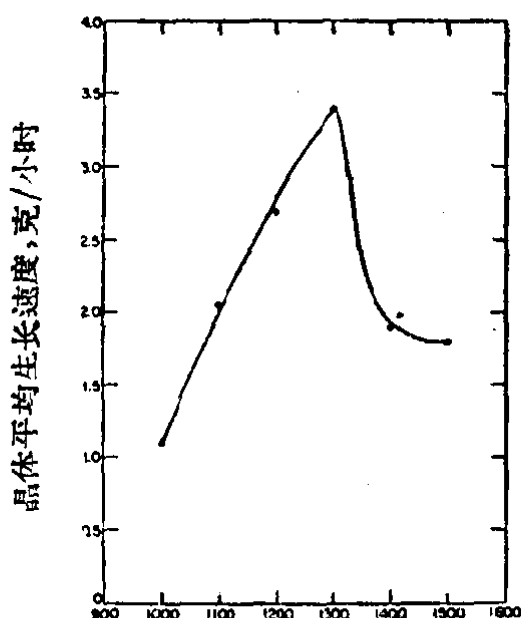


圖 2 晶體生長速度對碘化鈮原料溫度



燈絲熾熱體溫度， $^{\circ}\text{C}$

圖 3 以碘代鈮為原料時得到的晶體生長速度對燈絲熾熱體溫度之關係圖

為了求得碘化物的最適宜離解溫度，將原料溫度保持 800°C 不變，而燈絲熾熱體的溫度則在 $1000^{\circ}\sim 1500^{\circ}\text{C}$ 之間變動。雖然後來發現最適宜的原料溫度是 850°C ，但試驗並未在這個溫度重複進行。因為在指定的熾熱體溫度時，由於離解速度是與原料上碘化物的分壓成比例，因此圖 3 所示的各種熾熱體溫度對於晶體生長速度的曲線形狀將不會改變。綫上每一點所表示的晶體平均生長速度是經過 3 次或 3 次以上試驗，從每根晶體棒的重量除以晶體生長時間而求得的。顯然，沉澱速度與熾熱體溫度有關，而當熾熱體溫度為 1300°C 左右時沉澱速度

达到极大值。从曲线可以看出由1000°C到1300°C时沉积速度增长,这可能由于增加加热体温度时增加了碘化钨的离解速度所致。与 Shapiro 在研究锆时所见的情况相似,当温度超过1300°C时晶体生长速度下降。他认为这是由于加热体附近游离碘的浓度太高,以致阻碍了碘化物蒸汽向晶体棒扩散的原故。

非金属杂质的转移 碘化精炼的主要优点在于能除去非金属杂质或晶间杂质。这些杂质往往要影响结构灵敏性的正确测定,如抗张强度、硬度、晶格参数、电阻系数等。所以应尽量注意并控制碘化法钨中非金属杂质的来源。

碘化精炼法中杂质的来源有二。其一是由于反应器皿漏气或原料及容器表面放出气体时所造成的气体沾污。本试验在每次开始工作时对于经常地注意真空漏气问题和设备系统及原料的去气问题特别当心,俾使气体杂质沾污的来源降低到最小限度。

另一非金属杂质来源乃属原料本身。这些杂质可能由于其固有的挥发性或由于形成一挥发性中间物(如氢碘化物)而转移到加热体中。改变了粗

表2 氧从原料到加热体的转移

原料中氧的重量百分比	晶体棒中氧的重量百分比	转 移 数*
0.06	0.004	0.07
0.4	0.033	0.08
0.60	0.020	0.03
2.6	0.027	0.01
3.7	0.031	0.008
4.0	0.050	0.01
4.9	0.052	0.01
5.9	0.062	0.01
7.5	0.039	0.005
9.5	0.047	0.005
10.0	0.038	0.004
10.0	0.130	0.01
11.3	0.180	0.02

* 杂质由原料移入晶体棒的分数

表3 碳从原料到炽热体的轉移

原料中碳的重量百分比	晶体棒中碳的重量百分比	轉 移 分 数*
0.11	0.020	0.18
0.12	0.009	0.08
0.14	0.007	0.05
0.15	0.020	0.13
0.17	0.012	0.07
0.21	0.006	0.03
0.23	0.003	0.01
0.25	0.018	0.07
1.0	0.034	0.03
2.8	0.013	0.005
3.6	0.015	0.004
4.9	0.016	0.003
6.2	0.020	0.003
7.2	0.016	0.002
8.3	0.010	0.001

* 杂质原料移入晶体棒的分數

鈳中氧、氮及碳的含量来观察晶間杂质从原料到晶体棒的轉移。这些試驗在原料温度为 800°C 和炽热体温度为 1300°C 时进行的。

如表 1 所示,用于这项試驗的粗鈳,由于还原方法不同,所得到的鈳中含氧量在 0.1%~12% 之間。为了进行氧的轉移試驗,将彈式还原鈳經真空电弧熔煉制成。含氧 0.06% 的原料,經過若干次試驗,以比較原料和晶体棒中含氧量,結果列于表 2。如表中右端的系数所指出,含氧高的原料仅有 1% 被轉移,至于含氧低的原料,約有 8% 被轉移。虽然氧轉移的机理尚未查明,作者相信这可能由于形成揮发性的氧碘化物所致。

含碳量自 0.11~8.3% 的粗鈳被用作一系列的試驗。原料和晶体棒的分析結果見表 3。与上述氧的情况有类似的傾向;即当原料中杂质(碳)含量較高时,产生的轉移系数仍是比較低的。不論原料中碳的含量如何,得到的金属中通常含碳約 0.01~0.02%。至于碳的最明显来源是粗鈳,而其轉移机理則未予确定。

表4 杂质从800°C的原料轉移到1300°C的灯絲熾热体

元 素	装料中重量百分比	晶体棒中重量百分比	轉 移 分 数
Al	10.0	0.17	0.02
Cr	0.10	0.1	1.0
	0.08	0.1	1.2
Cu	0.12	0.020	0.16
	0.12	0.036	0.30
Fe	0.07	0.05	0.79
	0.06	0.07	1.35
H	0.005	0.001	0.2
N	0.18	0.0005	0.003
Ni	0.13	0.007	0.05
Si	0.13	0.017	0.13
Ti	0.05	0.006	0.12
	0.09	0.010	0.11
Y	0.50	未检出	0

本試驗所用原料的含氮量为0.08~0.18%。几次发现,炉体漏气的試驗除外,最后得到的晶体棒中氮的含量往往低于 *Kjeldahl* 微量分析法所能測定的限度(含氮小于0.001%)。以真空熔融法測定的数据一般低于0.0005%,且經常得到小于百万分之一的数据。含氮量的結果如表4所示。

晶体棒中氢的含量与原料中比較起来也是比較低的(見表4)。由于氢在真空退火时可預先从钨中除去。故沒有系統地研究它的轉移情况。曾企图測定金属中碘的含量,但未得到滿意的分析方法。

金属杂质的轉移 粗原料和反应器皿是晶体棒中金属杂质的两个主要来源。杂质元素的碘化物如与碘化钨在相同的温度范围内揮发,則該元素能与钨一起析出于熾热体。有意将晶体棒或粗金属中常見的那些金属杂质加入到原料中,加入的数量各約0.1%重量比。将这种包括不同金属加入量的原料电弧熔煉成合金,磨成碎块以后被用于金属轉移試驗。如表4数据所示,在一定条件下有5~15%的鎳、硅、鈦从原料轉移到晶体棒中。銅的轉移幅度則較大。

表 5 碘化法精煉鈳的代表性分析*

元 素	重 量 %	元 素	重 量 %
<i>Ca</i>	<0.002	<i>Ng</i>	<0.002
<i>C</i>	0.015	<i>Ni</i>	0.002
<i>Cr</i>	0.007	<i>N</i>	<0.0005
<i>Cu</i>	0.003	<i>O</i>	0.004
<i>H</i>	0.001	<i>Si</i>	<0.005
<i>Fe</i>	0.015	<i>Ti</i>	<0.002

* 未檢出: *Al, Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Ge, Hf, Hg, Mu, Mo, Na, Nb, P, Pb, Pt, Sb, Sn, Ta, Te, Tl, W, Zn, Zr.*

一種10%的鋁合金也被用在这次試驗。有趣的是,由于这种合金很脆,以致能迅速地破碎成适宜于原料的形式。虽然仅有2%的鋁从原料移入晶体棒中,但对这个实验来讲,最后的含鋁量还是太高,沒有进一步去研究。

实验指出,鉄和鉻从原料中定量地移入晶体棒,而鎳則較少。因而证实了以前的观察,即在英科鎳合金炉体中制鈳时,在放入鉬皮內襯之前所得到的鈳,其中鉄和鉻的含量各为0.3~0.5%。而这个金属中鎳的含量一般小于0.01%,虽然英科鎳合金中含有80%鎳5%鉄与15%鉻。用鉬皮作內襯后可降低鉄和鉻的含量,至其原料中的含量則仍与前相同。

曾經用含鈳0.5%的合金作为原料,进行过几次試驗,得到了鈳的轉移数据。由于鈳和氧有很大的亲和力,可以期待有一种稳定的氧化鈳相将在鈳矩陣中形成,因而能降低原料中氧的轉移值。虽然沒有确证可以用这种方法来阻止氧的轉移,但发现鈳的轉移系数很低,由于其碘化物在熾热体温度范圍內仍是非常稳定的。

碘化精煉法的估价 具有純度99.95%强的金属鈳可用碘化法来制得。用此法所得金属的代表性分析結果如表5所示。表上所列許多元素的数据往往低于分析限度。这种金属的若干性能經測定后列于表6。

晶体棒法的扩大試驗

已經制成一种用英科鎳合金作材料的每次容量为生产5磅晶体棒的設

表6 晶体棒钽的性能

性 能	测 得 数 值
熔 点	$1890^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$
晶格常数	$3,026 \text{ \AA} \pm 0.001$
极限抗張强度	26,500磅/吋 ²
屈服点	17,000磅/吋 ²
面积縮小	>99%
硬 度	57DPH 16R _E
电阻系数(20°C)	25.5微欧姆—厘米

备。这项设备与前述实验室操作所用的设备相类似。拟用惯常的惰性气体焊接方法来制造一个圆形钼炉体，结果在焊接面内部产生高应力，以致当冷却时会使焊接区域破裂，因此造成失败。英科镍合金炉体长3呎，直径1呎，壁厚0.25吋。内衬系用0.025吋厚的钼皮制成。采用镍钎焊的工艺。由于在950°C以上镍—钼系中产生一个脆的中间相，因此，将试样在假想的操作条件下，经过加热和冷却的反复处理，以测定焊接点的完整性。经过这些试验，证明试样的焊接部分具有足够程度的塑性。为了防止碘化物接触到设备的水冷部分的表面而冷凝，如小型设备发生的那样，因此金属垫圈被用来使真空密封。炉体顶部的法兰系用“O”形钼垫圈。垫圈被挤入设备顶部平面之间的凹槽内，并彼此拧紧。如是顶部在600°C以上仍能保持良好真空。

灯丝熾热体开始直径为0.08吋，长为15呎，系用碘化法钽经电弧熔炼后冷加工制成。以此弯成三个髮夹形环索吊于圆形钼板上，并用石英绝缘。

类似 *Shapiro* 设计的，用于制备锆的高温真空阀被应用于这一设备上。这种阀能在850°C以上的温度使用，而保持良好的真空密封，从而能保持整个反应区域在二碘化钽挥发温度以上。

本文前述最适当的条件同样适用于大型碘化设备。沿着钼制内衬四周纳入大约20磅的小块钽。一个圆柱形的原料放在中心，使熾热体与两边的原料保持相等距离。由于这个适当的几何形装置，使得晶体生长速度加快。

〔下接20頁〕

二、鈹的真空蒸餾法精煉

B. E. Nbahob 等

本文敘述用汽相沉積在加熱表面上的真空蒸餾法制取高純度金屬的方法，證明了除去蒸汽壓接近于所精煉金屬的雜質之可能性，求得了制取高純度（99.987%不計算氧）鈹的最好條件，并討論了造成蒸餾鈹中存在碳和氧雜質的原因。

最近十年來，發表了大量關於鈹作為原子反應堆和飛機結構材料的優越性的資料，對於金屬的物理性能曾作了十分仔細的研究，特別是在闡明鈹的脆性方面，研究者作出了很大的努力。

雖然鈹的彈性模數較鋼高40%，在比強度方面也勝過鈦合金和航空用銅，然而由於它的塑性低，應用範圍就大大受到限制。

對於確定鈹的脆性有很多不同的見解，這些見解基本上可以歸納為：影響金屬塑性的原因，可能在其中存在某些雜質，尤其是氧，或者由於鈹的組織特點的作用，即金屬固有的脆性。

很多研究者支持第一個觀點，所以，近來力求制取最大純度的鈹是很自然的。精煉鈹的方法各有不同，然而它們多少是不完善的，所以直到現在，制取在碳、氧、硅、錳、鋁及某些其他雜質方面純潔的金屬還未成功。

一般真空蒸餾方法在這種情況下也是不適合的，因為對於蒸汽壓而言，錳、鋁、硅與鈹相差很小。1952年，曾對含有大量雜質的鈹分子束在高溫表面上的凝結過程進行了研究。分析凝結物證明，在某些表面溫度（ $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ）時，實際上不含錳、硅、鋁的鈹沉積在表面上，進一步的實驗表明，氣流密度以及汽化表面與凝結表面之比值，也影響金屬的純化過程。

雜質的蒸餾，基本上由它的蒸汽分壓所確定，而在某些程度上顯然是由雜質有小于 1 的凝結系數來決定的。

這些實驗結果，已被利用為制取總雜質量（除去氧和碳）小于 0.015% 的鈹的工業上蒸餾方法發展的基礎，這種方法曾用于鐵、錳、鎳、鉻、鎂的精煉，並證明是有效的。

為了近似地估計真空蒸餾過程的效率，一般利用狀態圖和關於金屬在合金中的活度數據，或者在第一級近似程度上對於系統認為拉烏爾定律是正確的，在後一情況下，合金中組份的汽化速度，可以按已知的 *Knudsen*—*Langmuir* 公式計算。

$$Q = \alpha P (M / 2\pi R t)^{1/2}$$

Q ——蒸發速度；

P ——蒸汽壓；

M ——分子量；

α ——凝結系數 = 1。

用一般方法蒸餾時，對揮發性強烈不同於基底金屬的雜質，蒸餾並不困難，如果雜質的揮發性和基底金屬的揮發性是接近的，那末，純化須用在加熱表面凝結之蒸餾方法才可能，如在凝結表面上有溫度梯度時，在凝結物中雜質的分布基本上將根據表面部分加熱程度而定，這時，在某種溫度區域會沉澱出最純金屬，這些溫度區域，不僅是由每種元素的揮發性的不同，而且也是在凝結表面上是否有形成固溶體或化合物的可能性等決定的。在凝結過程中，雜質的完全蒸餾是在這樣的表面溫度，就是對於這種雜質，它的沉澱和升華的速度相等的時候，而這種情況並不是對所有雜質都可以同時實現的。

此外，沉集在凝結表面上的蒸汽流密度，是過程中的根本因素，因為在大的汽流密度下，雜質的原子由於被基底金屬所復蓋而來不及揮發。

在大的汽流密度下，也提供了在凝結物中形成固溶體的條件。

鈹的蒸餾實驗，是用油蒸汽擴散泵的抽空設備中進行的，剩余壓力為 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ 毫米水銀柱。

為了防止油蒸汽進入預真空室內，在真空綫上以及在室和擴散泵之間裝有液氮捕集器。蒸餾鈹的坩堝材料為氧化鈹。

用鉬絲圈將坩堝加熱，對於 3 升或 3 升以上容量的坩堝，不需要加熱特殊的蒸餾塔。溫度條件的選擇是用相應的輻射隔板來實現的，在坩堝正

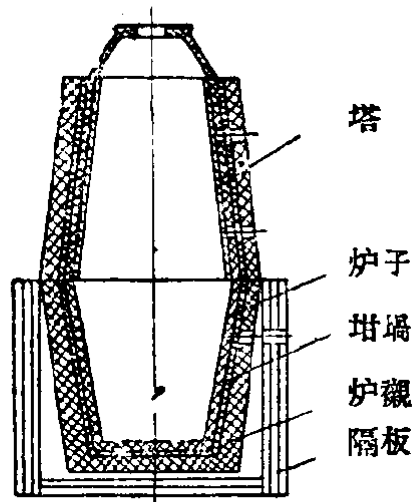


图1 冷凝塔和坩埚示意图

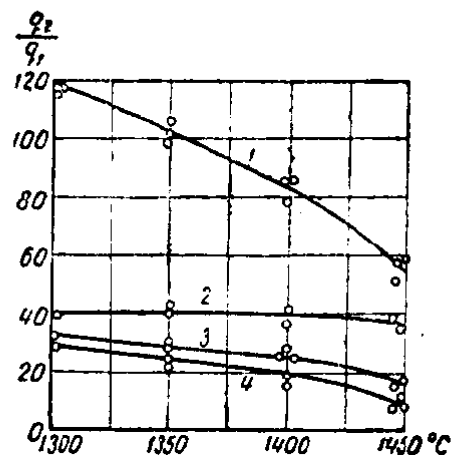


图2 在不同温度下真空蒸馏前后铋中杂质含量的相对变化

1-铁 2-镍 3-铜 4-硅

面放一个凝結用的小塔，这是由若干一个叠一个的陶瓷环組成的(图1)，在小塔里面，敷設作凝結用的鉬片，小塔的側面，具有用測溫計測量溫度的小孔，采用热电偶測溫，根据情况，將凝結表面加热到900~1100°C，金属从坩埚以及凝結表面汽化的最好溫度會在实验中予以測定。

图2表示，在不同汽化溫度下，原始金属中含杂质量 q_2 对冷凝物中的杂质 q_1 比值的变化。

图3表示了由試驗确定的在各种溫度下冷凝塔凝結物中錳含量的曲綫，对于鋁也确定了类似的关系。

由于在蒸馏过程中，坩埚中的铋夾有揮发性小的杂质，曾进行了确定

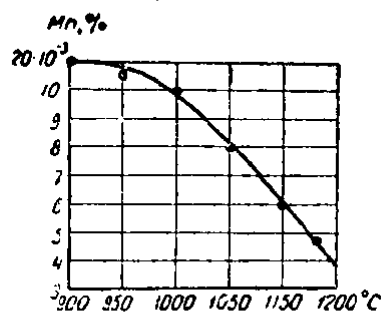


图3 在不同凝結表面溫度下铋中錳含量的变化情况

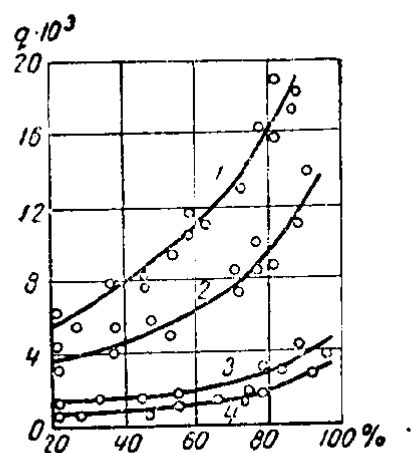


图4 在金属不同的蒸发量下，蒸馏铋中硅、铁、镍及铜的含量

凝結物的純度与汽化金属数量关系的試驗。

这些試驗指出，在凝結物中雜質含量沒有发生根本变化前，原始金属允許有85~90%量可蒸餾（图4）。

如小塔中有多次凝結用的隔板（图5），則蒸餾具有很大的效率。

原始鈹和沉积在普通的及有隔板的小塔上所获得的鈹的化学分析数据，列于下表，最純的鈹得自隔板小塔的中部区域，其純度为99.99%，其中未計算碳和氧雜質，含碳和氧各为0.02和0.04%。

碳在凝結物中的呈現，可归之于油蒸汽，少量的油蒸汽甚至在有液氮捕集器时也会从扩散泵进入蒸餾区域中。

氧在凝結物中的存在，不能仅仅解釋为真空度不足所致，因在蒸餾器中剩余压力为 10^{-6} 毫米水銀柱，而每 0.5米^3 容量，流入量不超过 $0.05\text{厘米}^3/\text{小时}$ 。

对于确定比較高的含氧量的原因，也应归于坩埚材料的升华以及由于氧化鈹坩埚与鈹形成 Be_2O 的亞氧化物的反应，而使其移入凝結区域中。

蒸餾鈹具有高塑性，其显微硬度达到200公斤/毫米²，但在針状单晶体則为130公斤/毫米²，原始鈹的显微硬度为450公斤/厘米²。

鑄态蒸餾金属的布氏硬度为100HB，但原始金属为150HB，在加热表面上凝結时，所获得的鈹箔具有极大的塑性，这种金属箔在0.1毫米厚度时，可以允許在大于90°角度作多次的弯曲。

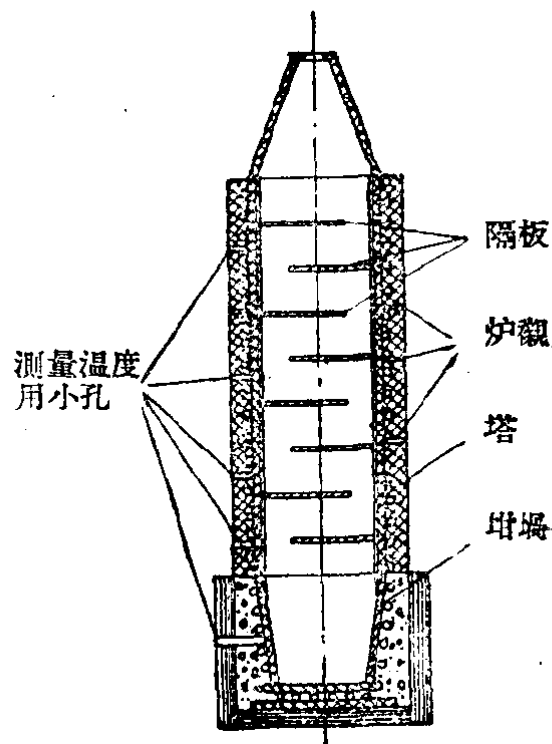


图5 坩埚和隔板塔示意图

結 論

1. 在加热表面上凝結的真空蒸餾方法，給予在鈹中清除錳、硅、鋁等雜質的可能性，而这是不可能用普通蒸餾方法达到的。

原始鈹和蒸餾鈹* 的化学成份

元 素	原 始 鈹 重 量 %	蒸 餾 鈹 重 量 %	
		普 通 塔	隔 板 塔
Si	3×10^{-2}	1×10^{-2}	2×10^{-3}
Al	0.1	4×10^{-3}	$< 10^{-3}$
Fe	0.6	6×10^{-3}	1×10^{-3}
Mn	5×10^{-2}	2×10^{-3}	5×10^{-4}
Ni	3×10^{-2}	1×10^{-3}	5×10^{-4}
N	1×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
Cu	2.5×10^{-2}	5×10^{-4}	5×10^{-4}
Mg	1×10^{-2}	7×10^{-4}	5×10^{-4}
Mo	3×10^{-3}	2×10^{-4}	1×10^{-3}
Pb	5×10^{-3}	3×10^{-4}	H.O.**
Cr	2×10^{-2}	4×10^{-3}	1×10^{-3}
Sn	3×10^{-3}	2×10^{-4}	$< 1 \times 10^{-4}$
Ti	1×10^{-3}	5×10^{-4}	H.O.
Zn	1×10^{-2}	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-3}$
Ca	1.5×10^{-2}	1×10^{-3}	1×10^{-3}
S	1×10^{-3}	$< 1 \times 10^{-3}$	$< 1 \times 10^{-3}$
Co	1×10^{-3}	3×10^{-4}	H.O.
Li	2×10^{-3}	2×10^{-5}	$< 2 \times 10^{-5}$
Ba	6×10^{-4}	6×10^{-4}	$< 5 \times 10^{-5}$
Ag	4×10^{-4}	3×10^{-5}	$< 3 \times 10^{-5}$
数 总	0.89	0.0352	0.0127

* 低于 2×10^{-5} %含量的杂质未列于表内。

** H.O. 表示该元素未发现。

2. 用上述方法蒸餾得的鈹的显微硬度，在純度为 99.98 % 时降低到 130 公斤/毫米² (单晶体)，而鑄态金属硬度达到 100 HB，即較原始金属小三分之一到二分之一，蒸餾鈹的塑性不够，可以說是碳和氧杂质过大的原因。

3. 在加热表面上凝結的蒸餾方法，可以获得高純度的鉄、錳、鎳、鎂及其它金属。

[夏承達譯自 “физика металлов и металловедение”,

10 (581~585) 1960, 田庚錫校]

三、真空电弧熔炼提純鈮

M. L. Torti

摘 要

用簡單的真空自耗电弧冶煉法使最純的商用的鈮粉熔結，生產出了較原來粉末更純的鈮錠。在相應的鈮錠，電極大小，电弧電流及爐壓的情況下，對一系列的熔煉進行了間隙的及金屬的性質的分析。對碳摻入到原始富氧材料中的效果作了探討。對於最大限度提純的最佳的碳氧比已近似地找出。在良好的情況下，氧含量約被降低了一個數量級。

金屬鈮錠一直是用粉末冶金法生產的，乃是利用長時間的高溫真空燒結措施來精煉出適于加工要求的純材料。

推廣真空电弧熔煉作為熔結難熔金屬的一種方法曾在鈮的电弧熔煉方面引起了很大的興趣。加工用的錠子雖然已由一般純度的鈮粉制得，但是，這些錠子的純度與可鍛性尚不及好的燒結棒材那麼優越。所以在电弧熔煉時是否發生精煉，一般表示懷疑。

到了相當純的鈮粉成為商用時，电弧熔煉法才得到新的前途。這時採用簡單的熔煉得到的錠子，不經中間退火就可冷加工至0.0005吋的薄片。優越的可鍛性與極高的純度在很大程度上是由於鈮粉的起始純度。然而电弧熔煉時，不論是間隙的及金屬的性質均得到了實質的淨化。

設備與熔煉過程

整個的熔煉是在通常的冷模电弧爐中完成的。電能由一組輸出容量為5600安培的電焊發電機供給。由一只1000CFM機械增壓高真空泵後面再接一只100CFM的機械泵組成了抽真空系統。該系統抽到 1μ 以下，在10

至 1000μ 間抽速为 $1000CFM$ 以上。用的是一个名义直径为 4 吋的冷模，由于装了双料特厚的銅管作模襯，故模的真实內徑为 3.5 吋。熔煉的原料是 $-12+325$ 目的鋁粉。該粉末用液体靜力压机压成直径 $1\frac{1}{4}$ 到 2 吋的棒。这些棒經過快速的熔前处理，就是直接采用本身电阻加热使棒在眞空下加热到 $1500^{\circ}C$ 約一分鐘。这步操作使棒的尺寸稳定，并改善了原来生坯的强度。在这短短的加热周期中，沒有得到显著的提純。之后，用一个錫的永久电极在氬气氛中将棒焊接成电极。当粉末純度高时，就得到坚固可鍛的焊接。要是所用粉末中的全部間隙什質超过 $1000PPM$ 时，焊縫就会发脆。

熔煉是在 30 伏、4500~5000 安培的炉內眞空度为 $2\sim5\mu$ 条件下进行的。得到的熔化速率为 0.5 磅/分。它相当于約 4.5 度/磅的电能輸入。熔池用 ~ 500 圈的直流調流攪拌綫圈进行攪拌。正常时 3 安培已足够稳定电弧，緩和攪拌熔池而不激烈。在該安培时，測得模空間中央的磁場为 40 高斯。

熔煉时用肉眼观察电弧，于熔体上面看得到一薄层沉积的汽膜。該薄膜部份地被驅至熔煉体水平綫的上面，另一部份則再熔解在熔体中形成了杂质較高的水平面，所謂錠頂便是。

70~90 磅錠用車床車成規定的形状，之后，由頂部及底部切出数片作分析用的样品。在样品內部割出之厚块用作氧和氮的分析。干的鑽屑作为其它分析样品。对于某些元素分別用光譜及湿法兩種分析报告，并采取了兩種光譜分析方法。

实 驗 結 果

表 1 是直径 2 吋的压制电极与煉出的直径 $3\frac{1}{4}$ 吋的錠子的碳及氧的分析报告。有一組中，熔料內事先未添加碳，結果注意到有大量的氧被除去，特別是在錠的底部。氧可能是以鋁的氧化物被除去的，并沉积在熔体上面的模壁上。由于氧化膜要不被驅走就是再溶解在熔体中，因此錠頂的氧含量，虽較待熔料稍低，但却为錠底含氧的二倍。存在于待熔料中的碳經熔煉后降低到檢出綫以下，說明某些碳可能是以一氧化碳除去的。偶然的分析中，錠比待熔料出現較高的含氧量。这是因为存在个别取样以及分析上的