

金属中气体的测定

张中豪 金钦淦 译 李企明 陈永定 校

上海科学技术出版社

金属中气体的测定

A. M. 瓦谢尔曼等 著

张中豪 金钦滢 译

李企明 陈永定 校

上海科学技术出版社

金属中气体的测定

A. M. 瓦谢尔曼等 著

张中豪 金钦淦 译

李企明 陈永定 校

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

④ 新华书店上海发行所发行 浙江嘉兴印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 12 字数 261,000

1981年4月第1版 1981年4月第1次印刷

印数 1—5,000

书号: 15119·2089 定价(科四): 1.10 元

内 容 提 要

全书共分四章。第一章介绍金属中气体的一般概念和测定方法的分类；第二章论述还原熔融基本过程的热力学特征；第三章叙述伴随着还原熔融的蒸发和吸着的附带过程，以及减少由于升华物的吸着而引起气体损失的方法；第四章是载气还原熔融法在测定金属、合金、无机物、矿物、岩石、陨石等材料中气体的应用。介绍了还原熔融法的实验室和工业仪器。

本书适用于科研单位和工厂实验室的气体分析工作者，以及从事金属和无机材料研究的人员。也可以作为大专院校有关专业的教学参考书。

译者说明

测定金属中气体的重要性对有关专业人员来说，是不言而喻的，其测定方法日益繁多。然而，目前应用最广泛、人们研究得最多的仍然是在载气气氛中的还原熔融法。载气熔融法与经典的真空熔融法相比，其优点是：装置简单、蒸发和吸着的附带过程引起的问题很少、能够使用更高的工作温度等，因而分析速度快、分析材料范围广。本书就是关于用这种方法测定金属和无机材料中气体的一部专著。书中论及的基础理论和应用对于从事气体分析的工作者应当是有益的。迄今，国内关于这方面的专著尚未见到，我们将本书译出以供读者参考。

由于原书论及面较广，加上排印等原因，在翻译过程中，凡遇可疑和错误之处均已作了更正。个别地方附有译者注。

本译稿最后经冶金部北京钢铁研究总院物理化学研究室陈永定主任审定。由于译者水平有限，译文中错误和不妥之处在所难免，敬请读者批评和指正。

1980年2月

36547

编者序言

现代冶金学、材料学和固体物理学最重要的问题,与制备具有规定含量的气体元素杂质的金属、研究气体和金属的相互作用、探讨气体元素杂质对金属和其它无机材料性能的影响有关。没有测定所研究材料中杂质含量(有时还需测定杂质存在形式)的可靠方法,上述领域内的工作是不可能进行的。

近年来,在分析化学领域内,对气体元素的分析取得了显著的进展。在对分析试样不同作用原理研究的基础上,研究人员掌握了大量的测定方法,因而能够提供关于基体中杂质的含量、存在形式及其作用的多方面的知识。

测定金属中气体的研究工作,发表在由苏联科学院分析化学学术委员会金属中气体测定组参加的苏联定期出版的会议资料汇编中。为了合理地选择和实际应用各种分析方法,探讨测定金属中气体的所有现代方法的概述性专论也是很重要的。其中1974年在美国和加拿大发表的由L.M.米耳尼克(L. M. Melnick)等编辑的长篇著作《金属中气体元素的测定》^①一书,可说是苏联科学院出版社1959年出版的З.М.图罗符采娃(З. М. Туровцева)和Л.Л.库宁(Л. Л. Кунин)的著名专论《金属中气体的分析》的延续。

^① Determination of gaseous elements in metals. Ed. by L. M. Melnick, L. L. Lewis and B. D. Holt. New York—London—Sydney—Toronto, Wiley—Interscience Publication, 1974.

目前, 由于资料数量很多, 除概述性著作外, 还需要分别发表介绍测定金属中气体的一些有前途方法的专论。

A. M. 瓦谢尔曼 (А. М. Рассерман), A. A. 库宁和 Ю. Н. 苏罗沃依 (Ю. Н. Суровой) 著作中介绍的是关于在载气介质中还原熔融的方法。载气法从 1960 年起, 已在苏联科学院 В. И. 维尔那特斯基 (В. И. Вернадский) 地球化学和分析化学研究所使用。本书作者具有运用这种方法的丰富经验, 并对其发展作出了一定贡献。

书中描述了分析不同样品的装置和方法; 介绍了为达到高灵敏度, 将还原熔融法与放射化分析法结合的可能性; 以及高度准确地测定氧化物中氧的方法和一些其它用途。此外, 还对上述方法发展远景作了探讨。在实用部分之前, 阐述了使用还原熔融时气体元素析出至气相过程和附带过程 (蒸发与吸着过程) 的理论。

我们希望, 本书出版能使研究无机物性质和组成的不同专业的读者有所裨益。

院士 A. П. 维诺格拉多夫

目 录

编者序言

第一章 金属中气体的一般概念和测定方法分类1

第一节 “金属中气体”及其存在形式1

第二节 气体对金属的某些性质的影响及其在 力场中的行为5

第三节 使用金属中气体测定方法解决的主要课题6

第四节 金属中气体测定方法的分类9

第二章 还原熔融基本过程的热力学特征16

第一节 气体-金属系统的特征16

第二节 气体元素析出到气相中18

第三节 金属脱气过程的热力学特征计算提要20

(一) 化合物离解的一般规律20

(二) 与化合物或离解产物反应的物质不存在时 化合物的离解22

(三) 碳和活性气体存在时化合物的离解25

(四) 伴随着金属在浴中溶解的化合物 $Me_x\Pi_y$ 的离解28

(五) 从溶液中析出气体33

第四节 试样析出气体最短时间的估计35

第五节 一些热力学计算的实例40

(一) 氢化物的离解40

(二) 氮化物的离解51

(三) 氧化物的离解和还原61

第六节 金属浴的应用70

(一) 碳在金属熔体中的熔解度70

(二)铁浴和镍浴的热力学特征	75
(三)铁浴和镍浴的特征比较	79
第三章 伴随着还原熔融的附带过程	87
第一节 熔体组分、容器材料和固体试样的蒸发	87
(一)在真空中等温条件下熔体从坩埚中的蒸发	90
(二)在静止的惰性气体中等温条件下熔体的蒸发	95
(三)在载气流中等温条件下的蒸发	100
(四)向周围冷气体中的蒸发	101
(五)载气压强对蒸发速度的影响	114
(六)固体试样和石墨的蒸发特征	116
(七)气体与金属蒸汽混合物的扩散系数	120
第二节 从试样中析出的气体被蒸汽凝聚产物的吸着	127
(一)不同金属的升华物对一氧化碳、 氮和氢的吸着性质	127
(二)真空熔融时升华物的分布和吸着条件	134
(三)在有载气流的熔融方法中的吸着条件	140
第三节 减少由于升华物的吸着而引起析出 气体损失的方法	143
第四章 载气气氛还原熔融法的应用	151
A 部分 方法的装置	151
第一节 建立装置的一般原则	151
第二节 载气	153
(一)载气流量的调节	154
(二)载气的净化	155
第三节 存在还原剂时试样的加热方式和 还原熔融炉的结构	160
(一)加热方式的分类	161
(二)感应加热	161
(三)直流电弧加热	168

(四)电阻加热	170
(五)炉子的结构特征	171
第四节 从试样中析出的气体的分析器	179
(一)一氧化碳的测定	181
(二)转化为二氧化碳后的一氧化碳的测定	193
(三)氮的测定	210
(四)氢的测定	213
(五)水的测定	216
第五节 测定金属中气体的工业仪器	225
第六节 装置的校准和检验的方法与手段	235
(一)气体混合物	238
(二)纯气体计量器	238
(三)氧化物的极小称重	240
(四)含有已知量气体的金属试样	241
(五)具有已知气体含量的标样	244
B 部分 金属和无机化合物的分析	249
第一节 分析用试样的制备	249
第二节 为测定气体含量从试样中析出气体的特点	253
第三节 使用氢还原法测定氧和氮	262
第四节 金属中氢的测定	268
第五节 使用碳还原法测定金属和合金中的气体	269
第六节 氧化物和其它含氧无机化合物中氧以及 氮化物中氮的测定	300
(一)作为还原熔融法分析对象的氧化物的特性	301
(二)用氢还原	303
(三)在铂浴中用碳还原	303
(四)用石墨粉还原	305
(五)在坩埚内加热的石墨囊中还原	306
(六)在以脉冲方式加热的石墨囊中还原	309

(七)氮化物中氮的测定	317
第七节 使用碳还原法测定碳化物、氮化物、磷化物、 砷化物、锑化物中的氧	319
第八节 使用碳还原法测定金属卤化物和 金属硫属化合物中的氧	326
第九节 在石墨容器中使用熔融法测定碳化物、 岩石和陨石中的氮	330
第十节 粉末分析——颗粒体积中和表面上的 气体含量的估价	332
第十一节 在放射化测定金属中气体时氧和氮的 短寿命同位素的放射化学析出	335
结语	355
参考文献	

第一章 金属中气体的一般概念和 测定方法分类

第一节 “金属中气体”及其存在形式

历来形成的“金属中气体”的概念包括三种元素: 氢、氧和氮。它们以溶液和剩余相夹杂物的形式处于固体的和熔融的金属系统中。在一定的条件下, 这些元素在金属中可能形成真正的气体杂质, 由于这种原因, 氢、氧和氮称为“金属中气体”, 也称“气体生成元素”。但是, 从“气体生成”一词来看, 理解为更广泛的元素范畴似乎更合适一些, 即这些元素可以在由凝聚相转变成气相后用气体分析器来测定。在实验过程中, 由于气态反应产物的排出而使平衡移动时, 氧、氮、氢和碳在高温和试剂的作用下可以从金属中定量地析出到气相中。这些化合物—— O_2 、 N_2 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 、 C_2H_2 、 NH_3 可以用气体分析方法来测定。看来, 它们或者是由某种气体生成元素单独形成, 或者是为了将其析出到气相中, 使之与作为试剂的别的气体生成元素相结合而形成的。

按此论点, 形成象 SO_2 、 H_2S 等类化合物的硫也属于气体生成元素。“金属中气体”的概念并非一成不变, 正象戈尔德施米特 (Гольдшмидт) 正确地指出的那样^[1]: “在现代科学中愈来愈多地发现, 任何学科愈发展, 其最初的定义就变得愈不精确, 就更有必要提出各种附带条件来进行修正”。近年来, 根据金属中碳的行为及其测定方法的特点, 碳也被列入“金属中气体”。

在与金属接触的气体中,无论是地球的大气,真空系统的残留气体,或上述元素以杂质形式存在的惰性气体中,总是有氮、氧、氢和碳。因此,在地球上不可能得到完全不含“气体”元素的金属。

最近十年,由于新技术(包括核技术和宇宙技术)的发展,已经弄清了过去所不知道的固体中气体杂质形成的来源。这些杂质是在固体受加速离子照射时形成的。由于阻滞作用,离子首先转变为杂质原子,后者在一定条件下与空位结合成复合体,经迁移,并与其它空位相结合而生成气泡。例如用 α 粒子照射铜时,氮就以这种方式积聚起来。除了以中性原子形式稳定的离子的阻滞作用外,由于受到能产生相应惰性气体的核反应的核子照射,在固体中可能出现惰性气体。例如,用热中子照射同位素 ^6Li 或 ^{10}B 时,形成的 α 粒子以中性氮原子形式稳定在固体中。按照同样的反应 (n, α) 照射 ^{25}Mg ,在放出 α 粒子的同时,还导致形成同位素 ^{22}Ne 。惰性气体氮和氦即属于 $^{235}\text{U}[\text{U}(n, f)]$ 裂变的产物。

能够以真正的气体杂质形式存在于金属中的惰性气体杂质应该被看作是在金属中溶解最少的气体。例如由溶解能的计算指出:铜中重惰性气体的平衡溶解度,在接近熔化温度时约为 $10^{-40}\%$;可是在氢的分压甚至为 10^{-10} 大气压时,在同样温度下,铜中氢的平衡溶解度较前者几乎高13个数量级。乍看起来,惰性气体是研究以金属-金属键为主要作用的溶液模型的最适宜杂质,而含氢、氧、氮和碳的溶液不是这种理想模型的溶液。

但是,惰性气体的原子半径远远大于形成间隙溶液的氢、氧、氮和碳的原子半径。在惰性气体中,能够占据原子半径大的金属晶格中的间隙位置的仅仅是氮和氦。氮、氦和氦应该形

成置换溶液。但由轻惰性气体引起的断裂,不仅取决于几何因素,也取决于它们进入固体中的方式。总之,由于惰性气体不与其它气体生成元素化合,因此,研究金属中惰性气体的行为,测定其含量和存在形式,需要通过特殊的途径。

如上所述,在所有气体生成元素*中,“金属中气体”的概念仅仅包括氧、氮、碳和氢。单独探讨氧、氮、碳和氢存在形式的研究方法和测定方法是合适的,因为它们与硫不同,在金属系统中形成间隙溶液。除间隙固溶体外,气体在金属中还能以剩余相(凝聚相和气态相)形式,围绕位错堆聚的形式以及在内表面上的吸着层形式存在。

作为理想的金属晶格而言,氢、氧、氮和碳在达到一定浓度值以前(在一定的外部条件下),将仅以间隙溶液形式存在。半径分别接近于0.46、0.7、0.71、0.77(Å)的氢、氧、氮和碳的原子填充到金属晶格的结点中间,使晶格对称性稍有扭曲。

在大多数情况下,晶格结点间的原子起着电子给予体的作用,这些电子充满了金属基体原子的($s+p$)与 p 轨道的“空”位,这就有可能建立间隙元素的最大溶解度和间隙元素-金属的化学键特征与形成基体晶格的元素在元素周期表中位置的相互关系。

例如,在相同的晶体结构范围内,氢、氧、氮和碳在金属中的最大溶解度,随着原子序数的增加,按钛-锌,锆-镉,铪-汞的方向,从百分之几十降到千分之几(原子百分数单位),在某些情况下,已达到用目前可行的方法所能检测的范围以外。在超过杂质溶解度极限的浓度下(在确定的温度和分压下),剩余相的形成和析出过程就开始了。

* 以后提到时均简称为气体元素或气体杂质——译者注。

在实际金属中，杂质由气相经表面层转入凝聚相可以分为下述几个阶段：吸附，分解，表面溶液的形成，扩散，溶解，杂质在固溶体和结构缺陷间的分配，剩余相的成核和析出。

在金属和其它材料的制备与工艺处理的不同阶段，各种气体生成元素在不同的存在形式间会进行重新分配。

超过某一临界温度时，所研究的杂质原子在间隙固溶体和位错附近的堆聚区之间可以达到平衡分配。低于该临界温度，平衡分配受到破坏，杂质便凝聚在位错上，形成处于最高键合状态的原子链。

杂质原子团也可以在形变引起的位错周围出现，在位错与溶解的原子一起迁移时，会阻碍部分位错的弯曲。

以上所述证明，位错起了汇聚渠道的作用，结点间原子和空位集中在渠道周围，在它上面生成剩余相核心。当位错运动时，杂质原子团可能被位错吸收或者脱离它们。在后一情况下，在运动着的位错后面可能有点缺陷的堆聚，而当条件合适时这种点缺陷即会消失。

在温度急剧改变的情况下，原先接近平衡的气体-金属系统变成了不平衡，这就为剩余相的析出或溶解，为临近相界面的近表面的溶液和化合物的分解或形成，为吸着和解吸过程的发展提供了条件。但新的平衡常常没有达到。对于金属，在多数情况下，试样是处于不同存在形式的杂质的不平衡分配状态下。

最近，金属中氧、氮、氢和碳的测定方法常用于测定无机化合物中的这些元素。看来，“金属中气体”这一术语可用“固体中气体”这一术语来代替了。然而，在“金属中气体”与“无机化合物中气体”两种概念间具有本质的区别。在金属中，如果说“气体”元素仅能作为杂质以不同存在形式出现的话，那

么在无机化合物中，它们既可以是杂质，也可以是化合物的主要组分。在后一情况中，“气体”的测定乃是无机化合物的基本分析。

这样，“金属中气体的测定”这一分析化学的分支，包括测定固体无机物中氧、氮、氢和碳含量的方法，以及有选择地测定它们在试样中以某种形式存在的方法两部分。

第二节 气体对金属的某些性质的影响 及其在力场中的行为

鉴于氧、氮、氢和碳在实用上对金属和无机材料的综合性能的重大影响，产生并完善了测定和研究固体与熔体中这些元素状态的方法。

现已知道，引入间隙元素会导致金属耐热性和抗蠕变性的提高，对强度也有复杂的影响。结点间原子在位错上的集聚，阻碍了位错的运动，因而引起强化。由此推断，运用间隙元素与位错相互作用的规律以及杂质存在形式的重新分配与外部条件的关系，有可能调整不同温度下合金的机械性能和它们的行为。当间隙相的质点使位错的运动和滑移变得困难时，间隙元素形成的剩余相的细小弥散夹杂物能促进合金的弥散强化。

处于一定存在形式中的气体杂质对金属性能产生有害影响的实例很多。氢、氧、氮和碳杂质引起难熔金属由塑性状态向脆性状态转化就是一例。已知各种难熔金属脆性增大的机理之一是间隙杂质阻止位错的运动，降低抗裂纹扩展的阻力；另一机理与晶界的破坏和以剩余相形式从固溶体中析出的杂质引起的裂纹有关。近年来氢脆研究得很多。对元素周期表中 IV 族和 V 族的金属，氢脆取决于起切口作用的脆性氢化

物的析出(裂纹在氢化物上成核并扩展)。氢化物的析出能够发生在较低的形变速度下,低的形变速度保证了氢原子的持续迁移和在应力集中区域内以及位错处积聚到其数量足以析出剩余相。形变速度大时,位错从周围的积聚中逸出。氢化物上位错的塞积导致裂纹成核。在氢含量不足以析出氢化物相时,或在未形成氢化物的金属中,杂质原子团能完全包围位错,这也导致在形变速度降低时脆性的增大。

这样,为了确定力场中杂质对金属行为的影响,不仅必须知道杂质在初始状态的分布,而且也要知道其扩散参数、与缺陷结合的键能和平衡溶解度。

但是,这些知识对确定杂质含量与金属行为之间的相互关系可能还是不够的。在许多情况下,由于缺陷和杂质对晶体、相界面、电子气的状态和行为的综合作用,使得一定存在形式的气体杂质的含量与金属的物理性能之间的关系复杂化。例如,已知电子散射,除与晶格的热振动有关外,还受空位、结点间原子、位错和间隙原子的制约。因此所谓“电纯度”——室温下与液氮温度下的电阻比——不是说明个别元素的浓度,而是说明所有缺陷和杂质总影响的特点。

在工业用途的金属中,缺陷和杂质的复杂情况造成金属性质与气体元素含量之间极为复杂的关系。

只有考虑到结构缺陷、其它杂质及其存在形式,才能确定某种气体元素的含量与固体性质间的相互关系。

第三节 使用金属中气体测定方法 解决的主要课题

金属中气体测定方法的应用可分为三个主要方面:

1. 控制工业产品和工艺过程。虽然金属和合金的性能