

金属中气体分析

《译文集》

冶金部钢铁研究院

1976 年 元 月

毛主席语录

阶级斗争是纲，其余都是目。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

学外国的东西，不等于统统进口，硬搬外国的一套。要批判地吸收。向古人学习是为了今人，向外国人学习是为了中国人。

学习外国的东西，是为了研究和发展中国的东西。

前 言

！伟大领袖毛主席亲自发动和领导的无产阶级文化大革命摧毁了刘少奇、林彪两个资产阶级司令部，批判了他们所推行的修正主义路线，粉碎了他们复辟资本主义的阴谋，巩固和加强了我国的无产阶级专政。目前，全国人民正在以毛主席为首的党中央领导下，坚持党的基本路线，以阶级斗争为纲，贯彻执行毛主席的一系列重要指示，开展反击右倾翻案风的斗争，抓革命，促生产，促工作，促战备，为进一步巩固无产阶级专政而斗争。

随着我国工业、农业、科学技术的飞跃发展，对冶金产品质量提出了更高的要求。而金属中的气体杂质直接影响着金属的质量，因而在冶炼、加工过程中快速、准确地测定金属中的气体含量是非常重要的。

遵照毛主席“独立自主、自力更生”的教导，贯彻两个三结合，我国在金属中气体分析方面有了很大发展，建立了各种测定方法，生产了多种成型仪器，制成了定氧标钢。

国外在这方面的报导也不少。我们遵照毛主席“洋为中用”的教导，将近几年来收集的国外报导的有关测定方法、仪器、标钢制备方法、文献资料及书籍，例如：快速脉冲加热法、火花离子源质谱法、激光探针法、直读光谱法、无碳镍浴真空抽取定氮法；美国1974年出版的书籍《金属中气体元素的测定》等进行了汇综选择，编译了一些有代表性的文章、资料供大家参考。

由于我们水平有限，在编译过程中难免有错误和不当之处，衷心希望读者批评指正。

冶金部钢铁研究院

化学分析室

1976年元月

—真空熔化法准确度的提高	1
—用炭囊——真空熔融法分析钢铁中的气体	3
—气相色谱测定难熔材料中的氧和氮	12
—惰性气体熔融——气相色谱法测定钢铁中的氧	14
—用火花离子源质谱同时测定钢铁中的氧和氮	18
—应用“ANALOX”型中子活化装置测定钢中氧含量	23
—使用含浓缩同位素 O^{18} 和 N^{15} 熔剂测定金属中的氧和氮	29
—直读光谱测定铜中的氧	34
—定量测定钢和其它金属中氧和氮的自动化分析仪	40
—快速测定钢、合金和铝中的氢含量	44
—库仑滴定测定金属中微量氢	48
—用聚焦的激光探针法测定铝合金中的氢	52
—真空熔融法测定金属中氮的问题	56
—仪器法与改良凯氏法测定铌和钼合金中氮的比较	59
—真空提取法测定纯金属中氮的新方案	62
—金属中气体分析标准样品制备方法的介绍	66
—还原和氧化熔融法测定金属和无机物中气体杂质的设备	72
—金属中气体分析有关书籍简介:	
金属中气体状态的测定和研究方法	79
碱金属和碱土金属中氧、碳、氮和氢的测定	79
金属和合金的现代分析方法	80
《金属材料的气体分析标准方法》一书简介	81
“金属中气体元素的测定”	82

真空熔化法准确度的提高

热力学和动力学因素，以及在高真空熔化金属时，所形成的具有吸附活性的升华物对气体的吸附过程，对真空熔化法测定金属中气体的准确度是有影响的。

在升华物上和由于熔融物变稠，气体不能完全析出，所损失的气体量是很大的，尤其是在分析气体含量低的金属时更加显著。

某作者曾指出，在真空熔化法中采用的提取温度，及对于不同合金使用适宜的浴料，可以保证氧化物还原和氮化物分解反应充分进行。

提取气体的难度在很大程度上，取决于使熔融物渗碳和变稠的动力学因素。在用真空熔化法进行工作时，为了避免熔融变稠，添加一定量新鲜的金属浴，从而降低熔融物中碳的浓度，熔融物被稀释，有利于气体析出。

所采用作为浴料的金属如 Fe, Ni, Co 是属于过渡型金属。过渡型金属能与碳形成坚固的键。

Шенк同助手们研究了在 1600℃ 下，用碳饱和金属同添加第三元素 X 的依赖关系。他们指出，在 Me-C-X 系统中，加入第三元素对碳在过渡型金属中的溶解度产生不同的作用，它依赖于或给该第三元素电子，以充满浴金属（减少碳的溶解度）的原子的 3d 层轨道，或是这个元素本身接受电子。在这种情况下，碳的溶解度变化用下列平衡式表示：

$$\Delta N_{CX} = N_{CX_{max}} - N_{C_{max}}$$

其中：N_{CX_{max}}——用碳饱和的三元熔液中碳的克分子分数；

N_{C_{max}}——用碳饱和的二元熔

液中碳的克分子分数。

N_{C_{max}} 的值是对任何系统外推 N_X → 0 时获得的，其中 N_X 是第三元素 X 在三元熔液中的克分子分数。

从所获得的曲线，Шенк 测出了溶解度的参量：

$$m_{CX} = \left(\frac{\partial N_C}{\partial N_X} \right) = \left(\frac{\partial (\Delta N_{CX})}{\partial N_X} \right) a_c$$

其中：a_c——碳的活度，以及作用参量

$$W_{CX} = \frac{m_{CX}}{N_{C_{max}}}$$

为了减少熔融物变稠，必须降低碳在金属空白浴中的溶解度，因此在浴料中应当加入具有正作用参量 W_{CX} 的第三元素。

在表 1 中列出了一些元素的作用参量和溶解度参量（按照 Шенк 的数据）。

表 1 Ni—C—X 系的溶解度和作用参量（按 Шенк）

第三元素	作用参量	溶解度参量
Al	+3.44	-0.40
Si	+3.93	-0.45
Ti	-4.00	+0.46
V	-2.96	+0.34
Fe	+0.96	-0.11
Co	-0.29	+0.03
Cu	+0.96	-0.11
Ge	+5.80	-0.66
As	+4.63	-0.53
Sn	+3.84	-0.44
Pt	0.00	0.00

Sn、Cu、Ge对我们来说是最适宜的金属,为了研究以Ni基合金,我们使用Sn作为第三元素,它的量占熔融物总重量的10-15%。

在表2中比较未加Sn和加Sn后29HK合金的分析结果。可以看出,由于Sn的加入降低了熔融物中碳的溶解度,促使气体更完全的析出。

在分析时不加Sn,真空提取29HK合金中气体后,按照化学分析的数据,熔融珠中的碳量为3.85重量%。而在分析时加入10%的Sn,碳含量为2.75重量%。在分析Ni和H₄₇D₅合金时,也得到了类似的结果。在这方面更进一步的工作,给我们指明了方向,因为在很大程度上熔融物的稀释,降低了系统误差值和提高了分析的精确度。

表2 在ЦНИИЧМ仪器中测定
29HK合金中气体含量(重量%)

分析条件	O	H	N
1650℃,Ni浴	0.00064	0.0003	0.0040
	0.00071	0.0002	0.0046
	0.0012	0.0002	0.0045
同上,10%Sn	0.0029	0.0003	0.0043
	0.0022	0.0002	0.0050
	0.0020	0.0002	0.0050
	0.0020	0.0002	0.0040

在分析气体含量低的合金时,也必须考虑到在具有吸附活性的升华物上,因吸附而损失的气体。在«Бальчерс»ЕА-1型气体分析仪中突出来的特殊装置,可以把计量准确的一定体积的纯气体导入炉内,这就提供了在真空熔化法分析时,估计在升华物上所损失的气体量。因而把定量的气体量准确地移入炉内,就要使气体放出和转移到已校准的容积中的时间,不超过在分析金属试样

时,主要气体组分的提取时间。气体转移时间为7分钟,仪器去气后(2000℃)炉子坩埚的温度降到20℃或1650℃,并使气体进一步析出。如试验结果所指出,在坩埚温度降到20℃时,石墨升华物对CO和H₂不均匀的吸附是很小的,不会使测量受到影响。在在坩埚温度为1650℃时,H₂在石墨升华物上的损失已占总气体量的20%,而CO的损失在气体量少时(0.2毫升)占10%以及气体量大时(1.0毫升)占5-6%。

在工作中同样也测定了在石墨升华物和金属升华物的混合物上,对CO和H₂的不均匀的吸附,这对真空熔化法测定金属中气体具有实际意义。在Fe与石墨升华物的混合物上对H₂的不均匀吸附是比在纯石墨升华物上要少一些,尤其是在提高H₂的压力时,吸附量是导入气体量的10-18%。在石墨与Ni和石墨与Co的混合升华物上吸附的气体量要比石墨与Fe的升华物更少。

这看来被解释为Ni、Fe和Co的升华物,在这样的温度下,比石墨对H₂的吸附特性小。因为在这种情况下,石墨升华物的表面由于金属薄膜的掩盖而减少的缘故。在石墨-Ni-Cr的升华物上也观察到相类似的现象。

石墨-Co和石墨-Ni的升华物对CO的不均匀的吸附,与石墨升华物对CO的吸附没有根本上的区别,它占放出气体总量的4-10%。在低压力下(相当于含0.2毫升的气体)石墨-Fe的升华物有较大的吸附CO的特性(10-15%),Sn-石墨升华物比纯石墨升华物大大地降低了对CO的吸附作用。无论是在气体含量低(0.2毫升)或者是在气体含量高(1.0毫升),所损失的气体量均为3~5%。已观察到CO的大量损失是在石墨-Ni-Cr(熔融物中含30%的Cr)的升华物上。在这种情况下,CO的损失在气体量少(0.2毫升)时为30%;及在一般或气体量大(0.5或1.0毫升)时,为10-

13%。

为了估计吸附特性，在 1650℃ 和 800℃ 条件下，测定了在石墨-Ni-Cr (30% 的 Cr) 升华物上，所不均匀吸附的 H₂ 和 CO；试验结果表明，不均匀吸附随温度的升高而增加。

为了校正分析结果，经研究可以将所吸附气体量换算成重量百分比，这里列出了 4 克重试样按重量计算的数据 (表 3)

因此，在分析气体含量低的金属时，必须加上混合物升华物对气体的不均匀吸附的校正值。

(参考文献 4 篇略)

苏 捷 译自 《Методы определения и исследования состояния газов в металлах》12—16 页

张彦华 校

表 3 升华物上所损失的气体量

升华物的特性 (在 1650℃)	原来的浓度 重量 %		损失量 (以 4 克 试样换算) %	
	O ₂	H ₂	O ₂	H ₂
石 墨	0.0036	0.00045	0.0004	0.0001
	0.009	0.0011	0.00045	0.0002
	0.018	0.0022	0.0010	0.0004
石墨-Fe	0.0036	0.00045	0.00050	0.00007
	0.009	0.0011	0.00080	0.0001
	0.018	0.0022	0.0015	0.0003
石墨-Ni	0.0036	0.00045	0.00040	0.000036
	0.009	0.0011	0.0005	0.0001
	0.018	0.0022	0.0007	0.0003

用炭囊—真空熔融法分析 钢铁中的气体

1 绪 言

钢铁中所含气体成分 (氢、氧和氮) 一般以固溶体或化合物的状态存在。为了求出这些气体成分的含量，便把试样投入石墨坩埚内，在真空中加热熔融，将抽取出来的气体导入适当的测定系统分析。这种方法现已广泛使用。此种情况下，由熔融物中抽取出来气体的饱和蒸气压低，尤其应该首先采取措施减少这些气体边挥发逸出边吸附的现象。关于这一点据脱气机理动力学的解析，应该建立近于理想的真空系统。但是在本方法中，随着脱气的进行产生了与此脱气过程有关的复杂的物理化学现象。作为该方法暂时的改善手段，使用了各种助熔剂和采用了同时添加 Ce、Mg 碳化物球化元素的方法

等。当然，这些手段都完整地保留了使用石墨坩埚时所具有的优点。与此同时，应该改善熔融浴的物理化学性质和状态使其适应于完全快速的脱气。最近我们研究了使用炭囊代替石墨坩埚的方法，对于氧的分析达到了实用的阶段。以下报导的是迄今为止的主要研究成果，记述了使用炭囊的真空熔融法分析钢铁中气体的优点和缺点。同时也举出了若干实用的例子。

2 使用石墨容器的真空熔融气体 抽取法在理论与实用上的问题

在石墨容器内，由真空熔融的钢铁试样中抽出气体的机理如下：

- ①氧化物和氮化物的分解。
- ②固溶体和分解气体向浴表面移动。

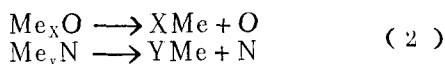
③在浴表面原子状态的气体转化为分子状态的气体。

④分子状态的气体由浴向真空相逸出。
其中决定速度快慢的阶段是②，所以，其脱气速度：

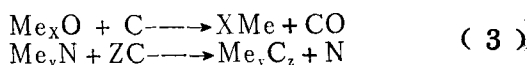
$$-dG/dt = \beta \cdot \frac{F}{V} \cdot (G_{\infty} - G_0) \dots\dots (1)$$

式中 β ——气体的移动系数；
F ——浴的表面积；
V ——浴的量；
 G_{∞} ——浴中初期的气体量；
 G_0 ——浴中气体残留量。

这里就上述过程，按照石墨坩埚适用的特征和问题来看一看，首先，如氧、氮主要以化合物形态存在的反应为：



或



每一个反应都要分解。而根据热力学计算，反应(3)比反应(2)的各气体平衡压力大，因此可以说，要使反应(3)优先进行，石墨坩埚法是非常有利的。这时分解出来的氧原子立即与碳结合以CO的形式抽取出来，这样对以后的测定是必要的。然而，当试样中含有多量的元素S时，有人指出，除CO以外还以CS₂、COS、SO₂及C₄H₄S等的形式抽出来。并且，以所谓还原氧化物和挥发氧化物形式存在的氧还以CO₂的形式抽出来。

其次，就②的过程看一看，这种情况下，浴的气体溶解度（对应于G₀）越小，能移动的气体量就越大。在此浴中，使碳固溶到过饱和状态，例如氮，就能得出如图1 G₀值变小的优点。但是，随着试样中共存的元素种类与其数量变化对分析值的影响增大，G₀值变大。所以，就需要想办法减少G₀值。

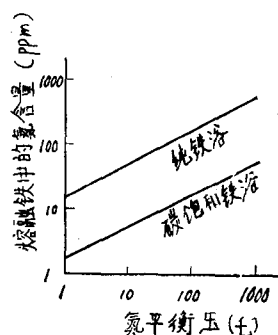


图1 1600℃时熔融铁中的氮溶解平衡
(由Elliott等热力学数据计算的)

另一方面，这个②过程中的气体移动是原来一系列过程中决定速度的阶段，它的速度决定(1)式中的 β 值。如果这时气体的移动是由气泡（游离状态）和溶解状态二种方式进行的，根据Kraus计算，由气泡进行时 β 值为0.3厘米/秒与通常的碳饱和浴 β 值0.029厘米/秒相比较约大10倍。因此对原过程可以说，利用气泡移动的机理是合适的，不过该机理在气体量特别少的条件下不一定能利用。在这个意义上只有提高以溶解状态进行的气体移动速度，才能使本分析法有实用价值。一般认为，如石墨容器内的浴，石墨以比较大的颗粒分散时， β 值由浴的粘性所左右。而在这样状态中的粘性如图2所示，除温度以外还受浴中析出的分散石墨的数量和形状的影响，据某报告说，石墨愈片状化，粘性愈大。

最后我们看一看气体由浴中逸出的阶段。在此存在着石墨和蒸发金属对气体吸附的问题。当移动到浴表面的气体变为分子状态从浴表面逸出时，氢被高温加热的石墨显著地吸附。因此推荐氢的抽取温度最好在1400℃以下或2000℃以上。

另一方面，试样在高温下真空熔融，与气体逸出的同时，蒸发性的元素必然蒸发。

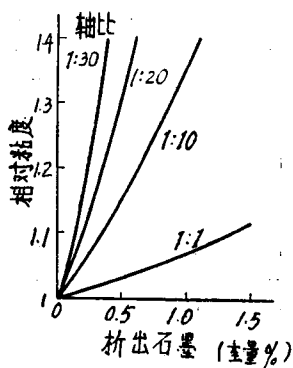


图2 1600℃时析出石墨的量和形状对炭饱和熔融铁粘性的影响

其中Mn、Al显著地吸附CO和N₂，Cr显著地吸附CO和H₂等，证实了所谓吸气作用的产生。吸气作用甚至成为目前使用本法时最大的障碍之一。

3 石墨炭囊法的特征

3.1 共存元素允许量

在使用各种Fe-X二元系合金时，根据石墨坩埚法和炭囊法分别分析氧和氮的报告，比较了共存元素成分的允许量列入表1。在以前的坩埚法中，分析值偏低都是由

石墨容器—真空熔融法分析钢铁中气体时浴中共存元素的允许量

表1

共存元素	允许量 (%)			
	氧			氮
	坩埚法		炭囊法	炭囊法
	Fe浴	Ni浴		
Al	1.2	2.4	>0.7, 1.8	(4.6)
Mn	1.3	2.6	>15, 19	—
Cr	2.5	4.5	>20, 31	37
Si	—	—	(9.5)	10.5
V	3.5	—	7.0	17
Ti	0.95	—	>5, (6.2)	2.7

于蒸发金属吸附气体的原因。共存元素的允许量由其蒸发情况和吸附气体的能力来决定，它们的允许量都是非常低的数值。与坩埚法相比较，炭囊法完全可以防止这种金属的吸气作用。所以，像Al、Mn和Cr这样的元素在浴中的量，根据浴中气体溶解度对分析结果引起的误差变大而定，像Ti和Si这样的元素使浴的粘性增大，它们在浴中的量根据浴粘性的增大，气体抽出困难，β值变小而定，上述几种共存元素的允许量在炭囊法中都增大。但相反的是，在以前的坩埚法中由于使用与氧或氮亲和力弱（气体吸附能小）的金属预先造浴，能够使上述金属元素的允许量提高到某一程度，而炭囊法的缺点是，由于容器大小的限制，不能充分使用稀释法。根据作者们用炭囊时求出的，表示共存元素影响度的参数 Σe^{Me}_{O} （%Me）和 Σe^{Me}_{N} （%Me）的结果进行计算的话，得到了现在市售钢铁材料（化学成分见表2）的影响

各种市售钢铁材料气体分析时共存元素（化学成分）的影响度 表2

钢种	JIS牌号	表示影响度的参数值	
		氧	氮
合金结构钢	SNM5	0.09	0.08
氮化钢	SACM1	0.59	0.06
耐热钢	SUH33B	0.56	0.53
高速钢	SKH9	0.43	0.32
不锈钢	SuS35B	0.45	0.47
"	SuS29B	0.53	0.74

度。因此把这些钢铁材料做为分析对象，使用炭囊法没有什么问题。此外炭囊法能完全防止蒸发元素的吸气作用，这对更好的使用高温抽出技术，提供了可能性。表3是用此方法分析高熔点碳化物中氧和氮的结果。除气体溶解度异常高的碳化钛中氮的分析情况

各种碳化物的炭囊法分析结果

表 3

物 质	分 析 法	分 析 结 果 (PPM)	
		氧	氮
碳 化 钛	坩埚法(予先有浴)	1098 ± 150	653
	坩埚法(Pt浴)	1565	914
	炭囊法	1633 ± 82	455 ± 35
碳 化 钨	坩埚法(予先有浴)	1639 ± 177	93 ± 11
	坩埚法(Pt浴)	1646 ± 290	137 ± 62
	炭囊法	1629 ± 128	121 ± 14
碳 化 硅	坩埚法(予先有浴)	908	772
	坩埚法(Pt浴)	993	113.5
	炭囊法	1773 ± 43	1404 ± 172

以外,炭囊法得到了最好的气体抽出结果。我们认为在浴中生成的碳化物这类试样用炭囊法高温抽出气体进行分析是最好的。

3.2 气体抽出速度

一般说来,在石墨坩埚的熔融浴中,随着时间的推移,如图3那样的片状石墨很快地成长起来。为前所述,这种片状石墨增高了浴的粘性,使气体移动速度减低。基于此原因,脱气速度如图4所示,预先有熔融浴

析出石墨片状化的成长是由熔融浴内的温度梯度差决定的。在所谓密封容器—炭囊内温度的均一性良好,在图3中可以见到析出石墨的片状化成长明显地被阻止了,因而相应地促进了脱气速度。在添加式的炭囊法中,建立1个炭囊=1次使用的方式,试样分析时浴中石墨的溶解、析出状态常常相同,因此,脱气条件总是保持着最好的状态。

总之,以上都是仅把试样放入炭囊分析的情况,可是,要提高像那氮样移动速度比较慢的气体的抽出速度和抽出率,还应该利用同时加入微量Ce的方法。这时Ce的作用是使浴中析出的石墨甚至在3分钟后还仍然保持着如图5所示的球状。事实上由于加入Ce,氮的抽出如表4所见有所好转。

3.3 石墨对氢的吸收

根据加热到高温的石墨坩埚与气体进行一定时间的接触试验,作者们就石墨对气体的吸附现象得到了图6的结果。石墨对CO和N₂几乎不吸附,而证明了温度越高石墨对H₂的吸附越显著。同时,石墨对氢的吸

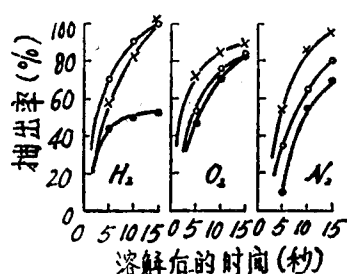
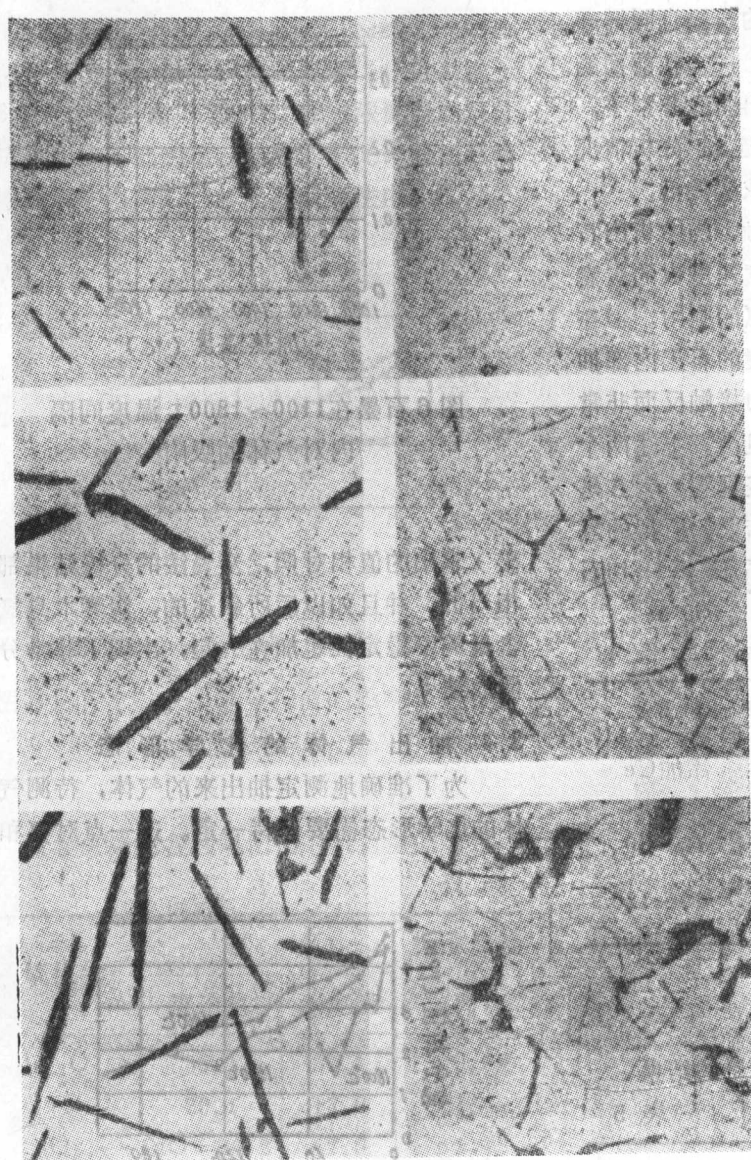


图4 由1800℃熔融浴中抽出气体的曲线

比预先无浴慢,浴的容量愈增加,根据前(1)式判断,这种倾向就越来越大。在这儿



15秒

30秒

60秒

溶解后所保持时间

× 100

石墨坩埚

炭囊

图3 在1800℃的熔融铁浴中石墨析出状况

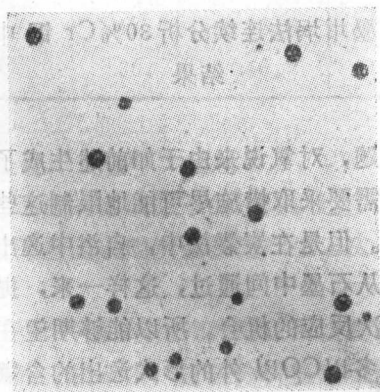


图5 在添加Ce的熔融铁浴中
石墨析出的状况
(1550℃保持3分钟后急冷)

附现象即使在熔融浴中析出的石墨也同样产生，这可以由下面两点说明：一，在前面的图4中予先有浴时，氢的抽出曲线非常平。二、在同一坩埚内同种试样连续分析情况下，如图7所示氢的分析值依次偏低。

这时试样在空容器内熔融，浴中析出石墨与氢不断接触，如果用脱气速度大的炭囊法能够尽可能地减低石墨对氢的吸附。但在炭囊法中，因为气体通过炭囊的石墨内部抽出来，所以在其间石墨与氢的接触反而非常密切，提供了显著吸附氢的机会。上述两个因素的影响在炭囊法中如何表现呢？表5是以高炭钢为对象的实际研究结果。所得的氢的分析值与用真空加热法（不使用一切石

纯铁含氮抽出率的比较 表 4

	抽 出 率 (%)	
	未添加Ce	添加Ce
坩埚法	39~56	72~80
炭囊法	43~85	85~120

炭囊法分析高炭钢中氢含量的结果

表 5

分析编号	全抽出H ₂ 量 (c c)	氢分析值 (PPm)
1	0.105	1.7
2	0.088	0.5
3	0.095	0.7
4	0.110	1.0
5	0.101	0.6
6	0.117	1.3
7	0.068	0.3
8	0.120	1.8

真空加热法的氢分析值：2.5±0.2PPm

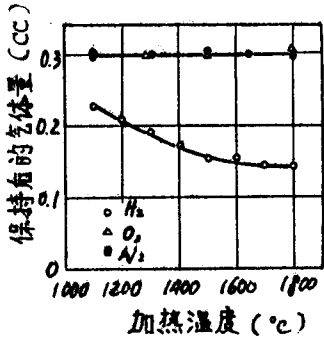


图6 石墨在1100~1800℃温度间隔内对气体的吸附

墨)求出的值相对照，炭囊法的分析结果都相当低。并且如以后所叙述的，炭囊本身氢含量的不稳定性也加在一起，出现了非常分散的结果。

3.4 抽出气体的化学形态

为了准确地测定抽出来的气体，待测气体的化学形态需要保持一定。这一点对氮和

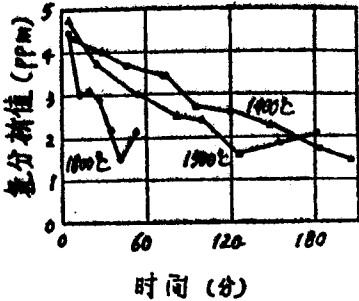
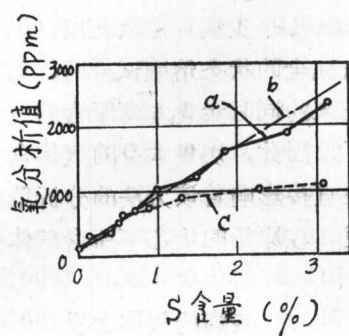


图7 石墨坩埚法连续分析30%Cr 钢 中氢的结果

氢没问题，对氧说来由于如前述生成了各种形态，需要采取措施尽可能地限制这些气体的产生。但是在炭囊法中，自浴中逸出的气体必须从石墨中间通过，这样一来，提供了与碳再次反应的机会。所以能够期望在此阶段有许多以CO以外的形式逸出的含氧原子

的气体转化为CO。图8可以看到这一点。图8是使用石墨坩埚法和炭囊法分析(铁+S)合金时,含S量对二种方法测得的氧分析值影响不同的比较曲线。S允许量在石墨坩埚法中为0.7%,而在炭囊法中为2.0%。



a—炭囊法； b—理论值； c—石墨坩埚法。
图8 共存S对铁中氧分析值的影响(纯铁+FeS)

炭囊法测定各种氧化物中氧含量的结果
表 6

氧化物	氧 (%)		标准偏差 (%)
	理论值	测定值	
Fe ₂ O ₃	30.1	30.1	±0.99
CuO	20.1	13.6	±1.4
SiO _{1+x}	SiO = 36.2	42.5	±1.1
SiO ₂	53.3	53.4	±1.2
TiO ₂	40.1	42.1	±1.4
Al ₂ O ₃	47.0	46.9	±0.6
MgO	39.7	40.2	±1.6

也就是说,合金中S量越增加,以CO以外的形态逸出的含氧原子的气体就越多。两个允许值的差值说明炭囊石墨产生二次反应的效果。

同样以各种氧化物为对象用炭囊法测得的结果列入表6内,这些分析值与理论值吻

合良好。因而可认为,以不管存在于试样中氧化物的形态如何,炭囊法都能进行分析。

4 使用炭囊法的实例

使用炭囊的真空炉的实例如图9-12所示。首先,A型炉是作者和Paesold使用的,在圆筒状的石墨发热体的内侧安装着一个由石墨制的排出器,它与底部的马达直接连接

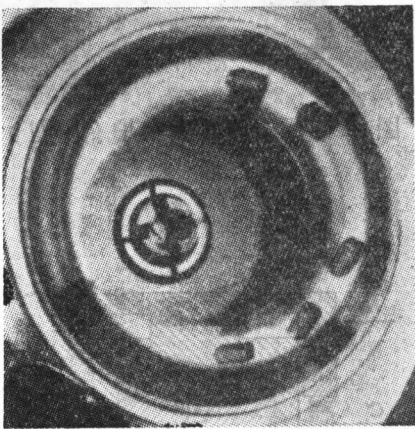
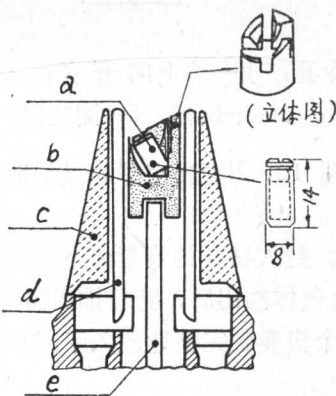


图9 用炭囊的真空炉(A型)



a—炭囊； b—排出口； c—掩蔽体； d—发热体； e—中空回轴转。

图10 A型真空炉的纵剖面图

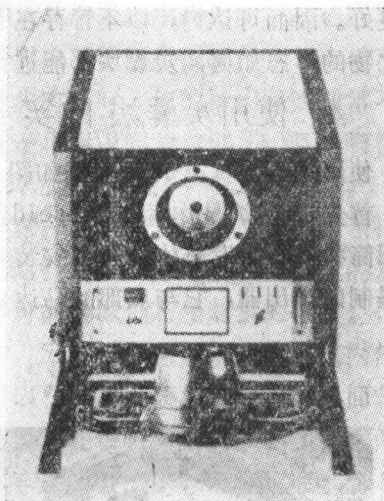
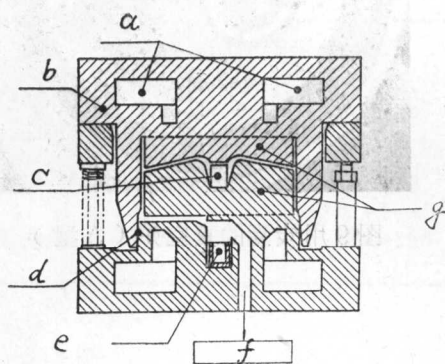


图 11 用炭囊的真空炉 (B 型)



a—水冷孔；b—炉上部开关；c—炭囊；d—O 环；e—干燥器；f—测定器；g—铜。

图 12 B型真空炉的纵剖面图

在一起，封入试样的炭囊由上部投入排出器内加热，气体抽出后，随着排出器的高速旋转，这个炭囊就完整地放入了加热部分的外侧。

其次，B 型炉是作为钢铁中氧的专用分析装置，所用的是 BALZERS 公司出售的 EXHALOGRAPH EAO-201 型。它是脉冲加热，炭囊本身作为发热体的结构。实际操作很简单，将装有试样的炭囊垂直地放入

中心的穴内，只要盖上盖，其后的一系列操作：脱气→加热→气体抽出→加热停止→测定、记录完全以自动化的方式进行。据称最大试样的尺寸：8 毫米 $\phi \times 10$ 毫米，可测范围：0~毫克 O_2 ，所需时间：1.5 分以内。

在炭囊法中，无论哪一个装置都是：1 个试样 = 1 个炭囊 = 1 次使用。当石墨容器在脱气完全的状态熔融试样时，与试样中气体抽出来的同时炭囊本身所含的气体也被抽出来了，因此，炭囊本身的气体含量和它的分散性直接影响着该方法的分析精度。如表 7 所见，在原始的状态下所含气体量多，必

炭囊的气体含量 表 7

炭囊的处理方法	气体含量 (PPM)			测定者
	氧	氮	氢	
未处理	82 ± 4	38 ± 13	21 ± 3	PaeSdd
在 2000°C - 10 ⁻⁵ 托下脱气	2	3	1	
未处理	25~50	45~90	4~20	船匠
在 2000°C - 10 ⁻⁵ 托下脱气后保存在干燥器中	15~33	45~52	4~12	
在 2000°C - 10 ⁻⁵ 托下脱气后保存在真空容器中	10~15	14~20	4~12	

须进行预脱气。但是，尽管进行预处理除氧，要使其残留量减低到一定程度现在仍然是困难的。并且氮和氢的实际分析结果如表 4、5 所见，分散性非常大，除特殊情况外不适于实用。而对氧来说，由表 8 A 型炉再现性试验结果和表 9 B 型炉与以前方法的比较结果可以看出来，都比以前方法的结果好。

最后，在钢铁的气体分析过程中另外还有分析效率和所要处理的分析试样的形状等问题。由于在炭囊法中几乎没有蒸发金属造成的炉内玷污现象，如使用 A 型炉时可以连

用炭囊法反复分析纯铁中氧的结果

表 8

分析 编号	分析值 (%)	抽出CO的量 (毫升)			
		总量	试样	空白	炭囊
1	0.0032	0.054	0.031	0.011	0.012
2	0.0038	0.058	0.036	0.010	"
3	0.0035	0.056	0.028	0.016	"
4	0.0032	0.052	0.027	0.013	"
5	0.0030	0.052	0.027	0.013	"
6	0.0033	0.057	0.031	0.014	"
7	0.0034	0.057	0.032	0.013	"
8	0.0031	0.059	0.032	0.015	"
9	0.0028	0.051	0.024	0.015	"
10	0.0035	0.054	0.030	0.012	"

平均值0.00328%，标准偏差0.00027%。

各种钢铁中氧含量的比较分析结果

表 9

试 样		氧 值 (PPM)		
记 号	种 类	标准值	以前法方	EAO-201
AKP 02	西德标样	175	175 ± 4	180 ± 4
03	"	322	322 ± 15	330 ± 9
04	"	34	34 ± 3	32 ± 4
SRM 1090	NBS标样 (铁块)	491	484 ± 14	487 ± 2
1091	NBS标样 (不锈钢)	131	131 ± 8	127 ± 7
1092	NBS标样 (真空冶炼钢)	28	28 ± 2	29 ± 1

续分析 100 个试样，而且，在该方法中即使粉末试样也容易准确称量和分析。

5 总 结

以前广泛使用的真空熔融钢铁中气体分

析方法的缺点，通过用炭囊代替石墨坩埚有许多改善。尤其是尽可能地防止了蒸发金属的吸气作用、熔融浴粘性增大和特殊形态气体产生等，这是本法的一大优点。但是，对氢的分析，目前在原理上不清楚。同时，对氮的分析仅能作为简便的方法使用。而对氧的分析在可靠性，适用范围和效率等方面，可以作为非常好的方法来使用。但本分析方法的精度受炭囊本身气体含量及其分散性的直接影响，所以我们认为生产更廉价优质的炭囊有助于本分析方法今后的发展。

(参考文献25篇，略)

(张彦华译自《真空》，1972，15卷，第3期
85-92页。余新昌校)

气相色谱测定难熔材料中的氧和氮

用含有少量碳化物的金属作为浴料的还原熔合法,测定难熔材料中的氧和氮是有困难的。

近来,我们研究了以脉冲加热法提取气体,用色谱分析所提取气体的测定难熔材料中氧和氮的快速方法。

半自动装置的气体流程图,是以 XJI-4 色谱仪为基础的(见图 1)。加热器 1 用铜制成,圆筒形,容量为 20 厘米³,里面有两个铜电极,电极两端镶有钼塞。下电极与波纹管连接,加热室侧面的装料孔和不动的上电极的密封,是用真空橡皮来保证的。电极具有水冷套。加热室放在充满氩气氛的手套隔离箱中,电极上的电压是通过功率为 5 千瓦的降压变压器 220%10 伏的次级线圈所供给的。初级迴路上有 PHO-250-9 和磁力起动器,磁力起动器的线圈接到时间继器的出口上。

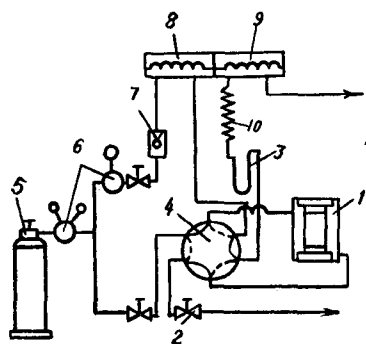


图 1 装置图

1—加热器; 2—阀; 3—液氮浓缩柱; 4—三通活塞; 5—He 瓶; 6—减压阀; 7—流量控制器; 8—检定器的参比部分; 9—检定器的测量部分; 10—色谱柱。

石墨囊用牌号 C-2 光谱分析电极制备的,囊外径为 6 毫米,连盖一起高为 18 毫米,里孔内径 3 毫米,高 10 毫米。

浓缩柱是用不锈钢做成的 U 型管,直径为 7×1 毫米,长 300 毫米。里面三分之一填充粒度为 0.25-0.5 毫米的 5A 分子筛。此柱与系统中的其它元件是绝缘的。所以能够用直流电流,很快地把它由 -196℃ 加热到 300℃。供电电路与上述加热室的电路相同。

色谱分离柱直径为 6 毫米、长 120 厘米,里面填充 5A 分子筛,工作温度 100℃,载气流量 120 厘米³/分钟。

分析方法如下:石墨囊在 He 气流中,以一次脉冲电流 450-480 安培加热烧 4 秒钟,重量为 0.05-0.35 克的待分析试样(重量是在大气下称量的)放在烧过的石墨囊放到加热器中,打开阀 2,以 250 厘米³/分的 He 气流冲洗 40 秒,同时用液态氮冷却浓缩柱 3,然后转动三通活塞 4,使加热器由载气冲洗气路变成工作气路,经石墨囊供电 ~550 安培加热 4 秒钟(在脉冲电流结束时,囊的温度可达到 ~3500℃)。析出的气体经载气在 1 分钟内载至浓缩柱。此后再使加热器转向成载气冲洗气路。取下浓缩柱的杜瓦并,通电 400 安培,5 秒钟加热到 300℃。解析出来的气体进入色谱柱,分离后用检测器检定。用电子电位差计记录色谱图。空白值是以空囊在相同的条件下测定,每天测 3-4 次空白值。

石墨囊放入加热室后,到色谱图记录下来为止的分析过程是自动完成的。操作的连续性是通过电控气压仪 KЭП-12V 所操纵的。它控制电磁阀,两个可逆马达 PD-09,两个为短时间供给加热器和浓缩柱

电压的时间继电器。分析周期为3分钟，包括囊装入加热器和记录上次分析色谱图的时间。

色谱图见图2。由于加热浓缩柱，使得所建立的载气平衡遭到破坏，从而引起了电子电位差计的记录笔移动。第二个氧峰，此氧是载气氩以及氩中的微量杂质。在分析氢化物时，发现了形成大量的甲烷。

为了绘制色谱图，用医用注射器，将定量的纯氮和一氧化碳注到浓缩柱中，运用坐标图进行计算（峰高一毫米；气体量一标准厘米³）。

一些难熔材料的分析结果已列在表中，“±”误差范围内可靠性为95%。粉状和块状试样均可分析。分析结果与中子活化法，真空熔化法、凯氏法及同位素稀释法的数据做了对照。通过二氧化锆和氮化锆来验证了

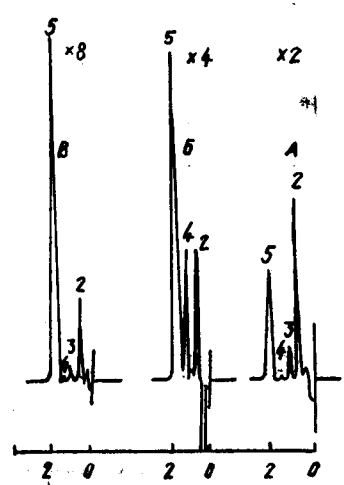


图2 色谱图

A—空囊；E—氢化钛；B—金属钛
1—H₂；2—O₂ + Ar；3—N₂；4—CH₄；
5—CO。

难熔材料中气体测定值（n=8-10），%（重量）

材料	色 谱 法 测 定 值		检 测 值		检 测 方 法
	O ₂	N ₂	O ₂	N ₂	
W	0.005±0.001	<0.001	0.0048±0.0005	未 测	中子活化法
Mo	0.018±0.002	<0.001	0.017±0.001	"	"
Nb	0.036±0.004	0.025±0.003	0.04±0.01	0.026±0.001	O—中子活化法 N—同位素稀释法
Nb	0.060±0.005	0.045±0.004	0.05±0.01	0.044±0.003	"
Zr	0.12±0.01	<0.005	0.110±0.005	未 测	中子活化法
Ti	0.12±0.01	<0.005	0.11±0.01	"	标准样品 №521
Ti	0.14±0.01	<0.005	0.14±0.01	"	标准样品 №522
钢	0.036±0.004	0.015±0.001	未 测	0.0153±0.0007	标准样品 №206—a
钢	0.026±0.003	0.014±0.001	"	0.013±0.0003	标准样品 №284—b
ZrN	0.62±0.04	11.3±0.5	"	11.6±0.3	凯氏法
ZrC	0.71±0.03	0.088±0.05	0.68±0.03	0.93±0.04	O—中子活化法 N—凯氏法
NbC	0.070±0.004	0.010±0.001	0.076±0.003	未 测	中子活化法