

真空冶金

戴永年 赵 忠 编著

冶金工业出版社

ZHEN
KONG
YE
JIN

真 空 冶 金

戴永年 赵 忠 编著

冶金工业出版社

真 空 冶 金
戴永年 赵 忠 编著

冶金工业出版社出版
(北京北河沿大街高 祝院北巷 39 号)

新华书店北京发行所发行
文物出版社印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张20 $\frac{1}{2}$ 插页1 字数539千字
1988年3月第一版 1988年3月第一次印刷

印数00,001~2,300 册

ISBN 7-5024-0214-4

TF·72 定价:6.40元

前 言

在大气中生产金属和金属材料以及进行各种加工和处理，即所谓“常压冶金”已有几千年的历史。常压冶金无需特殊环境，自然比较方便，但由于空气参与了作业，而显著影响过程的物理作用和化学反应，从而限制了冶金所能取得的效果。例如，活泼金属易于氧化，不便在大气中进行生产和加工；吸气性强的金属与空气起作用，而大大降低金属的性能；大量空气分子阻碍金属的蒸发等。

真空技术发展起来之后，近数十年开始应用于冶金。时间虽短，但解决了大量常压冶金难以解决的问题。利用真空冶金技术，不但能生产出常压冶金所无法生产出的轻稀有金属、难熔金属、稀土金属、特种合金和优质钢材，而且在近代电子技术、无线电技术、电子计算机技术、飞机、导弹、火箭、人造卫星等方面所需品种繁多的特种材料生产中也愈来愈起着重要的作用，并成为金属和金属材料生产及加工处理的重要手段。

为适应我国发展金属和金属材料的需要，以及为促进真空冶金技术的发展，我们编写了这本《真空冶金》，供有关同志参考。书中较系统而简明地介绍了真空冶金的基本原理、研究概况和生产现状。在编写过程中我们试图使本书能反映当前国内外真空冶金的现状，并尽可能多地提供一些研究和生产数据。一至五章由戴永年编写，六至十章由赵忠编写。

在本书的编写过程中，昆明工学院真空冶金研究室的同志给予了许多帮助，在此仅致谢意。

由于我们学识有限，书中缺点错误在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

1985年7月

目 录

前言

1 真空冶金的技术基础	(1)
1.1 真空冶金的发展概况	(1)
1.1.1 真空技术的发展	(1)
1.1.2 真空冶金的进展	(2)
1.2 稀薄气体的性质	(5)
1.2.1 真空度的量度	(5)
1.2.2 气体分子的运动	(7)
1.2.3 气体分子自由程 λ 和真空度的划分	(11)
1.2.4 气体分子和容器壁的碰撞	(15)
1.2.5 物质的蒸发速率 ω	(17)
1.2.6 粘滞态中的迁移	(19)
1.2.7 低压下的迁移	(22)
1.2.8 气体在固体物质中的溶解和渗透	(29)
1.2.9 固体物质对气体的吸着和解吸	(33)
1.3 抽气过程	(46)
1.3.1 气流	(46)
1.3.2 流导和抽速	(48)
1.3.3 真空系统各种构件的流导	(51)
1.3.4 抽气时间	(56)
1.4 真空泵	(58)
1.4.1 水环泵	(60)
1.4.2 水喷射泵	(61)
1.4.3 活塞泵	(62)
1.4.4 油封旋转泵	(63)
1.4.5 罗茨泵	(67)
1.4.6 涡轮分子泵	(69)
1.4.7 蒸气喷射泵	(70)

1.4.8	油蒸汽泵	(72)
1.4.9	真空泵的组合	(80)
1.5	真空计	(86)
1.5.1	机械真空计	(86)
1.5.2	U形真空计	(87)
1.5.3	麦氏真空计	(89)
1.5.4	电阻真空计	(91)
1.5.5	热偶真空计	(92)
1.5.6	电离真空计	(93)
1.6	真空系统检漏	(95)
1.6.1	漏气	(95)
1.6.2	检漏	(97)
	参考文献	(98)
2	金属及合金的真空蒸馏	(99)
2.1	基本原理	(99)
2.1.1	纯金属的蒸气压和蒸气结构	(99)
2.1.2	合金元素的蒸气压	(104)
2.1.3	合金的蒸气组成	(112)
2.1.4	合金元素的蒸发	(117)
2.1.5	真空蒸馏粗金属时杂质和主体金属的蒸发量	(130)
2.1.6	温度对物质蒸发速率的影响	(134)
2.1.7	金属蒸气的冷凝	(135)
2.1.8	真空蒸馏的方法和选择	(138)
2.1.9	真空炉的进料和出料	(142)
2.2	重金属及其合金的真空蒸馏	(145)
2.2.1	铅及其合金的蒸馏	(145)
2.2.2	锌、镉的蒸馏	(159)
2.2.3	锡及其合金的蒸馏	(167)
2.2.4	铋及其合金的蒸馏	(184)
2.2.5	铜及其合金的蒸馏	(188)
2.3	贵金属及其合金的真空蒸馏	(192)
2.3.1	银锌壳的蒸馏	(192)

2.3.2	铅银合金的蒸馏	(196)
2.4	砷、硒和碲的真空蒸馏	(202)
2.4.1	砷的蒸馏	(202)
2.4.2	砷、铅、锡合金的蒸馏	(203)
2.4.3	硒的蒸馏	(206)
2.4.4	碲的蒸馏	(209)
2.5	铝、镁、镓、铟的真空蒸馏	(210)
2.5.1	铝镁合金的蒸馏	(210)
2.5.2	镁屑的蒸馏	(210)
2.5.3	铝硅铁合金的蒸馏	(211)
2.5.4	铟和镓的蒸馏	(213)
2.6	铁、锰、铬及合金的真空蒸馏	(214)
2.6.1	蒸馏除去铁中的少量杂质	(214)
2.6.2	铁锰合金的真空分离	(219)
2.6.3	铬的真空精炼	(220)
2.7	其他金属的蒸馏	(221)
2.7.1	蒸馏除去镍铬合金中的杂质	(221)
2.7.2	锂、钙的蒸馏提纯	(222)
2.7.3	铍的蒸馏	(224)
2.7.4	其他	(224)
	参考文献	(226)
3	矿石及半产品的真空分离	(230)
3.1	各种化合物的挥发性	(231)
3.1.1	氧化物的挥发性	(231)
3.1.2	硫化物的挥发性	(237)
3.1.3	氯化物的挥发性	(241)
3.1.4	碘化物的挥发性	(245)
3.2	硫化物的真空分离	(246)
3.2.1	硫化锑汞精矿的真空分离	(246)
3.2.2	硫化锑精矿的富集	(253)
3.2.3	真空分离含金浮选精矿中的砷	(254)
3.2.4	含砷、锌、锡的硫化铜精矿的真空分离	(257)

3.2.5	真空分离铜锌硫化矿中的硫化锌	(258)
3.2.6	真空分离多金属冰铜的铅和锌	(261)
3.2.7	其他硫化物挥发	(265)
3.3	氧化物的真空分离	(268)
	参考文献	(273)
4	金属化合物的真空还原	(275)
4.1	金属氧化物的真空还原反应	(275)
4.1.1	金属氧化物在真空中的稳定性	(275)
4.1.2	金属氧化物的真空还原	(276)
4.2	重金属氧化物的真空还原	(280)
4.2.1	锌氧化物的真空还原	(280)
4.2.2	从高炉烟尘中回收铅锌	(283)
4.2.3	从炉渣中挥发铅、锌	(288)
4.3	难熔金属的真空碳还原	(291)
4.4	碱金属和碱土金属氧化物的真空碳还原	(295)
4.5	金属的真空热还原	(297)
4.5.1	有气态产物的金属热还原	(298)
4.5.2	产生凝聚态金属的金属热还原	(299)
	参考文献	(299)
5	金属的真空脱气	(301)
5.1	金属中的气体	(301)
5.1.1	金属放出的气体	(301)
5.1.2	气体在金属中的溶解度与温度的关系	(303)
5.1.3	气体在金属中的溶解度与压强的关系	(307)
5.1.4	金属中各种杂质对气体溶解度的影响	(309)
5.1.5	金属中溶解的气体对金属质量的影响	(313)
5.2	金属脱气的基本规律	(314)
5.2.1	真空脱气的热力学规律	(314)
5.2.2	脱气的速度	(323)
5.3	钢中的脱气	(326)
5.3.1	钢包脱气	(326)
5.3.2	滴流脱气	(330)

5.3.3	提升法脱气 (Vacuum Lifter Process)	(332)
5.3.4	循环脱气法 (The RH Process)	(334)
5.3.5	真空吹氧脱碳法 (VOD 法)	(339)
5.4	其他金属的真空脱气	(341)
	参考文献	(343)
6	金属的真空熔铸	(344)
6.1	真空熔炼	(344)
6.1.1	概述	(344)
6.1.2	真空感应熔炼	(346)
6.1.3	真空电弧熔炼	(351)
6.1.4	电渣重熔	(361)
6.1.5	电子束熔炼	(366)
6.2	晶体长大的方法	(380)
6.2.1	垂直提拉法	(381)
6.2.2	晶体在容器内长大法	(381)
6.2.3	区域熔炼法	(383)
6.2.4	等离子电弧液滴熔炼法	(389)
6.2.5	耐热金属的合金单晶生长	(391)
6.3	熔模铸造	(393)
6.3.1	真空熔模铸造的过程	(393)
6.3.2	真空熔模铸造的原则	(394)
6.3.3	真空熔化炉的设计	(395)
6.3.4	坩埚的选择和准备	(398)
6.3.5	铸件清洁度	(401)
6.4	超合金的真空精密铸造及其组织的控制	(402)
6.4.1	控制铸造组织的重要性	(402)
6.4.2	铸造的基本原理	(403)
6.4.3	等轴晶粒的控制	(404)
6.4.4	定向组织的控制	(405)
6.4.5	枝晶轴间距离对铸件机械性能的影响	(409)
6.4.6	成分的控制	(410)
6.4.7	尺寸和公差	(413)

6.4.8	定向凝固技术在精密铸造中的应用	(413)
6.5	钛及钛合金的真空铸造	(417)
6.5.1	真空铸造钛合金炉	(417)
6.5.2	钛和钛合金的铸造工艺	(421)
6.5.3	设计钛及钛合金铸件的基本原则	(424)
6.5.4	钛合金浇注时的测温	(425)
6.5.5	铸件的热等静压处理	(425)
6.5.6	Ti-6Al-4V钛合金铸件的结晶特点和机械性能	(425)
6.6	真空密封造型法	(431)
6.6.1	工作原理	(431)
6.6.2	真空密封造型的改进	(433)
6.6.3	真空密封造型法在我国的应用	(436)
	参考文献	(437)
7	真空烧结	(439)
7.1	粉末冶金的应用	(439)
7.2	烧结现象和基本规律	(441)
7.2.1	单元系烧结	(441)
7.2.2	多元系烧结	(442)
7.2.3	烧结现象的基本规律	(445)
7.2.4	烧结过程的除气和蒸发	(446)
7.3	真空烧结的材料	(449)
7.3.1	耐热金属	(449)
7.3.2	铍	(453)
7.3.3	硬质合金和烧结碳化物	(454)
7.3.4	复合金属	(457)
7.3.5	阿尔尼科 (Alnico) 烧结磁铁	(458)
7.3.6	不锈钢	(458)
7.4	高真空烧结炉	(459)
7.4.1	直接电阻加热法	(459)
7.4.2	间接电阻加热法	(461)
7.4.3	感应炉	(467)

7.5	生产陶制碳化物的真空烧结炉	(468)
7.6	真空压力烧结炉	(472)
	参考文献	(474)
8	真空热处理	(475)
8.1	真空气氛	(475)
8.1.1	概述	(475)
8.1.2	真空气氛中气体组分的作用	(477)
8.2	真空热处理的特点	(484)
8.3	真空热处理炉	(485)
8.3.1	炉子的分类	(485)
8.3.2	真空热处理炉的公害问题	(494)
8.4	真空热处理实践	(497)
8.4.1	钢的淬火	(497)
8.4.2	钢和耐热金属的退火	(507)
8.4.3	钛合金的真空淬火和退火	(509)
8.4.4	真空渗碳和等离子渗碳	(510)
8.4.5	离子氮化	(516)
8.4.6	离子移植法	(519)
8.4.7	电子束淬火	(519)
	参考文献	(523)
9	真空接合	(525)
9.1	电子束焊	(525)
9.1.1	电子束焊的基本原理	(525)
9.1.2	电子束焊的优缺点	(528)
9.1.3	影响电子束焊质量的因素	(531)
9.1.4	电子束焊类型	(535)
9.1.5	电子束焊的设备	(537)
9.1.6	电子束焊的应用	(544)
9.2	真空钎焊	(551)
9.2.1	钎焊和真空钎焊	(551)
9.2.2	真空钎焊的特性	(553)
9.2.3	润湿和散布现象	(553)

9.2.4	填充金属和基体金属的冶金反应.....	(556)
9.2.5	真空钎焊失败的原因.....	(557)
9.2.6	钎焊接合的强度.....	(558)
9.2.7	真空钎焊的应用.....	(559)
9.2.8	真空钎焊炉.....	(565)
9.2.9	真空钎焊在航空发动机的应用.....	(566)
9.3	真空固态接合.....	(568)
9.3.1	概述.....	(568)
9.3.2	固态接合过程的现代理论.....	(568)
9.3.3	扩散接合.....	(570)
9.3.4	化学蒸气沉积接合.....	(573)
	参考文献	(574)
10	真空镀膜	(575)
10.1	概述	(575)
10.1.1	真管制膜的优点	(575)
10.1.2	膜的形成	(576)
10.1.3	影响膜生长和结构的因素	(576)
10.2	真空蒸镀	(577)
10.2.1	真管制镀原理	(577)
10.2.2	基体的准备	(578)
10.2.3	零件的形状的影响	(580)
10.2.4	蒸发的加热方法	(580)
10.2.5	合金的真空蒸镀	(583)
10.2.6	蒸发的控制	(583)
10.2.7	真空蒸镀在工业中的应用	(584)
10.3	阴极溅射镀	(587)
10.3.1	阴极溅射镀的原理和溅射方法	(587)
10.3.2	溅射条件对薄膜特性的影响	(591)
10.3.3	阴极溅射镀在工业中的应用	(594)
10.4	离子镀	(595)
10.4.1	离子镀的原理	(595)
10.4.2	离子镀的特点	(595)

10.4.3	离子镀的设备	(597)
10.4.4	离子镀的应用	(599)
10.5	化学蒸气沉积 (CVD 法)	(602)
10.5.1	化学蒸气沉积的应用	(602)
10.5.2	TiC和TiN涂层	(602)
10.5.3	TiC层的沉积	(604)
10.5.4	CVD沉积的进展	(606)
	参考文献	(607)
附录 1	元素在不同压强下的沸点 (K)	(608)
附录 2	二元合金(A-B)组分的活度系数 γ 与浓度 N_A 的 关系	(615)

1 真空冶金的技术基础

1.1 真空冶金的发展概况

1.1.1 真空技术的发展

公元前亚里士多德(Aristotles, 公元前384~前322)首先推测有可能获得真空,但真空技术在实践和理论上取得进展则是到了16世纪以后。

伽利略(Galileo, 1564~1642)创造了一台活塞泵,首次在实践中获得真空。

接着,德国马德堡市市长工程师葛利克(otto von Guericke)于1650年制造了一台可供实用的真空泵,用它作了有名的“马德堡半球实验”。在试验中,他把两个金属半球合在一起抽空后用八匹马也未能拉开,显示出真空的威力。

在同一时期,托里拆利(Torricelli)于1643年进行了水银柱实验。他将一端封闭的玻璃管盛满水银,倒置于水银槽中,测得的大气压为760mm水银柱高,水银柱上面空的玻璃管内处于真空状态。后来,为了纪念他的这一贡献,用他的名字的前几个字母“Torr”作为压强在真空室中的单位($1\text{Torr}=1\text{mmHg}=133.3\text{Pa}$)。他的倒置玻璃管水银柱成为首次出现的真空计。

发明白炽灯(1879年)以后,由于工业上的需要而促进了真空技术向前发展。1892年弗勒士(Fleuss)将活塞泵放到油中,以利于泵长时间使用。

1874年麦克劳(H. Mcleode)发明了后来以他的名字命名的“麦氏真空计”,可用肉眼观察到 $1.333\times 10^{-3}\text{Pa}$ 的压强,这种直接测定压强的真空计后来得到不断的改进,到现在仍在使用。

真空技术在二十世纪得到迅速进步,应用也日益广泛起来,真空冶金也开始打下基础并逐渐取得成效。

1912年盖德 (Gaede) 发明分子泵, 他又于1915年发明了扩散泵。1916年朗格缪尔 (L.Langmuir) 改进了扩散泵获得压强达到 133×10^{-5} Pa的真空度。

二十世纪初发明创造了几种方便使用的真空计, 如皮喇尼 (Pirani) 于1906年创造了一种电阻真空计, 称为皮喇尼真空计; 同一时期伏格 (W.Voege) 制成热偶真空计。这两种热真空计可以测到 $133.3 \sim 0.133$ Pa压强的真空度。

克努曾 (M.Knudson) 于1910年制成克努曾压力计, 能测到 1.33×10^{-4} Pa压力的真空度。

1950年以后, 近代尖端科学研究需要大容量和高真空的设备, 这又促进真空技术的大发展, 相继制成抽速每秒高达数万升的扩散抽气机和测定 $1.33 \times 10^{-8} \sim 1.33 \times 10^{-12}$ Pa压强真空度的真空计。

上述的泵和真空计出现以后, 促进了真空技术的应用和发展。

较早应用真空技术的领域有洛德吉恩 (Д.Н.Лодгин); 于1873年发明的电弧灯爱迪生1879年发明碳丝白炽灯, 并于1883年发现热电子发射; 赫兹 (G.Hertz) 1887年发现光电效应。

1940年以后, 真空技术广泛应用于核物理, 高能物理, 宇航, 半导体和金属材料工业等方面。例如在航天工业中, 卫星, 天空实验室等飞行器都首先在大型真空室(直径30m左右, 高约40m)中试验, 这些真空容器所装真空泵容量达每秒百万升, 真空度达 1.33×10^{-7} Pa。在英国, 一台用于高能物理方面研究的20GeV的线型加速器, 安装了880台70l/S的钛泵, 真空度达到 1.33×10^{-5} Pa。半导体材料生产中的提纯、拉单晶、掺杂、扩散等过程都在真空中进行。

1.1.2 真空冶金的发展

真空技术取得成就并得到广泛应用, 给冶金工业以深刻的影响, 而二十世纪工业的突飞猛进要求生产更多更好和更有特色的金属材料, 都为真空冶金发展提供了前提条件。

十九世纪末,有一些冶金专家开始设想真空冶金,例如发明转炉炼钢的贝塞麦(Bessemer)在1865年设想在钢炼好后进行真空铸钢,托兰德(Tholander)于1886年建议在真空中使钢水脱气。但大量的钢水脱气、浇铸需要在规模和性能方面都适应的真空系统中进行,而在当时却难于解决。

到了二十世纪,解决大型真空系统的技术和设备的问题已经有了基础,博丘模·维尔恩(Bochum Veren)钢厂于1938年就建立起钢的滴流脱气设备,首次用于工业实践。

由于真空处理钢可以消除氢引起的“白点”和氧造成的非金属夹杂,还可以脱碳,从而明显地提高钢的质量,所以真空处理钢在工业上就得到迅速的发展,相继出现各种真空脱气的设备。五十年代世界各国已广泛使用真空脱气设备,从1955年开始国外每年增加15~20台真空处理钢的装置,经真空处理的钢已占世界钢产量的15~20%,在美国钢产量的一半经过真空处理,日本的钢厂有半数以上装备了真空设备。

真空中熔铸各种合金的设备规模小一些,容易解决,在工业上应用的时间就早一点。1917年开始用电阻炉熔化镍基合金,德国于1923年用真空感应电炉熔化金属,容量4t,功率350 kW。在美国,于1950年开始应用自耗电极电弧炉。电子束熔炼的概念是M.冯·皮拉尼(M. Von Pirani)于1905年提出的,到了1957年制成电子束炉,用以熔炼直径80mm,长1500mm的钛锭。此后,用真空炉生产了多种合金材料。

在这个时期,提取冶金也越来越广泛应用真空技术。

真空中用一种金属或用碳作还原剂,以制取一些难还原的金属,这是常压下几乎不可能完成的作业。1961年达林(Darling)在真空中用碳还原氧化铌,在同一时期还原钒和钽。1966年R.V.斯特兰(Strain)在真空中还原氧化铀成金属。这段时间也在真空中还原出了钛、锆、铪、铪、钨,金属热还原作业蓬勃地发展起来。用作还原剂的有镁、硅、铝、钠等,被还原的有高熔点金属、稀土金属、碱土金属、碱金属的化合物。

范·阿克-德博尔 (Van Arkel-de Boer) 于 1939 年发明碘化法, 该法在真空中使碘蒸气和某些粗金属相作用, 生成碘化物蒸气, 此蒸气在较高温度的金属线上分解成为较纯的金属, 达到精炼提纯金属的目的。以此方法精炼过的金属有钒、铌、钽、铀、铬、钽、钛、铪和钼等。

真空区域熔炼精炼金属工艺在六十年代得到发展, 熔点较低的金属在真空电阻炉中进行, 一些高熔点金属在感应炉, 电子束炉中精炼, 当金属部分熔化和部分结晶时能挥发掉一些杂质。

三十年代以后, 人们也在不断地研究重金属的真空冶金问题, 并取得了一些明显的进展。

除去加锌除银后粗铅中的残留锌, 一直使用火法氧化法, 克罗尔 (Kroll) 在 1935 年提出真空除锌法, 1947 年伊斯贝尔 (Isbell) 便应用于工业实践, 现在世界上火法精炼铅的工厂几乎都用了这个方法。六十年代又用真空法处理炼锌鼓风炉的冷凝铅, 这种方法作业连续, 每小时处理几十吨到几千吨铅, 如在司汪西亚 (Swansea) 每小时处理 1200~1700t 铅, 日产锌到 150t, 这个方法还排除了铅蒸气对车间环境的污染。

已研究过金属锌、铅、锑、砷等的真空精炼法, 有的已用于工业实践。锡和锡铅合金的真空精炼在六十年代开始试验, 八十年代投入生产。

许多提取冶金工厂中的一些作业如矿浆过滤、湿矿干燥、溶液浓缩结晶等, 都用上了真空技术。

国外已对从矿石、炉渣、熔硫中真空分离金属、氧化物、硫化物等作了大量研究, 有一部分已用于生产中。

在真空中使矿石或化合物中的某些金属变为硫化物挥发, 或还原成金属挥发的研究, 得到了较好的结果。

此外, 还发展了一些极为有效的真空冶金技术, 如金属材料的真空热处理, 真空蒸镀金属及其化合物的薄膜, 高熔点物质的真空烧结, 易氧化金属材料在真空中焊接, 利用真空脱气法分析金属含气体的数量等。