

高溫合金的真空熔煉 和 真 空 鑄 造



国外航空编辑部

高温合金的真空熔炼 和真空铸造

内 容 摘 要

本资料摘译自美国国家航空和宇宙航行局(NASA)报告SP-50950。该局制定了一项计划：收集、分析和推广各方面与宇航有关的研究成果。本报告是高温合金发展诸报告的一份，由美国国家航空和宇宙航行局工艺利用局(Technology Utilization Office of NASA)收集整理。

本报告的内容包括两大部分：一、高温合金的各种现用的和将来可能采用的真空熔炼方法；二、高温合金零件的真空铸造工艺。所涉及的范围是1971年前发表的资料。为使读者进一步了解有关的资料详细内容，文后列出大量的参考文献索引，供查阅。

本报告第一部分由谢燮揆同志翻译，由孙理同志校对；第二部分由卢运模同志翻译，由陈德厚同志校对。

目 录

第一章 前言	1
第二章 概论	2
第三章 成分、性能、用途	5
镍基高温合金	5
钴基高温合金	8
第四章 熔炼和铸造中的主要因素	10
物理化学上的考虑	10
熔炉内残余气体的特性	10
金属与残余气体的反应	10
熔炼除氧	11
熔炼方法选择的考虑	12
真空熔炼与空气中熔炼的对比	12
真空感应熔炼与真空电弧重熔的对比	14
真空电弧重熔与电渣重熔的对比	15
电子束熔炼与其它真空熔炼技术的对比	16
真空铸造与其它技术的对比	17
第五章 现用和将来可能采用的重要熔炼方法	19
真空感应熔炼	19
真空感应熔炼的发展	19
炉子设计	20
电源	22
坩埚	22
锭模和炉床	23
前炉	23
真空系统	23
辅助设备	24
熔炼的控制	25
真空电弧熔炼	25
真空电弧熔炼的发展	25
炉子设计	26
热量的产生	28
电源	30
电弧长度的控制	30

坩埚.....	31
真空电弧熔炼操作.....	31
电渣重熔.....	33
电渣重熔的发展.....	33
操作方法.....	34
电渣的功用.....	34
Hopkins 炉的基本设计.....	35
熔炼过程.....	36
铸锭特性.....	36
功率要求.....	37
电极特性.....	37
工业用炉.....	38
电渣重熔在高温合金中的应用.....	38
合理的设计和目前的应用.....	38
目前工业上和实验上的应用.....	38
电子束熔炼.....	39
电子束熔炼的发展.....	40
操作方法.....	40
电子束枪.....	40
真空泵系统.....	41
电源.....	42
电子束熔炼的材料的质量.....	42
炉子设计.....	43
滴水式和熔池式熔炼.....	43
冷炉床熔炼.....	44
等离子电子束熔炼.....	45
电子束熔炼在高温合金中的应用.....	46
第六章 高温合金零件的真空铸造.....	47
方法.....	47
熔模的制造.....	49
铸型和型芯.....	53
型芯材料及制造技术.....	53
铸型制备.....	59
面层涂料.....	60
浸渍.....	61
撒砂和干燥.....	62
脱蜡.....	64
焙烧和铸型预热.....	64

熔化和铸造.....	67
典型的生产周期.....	67
熔炉和辅助设备.....	69
真空泵.....	69
露气率.....	69
坩埚.....	70
熔化和浇注.....	71
成分控制.....	71
浇注和晶粒尺寸控制.....	71
尺寸和公差.....	77
展望.....	81

第一章 前言

美国国家航空和宇宙航行局 (NASA) 在发展真空冶金工艺技术中起过多方面的作用。最明显的是关于在空间环境中和在合金研制, 材料加工中对材料性能的要求以及难熔材料和活性材料的物理性能和机械性能方面的试验。

然而, 美国国家航空和宇宙航行局在有关高温合金真空冶金方面最重要的作用是: (1) 高温合金使用要求的鉴定。(2) 新型和改型高温合金的早期和近期研制。(3) 在改进高温合金使用性能方面的控制气氛加工要求的鉴定。

美国国家航空和宇宙航行局所起作用的重要性, 在很大意义上起源于它在第二次世界大战刚结束时和五十年代初期对于镍基和钴基合金真空冶金的早期研究 (1.2)。从开始直到现在, 围绕着高温合金的工作都是来源于并且继续为着满足涡轮喷气发动机对于高温材料的需要 (3)。而有关空间动力系统 (4.5) 和高温结构在宇航上的使用要求又加强和扩大了高温合金的重要性 (6.7)。美国国家航空和宇宙航行局在高温合金真空冶金方面的另一项作用是, 正在开创一个技术上的新局面。这就是制造预先合金化的高温合金粉末并将其加工成高温使用的另件 (8)。

因此, 美国国家航空和宇宙航行局直接和间接地参加了真空冶金的所有各个方面的工作。其直接参加的包括在它的试验室范围内的研究和发展 (9-11), 以及对于材料研究和支持 (12); 间接参加的包括它对于飞机和宇宙航行产品工艺提出要求以及创建工业上的装备和试验, 以便促使能够进一步发展和应用新技术来解决问题并使工业发展。下面各章详细地阐述有关高温合金熔炼和铸造的真空冶金技术的各个方面。

第二章 概 论

对真空熔炼和铸造的兴趣日益增长是与镍基高温合金的扩大应用密切相关的。如果不是高温合金提出了必须在非氧化气氛中熔炼和铸造的要求，那就不会出现较好的真空炉和生产设备。同时，真空熔炼技术的引进和较先进的铸造方法的发展也刺激了镍基和钴基高温合金的改进。

在影响真空熔炼高温合金发展的诸因素中，航空涡轮发动机是最重要的因素。铸造另件最先用于实心或空心的喷嘴导向叶片；后来，铸造高温合金被采纳用作实心的涡轮叶片，并且随着铸造技术的改进，它们被用于制造带有复杂冷却通道的涡轮叶片。图 1 为一种小型燃气涡轮发动机的三级铸造导向器和涡轮转子的实例。

由于高温合金的铝和钛含量很高，为了防止氧和氮的严重干扰和形成有害的非金属薄膜，真空熔炼就变得十分必要。真空熔炼变形高温合金最初主要用作航空燃气涡轮发动机的转子叶片，现在则用来制造转子叶片（主要是最后几级的涡轮叶片）和涡轮盘，结构锻件，钣金件以及环形件。有些所谓的“变形合金”现在正用来铸造成形，因为它的总成本比锻造后经机械加工的零件的成本低。

当前用来生产高温合金的两种主要熔炼技术是真空感应熔炼和真空自耗重熔。真空感应熔炼可以很好地控制成分（包括杂质），而它的主要缺点是，用此法生产的大铸锭的性能较差。另一方面，真空自耗熔炼在熔炼时成分的控制则比较差，因为材料处于液体状态的时间短，不能对熔体取样分析并随后添加元素，但是，这种方法由于其凝固的定向性，却改善了铸锭性能。由于真空感应和真空自耗这两种熔炼技术之间存在着基本的差异，故一般说来，它们不是一对竞争者，确切地说，每种熔炼技术都有其各自的应用范围。近年来，愈来愈倾向于采用双真空熔炼。特别是对于高合金化的高温合金更是如此。这种工艺包括最初的真空感应熔炼并铸造成电极形式，以便随后进行真空自耗重熔。双真空熔炼的材料本质上综合了两种真空熔炼技术的优点，也就是具备了真空感应熔炼材料的严格控制成分的特点和真空自耗熔炼材料改善铸锭组织的特点。

近年来，美国对于电渣熔炼的兴趣显著地增加了。迄今为止，大部分的研究工作是对各种钢进行的，虽然最近有些研究涉及到了高温合金的电渣熔炼。这些研究工作的结果一般说来是令人鼓舞的，而且电渣熔炼对于某些材料已作为一种目前用于大量生产的工艺技术了。这种熔炼技术的主要优点是高度的定向凝固性并随之改善了铸锭的工艺性能，减少了偏析、显微疏松和缩孔。

高温合金生产的第四种熔炼技术，它从未用来大量生产高温合金，仅在最近才在这些材料的试验基础上进行了评价。这种熔炼技术是电子束熔炼。它的主要优点是可以达到高纯度，而其传统的缺点是成本昂贵和挥发性合金化添加元素容易挥发掉。但是，电子束技术的若干发展使得这种熔炼技术对于高温合金的熔炼似乎更有吸引力了。首先是 Airco-Temescal 公司发展了炉床式电子束熔化炉。这种炉子的优点之一是生产效率高、这就有

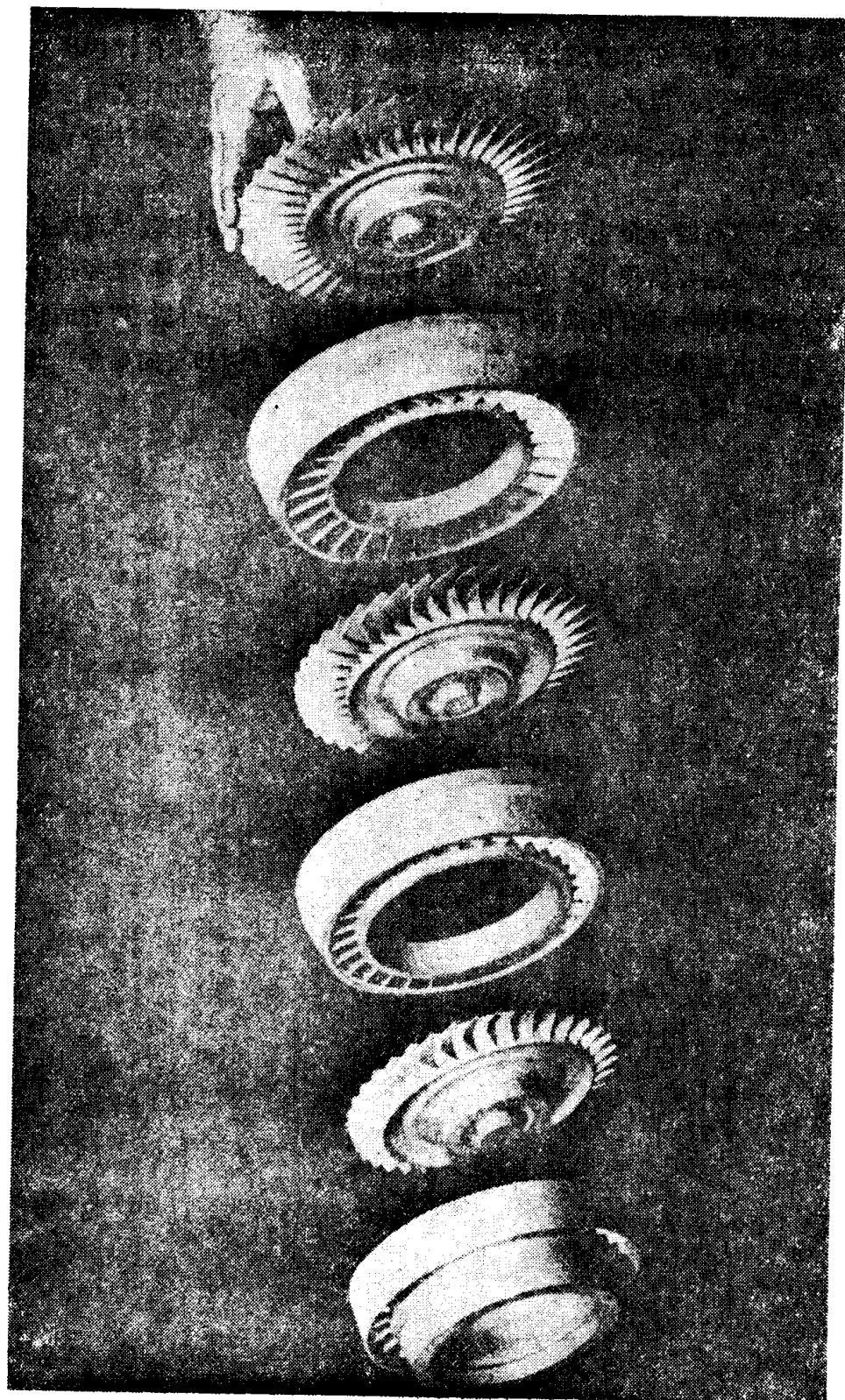


图 1 一种小型燃气涡轮发动机的三级熔模铸造导向器和涡轮转子 (Howmet 公司 Courtesy Misco 公司)

利于同真空电弧熔炼和真空感应熔炼在经济上进行竞争。另一个优点是由于熔融金属沿着炉床连续流动、所以易挥发的合金化添加元素可以恰好在浇注前顺利地吸收。因此，这些添加元素的蒸发损失减至最小。

采用另一种叫作等离子电子束熔炼的电子束熔炼工艺也可以使易挥发合金元素的蒸发损失减至最小。这类炉子在真空度比普通电子束炉要低的条件下工作，因而有效地减少了易挥发元素的蒸发损失。但是，由于同样的原因，它的净化作用却比高真空电子束熔炼要差一些；然而，等离子电子束熔炼法生产的材料无论比真空自耗熔炼法或真空感应熔炼法生产的材料都要干净。

熔模铸造是当前高温合金生产中使用的唯一能够大量生产的主要铸造工艺。其铸型的制备是把耐火涂料涂挂在蜡模上。然后把蜡模熔化掉，而耐火材料型壳经过焙烧后成为一个坚固的铸型。熔模铸件具有比锻件和焊接件独特的优点，其中包括精确的尺寸控制，表面光洁度好，能铸出复杂形状的零件，并能控制显微组织（例如定向凝固）。此外，有些合金不能进行热锻，实际上只能采用铸造方法。

第三章 高温合金的成分、性能和用途

镍基高温合金

表 1 列出了一些工业用高温合金的成分。镍基合金是一种超高强度的高温合金。几乎所有的镍基高温合金的主要特点之一是含铝，并且除极少数合金例外，都含有钛。这些组分参与了 γ' 相 (Ni_3Al , Ti) 的形成，而 γ' 相对于高温强度来说是很重要的相。同时，钛和铝对氧和氮有很强的亲合力。因此，如果这些元素在合金中的百分比总数大于 4%，那末合金必须真空熔炼，以防止形成有害的氧化膜和氮化物。

这样我们对于镍基高温合金可以下一个有效的定义：

镍基高温合金是一组含镍量超过 50% 的高温合金，这种合金由于它的含铝量和含钛量高必须采用真空熔炼（应该指出，采用惰性气氛或采用电渣熔炼都可以；但是，这两种熔炼方法目前并未广泛应用）。

这个定义未包括主要由固溶强化或碳化物强化的合金，如 Hastelloy X 合金，Inconel 625 合金和 IN102 合金。它亦未包括某些一度认为是高温合金的早期合金；例如，以 γ' 相强化的第一个合金 Nimonic 80 A，因为它不要求真空熔炼。此外还排除了由细小的氧化钇质点弥散强化的 TD 镍和 TD 镍-铬合金。这类合金是由粉末冶金来制备的并且不要求真空熔炼。

高温合金的最早的定义是指它在 650°C 到 1038°C 范围内具有高强度和良好的抗氧化性能。从实用的观点出发，这就意味着这类合金可以用作燃气涡轮发动机的转子叶片。有时，这个定义可以扩展到高抗氧化合金（如 Hastelloy X）和在 1093°C 到 1315°C 范围内强度良好的合金（如 TD 镍），但是，这类合金显然不能用于燃气涡轮发动机的转子叶片。因此，就镍基高温合金而言，真空熔炼判别标准和转子叶片的判别标准是一致的。但 718 合金是一个例外，这类合金在 650°C 温度以上缺乏强度。

抗氧化性能或更广义的耐蚀性能对高温合金来说一度曾是判别标准之一。所有含铬的抗腐蚀合金以及最初的高温合金都含 20% 左右的镍。但作为强化的合金元素来说，铬加入的百分比已不断下降，以致在 M-22 合金中一直降低到 5.7%。因此，往往用一种扩散涂层（通常是氧化铝）来提供抗氧化性能。不涂复的合金的抗氧化性能应该不再作为高温合金的一种标准来考虑。更确切的说，合金和它的涂复必须作为统一的系统来考虑。

图 2 比较了各种真空熔炼的高温合金在 14 和 21 公斤/毫米² 应力条件下 100 小时持久断裂的大致温度。其中铸造合金包括 Udimet 500 和 Udimet 700（通常是变形合金），比变形合金具有更高的持久断裂强度。这主要是由于铸造合金含较高的铝和钛，其含量约为 6~7%（变形合金为 4.5~6%）。虽有许多例外使得难以概括，但是可以说，随着铝和钛总含量的增加，合金的压力加工性能下降了。致于 Udimet 700 和 Nimonic 115 这样铝和钛含量高的合金，则似乎是由于其成分中钴的存在，使其压力加工性获得了改善 (18)。

表1 部分真空熔炼镍基高温合金的成分

合 金	标 准 的 化 学 成 分 % (余 量 为 镍)											
	C	Cr	Co	Mo	W	Cb	Ti	Al	B	Zr	Fe	其它(c)
变 形 合 金												
Astroloy	0.06	15	15	5.3	...	...	3.5	4.4	0.03	...	...	...
Inconel700	0.12	15	28.5	3.7	...	...	2.2	3.0	...	...	0.7	...
HastelloyR-235	0.15	15.5	2.5 ^(a)	5.5	...	...	2.5	2.0	...	...	10	...
M-252	0.15	19	10	10	...	...	2.6	1.0	0.005	...	...	...
Nimonic 115 ^(b)	0.1	15	15	3.5	...	...	4	5	...	...	...	...
Rcné41	0.09	19	11	10	...	...	3.1	1.5	0.01 ^(a)	...	...	...
René85	0.27	9	15	3.3	5.4	...	3.3	5.3	0.015 ^(a)	...	...	...
SEL-15	0.07	11	14.5	6.5	1.5	0.5	2.5	5.4	0.015	...	0.5 ^(a)	...
Udimet 500	0.08	19	18	4	...	...	2.9	2.9	0.005	...	4 ^(a)	...
Udimet 520	0.05	19	12	6	1	...	3.0	2.0	0.005	...	...	...
Udimet 700	0.10	15	18.5	5.2	...	...	3.5	4.3	0.05	...	1.0 ^(a)	...
Udimet 710	0.07	18	15	3	1.5	...	5	2.5	0.02	...	...	...
Unitemp AF1753	0.24	16	7.2	1.6	8.4	...	3.2	1.9	0.008	0.06	9.5	...
Waspaloy	0.07	19.5	13.5	4.3	...	...	3.0	1.4	0.006	0.09	2.0 ^(a)	...
铸 造 合 金												
Alloy713C	0.12	12.5	...	4.2	...	2.0	0.8	6.1	0.012	0.10	...	...
Alloy713LC	0.05	12	...	4.5	...	2.0	0.6	5.9	0.01	0.10	...	...
B-1900	0.1	8	10	6	...	...	1.0	6.0	0.015	0.08	...	4.3Ta
G. 64 ^(b)	0.13	11	...	3	4	2.0	...	6.0	0.25	...	2 ^(a)	...
G. 94 ^(b)	0.06	9	10	4	4	4	...	6.0	Added	Added	...	...
GMR-235D	0.15	15.5	...	5	...	...	2.5	3.5	0.05	...	4.5 ^(a)	...
IN-100	0.18	10	15	3	...	...	4.7	5.5	0.014	0.06	...	W
IN-738	0.17	16	8.5	1.8	2.6	0.9	3.4	3.4	0.01	0.1	...	1.8Ta
M22 ^(b)	0.13	5.7	...	2	11	...	...	6.3	...	0.05	...	3Ta
MAR-M200	0.15	9	10	...	12.5	1.0	2.0	5.0	0.015	0.05	...	...
MAR-M211	0.15	9	10	2.5	5.5	2.7	2.0	5.0	0.015	0.05	...	...
MAR-M246	0.15	9	10	2.5	10	...	1.5	5.5	0.015	0.05	0.15	1.5Ta
MAR-M421	0.15	15.5	10	1.8	3.5	1.8	1.8	4.3	0.015	0.05	1 ^(a)	...
MAR-M432	0.15	15.5	20	...	3	2	4.3	2.8	0.015	0.05	...	...
Nicrotung	0.10	12	10	...	8	...	4.0	4.0	0.05	0.05	...	...
Nimocast258 ^(b)	0.22	10	20	5	...	...	3.7	4.8	...	...	2 ^(a)	...
PDRL162	0.12	10	...	4	2	1	1	6.5	0.02	0.1	0.5 ^(a)	2Ta
TAZ-8	0.13	6	...	4	4	2.5	...	6.0	...	1.0	...	8Ta
TAZ-8A	0.13	6	...	4	4	2.5	...	6.0	0.004	1.0	...	8Ta
TAZ-8B	0.13	6	5	4	4	1.5	...	6.0	0.004	1.0	...	8Ta
TRW1900	0.11	10	10	...	9	1.5	1.0	6.0	0.03	0.10	...	...

a. 最大

b. 英国合金

c. 所有合金含锰和硅, 大多数规范包括最大允许的这类元素典型含量为0.1Mn和0.2Si

通常, 合金的铝和钛含量超过 6% 时, 真空铸造就成为该合金的正常制造方法, 并且这种合金称为“铸造合金”, 而不称为“变形合金”。

这类合金通常用来制造转子零件, 图 3 所示为合金在修正密度差别后的工作温度的比较。

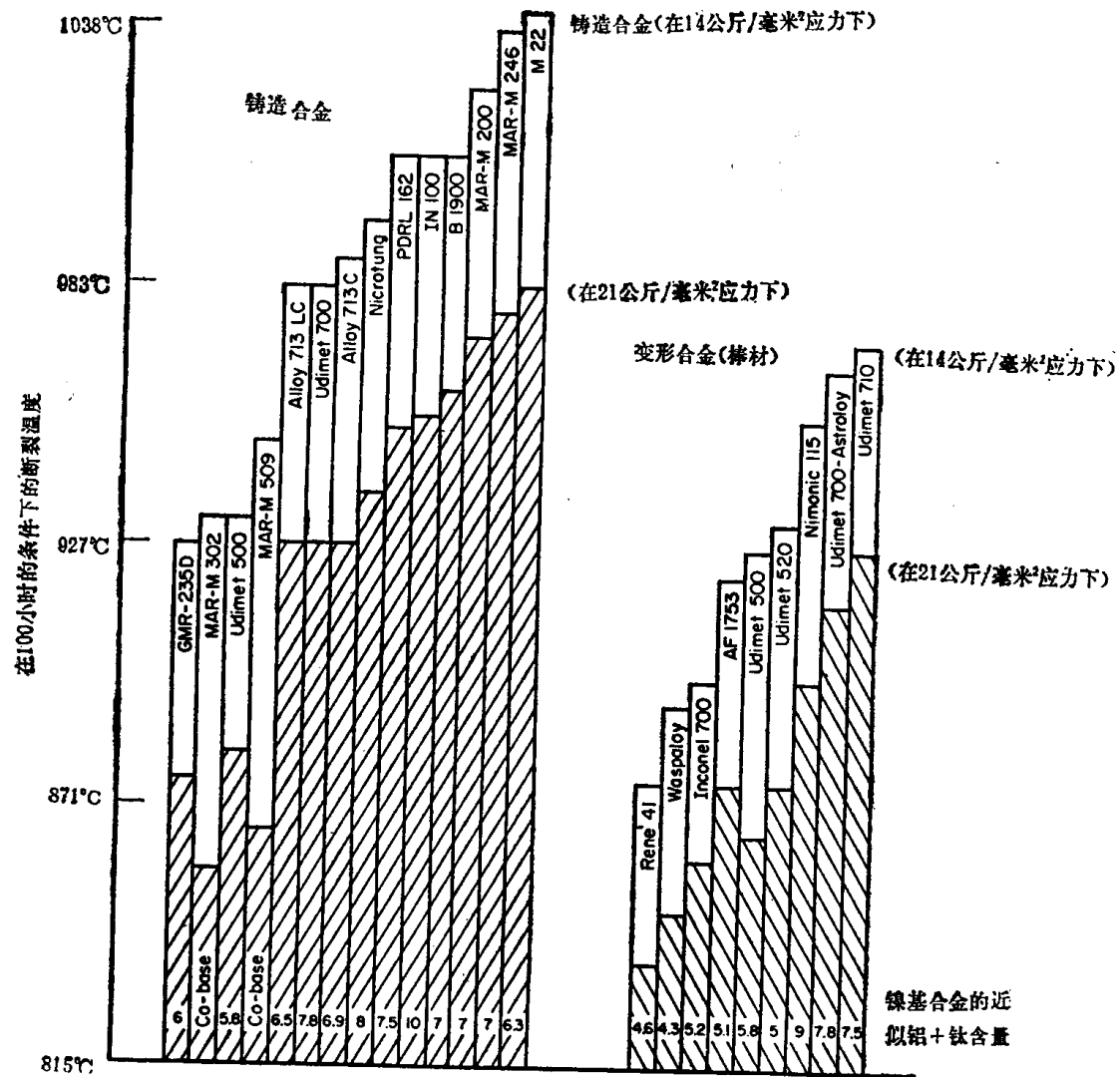


图2 某些真空熔炼高温合金的相对承温能力

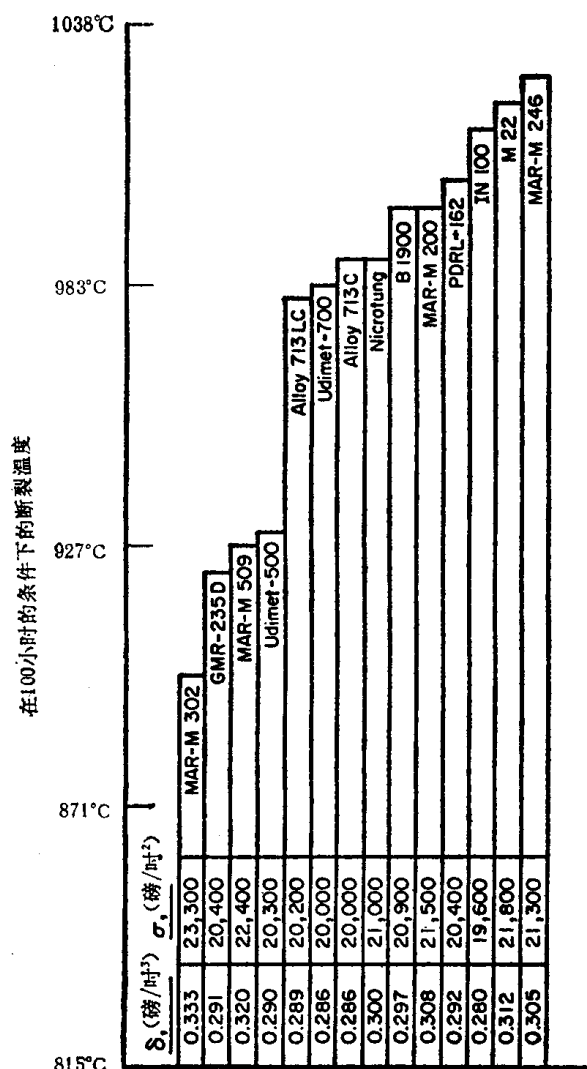


图3 某些铸造合金密度修正后的相对承温能力

所有合金在 $\frac{\sigma}{\delta} = \frac{\text{应力}}{\text{密度}} = 70,000 \frac{\text{磅/吋}^2}{\text{磅/吋}^3}$ 的条件下

钴基高温合金

钴基高温合金的真空熔炼和铸造至今仍未实际应用。然而，由用难熔金属碳化物（特别是钽）强化的“MAR-M”系合金的发展采用真空就变得重要起来。MAR-M302合金以及 MAR-M509合金（见表2）主要用于生产燃气涡轮发动机中的喷嘴导向叶片，并且特别适用于高温低应力情况（比转子叶片应力低）。它们具有良好的抗氧化性能和良好的抗热疲劳性能。这个系列的所有合金都是真空铸造成形的。

另外一些最近发展的钴基合金是 AiResist13 和 AiResist 215 (19)，据说它们具有很高的抗含硫气氛侵蚀的能力。这类合金由难熔金属的碳化物提供强度，并且从铬、铝和钇获得耐蚀性能。

最近已经有两种变形钴基合金要求采用真空熔炼，这两种合金是 MAR-M918 和 AiResist 213。这些合金可以用来制造换热器，喷气发动机燃烧室，尾喷管和诸如此类的零件。

表 2 部分真空熔炼的钴基高温合金的成分^(14、19、20)

标准成分 ^(a) (%) (余量 钴)										
合 金	C	Cr	Ni	W	Ta	Al	B	Zr	Y	
铸 造 合 金										
AiResist13	0.45	21	2.5 ^(b)	11	2	3.4	—	—	0.1	
AiResist215	0.35	19	0.5 ^(b)	4.5	7.5	4.3	—	0.12	0.13	
MAR-M302	0.85	21.5	—	12	9	—	0.05	0.15	—	
MAR-M509	0.60	23.5	10	7	3.5	0.2 Ti	0.01 ^(a)	0.15	—	
变 形 合 金										
AiResist13	0.18	19	0.5 ^(b)	4.7	6.5	3.5	—	0.15	0.1	
MAR-M918	0.05	20	20	—	7.5	—	—	0.10	—	

(a) 在所有合金中都含有锰和硅, 典型的含量为0.1~0.2%锰和0.1~0.2%硅

(b) 最大

表 3 在 10^{-6} 大气压氮的残余压力下可得到的氮含量⁽²¹⁾

元 素	温 度 (°C)	Sieverts' 常数 $k = X_N / P_{N_2}^{1/2}$	可达到的纯度 百万分之一 (1×10^{-6}) (原子的)
钛	1670	8.5×10^1	>100000
锆	1850	3.2×10^1	>100000
铪	2230	8.23	>100000
钒	1920	1.26	1.300
铌	1965	1.57	1.600
钽	2690	2.25×10^{-1}	225
铬	1900	1.35×10^{-1}	135
镍	1500	3×10^{-5}	0

* 补加到原表

第四章 熔炼和铸造中的主要因素

物理化学上的考虑

真空铸件中存在气体杂质的数量是许多参数的函数,例如:熔化金属的成分、坩埚材料、可达到的极限真空度、泵的类别和抽真空速度、真空冷井的温度、在熔点附近保温时间和熔化炉的几何形状。概括的说,某些原理能够说明怎样影响清除气态杂质。本文讨论的主要部分是压力范围从 10^{-3} 毛到 10^{-6} 毛,因为大部分大型熔化炉在这个范围内工作。

熔炉内残余气体的特性

真空内气体的来源是漏气,炉壁和元件的放气以及机械泵和扩散泵的气体回流。当然,第一种来源几乎全部是氮和氧;第二种来源是水蒸气、氢和一氧化碳(一般情况下);第三种来源是引起重烃(碳氢化合物),重烃通常在接触热表面时分裂成较简单的分子。液态氮冷井能够大大地减少回流,并收集从炉壁上放出的水蒸气,但是,这种方法对一氧化碳或氢或从大气中漏入的氧和氮实际上没有效果。

金属与残余气体的反应

金属在高温低压环境中通过挥发性氧化物的蒸发可以得到净化。这是由于残余气体和金属内的杂质之间的反应(如氢和碳形成甲烷),或者在某种情况下,水蒸气和碳反应成氢和一氧化碳。氮的气态化合物相当稳定,以致上述机理不能用来降低氮含量。氮只能通过分解或者通过加入一种组分如铌、锆、钽、钨或铪使它形成一种结合力强的氮化物才能有效地降低。这些金属能使形成的氮化物沉淀,因而能显著地降低金属熔体中的氮含量。而在这些金属本身中氮含量是一个主要问题。Searcy 和 Finnie 把过渡族金属熔点作为共晶点并计算了关于氮在它们熔点溶解度的 Sievert's 规律常数^[21]。如果认为真空炉抽真空比较好并能产生约为 1 微米水银柱(10^{-3} 毛)的极限真空,因而就可以合理的来假定这种气体几乎全部是氮的话,那末真空室中系统压力为 10^{-6} 毛大气压左右时就可将其实际估计为氮的分压。表 3 列举了计算温度、Sievert's 规律常数和在各种过渡族金属中氮的原子浓度(百万分率)。表内的数据可以用来和在试验的基础上获得的数据作一比较。Simkovich 提供了在真空中长时间加热后的许多合金的氮含量数据^[22]。在许多情况下,虽然氮的放出速度已经下降,但仍然很难证明其极限成分已经达到。他认为大部分合金含 15% 铬,因此假定(设想为理论熔液)极限氮含量可低至百万分之 20 左右。但他指出,在 1538°C 和 5 微米水银柱的压力下 96 分钟后极限氮含量稍超过百万分之 30。当合金内存在 4% 钛时,其结果是在 96 分钟时氮含量保持在百万分之 110 左右,并且从曲线上可以看出氮含量不再下降。实际上可以断定,如果钛作为一种理想的熔液,4% 钛的存在可使氮含量增加到百万分之 1000。如果是半定量的话,可以根据铬和表 3 内任何一种强烈的氮化物形成元素的浓度来估计氮含量。如果金属中组分的活度能够知道,则可以进行定量计算。

熔 炼 除 氧

由于气态氧化物蒸汽的存在, 脱氧更加复杂。在某些情况下 (例如铀、钨和钼), 金属可以通过其氧化物杂质的优先蒸发来净化。在极端情况下 (碱金属), 金属则必须经过蒸馏从杂质中分离出来。Brewer 和 Rosenblatt 分析了许多种金属, 并且确定了一个参数 R , 这个参数可以测定氧能否通过氧化物杂质的蒸发而除去^[23]。参数 R 规定为 (O/M) 蒸汽/ (O/M) 金属, 这里 O/M 是氧与金属的比值。 R 值高, 则说明氧可以从氧化物杂质的蒸发而迅速地除去。 R 值十分小, 则暗示这种金属可以通过蒸馏来净化, 使纯金属从其残余的氧化物中分离出来。镍是一种不能通过蒸发而达到净化的金属。他们的结论是镍在 1450°C 时, $R = 10$ 。这就需要将金属的 10% 蒸发掉, 才能使氧含量降低到原始值的 $1/2$ 。一般说来, R 值在 100 或 100 以上, 则说明通过氧化物杂质的蒸发可以去除氧。 R 值在 0.01 或 0.01 以下, 则说明通过蒸馏可以得到纯金属。表 4 列举了各种元素的 R 值, 在饱和条件下的克分子数和在不同温度下的金属蒸汽压力。

由表 4 可以肯定, 碱金属和碱土金属可以通过蒸馏的方法来净化, 第四组难熔过渡族金属可以通过其氧化物的优先蒸发来净化, 而对于钼、钨和铌甚至可以通过损失单原子的氧来净化。对于过渡族金属, 采用这些净化方法是不现实的。但是, 可以采用硅或碳来脱氧。作为硅脱氧的一个实例, 设想有一种约含 50% 铁的熔融金属, 已往其中加入 1% 硅。可以预料, 在熔炼中硅的表现一定是不够理想的, 但是至少可以说它表现了与理想情况间的偏差。如果硅的活度在 0.001 左右, 就可以计算硅在铁合金中的净化效果。根据在 1810°K 时被氧饱和的铁的自由能值^[24], 可以计算出与熔体平衡时氧 (O_2) 的分压约为 2×10^{-9} 大气压*。如果熔体要进行净化, 则炉内氧的分压必须低于这个数值。现在再从表 4 中的 x , 计算出铁在 1810°K 时的 Siecert's 规律常数 $K = 200$ 。又根据在 1800°K 时气体 SiO 形成的自由能, 计算这两个公式中的 $p \text{ SiO}/\text{CaSi} \times \text{PO}_2)^{1/2}$ 得到 $x_0 = 1.2 \times 10^{-5} p \text{ SiO}/a_{\text{Si}}$ 。如果在熔化时硅的活度是 10^{-3} , 则 $x_0 = 1.2 \times 10^{-2} \text{ SiO}$ (这里 p 是指压力)。在原始熔体中,

表 4 金属中氧的蒸发

金属	绝对温度 $^{\circ}\text{K}$	P 金属压力 (大气压)	x_0 氧过饱和克 分子蒸馏物	在 x_0 条件下 的 R 值
硅	1685	$10^{-6.3}$	$10^{-3.7}$	10^8
钐	1200	10^{-10}	10^{-2}	$10^{8.3}$
铈	2740	$10^{-5.3}$	10^{-4}	10^3
钽	3250	10^{-5}	$10^{-3.4}$	10^5
钨	1940	$10^{-5.2}$	$10^{-0.47}$	1
钼	2190	$10^{-4.4}$	$10^{-0.47}$	10
铬	2171	$10^{-2.2}$	10^{-2}	$10^{0.5}$
铁	1810	$10^{-4.5}$	$12^{-2.2}$	$12^{0.4}$
钴	1765	$12^{-5.1}$	$10^{-2.1}$	10
镍	1726	$10^{-3.4}$	$10^{-2.1}$	10
铍	1556	$10^{-3.4}$	10^{-3}	10^{-6}
锂	1000	$10^{-1.6}$	10^{-3}	10^{-8}

* 原子氧的压力是 5×10^{-9} 大气压, 但这里指分子氧。