

真空在冶金工业中的应用

杜 挺 編 著

冶 金 工 业 出 版 社

真空在冶金工业中的应用

杜 挺 編 著

冶 金 工 业 出 版 社

真空在冶金工业中的应用

杜 挺 編著

編輯：刘应妙 設計：韓晶石 校对：楊維琴

— * —

冶金工业出版社出版（北京市灯市口牌45号）

北京市書刊出版業營業許可証出字第043号

北京西四印刷厂印 新华書店发行

— * —

1959年7月第1版

1959年7月北京第1次印刷

印数 3,020 册

開本 $787 \times 1042 \cdot \frac{1}{32}$ • 40,000字 印張 • 2

— * —

統一書号 15062 1469 定价 0.24 元

序 言

真空技术在冶金工业中的应用主要有二大方面：一方面是真空冶炼；另一方面是工厂中大規模鋼水的真空处理和真空鑄錠。

尖端科学技术的迅速发展对冶金工业提出了越来越高的質量的要求。噴气式飞机、和卫星上天需要各种耐高溫的純金属及合金，建設原子反应堆需要鈾、鋳、鉍、鋁及不銹鋼，半导体需要超純度的鍍及矽，航空及精密仪器制造需要很純的滾珠軸承鋼，近代无綫电工业需要精密合金等等。为了冶炼这些金属和合金需要利用各种真空爐子——感应、电弧及电阻——才能够根本上保証改变这些純金属合金和鋼的各种性質。这些真空爐子已經在世界各国从實驗室走到工业上的普遍应用，在各种真空爐內冶炼的合金及純金属的世界年产量已达到数十万吨，这个数目与世界鋼产量將近三亿吨相比虽然是个小数目，但沒有它，尖端技术科学就不可能发展，它是我們社会主义陣营与帝国主义陣营和平竞赛的重要组成部分。

煉鋼工厂中电爐，轉爐或平爐鋼水的真空处理和真空澆注是提高沸騰鋼和合金鋼質量的最簡單、有效、便宜的方法，同时又可以改善和强化冶炼过程，減少貴重元素的消耗，这方面的广泛应用具有很大的国民經济意义。世界的煉鋼历史也是煉鋼科学技术工作者为減少鋼中气体（氢、氧、氮）和夾杂物的历史，到現在为止，在普通爐子里煉出的鋼，用各种不同的方法都不能在根本上解决鋼中气体及夾杂

物的問題。只有真空应用才又快又省地解决了这个困难的任務，同时提供了去硫及得到低碳鋼的有利条件。

必須強調指出，貝氏爐鋼真空处理的显著效果提出了新的方向：即轉爐鋼用真空处理来代替氩气，它的質量不亞于平爐鋼。

由于真空冶煉及真空处理鋼水的巨大意义，近年来世界各国都很重視并积极推廣真空技术在冶金工业中的廣泛应用，它在全世界範圍內已經发展成为冶金工业上一个独立而嶄新的技术科学部門——真空冶金工业及真空冶金学。它在我国冶金工业上的廣泛应用將會大大促进冶金工业、机械工业及尖端工业的大跃进。

出版者的話

本書概述了真空冶煉的物理化學基礎、真空感應爐及其應用，真空電弧爐及其應用，真空處理鋼水和真空澆注，真空中提取純金屬及其合金，真空泵等。可供黑色冶金及有色冶金工作者了解真空冶金的概況時做參考，也可供機械工業部門從事真空設備製造的工作人員參考。

*

*

*

目 录

序 言

第一章 物理化學基礎	1
第二章 真空感應爐及其應用	11
第三章 真空電弧爐及其應用	17
第四章 真空處理鋼水和真空澆注	29
第五章 真空中提取純金屬及其合金	40
第六章 真空泵	43
結束語	58
參考文獻	60

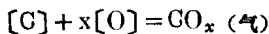
第一章 物理化学基础

研究真空在黑色冶金工业中应用的物理化学基础对于实际有很大的指导意义，现将主要问题分述如下：

1. 真空中脱氧问题

钢水中氧的含量对于化学反应的速度和完成程度起着决定作用。普通炉子内用最好的脱氧剂并不能根本上解决钢中氧含量及非金属夹杂物的问题。

一般工业上常用的脱氧剂如锰、硅、铝、钛等的脱氧产物是固态或液态氧化物，在真空中它们的脱氧能力实际上没有什么变化，而只有碳和氢的脱氧产物是气体，在真空中它们的脱氧能力就大大提高，根据平衡方程式



$$K_c = \frac{P_{CO_x}}{[a_c][a_o]^x} \quad (1)$$

当碳不大于 1 % 时，溶液服从亨利定律，碳和氧的活度可用浓度百分比来代替：

$$K_c = \frac{P_{CO_x}}{[\%C][\%O]^x} \quad (2)$$

P_{CO_x} 值决定碳的脱氧能力，碳的脱氧能力随着 P_{CO_x} 值的降低而增加，根据热力学知道平衡常数 K_c 只是温度的函数，温度一定，则 K_c 一定，当 P_{CO_x} 减低时，则 $[\%C][\%O]$ 必须减低才能保持 K_c 是一个常数，虽然真空条件下碳和氧不可能达到平衡，但从这里可以看出碳脱氧能力的最大限

度。由于碳或氢的脱氧产物是气体，在真空中气体不断被真空泵抽出，保证了金属液体中不存在由于脱氧产物而引起的氧化夹杂，同时保证金属液体中不仅溶解氢很低，同时碳亦很低。这些就是碳和氢比其它脱氧剂优越的地方。例如，变压器钢(1)在1大气压力下 $[\%C][\%O]$ 的乘积 $=0.0026$ ；而在1公厘水银柱压力下 $[\%C][\%O]$ 的乘积 $=0.00032\sim 0.00007$ 。因此，在这样的压力减低760倍下，碳的脱氧能力提高100倍左右，这里说明二个問題：

(1) 真空度不高的条件下碳的脱氧能力大大提高；在变压器钢中浓度不高的碳比含5%碳的脱氧能力还高。这里告诉我们在真空下碳的脱氧能力的潜力可以大大提高和利用。

(2) 碳的脱氧能力并不随真空炉内金属液体上压力的减低成正比地增加，如压力减低760倍，碳的脱氧能力并不提高760倍，而只是100倍。这里向我们提出一个有趣的問題，即为什么碳在真空感应炉内的脱氧能力不随压力减低成正比地增加？为了解答这个問題，必須探討 P_{CO_x} 的物理意义[3]， P_{CO_x} 不仅包括液体金属表面上的压力 P_δ ，同时还包含CO气泡組成的可能性 $(rh + \frac{2\sigma}{n})$

$$P_{CO_x} = P_\delta + r_{Fe}h + \frac{2\sigma}{n} \quad (3)$$

r_{Fe} 液体铁的比重約7克/立方厘米；

h 金属液体深度；

σ 表面張力，液态铁的表面張力約1000达因/厘米

n 一氧化碳气泡的半径，厘米。

$$P_{c.o.x} = P_{\delta} + 0.515h + \frac{1.42}{n} \quad (4)$$

可見 $P_{c.o.x}$ 不僅與 P_{δ} 有關，而且與爐子大小及形成氣泡的條件有關。

當真空度很高，則 P_{δ} 很小不起顯著作用，而 rh 和 $\frac{2\sigma}{n}$ 可能起決定作用。

根據計算，氣泡形成所需的壓力很大，需 100 到 1000 大氣壓，但金屬液體不是透明液體，爐壁不平及松浮雜質等條件能使形成氣泡比較容易，但無論如何 $rh + \frac{2\sigma}{n}$ 起着一定的作用，有時可能是主要的作用，因而大大影響碳的脫氧能力。

為了決定 $P_{c.o.x}$ 值，曾研究純鐵在 10^{-6} 到 10^{-2} 公厘水銀柱壓力的範圍內， 1600°C 時的碳與氧的平衡曲線。實驗證明 $|C|$ 與 $|O|$ 的曲線處在 0.1 大氣壓和 0.01 大氣壓之間。

$$|O| = 0.005 \sim 0.0002$$

$$|C| = 0.005 \sim 0.100$$

$$|O| \times |C| = 0.00002 \sim 0.00005$$

2. 真空爐內去碳氧的動力學問題

當其它條件相同時，真空爐內去碳速度比普通冶煉爐要快一些。去碳與去氧速度往往不一樣，變壓器鋼中去氧速度比去碳速度快十倍，解釋的原因：

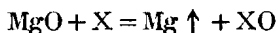
(1) 矽參加脫氧，除組成 SiO_2 外，還可能組成揮發化合物 SiO 。

(2) 除 CO 外可組成一部分 CO_2 ，組成 CO_2 比 CO 的去氧

速度快2倍。不銹鋼和高鉻鋼則往往只能去碳，而去氧速度慢，有時甚至氧濃度隨時間的停留而增加。這是牽涉到耐火材料與鋼液中某些合金成分的作用問題。

3. 耐火材料與金屬溶液的某些合金成分的作用問題

(1) 實驗證明[1]，真空感應爐用氧化鎂坩堝煉鎳鉻不銹鋼時，氧的濃度隨時間的停留增加到飽和值，原因可以解釋為：



上式X可能是C、Cr 甚至是Fe。

鎂具有高的蒸汽壓，同時不溶於鋼水中，所以鎂揮發而凝結在爐子冷的地方，而鉻與鐵的氧化物則溶在鋼水中使 $[\%O]$ 達到飽和值0.05%。

在氧化鋯(ZrO_2)坩堝中煉鎳鉻不銹鋼時，氧的濃度也隨停留時間而增加。

必須指出，冶煉方法影響耐火材料與金屬溶液成份作用的程度。若沸騰激烈則作用程度大；鋼中氧濃度就要高些。如在 ZrO_2 坩堝內， 10^{-2} 公厘水銀柱壓力下煉鎳鉻不銹鋼時：不用去碳時則氧可減低到0.002%，完全去碳時則氧上升到0.02%。同時，坩堝的性質也影響去碳速度，在氧化鋯坩堝中的去碳速度比在氧化鎂坩堝中慢一倍。

(2) 在真空度(1→5公厘)煉高鉻鋼X17, X28時，無論在氧化鎂、氧化鋯或剛玉坩堝內冶煉時，最後氧的總含量都是相當高的(0.02→0.05%)。這是由於氧化鉻及鉻的復合氧化物溶解在鐵鉻溶渣中的緣故。

煉鉻基合金時，在氧化鋯坩堝中的結果較好。

(3) 在氧化鋯或氧化鎂坩堝中煉鎳基合金的結果差不多。有时在氧化鋯坩堝中的結果較好。采用鑄造的剛玉坩堝 1800°C 燒結，空隙度少于1%时用来煉鎳基合金的結果良好，氧含量減小好几倍；在压延坩堝中空隙度大，氧含量增加。

用氧化鋯坩堝煉鎳合金时，如合金中有强的脫氧元素时，則合金中往往发现由坩堝跑进合金中的鋯含量竟达到0.04%。

(4) 一般的鉄基合金或变压器鋼等在氧化鎂坩堝中冶炼沒有发现氧濃度增加的現象。

(5) 用剛玉坩堝在高真空下停留純鉄溶液时，則最終的氧含量与氧的初含量有关，如純鉄內氧低于0.005%时，則氧含量随停留時間而增加到0.005% $\rightarrow$ 0.01%左右，如純鉄內氧含量高时(0.0几%)，則氧随停留時間減低到0.00几% $\rightarrow$ 0.01%左右。

为了減少坩堝与金属溶液成分的作用，坩堝須具有高的化学稳定性，同时沒有空隙度。最好采用电爐溶化过的耐火材料，并經過 1600°C 以上的高溫燒結。

上面的情况告訴我們，系統研究液体金属合金成分和耐火材料在真空条件下的作用，保証得到低氧的鋼或合金对于真空感应爐发展有头等重要的意义。

4. 去氢气与氮气

根据热力学研究，氢气或氮气与液态鉄不組成化合物，而以原子状态溶解在純鉄溶液內，溶解是吸热反应，溶解度随溫度增大而增加，而其溶解度則与分压力的平方根成正

比，很显然，减低爐内氢与氧的分压力可以减小液体金属内气体的溶解度而起去气体的作用。

表 1

气和氮气在1600°C時純鉄溶液中不同压力 或氮時的溶解度

分压 (公厘水銀柱)	760	10	1	0.1
气体				
H ₂ 立方厘米/100克		2.9	0.9	0.3
N ₂	0.044%	0.005%	0.002%	<0.001%

氢 (H₂) 在液态鉄中的溶解度在 1600°C 时与其分压力的关系见图 1。

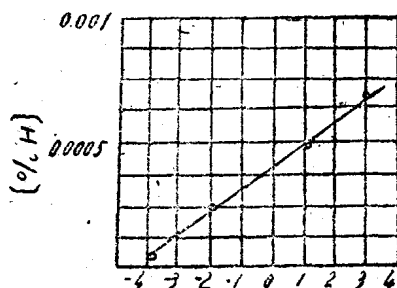


图1 lg p, 公厘水銀柱

表 2

純鉄、純鎳、純鉻中氮的溶解度: 1 大气压 N₂

金 屬	Fe	Ni	Cr
温 度	1600°C	1600°C	1800°C (熔点)
(N)	0.044%	0.001%	4.2%
			1700°C (r-N图液态綫上最低点)
			6.1%

氮[N]在溶态铁中的溶解度与其分压力的平方根的关系见图2。

(1) 合金元素对氮在纯铁溶液中溶解度的影响。

碳、硅、氧减低氮的溶解度。

钒、钛、锆、铌等元素组成氮化物，但所有的氮化物在炼钢高温下是不稳定的，但是，铁溶液中存在这些合金元素时增加氮的溶解度。

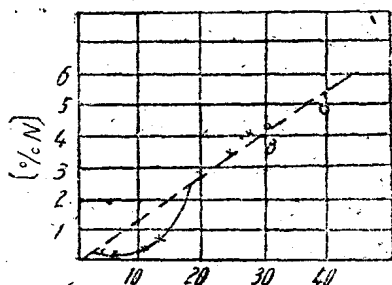


图2 $\sqrt{p}$, 公厘水银柱

在较高的氢分压力时 (100→1公厘水银柱) 合金元素对氮在铁溶液中的溶解度影响较明显，在低分压力时 (少于1公厘水银柱) 实际上影响已经很小，这里说明了对于去氢的效率来说不必要求很高的真空，而只在低分压力时，譬如说少于1公厘时氮的溶解度是否与分压力的平方根成正比还需要证明。氢气具有高的扩散系数，所以去氢比去氮的速度要快的多。

(2) 合金元素对氮在纯铁溶液中溶解度的影响。

碳和磷都以同样程度减低氮的溶解度，但这二元素在真空冶炼的钢内含量都很低，所以这二个元素的影响可以忽略。

硅、锰、特别是铬提高氮在铁溶液中的溶解度：含1%

Gr, $PN_2 = 1$ 公厘水銀柱时, $[N] = 0.02\%$; 在煉低鉻鋼时, 只有 $PN_2 = 0.01$ 公厘时, 才有可能得到含氮 0.001% 的鋼。

氮化物的稳定性次序: $Mn_3N_2 < CrN < Mn_5N_2 < VN < Si_3N_4 < AlN < NbN < ZrN < TiN$ 。

氮化物組成热的绝对值越大, 則鉄溶液中的氮溶解度越多。

Mn_3N_2 、 CrN 、 Mn_5N_2 、 VN 在 100 公厘水銀柱压力下在煉鋼温度时可以分解;

Si_3N_4 、 AlN 在 $1-10$ 公厘水銀柱压力下在煉鋼温度时可能分解;

NbN 、 ZrN 、 TiN 即使在 0.001 公厘水銀柱压力下在煉鋼温度时也不能分解。

上面的数据从氮化物組成的自由能变化計算得出分解温度正确性尚須进一步实验証实。

5. 眞空下元素的挥发問題

这个問題包含二方面: 即有些易挥发元素的損失和有害物質靠挥发而去除, 前者象錳、鉻等, 我們要求損失越小越好。后者如去硫、去氧、去磷; 氮化物、硫化物、氧化物等的分解; 以及有些微量有色金属, 我們要求去除越完全越好。

实验証明: 易挥发元素主要在溶化期挥发, 所以金属溶化时的蒸汽压有头等重要的意义, 为了避免易挥发元素的損失, 爐内压力必須高于溶化时金属的蒸汽压力。根据状态平衡图 3, 爐内压力必須超过三种状态 (固、液、气) 的平衡交点 B, 实际上有二个办法来解决, 一个办法是在大气压进行溶化, 然后眞空冶煉, 适用于鋼、鎳基合金等。另一办法

是用保护气体的压力略大于强金属溶化时的蒸汽压，如铬在溶化时的蒸汽压为63公厘水银柱，则采用70公厘水银柱压力的氩气来进行溶化及冶炼。

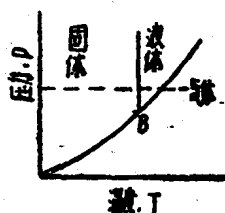


图3

6. 去硫問題

去硫程度在很大程度上决定于金属液体中溶解氧的浓度，真空炉内炼钢或炼合金时得到低氧所以有利于去硫。根据脱氧与脱硫的研究，150公斤真空感应炉内1公厘水银柱下炼变压器钢时

$$\frac{[\%S]}{[\%O]} \approx 4, \quad (\text{普通炉子 } \frac{[\%S]}{[\%O]} \approx 4)。这就一方面说明真空炉子有较好的去硫作用，另一方面说明真空条件下去氧条件比去硫条件好一些。在一定的含碳量时，随碳脱氧能力的提高而增加$$

$\frac{[\%S]}{[\%O]}$ 的比例值。因而可以找出含碳量与含硫量的关系。在1公厘水银柱压力下 $[\%C][\%S] = 0.0001 \rightarrow 0.0002$ ，而普通炉子内 $[\%C][\%S] = 0.011$ 。

碳、硅增加硫的活度有利于去硫。铸造生铁含碳含硅都高，因而对去硫有利。

在 $1260^{\circ} \rightarrow 1300^{\circ}\text{C}$ ， 10^{-2} 公厘水银柱真空下停留15分钟，硫从0.06减低到0.01%左右。

锰对生铁的真空去硫有好影响。

去硫的机构问题解释不一，一般可以归纳为三个原因：

(1) 硫以离子状态 S^{2-} 存在，表面活性大，所以 S^{2-}

的濃度主要集中在液体金属表面，往往以 S^{2-} 状态挥发去硫。

(2) 与氧或其他金属組成揮发性化合物如 SO_2 , FeS 或 SiS 等。

(3) 不同的耐火材料坩堝在不同程度上影响去硫。

随着研究条件不一样（真空度、鋼种、耐火材料、溫度等）主要原因可能就不一样，有时可能三个原因都起作用。

真空条件下去硫機構尚未弄清，系統研究真空去硫的条件及機構对于生鉄真空去硫及創造鋼中或各种合金中去硫条件有很大的指导意义。

第二章 真空感应爐及其应用

1. 真空感应爐是真空冶炼的基本爐子之一

爐子的構造正在日新月异地改进着。爐子構造的基本要求是冶炼室能在加料取样、量溫度、澆鑄等整个冶炼澆注过程不破坏真空而能煉很多爐数，同时爐子的漏气度要很小。

真空感应爐的优点：

- (1) 冶炼过程中可以加料、取样、量溫度。
- (2) 足够時間去气体。
- (3) 不仅可以真空澆注，而且可以澆鑄模型成品，精密鑄造。

(4) 合金元素損失小，成份穩定；如Al、Ti的成份正確度 $\pm 0.12\%$ 。

真空感应爐适应于冶炼电气技术用鋼及合金、不銹鋼、高溫合金的小型鑄件和精密合金等（首先是膨脹合金、彈簧合金、电阻合金等）。

随冶炼的目的和对象确定所需的真空度，然后确定真空泵的能力、种类、数目。

煉电气用鋼、合金、精密合金时，真空度应为 10^{-2} 公厘水銀柱，只要机械泵就行。

不銹鋼 真空度 10^{-2} — 10^{-4} 公厘水銀柱。

可采用：

- (1) 机械泵 + 扩散泵；
- (2) 机械泵 + 罗茨泵；