

真空冶金学

〔苏联〕A.M.萨马林 编
杨 栋 李企明 知 水 等译

中国工业出版社

76.137
794

真空冶金学

〔苏联〕A. M. 薩馬林 編

楊 栋 李企明 知 水 等譯

2007/12

中國輕工業出版社

Под научной редакцией чл.-корр.
АН СССР А.М. Самарина
ВАКУУМНАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ
Металлургиздат
Москва 1962

* * *
真 空 冶 金 学

杨 栋 李企明 知 水 等译

* * *
冶金工业部科学技术情报产品标准研究所书刊编辑室编辑 (北京灯市口71号)

中国工业出版社出版 (北京香厂胡同10号)

北京市书刊出版业营业许可出字第 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·各地新华书店经售

*
开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $14^{5/8}$ · 附彩色插页及胶卷尺各 1 · 字数 354,000

1965年6月北京第一版·1965年6月北京第一次印刷

印数 0001—2,520 · 定价 (科五) 2.10元

*
统一书号: 15165 · 3878 (冶金-611)

譯 者 的 話

为了适应各方面讀者的需要，結合我国真空冶金的发展，我們翻譯了苏联 1962 年出版的这本“真空冶金学”。这本书介紹了真空冶金的热力学基础，真空电弧炉和感应炉的冶炼工艺問題，液体金属的真空处理，真空冶金設備的結構，机械泵和蒸汽喷射泵的性能和結構，真空系統的計算，有关真空測量技术等，是一本便于实用而又兼顧理論基础的书。

本书适用于冶金生产技术人員，設計人員，真空冶金設備制造方面的技术人員，高等院校的教师、研究生和学生以及冶金科学研究人員。

参加本书翻譯工作的有：

张荣生（第一章）；李伟立（第二，七章）；唐仲和（第三章）；馬友群（第四章）；知水（第五章）；杨栋（第六章）；袁雷（第八，九章）；吳超万（第十章）；王德仓（第十一章）；何有瑾（第十二章）；王庆琛（第十三，十四章）。

李企明負責总校对。杨栋和知水負責技术校对。

最后，本书經過邵象华同志总审閱，提供了許多宝贵的意見，在此特致謝意。祁国策、王中一、常家頤、孙家华和崔玉陵等同志給了我們很多帮助一并致謝。

1963 年 6 月于北京

序 言

在最近几年内，冶金工业为了满足国家发展不断增长的需要不仅要大大扩大生产的规模，而且要显著地提高产品的质量。产品质量不提高就谈不到国民经济所有部门的技术进步。这就要求冶金工作者使现有工艺过程广泛机械化和自动化，同时寻求和创造新的、更先进的金属和合金的生产和加工方法。

近年来，在冶金工业中广泛应用的新方法之一就是在真空的条件下进行冶炼。

真空的应用能防止冶金系统和空气的相互作用，从而减少金属和合金的有害杂质，大大提高它们的质量，并且能使精炼过程更完善。真空的应用为创造在常压下所不能采用的新的、更合理的方法开辟广阔的前景。

目前，在冶金工业中，真空的应用正朝着发展真空电弧和真空感应冶炼、液体钢的真空处理和浇注、固态金属和合金的真空热处理和提纯的方向推广。

最近几年就可以在工业中采用真空电子轰击熔炼法和在真空中用碳还原固相氧化物的过程提炼金属和合金的方法。

苏联在生产以钛、锆、钼、钨为基的活性和难炼金属和合金的过程中广泛应用真空熔炼。而在最近几年这些方法也在冶金生产中得到愈来愈快的发展，过去冶金生产过程都是在常压下进行的。

真空熔炼能使滚珠钢、变压器钢、不锈钢、高温合金、铬铁和其他冶金产品的质量显著提高。

根据苏联工业发展的经验可以确信，目前已经推广的真空冶金工艺不仅在扩大已有的方法的使用范围方面，而且在寻求大规模地采用新的、更先进的真空冶金工艺方面将得到进展。

这样一来，就发生了严重的干部问题：生产者、设计人员、

07270

科学研究工作者，他們必須是有过真空冶金和与此有关的真空技术的訓練。

为了培养这样的专家巴伊科夫研究所煉鋼基础物理化学委员会組織了講座，作者將講座的教材匯集成本書。

本書反映真空冶金在苏联的探討和应用。前几章論述真空冶金，其后几章向讀者介紹对于真空冶金很重要的現代真空技术問題。

作者希望，本書將成为从事真空冶金的工作者和其他为真空冶金从事設計、施工和设备研究人員的有益文献。

目 录

序 言

(一) 鋼和合金生产过程中应用真空

的热力学基础 (А.Ю.Поляков) 1

1. 一般規律 1
2. 以碳还原金属氧化物的反应 20
3. 鋼的脱氧 23
4. 金属的脱气 34
5. 真空熔炼过程中合金元素的蒸餾 40
6. 液体金属和耐火材料的相互作用 50

(二) 液体金属在盛鋼桶中及浇注时

的真空处理 (Л.М.Новик) 62

1. 真空设备的结构 71
2. 电工用鋼的真空处理 76
3. 电弧炉合金鋼, 酸性轉炉軌鋼和建筑鋼的真空处理 84
4. 鉄合金的真空处理 108
5. 在真空中和保护气氛下浇注鋼和鉄合金 110
6. 大容量真空电弧炉的新结构 117
7. 应用真空过程的技术經濟效果 120

总结 122

(三) 在真空感应炉中熔炼鋼和合金 (Б.В.Линчевский) 127

1. 真空感应炉 128
2. 鋼和合金在真空感应炉內的熔炼工艺 143
3. 鋼和合金的熔炼 159
4. 真空中熔炼的鋼和合金的性能 163

結論 175

(四) 真空电弧炉在炼鋼中的应用 (Г.Н.Окорочков) 178

1. 真空电弧炉的特点 178
2. 金属重熔后的成分变化 188

3. 工艺因素对金属质量的影响	194
4. 真空电弧重熔金属的性能	201
(五) 制取铁合金和纯金属 的真空方法(А.Ю.Поляков, М.С.Макунин)	210
1. 无碳铬铁的生产	211
2. 可锻性钒和金属铬的制取	220
3. 钒铁和钨铁的制取	227
(六) 真空冶金의若干问题 (А.М.Самарин)	232
1. 关于熔炼炉的改进	233
2. 真空感应炉	233
3. 真空电弧炉	234
4. 电子轰击炉	237
5. 真空中冶金反应的热力学与动力学	238
6. 钢液的真空处理	246
7. 真空泵	249
(七) 真空电阻炉结构特点 (М.С.Лейканд)	253
1. 真空电阻炉几个部件的结构	254
2. 间歇式真空电阻炉	271
3. 连续式真空炉	292
(八) 机械泵 (В.И.Кузнецов)	295
1. 概论	295
2. 低真空泵	295
3. 中真空泵	298
(九) 蒸汽喷射真空泵 (А.Б.Цейтлин)	304
引言	304
1. 有关真空蒸汽喷射泵基本特性的概念	306
2. 有关喷口射流的某些数据	308
3. 喷射真空泵 ($10 \sim 10^{-2}$ 毫米汞柱)	311
4. 油蒸汽喷射泵 ($10^{-1} \sim 10^{-4}$ 毫米汞柱)	318
5. 高真空蒸汽喷射泵	325
6. 蒸汽喷射真空设备	338
(十) 真空系统的计算基础 (А.Б.Цейтлин)	341

V

引言	341
1. 真空系统中的气体流动	343
2. 一定放气量系统的计算方法	363
3. 将系统抽到给定压力所需抽气时间的计算方法	371
(十一) 真空度的测量 (А.М.Григорьев)	377
引言	377
1. 分类	378
2. 有关真空测量技术的一般说明 压力计类型的选择	399
(十二) 真空材料及配件 (А.В.Балицкий)	403
1. 真空结构材料	403
2. 金属与合金材料	403
3. 非金属材料	412
4. 真空配件	417
(十三) 气体分析 (Л.Е.Левина)	438
(十四) 检漏技术 (Л.Е.Левина)	445
附真空计算表	

(一) 鋼和合金生产过程中应用真空的热力学基础

А.Ю.Поляков

1. 一般规律

化学反应的平衡条件

各种工艺过程的化学反应，其中包括各种冶金设备中所有高温反应，只能进行到平衡状态。例如，我們知道，炼鋼时即使在供氧十分充足的情况下，也不可能把熔池中的碳完全去除。反之，甚至加入最强的脱氧剂，也永不可能完全脱除鋼中的氧。

在炼鋼过程的各个阶段中，即使为金属的脱磷和脱硫創造了最有利的条件，我們也不能从熔池中完全去除这些有害杂质。

当鋼液中碳、氧、磷和硫的浓度还較大时，脱碳、脱氧、脱磷和脱硫等反应就中止，这可能是由于这些反应达到了平衡状态。这一状态应看作是动的平衡，即反应未停止，而只是以相同的速度向正反两方向进行。

最普遍的研究化学反应平衡的实验条件是恒温 and 恒压。如果反应在 $T = \text{常数}$ 和 $P = \text{常数}$ 的情况下进行，那末，平衡的条件就是：用字母 F 表示并被称为自由能的热力学函数不发生变化。

假设 a 克分子的 A 物质在恒温 and 恒压下和 b 克分子的 B 物质作用，生成 d 克分子 D 和 e 克分子 E ，

$$aA + bB = dD + eE. \quad (1)$$

反应物和生成物都有一定量的克分子自由能，分别以 F_A 、 F_B 、 F_D 和 F_E 表示。由于反应而引起的自由能变化为 ΔF ：

$$\Delta F = F_2 - F_1, \quad (2)$$

式中 F_1 ——系統在原始状态、即成分为 $aA + bB$ 时的自由能，
因此

$$F_1 = aF_A + bF_B;$$

F_2 ——系統在最終状态、即成分为 $dD + eE$ 时的自由能，即

$$F_2 = dF_D + eF_E.$$

那末，在恒溫和恒压的情况下，反应的自由能变化为

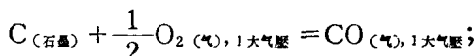
$$\Delta F = (dF_D + eF_E) - (aF_A + bF_B). \quad (3)$$

平衡状态时，自由能变化 $\Delta F = 0$ ，即

$$(dF_D + eF_E) = (aF_A + bF_B). \quad (4)$$

自由能的数值，随物质质量的增加和随溫度及压力的升高而增大。

假如，我們有下列反应：



$$\Delta F_{298^\circ K, 1大气压}^\circ = -32790 \text{ 卡}. \quad (5)$$

这就是說，在 $25^\circ C$ 和 1 大气压下，1 克分子 CO 具有的自由能，比 $\frac{1}{2}$ 克分子氧和 1 克分子石墨在相同溫度和压力下所具有的自由能要少 32790 卡。

根据方程式 (3)

$$\Delta F_{298^\circ K, 1大气压}^\circ = -32790 \text{ 卡} = F_{CO} - \left(F_C + \frac{1}{2}F_{O_2} \right). \quad (6)$$

記号 $^\circ$ 系表示反应物和生成物都处于标准状态时反应的自由能变化。标准溫度采取 $25^\circ C (298.16^\circ K)$ ，而标准压力則采取每一参加反应的气态物质的分压力为 1 大气压。

在反应物和生成物都处于标准状态的反应中，自由能变化称为标准自由能变化，并以 ΔF° 表示。

物质自由能的变化和压力的关系，取决于該物质在該溫度下的克分子体积，即

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P} \right)_T = V.$$

固态和液态物质的克分子体积很小，因此温度和压力的变化不会引起显著的自由能变化。

比起凝結状态的物质，气态物质的克分子体积大得多，因此，压力的变化很明显地影响气体的自由能。在温度不变而气体压力变动的情况下，这一关系可用下式表示：

$$\Delta F = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad (7)$$

式中 n —— 气体克分子数；

R —— 气体常数，等于 1.987 卡/度·克分子；

T —— 绝对温度，°K；

p_1 和 p_2 —— 始态和末态时气体的压力。

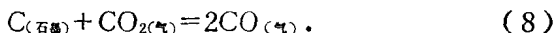
根据式 (7)，气体的自由能与其温度及所用数量成正比。压力的绝对值不起作用，重要的只是气体始末态的压力比。例如，当 25°C 时，1 克分子遵守理想气体定律 ($PV = nRT$) 的任何气体，在压力降低至 1/10 的情况下，其自由能随之减少 1364 卡：

$$\begin{aligned} \Delta F &= 1.987 \times 298 \times 2.303 \log \frac{0.1}{1} = 4.575 \times 298 \times (-1) \\ &= -1364 \text{ 卡}. \end{aligned}$$

很明显，对气体来说，压力对其自由能数值的影响不能忽视，否则就不能比较在同一温度下进行的不同反应的自由能变化。因此，选择参加反应物质的分压为 1 大气压作为标准压力，仅适用于气体和蒸汽。

有气体参加的反应的自由能变化

现在我们仔细地研究一下没有溶液而有气态物质参加的任一反应的自由能变化，如，用 CO_2 使石墨气化的反应：



当反应在恒温 and 恒压下进行，平衡状态的特征将是自由能的变化等于零

$$\Delta F = 2F_{\text{CO}} - F_{\text{C}} - F_{\text{CO}_2} = 0. \quad (9)$$

参加反应的气态物质的克分子自由能与其在标准状态（即当其分压等于 1 大气压和温度为 298.1°K 时）下的数值有关：

$$F_{\text{CO}} = F_{\text{CO}}^\circ + RT \ln p_{\text{CO}}. \quad (10)$$

固态純石墨的自由能与两种气体的压力及温度无关，因此

$$F_{\text{C}} = F_{\text{C}}^\circ. \quad (11)$$

把方程式 (10) 和 (11) 中的值代入 (9)，那末

$$\Delta F = 2(F_{\text{CO}}^\circ + RT \ln p_{\text{CO}}) - F_{\text{C}}^\circ - (F_{\text{CO}_2}^\circ + RT \ln p_{\text{CO}_2}) = 0 \quad (12)$$

但是

$$2F_{\text{CO}}^\circ - F_{\text{C}}^\circ - F_{\text{CO}_2}^\circ = \Delta F^\circ. \quad (13)$$

用标准自由能变化值代替式 (12) 中的标准自由能的代数和，得：

$$\Delta F = \Delta F^\circ + 2RT \ln p_{\text{CO}} - RT \ln p_{\text{CO}_2} = 0,$$

$$\Delta F^\circ = -2RT \ln p_{\text{CO}} + RT \ln p_{\text{CO}_2},$$

$$\Delta F^\circ = -RT \ln \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = -RT \ln K. \quad (14)$$

从方程式 (13) 可見， ΔF° 是反应物和生成物都处于标准状态时反应的自由能变化。这一数值通过式 (14) 直接和反应的平衡常数相联系。該式說明，平衡常数

$$K = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}, \quad (15)$$

在一定温度下，应该具有严格规定的值，因为反应自由能变化 ΔF° 对于一定温度只能有一个严格规定的值。可以指出，式 (15) 是对反应 (8) 的质量作用定律的表现形式。

在导出式 (14) 时，我們忽略了压力对固态石墨自由能的影响，并假设参加反应的气体物质在方程式 (10) 中遵守理想气体定律。但該假设只是在参加反应气体的压力不大时才能成立。

《理想气体》的概念是从下列假设引出的：在气体中完全不存在分子间的相互作用。而这一点在实际气体中，任何时候也不能严格实现。在温度 0°C ($T = 273.16^\circ\text{K}$) 和压力 $p = 1$ 大气压下，1 克分子理想气体具有 22.413 升的体积，而在其它的温度和压力

下，克分子体积按下列公式变化：

$$pv = RT, \quad (16)$$

式中 R ——气体常数，等于 $22.413 : 273.16 = 0.082$ 升-大气压/度；

T ——温度，°K。

在平常压力下，实际气体对方程式 (16) 的偏差不大，因而这偏差可以忽略。随着压力的增加，克分子体积要减小，从而加强了气体分子间的相互作用。在一定温度下，分式 $\frac{pv}{T}$ 不再像式

(16) 所述那样等于气体常数。因此，化学反应平衡常数 K 已经不仅与温度有关，而且与参加反应的气体的压力有关。对反应

(8) 来说，这意味着，在每一温度下，平衡比例 $\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$ 不再是一个定值（如，对 1600°C 为 2.148×10^{11} ），而具有由 CO_2 和 CO

的分压力所决定的其他数值。在这样的情况下，相当于一定温度下反应平衡状态的气体分压力的比，不再像式 (15) 所述那样是一个常数。

为了消除这一比值和气体分压力的关系，在质量作用定律等式中引入逸度以代替分压力。

逸度计及实际气体对理想气体的性质偏差。它是校正过的分压力，在气体与理想情况偏差不大时就等于分压力。当压力降低时，实际气体的性质向理想气体接近。因此，实际气体的逸度对于其分压力的偏差，随压力的下降而减小，即：

$$\lim_{(p \rightarrow 0)} \frac{f}{p} = 1, \quad (17)$$

式中 f ——实际气体的逸度；

p ——实际气体的分压力。

在冶炼过程中常见的高温和低压条件下，气体行为对理想情况的偏离可以不计，而气体的逸度可以认为等于其分压力。

有溶液参加的反应的自由能变化

在上述以 CO_2 使石墨气化的反应中，凝結相为固态純石墨。在恒温恒压下进行的反应中，液态和固态純物质的自由能沒有任何变化，所以与式(11)相符，石墨在质量作用定律的公式(15)中并不出現。

然而，更广泛得多的情况是，反应中的凝結相并非純物质，而是溶液。

例如，当水蒸汽和氢的混合物与鉄液作用时



氧溶解在鉄液中而生成溶液，其浓度取决于温度和气相成分，即气相中水蒸汽和氢的分压的比例。如同上面所談的反应(8)一样，反应(18)在恒温恒压条件下进行时的平衡状态，应该具有自由能变化为零的特征：

$$\Delta F = F_{\text{H}_2\text{O}} - F_{[\text{O}]} - F_{\text{H}_2} = 0. \quad (19)$$

然而，反应(18)与反应(8)的本质区别在于有溶液作为凝結相参加反应，而溶液中組元的自由能与其浓度有关，因此在反应进行中应有变化。

例如，鉄水中的氧在每一浓度下应具有完全一定值的化学势 μ_0 ，其数值等于氧的偏克分子自由能 $\overline{F}$ 。随溶液中物质量的增加，其自由能亦增加。在一定浓度的溶液中，加入为量不多而不引起浓度显著变化的氧，并将氧的自由能增加量除以加入的氧量，便可以得到一定温度及一定氧浓度的鉄中每1克分子氧所能引起的自由能增加量。这就是氧的化学势，并等于氧在鉄水中的偏克分子自由能。化学势或溶液中組元的偏克分子自由能可用数学形式表示为：

$$\mu_i = \overline{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_2, n_3, \dots} \quad (20)$$

右下标系表示某一組元之自由能对該組元克分子数 n_i 的微商，是指恒温 T 、恒压 p 和溶液其他組元之克分子数（如 n_2 、 n_3 等）

不变的情况。

化学势的概念很重要，因为在所有实际过程中，組元总是由其化学势較高的相，进入其化学势較低的相。平衡状态的特点是，所接触的两相中該元素的化学势相等。这可用以下例子說明。在一定溫度下，凝結相和其蒸气压只和溫度有关。在此溫度下，和凝結相处于平衡的飽和蒸气压称为該物质的蒸气压强。

很明显，在純固态和液态物质和其蒸气处于平衡时，物质在两相中应具有相等的化学势。因而化学势和蒸气压的数值有直接連系。假如凝結相不是純物质，而是溶液，那末在溶液上面某一物质的蒸气压，要小于該純物质在同样溫度下所具有的蒸气压强。这些分压力的比例，称为溶液中某一元素的活度：

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}, \quad (21)$$

式中 p_i —— i 組元在一定溫度和一定浓度下与溶液处于平衡时的蒸气压；

p_i° —— 純物质 i 在同一溫度下的蒸气压强。

一般說来， p_i° 的值应为該物质在标准状态时的蒸气压。对于組元 i 浓度高的溶液，一般取同一溫度下与純 i 液体处于平衡的 i 蒸气压，亦即蒸气压强，作为标准状态时的蒸气压。然而也可选择与任意浓度的溶液处于平衡的該元素的蒸气压作为标准状态的 p_i° 。例如对于液态金属溶液，时常选择某一組元的浓度为 1%（重量）的溶液作为标准状态。

上述定义指出，在元素 i 的浓度相当于标准状态时，溶液中組元 i 的活度应等于 1。

平衡共存物相中某組元的化学势相等，从此条件出发可以得出結論，溶液中元素 i 的偏克分子自由能 (F_i (溶液)) 应等于該元素在气相中的克分子自由能 (F_i (气相))，即 F_i (溶液) = F_i (气相)。

已知氧在一定成分的溶液中和标准状态下的分压力比例关系符合方程式 (21)，我們就可以用相似于反应 (10) 中气态反应物的自由能的方式来表示式 (19) 中鉄水中氧的自由能：

$$F_{\text{CO}} = F_{\text{CO}}^{\circ} + RT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}}^{\circ}} = F_{\text{CO}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{CO}} \quad (22)$$

从式 (22) 可得到重要的推論，即溶液中組元的每一活度数值都与完全一定的自由能数值相对应，該自由能等于：

$$F_i = F_i^{\circ} + RT \ln a_i, \quad (23)$$

式中 F_i° ——标准状态时組元 i 的自由能，其时 $a_i = 1$ 。

方程式 (23) 按其意义与 (10) 式沒有区别。根据 (10) 式，气体从标准状态变化到某一状态时，其自由能的变化应等于恒温下由标准压力（即 1 大气压）变为該压力所做的功。例如，对于 CO：

$$\Delta F = F_{\text{CO}} - F_{\text{CO}}^{\circ} = RT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}}^{\circ}} = RT \ln p_{\text{CO}}. \quad (10a)$$

区别仅在于，气体的 p_i° 永远等于 1 大气压，因此服从 $pV = RT$ 关系的气体的活度，亦永远等于其分压力即 $a_i = p_i$ ，由此可知，式 (10a) 中的 p_{CO} 表示了体系中該 CO 分压时的 CO 活度。

溶液中諸組元在标准状态下的分压力可以有任意的值，因此，当溶液由标准状态变到某一状态时，組元的克分子自由能变化不應該由該浓度下的蒸气分压来决定，而应由其活度来决定。

把相应的数值代入式 (19)，对于反应 (18) 的平衡状态可得：

$$\begin{aligned} \Delta F = & (F_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}}) - (F_{\text{CO}}^{\circ} + RT \ln a_{\text{CO}}) \\ & - (F_{\text{H}_2}^{\circ} + RT \ln p_{\text{H}_2}) = 0 \end{aligned}$$

类似式 (13)，可写作

$$F_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} - F_{\text{CO}}^{\circ} - F_{\text{H}_2}^{\circ} = \Delta F^{\circ}$$

那末，

$$\Delta F = \Delta F^{\circ} + RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} - RT \ln a_{\text{CO}} - RT \ln p_{\text{H}_2} = 0;$$

$$\Delta F^{\circ} = -RT \ln p_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln a_{\text{CO}} + RT \ln p_{\text{H}_2};$$

$$\Delta F^{\circ} = -RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} \cdot a_{\text{CO}}} = -RT \ln K. \quad (24)$$