

金属学报专刊

第 1 号

真空熔炼的物理化学

邵 象 华

科学出版社

2K497/2/
(2K497/51)

真空熔炼的物理化学

邵 象 华

(冶金工业部钢铁研究院)

真空对熔炼过程的影响。脱气的热力学基础；气体在铁、镍、钴中的溶解度、活度；第三元素的影响。杂质和合金元素在真空条件下的挥发；挥发过程中合金组成变化的规律；挥发系数。液态金属中氧的活度；氢脱氧；挥发脱氧；碳脱氧。坩埚耐火材料与熔池之间的反应；坩埚反应与脱氧的关系。真空熔炼中各类反应的动力学；扩散；挥发速率及真空度对挥发速率的影响；脱气速率；脱氧速率；坩埚反应速率。关于今后真空熔炼物理化学研究工作的意见。

近代高纯和超高纯金属及合金的发展是和真空熔炼分不开的。在真空中进行熔炼时，由于熔池不与空气或燃烧废气及炉渣接触，可以避免这些因素的沾污影响。在不用坩埚的真空熔炼中，耐火材料的干扰也被消除。真空条件本身还能比其它熔炼方法更为完全地排除原来存在于金属中的某些杂质。二次世界大战以后真空熔炼的迅速发展，是原子能、高速及宇宙飞行、电子技术等现代技术发展的重要基础。

在目前应用最广的各种真空熔炼设备里，熔炼过程中熔池表面附近的气体实际压力一般是在 10^{-1} 至 10^{-3} 毫米汞柱数量级的范围以内^[1]。对空气中炼成的钢液进行真空处理或真空浇注，则采用较低的真空度（毫米汞柱数量级压力，或更高）。

真空熔炼过程中体系的压力很低，对熔池中有气态产物产生的一切反应都能起促进作用，如脱气、杂质挥发和某些类型的脱氧。但真空条件在某些方面也给熔炼过程带来困难，例如有些合金需要含一定浓度的易挥发组分，它的控制就比较困难；在真空感应炉中合金的某些组分还能够与坩埚材料起反应，对产品的组成和性能可能起不利的影响等等。只有搞清楚真空条件下可能发生的各种过程的物理化学规律，才能够找出正确的方法和工艺，利用真空来达到所要求的提纯目的。

一、脱 气

氧、氮和氢是金属材料中的主要气体杂质；真空熔炼的一个重要目的是脱除这些气体。但氧是一个活泼元素，并不以氧气的形态，而是依靠特殊的脱氧反应作为化合物而被排除的。在这里脱气指的只是脱氮和脱氢。

氮和氢在铁族金属中的溶解度曾经是许多研究工作的对象。在 1600°C 和 1 大气压下，较近测定结果如下：

N 在 Fe 中：	0.042% ^[3] ；
N 在 Ni 中：	0.001% 0.001% ^[65] ；

N在Co中:	不溶 ^[2] ;
H在Fe中:	0.00268% ^[2] ;
H在Ni中:	0.00382% ^[2] ;
H在Co中:	0.00209% ^[2] ;
(H在Cr中(1903℃)	0.0064% ^[74]).

許多作者,如文献[3],由实验証明,在1大气压以下的氮气压力范围以内,氮在鉄中的溶解度符合 Sieverts 平方根定律.

$$N^* = \frac{1}{2} N_{2(g)},$$

$$a_N = f_N \cdot \%N = K\sqrt{p_{N_2}}. \quad (1)$$

溶液中的氮浓度很小, f_N 可当作1, 所以 $\%N = K\sqrt{p_{N_2}}$, 或(1600℃时)

$$\%N = 0.042\sqrt{p_{N_2}} \quad (p_{N_2} \text{ 的单位是大气压}).$$

如果熔池表面的氮压力是 10^{-4} 毫米汞柱或 1.3×10^{-7} 大气压, 那末在达到平衡状态时, 1600℃的鉄含氮量应为 0.000014%, 是一个很低的浓度.

如果在鉄内除氮以外还有其他元素 i , 那末由于 i 会影响氮的活度系数 f_N , 使它偏离1, 結果使氮的溶解度有相应的升高或降低. Wagner^[4] 用相互作用参变数来表示稀溶液中元素 i 对 i 的活度系数的影响, 它的稍加修改的形式为:

$$e_N^{(j)} = \partial \log f_N / \partial (\%j). \quad (2)$$

不同作者測定 Fe 液中 $e_N^{(j)}$ 的結果如表1. 在有些实际体系中, 在 $\log f_N^{(0)}$ 与 $\%j$ 之間, 从0% j 起有一段大致直綫的关系. 在这个范围内 $e_N^{(j)}$ 可以当作恆值, 表中的数值可以适用. 在有可能时我們已把这个范围也列入表1, 沒有标明范围的只适用于稀溶液.

作为例子, 1600℃和1大气压 N_2 下在含0.20% O的Fe中 $\log f_N^{(0)} = 1.00 \times 0.2$, 所以 $f_N^{(0)} = 1.58$ 而饱和浓度

$$\%N = 0.042/1.58 = 0.027\%;$$

反之, 类似的計算說明含10%Cr的Fe中 $\%N$ 为0.13%. 可見第三元素对氮在鉄中溶解度的影响有时是显著的. Агеев 和 Чернов^[10] 曾由实验証明 Al, Si, Nb, Ti, Zr 对 Fe 液在真空下脱氮有不利的影响.

对于多元稀薄合金(含有 $j, k, l \dots$ 元素), 各元素的影响是加和性的:

$$\log f_N = e_N^{(j)} \cdot \%j + e_N^{(k)} \cdot \%k + e_N^{(l)} \cdot \%l \dots \quad (3)$$

也可以用图解方法較为方便地求得多元合金中氮的活度系数或溶解度^[10].

应该指出, 表1所示的O对Fe液中N活度系数的較大影响虽然与有些其他作者如文献[12]相一致, 却并没有得到普遍承认. 例如 Fischer 和 Hoffmann^[13] 就提出O并不影响氮在Fe液中的溶解度; 他們认为別人相反的实验結果可能是由于O影响了N的扩散速度所引起的一种假象.

氮在Fe中的溶解度比氮低得多, 而且也适用平方根定律. 若干第三元素对H在Fe中的相互作用参变数 $e_H^{(j)}$ 的实验結果^[9]如表2.

* 元素符号下的横綫表示溶于金属中的组分, 下同.

表 1

元 素 j	$e_N^{(j)}$	适 用 范 围	来 源
O	+1.00		[5]
C	+0.117		[5]
P	+0.045		[5]
As	+0.018		[5]
S	+0.013		[5]
Ni	+0.011		[6]
	+0.0095		[5]
	+0.0075		[5]
	+0.0083	到 14% Ni	[3]
Sb	+0.0088		[5]
Co	+0.0072		[5]
Sn	+0.0023		[5]
Cu	+0.0023		[5]
Mo	-0.010	到 10% Mo	[3]
	-0.0043		[5]
Mn	-0.025		[5]
Ta	-0.0033	到 10% Ta	[7]
Si	-0.038		[5]
Cr	-0.045		[5]
	-0.049	到 30% Cr	[8]
Nb	-0.065	到 8% Nb	[7]
V	-0.0973	到 7% V	[3]
	-0.090		[5]
Al	(-0.1)		[9]
Ti	(-0.2)		[9]

表 2

j	S	P	Si	Al	Co	Ni	Mn	Cr	V	Ti
$e_H^{(j)}$	+0.06	+0.04	+0.027	+0.01	0	0	-0.02	-0.05	-0.1	-0.2

氢在某些钢中会引起危险的白点敏感性。经验证明，如果能将钢的含氢量减到百万分之 1.5 以下，就可以完全排除这个危险。如按纯铁计算（见前面），1600℃时饱和含氢量为

$$\% H = 0.00268 \sqrt{p_{H_2}}$$

只要使铁和 0.0031 大气压或 2.3 毫米汞柱的氢气达到平衡，就可以满足这个要求。对于实际的合金钢，这个数值需要按合金元素对 H 活度的影响以及气相内氢的分压加以校正，但总是属于低真空的范围，完全可以用大型的装置廉价地取得。这就是近年来各种型式的钢水真空处理和真空浇铸^[4]得到较大发展的原因，对脱氢是很有效的措施。

氮在铁中的溶解度比氢约高 15 倍，扩散也比较慢，因此在通常的钢水真空处理中脱氮效果较差，不能达到某些合金所要求的很低含氮量水平。对于那些合金，需要在较长时间内施加较高真空度的影响；采用真空冶炼是有利的。

氮在镍和钴中的溶解度极低；氢的溶解度也不高（见前面）。铁族元素之间对氢的相

互作用参数,从 Busch 和 Dodd^[2] 的数据换算,

$$\begin{aligned} \text{在 Ni 中:} \quad e_{\text{H}}^{(\text{Fe})} &= +0.00004, \\ e_{\text{H}}^{(\text{Co})} &= +0.011, \\ \text{在 Co 中:} \quad e_{\text{H}}^{(\text{Fe})} &= +0.002, \\ e_{\text{H}}^{(\text{Ni})} &= +0.0004. \end{aligned}$$

也都是較小的数值。因此,在镍基、钴基合金中,如果没有显著降低氮或氢的活度系数的元素存在,在真空熔炼的条件下脱气是可以达到比較完全的程度的。但有关这类合金或现代难熔合金的活度数据,目前作出的还很少。

二、揮 发

有害杂质的挥发是真空熔炼的一个重要有利因素;有用组分的挥发则使合金成份的准确控制复杂化。

炉料中各组分的挥发,是由浓度、蒸气压等条件所决定的。Поляков^[15] 认为利用真空下的挥发来降低合金中的有害杂质浓度,只有在合金内杂质的蒸气分压高于基体金属的蒸气分压时才是可能的。Smith^[16] 对电子轰击熔炼也提出了类似的說法。但这些都是不正确的,因为即使在当时熔炼条件下元素 i 的蒸气分压比基体金属的蒸气分压低,因而单位时间内 i 的绝对挥发量可能比基体金属挥发量小,如果合金中 i 的浓度本来较小,那末在熔炼过程中它的浓度仍然可以由于挥发而显著下降的。

Fischer^[17] 从挥发元素在气相和液相中的分配系数导出真空熔炼中溶质浓度变化的规律。假定由溶剂 A 和溶质 B 组成的二元合金在真空条件下被加热时所产生的蒸气能完全从熔体离去(被抽出体系以外,或凝結在炉内較冷的部位)而不回入熔池;称溶液的总量为 l (克),液相中 B 的浓度为 $y\%$ 而气相中 B 的浓度为 $z\%$ 。他导出

$$(y/y_0) = (l/l_0)^{1/(k-1)}. \quad (4)$$

其中 k 为 B 在液相和气相中的分配系数 y/z 。

式(4)表示出合金中 B 组分的浓度变化与合金总挥发量之间的关系。 l/l_0 只能有 0—1 之间的数值。 k 值小于 1 时 $y < y_0$, 在熔炼过程中合金中 B 的浓度会由于择优挥发而不断降低; k 值等于 1 时 $y = y_0$, 合金组成不起变化; k 值大于 1 时则 $y > y_0$, 由于溶剂 A 的择优挥发而使 B 的浓度反而有所增大(富集)。

Olette^[18] 从另一角度出发,根据溶质和溶剂的相对挥发速率导出一个公式,来规定溶液在真空条件下组成的变化。

一种物质 i 在真空中从溶液挥发的速率 W_i (以重量计)是由它的蒸气压 P_i° 、浓度 N_i 、活度系数 γ_i 、温度 T 和分子量 M_i 所规定的:

$$W_i = 0.05833 \gamma_i N_i P_i^\circ \sqrt{M_i/T}. \quad (5)$$

假定二元合金含 W_A 克基体金属 A 和 W_B 克合金元素 B,被加热到 $T^\circ\text{K}$ 并抽真空,經 t 秒后已挥发 x 克 A 和 y 克 B。那时熔体将含 $W_A - x$ 克 A 和 $W_B - y$ 克 B。

从式(5), A 和 B 的挥发速率分别为:

$$\begin{aligned} dx/dt &= 0.05833 \gamma_A P_A^\circ \sqrt{M_A/T} [(W_A - x)/M_A] / [(W_A - x)/M_A + (W_B - y)/M_B]; \\ dy/dt &= 0.05833 \gamma_B P_B^\circ \sqrt{M_B/T} [(W_B - y)/M_B] / [(W_A - x)/M_A + (W_B - y)/M_B], \end{aligned}$$

$$W_B \neq W_i$$

由此得到

$$dy/dx = (\gamma_B/\gamma_A)(P_B^\circ/P_A^\circ)\sqrt{M_A/M_B}(W_B - y)/(W_A - x). \quad (6)$$

原作者将式中的前三项称为挥发系数 α , 即:

$$\alpha = (\gamma_B/\gamma_A)(P_B^\circ/P_A^\circ)\sqrt{M_A/M_B}. \quad (7)$$

式(6)即成为:

$$dy/dx = \alpha(W_B - y)/(W_A - x). \quad (8)$$

移项、积分,并考虑到 $x = 0$ 时 $y = 0$, 得到:

$$y/W_B = -(W_A - x)^\alpha/W_A^\alpha + 1. \quad (9)$$

称 $100 y/W_B = y'$, $100x/W_A = x'$, 分别为合金元素 B 及基体金属 A 挥发的百分数, 从式(9)得到:

$$y' = 100 - 100(1 - x'/100)^\alpha. \quad (10)$$

可以看到, $\alpha = 1$ 时 $y' = x'$, 在挥发过程中合金组成并不发生变化; $\alpha > 1$ 时 $y' > x'$, 在挥发过程中 B 的浓度将降低; 反之 $\alpha < 1$ 时则在真空熔炼过程中 B 反而富集。附带指出, Olette 原作^[18]中也提出如上的结论, 但他导出了一个错误的等式 $y' = 100 - (100 - x')^\alpha$, 以致所作的结论是无根据的。正确的式子应如式(10)。

以上两种规定挥发过程中合金组成变化的不同方法具有内在的联系, 因为 k 和 α 是由同样的因素所决定的。式(4)和(10)的共同特点是: 在式子中并不出现温度、抽气速率、熔池表面条件等实验因素, 应用起来比较方便。从 α 和 k 不但可以推断真空熔炼中某杂质或合金元素能不能通过择优挥发而去除(或损失), 而且还可以算出将杂质元素去除一定百分数时基体金属的挥发损失。

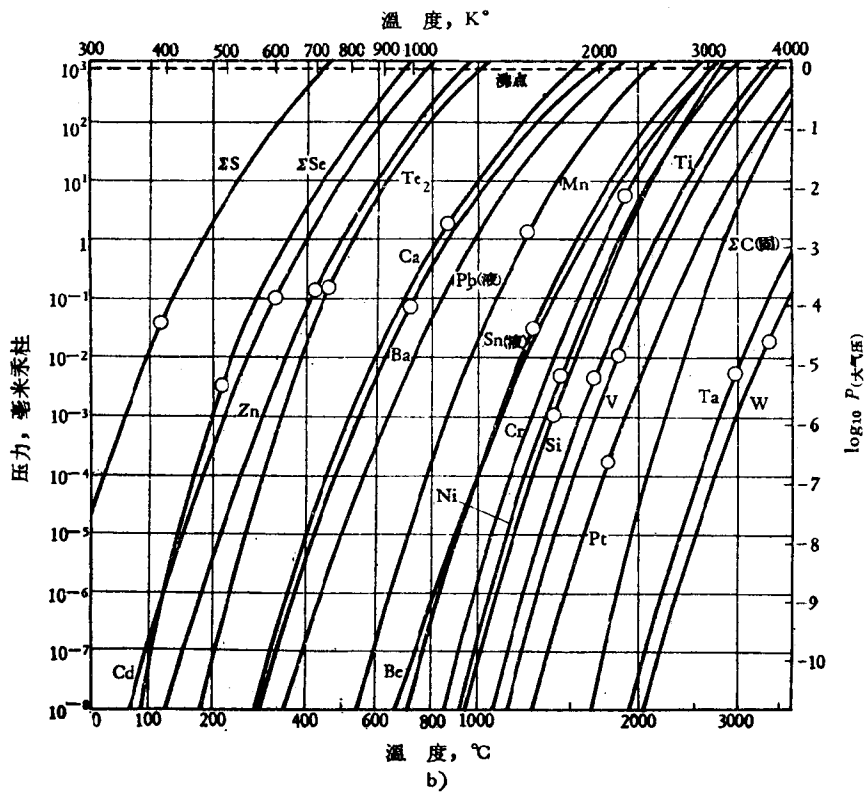
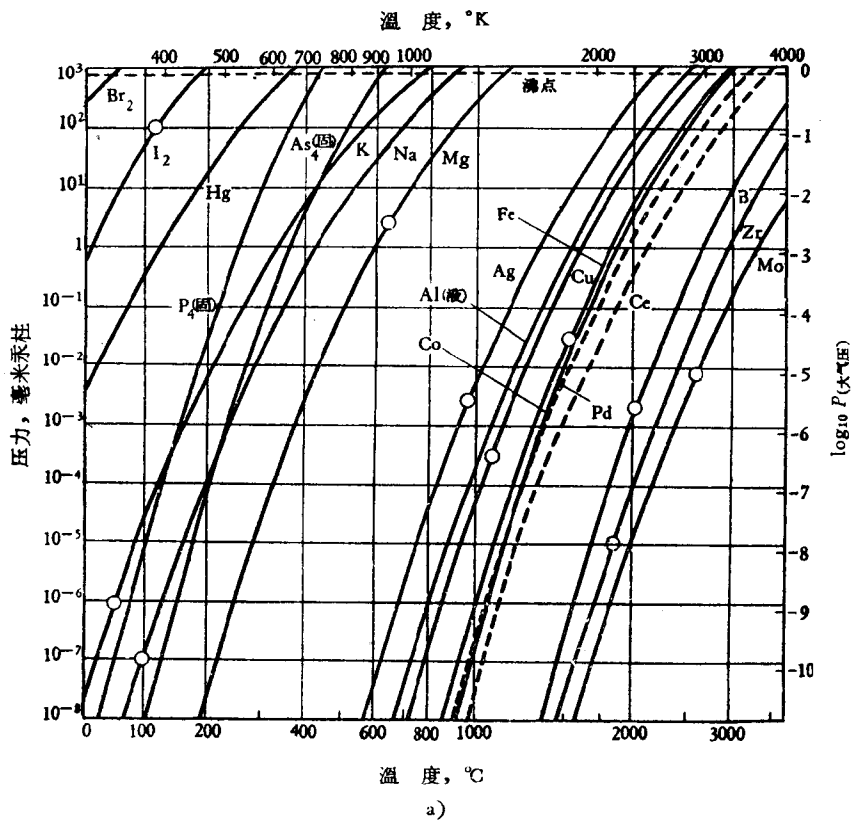
为了计算某杂质元素或合金元素的 α , 需要知道它的 P° 和 γ , 以及基体金属的 P° 和 γ 值。对真空熔炼特别重要的一些元素的蒸气压和温度之间的关系见图 1。图中大部资料来自文献[19], 铈的曲线则从文献[20]绘出。

Olette^[18]对若干元素在 Fe 的稀合金中的挥发系数作了计算, 如表 3。基体金属 Fe 的

表 3

合金元素 B	原子量 M_B	1600°C 蒸气压 P_B° 毫米汞柱	1600°C 稀 Fe 溶液中 活度系数, γ_B	计算的 $\alpha =$ $\gamma (P_B^\circ/P_{Fe}^\circ)\sqrt{M_{Fe}/M_B}$
Pb	207.21	340	1	(3000)
Mn	54.94	42	1.3	900
Al	26.98	1.9	0.031	1.4
Cu	63.54	1.0	8.0	125
Sn	118.70	0.8	1	9.1
Si	28.09	0.42	0.0072	0.07
Cr	52.01	0.19	1	3.3
Fe	55.85	0.06	1	1
Ni	58.71	0.043	1	0.7
Co	58.94	0.031	1	0.5

活度系数采用 1; 有些合金元素的活度系数缺乏数据, 也假定为 1。从表中可以看到, 由于活度系数和原子量差别的影响, 各元素挥发系数的顺序是和蒸气压的顺序大有差别的。



○—熔 点; --- 估計值

图 1a 与 b 元素的蒸汽压和温度之間的关系

同一作者在 10^{-4} — 10^{-5} 毫米汞柱下,将若干 Fe 基合金在 1600°C 保持了较长时间,并从合金组成的变化求出 α ,其平均值如表 4:

表 4

合金元素	Pb	Mn	Cu	Sn	As	P
平均值	很大(挥发极快,未得定量数值)	150	60	18	3	0.6

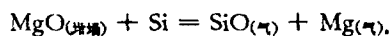
Fischer 和 Hoffmann^[21] 得出的 α_{Cu} 、 α_{As} 和 α_{P} , Schenck 和 Domalski^[22] 得出的 α_{Mn} 和 α_{Cu} 的值也与此大致符合,而且和表 3 中的计算数值相差不远。值得指出的是 P_{As}° 虽然很高(甚至远远高于 P_{Pb}°), α_{As} 却很低,这应该是由 Fe 和 As 间的结合力大大地降低了 Fe 合金中 As 的活度的缘故。由于同样原因,在纯态下蒸气压比 As 更高的 P 的实验 α 值甚至小于 1,在真空中保持时它的浓度反而上升。

在其他高蒸气压元素中, Zn 从 Fe 液挥发很显著^[23],而 S 较难挥发^[21,23,24]。但 Fe 液中如还有 C, Si 等元素存在,例如生铁,那末在真空中也可以达到比较显著的脱硫。韩耀文^[25]; Бурцев, Карасев 和 Самарин^[66] 在真空处理液态生铁的试验中都得到肯定的脱硫效果。大野稔一^[26] 从热力学计算推断,在有 C 或 Si 存在时,最可能的脱硫反应是 CS , S , CS_2 和 SiS 的挥发。

Самарин^[27] 在真空处理变压器硅钢的试验中达到 0.01% S 的水平,个别炉号达到 0.007% S,并证实早先 Fischer 和合作者^[28] 所发现的脱硫与脱氧之间的密切关系,即: $\%S \div \%O$ 接近 4。

可以看到,真空脱硫虽然对某些高纯合金的要求可能不能满足,但对生铁、硅钢等则有显著的效果。

α_{Si} 的计算值只有 0.07(表 3);在真空中不能指望 Si 在 Fe 液中的浓度会降低。但事实上有不少作者发现它能降低^[23,29,18]。文献[18]从实验结果得出 α_{Si} 的表值约为 10 左右,并用 SiO 的形成和挥发来解释计算值与实验值之间的巨大差别:



对于多元合金,在 α 的计算中(参看表 3)应考虑到其他元素对挥发元素活度系数的影响(利用有关的 $e_i^{(j)}$ 值)。

三、脱 氧

在通常的钢和合金的熔炼方法中,脱氧主要是依靠硅、铝、钛、锆等与氧亲和力较大的元素来完成的。这些元素在熔池中形成不易溶解的脱氧产物,由于它们的浮出而使金属的含氧量降低。但即使假定加入脱氧剂时所形成的脱氧产物能够完全浮出,反应在金属冷却过程中仍继续进行,不能不在金属内部留下一部分脱氧产物。因此,指望用通常的脱氧方法来达到接近完全脱氧的金属,在理论上也是不可能的。

但是,如果脱氧产物是气体或低压下可以挥发的物质,那末就有可能利用真空条件来促使脱氧更加完全,而且在成品中并不留下脱氧产物的非金属夹杂。

在所有金属中,铁的脱氧曾被大量研究过,Самарин^[79] 指出,氧在铁液中的活度并不

是到溶解度为止都服从亨利定律。Floridis 和 Chipman^[31] 证实,氧在铁液中的浓度影响到它的活度系数:

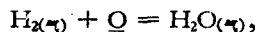
$$\log f_0 = -0.20 \times \%O.$$

比照对第三元素的办法,可以说 $e_0^{(j)} = -0.20$. 不同作者给出第三元素 i 在铁中 $e_0^{(j)}$ 的数值如表 5 (1600°C).

表 5

元 素 i	$e_0^{(j)}$	来 源	元 素 i	$e_0^{(j)}$	来 源
W	+0.0085	[31]	P	-0.038	[33]
Co	+0.007	[31]		-0.044	[34]
	+0.009	[67]		+0.004	[35]
Ni	+0.006	[31]	Ti	-0.187	[70]
	+0.005	[67]	V	-0.27	[31]
Pt	+0.0045	[31]	Mn	-0.44	[33]
Mo	+0.0035	[31]		0	[32]
Au	-0.005	[31]	C	-0.436	[36]
Cu	-0.0095	[31]		-0.45	[33]
Si	(-0.02)	[32]	Al	-1.0	[73]
Cr	-0.041	[32]			
	-0.047	[68]			

用氢气可以将 Fe 液脱氧:



Аверин, Поляков 和 Самарин^[37] 测得 1600°C 时这个反应的平衡常数是 $K = p_{H_2O}/(p_{H_2} \cdot f_0 \cdot \%O) = 3.22$. 从这里可以算出为了达到一定的脱氧程度气相中所必需的 $p_{H_2} : p_{H_2O}$ 比例. 由于 p 以同样的方次在分子和分母中出现, 体系总压力的增减并不能引起 $\%O$ 值的改变, 因此真空条件并不能促使这个脱氧反应进行得更为完全. 但真空对氢脱氧也有一个明显的优点, 就是脱氧后残留的氢很容易排除(见前面), 没有使成品含过剩脱氧剂的危险. Hadley 和 Bianchi^[64] 用这个方法将铁、镍、钴的含氧量降低到 0.005% 以下.

另一类型脱氧是低价氧化物的挥发. 有些金属能形成蒸气压较高的低价氧化物, 在真空熔炼条件下可以引起脱氧. 例如, Самарин^[73] 认为无碳 Fe 液在真空中氧浓度的下降是由于 $Fe_xO (x > 1)$ 的挥发; 1600°C 氧饱和的 Fe 液中 Fe_xO 的蒸气压约在 0.2 毫米汞柱左右. 他还算出在真空中熔炼 4% Si 变压器硅钢时, 可能由于 SiO 的挥发而发生脱氧. Smith^[16] 根据低价氧化物热力学性质的不完全资料并作了某些假定, 估算出 2000°K 时某些金属的一氧化物对金属本身蒸气压之间的比例, 如表 6. 他认为氧化物/金属的蒸气压比例小于 1 的(表 6 左), 在熔炼中不可能由于氧化物的挥发而发生脱氧; 反之, 这个比例大于 1(表 6 右)则可以发生脱氧. 根据前述的理由, 这个说法并不正确, 但随着这个比例的增大而有越来越大的挥发脱氧趋势, 则很可能.

如果结合不同金属本身的蒸气压来考虑, 那末从表中的排列还可以推测用另一元素来对某一金属进行挥发脱氧的可能性. 例如含 Ti 的 Mo 可能由于 TiO 的挥发而被脱氧, 但因为 Ti 本身的蒸气压比 Mo 高出几个数量级(见图 1), 它将自己挥发掉, 所以不能指望

表 6

元素及氧化物	蒸 气 压 比	元素及氧化物	蒸 气 压 比
NiO/Ni	10^{-7}	TiO/Ti	1
FeO/Fe	10^{-8}	MoO/Mo	$10^{0.5}$
MnO/Mn	10^{-5}	NbO/Nb	10
CrO/Cr	10^{-4}	BO/B	10^3
BeO/Be	10^{-8}	WO/W	10^3
VO/V	10^{-3}	ZrO/Zr	10^3
		ThO/Th	10^3
		HfO/Hf	10^4
		TaO/Ta	10^4
		YO/Y	10^5

达到满意的脱氧程度。反之 Zr 的蒸气压只比 Mo 高一个数量级, Zr 应该是 Mo 的一个比较好的挥发脱氧剂。这种脱氧现象在难熔金属的真空熔炼中具有较大意义。

在真空熔炼中,碳脱氧是最重要的脱氧反应:



$$K = p_{CO}/a_C \cdot a_O = p_{CO}/f_C \cdot \%C \cdot f_O \cdot \%O. \quad (12)$$

在 Fe 液中 K 与温度 T 的关系,不同作者曾提出许多不同的公式。邹元熾^[33]算出:

$$\log K = 548/T + 2.352;$$

徐曾基, Поляков 和 Самарик^[38]算出:

$$\log K = 2975/T + 1.06;$$

而万谷志郎和的場幸雄^[35]得到:

$$\log K = 1160/T + 2.00.$$

在 1600°C 时,三者的 $\log K$ 值分别为 2.645, 2.65 和 2.62,差别不大。

应用式 (12) 时需要知道合金中 f_C 和 f_O 的数值。在前面已经列出 %O 及第三元素对氧的相互作用参变数。关于 f_C , 已见的的数据如表 7。不同作者的结果有时相差很大,这可能是实验条件不同所造成的。

表 7

元 素 i	$e_C^{(i)}$	来 源	元 素 i	$e_C^{(i)}$	来 源
C	+0.298	[36]	Mn	-0.002	[32]
	+0.23	[76]	W	-0.003	[39]
	+0.20	[69]	Mo	-0.003	[40]
S	+0.09	[39]		-0.009	[39]
Si	+0.088	[32]	Ti	-0.016	[40]
Cu	+0.016	[39]	Zr	-0.021	[40]
Co	+0.012	[39]	Cr	-0.024	[39]
Ni	+0.012	[39]	V	-0.038	[39]
Sn	0.00	[39]	Nb	-0.060	[39]
			O	-0.327	[36]
				-0.36	[77]

为了求得 Fe-C-O 系中 %C 与 %O 之间的平衡关系, 采用 $\log K = 2.645$, $e_C^{(C)} = +0.20$, $e_O^{(O)} = -0.327$, $e_O^{(C)} = -0.20$, $e_C^{(O)} = -0.45$ (表 5),

$$\begin{aligned}\log K' &= \log (p_{CO} / \%C \cdot \%O) = \log K + \log f_C + \log f_O = \\ &= \log K + e_C^{(C)} \cdot \%C + e_C^{(O)} \cdot \%O + e_O^{(O)} \cdot \%O + e_O^{(C)} \cdot \%C = \\ &= 2.645 - 0.25 \times \%C - 0.527 \times \%O.\end{aligned}\quad (13)$$

从式 (13) 可以计算不同 CO 压力下碳的脱氧能力。例如与 0.1% C 平衡的 O 浓度在 1 大气压 CO 下为 $2.47 \times 10^{-2}\%$, 而在 10^{-6} 大气压 CO 下为 $2.4 \times 10^{-8}\%$ 。平衡 O 浓度几乎与 p_{CO} 成正比; 在高真空下 C 应该是强有力的脱氧剂。

合金元素对 C-O 反应平衡条件的影响, 可以从它们对 C 及 O 的相互作用参变数计算出来。例如, 1600°C 时在含有 15% Cr 的 Fe 中 $\log f_C^{(Cr)} = -0.024 \times 15 = -0.36$ (见表 7), $f_C^{(Cr)} = 0.44$; $\log f_O^{(Cr)} = -0.041 \times 15 = -0.62$ (见表 5), $f_O^{(Cr)} = 0.24$ 。15% Cr 的存在将使同一 p_{CO} 下的平衡 %C · %O 乘积增加到无 Cr 时的 $1/(0.44 \times 0.24) = 9.5$ 倍。在这里, $e_C^{(Cr)}$ 和 $e_O^{(Cr)}$ 的值适用于 15% Cr 是假定的, 但 Cr 使 Fe (以及 Ni) 中的 %C · %O 积升高数倍则已有实验证实^[41]。Агеев 和 Чернов^[40] 在 10^{-4} 毫米汞柱下的实验也证明 Cr, Al 和 Ti 对 Fe 的碳脱氧有不利影响。

真空熔炼的实践结果证明, 高真空虽然使 C 的脱氧能力显著增大, 成为有用的脱氧手段, 却并不象计算出来那样的强大。Карасев 和 Самарин^[42] 在 $5-7 \times 10^{-6}$ 及 $1-5 \times 10^{-7}$ 毫米汞柱炉压下熔纯铁时所得到的 %O-%C 关系差别不大, 大致只相当于 $p_{CO} = 0.1$ 大气压的平衡水平。吳超万、李伟立、邵象华^[43] 在 10^{-4} 毫米汞柱数量级炉压下在 MgO 坩埚内熔炼纯铁所得的 %C · %O 最低乘积多在 6×10^{-6} 到 3.5×10^{-5} 的范围内, 也只相当于几毫米汞柱下平衡的水平。

Карасев 和 Самарин^[42] 认为 C 的实际脱氧能力与计算值之间的差别, 是由于从炉体排出 CO 气体必须克服气泡形成处的压力 (而不是熔池表面的压力), 即

$$p_{CO} = p_{\text{表面}} + \rho h + 2\sigma/r, \quad (14)$$

其中 $p_{\text{表面}}$ 是熔池表面的气压, ρ 是金属密度, h 是形成气泡处离熔池表面的距离, σ 是金属的表面张力, r 是初生气泡的半径。Bennett, Protheroe 和 Ward^[63] 向熔池深部吹入氩气曾使 C 和 O 的浓度稍有减小。

但是, 假定液体内部不同部位有不同的 CO 压力, 从而有不同的 C 和 O 浓度, 就根本不是平衡状态; 如果反应时间较长, 体系仍应向平衡状态接近。因此熔池静压和表面张力的影响并不足以对碳的脱氧能力造成理论上的极限。

实验和计算的碳脱氧能力之间的差别, 只是因为无沸腾条件下反应很慢, 而且坩埚材料参加了反应。这将在后面另一节说明。

氧在液态 Ni 中的溶解度, 按 Wriedt 和 Chipman^[44] 可用下式表示:

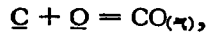
$$\log \%O = -10,270/T + 5.04.$$

在 1600°C O 为 0.82%。关于 Ni 液中氧或其他元素的活度系数, 以及第三元素对它的影响, 研究得还很少。Аверин, Черкасов 和 Самарин^[45] 对某些元素得到的结果如表 8。坂尾弘和佐野幸吉^[67] 得到 $e_O^{(Co)} = -0.005$, $e_O^{(Cr)} = -0.20$ 。

在同一文^[45]中 Аверин 等给出 Ni 液中的碳脱氧反应为:

表 8

元 素 i	Fe	Si	Cr	V	Mn
$e_O^{(i)}$	-0.03	-0.137	-0.25	-0.40	-0.45



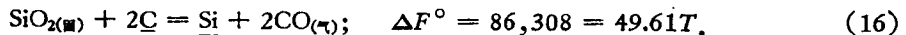
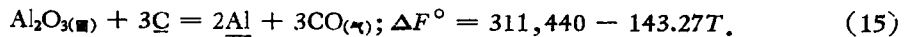
$$\log K = 3230/T + 2.26.$$

1 大气压下 %C · %O 平衡乘积为 10^{-4} 。川畑正夫和渡边哲弥^[41]估算的数值是 4.3×10^{-5} ，都比在 Fe 液中低几十倍。

Ni 基合金中其他元素对碳的活度系数的影响，还没有看到有工作发表。

在实际真空熔炼中，Ni 液中的 C-O 反应也和 Fe 液中一样，远远达不到平衡的程度。例如上述日本作者^[41]在 10^{-3} — 10^{-2} 毫米汞柱下在 Al_2O_3 坩埚内达到的 %C · %O 乘积约在 10^{-4} — 10^{-5} ，只相当于 1 大气压下平衡的水平。Askoy^[46]在真空熔炼的 Ni, Co, Cr 中实际得到的 %C · %O 乘积分别为 2.5×10^{-6} , 5.0×10^{-6} 和 5.0×10^{-3} (前两者在 MgO 坩埚中，后者在 ZrO_2 坩埚中)。

真空熔炼有时采用已用通常方法脱氧过的钢或合金作原料。在真空重熔中能否发生进一步的碳脱氧，是一个值得研究的问题。Поляков^[47]假定原料钢中含的脱氧产物是纯 Al_2O_3 或 SiO_2 ，计算了碳与它们之间的平衡条件：



在 1600℃，从式(15)及(16)得到 $K_{15} = 9.55 \times 10^{-6}$, $K_{16} = 5.90$ ，从而算出不同含 C 量及一定的含 Al 或含 Si 量下反应(15)或(16)的平衡 p_{CO} 值如表 9：

表 9

夹 杂	脱 氧 元 素 含 量, %		$p_{CO}^{1600^\circ C}$
Al_2O_3	C: 0.1	Al: 0.02	29.5 毫米汞柱
	C: 1.0	Al: 0.02	440 毫米汞柱
SiO_2	C: 0.01 - 0.02	Si: 4.0	21 毫米汞柱
	C: 1.0	Si: 0.2	6.9 大气压

原作者认为只有硅脱氧的高碳钢(上表的最后一例) p_{CO} 很大，在真空重熔或真空处理中 C 可以与 SiO_2 发生反应而达到金属的进一步脱氧；而在其它三例中，由于所产生的 p_{CO} 不足以胜过金属的静压及表面张力因素 [式(14)]，碳脱氧反应不能得到发展。我们认为这个见解，至少对真空熔炼来说，不见得是正确的。在真空熔炼的实践中，炉内的压力远比上表中的任一 p_{CO} 值为低，因此从热力学来考虑，对所设的四个合金，碳脱氧反应式(15)和(16)都将发生，但速度可能很慢。还有，在真空感应炉中，坩埚供氧也引起干扰，这些在后面将再谈到。

在重熔含有脱氧产物夹杂的钢或合金时，也可能由于夹杂的浮出而使成品的含氧量降低。这在真空电弧炉中曾被观察到^[48]。

四、坩埚-熔池反应

在真空感应熔炼中,金属不能不和坩埚耐火材料接触。通常用作耐火材料的氧化物本身有一定的分解压,在和液态金属,尤其是含C或其他活泼元素的熔池接触时,更有可能被还原,引起坩埚的消耗,并影响合金的组成。

可以把坩埚氧化物分为两类: MgO, CaO 或白云石被还原时生成蒸气压很高而在铁、镍等熔池内溶解度极小的金属(Mg和Ca),这种坩埚能向熔池供氧,但并不引入金属杂质。另一类氧化物如 Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , BeO, ThO_2 等被还原时产生的金属能在熔池内溶解,引起合金的增铝、增锆等等。

几种氧化物在 1600°C 分解反应的自由能变量及平衡常数如表 10^[49]。

表 10

氧化物	分解反应	平衡常数	$\Delta F_{1600^\circ C}^\circ$, 卡	$\log K_{1600^\circ C}$
MgO	$2MgO(固) = 2Mg(气) + O_2(气)$	$K = p_{Mg}^2 \cdot p_{O_2}$	169,500	-19.75
Al_2O_3	$\frac{2}{3} Al_2O_3(固) = \frac{4}{3} Al(液) + O_2(气)$	$K = p_{O_2}$	171,300	-20.1
ZrO_2	$ZrO_2(固) = Zr(固) + O_2(气)$	$K = p_{O_2}$	178,000	-20.7
BeO	$2BeO(固) = 2Be(液) + O_2(气)$	$K = p_{O_2}$	201,300	-23.6
CaO	$2CaO(固) = 2Ca(气) + O_2(气)$	$K = p_{Ca}^2 \cdot p_{O_2}$	206,200	-24.2
ThO_2	$ThO_2(固) = Th(固) + O_2(气)$	$K = p_{O_2}$	214,250	-25

以 MgO 坩埚中熔化纯 Fe 为例。从表中 MgO 分解的 ΔF° 值以及氧在铁内溶解的热力学关系^[50]:

$$O_2(气) = 2O; \Delta F^\circ = -55,800 - 1.14T, \\ \Delta F_{1600^\circ C}^\circ = -57,940. \quad (17)$$

可以得到

$$MgO(固) = Mg(气) + O; \Delta F_{1600^\circ C}^\circ = 55,780. \quad (18)$$

由此算出 $K = p_{Mg} \cdot \%O = 6.6 \times 10^{-7}$ 。因此,在真空熔炼中假定保持气相的 p_{Mg} 为 10^{-5} 大气压,平衡时 Fe 液的含氧量将达 0.066%,而压力再低时铁液完全可以达到氧饱和的程度(0.23%)。

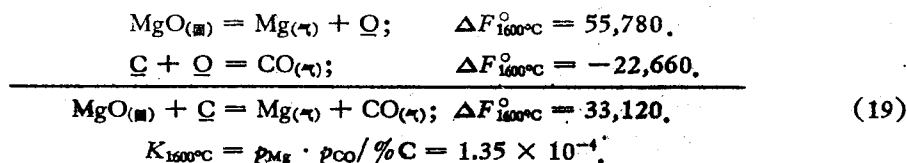
同样的计算也适用于 CaO 坩埚。但由于 CaO 比 MgO 稳定(表 10),在同一压力下金属的平衡含氧量比在 MgO 坩埚中低得多,所以是一种比 MgO 好的坩埚材料(只是由于太容易潮解而只在特殊情况下被采用)。

虽然 MgO 作为真空熔炼的坩埚从热力学观点可以说是很不稳定的材料,但许多用电熔 MgO 坩埚的熔炼实践证明,铁液从坩埚吸收氧的过程是缓慢的。Fischer^[17] 将铁液在 10^{-3} — 10^{-4} 毫米汞柱压力下保持 400 分钟,含氧量由 0.002% 增高到 0.025%; Brotzmann^[29] 在类似条件下达到的含氧量只有 0.003—0.008%; 而 Bogdandy, Schmolke 和 Winzer^[51] 在小于 10^{-3} 毫米汞柱压力下熔炼纯铁得到的含氧量只有 0.001—0.002%。

采用和前面类似的计算, Bogdandy 等^[51] 得出 1600°C 与 Al_2O_3 坩埚达到平衡时,如果铁液含 0.001% 氧,它将含 $5 \times 10^{-3}\%$ Al, 而反应压为 1.8×10^{-5} 毫米汞柱; 与 ZrO_2 平衡时它将含 $1 \times 10^{-4}\%$ Zr 而反应压为 1.9×10^{-4} 毫米汞柱; 在 ThO_2 坩埚中则相应的含 Th

量只有 $7.6 \times 10^{-9}\%$ 。从金属沾污合金的角度来看, Al_2O_3 不如 ZrO_2 , 尤其不如 ThO_2 。当然, 如果由坩埚来的相应金属对所炼的合金是无害的, 那末采用其他氧化物坩埚将比 MgO 坩埚更有利于达到低含氧量。

熔池含碳时, 它对坩埚的反应将比不含碳时严重。仍以 MgO 坩埚中熔炼铁为例:



反应中产生的 Mg 和 CO 分子数相等, 所以 $p_{\text{Mg}} = p_{\text{CO}}$,

$$p_{\text{CO}} = \sqrt{1.35 \times 10^{-4} \times \% \text{C}} = 1.16 \times 10^{-2} \sqrt{\% \text{C}},$$

而

$$p_{\text{Mg}} + p_{\text{CO}} = 2.32 \times 10^{-2} \sqrt{\% \text{C}}. \quad (20)$$

因此如果 Fe 液含 $0.1\% \text{C}$, 就可以使 $p_{\text{Mg}} + p_{\text{CO}}$ 达到 7.34×10^{-3} 大气压或 5.6 毫米汞柱, 远远超过真空感应炉内的实际压力; 这就是说, 低于 0.1% 的 C 就足以使 MgO 坩埚还原, 形成 Mg 和 CO 气体, 同时发生熔池的脱碳。

在正常的操作实践中, 熔池中的 C 与坩埚 MgO 之间的反应也是较慢的。虽然如此, 坩埚的上述供氧脱碳作用不能不与熔池内部的碳脱氧作用发生矛盾。Moore^[52] 在 MgO 坩埚内熔炼 Fe 时发现与含碳量不断下降的同时, 熔池的含氧量起先下降, 而在达到 0.001% 左右后反而回升。我们^[43] 也发现类似情况, 而且得出电熔 MgO 坩埚向 Fe 液供氧速率平均为每分钟 0.0005% 。Bennett, Protheroe 和 Ward^[63] 推断, 用 MgO 坩埚在真空中熔钢时, 真正的平衡状态相当于 $a_{\text{C}} \cdot a_{\text{O}} = 5 \times 10^{-3}$ 。

五、真空熔炼中反应的动力学问题

以上各节所述的反应都是在高温下进行的, 因此反应本身都应该是很迅速的。但由于那些反应都是包括液相和气相、有的还包括固相的多相反应, 反应物迁移到相界面来, 以及反应产物从相界面迁移出去的过程可能比化学反应本身慢得多, 而成为限制整个过程的因素。

反应物和反应产物在液相和气相内迁移是由于扩散和对流。按 Wagner^[53], 物质 i 在液相内沿 x 方向每秒内经过单位面积的迁移率可以下式表示:

$$j_i(x) = -D_i(\partial C_i / \partial x) + C_i u_x. \quad (21)$$

其中 D_i 是 i 的扩散系数, C_i 是 i 的浓度, u_x 是液体沿 x 方向的流速。 u_x 一般无法测定, 但在界面上 ($x = 0$) $u_x = 0$, 所以

$$j_i(x) = -D_i(\partial C_i / \partial x)_{x=0}. \quad (22)$$

图 2 表示相界面一侧的浓度分布, 在熔炼条件下金属受到较强的搅动, 所以它内部的浓度可以当作是均匀的, 为 $C_{i(\text{内})}$ 。

δ_i 是边界扩散层的有效厚度; 它由下式所规定:

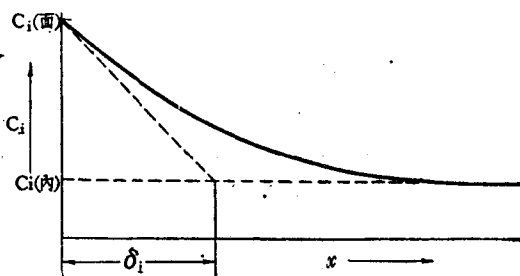


图 2 相界面一侧的浓度分布

$$\delta_i = [C_{i(\text{I})} - C_{i(\text{II})}] / (\partial C_i / \partial x)_{x=0} \quad (23)$$

从式(22)及(23)

$$j_i(x) = [C_{i(\text{II})} - C_{i(\text{I})}] D_i / \delta_i \quad (24)$$

在强制对流的情况下, δ_i 与 $C_{i(\text{II})}$ 及 $C_{i(\text{I})}$ 的数值无关系, 但受到溶体的几何形状及流动情况的影响^[53]. 在相同条件下, 不同元素 i 的 δ_i 是不同的: 扩散系数 D_i 越大, δ_i 也越大. 例如在沿一平板流动的液体的层流边界层中, δ_i 是与 $D_i^{1/3}$ 成正比的.

在两相反应中牵涉到两个边界层. 既然从相 I (如金属液) 扩散到界面来的 i 必须全部扩散到相 II (如熔渣) 中去,

$$j_i = [C_{i(\text{I})}^I - C_{i(\text{II})}^I] D_i^I / \delta_i^I = [C_{i(\text{I})}^{II} - C_{i(\text{II})}^{II}] D_i^{II} / \delta_i^{II} \quad (25)$$

在相界面, 可以认为两相达到平衡. 如 i 在两相中的分配系数为 K ,

$$C_{i(\text{II})}^{II} / C_{i(\text{II})}^I = K \quad (26)$$

与式(25)结合:

$$j_i = (D_i^I D_i^{II} / \delta_i^I \delta_i^{II}) (C_{i(\text{I})}^I K - C_{i(\text{I})}^{II}) / [(D_i^I / \delta_i^I) + (D_i^{II} / \delta_i^{II}) K] \quad (27)$$

由此可见, 一般地讲, 每平方厘米界面每秒内由相 I 进入相 II 的 i 量是由反应的平衡常数、以及 i 在每一相中的 D_i 和 δ_i 所决定的.

真空熔炼中没有熔渣而有金属池与气相. 由于真空泵不断工作, 体系不是封闭的, 所以情况比较复杂. 尤其在挥发反应中, 反应产物在体系内较冷的部位凝结下来, 对整个过程可以发生重大的影响.

King^[54]认为, 在真空熔炼中反应产物在气相中的迁移不是一个问题. 以合金中 Mn 的挥发为例, 他认为限制挥发速率的是 Mn 在液相中的扩散, 从而得出:

$$-d\% \text{Mn} / dt = (F/V) (D_{\text{Mn}} / \delta_{\text{Mn}}) (\% \text{Mn} - \% \text{Mn}_{\text{II}}) \quad (28)$$

其中 F 为熔池表面积, V 为熔池体积, $\% \text{Mn}_{\text{II}}$ 为相界面的 Mn 浓度. 将式(28)积分, 并对式内各因素的数值作了某些假定, 原作者根据计算结果推断, 合金中 Mn 的挥发在一小时内基本达到平衡数值. 但原作者关于气相中的迁移不成问题的论点未必正确, 因此对挥发速率的处理看来是不够严密的.

Schenck 和 Domalski^[22]在 0.001—40 毫米汞柱之间的不同压力下保持 Fe-Mn, Fe-Cu, Fe-Sn 和 Fe-Mn-C 合金, 证实 Mn, Cu, Sn 的挥发速率与其浓度成正比:

$$-dC_i / dt = k C_i \quad (29)$$

由此得出:

$$k = \ln [C_{i(t=t_0)} / C_i] / (t - t_0) \quad (30)$$

原作者称 k 为蒸馏系数, 实际上是挥发速率系数. 实验结果证明, 它的值与 C_i 无关, 但温度升高或压力降低都使 k 值增大, 熔池加深则使 k 值减小. 图 3 是 k_{Mn} 与温度及压力的关系. 应该指出, 图 3 中的 k_{Mn} 值与原文的实验资料并不相符, 可能计算上有些问题. 但其绝对值本来并不重要; 值得注意的是压力对 k_{Mn} 的显著影响.

不少作者^[55, 56]曾从挥发和凝结的角度来分析真空熔炼中的挥发速率问题. 如果在熔池上存在着残留气体, 根据过程正常进行中元素的挥发速率、在气相中的扩散速率以及在较冷部位凝结的速率三者必须相等这一事实, 原作者导出

$$t = (rG/50\alpha F) \ln [(y_0 - rp)/(y_t - rp)] \quad (31)$$

式内：

$$\alpha = 0.05833 \sqrt{M/T}, r = y/P^\circ.$$

式中：

t ——时间；

y_0, y_t ——分别为开始时及 t 秒后合金中挥发元素的浓度；

p ——残留气体分压；

G ——合金重量；

F ——挥发面积。

从式(31)可以看到，挥发所需的时间是和挥发元素的开始和終了浓度、残留气体压力、温度(它影响 α)等因素有关系的。

如果炉内残留气体很少，以致挥发元素蒸气分子与残留气体分子碰撞机会很少时，可以不計残留气体及凝結的影响，得出

$$t = (rG/100 \alpha F) \ln(y_0/y_t). \quad (32)$$

而与压力没有关系。图3中 k_{Mn} 在炉压降到0.01毫米汞柱左右就不再随炉压下降而升高，说明在該試驗条件下那时残留气体的影响已不明显。

Ward^[75]发现在0.07毫米汞柱压力以下 k_{Mn} 与压力无关，认为整个过程是由挥发本身及液边界层中的扩散所控制的。在0.07—0.7毫米汞柱范围内 k_{Mn} 迅速降低，系由液、气两边界层中的扩散所控制；而在0.7—70毫米汞柱内则主要由气边界层中的扩散所限制。

脱气和碳脱氧的产物是气体，控制反应动力学的因素比上述的挥发要简单一些。在高真空的条件下，气相内分子的迁移应该是很容易的，因此不能成为脱气或碳脱氧反应的控制因素。起控制作用的是液相内的扩散。

以脱氮为例，因为在相界面反应达到平衡，按 Fick 第一定律：

$$-d\%N/dt = (D_N/\delta_N)(F/V)(\%N - \%N_{\infty}) \quad (33)$$

其中 $\%N_{\infty}$ 是与气相平衡的浓度，等于 $(K_N/f_N) \sqrt{p_{N_2}}$ 。

只要知道 D/δ 的值，熔池中N的溶解度以及熔池的几何条件，就可以計算脱氮(或增氮)速率，以及达到一定的脱氮程度所需要的时间。为了后一目的須将式(33)积分：

$$t = \frac{V}{F} \frac{\delta_N}{D_N} 2.3 \log \frac{\%N_0 - \%N_{\infty}}{\%N - \%N_{\infty}}. \quad (34)$$

反之，如用实验测定了脱氮速率，就可以計算 D_N/δ_N 的值。Bogdandy, Dick 和 Stranski^[57] 得出 Fe 液中 D_N/δ_N 的值为 1.9×10^{-2} 厘米·秒⁻¹；Knüppel 和 Oeters^[71] 得到 1600℃ 和 1700℃ 的这个值分别为 1.5×10^{-2} 及 1.7×10^{-2} 厘米·秒⁻¹。

有些作者发现 Fe 液中 D_N/δ_N 的值随着含氧量的增大而显著下降。例如，Fischer 和 Hoffmann^[41] 得出 Fe 液含 0.001—0.02% O 时 $D_N/\delta_N = 5 \times 10^{-3}$ 厘米·秒⁻¹，而含 0.15—0.24% O 时则为 4×10^{-4} ；我們自己^[43] 10 公斤真空感应炉中 Fe 液含氧从 0.001% 增到 0.1% 时， D_N/δ_N 約从 2.5×10^{-2} 降到 5×10^{-3} 厘米·秒⁻¹。Naeser 和 Scholz^[72] 对这个现象

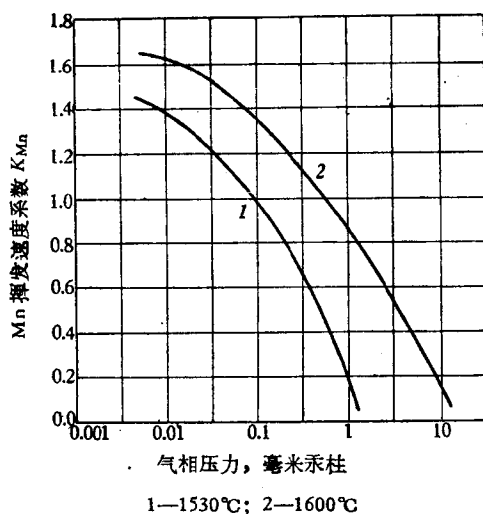


图3 k_{Mn} 与温度及压力的关系

的解释是,具有表面活性的氧在相界面上富集,使氮的迁移受到阻碍。高铬锰镍合金钢中的 D_N/δ_N 值比纯铁中的值约小一半^[71],说明别的元素也可能阻碍氮的扩散。

在熔池内没有气泡的情况下,通常都认为液-气反应只在熔池的自由表面发生。但 Brotzmann^[29] 提出过真空感应炉中部分气态产物穿过坩埚壁而进入炉气的可能性。Knüppel 和 Oeters^[71] 发现,同样条件下在 MgO 坩埚和 Al_2O_3 坩埚中 Fe 液的脱氧速率不同:前者为后者的 1.58 倍。他们假定曾经高温烧成的 Al_2O_3 坩埚并不透气,反应界面即为熔池的自由表面,并从实验结果算出 $D_H/\delta_H = 9.1 \times 10^{-2}$ 厘米·秒⁻¹。这个值对 MgO 坩埚也应该适用,因此 MgO 坩埚内的脱氧较快只能用 F 值的不同来解释:由于 MgO 坩埚能透气,使有效反应面积比在 Al_2O_3 坩埚中增加了 58%。当然,如果坩埚壁透气,那末它对 F 的影响对于其他液-气相之间的反应也同样存在。

碳脱氧反应也是由液相内的扩散所控制的。King^[54] 以及其后 Knüppel 和 Oeters^[71] 都提出,当熔池中 $[C]$ 比 $[O]$ 高得多时,氧的迁移是控制因素。那时脱氧速率为

$$-d\%O/dt = (D_O/\delta_O)(F/V)(\%O - \%O_{平衡}), \quad (35)$$

而脱氧时间可从式(35)的积分式求得:

$$t = \frac{V}{F} \frac{\delta_O}{D_O} 2.3 \log \frac{\%O_0 - \%O_{平衡}}{\%O - \%O_{平衡}}. \quad (36)$$

其中 $\%O_{平衡}$ 可以从 p_{CO} 及 $\%C$ (在给定条件下等于 $\%C_{平衡}$) 根据式(13)求出。这就使碳脱氧反应的动力学可以和前面的脱气反应作同样的处理。但应该指出,如果 C-O 反应引起熔池的沸腾,那末式(35)和(36)中的 F 值可能比熔池镜面大好几倍,但它随着反应的进行而逐步减小。

Knüppel 等^[71] 从高 $[C]$ 低 $[O]$ 熔池的脱氧速率求得式(35)中的 $D_O/\delta_O = 4.6 \times 10^{-2}$ 厘米·秒⁻¹,约为 D_N/δ_N 值的三倍。熔池中 $[C]$ 降低(同时 $[O]$ 相应地升高)时反应将不再由氧的扩散所决定,因此式(35)及(36)不能适用。但只要反应是由扩散(氧的扩散,碳的扩散,或两者的扩散)所控制,未尝不可仍用这两个式子,而以 $(D/\delta)_{有效}$ 代替 (D_O/δ_O) 。原作者从实验结果算出,当熔池中 $[C]$ 降低而 $[O]$ 升高,达到约以化学当量的比例存在时, $(D/\delta)_{有效}$ 就下降到 1.4×10^{-2} 厘米·秒⁻¹,就是说脱氧速率大为减慢。这说明 Fe 液中 (D_C/δ_C) 比 (D_O/δ_O) 低得多。

Самарин^[58] 从实验结果得出结论说,如果熔池不沸腾,溶解在 Fe 内的 C 和 O 实际上是不会形成 CO 而排出的。但 Darmara, Huntington 和 Machlin^[59] 在沒有沸腾的条件下发现真空感应炉内 Fe 液的含氧量在 30 分钟内由 0.02% 降低到 0.002%。我们自己在铁和镍的实验中,也经常发现碳脱氧反应在无沸腾的条件下能以显著速度进行。

氧化物坩埚对熔池的脱氧有重要影响。Parlee, Seagle 和 Schuhmann^[60] 发现 Al_2O_3 坩埚对 Fe 液中的 C-O 反应有显著影响。在真空条件下,特别是 MgO 坩埚,干扰应更加严重。但值得指出的是,这种反应是三相之间的反应,如式(19),理论上只能在一条交界线上进行,因此只能是一个缓慢的过程。前述熔池与氧化物夹杂之间的反应情况也是这样。虽然如此,坩埚供氧对真空感应炉中熔池实际能够达到的脱氧程度,仍然是一个具有决定意义的因素。前面已经提到过这方面的一些实践结果。Darmara 等^[59] 也发现 Fe 液脱氧到 0.001% O 以下不远时就达到了“极限”;再增大 C 浓度并不能进一步起脱氧作用。