

● 高等学校教学用书 ●

有色金属真空冶金

戴永年 主编

G AODENG
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

冶金工业出版社

前 言

《有色金属真空冶金》一书是根据冶金工业部高等学校“八五”教材出版规划,以及有色金属冶金专业的“有色金属真空冶金”课程教学大纲编写的。

书中简要地介绍真空技术基础,阐明真空冶金的基本原理,当前真空冶金在国内外应用和发展的情况。全书主要内容为:真空冶金的技术基础,包括真空中气体的性质,获得真空的各种泵和测量用的真空计;金属真空蒸馏原理及粗金属的真空精炼;有色金属合金中间产品真空蒸馏分离;矿石、精矿、烟尘等物料的真空处理;金属化合物在真空中还原;较难熔金属在真空中精炼和改变物体表面性质的处理。

现代冶金和材料领域日益广泛地使用真空冶金技术,以获得无污染或微污染、流程短、消耗少、金属回收高、成本低经济效益好的生产方法;解决一些传统冶金中未解决的问题;生产许多种性能优良、有专门用途的新材料。真空冶金技术在许多冶金、材料生产中使用后,人们对它的认识在广度和深度方面逐渐加强,从而不断扩展其应用。

本书除作为高等学校冶金类专业学生的教材外,也可供生产、设计、研究和教学等方面参考。

此书由昆明理工大学冶金系真空冶金及材料研究所戴永年教授(1~4章及附录)和中南工业大学有色冶金系钟海云教授(5~6章)编写,由戴永年任主编。

限于作者的水平,书中难免疏漏和缺点,愿读者批评指正。

编 者

1997年8月

目 录

绪论	1
1 真空冶金的技术基础	5
1.1 稀薄气体的性质	5
1.1.1 真空度的量度	5
1.1.2 气体分子运动	6
1.1.3 气体分子自由程和真空度划分	8
1.1.4 气体分子与容器壁的碰撞	11
1.1.5 物质的蒸发速率 ω	12
1.1.6 固体物质对气体的吸着和解吸	13
1.2 抽气过程	15
1.2.1 气流	15
1.2.2 流导和抽速	17
1.3 真空泵及其选择	19
1.3.1 水环泵	19
1.3.2 活塞泵	21
1.3.3 旋片泵	21
1.3.4 罗茨泵	24
1.3.5 涡轮分子泵	25
1.3.6 蒸气喷射泵	26
1.3.7 油扩散泵	27
1.3.8 真空泵的组合	30
1.4 真空计	31
1.4.1 机械真空计	31
1.4.2 U形真空计	33
1.4.3 麦氏真空计	34
1.4.4 热真空计	36
1.4.5 电离真空计	39

1.5 真空系统漏气和检漏·····	41
1.5.1 系统的真空度不能保持的原因·····	41
1.5.2 漏气·····	42
1.5.3 检漏·····	43
参考文献·····	44
习题与思考题·····	44
2 金属真空蒸馏·····	46
2.1 基本原理·····	46
2.1.1 纯金属的蒸气压和蒸气结构·····	46
2.1.2 纯金属的挥发速率·····	55
2.1.3 合金元素的蒸气压·····	58
2.1.4 合金蒸气的组成·····	61
2.1.5 粗金属的各组分的挥发量·····	64
2.1.6 金属蒸气的冷凝·····	66
2.1.7 粗金属真空蒸馏精炼的方法·····	70
2.2 粗锡精炼及锡铅合金蒸馏·····	75
2.2.1 真空蒸馏粗锡及锡铅合金时各元素的行为·····	76
2.2.2 粗锡真空蒸馏精炼·····	89
2.2.3 锡铅合金真空处理·····	93
2.3 粗铅真空精炼·····	101
2.3.1 粗铅真空精炼时各元素的走向·····	102
2.3.2 粗铅真空蒸馏的实践·····	107
2.4 粗镉真空精炼·····	112
2.5 其他粗金属真空精炼·····	119
2.5.1 粗锌·····	119
2.5.2 粗铋·····	123
2.5.3 真空精炼粗金属的发展前景·····	125
参考文献·····	127
习题与思考题·····	128
3 有色合金中间产品的真空蒸馏分离·····	129

3.1	概述	129
3.2	银锌壳的处理	130
3.3	铅银合金的处理	140
3.4	热镀锌渣和硬锌的处理	145
3.5	铅铋合金分离	150
3.6	黄杂铜及铜的真空处理	156
3.7	锌镉合金处理	160
3.8	锰铁合金提锰	163
3.9	其他合金物料的处理	168
参考文献		169
习题与思考题		169
4	矿石及半产品的真空蒸馏	170
4.1	几种化合物的挥发性	171
4.2	含砷及含铋的金精矿处理	181
4.3	硫化铋汞矿的分离	189
4.4	铅-锌-铜精矿及矿石处理	193
4.5	砷-钴矿处理	201
4.6	含铅锌的冰铜处理	204
4.7	氧化物的真空处理	211
参考文献		214
习题与思考题		215
5	真空还原提取有色金属	216
5.1	金属氧化物在真空中还原的热力学分析	216
5.1.1	金属氧化物在真空中的稳定性	216
5.1.2	金属氧化物的真空还原	217
5.2	难熔金属化合物的真空碳还原	220
5.2.1	五氧化二铌的真空碳还原	220
5.2.2	五氧化二钽、五氧化二钽的真空碳还原	226
5.3	有色金属化合物的真空金属热还原	228
5.3.1	有气体产物的金属热还原	229

5.3.2 产出凝聚态金属产物的金属热还原	231
5.4 有色重金属氧化物的真空还原	233
5.4.1 锌氧化物的真空还原	233
5.4.2 从高炉烟尘中回收铅锌	236
5.4.3 从炉渣中挥发铅和锌	239
5.5 其他金属化合物的真空还原	243
5.5.1 碱金属和碱土金属氧化物的真空碳还原	243
参考文献	245
习题与思考题	246
6 高熔点金属的真空精炼及金属表面处理	247
6.1 金属真空脱气过程基础	247
6.1.1 真空脱气过程的热力学条件	247
6.1.2 高温真空精炼的动力学分析	259
6.2 高温真空烧结精炼	270
6.3 真空电弧熔炼	274
6.3.1 电弧的产生及其特点	274
6.3.2 真空电弧熔炼的实践	277
6.4 电子束熔炼	279
6.4.1 电子束熔炼的基本原理	280
6.4.2 电子束熔炼的实践	286
6.4.3 电子束熔炼的特点及与自耗熔炼的比较	290
6.5 其他熔炼方法	290
6.5.1 等离子束熔炼	290
6.5.2 凝壳熔炼	292
6.5.3 电渣熔炼	293
6.6 金属表面特性与真空镀膜	295
6.6.1 金属表面	295
6.6.2 真空镀膜	299
参考文献	304
习题与思考题	304

附录 1	元素在不同压强下的沸点	305
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	312

绪 论

1643年托里折利将装满水银的单口管倒置于水银槽中，确定大气压为760mmHg柱($1.013 \times 10^5 \text{Pa}$)，管顶空端为“真空”。1654年德国葛利克作了著名的“马德堡半球”实验，“真空”就步入人类社会。此后，真空在人类生产、生活中日益产生重要的作用，一系列新产品发明出来：碳丝白炽灯、热水保温瓶、X-射线管、二极管、三极管、整流管……等等。

真空的应用与真空泵和真空计的发展相辅相成。最初，葛利克用活塞泵获得了可用的真空，以后在使用中发明了一系列的泵：水环泵、旋片泵、滑阀泵、罗茨泵……等等，更方便地获得“真空”。分子泵、扩散泵、多级喷射泵……等的出现，使真空度进一步提高。钛泵、冷凝泵既达到高真空，又使系统内保持无油。到现在，各种各样的泵已经十分方便地让人们获得“真空”，容易应用“真空”了。

获得“真空”自然与测量“真空”分不开，真空计使人们知道达到了什么“真空程度”，一端封闭或两端都开口的U形管中装水银，成为简便可靠的粗真空测量仪器，但水银柱高在1mm以下的压力测定是1874年麦克劳(H. McLeod)发明的真空计来完成，可测到用肉眼不能分辨的 10^{-6}mmHg 柱($1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$)的低压，故此计称麦氏真空计。以后又出现热偶真空计，电阻真空计，电离真空计……等一系列可测到高的或低的真空度的真空计，方便地指示给人们，达到了多高的真空度。

与泵、计的发明、真空技术应用的同时，由实验生产中总结归纳成的理论也在发展，它又指导着真空技术的深入、提高。1662年波义尔提出理想气体的压力-体积定律，1783年伯努利(Daniel Bernoulli)的气体运动论，1802年查理兹(J. A. Charles)的气体温度-体积定律，1895年麦克斯韦(J. K. Maxwell)的气体分子速

度分布律等，都在实践中起着重大的推动作用。

真空技术的发展，理论研究的深入，为现代科学技术起到奠基和开路的作用。新的科学技术有许多的方面都与真空技术结合在一起。真空中的放电和粒子运动是电子管、显象管、电子枪、电镜等的基础；现代粒子加速器，应用多台泵，创造高真空作业；研究人造卫星的环境模拟室（残余压力达 10^{-7} Pa）的应用，使人造卫星发射的失败率由 60%（1957~1964 年）降低到 8.5%（1984 年），越来越大的环模室被建造起来，大的已达直径 61m；半导体的制造中重要的作用；拉单晶、掺杂等都必须真空中进行。

“真空”与人的生产、生活的关系日愈广泛、深入。物质运输、保存贮藏、干燥脱水、绝缘、制冷、热处理、蒸发、镀膜……都要真空，几乎人人都有在真空中生产的物品，许多工业、农业、医疗等方面也都广泛的应用真空技术。

冶金领域中应用真空技术，也就成为自然而然的发展结果。几千年来在大气中进行的冶金过程（常压冶金）对某些冶金问题解决得不好或不能解决，如钨的熔点高达 3410°C ，在空气中还未加热到此温度它已氧化，钛和一些其他金属在常压下不能、但可在真空中熔铸制成致密的金属锭。这些金属的特点（熔点高、强度大、高耐磨、耐腐蚀等等）乃得以充分利用。为了熔炼这些金属，目前世界上已建成的最大的电子束炉为 $7500\sim 12000\text{kW}$ 。其温度达到 $10^3\sim 10^4\text{K}$ 。稀有金属生产中广泛使用真空蒸馏、还原、烧结、区熔、提纯精炼的装置；真空中提纯金属可得到 99.999% 的高纯锑，99.9999% 的超纯镓和锂，以及 99.99999% 的超高纯铝。

几千年来传统冶金技术的许多部分已适应不了现代科学技术的发展和人类社会需要，而被称为“夕阳工业”、“烟囱工业”，但是能否设想会有人类不需要金属的日子来临？恰好相反，当前人类迫切需要品种繁多、数量更大的金属和金属材料，都要由冶金、材料工业提供，问题在于传统冶金中有些技术污染环境，大量消耗能源，技术老化而流程冗长，原材料消耗量大，占用劳动力多，而不能适应社会发展的要求，应该认为，现在已是传统冶

金工业迫切需要改造的时期。

真空冶金一出现，就显出许多特点：非常明显地降低了对环境的污染，许多情况下没有废水和废渣，废气也极少；没有烟囱，生产流程短；消耗能源及原材料较少；金属回收率高；基建投资较少；易于机械化和自动化；最后归结为生产成本较低。

现今各种金属需深度加工，以提供更多的产品，大幅度的增加经济效益和社会效益之时，真空冶金会起到重要的作用。而传统的冶金技术较多地停留在生产纯金属锭的状况，也是需要改造的方面。

真空冶金成为改造某些传统方法的有力手段之一，许多实际例子说明了这种情况。

由铅中除去杂质锌曾用氧化法，把锌变为氧化物或氯化物除去，新发展的真空冶金法则将锌挥发出来，再冷凝成为金属锌，可又加以利用。于是，真空脱锌法迅速在许多国家的冶炼厂中代替了氧化法脱锌。铅锡合金中铅和锡的分离传统方法是氯化物电解液电解法，它流程长、消耗多、成本高、污染重。真空冶金法出现，是使铅-锡合金中的铅挥发，再冷凝成铅，达到了分离铅和锡的目的。它具有流程短、消耗少，成本降低70%~80%，对环境无污染等特点，此方法显示出大的进步。此法实验成功后几年内在各冶炼厂中代替了电解法。这些例子表明真空冶金的特色，表明它有强的生命力。

因此，真空冶金法在最近半个多世纪中得到迅速的发展。1905年皮仑尼(M. Von Pirani)研究电子束轰击固态金属加热熔炼。1923年德国研究真空感应熔炼。1935年克罗尔(W. J. Kroll)提出真空中由铅里除锌并在1947年在工业上实现。1935年荷甫金斯(Hopkings)研究水冷铜坩埚自耗电极真空电弧熔炼。1939年波尔(Van Arkel-de Boer)研究真空中碘化法提纯V, Nb, Ta, U, Cr, Th, Ti, Hf。1920年左右，前苏联研究成功钢包脱气。以后就在各国都作了大量的真空冶金的研究工作。

在有色金属冶炼中还开始应用到固体物料的真空处理。前苏

联研究含砷的金矿脱砷已经在工业中应用,含汞的锑精矿脱汞,低品位锑精矿富集。我国研究砷钴矿脱砷,多金属铜精矿分离杂质金属……等等,经过试验表明是有效的。

粗金属的真空精炼及合金真空分离也得到研究或应用。粗铅、粗锡、粗锑、粗镉的真空精炼都已在工业上应用。粗锌、粗铋等的真空精炼已在研究。铅锡合金、铅锑合金、锌镉合金、铅银合金、锌铁合金……的真空分离有的已进入工业应用,有的在半工业实验阶段。

冶金半产品的真空处理,如炼铜炉渣处理以降低含铜,含铅锌的炉渣提取铅锌,烟尘处理以分离金属,如从含铅锌的高炉烟尘提取铅锌,含砷铅的炼锡烟尘分离砷等等,也是很有前途的。

真空冶金的理论和基本数据的研究也得到发展。金属及合金在真空中的挥发性,粗金属和合金的元素分离的可能性,过程的热力学和动力学规律,基本热力学数据的研究……已经进行,得到进一步的充实。

由于真空冶金的历史很短,还不到1个世纪,许多问题还未及研究,特别是适于处理各种不同性质的物料的真空设备,及其品种、数量和基本理论都研究不多,需要大力发展,创造出更多的设备以满足生产的需要。

可以预计,真空冶金已经深入各种金属生产和加工的领域,并已显示出重要的特性,进一步的发展,无论是实践、研究、理论、设备等任何一方面都将快速进步,涌现新的成果,推动冶金事业的改造和发展。

1 真空冶金的技术基础

1.1 稀薄气体的性质

1.1.1 真空度的量度

真空冶金指在大气压($1.013 \times 10^5 \text{Pa}$)以下的压强下进行的冶金过程。实际上所用的压强范围很宽,高的为 10^4Pa ,低的达到 10^{-3}Pa ,甚至还有更低的。在这样的压强下,气体十分稀薄。

各个科学家、各个国家习用了若干种方法衡量气体的稀薄程度,即真空度或压强的不同单位,这些单位以及它们相互间的关系示于表 1-1。

表 1-1 各压强单位的关系 (n), ($1x=ny$)

$y \backslash x$	微巴或达因/厘米 ² /(dyne · cm ⁻²)	巴 /bar	托 Torr/mmHg	工程大气压/(kg · cm ⁻²)	物理大气压/atm	帕 Pa/(N · m ⁻²)
微巴或达因/厘米 ² (dyne · cm ⁻²)	1	10^{-6}	7.5×10^{-4}	1.01×10^{-6}	9.8×10^{-7}	1×10^{-1}
巴(bar)	10^6	1	750	1.01	9.8×10^{-1}	1×10^5
托 Torr (mmHg)	1.33×10^3	1.33×10^{-3}	1	1.35×10^{-3}	1.31×10^{-3}	133.3
工程大气压 (kg/cm ²)	9.8×10^5	9.8×10^{-1}	735	1	9.6×10^{-1}	9.8×10^4
物理大气压 (atm)	1.01×10^6	1.01	760	1.03	1	1.013×10^5
帕 (Pa) 牛顿/米 ² (N · m ⁻²)	10	10^{-5}	7.5×10^{-3}	1.10×10^{-5}	9.8×10^{-5}	1

帕 $\text{Pa} = \text{N/m}^2$, 为国际单位, 也定为国家法定单位。物理大气压, 定义是水银密度在 0°C , 为 13.595g/cm^3 时, 等于 760mm 汞柱高的压强。

1 物理大气压 = $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

托 Torr 是以托里折利 (Torricelli) 的名字命名的, 数值为 1mmHg, 即等于 133.3Pa。

巴 (bar) = $10^5 \text{ N/m}^2 = 10^5 \text{ Pa}$, 厘米·克·秒单位制中的压强单位, 在欧洲几个国家使用。

盖德 (Gaede) $\text{gd} = 10^{-3} \text{ N/m}^2 = 10^{-3} \text{ Pa}$

皮茨 (Pieze) $\text{Pz} = 10^3 \text{ Pa}$

磅/英吋² (Psi) = $6.89 \times 10^3 \text{ Pa}$

真空度的百分数 $\delta\%$, 若真空室中的压力为 p (Pa) 则:

$$\delta\% = [(1.013 \times 10^5 - p) / 1.013 \times 10^5] \times 100\%$$

可见, 真空度高则压力小。

1.1.2 气体分子运动^[2,3]

气体中有大量分子, 在不断的运动着。

任何物质 1mol, 都有相同的分子数 N_A , 即阿伏伽德罗数 (Avogadro number)。

$$N_A = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

气体在标准状态 (101.33kPa, 273.16K) 的摩尔体积是 22.4L, 则可得 1cm³ 气体中的分子数 n 为:

$$n = 6.023 \times 10^{23} / (22.4 \times 1000) = 2.687 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

此数称为洛希密特数 (Loschmidt Number), 是一个巨大的数目, 为千亿亿个。

气体的体积受温度 T 和压力 P 的影响而变化, 气体分子密度 n 也在变。应用理想气体方程式可以对体积为 V 质量为 W 以及摩尔量为 M 的气体求单位体积内的分子数 n 为:

$$n = \frac{W}{M} \cdot \frac{N_A}{V}$$

$$P_v = n \cdot \frac{V}{N_A} RT$$

$$n = \frac{PN_A}{RT}$$

代入气体常数 R 之值:

$$n = \frac{6.023 \times 10^{23}}{8.311 \times 10^6} \cdot \frac{P}{T} = 7.248 \times 10^{16} P(\text{Pa})/T$$

由此可得 $T=273.1\text{K}$ 的 $n-P_{(\text{Pa})}$ 关系

P/Pa	1.01×10^5	133.3	1.33×10^{-6}
n/cm^{-3}	2.687×10^{19}	3.535×10^{16}	3.545×10^8

可见在 1cm^3 体积中于 $1.33 \times 10^{-6}\text{Pa}$ 的高真空中仍有 3.5 亿个分子, 是很多的。所以真空环境里并不是完全空的。

气体分子之间的距离 L (cm) 为

$$L = \frac{1}{\sqrt[3]{n}}$$

$$L = 2.4 \times 10^{-6} \sqrt{T/P_{(\text{Pa})}}$$

$T=273.16\text{K}$ 时有

P/Pa	1.01×10^5	133.3	1.33×10^{-7}
L/cm	2.8×10^{-7}	3.0×10^{-6}	3.0×10^{-3}

分子间距比分子直径 d ($\sim 10^{-8}\text{cm}$) 大, 达 $10^1 \sim 10^5$ 倍。故分子有广阔的空间运动。

气体分子在不断地运动, 运动的速度与每个分子的质量和分子的温度有关, 麦克斯韦由理论上得到气体分子运动的速度分布律, 由于气体中的分子是以不同的速度在运动, 它得到分子速度的三种表达式:

最可几速度 v_B , 气体中具有此种速度的分子数最多, 其值为:

$$v_B = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = 1.41 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1.28 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{cm/s}$$

算术平均速度 $\bar{v}$, 为各分子速度的平均值

$$\bar{v} = \frac{v_1 + v_2 + \cdots + v_n}{N}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 1.60 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1.45 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{cm/s}$$

方均根速度 $\sqrt{\bar{v}^2}$, 为气体分子中各种速度平方的平均值的平

方根

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \cdots + v_N^2}{N}}$$

$$\sqrt{\bar{v}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = 1.73 \sqrt{\frac{RT}{M}} = 1.578 \times 10^4 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad \text{cm/s}$$

这三种速度的大小顺序

$$\sqrt{\bar{v}^2} > \bar{v} > v_B$$

用 v_B 为单位有

$$\bar{v} = 1.128 v_B$$

$$\sqrt{\bar{v}^2} = 1.225 v_B$$

研究具体问题时选用哪一种速度，决定于分子速度在所研究的过程中起的作用。当分子速度的一次方起主要作用时，例如研究气体流动时则用 $\bar{v}$ ；在分子速度的平方起主要作用时，如讨论分子运动则用 $\sqrt{\bar{v}^2}$ 。

三种速度中都有 $\sqrt{\frac{T}{M}}$ 示为气体分子热运动的结果，它与 T 和 M 有关，如 $\sqrt{\bar{v}^2}$ 值：

气体	H ₂	N ₂	O ₂	Hg
M	2	28	32	200
$\sqrt{\bar{v}^2} / (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$				
0°C	1838	493	461	184
20°C	1904	511	478	191

可见，分子量 M 愈小，分子速度愈大，升高温度可提高分子速度。

1.1.3 气体分子自由程和真空度划分

空间中气体分子数量很多，都以相当高的速度在运动，分子之间就发生碰撞，使气体分子不能沿直线长距离运动，就象“停留”在原地；另一方面碰撞中双方发生能量交换。

一个分子连续两次碰撞之间移动的距离称作“自由程”，在此

距离内分子自由运动，没有碰撞发生。众多分子的自由程平均值为“平均自由程”用 $\bar{\lambda}$ 表示。

气体分子自由程由气体分子速度 v 和分子间的碰撞数来确定。若气体分子直径为 d ，半径为 r ，它运动时就要和半径为 $2r$ ，长度为 l 的圆筒中的分子相撞（图 1-1），在单位时间内平均碰撞数 $\bar{Z}$ 为：

$$\bar{Z} = \pi(2r)^2 l n = \pi d^2 l n$$

分子移动 l 距离，碰撞了 $\bar{Z}$ 次，则平均自由程为：

$$\bar{\lambda} = \frac{l}{\bar{Z}} = (\pi d^2 n)^{-1}$$

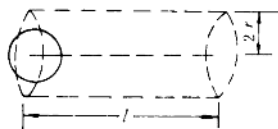


图 1-1 气体在圆筒运动的示意图

由于圆筒中的分子都在运动，碰撞次数将大于 $\bar{Z}$ 次，考虑这样因素后得：

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}$$

将 $P = nkT$ 代入

$$\bar{\lambda} = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi P d^2}$$

$$\bar{\lambda} = 2.33 \times 10^{-20} \times \frac{T}{d^2 P_{(\text{托})}} = 3.11 \times 10^{-18} \times \frac{T}{d^2 P_{(\text{Pa})}} \text{ cm}$$

对于空气在 20°C 时

$$\bar{\lambda} = 5 \times 10^{-8} / P_{\text{托}} = 0.66 / P_{(\text{Pa})}$$

或

$$P \bar{\lambda} = K$$

K 为常数，一定的气体，压强由 P_1 变到 P_2 ，相应的分子密度 n_1 和 n_2 ，则有

$$\frac{\bar{\lambda}_1}{\bar{\lambda}_2} = \frac{P_2}{P_1} = \frac{n_2}{n_1}$$

空气在室温下的 $\bar{\lambda}-P$ 的数值可以计算得

P/Pa	1.01×10^5	133.3	1.33×10^{-1}	1.33×10^{-4}
$\bar{\lambda}/\text{cm}$	7×10^{-6}	5×10^{-3}	5	5×10^3

数据表明压强下降, $\bar{\lambda}$ 增大, 当 P 为 $1.33 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 时 $\bar{\lambda}$ 为 $5 \times 10^3 \text{cm}$ (50m); P 若降到 $1.33 \times 10^{-7} \text{Pa}$ 时, $\bar{\lambda}$ 为 50km。变化很大。分子飞行 50km 才碰撞一次。

$\bar{\lambda}$ 与温度的关系, 肖节伦德 (Sutherland) 用实验得到:

$$\bar{\lambda}_T = \bar{\lambda}_\infty \cdot \frac{T}{C + T}$$

式中 $\bar{\lambda}_\infty$ 为未考虑温度影响时计算得到的 $\bar{\lambda}$, T K 时之值为 $\bar{\lambda}_T$, C 为肖节伦德常数。一些气体的 C 值列于表 1-2。

表 1-2 一些气体的 C 值

气体	H ₂	N ₂	O ₂	空气	He	Ar	Hg	H ₂ O	CO	CO ₂
C	76	112	132	113	79	169	942	600	100	273

A、B 两种气体混合后的平均自由程

$$\bar{\lambda}_A = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_A d_A^2 + \pi n_B d_{A-B}^2 \sqrt{1 + \frac{m_A}{m_B}}}$$

$$\bar{\lambda}_B = \frac{1}{\sqrt{2} \pi n_B d_B^2 + \pi n_A d_{A-B}^2 \sqrt{1 + \frac{m_B}{m_A}}}$$

式中 m_A 和 m_B 分别为气体 A 和 B 的单个分子的质量, d_{A-B} 是两种分子的平均直径。

气体分子在平均自由程中持续的时间 t 为

$$t = \bar{\lambda} / l$$

若干种气体的 $t = 0.97$ 至 $2.1 \times 10^{-10} \text{s}$ 。

气体分子之间碰撞, 也与容器壁碰撞。碰撞中产生两者的物质和能量交换, 而使碰撞显得重要。

两种碰撞以何者为主, 视 $\bar{\lambda}$ 和容器的有效尺寸 D 而定。如图 1-2 示意。

图 1-2 (a) 示 $\bar{\lambda} \ll D$ 的情况, 由于 $\bar{\lambda}$ 较小, 气体分子之间多次碰撞后方能与容器壁碰撞一次, 是以分子之间碰撞为主, 与器壁