

特种冶金问题

杨 栋 吴 赵 万
知 水 王 中 一
等 编 译



特种冶金问题

1

楊 棟 吳超万
知 水 王中一
等編譯

中国工业出版社

特种冶金問題

1
楊 寒 吳超万
等編譯 王中一

*

冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊編輯室編輯
(北京灯市口71号)

中国工业出版社出版(北京佟麟阁路西10号)

(北京市书刊出版事业許可證出字第110号)

中国工业出版社第三印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张6·插頁2·字数158,000

1963年10月北京第一版·1963年10月北京第一次印刷

印数0001—1,740·定价(10—6) 1.00元

*

統一书号: 15165·2537 (冶金-432)

前 言

近代科学技术的发展，对我国冶金科学研究、生产和設計工作者提出了更高的要求。我們必須努力学习，不断提高。

为适应这一要求，我們特将国外发表的有关文章和資料編譯出来，以《特种冶金問題》文集形式出版，供我国冶金工作者学习参考。

《特种冶金問題》将重点选輯真空冶炼（包括真空感应，真空电弧，区域熔炼和电子轰击熔炼），电渣熔炼，金属凝固过程和有关理論問題方面的論文。此外，还将陸續介紹特种冶金的新工艺、新技术和新成就等有关文章和資料。

本輯《特种冶金問題》（1）的內容包括：真空冶炼的理論和实践，真空电弧冶炼的热力学和动力学，真空冶金的热力学和动力学，鎳基熔体的脫氧，高溫耐热合金在真空中与耐火材料的作用，等 13 篇文章。

参加本文集編譯工作的还有：王青山、王庆琛、李世英、李伟立、杜毓銑、祁国策、邵素云、姚錫仁、馬友群、孙长悌、唐仲和、张荣生、邓开文等同志。在工作中曾得到邵象华同志的指导。

限于我們的經驗和知識，选輯和翻譯工作中难免还有缺点，欢迎从事本专业工作的同志提出寶貴的意見。

編譯者

1963年3月于北京

目 录

几种合金在高温真空下的	
蒸发速度.....R.C.Bates	1
真空冶炼的理论和实践.....O.Winkler	7
镍基熔体的脱氧.....B.B.Аверин等	40
真空冶金的热力学和动力学.....Thomas B.King	58
真空感应熔炼的热力学和动力学...A.M.Aksoy	84
高温耐热合金在真空中	
与耐火材料的作用.....B.M.Амоненко等 ...	104
液体铁基合金中少量元素	
的真空蒸馏.....Michel Oleffe.....	110
镍基合金的真空冶炼.....B.П.Гречин等.....	132
真空电弧冶炼过程的热力学	
和动力学.....P.C.Rossin	141
真空电弧炉中应用振动冶炼	
镍铬和铁铬镍合金.....Л.Н.Белявчиков	155
电子束用作生产工具.....E.S.Candidus	163
电渣重熔的成就及前景.....Б.Е.Патон等	171
钢锭结晶时晶粒度的控制.....W.A.Tiller	181

81880

几种合金在高温真空下的蒸发速度

R. C. Bates

金属和合金的蒸发速度随温度的增加和压力的降低而升高，通常金属的蒸发速度并不重要，甚至在高温下也是如此。不过，在选择高温真空炉用材料时，这一性质却非常重要。

某些真空热处理炉的设计中利用内部电热元件和辐射加热板，这些元件在操作温度和工作压力下蒸发速度必须低；否则，绝缘表面上形成金属蒸汽的沉积物使操作发生困难，因此须要经常更换零件。诸如Mo, W, Ta, Nb这样的难熔金属是用于高温真空在1000~1200°C以上的温度下操作时仅有的令人满意的金属。较便宜的金属或合金在较低的温度下可能是稳定的。

大多数纯金属的蒸汽压已经在一个广泛的温度范围内测定，某些数据见图1。用这些数据可以计算纯金属在预定的操作条件下的蒸发速度。可惜大多数合金的蒸汽压还未有人报导，它们的蒸汽压也不能用纯金属的蒸汽压准确地推算。为了确定几种合金在高温真空操作条件下的稳定温度区间，须要测定几种工业高温合金的蒸发速度。

試驗程序

大多数工业高温合金都是以Fe, Ni, Co, Cr和Mo为基的合金。不可能对所有的材料进行试验，因而，只选了5种合金。它们能代表除Co以外的目前可利用的大多数高温合金的基本组成。这些材料是Hipernik, (西屋公司牌号) Nichrome V, Chromax, Hastelloy B和Hastelloy X合金，目前用作工业热处理炉的加热元件和结构元件。

每一种合金作成厚2.54毫米、宽25.4毫米带状并切成88.9毫

米的长度。选择这样的尺寸是为了使它們和眞正的热处理炉中的加热元件相似，消除尺寸不同产生的誤差。

試件在压力为 1 微米水銀柱的眞空室中以不同的溫度加热，溫度范围为 $850 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，試驗時間为 2 ~ 32 小时。在試驗前后，称量每个試样的重量，用得到的数据計算出試样的失重。为保証可靠起見，大多数試驗重复 2 ~ 3 次。

眞空室为一直径約 457.2 毫米、高 762 毫米的大钟罩形玻璃瓶。首先用机械泵抽气，使系統达到 200 微米的眞空，再用扩散泵使压力降至 1.0 微米汞柱。調节眞空室和扩散泵之間的閥門以控制压力为 1.0 微米汞柱，压力用热灯絲式离子眞空計測量。

試件先放在耐火瓷舟上，然后放入石英玻璃管内，在围绕管子的感应圈中通入高频电流，使試件加热到适当的溫度，調节輸入感应圈的电流可以容易地控制溫度。用光学高溫計和热电偶共同測定溫度。

除了測定試件的失重，还要收集一些蒸汽沉积物并进行化学分析，也要測定某些 Hipernik 試件的电阻变化。

試驗結果

每种材料在 1.0 微米汞柱压力下两小时內的失重和溫度的关系曲綫如图 2 所示。試驗作了两次，取平均結果作图。用五种合金的四种在 950°C 和 1150°C 的失重作图，以表示失重和時間的关系（图 3、4）。Hipernik 試件的电阻变化用图 5 表示。图 3 和图 4 表明，在試驗的第一个 5 ~ 10 小时，試件的失重相当迅速。这段时间以后，蒸发速度稳定。在电阻和時間之間也有相似的关系，在試驗开始的第一个 5 ~ 10 小时內，电阻迅速变化，此后，电阻繼續变化，但是却以低得多和更稳定的速度变化。

蒸汽沉积物的化学分析数据和合金名义成分的比較列于表 1。显然，在純粹状态时揮发性最高的元素在試驗的合金中也是揮发性最高的。

表 1

	合金的名义成分, %				蒸汽沉积物的成分 (在1150°C下两小时), %			
	Ni	Fe	Cr	Mo	Ni	Fe	Cr	Mo
Hipernik	50	50	—	—	30	63	—	—
Nichrome V	80	—	20	—	46	—	51	—
Chromax	35	45	20	—	14	43	40	—
Hastelloy B	63	5	—	28	84	11	—	0.1
Hastelloy X	51	18	21	10	未試驗			

討 論

图 2 表示失重随温度的升高而增加, 失重的对数值和温度之间的函数在 950°C 以上是线性的。Nichrome V 和 Hipernik 的失重大致相同, 特别在 950°C 以上更是如此。不过 Chromax 的失重却大得多, 而 Hastelloy X 和 Hastelloy B 的失重都比 Hipernik 的小。

图 3, 4, 5 中 5~10 小时内曲线的斜率变化表示试件暴露在高温高真空以后表面成分的变化。已经发现, 挥发性最大的元素对于试件的蒸发失重关系最大。以后的蒸发速度受挥发性元素从试件内部扩散到表面的速度所限制, 因而可以认为 5~10 小时之后, 蒸发速度达到稳定状态。

图 2 表示所试验的五种合金在开始试验后两小时内的失重速度的互相关系, 不能用它们来判断长时期的失重。判断长期的失重应根据试验进行 5~10 小时后的稳定失重速度。

稳定的失重速度用图 3, 图 4 中曲线的斜率计算。图 6 指出这些关系。表示温度对这几种合金的稳定蒸发速度的影响曲线, 大致上是呈一个直线, 因为图 2 中的曲线在 950°C 以上的部分与直线差别很小。图 6 的资料可以用于判断长期的蒸发失重。这些资料和图 1 的资料结合起来使用, 为选择高温高真空用合金提供了一个基础。

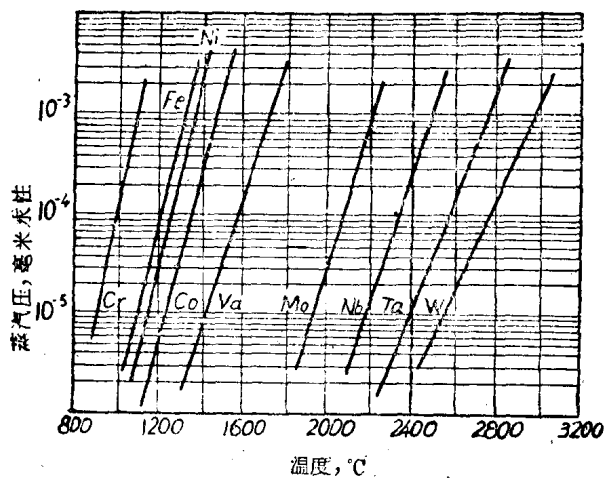


图 1 純金純蒸汽压与温度的关系

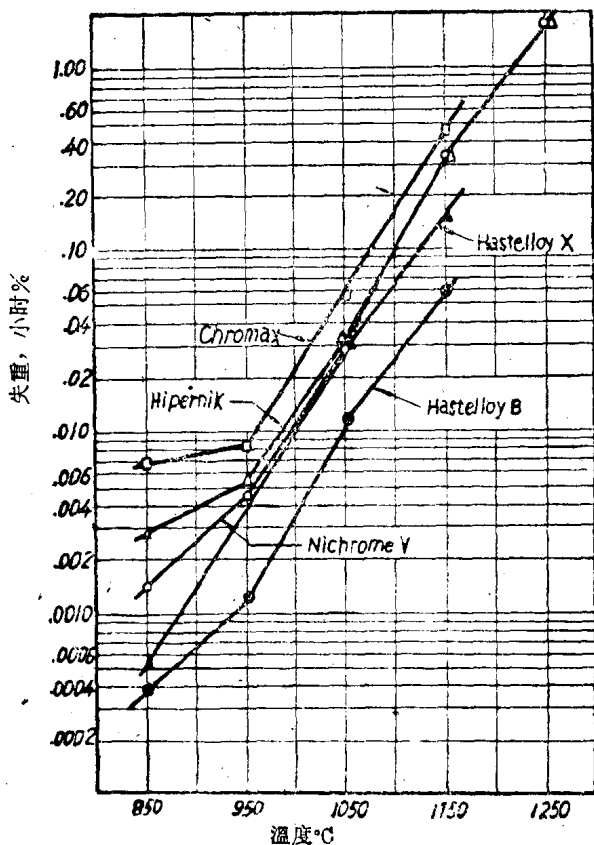


图 2 试样失重与温度的关系 (在1.0微米下試驗两小时)

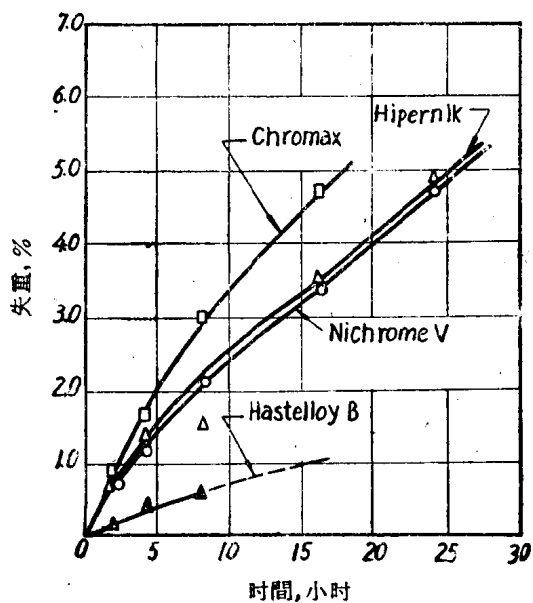


图 3 試驗失重与時間的关系 (950°C, 1 微米压力)

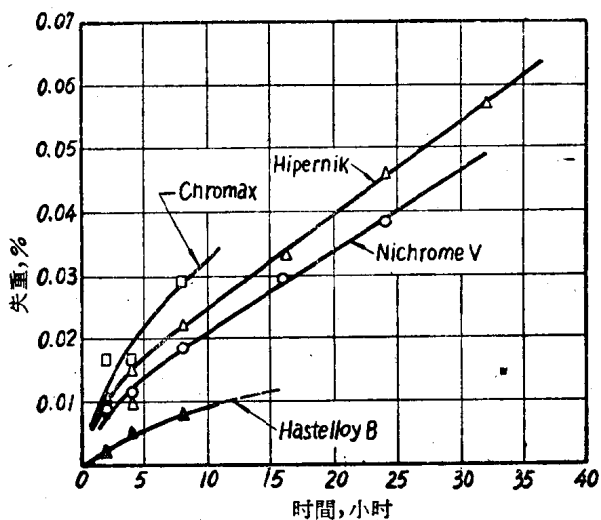


图 4 试样失重与時間的关系 (1150°C, 1.0 微米压力)

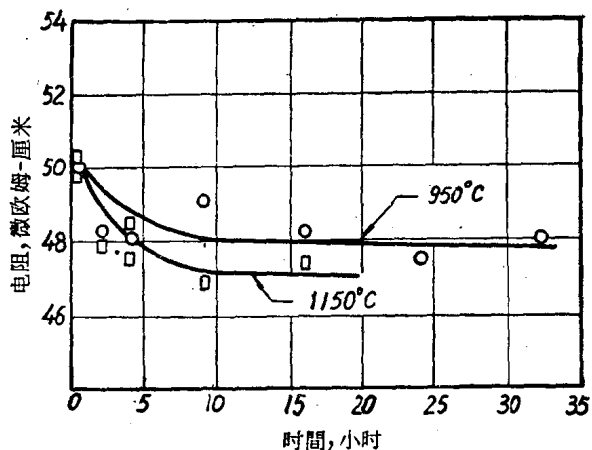


图 5 Hipernik 試件的室温电阻与时间的关系
(压力1.0微米)。

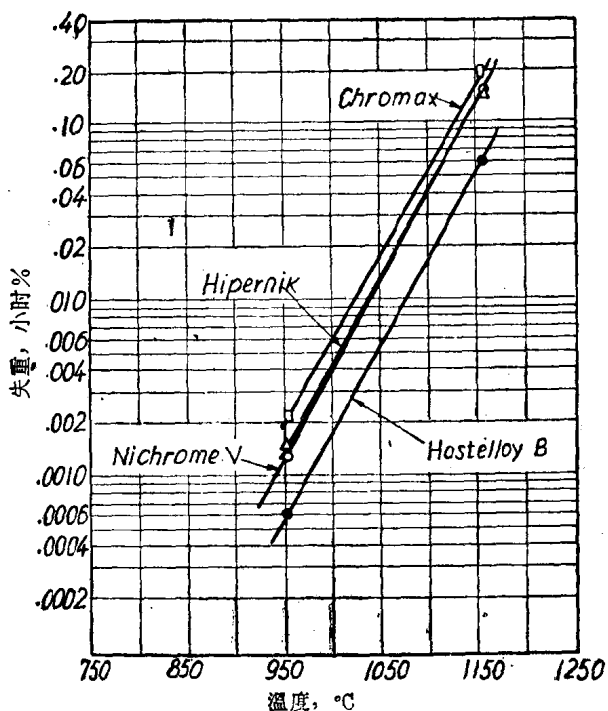


图 6 10小时后失重与温度的关系 (压力1.0微米)

对于抗氧化性的要求，通常已經包括在高溫合金的发展之內。于是，常常使用相当大量的鉻。不过，像試驗时鉻的迅速蒸发損失所指出的那样，鉻的揮发性相当强。选择真空炉元件用合金时，抗氧化性不太重要。因此，只应当加入較少量的鉻。另一方面，从蒸汽压的观点出发，高溫难熔金属是理想的。这些金属用作鎳基或鈷基合金的主要成分是經濟的。后两种元素可以在空气中熔炼。此外，它們在难熔金属中有很大的溶解度。Ni和Co和任何其他适于在空气中熔炼的金属元素一样，蒸汽压較低。这些合金用作 800~1200°C 范围内操作的真空炉的结构元件是經濟的，而且最有希望。

(凌賢野譯自Metal treating 10—11月，1961年，
16—18，42，刘銘成校)

真空冶煉的理論和實踐

O. Winkler

随着真空冶煉技术的发展，几种其他真空处理方法在最近几年已发展起来，这些方法主要是用来进行液体鋼的脫气〔1~3〕，即大家熟悉的“真空脫气”。为着明确本文所包括的范围，首先需說明真空冶煉和熔融金属的真空脫气之間的区别。

对真空冶煉的现代了解是，固体金属料在真空下熔化并再凝固的一种方法。这个方法的目的是避免为气氛所沾污，同时又可减少任一气体和其他的不純物（关于气体不純物意思是那些在大气压和室温下为气体的元素或化合物）。在大部分的工业应用中，脫气是此法中重要的步骤，亦即每一真空冶煉方法也是一个真空脫气方法。

特殊的真空脫气方法可使比較不貴的和合金大量地进行真空处理。为降低处理費用，这样部分脫气认为是适当的。用料

常为液体，为在大气压下用一般方法熔炼好的。不論怎样，此法并不拒絕脫氧剂或合金元素的加入，特别是那些与氧有强亲和力的元素，这些元素以固体状态于真空下加于液体料中，有时利用外加热〔2〕。

近代发展对料中不活泼的部分采用大气下熔化的方法，目的在于取得合适的真空冶炼方法，即降低真空感应熔炼的操作費用，仅精炼和加入更活泼的合金元素是在真空下进行的〔4〕。这种方法因此很近似那些今天所用的为着鋼的脫气的方法，不同的只是为所取得的精炼程度和一次操作所处理的金属量大小。如果保持着早先所提的区别，于是真空感应熔炼改变后的方式也应完全归于真空脫气方法之內。

本篇关于真空冶炼的評論仅包括原料为固体的那些方法，特别是那些能用于工业規模的方法。

一、真空冶金的基础

I. 平 衡

要了解在液体金属的真空处理中可能发生的反应和这些反应能够进行的条件，需要首先研究所包含的热力学平衡。这些平衡表示出熔池和气氛的反应方向，同时又表示出任一附带的坩埚和金属間的反应方向；但是他不能指示出反应的速度或者在所給時間內的反应程度。因为这些因素在真空熔炼的实践中又是极为重要的，故将在討論相平衡之后，接着考虑真空冶炼的反应动力学。

1. 气相和熔池間的热力学平衡

(一) 一般介绍

金属熔池的沾污可能有以下几个来源：

(1) 由于离子的溶解，离子在熔池中为統計分布。关于这种溶解形式在金属和溶质間須存在有亲和力，所以金属液与稀有气体未見这种溶解。如果不純物在熔池上气相中呈現为分子形

式，这种气体分子在溶解以前須已解离。

(2) 由于物理的溶解，即不純物采取分子形式（如空气在水中的溶解）。气体元素以这种形式溶解的很少，同时以这种形式在液体金属中的溶解度是大大低于(1)的。以这个方法溶解的气体的脱除，由于气体分子和金属間弱的結合力是完全沒有困难的。因此，不需要詳細討論这一溶解形式。

(3) 由于形成气体-金属化合物（氧化物、氮化物、硫化物等），如該化合物不溶于金属液或者已超过其在熔池中的溶解度，則將形成另外一相。这些另一相的化合物分散于熔池中或当这相的比重显著低于熔融金属的比重时，浮于熔池面上。

这些不純物可通过下述途径从熔池中迁移至外围气氛。如果不純物組分为气体或非金属，如离子溶液，則可通过离解方法或化学反应（氧化或还原）去除。就現在所知，这两者通常均为界面間的異相反应，亦即在熔池表面，在坩埚金属的交界面，在熔渣夹杂或熔池内部形成的气泡表面发生。換句話說，继气体-金属化合物解离后再結合成分子或形成化学反应产物的这一作用，推测仅发生于界面，并从界面解析进入气相中。

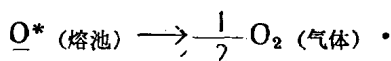
金属不純物用蒸发脱除，如果蒸气压力沒有很大的差別，通常不希望蒸发的合金元素也有蒸发发生。如果溶解的非金属不純物形成的化合物与熔池中其他組分比較有足够高的蒸气压时，則蒸发也可以作为其脱除的一个方面。

如果不純物不溶解而浮起在熔池表面成另外一相时，存在有与上述相同的可能性。它們通过离解过程、相界面的化学反应、或者从真空下液面上蒸发都可能脱除。如果不純物是分散于熔池中，蒸发和由于离解或化学反应的气体的放出，要受到金属液压的阻碍。另一方面，通过溶质与熔池間平衡的改变过程来脱除仍是可能的。

(二) 离解过程

在通过气体-金属化合物的分解而从熔池中脱除气体方面，溶解气体的浓度和熔池上呈分子形式的該气体分压力間的平衡关

系，已为 Sievert 平方根定律足够确切的给出。关于一个含有氧的熔池，这一过程是：



按质量作用定律，关于给定温度下的平衡常数为

$$K = \sqrt{P_{\text{O}_2}} / a_{\text{O}}$$

P_{O_2} 通常为最低价金属氧化物的分解压力。 a_{O} 为溶解在金属熔池中氧的活度；如果为理想溶液，在达溶解极限以前 a_{O} 一直是增加的，同时与氧的分子浓度成比例，因此活度系数为一常数。很多情况下，这样仅适用于极稀溶液。在氧趋近溶解极限时所达到的最大氧压相当于熔池在氧过饱和下呈平衡时氧化物的分解压。

关于金属氧化物的 $\ln P_{\text{O}_2}$ 值随温度的变更，在真空冶炼的实践中是经常遇到的，见图 1。氧压与金属氧化物的生成热 ΔF° 有关，如下式：

$$\Delta F^\circ = RT \ln(a_{\text{O}} / P_{\text{O}_2})$$

当生成热较低，温度较高和浓度或氧在熔池中的活度较高时，氧压也越高（温度对金属氧化物生成热的影响可忽略）。图 2 中示出关于铁、镍及其若干合金在 1600°C 时，氧压对氧浓度的曲线**。此处，在整个溶解范围内活度系数为常数〔5〕，所以在溶解极限以前压力和浓度间推测呈直线关系。关于在铜、铁和镍中 100 ppm (1ppm 为重量的百万分之一，译者注) 的氧含量计算*结果的曲线示于图 3，作为一个氧压决定于温度的例子。

* 在冶金化学中，通常在方程式里的习惯是划一横线以表示在金属中溶解的物质。

** 这个计算采用了 Wriedt 和 Chipman 的〔5,6〕试验结果。

+ 依据下式进行铜的计算：

$$P_{\text{O}_2} = \frac{[\% \text{O}]^2}{[\% \text{O}]^2_{\text{饱和}}} \cdot P_{\text{O}_2} (\text{氧化物})$$

假定溶解的氧的活度系数还为常数。关于饱和的氧浓度 $[\% \text{O}]_{\text{饱和}}$ 值取决于 Hansne〔7〕的平衡图。 Cu_2O 的分解压从 Lange〔8〕所给的热力学数据计算出。

对于镍和铁，温度与 Ni-O 和 Fe-O 合金生成热的函数关系是采用由 Wriedt 和 Chipman 所确定的。

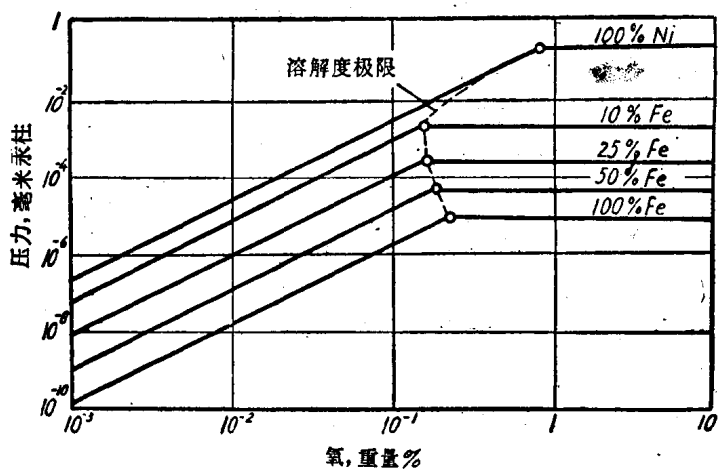


图 2 1600°C时纯铁、纯镍和三种铁-镍合金中氧含量与氧压的关系

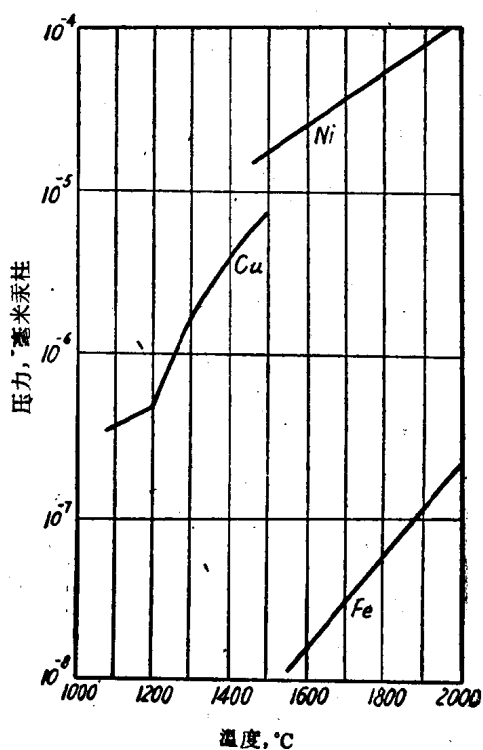


图 3 含有100ppm氧的铜、铁和镍的氧压与温度的关系

从图 1 ~ 3 中可以看到, 在工业上重要的一般金属氧含量在 $1 \sim 100 \text{ ppm}$ ($10^{-4} \sim 10^{-2} \%$) 之間, 氧压是如此之低, 靠气体-金属結合鍵的断开来脱氧是不实际的。这不仅因为在工厂中难以保持一个足够低的氧的分压, 而且单位時間內所能放出的氧气量也太小。另一方面, 对料中含氧量 $< 100 \text{ ppm}$ 在商用的炉子所取得的真空下, 如果不用还原剂, 多少是可看到氧含量增加的 (虽然仅是微量), 这主要基于三个原因: 坩埚反应 (当用氧化物坩埚), 冶炼设备的漏气和设备內脫附而放出的气体。

关于氮气体-金属化合物的离解条件較氧的情况是更为有利的, 因为它们的生成热較那些相应的氧化物要小許多。图 4 示出一些氮化物分解压与溫度的关系, 所示曲綫仅包括低于金属熔点的这一溫度范围。不論怎样, 因为固态在向液态过渡时, 在物性的轉变上, 沒有不連續現象发生, 故在較高溫度中的关系也可以从这个曲綫中估計出来。可以看出若干工业上重要的金属, 如铁、铬和鉭的氮化物, 在大约金属的熔点溫度时, 可达到 > 1 大气压的分解压; 反之, 关于鈦和鋳压力約为 10^{-3} 毫米汞柱。因此, 可以預期在工业上所取得的真空范围鉄族金属即在稀溶液中, 与氮的气体-金属結合鍵是可以断开的, 相反, 与氧的結合鍵是不可能断开的。这点是特別重要的, 因为此处凭化学反应而生成蒸发的产物是不可能的。更稳定的鈦和鋳的氮化物的分解, 除非它們是呈純粹的氮化物相, 抑或如果被对氮有較低亲和力的合金元素所冲稀、降低了氮的溶解度时才有可望。

图 5 表示在液体鉄和鎳中氮含量与压力的关系。这一关系是以在較高压下 (即 ~ 1 大气压) 所测量的溶解度 (低于溶解极限) 为基础的, 在 Sievert 平方根定律的前提下, 对平衡时理論处理所得。