



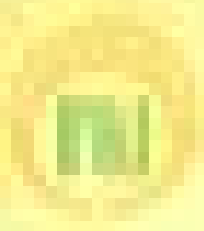
冶金 反应 工程学 丛书

有色金属材料的真空冶金

戴永年 杨 斌 编著

**YEJIN FANYING
GONGCHENGXUE
CONGSHU**

冶金工业出版社



冶金
工程

冶金
工程

冶金
工程

冶金
工程

冶金
工程

有色金属材料 的真空冶金

周永年 编 著

TECHNICAL
SCIENCE
SERIES

冶金工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

国家自然科学基金资助

云南省自然科学基金资助

冶金反应工程丛书

有色金属材料的 真空冶金

戴永年 杨 斌 编著

北 京
冶金工业出版社
2000

图书在版编目 (CIP) 数据

有色金属材料的真空冶金/戴永年等编著. —北京: 冶金工业出版社, 2000. 3

(冶金反应工程学丛书)

ISBN 7-5024-2464-4

I. 有… II. 戴… III. 有色金属冶金-真空冶金 IV. TF
13

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 60464 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 谭学余 杨传福 美术编辑 王耀忠 责任校对 侯瑁 责任印刷 牛晓波
北京源海印刷厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2000 年 3 月第 1 版, 2000 年 3 月第 1 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 17.625 印张; 471 千字; 547 页; 1 2000 册

42.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64013877

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前言

自 20 世纪 30 年代以来,真空冶金技术在工业上开始应用,如钢水的真空脱气,高熔点金属(Ti、Zr、W、Mo、Ta、Nb 等)和合金材料的真空熔炼;某些用常规方法难以还原、制备的金属在真空的生产等。这些对传统的金属生产工艺的挑战,均表明真空冶金技术在金属材料的生产、加工方面,诸如金属提纯、合金分离、化合物分解和还原等方面的应用正日益广泛、深入。与此同时,高温高真空设备如真空感应电炉、自耗电极电弧炉、等离子炉、电子束炉等也不断研制出来,并且已投入生产。真空炉中产出钛锭、半导体单晶、核材料、传感器敏感元件、高能锂电池材料……创造了巨大的效益。

大量实践表明,真空冶金技术的采用,不仅有益于提高矿石综合回收程度,节约能源,降低成本,提高综合经济效益,而且还有利于生产环境的改善。

近年来,真空冶金技术更有了长足的进展,如在真空中制备金属及化合物的粉末材料以及超纯超细粉末;在真空中使金属或其他材料的物件上镀、渗、沉积另一种金属、合金、化合物层,使其表面强化和改变性质等。这样一些技术对现代工业有着重要的作用。

综上所述,真空冶金技术发展至今,在其基本规律、理论、技

术和设备个方面都具有丰富的经验,值得归纳总结,以便对今后的金属材料工业的发展起到促进作用。因此,本书编著者以从事真空冶金科研、教学40余年积累的大量资料为基础,吸取国内外的先进经验,撰写了本书。

本书分8章阐述了金属及合金真空蒸馏的基本理论和方法,粗金属、合金、化合物的真空蒸馏精炼、分离和还原金属的真空熔炼,在真空中制备金属及化合物粉末材料以及金属在真空中表面强化和改性等内容。其中第1~5章、第7章和附录由戴永年撰写,陈为亮校核;第6章和第8章为杨斌撰写。

本书编著过程中得到《冶金反应工程学丛书》编委会、萧泽强教授、冶金工业出版社的支持和关怀以及昆明理工大学冶金系和真空冶金及材料研究所各级领导和同志们的支持和帮助,在此一并向他们致以诚挚的感谢。

限于编著者的水平,书中可能存在错误和疏漏,恳请读者指正。

戴永年

1999年8月于昆明理工大学

序 言

冶金学是研究人类从自然资源中提取有用金属和制造材料的科学。从人类最早使用金属到今天,已有数千年历史。在近一百多年的现代工业生产发展中,冶金工业作为一门基础材料工业,发挥了重大作用。本世纪上半叶以来,许多冶金学家应用化学热力学知识,对冶金过程中气体-熔渣-金属间的反应平衡和熔体的物理化学性质进行了大量的测定和研究,这些研究成果促进了现代冶金工艺的发展。冶金学也逐步完善为一门主要以热力学为理论基础的、独立的专业学科。

近几十年来,冶金学知识体系和结构,随着冶金技术的发展和相关学科的进步,也在发生变化。计算机技术的发展和广泛应用,使冶金学理论和工艺的研究方法、冶金生产及其控制技术发生了重大变革。由传统冶金学和传统冶金工艺学所构成的知识体系和结构,已不能完全满足现代冶金工艺发展和理论研究的需要。因此,诸如,对微观和宏观过程的认识、单元过程或现象的定量解析、反应过程的数学物理模拟、反应和生产速率的预测、反应器的仿真研究和设计、人工智能技术的应用以及反应器运行和整体生产过程的控制等等,均逐渐成为现代冶金学必须包括的内容。近二三十年中,许多冶金学学者努力学习相关学科,如现代化学工程学、计算流体力学(CFD)、传输理论等方面的知识,积极利用数学解析方

法和计算技术,来定量分析和解决冶金学理论和工艺方面的问题,并获得重要进展。日本学者鞭岩、濑川清等根据上述冶金学内容和研究方法的新发展,于70年代提出冶金反应工程学概念,并分别出版了《冶金反应工程学》和《铁冶金反应工程学》等专著。

我国在冶金学上述新兴内容方面的研究,起步于70年代末。近二十多年,国内许多冶金学者根据现代冶金学发展的趋势,吸收国外先进经验,注意促进多学科知识的交叉,逐步将传输理论、反应工程学的方法以及计算技术引入冶金学的理论研究和工艺开发中,并取得较大的进展。为及时总结冶金学近几十年的发展成果,增进国内外学术交流,改善专业教学、基础研究和工艺发展的条件,中国金属学会冶金反应工程学学术委员会决定组织我国冶金领域内的专家学者,并争取国外学者的参与或合作,编辑出版一套《冶金反应工程学丛书》。

本套丛书可大致划分为介绍冶金反应工程学理论的著作(一部分为高校教材或教学参考书)和介绍冶金反应工程学知识应用成果和经验的专著两类。第一批著作于1996年开始出版发行。欢迎国内外冶金学者参加《冶金反应工程学丛书》书目的著述。

《冶金反应工程学丛书》的编委会,由下列学者组成(按姓氏笔画排列,带*号者为执行小组成员):

干 勇(冶金部钢铁研究总院)

* 曲 英(北京科技大学)

任崇信(冶金工业出版社)

仲增墉(中国金属学会)

杨天钧(北京科技大学)

张丙怀(重庆大学)

李尚诣(冶金工业部科技司)

贺友多(包头钢铁学院)

柯家骏(中国科学院化工冶金研究所)

徐德龙(西安建筑科技大学)

梅 炽(中南工业大学)

* 萧泽强(东北大学)

赫冀成(东北大学)

* 蔡志鹏(中国科学院化工冶金研究所)

戴永年(昆明理工大学)

魏季和(上海大学)

由于《冶金反应工程学丛书》内容涉及面较宽,编写工作量大,且系初次组织,经验不足,错误和不足之处在所难免,请读者批评指正。

《冶金反应工程学丛书》编委会

1996年5月

目 录

1 绪论	1
1.1 有色冶金发展概况	1
1.1.1 社会需要金属及多种金属材料	1
1.1.2 有色金属冶金的发展前景	5
1.2 真空冶金的发展和特点	7
1.2.1 真空冶金的发展史	7
1.2.2 真空冶金的特点	11
1.3 有色金属真空冶金的现状和展望	14
1.3.1 现状	14
1.3.2 展望	17
2 真空蒸馏的基本理论和方法	19
2.1 金属气体的性质	20
2.1.1 纯金属的蒸气压	20
2.1.2 金属及化合物的气体分子的结构	21
2.2 金属的蒸发速率 ω	32
2.2.1 最大蒸发速率	32
2.2.2 α 的值	35
2.2.3 金属蒸发速率与压强的关系	39
2.3 粗金属和合金组分的蒸馏分离	47
2.3.1 合金元素的蒸气压	47

2.3.2	合金元素可蒸馏分离的判断	52
2.3.3	气液相平衡成分图	55
2.3.4	合金的蒸发过程	58
2.4	粗金属各组分的共同蒸发量	62
2.5	金属蒸气的冷凝	65
2.5.1	冷凝相的状态	66
2.5.2	气液相转变	68
2.5.3	自发形核与冷凝介质	69
2.5.4	冷凝器的结构原则	73
2.6	金属蒸馏的方法	74
2.6.1	连续作业和间断作业	74
2.6.2	一级蒸馏	75
2.6.3	多级蒸馏	76
2.6.4	离心薄膜蒸馏	81
2.6.5	物料的供热	81
2.6.6	真空炉的进料和出料	82
3	粗金属真空蒸馏精炼	86
3.1	粗锡真空蒸馏精炼	87
3.1.1	概况	87
3.1.2	粗锡真空蒸馏分离杂质	88
3.1.3	粗锡真空蒸馏实践	103
3.2	粗铅和粗铋的真空蒸馏	111
3.2.1	粗铅精炼概况	111
3.2.2	粗铅真空蒸馏分离杂质	113
3.2.3	粗铅真空蒸馏实践	122
3.2.4	粗铋真空蒸馏研究	128
3.3	粗镉和粗锌的真空蒸馏	131
3.3.1	粗镉真空蒸馏时杂质的分布	131
3.3.2	粗镉真空蒸馏的实践	134
3.3.3	粗锌的真空蒸馏	140

3.4	粗锑和粗砷的真空蒸馏	148
3.4.1	粗锑蒸馏时杂质的分离	148
3.4.2	粗锑真空蒸馏的实践	152
3.4.3	粗砷真空蒸馏	155
3.5	其他粗金属真空蒸馏精炼	159
3.5.1	硒的真空蒸馏	159
3.5.2	锂的真空蒸馏精炼	163
4	合金的真空蒸馏分离	177
4.1	概述	177
4.2	银合金的分离	178
4.2.1	银锌壳真空蒸馏	178
4.2.2	铅银合金真空蒸馏	190
4.2.3	铋银锌壳和铋银合金真空蒸馏	196
4.2.4	含银多元合金真空蒸馏	202
4.3	锌合金的分离	204
4.3.1	硬锌真空处理	204
4.3.2	热镀锌渣真空蒸馏提锌	212
4.3.3	锌镉合金真空蒸馏	219
4.4	锡合金的分离	225
4.4.1	锡铅合金的分离	225
4.4.2	锡锑合金的分离	230
4.4.3	锡砷渣分离	235
4.5	锑合金的分离	236
4.5.1	铅锑合金分离	237
4.5.2	含银的铅锑合金分离银	243
4.5.3	金-锑合金(贵锑)的分离	245
4.6	铝合金的分离	250
4.6.1	铝锂合金分离	251
4.6.2	铝-镁、铝-锌合金分离	258
4.6.3	Al-Si-Fe 合金分离	259

4.7	其他合金的分离	263
4.7.1	锰铁合金提取锰	263
4.7.2	铜合金蒸馏	269
5	化合物在真空中还原	278
5.1	化合物在真空中分解和还原	278
5.1.1	金属氧化物在真空中生成与分解	278
5.1.2	金属氧化物在真空中还原	280
5.2	氧化锌在真空中碳还原	285
5.2.1	从高炉烟尘中回收铅锌	285
5.2.2	从含锌原料中提锌	288
5.2.3	从含锌炉渣中提锌	290
5.3	氧化镁的真空还原	294
5.3.1	硅热法还原法生产镁	295
5.3.2	氧化镁真空碳还原	307
5.4	钙、锶、钡氧化物的真空还原	320
5.4.1	氧化钙的真空热还原	321
5.4.2	氧化锶的真空还原	324
5.4.3	氧化钡的真空还原	325
5.5	碱金属真空还原	330
5.5.1	氧化锂真空还原	331
5.5.2	钠和钾化合物的真空还原	339
5.6	其他金属化合物的真空热还原	343
6	金属的真空熔炼	346
6.1	真空熔炼的热力学和动力学	346
6.1.1	真空熔炼的热力学	347
6.1.2	真空熔炼的动力学	351
6.2	真空感应熔炼	352
6.2.1	真空感应熔炼的冶金效果	353
6.2.2	真空感应炉熔炼工艺	355
6.2.3	真空感应熔炼设备	360

6.3	真空电弧熔炼	366
6.3.1	真空自耗电极电弧重熔的基本原理	366
6.3.2	真空电弧炉的冶金效果	368
6.3.3	真空电弧自耗电极熔炼的工艺	370
6.3.4	真空电弧熔炼的设备	372
6.3.5	真空电弧凝壳熔炼	373
6.4	等离子熔炼	375
6.4.1	等离子电弧炉	376
6.4.2	等离子感应炉	379
6.4.3	等离子电弧重熔	380
6.4.4	等离子电子束熔炼	381
6.5	其他真空熔炼法	384
6.5.1	真空电渣熔炼	384
6.5.2	电子束熔炼	387
7	金属及化合物在真空中制粉末材料	393
7.1	概述	393
7.1.1	粉末的基本特点	393
7.1.2	表面能	395
7.1.3	超微粒子的特性及应用	396
7.1.4	超微粒子的制造方法概况	399
7.1.5	超微粒子的粒度测定	400
7.2	真空中气相物质固化成粉	402
7.2.1	气相物质转化为微粒	402
7.2.2	蒸发冷凝物质制超微粒子	407
7.2.3	气相反应产生超微粒子	414
7.3	其他	422
7.3.1	真空中研制超细铝粉	422
7.3.2	真空中研制超细锌粉	424
7.3.3	蒸发-冷凝式半连续超细粉末制造炉	426
7.3.4	小结	428

8 金属在真空中表面强化和改性	429
8.1 概述	429
8.2 真空镀膜	430
8.2.1 真空蒸镀	433
8.2.2 溅射镀	446
8.2.3 离子镀	455
8.3 真空热渗镀	460
8.3.1 概述	460
8.3.2 渗碳	461
8.3.3 渗氮	466
8.3.4 碳氮共渗	470
8.3.5 离子注入	472
8.3.6 真空渗金属元素	476
8.4 化学气相沉积	481
8.4.1 概述	481
8.4.2 化学气相沉积的原理	482
8.4.3 化学气相沉积的设备与工艺	485
8.4.4 化学气相沉积的应用	490
8.4.5 化学气相沉积的进展	493
参考文献	495
附录 1 元素在不同压强下的沸点 (K)	508
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	515
索引	544



绪 论

19 世纪以前,在世界范围内工业化的发达程度还不高,城市人口密集程度不大,环境污染少,对冶金工业的发展没有什么限制。冶金废料如渣、水、气,可直接排放到自然界。能源消耗也未遇到困难。那时,冶金工业的生产方法、设备、工艺条件都与当时的环境相适应,当然也和当时的科学技术水平密切相关。

现在,社会环境、人类生活条件和科学技术水平与过去相比,都有显著的不同。要求用现代科学技术装备冶金工业,使其对环境无污染、能耗少、充分利用原料,生产出更多、更好的产品,创造更高的经济效益与社会效益。

因此,面向 21 世纪的冶金工业有着重要、艰巨的任务。一方面要使传统冶金工业现代化,并创造新的优良技术、工艺、设备,生产社会需要的常规产品;另一方面要生产许多新产品供现代工业发展的需要。生产过程要无污染、低能耗、高效益。

真空冶金,作为一种新技术,在本世纪 30 年代左右刚刚出现在冶金工业中,立即就表现出显著的优越性,这种方法低能耗、无污染、流程短、回收高、效益好。因此,在有色金属及其材料的生产中,真空冶金将会在传统冶金工业的改造和现代冶金工业发展中起到重要作用^[1~9]。

1.1 有色冶金发展概况

1.1.1 社会需要金属及多种金属材料^[3~7]

1.1.1.1 品种多

人类生产和生活中都离不开金属。常用的金属有铁、铜、铅、铝、锌、锑、汞、锡、铋、镁、银、金等十余种。

现代科学技术发展,使用了品种越来越多的有色金属及其材

料,例如核电站中使用铀、钍、钷;航天工业要用钛、钽、铌、钨、钼;大规模集成电路、功率器和射线探测器等需要单晶硅;微波、激光、红外光、可见光、光纤等技术需用锗、镓、铟、砷、锑、镉、汞、硒、碲、铅等;超导技术要用铌、钽、铜、铈、钛、锡、钒、镱;高磁性材料由钴、钕、硼、铁、钐等金属制成;传感器中使用了氧化锡、氧化锌及许许多多金属及化合物的敏感材料。可见,有色金属及其材料在现代科学技术中处于举足轻重的地位。

至今,已经发现的元素有 108 种,其中金属元素 90 种(含 5 种半金属),人类常用的 10 余种之外,其他金属也都为人类应用,发挥多种金属的特点。

密度小的金属,如锂、铍、铷、铯、铝、镁、钠、钙、钾,它们的密度小于 $4.5\text{g}/\text{cm}^3$,有的比水还轻,因而它们多被用于航空、航天工业。

熔点约在 1700°C 以上的高熔点金属,如钨、钼、钽、铌、钨、钒、钛、铪,它们还因高硬度和耐腐蚀的性质而被广泛应用。

放射性金属,如钋、镭、钍、铀及超铀元素,用于核工业。

稀土金属和镧系元素,被广泛地用于电子工业。

稀散金属,如锗、镓、铟、铊,多用于半导体工业。

可见,随着人类社会的发展,使用的金属元素种类越来越多了。

金属和由金属制成的合金和化合物,具有各种特性,在各种条件下的性质又有区别,从而构成各种材料而被广泛应用,有的则为现代最先进技术的基础材料。金属和金属化合物材料成为当今发展最快的科学前沿的基础材料。据统计,目前注册的各种新材料达 25 万余种,其中电子材料就有 14000 多种。

1.1.1.2 数量大

常用金属的世界年产量,1991 年铜为 859.2 万 t,铅为 551 万 t,锌为 729.5 万 t,1989 年铝达 1817.91 万 t,锑在 1987 年为 10.48 万 t,锡 1989 年为 10.3 万 t(不含中国和前苏联),镍 1989 年 592 万 t(不含中国),钴 1989 年 1.95 万 t,镁 1988 年 24.1 万 t。铂