

铍的氧化与保护



(苏) И. И. 帕皮罗夫著

铍的氧化与保护

科学出版社

54.1724

54.4121

349

铍的氧化与保护

[苏] И. И. 帕皮罗夫著

逢永秀译

科学出版社

内 容 简 介

书中叙述了用光学、电子显微镜、X射线和电子射线等近代方法，在广泛的湿度和压力范围内，以各种气态介质研究铍的氧化腐蚀和保护而得出的实验结果。指出金属的纯度、气态介质的湿度、表面处理等不同因素对氧化动力学的影响。阐明了铍及其合金的氧化机理，并研究了改善它们抗蚀性能的途径和方法。亦讨论了今后研究的方向。

本书可供从事原子能和航空技术等方面工作的工人、科研工作者和工程技术人员参考，也可供高等院校有关专业的师生参考。

И. И. Папилов

ОКИСЛЕНИЕ И ЗАЩИТА БЕРИЛЛИЯ

Издательство «Металлургия» Москва

1968

铍的氧化与保护

[苏] И. И. 帕皮罗夫著

逯永秀译

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1974年5月第一版 开本: 787×1032 1/32

1974年5月第一次印刷 印张: 3 9/16

印数: 0001—2,800 字数: 79,000

统一书号: 15031·84

本社书号: 394·15—2

定价: 0.40元

译者的话

在无产阶级文化大革命的推动下,一个波澜壮阔的“抓革命、促生产、促工作、促战备”的热潮正在兴起。亿万群众除了直接从三大革命运动的实践中获得真知外,还需要各种有益的书本知识。译者遵照毛主席关于“洋为中用”的教导,向读者介绍《铍的氧化与保护》这本书,正是为了适应我国社会主义建设发展的需要。

铍具有极低的中子俘获截面、热膨胀比铝和镁小得多,而其热导率很大、熔点很高、有最高的弹性模量和强度/重量比,因此成为原子能反应堆和宇航技术中十分重要的材料。随着铍在两个新技术领域:反应堆结构和火箭技术中的广泛使用,它的氧化与腐蚀研究的必要性突出地表现出来。

《铍的氧化与保护》一书较系统地总结了国际上在1968年以前的有关实际与理论两个方面的工作。此外,还列举了大量较新的实验数据。对于我国从事原子能和航空技术工作的工人、研究工作者和工程技术人员以及高等院校有关专业的师生有参考价值。

在翻译过程中,译者基本上是根据原文逐句翻译的,但在原书中少数讲得不够清楚的语句,为了便于读者理解,曾对文字作了一些变动和修改。

由于译者的政治思想和业务水平所限,译文中缺点和错误在所难免,敬希读者批评指正。

1973.7.

原 序

在一九六〇年以前，关于铍的氧化只发表了少量的研究工作。作为结构材料铍的广泛使用要求更详细地研究其性质；因此，最近发表了五十多篇著作，研究铍在气态介质，主要在碳酸气、空气和氧气中的腐蚀。

研究铍氧化与腐蚀的必要性是由于在反应堆结构和火箭技术两个新技术领域中得到广泛应用所引起的。在高温反应堆结构中铍用来制作气体冷却的放热元件的外壳。在航空和火箭结构中铍用来制作在高温气态介质中应用的结构材料。

写作这本书的目的是尽可能地将铍在气态介质中氧化的现有实验数据加以总结和系统化。虽然书中提到的某些结果有不一致之处以及氧化过程机理中还有某些不明之处，但已发表的数据已足以使读者对这个过程得到一个完整的概念。

书中研究了铍及其某些合金和化合物在气态介质中氧化的动力学数据，描述了氧化膜的结构，得出关于铍金属氧化机理的一般概念，指出了铍的保护免受氧化的可能的方法和增强抗腐蚀性能的途径，简单地讨论了辐照对腐蚀性能的影响。第一部分研究各种因素对氧化过程动力学的影响。当然，在一篇金属氧化的评论中不可能得出象在专著^[1,2]中那样，对氧化的各种方法和理论进行充份地研究并得出完整概念。本书对一些资料，特别是关于铍氧化的机理部分进行了论述，其中包括瓦格纳，卡勃里腊和莫特的研究工作，目的是向读者介绍各种金属的氧化技术和理论。本书只研究了对氧化理论

提出的一些新的看法并将实验数据同理论上的结论加以比较。

目 录

译者的话·····	(ii)
原序·····	(iii)
概论·····	(1)
1. 各种因素对铍氧化的影响·····	(6)
2. 铍氧化膜的结构·····	(17)
3. 铍与干气体的相互作用(实验数据)·····	(25)
4. 铍在干气体中的氧化机理·····	(47)
5. 铍同水蒸气和湿气体的相互作用(实验数据)·····	(60)
6. 湿度对铍氧化的影响机理·····	(71)
7. 铍合金的氧化·····	(76)
8. 铍化物的氧化·····	(85)
9. 辐照对铍氧化的影响·····	(90)
10. 用表面镀层保护铍·····	(93)
参考资料·····	(105)

概 论

瓦格纳理论主要阐明,在中温和高温范围(铍是在 300—900°C 温度范围)内,对于厚度大于 10 毫微米 (100Å) 的薄膜和形成所谓保护氧化膜的金属的氧化过程。这个理论的基础是假设,在上述条件下氧化速度取决于金属或氧离子的扩散速度。由于氧化铍是具有过剩金属的半导体,所以铍在上述温度范围内氧化时,阳离子的扩散起着决定性的作用。根据瓦格纳机理认为,金属原子先在金属-氧化物边界上发生电离,进而生成阳离子和电子,然后这些阳离子和电子沿着缺陷处和氧化物晶格的结点处运动至氧化物-气体边界为止;同时认为,发生上述这个过程的动力是在以上所谈到的两个边界之间存在着浓度的梯度。在氧化物层中电荷的分布可认为是均匀的。将欧姆和法拉第定律应用于金属-氧化物-气体这一系统作为理论计算的基础,而这一系统可看作是一个原电池。金属是这种电池的阳极,而氧是阴极。按照理论,氧化过程应服从时间抛物线定律:

$$\Delta m^2 = k\tau,$$

式中 Δm ——在 τ 时间内试样的增重; k ——氧化速度常数。根据瓦格纳理论,速度常数可用下列一些独立参数来表示:与相应的自扩散系数有关的阳离子、阴离子和电子的迁移数,氧化物的比导和氧化反应时自由能的变化。如果上述三个参数已经知道,就可以计算出速度常数。正如以后将要说明的,对于铍由于缺少许多必需的数据,常数 k 值的计算目前还不可能。下面将要从事实践的观点来研究瓦格纳理论的一些重要

结论。

卡勃里腊 (Кабер) 和莫特 (Mott) 氧化理论的基础是假设在这些层次中存在着高电势梯度, 这个理论可以解释在低温下生成的很薄薄膜 [<10 毫微米 ($100 \text{ \AA}$)] 的形成机理。

由于热离子发射或隧道作用, 电子从金属-氧化物边界向氧化物-气体边界转移并使得在此处被吸附的氧原子带电。因此, 金属-氧化物边界带正电; 而氧化物-气体边界带负电。电势梯度的大小可达到 $\sim 10^7$ 伏/厘米的数值, 因此, 甚至在室温条件下, 阳离子也可能通过氧化层而转移并有可能生成氧化膜。卡勃里腊和莫特理论提出了氧化的对数定理。很遗憾, 在金属铍上这种薄氧化膜的生成过程还研究得很少。

必须指出, 对于中等厚度的氧化膜来说, 卡勃里腊和莫特的理论所得出的结果和瓦格纳的理论相同。

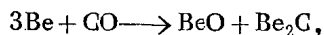
根据本身特性来看, 氧化实际是一个动力学过程, 并应首先从这一观点出发, 即依时间为转移来研究。另一方面, 正象任何化学的相互作用一样, 氧化也服从热力学定律。由于铍同氧相互作用的潜热和自由能极高 (图 1), 所以可以作出这样的结论, 即铍对氧有极高的亲和力, 因而, 它们之间的相互作用也是很强烈的。在很大程度上, 铍与其它气体的反应和上面的情况相同 (见图 1)。

根据实验数据来看, 在温度 600°C 以下, 铍同大多数气体相互作用微弱, 并且这也与动力学因素有关。实际上在任何温度下, 包括室温, 金属表面上均可生成氧化薄膜, 但是相互作用的速度取决于离子的扩散速度, 在已经形成几十层氧化物原子层 (于室温下) 以后, 由于离子扩散速度比较低就会抑制住反应的进行。铍所以具有很高的抗腐蚀性能主要是由于有氧化膜的保护作用: 铍的氧化物和铍金属分子体积之比等于 1.7, 也就是说按照皮林格 (Пиллинг) 和贝杜奥尔特

于在其表面上生成眼看不见又不溶解而且是极薄的一层保护性氧化膜。根据斯托克(Stock)的数据^[4,5],在室温下,并在一般的条件下,致密的铍甚至持续几年后仍保持光泽,并且在400--500°C时在空气流中加热的条件下也几乎不氧化。但是,在高温时铍金属则由暗色的薄膜所覆盖。在1929年发表的伊利格(Illig)的文章^[6]中已经第一次对铍的氧化进行过评述。在这篇文章中指出了关于铍在加热时其性质的一些报导的矛盾。根据一些数据认为,在赤热温度以前铍不与空气相互作用,但是根据另一些数据则认为,在这些条件下它燃烧生成火焰。得出如此不同的观察结果,作者解释为,是由于试样处于不同的状态所致。致密的金属铍实际上只在-800°C的温度下才开始强烈地氧化,然而由于处于散乱状态的铍尘或粉末就有更高的化学活性。

根据伊利格^[6]得出的数据,在高温下,特别在熔融状态时铍对氧具有很大的亲和力。作者认为,铍和铝的性质相似:在这两种金属表面上都会生成防止继续反应的氧化膜。

在1912年初次研究了铍同一氧化碳的相互作用^[7]。但作者所指出的反应



正如以后得到的证明一样,未必会发生。

除了克雷洛娃(Крылова)^[8]和捷列姆(Terem)^[9,10]的研究工作外,于30和40年代所进行的一些铍氧化的研究都带有比较性质的。

日本的山口氏(Yamaguchi)^[11]和捷列姆^[9,10]研究了铍粉和致密试样同空气的相互作用。在低于500°C的温度情况下,相互作用的速度不大,但在100°C时总粉量的75%经15分钟即被氧化。水蒸汽会促进反应的加速。按照捷列姆的数据^[9,10],低纯度铍(含铍97.65%)的氧化活化能等于174.3焦

耳/克分子(41.5 卡/克分子),但可依金属的纯度不同而有所变化。作者也发现试样表面的制备方法对氧化速度有很大影响。

在空气中干燥铍的湿粉时,由于氧化的原因,干燥的温度愈高粉末的增重愈大;在 60°C 时增重可达开始质量的 0.4% [12]。

雷德(Redd) [12, 13] 观察到,挤压过的铍试样在一般条件下的湿空气中保存六个月以后在试样个别部位上生成形式似腐蚀灶的腐蚀产物——白色沉淀。将沉淀物进行 X 射线结构分析证实,它是由氢氧化铍组成的。嗣后 英格利希 (English) 发现,腐蚀灶的形成是由碳化铍夹杂物的缓慢水解引起的。在含氯量很高的电解铍的试样上也观察到类似的现象。如杂质氯的数量超过 0.03% ,则由于氯化物的夹杂体的水解作用可观察到点状腐蚀。

戈登(Gordon),塞伯特(Seibert),威廉斯(Williams)及共同工作者们经过研究并取得关于铸造和挤压工业铍试样氧化的某些数据和资料 [12-16]。在上述的研究工作中证明,铍在空气中 400°C 的温度下长期加热(200 小时)没有发现显著的氧化现象。在 700°C 时 60 小时, 800°C 时 12 小时和 900°C 时 1 小时观察到真空铸造和挤压铍的显著氧化现象。戈登指出,真空熔化后的铸造铍在 700° 和 800°C 的温度下氧化比电解或镁热法的挤压铍金属要小。在空气中 700°C 温度下经 1 小时加热后观察到表面颜色仅有极微小的变化。在 800°C 下同一时间内生成白色氧化膜,后者在 1000°C 时会变成很厚。同时沿晶粒的边界也观察到强烈的相互作用。根据化学分析的数据来看,在空气中 1000°C 下生成的氧化物 (BeO) 层中氮化物 (Be_3N_2) 的含量是 0.75% 。在空气中 825°C 温度下铍氧化动力学的一些数据可列举如下 [14]。

时 间 (分)	5	10	20	40	60	80	120
增 重 (毫克/厘米 ²)	6	10	15	22	29	35	44

系统地研究在各种介质中铍的氧化过程在克雷洛娃、捷列姆、库比乔提、古利勃兰森和安德鲁的研究工作中已打下了基础。在最近几年从事这个问题的研究工作者有杰普森(Jepson)、格雷格(Gregg)、霍连科(Хоренко)、斯科特(Scott)、雷恩(Raine)、鲁宾逊(Robinson)、欧文(Ervin)、中田(Nakata)、珀金斯(Perkins)、佩恩(Payne)和比弗(Beaver)等等。

1. 各种因素对铍氧化的影响

研究铍氧化动力学和氧化膜结构的方法，库巴谢夫斯基(Кубашевский)和霍普金斯(Hopkins)的专著^[1]中有详细叙述。研究铍氧化主要有两个方法：在氧化过程中直接测量试样增重的重差测定法和测量被吸收气体的体积的压力计法。

采用重差测定法必须将试样称重，此时要应用实验室用的天平(灵敏度为 1×10^{-4} — 1×10^{-5} 克)，弹簧秤(灵敏度为 1×10^{-4} 克)^[17,18]，可以控制弛垂度的石英线^[19]和各种结构的石英微量天平(灵敏度 1×10^{-7} 克)^[20,21]。在研究工作中^{[22-31]*}中研究铍的氧化时使用了重差测定法。在短时间内试验小批试样时可应用连续称重的方法。周期性的称量与试样热摆动的必然性有关，所以氧化层有可能破裂或剥落。因此二种方法得出的结果是不能相互比较的。根据资料^[25]的数据来看，在高于700°C的温度下，周期称重时试样的热摆动对铍的氧化速度会发生显著的影响。例如，在850°C于碳酸气

* 在美国的报告中也有类似的数据：Bradshaw W. G., Wright E. S. LMSD-895.078, 1961(Nucl. Sci. Abstrs., 1961, V.15, № 27994); Munro W., Williams J. AERE M/M-108, 1956; Werner W. J., Inouye H. ORNL- 2988, 1961.

中经过同样长的时间氧化时，热摆动试样的增重比按连续法研究的试样高 6 倍。

研究金属氧化的压力计法的设备结构是多种多样的^[1,2]。在研究铍及其化合物的氧化时，比如在研究工作^[32,33]的中曾使用了这些设备。在克雷洛娃^[8]的研究工作中采用了德鲁杰的光学法。

下面我们来研究各种实验条件对铍氧化的影响。

金属的纯度

在大多数研究铍的氧化工作中都利用工业纯铍。由于一般的杂质在铍中的溶解度不大，所以应把工业纯的金属铍看作是，或处于固溶体状态，或含有过剩相的微弱合金化的合金。

个别添加剂对铍腐蚀性能所产生的影响，还没有进行很好地研究。由于在不同种类的研究试样中个别杂质数量变化幅度很大（见表 1），所以在许多研究工作中观察到这些试样性能上有差别，这种现象可以解释为，由于化学组份的变化所造成的。

氧化铍是带有阳离子过剩的半导体。瓦格纳理论的一个重要的结论在于，原子价高于铍的杂质会促使氧化速度减慢，而一价杂质会使抗腐蚀性能变坏。根据这个结论可以认为，具有空穴导电和含有阳离子空穴的金属氧化物应该观察到相反的情况。许多金属，如 Ni, Fe, Cu, Zn 等^[1,2]经过实验而得出的数据正符合这个结论。由于大多数金属含有杂质氧化物，而这些杂质氧化物又含有较基体金属成分更高价态的某种元素，所以当类似铍的金属氧化时，这些杂质会减慢氧化速度。相反，如果含有能生成过剩阴离子的氧化物元素时，较纯金属的试样就具有最大的抗氧化能力。这个结论在研究镍时得到

表 1 在所研究的铍及其化合物的试样中杂质的含量(%)

金属种类	Mg	Fe	Cu	Al	Mn	Si	Ni	Cr	C	卤素	BeO	N	$\sum_{Me}$	资 料
含氧量高的铍	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3	—	0.7	[32]
挤压的“布拉什”铍	0.01— 0.05	0.1— 0.2	0.01	0.05— 0.1	0.01	0.05— 0.12	0.01— 0.02	0.01	0.04— 0.15	0.002	0.8— 1.7	—	—	[22, 29, 30, 34, 35]
法国	0.002— 0.003	0.04— 0.06	—	<0.07	痕量	<0.006	0.005	0.003	0.03	痕量	<0.3	0.002	—	[23, 28, 31, 36, 37]
电解铍	—	0.03	—	0.045	—	0.025	—	—	—	0.01	0.3— 0.5	—	—	—
由区熔法制得的铍	痕量	0.014	—	0.005	—	0.005	—	—	—	0.003	0.14	—	—	[38]
“皮奇尼”铍	<0.0001	≤0.008	<0.0001	≤0.002	0.0001	0.0006	<0.0002	—	<0.009	0.008	0.02	—	—	[29]
工业铍	0.08	0.18	<0.04	0.16	—	0.12	<0.04	<0.04	0.07	—	2	未发现	—	[39]
真空铸造铍	0.009	0.22	0.007	0.12	—	0.05	0.014	0.01	0.09	—	0.3	0.016	—	[39]
蒸馏铍	未发现	0.0003	0.0005	0.002	—	0.0012	0.0002	0.0001	0.001	—	0.05	0.0005	—	[39]
粉末铍	0.03	0.1	未发现	0.12	—	0.05	未发现	未发现	0.09	—	0.85	未发现	—	[39]
ZrBe ₁₃	0.03	—	—	0.02	0.03	—	—	—	0.065	—	1.5	—	—	[33]
NbBe ₁₂	0.045	—	—	0.2	0.07	—	—	—	0.046	—	1.5	—	—	[33]

注：“布拉什”是美国铍公司名称，

“皮奇尼”是美国铍公司名称，

$\sum_{Me}$ 是代表铍中金属杂质的总和。

了证实,但现有数据仍然不能应用于所有场合。因为定量地预测出,杂质群能够产生什么效应实际上是不可能的,所以在进一步研究氧化过程时必须使用高纯铍。

某些数据似乎可证实,上述瓦格纳理论关于杂质对铍氧化过程影响的结论(随杂质含量的减少,其氧化速度也随着增大)。然而,这个问题需要仔细研究。这是由于同其他金属相比,铍具有特殊性质,即由于它的原子和离子具有较小的半径所决定的。

例如,在向铍金属中添加三价杂质时,那么,氧化时杂质的离子应从氧化物中置换出一部分铍的二价阳离子。这就导致晶结间铍离子数量的减少,因为铍离子的迁移决定着反应速度。所以加入三价离子就决定了氧化过程的速度减慢。

溶解于氧化物中的一价杂质正发生相反的作用。

因此,在铍金属中存在杂质尚不能决定氧化过程的速度。为了发生这种过程,必须使杂质溶解于氧化膜中。虽然还没有关于氧化铍溶解的必要实验数据,但根据铍的离子半径比较小这一点可作出这样的结论,即杂质在其氧化物中的溶解度是不很大的。因此,如果杂质对铍的氧化存在上面所指出的影响时,那么,其氧化数值应小于其他金属。

化学组份和试样的制备方法对它们在氧气和碳酸气中氧化动力学的影响在希金斯(Higgins)和安提尔(Ahtill)的工作^[25]中已有叙述。这些作者研究了数种类型铍的氧化过程(表2)。虽然他们的数据不能认为是系统的,但他们仍然提出了关于氧化动力学与试样纯度和制备方法之间存在着重要关系这个明确的概念。这个工作的结果列于表3,其中给出了氧化速度常数 k 和决定氧化定律 $\Delta m^n = k\tau^n$ 的 n 值。显

* 方程式 $\Delta m^n = k\tau$ 将要在47—48页详细讨论,式中 Δm ——在 τ 时间内的增量。

表 2 在资料[25]中所研究的电解和粉末镀试样的组份(%)

试样编号	制备试样的方法	BeO	Fe	Si	Al	Mg	卤素
1	电解, 轧制	0.3—0.8	0.02	0.005	0.02	0.003	0.02
2	电解, 挤压	0.3—0.8	0.02	0.005	0.02	0.003	0.02
3	电解, 电弧熔炼	0.05—0.9	0.05	0.005	0.02	0.003	0.005
4	电解, 铸造和轧制	0.1—0.2	0.04	0.06	0.07	0.003	0.005
5	电解, 高纯度铸造	0.01—0.03	0.004	0.008	<0.005	<0.003	0.003
6	电解, 单晶	—	0.0175	0.0027	0.0055	—	—
7	粉末, 轧制	1	0.1	0.01—0.03	0.035—0.1	0.04—0.1	0.002—0.005

表 3 表 2 中所列举的镀试样的氧化结果

试样编号	氧化介质	温度(°C)	n	k , 克/(厘米 ² ·秒) [克 ² /(厘米 ⁴ ·秒)]*	τ
1	氧 气	600	6.8	—	500—5000
1		700	0.4	—	1500—4500
1		850	0.4	—	1500—4000
1		1000	1.0	2.8×10^{-9}	250—700
7		600	6.8	—	500—5000
7		700	3.1	—	300—5000
7		850	3.7	—	150—8000
7		1000	1.3	—	250—1000
4		600	3.8	—	550—6000
4		700	0.3	—	550—2000
6		700	4.0	—	1000—5000
1		500	3.8	—	350—7000
1		600	9.5	—	500—8000
1		700	4.3	—	500—10000
1		850	2.7	—	500—8000
1		1000	2.2**	$[\sim 1.3 \times 10^{-11}]$	270—1500
7		500	3.1	—	300—7000