

Академия наук СССР

Ордена Ленина Институт геохимии  
и аналитической химии имени В.И.Вернадского

---

На правах рукописи

Карпов Юрий Александрович

МЕТОДЫ ВАКУУМНОЙ ЭКСТРАКЦИИ  
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА,  
УГЛЕРОДА И АЗОТА В ЧИСТЫХ МЕТАЛЛАХ

02.00.02 - аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Москва 1974

Работа выполнена в Государственном ордена Октябрьской  
Революции научно-исследовательском и проектном институте  
редкометаллической промышленности "ГИРЕДМЕТ"

Научный консультант:

доктор технических наук, профессор Л.Л.Кунии

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Ю.А.Клячко,  
доктор технических наук, профессор В.А.Григорян,  
доктор химических наук Р.Н.Рубинштейн

Ведущее предприятие указано в решении Ученого Совета

Автореферат разослан "6" мая 1974 года.

Защита диссертации состоится "25" июня 1974 года  
в 10 час. 30 мин. на заседании Ученого Совета по аналити-  
ческой химии Института геохимии и аналитической химии имени  
В.И.Вернадского АН СССР (ГЕОХИ АН СССР) по адресу:  
Москва, В-334, Воробьевское шоссе, 47-а, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ  
АН СССР.

Ученый секретарь Совета  
кандидат химических наук

Корчемная

Е.К.Корчемная

---

Анализ металлов и неорганических материалов на содержание газообразующих примесей связан с обширной областью явлений, всестороннее изучение которых имеет большое значение для решения многих сложных проблем как теоретического, так и прикладного характера.

Определение газообразующих примесей в металлах является важной составной частью современной аналитической химии и имеет некоторые принципиальные особенности. Важнейшая из этих особенностей заключается в сильном влиянии окружающей среды, которая состоит из искоемых компонентов, на концентрацию определяемой примеси в образце и особенно на его поверхности, а также на величину фона. Другая особенность состоит в том, что газообразующие примеси обладают прочными химическими связями с большинством элементов Периодической системы, поэтому отделение примесей от основы представляет значительные трудности.

Первая работа в области определения газов в металлах была опубликована более ста лет назад, однако стремительное развитие данного направления в аналитической химии наблюдается лишь в последние десятилетия. Это обусловлено в первую очередь успехами в получении и применении металлов и неорганических веществ особой чистоты. Только в наши дни появилась действительно огромная потребность в этих веществах, без них невозможно развитие современной полупроводниковой и атомной техники, квантовой электроники, ракетной техники, авиации, судостроения.

Естественно, что прогресс в технологии и исследовании чистых металлов и сплавов тесно связан с развитием методов определения газообразующих примесей, улучшением аналитических характеристик этих методов.

К настоящему времени усилиями советских и зарубежных ученых создан комплекс методов анализа различных материалов

на содержание газообразующих примесей. Основными среди этих методов являются активационные, спектральные, химические методы, высокотемпературная экстракция, масс-спектрометрия и некоторые другие.

В диссертации предметом исследования явились методы вакуумной экстракции для определения наиболее типичных газообразующих примесей (кислорода, углерода и азота) в чистых металлах. Эти методы, как известно, основаны на полном выделении примеси из образца в виде газа с последующей идентификацией и измерением количества определяемого элемента.

По своей физико-химической сущности методы вакуумной экстракции позволяют сочетать высокую чувствительность анализа с простотой аппаратного оформления и большой производительностью, что создает предпосылки для широкого внедрения этих методов в практику промышленных и исследовательских лабораторий.

В диссертационной работе решались следующие основные задачи:

теоретическое и экспериментальное изучение механизма удаления газообразующих примесей из образца;

исследование аналитических возможностей и источников погрешностей методов вакуумной экстракции;

создание новых методов (в том числе с использованием вакуумной экстракции для радиохимического выделения изотопов при активационном анализе);

расширение круга определяемых примесей и числа анализируемых материалов;

разработка лабораторной и промышленной аппаратуры;

выявление основных направлений и перспектив развития методов вакуумной экстракции.

Главными объектами исследования явились чистые тугоплавкие, редкоземельные и рассеянные металлы, по газосодержанию которых имелась минимальная информация и анализ которых представляет наибольшие трудности.

Объём диссертации 270 страниц. В работе 58 таблиц и 55 рисунков. Библиография включает 297 наименований.

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и выводов.

Первая глава посвящена сопоставлению аналитических характеристик современных методов определения следовых количеств газообразующих примесей в металлах, изучению перспектив этих методов и рациональных областей их применения.

Вторая глава разделена на три раздела, в которых изложены результаты термодинамического исследования предельной чувствительности методов вакуумной экстракции, рассмотрены вопросы кинетики удаления газообразующих примесей из образца, проведено теоретическое и экспериментальное изучение основных погрешностей исследуемых методов.

В третьей главе даны результаты аппаратурных исследований. Сформулированы основные принципы конструирования аналитических установок для определения газообразующих примесей, описаны конструктивные особенности созданных приборов лабораторного и промышленного назначения.

Четвертая глава посвящена изложению новых вариантов методов вакуумной экстракции для определения кислорода, углерода и азота в чистых металлах. Определены аналитические характеристики разработанных методов. Приведены примеры внедрения этих методов в промышленность и их применения для усовершенствования технологических процессов и нахождения ряда физико-химических параметров в системах "газ - металл".

В диссертации рассмотрены, исследованы и разработаны следующие предложенные нами новые методы вакуумной экстракции:

1. Метод восстановительного плавения для определения кислорода в редких и рассеянных металлах. Основной предпосылкой для успешного применения восстановительного плавения, как и других методов вакуумной экстракции, является достижение высокой степени извлечения определяемого элемента, что в данном случае обеспечивается за счёт реакции взаимодействия кислорода с углеродом при высоких температурах в вакууме, а также благодаря растворению анализируемого образца в металлическом расплаве определенного состава. Правильный выбор состава расплава способствует повышению термодинамической активности газообразующей примеси в расплаве и, тем самым, увеличению степени экстракции.

2. Метод окислительного плавения, при анализе которым пробу вводят в вакуумированный металлический расплав, насыщен-

ный кислородом. При растворении в ванне образца углерод, содержащийся в нём, окисляется, и продукты реакции выделяются в газовую фазу. Использование этого метода позволяет существенно повысить чувствительность анализа по сравнению с традиционным методом сжигания пробы в кислороде. Это достигается благодаря снижению поправки холостого опыта и применению компактных образцов, что позволяет резко уменьшить вклад поверхностных загрязнений в суммарную ошибку анализа.

3. Метод определения азота в безуглеродистой ванне, который заключается в растворении пробы в вакуумированном расплаве металла с минимальной растворимостью азота (в частности, в расплаве никеля). В результате растворения образца в ванне термодинамическая активность азота возрастает, что способствует его выделению в газовую фазу. Метод позволяет получить более высокую степень экстракции и большую стабильность результатов, чем методы восстановительного и окислительного плавления, благодаря устранению вредного влияния соединений углерода (или кислорода), находящихся на поверхности расплава.

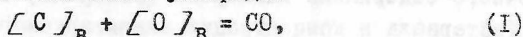
4. "Комбинированные" методы определения кислорода и азота, включающие операции облучения пробы гамма-квантами (при определении кислорода) или быстрыми нейтронами (при определении азота), снятия поверхностного слоя пробы после облучения, выделения радиоизотопов кислорода и азота вакуумной экстракцией, измерения наведенной активности выделенных изотопов. Эти методы обладают более высокой чувствительностью благодаря полному устранению влияния поверхностных загрязнений и фонового газовыделения из печи на результаты анализа.

В физико-химическом аспекте перечисленные методы вакуумной экстракции удобно разделить на три группы: а) экстракция определяемого элемента в восстановительной среде из металлического расплава, насыщенного углеродом; б) в окислительной среде из расплава, насыщенного кислородом; и в) в "нейтральной" среде из металлического расплава без применения восстановителя или окислителя. Независимо от применяемого метода выбор оптимальных условий анализа базируется на знании механизма процесса экстракции, который можно исследовать с помощью химической термодинамики и кинетики.

# 1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДАЛЕНИЯ КИСЛОРОДА, УГЛЕРОДА И АЗОТА ИЗ РАСПЛАВОВ В ВАКУУМЕ.

## 1. Расчётная оценка предельной чувствительности методов вакуумной экстракции.

В основе методов определения кислорода и углерода вакуумной экстракцией лежит реакция восстановления углеродом в вакууме кислородсодержащих соединений и окисления кислородом углеродсодержащих соединений анализируемого вещества. И в том, и в другом случае основным продуктом взаимодействия кислорода и углерода является окись углерода.



где:

$[C]_B$  - концентрация растворенного в расплаве (ванне) углерода,

$[O]_B$  - концентрация растворенного в ванне кислорода.

Константа равновесия этой реакции  $K = \frac{P_{CO}}{a_O a_C}$ , откуда

$$[O]_B = \frac{P_{CO}}{K \cdot f_O a_C}, \quad (2)$$

$$[C]_B = \frac{P_{CO}}{K f_C a_O}$$

где:

$P_{CO}$  - давление окиси углерода над расплавом, ат.

$a_O$  и  $a_C$  - термодинамическая активность кислорода и углерода в ванне.

$f_O$  и  $f_C$  - коэффициенты активности кислорода и углерода в ванне.

Реакция (I) отличается тем, что отрицательное значение изобарно-изотермического потенциала реакции окисления углерода (в противоположность реакциям окисления металлов) с повышением температуры по абсолютной величине возрастает. Поэтому углеродом можно восстановить все металлические окислы, а кислородом окислить карбиды, если выбрать температуру процесса достаточно высокой. Кроме того, полному протеканию реакции существенно способствует снижение парциального давления окиси углерода над расплавом.

Приведенные в диссертации термодинамические расчеты предельной чувствительности методов вакуумной экстракции выполнены, в основном, для железной и никелевой ванн. Принцип расчета заключается в следующем.

Спределение кислорода и углерода. Из литературных данных находили растворимость кислорода (углерода) в ванне при температуре анализа и  $P_{CO} = 1$  ат. Затем рассчитывали равновесную концентрацию кислорода (углерода) в данном расплаве при снижении давлений окиси углерода до значений, имеющих место на практике ( $10^{-8}$  ат), после чего определяли зависимость остаточного содержания кислорода (углерода) от состава расплава (материала и концентрации анализируемого образца): В случае добавления в ванну анализируемого металла

$$[O, C]_{Me + B} = \frac{[O, C]_B}{f_{O(c)}^{Me}}, \text{ где:} \quad (3)$$

$[O, C]_{Me + B}$  - остаточная концентрация кислорода (углерода) в расплаве: материал ванны - анализируемый металл, % вес.

$f_{O(c)}^{Me}$  - коэффициент активности кислорода (углерода) с учётом влияния анализируемого металла.

Величину  $f_{O(c)}^{Me}$  можно найти с помощью параметров взаимодействия по Ваннеру. В общем случае зависимость коэффициентов активности отдельных составляющих от концентрации других компонентов для систем: материал ванны - анализируемый металл - кислород - углерод удобно представить в следующем виде:



$$\begin{pmatrix} e_g f_o^{o,c,me} \\ e_g f_c^{o,c,me} \\ e_g f_{me}^{o,c,me} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_o^o e_o^c e_o^{me} \\ e_c^o e_c^c e_c^{me} \\ e_{me}^o e_{me}^c e_{me}^{me} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_o \\ c_c \\ c_{me} \end{pmatrix} \quad (4)$$

- где:  $c_o$  - концентрация кислорода в расплаве, % вес;  
 $c_c$  - концентрация углерода в расплаве, % вес;  
 $c_{me}$  - концентрация анализируемого металла в расплаве, % вес;

$e_i^j = \frac{\partial e_g f_i}{\partial c_j}$  - параметр взаимодействия.

При определении кислорода восстановительным плавлением  $a_o = 1$  (анализ ведется в графитовом тигле) и  $f_o^o \approx 1$ , так как концентрация кислорода в расплаве очень мала. При определении углерода окислительным плавлением  $a_o = 1$ ,  $f_c^c \approx 1$ . Поэтому

$$e_g f_o^{me} = e_o^{me} \cdot c_{me}; \quad e_g f_c^{me} = e_c^{me} \cdot c_{me}$$

Определение азота. Применительно к определению азота в безуглеродистой ванне уравнения (2) и (3) приобретают вид:

$$[N]_B = \frac{p_{N_2}^{1/2}}{f_N}; \quad [N]_{Me+B} = \frac{[N]_B}{f_N^{me}} \quad (5)$$

- где:  $p_{N_2}$  - давления азота над расплавом, ат.;  
 $f_N$  - коэффициент активности азота в ванне;  
 $f_N^{me}$  - коэффициент активности азота, обусловленный влиянием анализируемого металла.

При расчётах необходимо было учесть то обстоятельство, что остаточная концентрация определяемой примеси в расплаве не полностью адекватна предельной чувствительности анализа. Равновесная концентрация определяемого элемента в расплаве ванна - анализируемый материал в большинстве случаев выше, чем

равновесная концентрация этого элемента в ванне. При введении пробы в ванну искомая примесь растворяется во всем объёме расплава. В случае сильного влияния анализируемого металла на равновесную концентрацию газообразующей примеси и большого отношения массы ванны к массе образца значительная часть определяемого элемента останется в расплаве. Поэтому нами была выведена формула для расчёта предельной чувствительности методов вакуумной экстракции с учётом фактора разбавления пробы. За предельную чувствительность ( $C_{пр}$ , % вес) принята концентрация, одна десятая часть которой не может быть экстрагирована и остается в расплаве.

$$C_{пр} = [П]_{в} \cdot \left[ \frac{g_{в} (1 - f_{п}^{me})}{g_{me} \cdot f_{п}^{me}} + \frac{1}{f_{п}^{me}} \right] \cdot 10 \quad (6)$$

где:  $[П]_{в}$  - остаточная концентрация определяемой примеси в ванне, % вес;  
 $g_{в}$  - вес ванны, г;  
 $g_{me}$  - вес металла, г.  
 $f_{п}^{me}$  - коэффициент активности примеси с учётом влияния анализируемого металла.

На рисунки 1, 2 и 3 показаны расчётные кривые зависимости предельной чувствительности определения кислорода, углерода и азота от концентрации анализируемого металла в ванне. Из рассмотрения этих кривых можно сделать следующие заключения: а) предельная чувствительность, достигаемая с помощью методов вакуумной экстракции, весьма высока и составляет для различных объектов анализа и определяемых примесей  $7 \cdot 10^{-6}$  -  $7 \cdot 10^{-12}$  % вес; б) наиболее сильно зависит от свойств анализируемого металла и его концентрации в ванне чувствительность определения кислорода, поэтому для анализа на содержание кислорода каждой группы металлов с близкими свойствами требуется проведение специальных методических работ; в) при определении азота зависимость чувствительности от свойств и концентрации анализируемого металла меньше, чем в случае определения кислорода, но выражена достаточно ярко. Более низкая чувствительность определения азота объясняется квадратичной зависимостью остаточной концентрации от степени вакуумирования; г) чувстви-

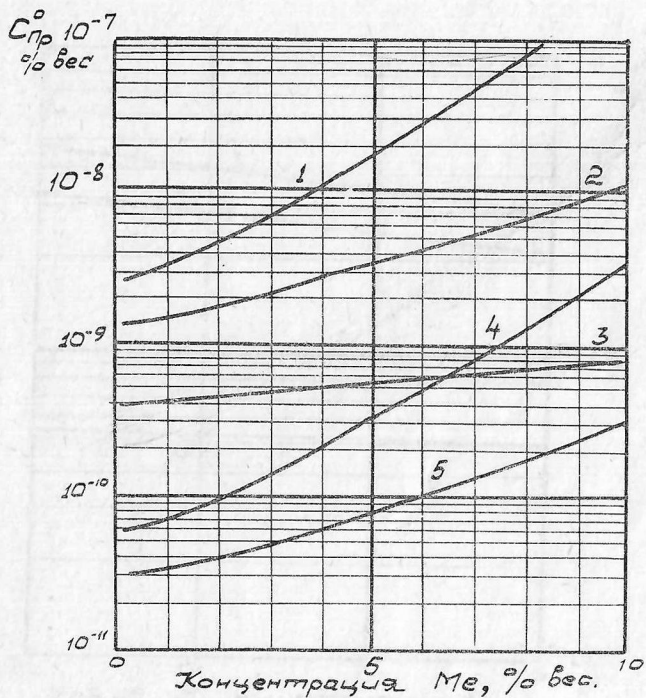


Рис. I. Зависимость предельной чувствительности определения кислорода ( $C_{пр}^0$ ) при анализе в железной и никелевой ваннах от концентрации анализируемого металла:

I - Ванадий в железной ванне; 2 - Ниобий в железной ванне; 3 - Хром в железной ванне; 4 - Хром в никелевой ванне; 5 - Кремний в никелевой ванне.

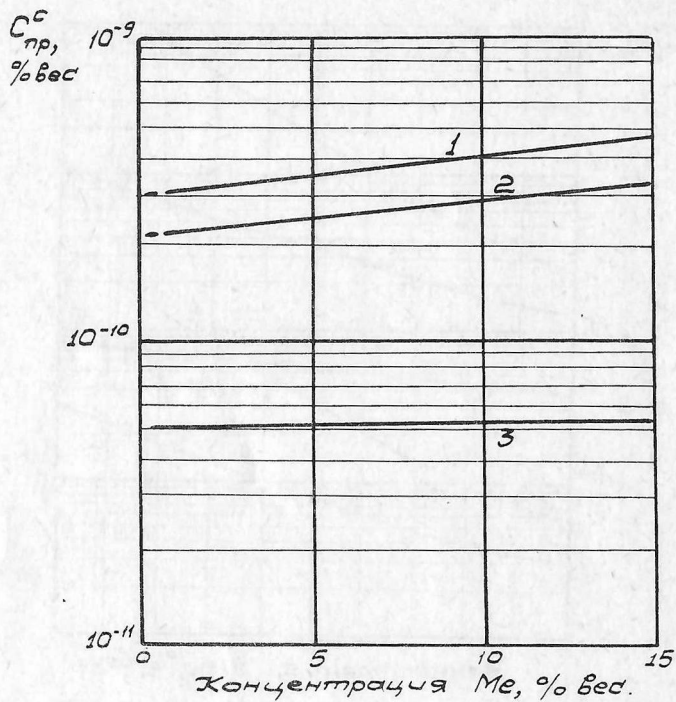


Рис. 2. Зависимость предельной чувствительности определения углерода ( $C^C_{пр}$ ) от концентрации анализируемого металла:

1 - титан; 2 - ванадий; 3 - вольфрам.

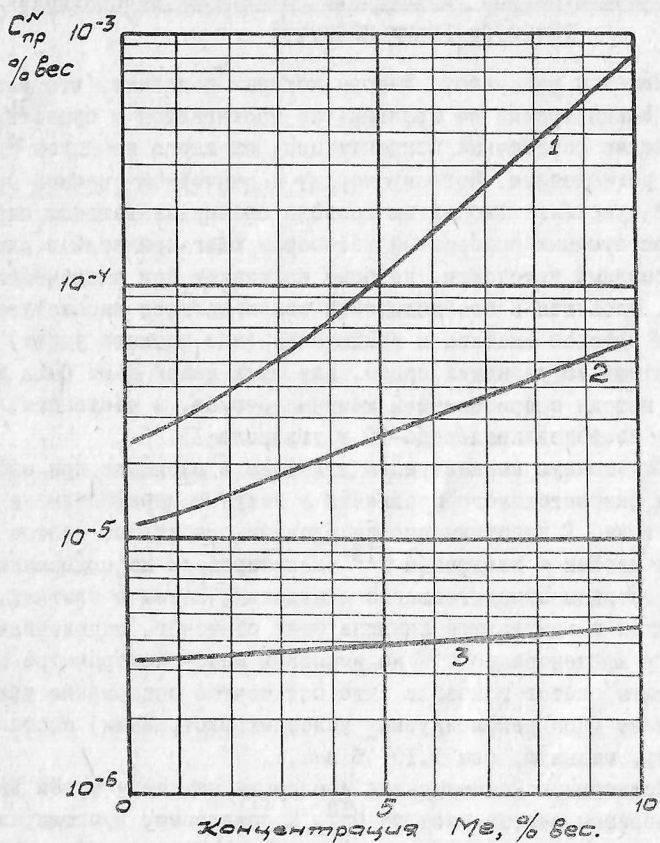


Рис. 3. Зависимость предельной чувствительности определения азота ( $C_{\text{пр}}$ ) в никелевой ванне от концентрации анализируемого металла: 1 - титан; 2 - ниобий; 3 - вольфрам.

тельность определения углерода мало зависит от состава расплава, поэтому возможно нахождение единых условий анализа на содержание углерода для широкого круга материалов.

## 2. Экспериментальное определение остаточных концентраций газобразующих примесей

Имеется ряд работ, авторы которых полагают, что равновесные концентрации на практике не достигаются и существуют критические остаточные концентрации, на много порядков превышающие равновесные. Поэтому наряду с расчётной оценкой предельной чувствительности мы провели экспериментальное определение остаточных содержаний газобразующих примесей в расплавах. Основные трудности, которые возникают при выполнении этой работы, сводятся к необходимости использования высокочувствительных методов анализа и исключения (или точного учёта) поверхностных загрязнений пробы. Для этих целей нами были использованы методы с применением меченых атомов, в частности, стабильных изотопов кислорода- $^{18}$  и углерода- $^{13}$ .

Остаточную концентрацию углерода в расплаве при анализе методом окислительного плавления в вакууме определили на примере ниобия. В пластины ниобия вводили стабильный изотоп  $C^{13}$ . Образцы ниобия с введенным  $C^{13}$  анализировали на содержание углерода методом окислительного плавления. Затем в слитках, получившихся в результате анализа этих образцов, определили остаточную концентрацию  $C^{13}$  на искровом масс-спектрометре МС-7. Результаты опытов показали, что остаточное содержание углерода в расплаве (при рекомендуемых условиях экстракции) составляет величину, меньшую, чем  $5 \cdot 10^{-7}$ % вес.

Остаточную концентрацию кислорода находили путём введения в образцы железа изотопа  $O^{18}$ . К сожалению, чувствительность искровой масс-спектрометрии для этого случая оказалась недостаточной из-за фоновых наложений от изотопов железа и воды. Применение чувствительных активационных методов для анализа высокоуглеродистых образцов на содержание остаточного кислорода оказалось невозможным из-за сорбции кислорода включениями графита по всему объёму образца.

Поэтому для решения задачи мы применили следующий приём. Приготовили образцы железа, в которые ввели изотоп кислоро-

да  $O^{18}$ . Эти образцы проанализировали методом восстановительного плавления в графитовом тигле. Затем после окончания анализа слитки металла извлекали на воздух и вновь анализировали методом восстановительного плавления на установке с масс-спектральным анализатором. Экстрагированный при этом кислород состоял из кислорода, сорбированного образцом при соприкосновении с атмосферой (и, следовательно, имеющего природный изотопный состав), а также из растворенного в пробе кислорода, который не был экстрагирован ранее в процессе анализа восстановительным плавлением. Этот кислород обогащён изотопом  $O^{18}$ . По отклонению изотопного состава кислорода в выделенной газовой смеси от природного определили содержание остаточного кислорода в расплаве. Это содержание оказалось на уровне  $(1-2) \cdot 10^{-5}\%$  вес.

Таким образом, экспериментально найденные значения остаточных концентраций примесей, хотя и далеки от равновесных, достаточно низки и составляют  $\approx 10^{-5}$  -  $\approx 10^{-7}\%$  вес.

## II. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ ЭКСТРАКЦИИ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Термодинамические исследования указали на значительные потенциальные возможности методов вакуумной экстракции. Реализация этих возможностей становится осуществимой в случае завершения процесса экстракции в короткие промежутки времени. Поэтому нами было проведено теоретическое и экспериментальное изучение кинетических особенностей процессов дегазации металлических расплавов при анализе методами вакуумной экстракции.

Процесс удаления примеси из образца в методе вакуумной экстракции складывается из следующих стадий:

- 1) растворение образца в ванне;
- 2) массоперенос примеси, включающий диффузию в расплаве, переход через границу расплав - вакуум и химическую реакцию на поверхности;
- 3) отвод экстрагированного газа от поверхности ванны путём откачки диффузионным насосом.

Трудно предположить, что третья стадия - процесс массопереноса молекул окиси углерода и азота в объёме газовой фазы может лимитировать процесс в целом, поскольку коэффициент массопереноса молекул окиси углерода и азота в газовой фазе на несколько порядков превышает коэффициенты массопереноса кислорода, азота и углерода в жидком металле. Поэтому данную стадию можно из рассмотрения исключить.

Вопросы растворения пробы в расплаве были изучены экспериментально на примере анализа ниобия в никелевой ванне. Образцы сбрасывали в расплав и спустя определённый промежуток времени прекращали нагрев тигля, охлаждали расплав, извлекали слиток и исследовали его металлографически. Эти опыты показали, что время полного растворения образцов ниобия весом 1 грамм в никелевой ванне весом 10 граммов составляет около 30 секунд, равномерное распределение ниобия в расплаве достигается примерно за 2 минуты. Отсюда следует, что процесс растворения пробы как правило, не является лимитирующим звеном в экстракции газообразующих примесей, но может быть определяющим при выделении радионуклида  $O^{15}$ , период полураспада которого составляет 2 минуты.



I. Решение задачи о массопереносе газообразующих примесей через границу расплав - вакуум.

Наиболее типичной при определении газообразующих примесей является ситуация, когда образец растворяется достаточно быстро, в объёме ванны образуется однородный раствор, и лимитирующим звеном процесса становится массоперенос определяемого элемента из расплава в вакуум. В таком предположении была сформулирована и решена задача (применительно к определению кислорода и углерода) о массопереносе через поверхностный слой на границе расплав-вакуум.

В силу сказанного выше требуется решить уравнение Фика

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

$$0 < x < \delta; \quad t > 0 \quad (7)$$

с начальным условием

$$c(x,0) = 0; \quad 0 < x < \delta. \quad (8)$$

и краевыми условиями

$$x=0; \quad D \frac{\partial c(0,t)}{\partial x} = \alpha [c(0,t) - \Gamma C_G(t)]$$

$$x=\delta; \quad c(\delta,t) = C_0(t) \quad (9)$$

- где:  $C_0(\bar{t})$  - концентрация примеси в объёме ванны, % вес;  
 $C_G(\bar{t})$  - концентрация газа в откачиваемом объёме, % об;  
 $D$  - коэффициент диффузии кислорода (углерода), см<sup>2</sup>/сек;  
 $C_0$  - начальная концентрация примеси в ванне;  
 $\Gamma$  - константа Генри;  
 $\alpha$  - коэффициент массопереноса кислорода (углерода), см/сек.

Целью решения задачи является нахождение зависимости от времени концентрации примеси в расплаве и откачиваемом объёме (экстракционной части аналитического прибора). Показано, что решение сформулированной задачи для  $C_0(\bar{t})$  и  $C_G(\bar{t})$  достаточно хорошо аппроксимируется решением системы

$$C_o(t) = C_o - A_{dk} \cdot K \int_0^t \{C_o(\tau) - C_r(\tau)\} d\tau$$

$$C_r(t) = A_{dk} \cdot K_1 \cdot C_o \int_0^t e^{-r(t-\tau)} (C_o(\tau) - C_r(\tau)) d\tau$$
(10)

где:

$$K = \frac{DS}{\delta V}; \quad K_1 = \frac{DS}{\delta V_{эфф}}$$

$$A_{dk} = \frac{R_d}{R_k + R_d}$$

$S$  - площадь поверхности раздела "ванна-вакуум", см<sup>2</sup>;  
 $r$  - отношение эффективной скорости откачки к эффективному объёму  $V_{эфф}$ , т.е. учитывается зависимость  $r$  от поглощения на возгонах;

$R_d$  - диффузионное сопротивление ( $\delta/D$ )

$R_k$  - кинетическое сопротивление ( $1/\alpha$ )

Если считать, что скорость откачки достаточно велика, достаточно хорошим приближением к точному решению задачи можно считать выражение

$$C_o(t) = C_o \exp [-A_{dk} K t]$$

$$C_r(t) = \frac{A_{dk} \cdot K C_o}{r - A_{dk} K} \left[ \exp \{-A_{dk} K t\} - \exp (r t) \right]$$
(11)

Обозначив  $A_{dk} \cdot K = B$ , запишем уравнение (11) для  $C_o(t)$  в виде

$$\lg \frac{C_o(t)}{C_o} = -Bt$$

Переходя от концентраций к величинам, измеряемым экспериментально, получим

$$- \lg \left( 1 - \frac{g_{co}}{g_o} \right) = t g \varphi t$$
(12)

где:  $g_{co}$  - количество окиси углерода, выделившейся из расплава, г;

$g_o$  - исходное количество кислорода (углерода) в расплаве, г;

$\varphi$  - угол наклона кривой к оси абсцисс в координатах:

$$- \lg \left( 1 - \frac{g_{co}}{g_o} \right) - t$$

## 2. Экспериментальное изучение кинетики дегазации металлических расплавов в вакууме.

Экспериментальное изучение кинетики удаления кислорода по изменению давления окиси углерода в экстракционной части установки (нахождение  $C_T(t)$ ) проводили на приборе "Эволограф УН-8" фирмы "Гереус". В качестве датчика использовали ионизационный манометр с пределами измерения  $10^{-2} - 10^{-6}$  тор. Объектом исследования служил ниобий электронно-лучевой плавки. Типичные кинетические кривые, полученные в процессе анализа этого ниобия в палладиевой, платиновой, кобальтовой, железной ваннах, а также методом вакуум-нагрева, показаны на рис. 4. Кривые можно разделить на два типа. Для первого типа, к которому относятся кривые, присущие методикам с применением платиновой и палладиевой ванн, а также вакуум-нагреву (рис. 4а), характерно возрастание давления в начальный момент времени и последующее экспоненциальное снижение давления. Для кривых второго типа, присущих методикам с применением железной, никелевой и кобальтовой ванн (рис. 4б), характерно появление дополнительных пиков, которые можно объяснить медленным растворением пробы и образованием графитовой корки - "спели", время от времени прорываемой пузырьками выделяющихся газов. Следует отметить достаточно хорошее соответствие полученных кривых, особенно при анализе в платиновой ванне, расчётной зависимости  $C_T(t)$ .

Экспериментальное нахождение изменения концентрации определяемой примеси в расплаве,  $C_O(t)$ , по изменению её концентрации в анализаторе выполнено с помощью радиоизотопа  $O^{15}$  и стабильного изотопа  $C^{13}$ . В первом случае для регистрации использовали сцинтилляционный детектор, во втором - масс-спектрометр МХ1302. . Использование меченых атомов позволило исключить мешающее влияние фонового газовыделения, поверхностных загрязнений и других факторов на результаты измерений. Полученные кривые представлены на рис. 5 и 6. В таблице I даны условия проведения опытов с изотопом  $O^{15}$ . Из решения задачи об экстракции из расплава (уравнение 12) следует, что в координатах  $-C_T(1 - \frac{q_{CO}}{q_O}) - t$  зависимость концентрации кислорода (или углерода) в расплаве от времени должна иметь линейный характер. Как видно из рассмотре-

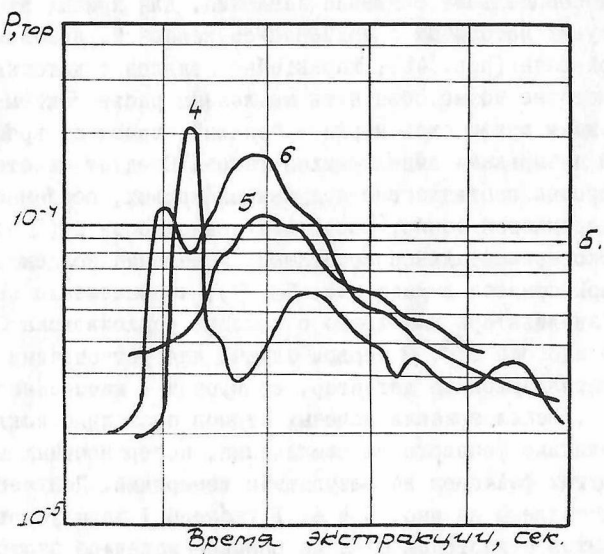
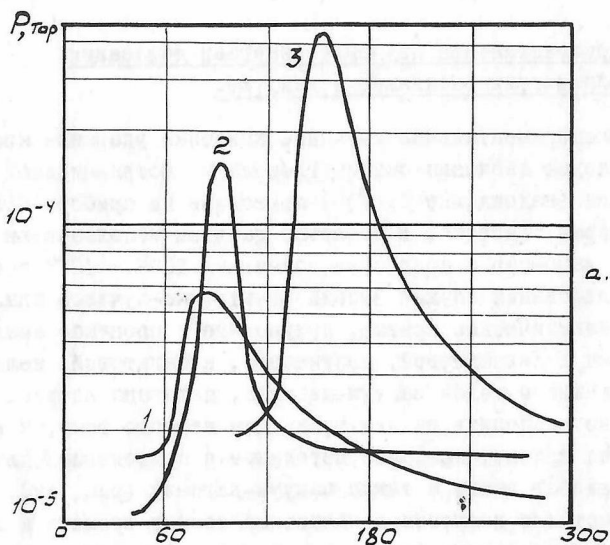


Рис. 4. Типичные кинетические кривые давления газа в экстракционной части установки (1 - вакуум-нагрев при  $2000^{\circ}\text{C}$ ; 2 - палладиевая ванна; 3 - платиновая ванна; 4 - железная ванна; 5 - никелевая ванна; 6 - кобальтовая ванна)

Т а б л и ц а I

Исследование кинетики процесса экстракции кислорода с помощью радиоизотопа  $^{15}\text{O}$ 

№ кривых на рис.	Металл	Константа скорости, сек <sup>-1</sup>	Время экстракции, мин		Условия проведения опытов
			$\frac{q_{\text{CO}}}{q_{\text{CO}}^{t=0}} = 0,9$	$\frac{q_{\text{CO}}}{q_{\text{CO}}^{t=0}} = 0,95$	
1	Ниобий	$8,7 \cdot 10^{-4}$	18,5	25	Вакуум-нагрев без расплавления образца при температуре 2000°C
2	Никель	$1,4 \cdot 10^{-2}$	1,2	1,6	Вакуум-плавление без ванны при температуре 1750°C
3	Ванадий	$1,1 \cdot 10^{-2}$	1,5	2,0	Вакуум-плавление без ванны при температуре 1950°C
4	Ванадий	$7,8 \cdot 10^{-3}$	3,8	5,0	Вакуум-плавление в никелевой ванне при температуре 1750°C без перемешивания расплава
5	Ванадий	$4,4 \cdot 10^{-3}$	2,2	3,2	Вакуум-плавление в железной ванне при температуре 1750°C
6	Ванадий	$1 \cdot 10^{-2}$	1,7	2,2	Вакуум-плавление в никелевой ванне при температуре 1750°C с перемешиванием расплава путём введения газосодержащих добавок
7	Ниобий	$1,3 \cdot 10^{-2}$	1,3	1,7	Вакуум-плавление в платиновой ванне при температуре 1900°C

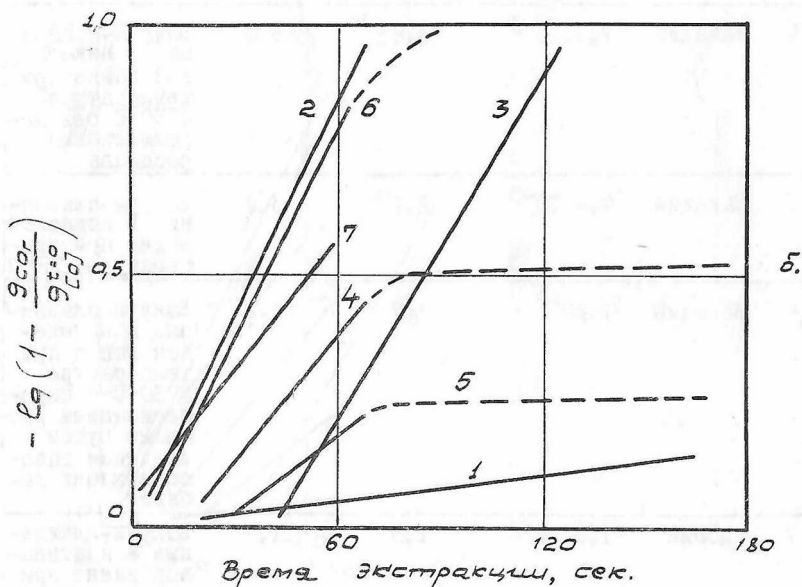
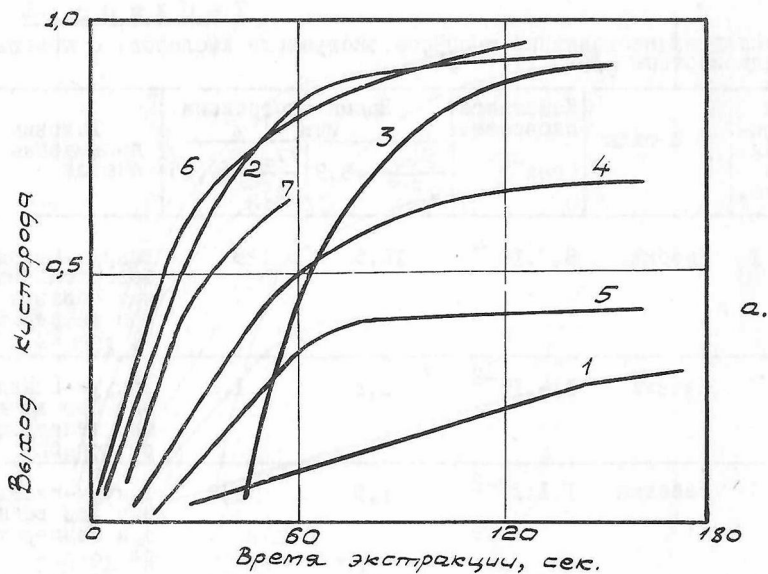


Рис. 5. Кинетика экстракции кислорода при анализе никеля, ванадия и ниобия в различных условиях (см. таблицу I).

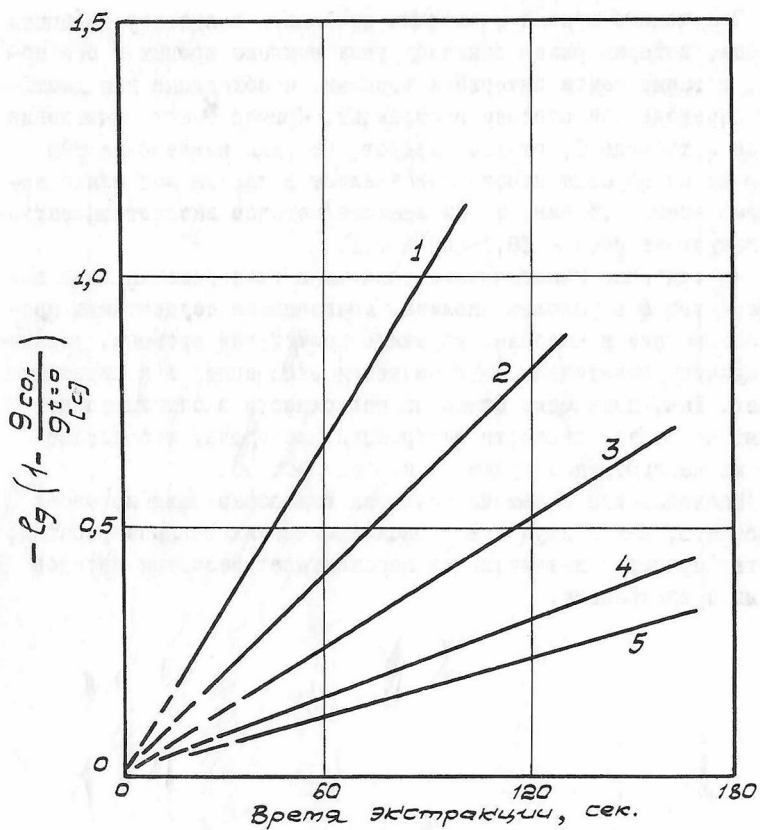


Рис. 6. Кинетика экстракции углерода при анализе различных металлов:

1 - титан; 2 - цирконий; 3 - ванадий; 4 - молибден; 5 - ниобий.

ния кривых рис. 5б и рис. 6, линейный ход имеет место как в случае определения кислорода восстановительным плавлением, так и в случае определения углерода окислительным плавлением, что согласуется с выбранной моделью.

Полученные кривые позволили вычислить константу скорости процесса, которая равна тангенсу угла наклона кривых к оси абсцисс, а также найти интервалы времени, необходимые для достижения определенной степени экстракции. Пример таких вычислений показан в таблице I, откуда следует, что для извлечения 90% кислорода из образца ниобия при анализе в платиновой ванне необходимо всего 1,3 мин, а при анализе методом высокотемпературного вакуум-нагрева - 18,5 мин и т.д.

Проведенные кинетические расчеты и эксперименты дали возможность выбрать условия анализа, позволяющие осуществить процесс экстракции в наиболее короткие промежутки времени, установить причины кинетического торможения экстракции в конкретных случаях. Так, появление спели на поверхности расплава резко снижает константу скорости экстракции кислорода, что хорошо видно из рассмотрения кривых 4 и 5 на рис. 5б.

Исследование кинетики удаления газообразующих примесей из расплава, как и изучение термодинамических закономерностей, свидетельствует о значительных перспективах развития методов вакуумной экстракции.



### Ш. МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ, АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И ИСТОЧНИКИ ПОГРЕШНОСТЕЙ МЕТОДОВ ВАКУУМНОЙ ЭКСТРАКЦИИ

Проведенное теоретическое и экспериментальное изучение механизма экстракции газообразующих примесей позволило нам разработать ряд новых вариантов метода вакуумной экстракции, расширить круг определяемых примесей и анализируемых объектов, повысить чувствительность анализа.

В работе, в основном, использовали понятие экспериментальной или гарантируемой чувствительности  $S_g$ . За такую чувствительность принимали удвоенное стандартное отклонение ( $2S$ ) результата многократного определения примеси, концентрация которой близка к предполагаемому пределу обнаружения. В этом значении чувствительности учтены все факторы, влияющие на результаты анализа. Нахождение гарантируемой чувствительности является экспериментальным доказательством того, что реально достигнутая чувствительность не ниже найденной опытным путём.

В таблице 2 указаны основные из разработанных нами методов вакуумной экстракции и их экспериментальные чувствительности.

Разработка каждого нового метода проходила несколько этапов.

Вначале выполняли термодинамические и кинетические расчёты, позволяющие выбрать предварительный вариант условий экстракции, спланировать экспериментальную часть работы.

Затем проводили опыты по оценке правильности анализа в выбранных условиях. Это один из наиболее сложных этапов в разработке методов определения газообразующих примесей. Применение наиболее распространенного способа — метода добавок — не всегда надежно, так как различие форм нахождения примеси в материале пробы и в добавке может существенно повлиять на полученные результаты. Из-за большой распространенности газообразующих элементов в окружающей среде сложно осуществить введение в образец малых количеств примеси; их присутствие трудно обнаружить на фоне поверхностных загрязнений. Следующий способ — подтверждение правильности анализа другими независимыми методами — тоже не всегда надежен и универсален. Поэтому мы ста-

Т а б л и ц а 2

Экспериментальная (гарантируемая) чувствительность методов вакуумной экстракции для определения кислорода, углерода, азота в чистых металлах и их соединениях.

Метод	Условия анализа	Анализируемые материалы	Определяемая примесь	Экспериментальная чувствительность, % вес.
Восстановительное плавление	а) Графитовые капсулы, платиновая ванна, (разбавление 5:1), температура экстракции 1850°C	Редкоземельные металлы, фториды редкоземельных металлов	Кислород	1.10 <sup>-3</sup>
	б) Специальная конструкция тигля с графитовой крышкой, анализ без ванны, температура экстракции 1100°C, учёт поверхностных загрязнений с помощью уравнения зависимости суммарного содержания кислорода от отношения поверхности пробы к массе.	Рассеянные металлы - индий и галлий	Кислород	1-2.10 <sup>-4</sup>
Окислительное плавление	Тигель из окиси алюминия, никель (85% вес) - железная (15% вес) ванна, насыщенная кислородом, температура экстракции 1650-1750°C.	Редкие, цветные, благородные, черные металлы и их соединения	Углерод	4-6.10 <sup>-5</sup>
Плавление в "нейтральной" среде	Тигель из окиси алюминия, никелевая безуглеродистая ванна, температура экстракции - 1800-1850°C	Тугоплавкие, цветные, благородные, черные металлы	Азот	1.10 <sup>-4</sup>
"Комбинированные" методы	а) Облучение пробы гамма-квантами, активация кислорода по реакции $^{16}(p, n)^{15}O$ , удаление поверхностного слоя образца радиохимическое выделение $O^{15}$ восстановительным плавлением, измерение наведенной активности $O^{15}$ в газовой фазе. б) Облучение пробы быстрыми нейтронами, активация азота по реакции $^{14}(n, 2n)^{13}N$ , удаление поверхностного слоя образца радиохимическое выделение плавлением в восстановительной или нейтральной среде, измерение наведенной активности в газовой фазе.	Редкие, цветные, благородные, черные металлы особой чистоты	Кислород	4.10 <sup>-5</sup>
		Редкие, цветные, черные металлы	Азот	4.10 <sup>-4</sup>

Т а б л и ц а 3

Сравнительные результаты определения кислорода в металлах различными методами

Анализируемый металл	Содержание кислорода, % вес, $\bar{X} \pm S$		
	Активация быстрыми нейтронами	Метод вакуум-плавнения	Метод изотопного разбавления
Молибден	$(2,3 \pm 0,5) 10^{-3}$	$(3 \pm 0,9) 10^{-3}$	$(3 \pm 0,5) 10^{-3}$
Ниобий	$(9,2 \pm 1,5) 10^{-3}$	$(12 \pm 2) 10^{-3}$	$(11,8 \pm 1,5) 10^{-3}$
Титан	$(11 \pm 1) 10^{-2}$	$(11 \pm 2) 10^{-2}$	$(11 \pm 1) 10^{-2}$

ПРИМЕЧАНИЕ: каждый результат - среднее из 6-8 параллельных определений.

Т а б л и ц а 4

Сравнительные результаты определения углерода различными методами

Анализируемый металл	Содержание углерода, % вес, $\bar{X} \pm S$		
	Активация частицами гелия-3	Масс-спектральный метод вакуумной искры	Окислительное плавление в вакууме
Тантал-1	-	$(1,1 \pm 0,3) 10^{-4}$	$(1,3 \pm 0,2) 10^{-4}$
Тантал-2	$(5 \pm 2) 10^{-3}$	-	$(5,2 \pm 0,6) 10^{-3}$
Ванадий	$(2 \pm 0,6) 10^{-2}$	-	$(1,8 \pm 0,2) 10^{-2}$
Титан иодидный	$(1,7 \pm 0,6) 10^{-3}$	-	$(1,8 \pm 0,5) 10^{-3}$

ПРИМЕЧАНИЕ: каждый результат, полученный методом окислительного плавления - среднее из 10 - 20 параллельных определений, другими методами - среднее из 3-4 параллельных определений.

Таблица 5

Степень извлечения кислорода из окислов индия и галлия

Условия анализа	Анализируемый материал	Степень экстракции кислорода, % вес				
		900°C	1000°C	1100°C	1200°C	1500°C
В индиевой (галлиевой) ванне и тигле обычной конструкции	$In_2O_3$	23	20	10	50	60
	$Ga_2O_3$	-	-	20	20	-
В никель-индиевой ванне (1:1) и тигле обычной конструкции	$In_2O_3$	-	26	40	30	-
В никель-индиевой (галлиевой) ванне и в тигле с крышкой в виде графитового шара	$In_2O_3$	20	100	98	-	95
	$Ga_2O_3$	25	99	92	-	50

ПРИМЕЧАНИЕ: каждый результат - среднее из трёх параллельных определений.

Таблица 6

Сравнительные результаты определения кислорода в различных металлах гамма-активационным методом с выделением изотопа  $O^{15}$  вакуумной экстракцией

Анализируемый металл	Содержание кислорода, $\bar{x} \pm S, \% \text{ вес}$		Метод определения паспортного содержания
	найденное гамма-активационным методом	паспортное	
Ванадий	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	Вакуум-плавление
Никель	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-4}$	$(10 \pm 1,5) \cdot 10^{-4}$	Вакуум-плавление
Ниобий-1	$(2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(2 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	Активация частями гелия-3
Ниобий-2	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-3}$	$(6 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$	Активация быстрыми нейтронами
Тантал-1	$(2,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(2 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	Активация частями гелия-3
Тантал-2	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-5}$	$(10 \pm 3) \cdot 10^{-5}$	Активация быстрыми нейтронами

ПРИМЕЧАНИЕ: каждый результат - среднее из пяти-шести определений.

Т а б л и ц а 7

Сравнительные результаты определения азота  
в металлах методом вакуум-плавления  
в безуглеродистом расплаве никеля

№№ п/п	Анализируемый металл	Число опре- деле- ний	Найденное содержание азота, % вес. $\bar{x} \pm S$	Паспортное значение, % вес $\bar{x} \pm S$
1.	Ниобий № I	6	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
2.	Ниобий № 3	12	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
3.	Молибден № 3	10	$(5,7 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-4}$
4.	Железо карбонильное	18	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
5.	Ванадий пруток	24	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
6.	Ванадий слиток	14	$(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
7.	Тантал слиток	18	$(1 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-3}$
8.	Тантал проволока	16	$(7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$(7 \pm 1,5) \cdot 10^{-3}$
9.	Ниобий № II	24	$(1,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-3}$

**ПРИМЕЧАНИЕ:** Паспортное содержание азота в анализируемых образцах определяли с помощью методов: изотопного разбавления, масс-спектрального, химического, активационного.

рались применять для оценки правильности анализа одновременно несколько способов. Основными из них являются метод добавок в образец стехиометрических соединений газообразующих примесей с металлами (окислов, нитридов, карбидов); введение в образец малых количеств примеси (в том числе стабильных изотопов) из газовой фазы; сравнение результатов, полученных исследуемым методом, с данными других методов – активационных, масс-спектральных, химических, изотопных; анализ эталонных образцов; варьирование навесок анализируемого материала и др. Эти приёмы в различных сочетаниях использованы для контроля правильности всех разработанных методов. Примеры такой оценки приведены в таблицах 3–7.

Следующим этапом было исследование основных источников погрешностей метода – колебаний поправки холостого опыта, ошибок газоанализатора, влияния поверхностных загрязнений, поглощения газов на возгонах и некоторых других.

а) Величина и колебания поправки холостого опыта

В большинстве случаев абсолютная величина поправки не превышает  $4 \cdot 10^{-4}\%$  вес кислорода за 10 мин (в расчёте на навеску 1 г),  $1 \cdot 10^{-4}\%$  вес углерода и азота. Стандартное отклонение величины поправки холостого опыта составляет соответственно  $\sim 1 \cdot 10^{-4}\%$  вес и  $-(2 \div 2,5) \cdot 10^{-5}\%$  вес.

б) Погрешности газоанализаторов

При использовании современных газоанализаторов ошибки, возникающие в процессе идентификации и количественного определения экстрагированных газов, составляют величину  $(1-2) \cdot 10^{-5}\%$  вес в расчёте на навеску 1 г (для манометрического анализатора) и  $(3 \div 4) \cdot 10^{-6}\%$  вес (для масс-спектрометра). Следует отметить, что чувствительность газоанализаторов, в частности масс-спектрометрических, без существенных трудностей может быть повышена.

В диссертации проведен расчёт чувствительности аппаратуры для измерения радиоактивности изотопов  $^{15}\text{O}$  и  $^{13}\text{N}$  при анализе комбинированными методами. Этот расчёт показал, что в случае определения кислорода с помощью линейного ускорителя электронов, обеспечивающего энергию гамма-квантов - 25 Мэв и средний ток в пучке - 5 мка, чувствительность составляет  $\sim 8 \cdot 10^{-6}\%$  вес.

В случае определения азота с помощью генератора быстрых нейтронов НГ-150 с выходом  $8 \cdot 10^{10}$  нейтр/сек чувствительность составляет  $\sim 7 \cdot 10^{-5}\%$  вес.

в) Поглощение газов возгонами

На возгонах материала ванны и анализируемого металла может поглощаться значительная часть выделившихся из пробы газов. Оценку потерь на возгонах проводили экспериментально. С этой целью установку для определения газов в металлах соединили с масс-спектрометром. В дегазированную экстракционную печь вводили исследуемые материалы в соответствии с условиями, рекомендуемыми той или иной методикой, и напускали точно измеренное количество окиси углерода (или азота). Масс-спектрометр настраивали на измерение  $\pi/e = 28$ . В течение 15 - 20 мин записывали изменение давления в экстракционной части установки. Долю сорбирован-

ных возгонами газов оценивали, сравнивая скорость откачки газов в анализатор диффузионным насосом со скоростью поглощения на возгонах, на основании уравнения

$$W = t_g \alpha V \quad (13)$$

где:  $W$  - скорость откачки, см<sup>3</sup>/сек;  
 $V$  - объём экстракционной части, см<sup>3</sup>;  
 $\alpha$  - угол на масс-спектрограмме в координатах "интенсивность ионного тока-время", образованный касательной к кривой откачки газов (возгонами или насосом) и линией, параллельной оси абсцисс.

Потери на возгонах характеризуются отношением тангенсов углов  $\alpha$ , соответствующих процессам сорбции возгонами и откачки диффузионным насосом.

В результате исследования процесса поглощения газов на возгонах выбраны конструкции экстракционных печей, позволившие значительно снизить сорбционную активность возгонов. При определении углерода и азота потери на возгонах большинства металлов составили менее 1% отн. даже в случае определения микроконцентраций (менее  $1 \cdot 10^{-4}$ % вес). При определении кислорода потери возрастают до 5% отн. Поглощение газов возгонами титана, циркония, некоторых редкоземельных элементов может существенно снизить результаты определения в том случае, если образец не растворяется в ванне и реакция происходит на поверхности расплава.

#### г) Поверхностные загрязнения образца

Загрязнение поверхности образцов газообразующими примесями играет зачастую решающую роль как фактор, лимитирующий чувствительность метода. Для снижения величины поверхностных загрязнений был использован ряд методических приёмов: шлифовка и полировка образцов, травление, прогрев пробы в вакууме перед анализом и др. Эти приёмы позволили снизить погрешности, вносимые поверхностными загрязнениями при определении углерода и азота, до величины  $\approx 10^{-6}$ % вес. Эффективность этих приёмов применительно к определению кислорода значительно ниже - даже

в наиболее благоприятных случаях уровень загрязнений составляет (2 - 3) · 10<sup>-4</sup>% вес. (в расчёте на навеску 1 г). Учёт количества сорбированного кислорода осуществлен путём нахождения зависимости суммарного содержания кислорода от отношения площади поверхности пробы к её массе. Применение такого приёма при анализе индия и галлия на содержание кислорода позволило повысить чувствительность определения с 3 · 10<sup>-4</sup>% вес. до 1 · 10<sup>-4</sup>% вес.

Единственным же кардинальным решением проблемы поверхностных загрязнений является применение активационных методов (в нашем случае - "комбинированных" методов) с удалением поверхностного слоя после облучения образца.

Исследование основных источников погрешностей методов вакуумной экстракции позволило выявить (а в ряде случаев устранить или снизить) доминирующие составляющие суммарной ошибки анализа, оказывающие преобладающее влияние на аналитические характеристики. В частности, показано, что чувствительность определения кислорода, как правило, лимитируется поверхностными загрязнениями пробы и неполнотой экстракции, при определении азота и углерода доминирующее значение приобретают флуктуации поправки холостого опыта, при определении кислорода во фторидах щелочно-земельных металлов основные ошибки анализа обусловлены поглощением газов на возгонах и т.д.

Вслед за изучением источников погрешностей оценивали воспроизводимость исследуемых методов при различных концентрациях определяемого элемента и, наконец, находили чувствительность анализа.

После оценки воспроизводимости и чувствительности метода определяли производительность, составляли рабочую пропись и внедряли метод в производство.



## ГУ. ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА АППАРАТУРЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ

Непременным элементом наших работ являлись аппаратурные исследования. В процессе этих исследований формулировались требования к установкам для определения газообразующих примесей, разрабатывались принципиальные схемы установок, находились их оптимальные, с позиции аналитической химии, параметры. После этого совместно с СКБ Гиредмета разрабатывали образцы аппаратуры, которые мы исследовали в лабораторных и производственных условиях, внедряли в практику аналитических лабораторий.

В диссертации описаны и охарактеризованы основные из созданных установок, которые позволили реализовать на практике разработанные методы анализа.

1. Промышленная установка "Гиредмет С-9ИИМ1" универсального назначения с манометрическим анализатором из стекла.

2. Промышленная цельнометаллическая автоматизированная установка С-1403М1 универсального назначения. Оборудована шлюзом для загрузки образцов без нарушения вакуума и специально разработанным автоматическим компрессионным манометром.

3. Установка с электронным нагревом и масс-спектральным анализатором, обеспечивающая малую величину поправки холостого опыта и высокую стабильность температуры. Предназначена для исследовательских целей.

4. Специализированная установка "Гиредмет С-16И1" для определения углерода методом окислительного плавления в вакууме. Особенности установки: малая поправка холостого опыта, применение быстродействующего прибора для измерения давления газова-льфатрона типа ВР-4, отсутствие ртути и, как следствие, повышение производительности и чувствительности анализа.

5. Специализированная установка "Гиредмет С-158И1" для радиохимического выделения изотопов  $O^{15}$ ,  $N^{13}$ ,  $C^{11}$ , оборудованная детектором, позволяющим измерять активности радиоизотопов в газовой фазе, а также насосом Теплера специальной конструкции.

## У. ВНЕДРЕНИЕ РАЗРАБОТАННЫХ МЕТОДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Внедрение результатов работы осуществлялось по мере окончания отдельных ее этапов. Разработанные методы нашли применение в редкометаллической промышленности (Опытный химико-металлургический завод Гиредмета, Пышминский опытный завод Гиредмета, Донецкий химико-металлургический завод и др.), в институтах и на предприятиях по производству и обработке цветных металлов (институтах Гипроникель, Гипроцветметобработка, Унипромедь, Гинцветмет, Московском, Кольчугинском, Каменск-Уральском заводах по обработке цветных металлов, Московском заводе по обработке специальных сплавов и др.); в ряде организаций электронной промышленности; Институте металлургии им. А. А. Байкова АН СССР, Московском институте стали и сплавов и некоторых других организациях.

Установки С-911М и С-1403М1 внедрены более чем на двадцати пяти предприятиях, а также в ряде зарубежных стран. Разработанные методы вошли в технические условия на ряд металлов и сплавов, а также в ГОСТы на ниобий и тантал (методы анализа).

Новые аналитические возможности разработанных методов позволили применить их для уточнения и нахождения отдельных физико-химических параметров, решения ряда технологических вопросов, оценки эффективности некоторых металлургических процессов. Исследован, в частности, механизм взаимодействия углерода и кислорода в жидких тугоплавких металлах, установлены с помощью изотопа  $O^{18}$  источники загрязнения кислородом фторидов редкоземельных металлов в процессе их производства, оценена эффективность применения вакуумного отжига для очистки от углерода поверхности танталовой фольги, исследован ряд вопросов удаления газообразующих примесей при электронно-лучевой плавке и др.

Итак, основным результатом диссертационной работы является создание новых методов анализа широкого круга металлов на содержание кислорода, углерода и азота, основанных на высокотемпературной вакуумной экстракции газообразующих примесей из расплавов.

Если ранее вакуум-плавление применялось главным образом, для определения кислорода и водорода (и лишь частично азота) с чувствительностью  $10^{-2} - 10^{-4}\%$  вес., то сейчас расширение круга определяемых примесей (углерод и азот), повышение чувствительности до  $10^{-4} - 10^{-5}\%$  вес, значительное увеличение числа анализируемых объектов позволяют зачислить методы вакуумной экстракции в арсенал наиболее универсальных и перспективных методов аналитической химии газообразующих примесей.

## ВЫВОДЫ

I. Разработаны теоретические основы методов высокотемпературной вакуумной экстракции для определения кислорода, углерода и азота в чистых металлах.

а) Найденная с помощью термодинамических расчётов предельная чувствительность методов зависит от состава расплава и варьирует для различных случаев от  $10^{-5}$  до  $10^{-12}\%$  вес. Наибольшая зависимость чувствительности от анализируемого материала имеет место при определении кислорода, наименьшая - при определении углерода.

Реальные остаточные концентрации газообразующих примесей в расплавах после завершения экстракции определены экспериментально с помощью стабильных изотопов искоемых элементов и составляют величины, меньшие  $n \cdot 10^{-5} - n \cdot 10^{-6}\%$  вес.

б) Для изучения кинетических особенностей экстракции примесей решена задача о массопереносе газа через поверхностный слой ( $\delta$ -слой) на границе расплав-вакуум и выполнены эксперименты по исследованию газовыделения с помощью радиоактивных и стабильных меченых атомов  $O^{15}$ ,  $O^{18}$ ,  $C^{13}$ .

Максимальное значение константы скорости процесса выделения кислорода ( $K = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{сек}^{-1}$ ) наблюдается при использовании платиновой ванны или других ванн с введением газосодержащих добавок, резко интенсифицирующих процесс экстракции. Снижение скорости удаления кислорода при анализе в железной, никелевой, кобальтовой ваннах без добавок объясняется возникновением на поверхности расплава слоя из выделений графита - "спели". Скорость удаления углерода зависит в основном от физико-химических свойств анализируемого металла: она максимальна при анализе ти-

тана ( $K = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ сек}^{-1}$ ) и минимальна при анализе ниобия ( $K = 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ ).

Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчётом.

2. Изучены основные источники ошибок методов вакуумной экстракции: неполнота извлечения примеси, поглощение выделившихся газов на возгонах, поверхностные загрязнения, колебания поправки холостого опыта и др. С помощью изотопов  $O^{18}$  и  $C^{13}$  найдена степень экстракции определяемых элементов, которая в рекомендуемых условиях анализа оказывается не менее 90-95% (даже при обнаружении малых концентраций -  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$ % вес). Установлено, что в подавляющем большинстве случаев ошибка за счёт поглощения на возгонах не является доминирующей (исключение составляет определение кислорода в титане, щелочно-земельных и некоторых редкоземельных металлах) и не лимитирует чувствительности анализа в целом. Показано, что чувствительность определения азота и углерода ограничивается колебаниями поправки холостого опыта, в то время, как чувствительность определения кислорода - поверхностными загрязнениями пробы.

3. Предложен и разработан метод окислительного плавления в вакууме для определения углерода в металлах. Экспериментальная чувствительность -  $6 \cdot 10^{-5}$ % вес.

4. Предложен и разработан гамма-активационный метод определения кислорода с радиохимическим выделением  $O^{15}$  вакуумной экстракцией. Экспериментальная чувствительность -  $4 \cdot 10^{-5}$ % вес.

5. Предложен и разработан метод вакуум-плавления в безуглеродистой ванне для определения азота в металлах. Экспериментальная чувствительность -  $1 \cdot 10^{-4}$ % вес.

6. Предложен и разработан метод определения азота активацией быстрыми нейтронами с радиохимическим выделением  $N^{13}$  вакуумной экстракцией. Экспериментальная чувствительность -  $4 \cdot 10^{-4}$ % вес.

7. Разработаны методики определения кислорода в тугоплавких, редкоземельных и рассеянных металлах восстановительным плавлением в вакууме с чувствительностью  $1 \cdot 10^{-4}$ % вес.

8. Проведена экспериментальная и расчётная оценка аналитических характеристик разработанных методов. Правильность анализа подтверждена определением кислорода, углерода и азота в стандартных образцах, стехиометрических соединениях газообразующих примесей с металлами, сравнением полученных данных с результатами

других, независимых методов - изотопного разбавления, истрого масс-спектрального, активационного и др., а также варьированием навесок анализируемых материалов.

9. Совместно с СКБ Гиредмета разработаны: промышленные установки С-9ИИМ и С-1403М универсального назначения; специализированная установка С-16И для экспрессного определения углерода; установка С-158И для радиохимического выделения изотопов газообразующих примесей; установка с электронным нагревом тигля и масс-спектральным анализатором.

10. Разработанные методы и аппаратура внедрены в практику работы более, чем двадцати пяти производственных и исследовательских лабораторий, включены в Технические условия и ГОСТы. Установки С-9ИИМ и С-1403М внедрены в ряде зарубежных стран.

11. Показана возможность применения разработанных методов для решения технологических и научных задач. Установлены источники загрязнения кислородом фторидов редкоземельных металлов в процессе их производства, оценена эффективность применения вакуумного отжига для очистки от углерода поверхности танталовой фольги, исследована кинетика удаления углерода при электронно-лучевой плавке, исследован механизм раскисления ряда металлов, в частности, молибдена, железа и др.

Материалы диссертации доложены на Всесоюзном совещании по контролю производства титана (Москва, 1965), Втором Всесоюзном симпозиуме по методам определения и исследования состояния газов в металлах (Москва, 1966), Всесоюзном совещании по химии, анализу и технологии ниобия и тантала (Киев, 1968), Первый Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии (Ленинград, 1969), Всесоюзных семинарах в Московском (Москва, 1970, 1971) и Ленинградском (Ленинград, 1973) Доме научно-технической пропаганды, Первом шведско-советском симпозиуме по чистому железу (Швеция, Сандвикен, 1971), Первом (Москва, 1971) и Втором (Москва, 1973) Всесоюзных совещаниях по аналитическому контролю в цветной металлургии, Третьем Всесоюзном совещании по активационному анализу (Ташкент, 1972), Международном симпозиуме "Кинетика и термодинамика процессов взаимодействия газов с жидкими металлами" (Москва, 1972), Международной конференции по современным направлениям в активационном анализе (Франция, Сакле, 1972).

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Главин Г.Г., Карпов Ю.А. Определение кислорода в металлических РЗЭ и их фторидах. - "Заводская лаборатория", 1964, т.ХХХ, с.306-308.
2. Чупахин М.С., Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Кормилицын Д.В. Масс-спектральный метод определения кислорода в титане. - Доклады АН СССР, 1964, т.158, с.689-692.
3. Карпов Ю.А., Главин Г.Г. Определение кислорода в ниобии и тантале методом вакуум-плавления. - "Сб. унифицированных методов анализа ниобия, тантала, пятиокси ниобия, пятиокси тантала и оксифторниобата калия". М., ЦИИИЦВЕТМЕТ, 1964, с.7-17.
4. Карпов Ю.А., Главин Г.Г. Анализ газов в металлах. - "Заводская лаборатория", 1965, т.ХХХI, с.139-141.
5. Карпов Ю.А., Главин Г.Г., Завьялов О.В., Иванова Р.В. Оценка чувствительности определения кислорода в металлах методом вакуум-плавления. - "Заводская лаборатория", 1965, т.ХХХI, с.1190-1191.
6. Соболев Ю.И., Главин Г.Г., Карпов Ю.А. Промышленная установка для определения газов в металлах. - "Цветная металлургия", Бюлл.ЦИИИЦВЕТМЕТ № 22, 1965, с.40.
7. Карпов Ю.А., Главин Г.Г. Определение кислорода в титане методом вакуум-плавления в железной ванне и стальных капсулах. - "Сб. унифицированных методов определения примесей в титане". М., ОНТИ Гиредмета, 1966, с.4-15.
8. Кунин Л.Л., Хохрин В.М., Карпов Ю.А. К вопросу об экспоненциальном законе убыли концентрации растворенного вещества при экстракции из расплава. - "Теория металлургических процессов" (Труды ЦНИИЧМ вып. 56), М., "Металлургия", 1967, с.14-17.
9. Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Олжатаев Ы.А. Определение кислорода в ниобии методами вакуум-плавления и изотопного разбавления. - Тезисы докладов совещания по химии, анализу и технологии ниобия и тантала. Киев, "Наукова думка", 1968, с.63-65.
10. Пронман И.М., Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Андреев А.В., Кудинов Б.С., Кормилицын Д.В. Современные методы определения

- газовых примесей в металлах и полупроводниковых материалах. - Научные труды Гиредмета, т.22. М., "Металлургия", 1968, с.11-37.
11. Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Соболев Ю.И. Модернизированная установка для определения газов в металлах методом вакуум-плавления С911М. - Там же, с.37-40.
  12. Карпов Ю.А., Завьялов О.В., Главин Г.Г. Установка для определения газов в металлах методом вакуум-плавления с электронным нагревом и масс-спектральным окончанием. - Там же, с.41-45.
  13. Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Олжатаев Б.А., Красильников Г. Определение кислорода в титане методом изотопного разбавления. - Там же, с.66-70.
  14. Блох И.М., Снесарев К.А., Карпов Ю.А. Воспроизводимость пробоотбора от товарных партий штабиков ниобия. - Там же, с.325-328.
  15. Карпов Ю.А., Кунин Л.Л., Хохрин В.М., Главин Г.Г. Исследование кинетических особенностей экстракции кислорода применительно к анализу методом вакуум-плавления. - "Методы определения и исследования состояния газов в металлах". М., "Наука", 1968, с.5-13.
  16. Карпов Ю.А., Кунин Л.Л., Главин Г.Г. Сравнительная оценка чувствительности различных вариантов определения кислорода в тугоплавких металлах методом вакуум-плавления. - Там же, с.16-20.
  17. Блох И.М., Снесарев К.А., Карпов Ю.А. Оценка воспроизводимости отбора проб при определении азота и кислорода в штабиках ниобия. - Там же, с.64-68.
  18. Барышников Н.В., Карпов Ю.А., Гущина Т.В. Об источниках кислорода во фторидах редких земель. - "Неорганические материалы", 1968, т.1У, с.532-539.
  19. Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Олжатаев Б.А. Определение кислорода во фторидах иттрия, стронция, кальция и лития методом изотопного разбавления. - "Заводская лаборатория", 1969, т.ХХХУ, с.179-183.
  20. Карпов Ю.А., Кунин Л.Л., Главин Г.Г. Источники ошибок метода вакуум-плавления при определении кислорода в ниобии. - Журнал аналитической химии, 1969, т.ХХ1У, с.276-279.

21. Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Завьялов О.В., Олжатаев Б.А., Соболев Ю.И. Аппаратура для определения газов в редких металлах и сплавах методом изотопного разбавления. - Тезисы и аннотации докладов I Всесоюзной конференции по масс-спектрометрии. Л., 1969, с.92.
22. Карпов Ю.А., Главин Г.Г., Кунин Л.Л. Определение газовых примесей в редких металлах методом вакуум-плавления. - "Аналитическая химия редких металлов и полупроводниковых материалов". М., МДНТП, 1970, с.166-178.
23. Натансон К.Ю., Карпов Ю.А., Оржеховская А.И., Яковлев П.Я. Определение углерода в редких металлах. - Там же, с.185-194.
24. Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Натансон К.Ю., Соболев Ю.И. Определение газов в металлах на установке С-9ИИМ. М., Цветметинформация, 1970. 90 с. с ил.
25. Кузнецов Л.Б., Федорченко В.Я., Карпов Ю.А., Главин Г.Г., Ревякин А.В., Самарин А.М. Экстракция кислорода в вакууме из расплавов железо - углерод. - Доклады АН СССР, 1970, т.194, с.1113-1118.
26. Завьялов О.В., Карпов Ю.А., Кузнецов Л.Б., Ревякин А.В., Самарин А.М. Растворимость кислорода в высокоуглеродистых расплавах железа. - Доклады АН СССР, 1970, т.195, с.900-902.
27. Гамилец А.Е., Карпов Ю.А., Кузнецов Л.Б., Натансон К.Ю., Ревякин А.В., Самарин А.М. Кинетика удаления углерода в вакууме из металлических расплавов, насыщенных углеродом. - Доклады АН СССР, 1970, т.195, с.626-627.
28. Гамилец А.Е., Карпов Ю.А., Кузнецов Л.Б., Ревякин А.В., Самарин А.М. Математический анализ процесса сорбции двухатомного газа металлом. - Доклады АН СССР, 1970, т.195, с.391-394.
29. Карпов Ю.А. Состояние аналитической службы на предприятиях редкометаллической промышленности. - Труды Всесоюзного совещания по аналитическому контролю в цветной металлургии. М., Цветметинформация, 1971, с.17-22.
30. Карпов Ю.А., Натансон К.Ю., Кормилицын Д.В., Главин Г.Г. Определение остаточной концентрации углерода в расплаве при анализе металлов методом окислительного плавления в



- вакууме. - "Методы определения газов в металлах и сплавах". М., МДНТП, 1971, с.16-22.
31. Федорченко В.Я., Карпов Ю.А., Пронман И.М., Кудинов Б.С. Гамма-активационный метод определения кислорода в чистых металлах с выделением радиоизотопа O-15 вакуум-плавлением. - Там же, с.136-142.
32. Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Кузнецов Л.Б., Ревякин А.В., Самарин А.М., Федорченко В.Я. Использование стабильного изотопа O-18 для определения степени извлечения кислорода из металлических расплавов. - Доклады АН СССР, 1971, т.196, с.78-80.
33. Kuznetsov L.B., Revjakin A.V., Karpov Yu.A., Glavin G.G., Fedorchenko V.Ya., Pronman I.M. /Кузнецов Л.Б., Ревякин А.В., Карпов Ю.А., Главин Г.Г., Федорченко В.Я., Пронман И.М./ Extent of Oxygen Extraction from Iron-Carbon Melts in Vacuum. - "Clean Steel", v.2, p.93-100, 1971.
34. Ревякин А.В., Кузнецов Л.Б., Козина Л.Н., Карпов Ю.А. Исследование раскисления жидких молибдена и ниобия. - Депонент ВИНТИ № 384471-ДЕН, М., 1971, 6 с.
35. Карпов Ю.А. Новые методы определения газообразующих примесей в чистых металлах. - Журнал аналитической химии, 1971, т.ХХУ1, с.1023.
36. Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Соболев Ю.И., Петрунин В.И., Завьялов О.В. Установка "Гиредмет С-1403М1" для определения газообразующих примесей в металлах. - "Цветные металлы", 1972, № 2, с.85-86.
37. Карпов Ю.А., Кудинов Б.С., Кузьмин Л.Е., Пронман И.М., Федорченко В.Я. Гамма-активационное определение кислорода в ванадии, ниобии и тантале с выделением изотопа O-15 восстановительным плавлением в вакууме. - Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по активационному анализу. Ташкент, ФАН, 1972, с.189-190.
38. Орлов В.В., Карпов Ю.А. Определение кислорода в самарии и его сплавах. - "Физико-химические методы исследования металлов и сплавов" (тезисы докладов). М., ИМЕТ АН СССР, 1972, с.15.
39. Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Головчинов В.А., Завьялов О.В., Ломовцев В.Ф., Натансон К.Ю., Семин Б.С., Соболев Ю.И. Ав-

- томатический манометр Мак-Леода. - "Заводская лаборатория", 1972, т. XXXVIII, с. IOI7-IOI8.
40. Соболев Ю.И., Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Натансон К.Ю., Завьялов О.В., Ломовцев В.Ф., Семин Б.С., Головчинов В.А. Автоматизированная установка "Гиредмет С-IO9IM" для определения газов в металлах методом вакуум-плавления. - Научные труды Гиредмета, т.47. М., ОНТИ Гиредмета, 1972, с. I56-I67.
41. Главин Г.Г., Карпов Ю.А., Соболев Ю.И., Завьялов О.В., Олжатаев Б.А. Установка для определения газов в металлах методом изотопного разбавления. - Там же, с. I68-I75.
42. Карпов Ю.А., Андреев А.В., Левин В.В., Пронман И.М. Изготовление временных эталонных образцов ниобия на содержание кислорода. - Там же, с. I76-I80.
43. Натансон К.Ю., Карпов Ю.А., Ковалев К.С., Иванова Р.В. Применение метода окислительного плавления в вакууме для определения углерода в металлах и изучения источников загрязнения танталовой фольги. - Там же, с. I80-I9I.
44. Карпов Ю.А., Натансон К.Ю. Окислительное плавление в вакууме - новый метод определения углерода в металлах. - "Кинетика и термодинамика процессов взаимодействия газов с жидкими металлами" (тезисы докладов симпозиума). М., ИМЕТ АН СССР, 1972, с. 48-49.
45. Орлов В.В., Карпов Ю.А. Определение кислорода в индии и галлии. - Тезисы докладов конференции по технологии получения, исследованию свойств и применению редких металлов, их соединений и полупроводниковых материалов. М., ОНТИ Гиредмета, 1972, с. 68.
46. Пронман И.М., Андреев А.В., Карпов Ю.А., Кудинов Б.С. Определение газообразующих примесей в чистых материалах методами активации гамма-квантами и быстрыми нейтронами. - Материалы Международной конференции по современным направлениям в активационном анализе, доклад С-20 ("Modern Trends in Activat. Analysis", Saclé (Fr.) 1972, Rep. C-20).
47. Натансон К.Ю., Карпов Ю.А., Соболев Ю.И. Специализированная установка "Гиредмет С-IO6II" для определения углерода в металлах. - "Прогрессивные методы экспресс-анализа в цветной металлургии" (тезисы докладов 2-го Всесоюзного

- совещания). М., Цветметинформация, 1973, с.86-88.
48. Карпов Ю.А., Главин Г.Г., Квин В.Е. Современные инструментальные методы анализа на предприятиях редкометаллической и полупроводниковой промышленности. - Там же, с.12-13.
  49. Карпов Ю.А., Орлов В.В., Левин В.В. Исследование эффективности приемов снижения потерь экстрагированных газов на возгонах сорбционно-активных металлов. - Тезисы докладов XV коллоквиума центральных заводских лабораторий черной металлургии. М., ЦНИИЧМ, 1973, с.154.
  50. Кунин Л.Л., Карпов Ю.А. Современные методы определения газов в металлах. - "Методы исследования и определения газов в металлах". Л., ЛДНТП, 1973, с.36-38.
  51. Орлов В.В., Карпов Ю.А. Особенности определения кислорода в редкоземельных и других сорбционно-активных металлах. - Там же, с.43-44.
  52. Маслан Л.Б., Леви Л.И., Главин Г.Г., Карпов Ю.А. Способ определения кислорода в металлах. Авторское свидетельство СССР № 221987 от 23.04.68. - "Бюлл.изобретений", 1968, № 22.
  53. Пронман И.М., Карпов Ю.А. Способ определения газов в твердых веществах. Авторское свидетельство СССР №256345 от 22.08.69. - "Открытия, изобретения, промышл. образцы и товарн. знаки", 1970, № 34.
  54. Карпов Ю.А., Левин В.В., Натансон К.Ю., Соболев Ю.И., Завьялов О.В., Романова В.П. Способ определения кислорода в металлах. Авторское свидетельство СССР № 290198 от 30.01.70. - "Открытия, изобретения, промышл. образцы и товарн. знаки", 1971, № 38.
  55. Карпов Ю.А., Пронман И.М., Кудинов Б.С., Главин Г.Г., Федорченко В.Я., Натансон К.Ю., Соболев Ю.И. Способ определения газов в твердых веществах. Авторское свидетельство СССР № 328378 от 22.05.70. - "Открытия, изобретения, промышл. образцы и товарн. знаки", 1972, № 6.
  56. Карпов Ю.А., Завьялов О.В., Натансон К.Ю., Соболев Ю.И., Кузнецов Л.Б. Способ количественного определения газов в металле или сплаве. Авторское свидетельство СССР № 379874 от 07.02.73. - "Открытия, изобретения, промышл. образцы и товарн. знаки", 1973, № 20.

Т-02628 от 25.01.1974 г.

Объем 2,75 печ.л.

Формат 60x90 I/16

Тираж 220 экз.

Заказ 50

---

Отпечатано в роталитном цехе Гиредмета