

真空感应熔炼工艺

真空感应熔炼工艺

1373

上海科学技术情报研究所

真空感应熔炼工艺

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海新华印刷厂印刷

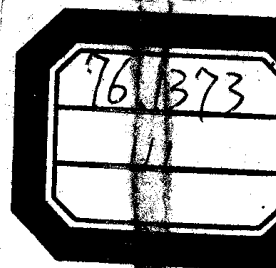
*

开本: 787×1092 1/16 印张: 6.5 字数: 154,000

印数 1—8,200 1973年5月出版

代号: 1634—104 定价: 0.65元

(只限国内发行)



毛主席语录

外国一切好的经验、好的技术，都要吸收过来，为我所用。

社会的财富是工人、农民和劳动知识分子自己创造的。只要这些人掌握了自己的命运，又有一条马克思列宁主义的路线，不是回避问题，而是用积极的态度去解决问题，任何人间的困难总是可以解决的。

任何新生事物的成长都是要经过艰难曲折的。在社会主义事业中，要想不经过艰难曲折，不付出极大努力，总是一帆风顺，容易得到成功，这种想法，只是幻想。

76.1313
111

前 言

随着航空、空间工业的发展对金属材料的要求愈来愈高，为适应这些新的要求，20多年来国外大力发展真空冶金技术。

遵照伟大领袖毛主席“洋为中用”的教导，我们在上海交通大学，上钢五厂，冶金机修二分厂等单位革命同志的大力支持下，选择了近几年来这方面较有参考价值的文章编译成册，以供冶金、航空方面广大科技人员参考。

由于我们编译水平有限，如有错误和不当之处，请读者批评指正。

编者 1972年12月

目 录

1. 真空感应熔炼:于炼钢以革命性的影响	1
2. 真空感应熔炼镍基合金时的蒸发损失	8
3. 真空熔炼的合金加入剂	13
4. 铁基-镍基合金真空感应熔炼时影响去氮的因素	21
5. 钢在真空感应熔炼过程中合金化元素的蒸发	34
6. 真空熔炼 0.2% C 钢时钢水与坩埚的反应	40
7. 真空中液态金属-气态坩埚反应的热化学	44
8. 在低的 CO 压力下用 Al_2O_3 坩埚熔炼的钢水的碳脱氧	57
9. 钢在真空下用硅脱硫的动力学	74
10. 特殊钢和合金的真空感应熔炼	80
11. 五吨真空感应熔炼炉	87
12. 真空和大气无芯感应炉用的耐火材料	98

1. 真空感应熔炼：于炼钢以革命性的影响

真空感应熔炼的历史在一些文献中已经谈论很多了。简要地说，首先把真空感应熔炼用于工业上的是 W. Rohn。那是在 20 年代的事，以今日标准来说，当时用的是粗真空。他的努力，没有被列入作为工业上的一个趋向。或许是过程太粗率与经济性太差的缘故。不过，此后真空感应炉就被引进到一些较完备的实验室中，作为示教或偶然用于研究工作；但对于大部分工业性的高温冶金工作者来说，还是一个可有可无的东西。

在二次大战过程中或以后不久，原子能的要求，推动和导致真空泵的迅速发展，得到较高的真空度(1 到 5μ)和较大的容量。这样就有可能来建造半工业性的炉子。不过，直至喷气发动机(它需要很纯净的和高强度的材料)问世时为止，真空感应熔炼还不是很发展的。

1945~1946 年时，J. Nisbet 在 GE 公司、Darmara 与 Huntington，在 NACA 都有熔炼钴基和镍基合金的小炉子。差不多在同一时候，J. W. Moore 在 NRC 有一只炉子生产纯铁和铜。在 1950~1951 年时，鉴于喷气发动机和较新式较大推力发动机的要求，使合金在空气中熔炼受到限制，真空感应熔炼再次试图解决发动机所面临的困难。自后，到 1958 年，2.5 吨炉子开始运行，较小的炉子已经很普遍了。1961 年时，J. Nisbet 制成一台 6 吨的炉子，该炉子使用可靠，仪器化程度高，减轻了对操作者的技术要求，使真空感应炉具有作为生产工具的价值。目前，又建造了一台 15 吨冷装炉子，已在运行之中。

理 论 基 础

真空感应熔炼，作为一个高温冶金过程，是更为成功的。因为它基于坚实的热力学基础，有两个可控制的热力学参数。非真空过程，只能控制温度。而在真空过程，温度和压力两者，都可能控制。从热力学计算预测，它开辟了整个冶金技术的新领域。不过，在低压下操作，亦随之带来一些反应；这些反应在大气条件下是不显著的或不严重的，熔体侵蚀坩埚材料，就是这方面的一个问题。

过去十年中，在真空感应熔炼的热力学基础方面，做了很多工作。最详细地阐明这个题目的是 Schaffer's 和 Winkler 的文章，各种在真空感应熔炼时存在的反应如脱氧、脱硫、脱气、分解、蒸发和坩埚-熔体反应，在这些文章中都谈到，且给以热力学计算。可以这样说：过程的热力学已经开拓了和比较地懂得了。不过如 King 所指出的：“热力学主要阐明平衡状态，并不阐明机构、途径和反应速率”。

真空冶金特别是真空熔炼方面，动力学是决定性的因素。在合理长的时间内，反应趋向于接近平衡的程度，是动力学的事。进一步说：真空熔化、真空下保持和真空精炼时存在的条件仅仅是准平衡或稳定态。大部分经典动力学的知识是讨论均匀的反应；而真空熔炼中，大部分重要的反应是不均匀的。理解到这一点是重要的，为了这个缘故，可认为真空感应熔炼是一个伸缩性较大的过程，它可以独立地控制时间、温度、压力和物质的输送(用搅拌的方法)。

最近十年来，已经有过许多关于真空冶

金动力学方面的理论研究,亦积累了很多实验数据,这些将在下面讨论到。

大部分真空冶金反应是不均匀的,发生在两或三相界面,由于温度较高,故反应速率是快的。速率的限制因素是扩散、物质的输送和新相的成核。真空感应熔炼大部分反应存在于流体(气体或熔体)中。(略去坩埚表面上元素的贫乏,它是固体中输送,服从 Fick 定律。)物质输送,可用强制对流来加速进行。近代炉子,可独立于加热功率而进行搅拌。它的意思就是可保持在希望的温度下而把物质输送加速进行。最大的强制对流,可能达到金属被抛出坩埚的程度。不过,尽管有搅拌,但坩埚的表面积和体积之比,仍是总的反应速率的一个重要部分。

虽然理论探讨中已着眼于它,而实际上评述者认为真空熔炼中,搅拌的作用被低估了。各试验者所得结果不同,在一切可能性中,都是由于几何的和强制对流差别而造成物质输送的差别所致。不过并没有感觉到了如 King 所述的境界。King 说:“从一组实验得到的动力学数据不能正常地用于别组实验中,这是由于对对流情况无知*所致。”这个叙述,在目前无疑地是很正确的,不过可以相信,在最近的将来,一些校正方法会被设计出来,这样真空感应熔炼实验的动力学数据,可以在各试验室中有互换性、校正可能取这样形式,在一套设备上得到的已知反应的试验结果,在别套设备上,校正到这些数据;这样,不相同的实验组合可以统一到相同的界面条件上去。这半经验性的研究方法若可行的话,在互换数据和应用于实际上,具有很现实的重要性。

动力学计算,必须假定一种机理或者途径,在这机理的基础上进行计算。如 Machlin 所指出的,即使一个简单的反应 $C + O = CO(g)$,就有很多反应途径的模型,可以想象或者论证其合理性;但只有通过试验,才能辨清真实的机理。Machlin 应用线流模型,来

说明熔体反应面处的性状,分析研究真空蒸馏、真空-熔体表面反应、坩埚-熔体反应和沸腾。他的定量预测很好地和现有的实验数据相符合。他亦和 Samarin 的观察相符合:即完全沸腾可降低深度为 50cm 熔体中的含氧量,当压力小于 0.05 大气压时,压力的变化对熔体含氧量的影响就不敏感了。Samarin 从热力学讨论得出结论而 Machlin 从动力学得到。但是 Samarin 总结说:很高的真空度对完全脱氧是不需要的,而 Machlin 指出:在沸腾停止后,脱氧通过表面释放 CO 而继续进行,直到达到稳定态时为止。此稳定态即为从坩埚得氧和从表面放出 CO 中氧量相等时的状态。这两人对于沸腾效率的论证都是基于 CO 气泡逸出所需的能量,这是很符合于“沸腾时气泡的生成不是均匀地成核”的论点。核心的来源,可能是坩埚壁处原先存在着的空穴,或激烈搅拌造成漩涡处负压的地方。在大多数情况下,搅拌并不太激烈,故核心多存在坩埚-金属界面上。

不过,漩涡处成核亦不可忽视,评述者在实验室中得到的一些初步数据,似乎表明这情况是存在的,在高度搅拌时,很快得到含氧量低的熔体。不过,这还不是结论。在文献上,还没有过讨论这方面题目的文章。

试验结果

要把十年来所有的试验结果,都加以评述,是作者力所不及的。评述限于主要的内容和使用的技术。这些内容和技术,是影响于未来的生产实际和研究工作的。

MgO-Fe-C-O 间的平衡,已被几位研究者所研究过。他们都符合到一点,即有一个最低含氧量的水平。熔体脱氧,不可能低于这个含氧量。Turillon 的实验,似乎肯定

* 这个叙述,基于这个假定,即有效界面层厚度无法计算。它的数值,决定于扩散系数和通过界面的流速。

了 Machlin 基于稳定态理论计算的结果。这些结果指出：在一个氧化镁-氧化铝坩埚 ($\text{MgO} = 65 \text{ W}\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 25 \text{ W}\%$, $\text{SiO}_2 = 5.8 \text{ W}\%$, $\text{CaO} = 1.5 \text{ W}\%$) 当碳高于 $0.006 \text{ W}\%$ 时, 熔体中剩余含氧量为 $10 \sim 15 \text{ ppm}$, 当碳低于此值时, 氧量开始上升。此最低含氧量和 Fisher 与 Hoffmann 的数据, 几乎是相同的。必须指出: 他们所用的坩埚材料中都含 SiO_2 。若用纯的熔融 MgO 坩埚, 这最低含氧量还可进一步降低。

Bennett 等人所得结果含氧量稍低 ($5 \sim 10 \text{ ppm}$)。若这些数值有其真实性的话, 即不是分析误差, 那就可以说, 他们所用的坩埚, 比上述研究者所用的较纯的缘故。

有人通过理论计算认为只要最后含碳量高于一个最低值(对纯铁来说约为 0.006) 时, 稳定态的含氧量就与含碳量无关。不过, 只要稳定态达到时, 这结论亦可从一些试验结果中得到。

其他的金属和合金, 在氧化镁和其他坩埚中用碳脱氧, 已有许多作者探索过了。一般说来, 脱氧的机理, 与铁相一致。Linchevskii 的实验结果, 可作为一个例子。他所研究的为 $18 \text{ W}\%$ 铬钢, 用氧化镁和氧化锆坩埚, 在压力为 $50, 1$ 和 0.02 mm Hg , 温度为 1500 和 1600°C 下进行试验。数据表明: 稳定的、比较地与压力无关的、随着时间的进展、碳的损失逐渐降低的状态。另一方面, 在不到 30 分钟时间内, 氧达到最低值然后开始回升, 最低的、稳定态的含氧量和坩埚材料关系很大。而对温度有些不敏感, 较低的压力和温度时, 氧的含量亦较低。不过在较高压力 (50 和 1 mm) 时, 最低氧含量的稳定态, 停留时间短, 含氧量即开始回升。

在最低压力时, 温度的作用和坩埚材料关系很大, 用氧化铝坩埚, 在 1500° 和 1600°C 温度时, $25 \sim 30$ 分钟后达到最低氧量, 此最低量可维持到 70 分钟。而对 1500°C 氧化锆坩埚, 20 分钟达到最低值 30 ppm , 而到 70 分

钟末升到 40 ppm , 若为 1600°C , 到 15 分钟时, 有 70 ppm 氧量的最低点, 旋即回升, 在 70 分钟时约为 120 ppm , Linchevskii 把在较高温度脱氧的恶化, 归诸于铁铬合金氧的溶解度升高的缘故, 但很可怀疑的是另外的和坩埚成份有关的因素在作怪。

这些数据进一步证明: 在这些反应中动力学的重要性, 完全需要了解过程的动力学机理。在上面评述过的 Fe-O-C 系统, 存在着一般的符合性, 即氧含量可达到最低值; 在有足够碳量存在支持脱氧反应的情况下, 最低含氧量可停留一段时间。Linchevskii 未给出同时存在着的碳-氧数值。但是, 若所给数据都是同一实验中出来的话, 则最低含碳量还是能作粗略的估计。例如在 1600°C 和 50 mm , 对于氧化铝和氧化锆两种坩埚, 在 30 分钟后其数值约为 $0.25 \text{ W}\%$ 。氧化锆坩埚在 1600°C 和 0.02 到 1.0 mm 压力时, 其最低碳量为 $0.05 \sim 0.08 \text{ W}\%$, 和同一时期最低氧量相对应, 在 70 分钟末, 降到 $0.02 \text{ W}\%$ 碳的最低值, 而氧量已升到 120 ppm 的最大值。就氧化铝坩埚来说, 在同样温度和压力条件下, 如 1 mm 压力时, 相应于最低含氧量的最低含碳量为 $0.17 \text{ W}\%$; 在 0.02 mm 压力时, 30 分钟时碳量为 $0.18 \text{ W}\%$, 70 分钟时为 $0.16 \text{ W}\%$, 氧量缓慢地下降, 未见最低值。

基于这些还未完全的数据的基础上, 进行了一些“压力对于反应的作用”的观察。压力较低时, 相对于沾污反应, 脱氧反应较有效时, 达到最低含氧量的速率, 与压力关系不大。而最低氧量的绝对值则颇与压力有关。压力较低时, 得到最低氧量所需要的碳量亦较低。较高的温度和较差的坩埚稳定性, 就增加了沾污反应的效力, 这时要达到最低氧量, 就需要较高的碳量。由于铬是比较强的氧化物生成剂, 故铁铬合金和纯铁相比, 它明显地降低了碳脱氧反应的能力。

* $\text{W}\%$ 即重量百分数。

最早的真空脱氧的文献之一为 Moore 的文章。他研究了铁液用甲烷脱氧。Meysson 和 Rest 在他们文章中讨论到同一题目的理论计算时指出：此技术特别适宜于真空感应熔炼，虽然在脱氧后金属被氢所饱和（计算数据为：1 大气压时为 24 ppm，0.01 大气压时为 2.4 ppm）。但在真空中，这不成问题，因为只要 76μ 真空度时，氢量就降至 0.2 ppm 了。

Moore 认为 1600°C 是甲烷分解所需要的，但在此温度以上时，碳在熔面上的沉积速率提高很快，若气体在这个精密的脱氧终点不及时关去，则熔体增碳很快。终点决定于真空泵排气口燃烧着气体颜色的改变，控制好这个终点，可得到含氧 10 到 20 ppm 与含碳 10 到 20 ppm 的纯铁、含 10 ppm 氧与 10 到 20 ppm 碳的纯镍和钴。炉室中甲烷压力多少，未有说明，但根据真空泵抽空的情况，可以肯定，此压力是低于 1 大气压的。此法的最大优点是完全没有沸腾现象，这在实际应用上有它的重要性。

脱氮

很多人研究过真空熔炼的脱氮，不含强的氮化物生成剂的金属和合金，在 5 到 20μ 时脱氮是较快的；氮可降到较低的量——20 ppm。在碳沸腾阶段，脱氮很快，随后就缓慢了。另一方面，如 Fe-Cr 和 Fe-Cr-Ni 不锈钢，实际所得到的含氮量，比计算的氮平衡值，大一个数量级还要多；开始时脱氮较快，逐渐缓慢，走向一条渐近线；但推测起来，若熔体能保持很长时间，很低含氮量是应该可以得到的。

脱硫

真空熔炼的脱硫问题，在真空熔炼实现以来，冶金工作者已经早在考虑了。这是易于了解的，高温冶金中最突出的重要问题之一，就是脱硫。在电弧炉中，适宜的造渣技术，可以把含硫量降到很低（0.003W%），使这元素达到多少地于性能无害的程度。这些

造渣技术还不能很快地被应用到真空感应熔炼中来，故最近十年来，进行了各种脱硫方法的研究。

Machlin 研究镍基合金中使产生二氧化硫，然后把它从熔体中除去的脱硫方法。在 60 分钟内，含氧量从 0.12W% 变到 0.48 W%，而硫从 0.03W% 降至 0.005W%；按理论来说，在接下去 1 小时内，硫量可降到约 0.0006 到 0.0008W%，不过还没有数据来肯定它。在实际应用上，这项技术是麻烦的，要把这样多的氧用标准方法加碳脱去，完全是令人讨厌的，会引起生产事故。不过，完全可能把这项技术和甲烷脱氧组合起来，以除去激烈沸腾的危险性。虽然如此，但过程时间很长，于经济不利。

由于与一般所能得到的 SO_2 分压相平衡的铁液含硫量（S W%）相对地较高，故生成 SO_2 的脱硫方法，很难应用于铁液脱硫。

用使硫化物分解然后让元素硫正常地挥发掉从而使镍与铁脱硫的方法，是没有希望的。不过，若加入合金元素如碳和硅，它们提高了硫的活度系数，从而可使铸铁和含 3~4% Si 的变压器钢，在真空中脱硫。在变压器钢的情况下，硫的去除，是元素硫的挥发还是通过二氧化硫反应，还未完全清楚。

加金属元素如钙和铈，它们与硫比与基体金属有较高的亲和力，使产生金属硫化物来脱硫，对此进行了研究。Word 和 Hall 使用石灰，成功地降低了硫。他们用焙烧过的石灰、一般的水化石灰浆和用新鲜的水化生石灰敷坩埚做试验。结果认为新鲜的水化生石灰工作得最好。硫很容易地降低到 0.003~0.002W% 的水平。他们的结论是：“在所有的压力下脱硫，可归诸于熔体中硅和石灰的反应，但亦可能，有些在低压下脱硫，是碳和石灰的反应。”Volkov 不仅在实验室中做试验，还在 500kg 生产性炉子中做过试验。他的结论说：真空感应炉中最简便的脱硫方法是加入（经过除尘的）90% 新烧成的石灰和 10%

的萤石混合物细粉,此细粉在加料前置于坩埚底部,约为炉料量的2~3%。在真空熔化过程中进行脱硫,熔清后10~15分钟时间内,金属中的硫量降至0.002到0.004%。基本上和金属料中原含硫量无关。他指出:脱硫的程度,决定于氧含量。低碳钢含碳量小于0.005 W%的,必须用高真空。若用1 mmHg那样的真空度,脱硫不能很好地进行。换句话说,在脱硫以前,氧必须降到20到30 ppm。若氧超过这个水平,脱硫停止了,甚至相反进行,金属从熔渣中得硫。这些数据表明:用石灰脱硫,欲使脱硫反应进行下去,低氧量是绝对需要的,低氧时脱硫很快且很有效。

铈和硫有很大的亲和力,我们实验室中未发表的工作表明:在所有基体的金属料中,铈是一种很有效的硫的还原剂。由于铈本身亦是一种脱氧剂,故在铈加入前,熔体要先脱氧好;否则铈作为脱氧剂用竭了,生成氧化铈沉积在坩埚壁上。另一方面若铈在最低含氧量时加入生成硫化铈,似乎亦沉积在坩埚壁上。由于铈易汽化,故真空中向熔体加铈有些困难。故加铈时炉室中充入氩气。在以后再抽真空时,把多余的铈一起蒸发掉。铈留在金属中,即使以ppm计,对性能亦有很强烈的影响。故允许的含铈量限度,要控制得很严。熔体中剩余铈的控制完全是一种零星工作,虽然如此,这项给予大量生产以很大期望,解决质量控制问题,保持几个ppm剩余铈量的技术被解决了。

Jamche 和 Beck 研究过纯铁脱硫,他们用加入和硫生成挥发性硫化物的元素,而元素本身亦是挥发性的。这样剩余的加入元素和生成的硫化物,都会挥发掉。他们用的元素为铋、锡和锑。他们在实验时,没有把所有的独立变数控制好,故结果没有规律。实验表明,脱硫有些成功,但在熔体中剩余元素的量通不过。除非今后实验能更成功些,否则这个脱硫方法,有否实际价值,是令人怀疑的。

杂质的挥发

早期,真空感应炉熔炼超合金,性能提高很多,特别是应力断裂和蠕变性能,认为这主要是用碳脱氧不产生固体氧化物的效果。不过很快发现有异常的情况,用碳脱氧过的炉次,表现为低的应力断裂延性。亦已经知道,有时大气中熔炼高温合金,加入少量硼,当时想象硼为最后脱氧剂和脱气剂。大约十年前,才发现到30~40ppm硼,是高温合金具有足够应力断裂延性所非常需要的。在此同时,亦懂得了若炉次中含有10到15ppm铅,就表现为高度的脆性。这样就很明显了,即ppm量的杂质不仅能给予有益的效果,也可使极度地有害。因此需要有一个被精炼的过程,除降低含氧量外,实际上还用沸腾使杂质很快蒸发掉。最先讨论微量杂质对镍基合金性能的影响的研究工作,是Wood和Cook做的,他们证明:某些元素,虽然含量极少,但对镍基合金的性能影响很大。

许多研究者对真空感应熔炼时微量元素的蒸发率,进行了大量的工作。真空感应熔炼时杂质元素的性状,很大程度上决定于基体材料。Turillon指出:在80~20% Ni-Cr合金中,砷、锡和锑未完全去掉,而硒、铜、铋、铅和碲被蒸发去除到极低的含量。

另一方面,Fischer和Hoffmann在他们研究含磷和砷的铁熔体的性状时指出:砷可较快去掉,在足够氧存在时,磷明显地蒸发出来,这说法表明磷的去除和脱硫有相同的机理,即生成挥发性的氧化物。在许多研究者所得的结果中,还有一些异常的性状。

必须指出,蒸馏或蒸发,是受熔炼条件的动力学所控制的。这些反应的速率,很强烈地受坩埚几何形状即表面对体积比、对表层的扩散、坩埚的搅拌能力,还可能被较重要的表面条件所控制。我们知道,某些杂质毒化了熔体的表面,这样,蒸发或脱气反应被减慢了。例如氧的存在,限制了氮的释出。亦观察到当搅拌能力提高后,熔体中元素的蒸

发速率显著提高,所以不同研究者对这方面多变的现象,得出不同的结论,是不足为怪的。

必须强调,杂质的去除,可能是将来真空熔炼中最重要的问题之一,真空熔炼的高温冶金技术,需要去了解和熟识从金属中去除杂质的所有控制方法,然后才允许加“浇头”(指通过微量元素加入物的控制)。

真空感应熔炼对性能的影响:最近十年来,真空感应熔炼和它对性能的影响的文章很多。这并非夸大地来说:所有类型的金属或合金,用这项技术来熔炼,而没有从它得到好处的情况是少有的。要评述所有被研究过的问题是超出本文范围的。引用这些话的主要目的是说在这个领域内,已经有许多工作做成功了。

设计和工程上的进展

本次年会详细讨论了工程上的进展,使今日有可能建造大型熔炉。对这方面的进展,这里只谈一部分。

三倍频机或变压器的发展,把工频三倍起来,得到 180 周的电源,这样使建造大炉子的电源设备费用降低了。不过必须承认,直至建造大炉子的工艺过关时为止,180 周电流还未被用过,以后才对电源设备有所要求。不过三倍频机对降低大炉子的投资是非常重要的。

另外一个重要的方面是增进了感应圈的绝缘,可允许用于较高的电压和较小的电流。没有这个增进,较高电压时,放电现象就无法缓和。当然,大炉子还是可能造的,但造价就要高了。

感应圈设计的发展,亦是很重要的一项,它允许控制搅拌的程度而不必考虑加热功率的使用。过去,需要用双套频率和双套发电机才能做到这一点。本文上面讨论到的,已经证明,感应搅拌已能作为控制真空感应熔

炼反应动力学的一个决定性的角色了。

容量与经济性

十年来真空熔炼的经济走向根本上的降低,十年前,炉子容量决定熔炼的直接费用。较大的炉子有较低的直接费用。就半吨炉子来说,这费用差不多为 50 美分/磅。不过,炉子容量再大时,价格曲线走向渐近线,超过一定容量时,有两个炉子,虽然其一为另一个容量的两倍,但熔炼费用的差别就可略去不计了。一只 15 吨和一只 30 吨炉子熔炼费用的差别可能至多不大于 1 美分/磅。所以,真空熔炼技术,已到了这地步,即熔炼费用,不再是决定炉子容量时的决定因素了。其他因素,如废料返回熔炼、原材料价格、要求的生产批量和炉子的容量关系等等,在决定经济利益时,和单独考虑炉子容量相比,相对地显得重要起来了。

几年前,Nisbet 预测美国在 1970 年真空感应年产量约为 100 万吨。1967 年,他的预测约每年 20 万吨,目前美国容量多少,还很难说,粗略地估计约为每年 9 万吨。考虑到它的估计是基于 10 年前每年 750 吨粗略地推算上去,这被认为是很好的预测。

将来的进展和趋向

当炉子容量增加时,经济指标变得较大。十年前感到平凡的问题,今后年份会变得突出起来。废料的返回应用问题、不纯的和便宜的原料的精炼和脱硫,即将变为促进经济的重要因素。这些问题的解决,需要实验数据来作为基础。读一下以前发表的有关资料,它们还是说明着:有些真空熔炼的反应至今没有了解清楚;重要的参数,不能被控制;反应的动力学,未能洞察;一个实验室的数据,不能引用到另一个实验室中去。这些都是认识不够和了解不够所造成的问题,今

后几年内,就会看到进展的。

气体和金属反应的知识 (Moore 工作的继续)和它的用途,将放到它应该有的重要位置上。熔渣和金属的反应——它们的了解与在生产上的应用——将变得重要起来。

要进一步探索杂质的影响和它们的去除过程。这个领域,目前受阻于缺乏能正确分析 5 ppm 以下的化学的和其他分析方法。分析或测量晶界性能的方法,必须发展起来,因为这些杂质就集聚在晶界上。当去除杂质做到一定程度以后,必须研究微量元素加入的作用。假如说:过去十年,我们是把一些 ppm 的杂质拿出来,而以后,我们就要放一定控制量的杂质进去。

炉衬寿命和沾污问题必须探索,我们对于真空感应熔炼的耐火材料知识还很有限。

在工业生产上,耐火材料的费用最大。我们实在需要的是一种具有热稳定性和抗热震的砂石。复杂的耐火材料能符合真空熔炼要求的亦必须加以发展。若办不到,复合的坩埚壁结构亦是可行的。

今天,可以建立的炉子容量是没有限度的,今后,炉子容量已不是一个限制因素了。毫无疑问,50 吨的,即使 100 吨的炉子,将来都会建立起来。到 1975 年,容量可接近 100 万吨。大部分不锈钢、电工和变压器钢、工具钢和其他特种合金,都将用真空感应方法来熔炼,如过去十年所得到的,今后十年,在这个领域内,我们可看到继续令人兴奋的发展。而这项技术,在不久以前,还是属于实验室中好奇的事。

译自《J. of Metals》1967 年 12 月

2. 真空感应熔炼镍基合金时的蒸发损失

本文研究了在水冷坩埚中从 1600°C、压力 $1 \sim 500 \times 10^{-3}$ 毛的条件下真空感应熔炼镍-铬合金、镍-铁合金时蒸发损失的速率和机理。发现蒸发常数事实上与压力无关,溶质经过靠近金属——真空界面的金属层的迁移乃是影响蒸发速率大小的关键,铬在 10^{-3} 毛压力下其蒸发速率为 2.3×10^{-5} 厘米/秒。铁在低于 10^{-1} 毛压力下蒸发速率为 0.8×10^{-5} 厘米/秒。

真空熔炼与浇注用于生产镍基合金的金属半成品及零件目前已成为一门成熟的技术。这些金属半成品及零件用来制造燃气轮机叶片与涡轮盘,还用来制造玻璃密封合金。有关挥发、蒸发、脱附、金属熔体-坩埚反应引起的合金组份变化方面的报道有不少,同时对熔炼工艺技术也广泛进行了研究。例如, Gittus 研究了在真空熔炼与浇注中提高铝、钛回收率的问题。铝、钛作为沉淀硬化元素加入 80%Ni、20%Cr 的合金中可提高其高温蜕变强度。由于采用真空熔炼和浇注,这二个元素的氧化损失被蒸发损失所取代。铝、钛的烧损在它们含量的 6~8% 范围内,铬的烧损可达 10%;而且烧损量随着真空抽气时间延长和熔体温度升高而增加。

考虑到合金价格的昂贵而其最佳的性能所要求的成份范围又很窄,因此必须严格控制真空熔炼和浇注过程。为达此目的应对影响熔体组份的物理化学因素有充分的了解。

本文致力于确定熔炼 80%Ni-20%Cr 合金时影响铬烧损的因素以及熔炼 60%Fe-40%Ni 合金时影响铁烧损的因素。为避免发生金属熔体-坩埚反应,采用了水冷坩埚的熔炼工艺。

实验部分

铸锭生产

纯金属炉料 1.25kg 在预制的高氧化铝坩埚中真空感应熔炼以制备 80/20Ni-Cr 和 40/60 Ni-Fe 合金浇入精密铸造模子得八条重熔铸锭,每条重量约 45 g。

所采用的纯金属原材料成份列于表 1。

表 1

纯金属材料的化学分析数据 (重量%)						
材 料	Cr	Cu	Fe	C	Ni	Si
镍 丸	<0.01	0.003	0.02	0.02	余量	<0.01
铬	余量	<0.01	0.015	0.02	<0.01	0.06
铁			99.99	<0.01		

锭子浇入端从圆的公共浇道部位切下,各面应切削加工成 $0.3 \times 0.3 \times 6.0$ 厘米的尺寸。把铸锭体积确实地调节到 5.85 厘米³。加工后的 Ni-Cr 锭重 43.40 克、Ni-Fe 锭重 42.60 克。将铸锭装入水冷坩埚,在 1600°C 下进行真空感应熔炼。

熔炼设备

熔炼设备见图 1。能量由浇在外面的感应圈供给,末端装有窥孔和浸入式高温计。熔炼操作在水冷舟形铜坩埚中进行。铜坩埚放置在一个熔融石英制的管状炉室中。炉室由一台 $\phi 1$ 吋空冷蒸气扩散泵后接一只二级回转机械泵进行除气。这套真空系统在 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 毛压力范围内抽气速率为 10 升/秒,并使气体最终压力低于 10^{-5} 毛。

炉室中压力分别由皮喇尼真空计(当压力在 $1 \sim 10^{-3}$ 毛范围)或冷阴极电离真空计(当压力在 $10^{-2} \sim 10^{-5}$ 毛范围)测量熔化期

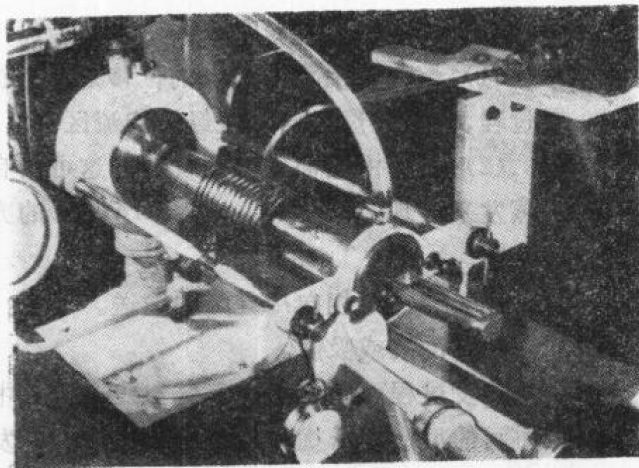


图1. 带有水冷坩埚的真空感应熔炼设备的氩气分压力(400 托) 由一个压力表指示。

熔炼与蒸发

装料与炉室密封后抽真空至 10^{-4} 托以上。然后切断真空系统, 观察在 5 分钟内未发觉漏气现象。检漏后通入空气至 730 托, 然后开始送电(300 千赫), 使合金温度在 600 ± 10 秒中升至 800°C (用实验条件下校准过的隐匿灯丝式光学高温计测量) 试验表明, 在这一

段控制氧化期中能有效地避免了气体的突然放出(估计是由镍中放出 CO)。否则, 在很低压力下就会造成熔体从坩埚中喷溅。然后, 采用电磁连锁阀将炉室中空气很快换成 400 托压力的氩气。再继续升高功率直到金属开始熔化, 此时借助于一个连有摇臂的简单工频振动器使坩埚振动(图1)。

炉室抽到 $10^{-3} \sim 0.5$ 托范围内选定的压力, 并将温度控制在 1600°C 。

熔体温度控制在 $1600^\circ\text{C} \pm 20^\circ\text{C}$ 范围, 再进一步迅速地调到 $1600^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 范围。熔体温度用 $R_t/R_t - 13\%$ Rh 偶测量并用光学高温计对照。在等温、等压条件下保持 0、10、20、30 分钟然后停电。熔体很快即冷凝下来。

冷却后将样品由设备中取出, 进行称重, 取样与分析。

结果与讨论

图 2 表示 Ni-Fe 合金熔体成份的对数值与时间的关系, 图 3 是属于 Ni-Cr 合金的。

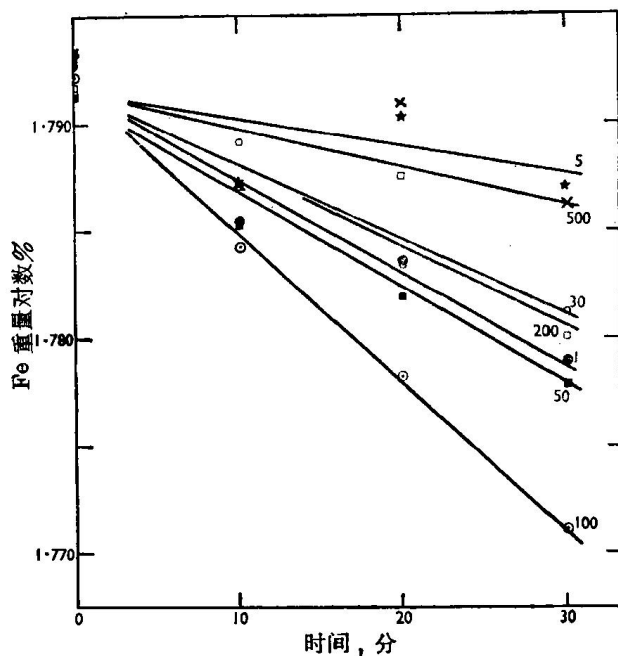


图 2. 40% Fe-60% Ni 合金熔体在 $1600^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 时 Fe 蒸发损失

压力指熔体上部包围着的压力(10^{-3} 托), 主要由残留 Ar 气造成: ● 1, ★ 5, □ 30, ■ 50, ⊙ 100, ○ 200, × 500

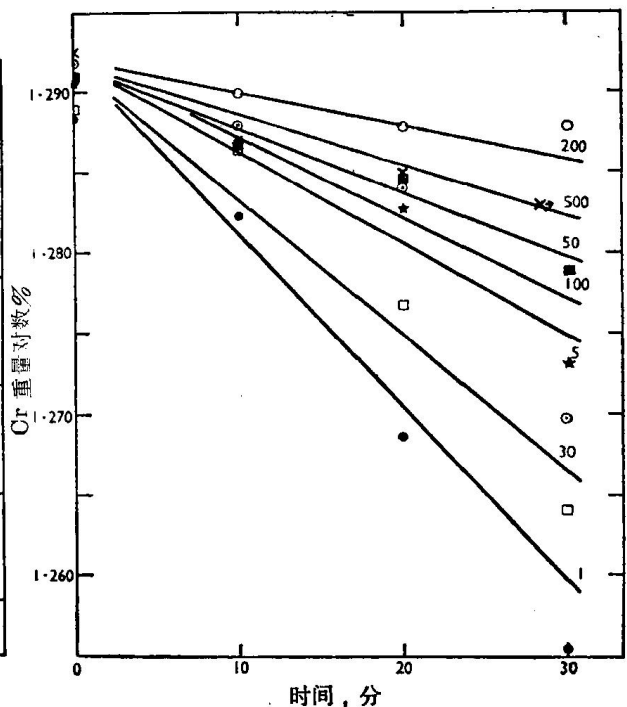


图 3. 80% Ni-20% Cr 合金熔体在 $1600^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 下 Cr 的蒸发损失

压力指熔体上部包围着的压力(10^{-3} 托), 主要由残留 Ar 气造成。图例同图 2。

金属的蒸发可用经典的动力学理论进行解释。假定蒸发以原子状态进行。每单位自由表面积(厘米²)蒸气原子的逸出速率可用下式表示:

$$-dN_x/dt = K(A/V)N_x \quad (1)$$

(1)式中 N_x 为蒸发溶质X在具有自由表面积A(厘米²)熔体体积V(厘米³)中的克分子分数。该等式确定了比蒸发常数K。

将溶质浓度用重量百分比表示,经积分和重新排列后得到(2)式

$$-K = 2.303V/A \cdot (t_2 - t_1) \cdot \log(wt. \%x_2/wt. \%x_1) \quad (2)$$

浓度的对数值与时间之间的线性关系证实了以上假设(Ni-Fe合金中的Fe见图2, Ni-Cr合金中的Cr见图3)。

已知熔体自由表面积为10.0厘米²,体积为5.85厘米³,由(2)式即可算出每个等压条件下各合金的比蒸发常数。此常数作为外界压力的函数由图4表示。

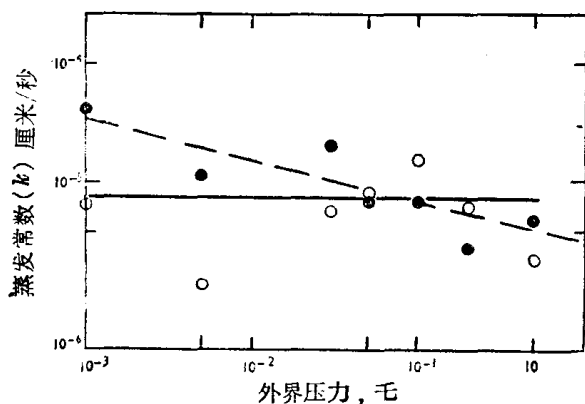


图4. 铁、铬在1600°±10°C下的比蒸发常数与外界压力的关系

○—○Fe ●—●Cr

使人惊奇的是,比蒸发常数几乎不受外界压力(作100倍)变化时的影响,虽然Ni-Cr合金中铬的蒸发可能受一些压力的影响。

因此,必须建立一个模型,以便考虑到属于或限制一次蒸发过程中可能出现的所有阶段。

金属原子从熔体内迁移到冷凝区包括以

下路程:

(1) 熔体自由表面内部的位移是一个扩散过程,它通过静力面层或经过线流区。

(2) 由自由表面转移到气相。这可由自由蒸发来实现,有Knacke和Stranski的方法为证。

(3) 经过气相向冷凝区的输送。

(4) 冷凝或吸附。

蒸发过程可能被金属蒸气与残余氩气中杂质间的反应所干扰,此时相互扩散对蒸发速率起作用。

Ward指出,迁移和自由蒸发(即第二阶段)很可能是限制速率的阶段。可通过Langmuir方程式计算自由蒸发的最大值与实验数据进行对照来看相对的影响。

$$W_{\text{最大值}} = \alpha P^0 \gamma (M/2\pi RT)^{1/2} N^s \quad (3)$$

(3)式中 α ——调节系数,可当作“1”。

R——8.35×10⁷尔格/克分子·°C

M、N^s、 γ 、P⁰——蒸发溶质的原子重量、在表面的克分子分数、活度系数、平衡分压(达因/厘米²)。

将常数值合并起来,(3)式变化为:

$$W_{\text{最大值}} = 0.05833 P^0 \gamma (M/T)^{1/2} N^s \quad (4)$$

(4)式中W单位是[克/厘米²·秒]

P⁰单位是[托]

Ni、Fe的蒸气压均可从Kubaschewski等人收集的数据中获得,而Cr的蒸气压由Speiser等人的数据中获得。Ni-Cr系统在1600°C下假定($\gamma=1$)为理想状态,而Ni-Fe系统中在1600°C含60wt%Fe时偏离理想状态的情况为 $\gamma=0.923$ 。

代入(4)式,在1600°C下Ni基二元合金中相应元素的最大蒸发速率为 $5.57 \times 10^{-4} N_{\text{Fe}}^s$ 克/厘米²·秒;和 $7.77 \times 10^{-5} N_{\text{Cr}}^s$ 克/厘米²·秒。

将浓度单位变为克/厘米³,设表面浓度为C^s,取Ni-Fe合金密度为7.28克/厘米³,Ni-Cr合金密度为7.42克/厘米³最大速率方程式可简化为:

$$-dC/dt = K_e C^s \quad (5)$$

(5) 式中

K_e 值对铁来说是 7.80×10^{-5} 厘米/秒

K_e 值对铬来说是 1.16×10^{-3} 厘米/秒

相对应的镍的蒸发在 Ni-Fe 合金中 K_e 值为 3.48×10^{-5} , 在 Ni-Cr 合金中为 4.87×10^{-5} 厘米/秒。

自由蒸发数据可作为选择性蒸发的标准, Duckworth 与 Appleby 指出, 当溶质与溶剂的自由蒸发速率最大值比例超过它们浓度比时溶质才能从溶液中蒸发逸出。对于 60% Fe-40% Ni 合金来说前者比例比后者比例大 1.3 倍, 故铁能选择性蒸发(被图 2 结果所肯定)。对于 20% Cr-80% Ni 合金来说, 前者比要后比高出 2 个数量级, 故铬应很快蒸发出来(这是普通的经验, 也被图 3 结果所证实)。

带感应搅拌的熔体内部的输送是合乎 Machlin 关于线流的理论的。原子被径向输送到熔体表面的迁移可用对于界面条件的微分扩散方程式解出。

$$-dC/dt = (C - C^s)(4Dt'/\pi)^{1/2} \text{ 克/厘米}^2 \cdot \text{秒} \quad (6)$$

(6) 式中 C 、 C^s 分别为熔体内部与熔体表面的浓度。

D ——扩散系数

t' ——元素在表面的逗留时间

上述速率方程式还可简化为

$$-dC/dt = K_t(C - C^s) \quad (7)$$

当建立了稳定的蒸发时, 从熔体表面向外的金属蒸气流应等于回到表面内的蒸气流。

$$K_e C^s = K_t(C - C^s)$$

$$\text{或者 } C^s/C = K_t/K_e + K_t \quad (9)$$

可见, 熔体表面的成份分数取决于组成整个过程的输送和自由蒸发的相对量。

当表面不贫乏即表面浓度等于内部浓度($C^s = C$), $K_t \gg K_e$ 时, 自由蒸发成为速率控制者; 反之, 当迁移为速率控制者时, 表面浓

度接近于 0, $C^s \rightarrow 0$, 即 $K_e \gg K_t$ 。下面可以看到, 精确计算 K_e 值是不可能的。但是, 可以通过比较自由蒸发数据与实验测定的速率常数来间接获得 K_e 值。

将方程式 (1) 改写为:

$$-dC/dt = K_o C \quad (10)$$

比较方程式 (5)、(9) 与 (10), 可得

$$K_t = K_e \cdot K_o / K_e - K_o \quad (11)$$

代入方程式 (11), 对 Ni-Fe 合金在 10^{-1} 毛压力下其 Fe 的 K_t 值(输送常数)为 $\sim 1.1 \times 10^{-5}$ 厘米/秒。在外界压力高的条件下 K_t 值稍低。

假定当 $C^s/C = 1$ 时自由蒸发为 100% 的速率限制者, 则代入方程式 (9) 所得到的 0.12 数值表明这样一种情况: 60% Fe-40% Ni 合金在 1600°C 外界压力 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ 毛范围时铁的蒸发只有 12% 受自由蒸发控制, 其余 88% 受到输送的控制。对 80% Ni-20% Cr 合金在 1600°C 下计算的输送常数为 $\sim 2.3 \times 10^{-5}$ 厘米/秒(在 10^{-3} 毛)与 $\sim 0.6 \times 10^{-5}$ 厘米/秒(在 0.2 毛压力下), 这些数值表明在相应压力下, 金属铬的蒸发至少有 98~99% 受输送所控制。

虽然上述二个合金系统蒸发时内部输送是速率关键(特别是 Ni-Cr 合金), 但是令人奇怪的是自由蒸发常数值却仍然相当大(Ni-Cr 合金为 1.16×10^{-3} /厘米)。不过, 在低于 10^{-2} 毛压力下维持 30 分钟铬的实际烧损为 1~2%, 这和生产性真空感应炉熔炼所报道的是一致的。即可达铬含量的 10%。估计是自由蒸发为主的较高蒸发损失的情况是不存在的。

再来看方程式 (6) 与 (7), 其中 $K_t = (4Dt'/\pi)^{1/2}$ 。因此合金熔体在压力 10^{-3} 毛下铬的扩散系数 D 值约等于 10^{-10} 厘米²/秒, 这计算是根据 Machlin 的文章把元素在表面逗留时间定为 10^{-1} 秒。而很清楚比所测定的扩散系数值要低六个数量级, 这可用元素在自由表面的速度大大超过 10 厘米/秒来解

释。在输送常数为 1.6×10^{-5} 厘米/秒、扩散系数为 10^{-4} 厘米²/秒的条件下, 给出表面速度为 10^6 厘米/秒。元素在表面逗留时间为 2×10^{-6} 秒。

结 论

(1) 40%Ni-60%Fe 合金熔体在 1600°C 真空过程中铁的损失速率与压力无关, 而 80%Ni-20%Cr 合金熔体在同样条件下铬的损失在 $5 \times 10^{-1} \sim 10^{-3}$ 毫范围内, 略受外界压力影响。

(2) 在 10^{-3} 毫压力下铬的比蒸发常数为 2.3×10^{-5} 厘米/秒, 而在 2×10^{-1} 毫压力下其数值变为 6.0×10^{-6} 厘米/秒; 铁在 5×10^{-1}

毫至 10^{-3} 毫压力范围内蒸发常数均为 1.0×10^{-5} 厘米/秒。熔体温度均为 1600°C 。

(3) 物质在熔体内部至金属-真空界面层的输送控制和限制了二种合金系统的蒸发过程。对铬来说, 内部输送的控制作用 $>98\%$, 对铁来说, 内部输送的控制作用 $>86\%$ 。

(4) 如果内部输送确实是按照线流径向流模型所进行的话, 熔体的表面速度应在 10^6 厘米/秒的数量级范围内。

(5) 实验所确定的损失是与工业熔炼实践所报道的结果很符合的。

译自 «The Journal of the Institute of Metals» June, 1969, p. 186~190.