

辽宁省金属学会

真空冶金学术讲座

第三部份 国外真空冶炼发展概况

(内部资料 注意保存)

一九六五年八月

真空冶金学术讲座讲义

编 辑：辽宁省金属学会主持
韩耀文、王汉康、李培基
王毓麟、张 伟、刘文礼
黄振贵、吕 坤、郑 水
及汤心慎等编写

印 刷：沈阳晚报社印刷厂

出版日期：1935年8月 第一次印刷

印刷数量：第一部分：001~300册

第二部分：001~300册

第三部分：001~300册

工 本 费：第一部分：2.19元

第二部分：7.07元

第三部分：7.50元

序

言

随着工业与科学技术的不断发展，对金属材料质量的要求愈来愈高。要求鋼、合金与純金属材料有良好的性能，諸如塑性、冲击韧性、抗腐蝕性能、磁性能及各种物理性能等。为了获得这些优良的性能，首先要提高鋼与合金的純度，控制其化学成份。

真空冶炼对脫除金属中气体与非金属夹杂物及各种杂质，具有突出的效果，能使金属純度大大提高，改善质量与性能。因此真空冶炼已在冶金工业中占有重要地位，很多重要的金属材料，都不能离开真空冶炼。

約在100年以前，就已經开始利用真空保护冶炼并处理液态金属材料，使之不受空气沾污，得到滿意的結果。但因受当时工业发展水平的限制，不能得到大型抽空設備及真空冶炼設備，因此未被大規模应用于工业生产中。第二次世界大战以后世界各国在真空冶炼方面取得了飞跃发展与巨大成就，各种真空冶炼已被广泛地应用于生产中。

根据讀者要求，本讲义搜集了国外有关資料，针对目前国内存在的主要問題，重点編写真空感应炉熔炼、真空处理、真空电弧炉熔炼及电子束熔炼等四部分内容。在編写时，内容力求完整全面，并对国内目前存在的問題，做具体介紹，使讀者对目前世界各国在真空冶炼方面取得的成就、存在的主要問題及发展趋势有所了解。在讲义的各部分材料中，都分別叙述了冶炼工艺及真空冶炼的物理化学，在这方面也介紹了金属研究所的部分研究結果及有关情况，供讀者参考。

本讲义第一篇真空感应炉冶炼由刘文礼及黄振貴二同志編写；第二篇国外鋼液真空处理发展概况由韓耀文同志編写；第三篇真空电弧炉熔炼由韓耀文及呂莖二同志編写；第四篇国外电子束熔炼发展概况由韓耀文及王毓麟二同志編写。初稿写成后由韓耀文同志做了审閱。

由于編写者們的水平所限、况編写工作多利用业余时间，来不及搜集更多材料，所以在内容及材料的选集方面，不可避免的会有欠妥之处，望讀者批評指正。

—— 編 者

一九六五年八月

目 录

序言	i
目录	ii
第一篇 真空感应炉冶炼	刘文礼、黄振贵 (1)
第一章 真空感应炉冶炼	刘文礼 (1)
一、前言	(1)
二、真空感应炉炉型结构简介	(2)
1、按容量分类	(3)
2、按炉壳类型分类	(3)
3、按操作方法分类	(3)
4、按炉壳倾动形式分类	(4)
5、按用途分类	(4)
三、真空感应炉用耐火材料	(4)
四、真空感应炉的冶炼工艺	(12)
1、原料的准备	(12)
2、熔化期	(13)
3、精炼期	(14)
4、熔池温度制度及温度测量	(16)
5、真空浇铸	(17)
五、参考文献	(19)
第二章 真空脱氧	黄振贵 (20)
一、氢脱氧	(20)
1、用溶液中的氢脱氧	(20)
2、用氢气脱氧	(21)
二、碳脱氧	(22)
1、碳脱氧过程的热力学与动力学	(22)
2、影响碳脱氧的因素	(29)
1) 熔炼过程中温度、时间、压力的影响	(29)
2) 合金元素对碳脱氧的影响	(35)
3) 溶液搅动, 加入固体质点等因素对C—O反应的影响	(37)
三、其它形式脱氧	(40)
1、金属元素脱氧	(40)
1) 用铝脱氧	(40)
2) 用矽脱氧	(40)
3) 用锰脱氧	(41)
2、真空挥发脱氧	(41)
四、参考文献	(42)

第三章 熔池与坩埚反应.....	黄振贵 (43)
一、熔池与坩埚反应过程的热力学与动力学.....	(43)
1、在氧化镁坩埚中熔炼之反应.....	(43)
2、在氧化锆坩埚中熔炼之反应.....	(44)
3、在氧化铝坩埚中熔炼之反应.....	(44)
4、在氧化矽坩埚中熔炼之反应.....	(45)
5、在氧化钙坩埚中熔炼之反应.....	(45)
二、影响熔池与坩埚反应的各种因素.....	(47)
1、温度、压力及时间的影响.....	(47)
2、熔池中碳与氧含量的影响.....	(48)
1) 高碳低氧熔池.....	(48)
2) 低碳高氧熔池.....	(49)
3) 低碳低氧熔池.....	(50)
3、合金元素的影响.....	(50)
4、坩埚耐火材料的种类、纯度、制造方法等的影响.....	(50)
1) 耐火材料种类的影响.....	(50)
2) 耐火材料的纯度.....	(51)
3) 耐火材料制造方法的影响.....	(51)
三、参考文献.....	(52)
第四章 真空脱硫.....	刘文礼 (53)
一、引言.....	(53)
二、生铁的真空脱硫.....	(53)
1、真空度对生铁脱硫率的影响.....	(54)
2、温度对生铁脱硫率的影响.....	(54)
3、冶炼时间对生铁脱硫率的影响.....	(55)
4、各种坩埚材料对生铁脱硫率的影响.....	(55)
5、生铁中硫含量对其脱硫率的影响.....	(57)
6、合金元素对生铁脱硫的影响.....	(57)
三、纯铁及钢的真空脱硫.....	(61)
1、纯铁的真空脱硫.....	(61)
2、钢的真空脱硫.....	(64)
3、镍及其合金的真空脱硫.....	(65)
四、脱硫动力学.....	(66)
五、脱硫机构.....	(69)
六、真空下造渣脱硫.....	(69)
七、結語.....	(76)
八、参考文献.....	(77)
第五章 合金元素及杂质的挥发.....	刘文礼 (79)
一、元素挥发的热力学与动力学.....	(79)

二、真空下元素的挥发	(83)
1、铬的挥发	(83)
2、镍的挥发	(84)
3、钴的挥发	(84)
4、铜的挥发	(85)
5、钼的挥发	(85)
6、钨及钽的挥发	(86)
7、砷的挥发	(86)
8、锰的挥发	(86)
9、铝的挥发	(88)
10、钛的挥发	(88)
11、磷的挥发	(89)
12、锶的挥发	(89)
13、铅的挥发	(90)
14、锡的挥发	(90)
15、铋的挥发	(90)
16、铊的挥发	(91)
17、铟的挥发	(91)
18、稀土族金属的挥发	(91)
19、钒的挥发	(92)
三、参考文献	(93)
第二編 国外鋼液真空处理发展概况	韓耀文 (94)
一、真空处理的发展现状	(94)
1、盛鋼桶中鋼液真空处理法	(94)
2、鋼液柱真空处理法(倒包处理)	(95)
3、真空澆鑄	(97)
4、鋼液提升真空处理法	(98)
5、鋼液循环真空处理法	(99)
二、真空处理过程的主要物理化学反应及其有关工艺过程	(100)
1、鋼液的真空脱氧与非金属夹杂物的排除	(100)
2、真空脱气	(101)
3、真空蒸发	(102)
4、影响真空处理过程物理化学的主要工艺因素	(102)
三、結語	(103)
四、参考文献	(105)
第三編 真空电弧熔炼	韓耀文、呂莖 (107)
一、国外真空电弧炉冶炼发展概况	(107)
二、工艺条件对冶炼金属质量的影响	(109)
1、电制度	(109)

2、外界磁場的影响.....	(112)
3、炉内真空度及漏气率对熔炼金属的影响.....	(113)
4、电极直径和和結晶器直径的关系.....	(114)
5、重熔及双联熔炼对提高金属质量的影响.....	(115)
三、真空电弧熔炼中的几个基本物理化学过程.....	(117)
1、脱气.....	(117)
1) 电极材料吸附气体的脱附.....	(117)
2) 金属及合金的液态脱气.....	(117)
2、夹杂物的上浮排除.....	(120)
3、碳脱氧的过程.....	(121)
4、杂质和元素的发挥.....	(123)
5、凝固結晶过程.....	(126)
四、难熔金属的真空电弧熔炼.....	(128)
1、蒸发脱氧.....	(129)
2、鈦、鎢等元素的单一脱氧及鈦炭、鎢炭等的复合脱氧.....	(130)
3、碳脱氧.....	(131)
五、参考文献.....	(135)
第四編 国外电子束熔炼发展概况.....韓耀文、王毓麟	(145)
一、序言.....	(145)
二、电子束熔炼设备的結構概况.....	(145)
三、电子束熔炼的效果.....	(147)
四、关于今后的工作.....	(155)
1、扩大使用范围.....	(155)
2、电子束熔炼金属物理化学基本規律及熔炼工艺的研究.....	(155)
五、参考文献.....	(156)

真空感应炉冶炼

第一章 真空感应炉冶炼

一、前言

真空感应炉冶炼在若干年前就开始了，但是大规模的发展和使用时还是最近十多年来才开始的。在十多年前真空感应炉冶炼尚处在实验室阶段，当时由于真空设备的限制，因此在工业中未能大规模应用。直到第二次世界大战以后，真空感应炉冶炼才得到飞跃的发展。目前世界上许多国家都用真空感应炉冶炼许多种纯金属、特殊合金与合金钢。

由于真空感应炉的飞跃发展，它为国民经济各部门提供了许多种新材料，如许多尖端技术所需的超纯金属（如铁、钴、镍等）及合金（如高温合金、精密合金等）及航空滚珠轴承钢等各种高级合金钢。因为这些材料所要求的杂质及气体含量极低，否则其质量会受到很大的影响。为了得到所需要的上述超纯金属及合金与合金钢，一个多快好省的方法就是真空感应炉熔炼及浇铸。

目前世界上许多国家所用真空感应炉熔炼的优点及主要效果为降低金属及合金中的气体含量、非金属夹杂物含量及低熔点易挥发杂质的含量，提高金属及合金的纯度；将金属及合金的化学成分控制在非常窄的范围内；可以得到在一定程度上没有偏析的钢锭；可以得到利用普通方法实际上不能冶炼或者不能锻造和轧制的金属与合金。

金属及合金中的气体和其它杂质以及偏析的有害影响是人所共知的。氢可以引起合金产生脆性及出现白点缺陷，氢提高了材料的由脆性状态向塑性状态的转变温度，并且由于氧化方式不同，而形成不同类型的非金属夹杂物；氮对时效过程、强度和疲劳等均起有害影响，诸如疲劳和冲击韧性等因杂质的存在，对它们具有强烈地影响，因此由于它们的存在恶化了金属及合金的性能。

下面就真空精密浇铸方面做一简单介绍。

如所周知，应用精密浇铸可以得到不同形状、不同组织和非常细小的铸件，而且质量良好，解决很多合金不能加工成复杂形状困难，因而可以减少大量的加工工序，节约大量的原材料，因此精密铸造对我国国民经济建设的发展具有很大现实意义。

不仅如此，精密铸造对提高铸造合金的耐热性方面有很大的优越性，一般人们认为，在相同负荷条件下，铸造合金比锻造合金在同一成分下其耐热性可提高 $20\sim 50^{\circ}\text{C}$ ，而且其冷热疲劳性能并不比锻造合金差。而在高温疲劳方面，铸造合金比一般锻造合金还好，一直到 925°C 时其疲劳强度均不降低，而其它锻造镍基合金（如Nimonic 90）当试验温度达 870°C 时，疲劳强度已显著下降了。这就说明，铸造合金比锻造合金不但耐热性好，而且疲劳性能也不比锻造合金差。

除此之外，真空精密铸造尚有如下优点。

首先，真空熔炼及真空澆鑄可以大大地提高鑄造合金的塑性，如M—252合金（一种美国牌号的鑄造合金）在大气中冶炼后的拉伸时的延伸率为8%，而真空感应炉冶炼后则可达28%；而Ti-Discaloy及W—545合金（做为航空发动机涡轮盘材料），在高温持久强度試驗时得到的延伸率，常压冶炼时为9%，而真空冶炼时可以达到27%左右^(1,2)。

其次，真空冶炼及真空澆鑄可以消除鑄造合金质量波动的影响。一般鑄造合金质量波动的原因主要是由于鑄件中所存在的缺陷所造成，如鑄造合金中的非金属夹杂物、气孔和内裂等，它們均可以造成应力集中；加上鑄造合金部件之脆性較大，应力集中就使裂縫的傳播加速，最后则使鑄造部件造成裂断。同时鑄造部件之裂断是沒有一定規律、而是統計性的。但是在真空冶炼及真空或惰性气体条件下澆鑄，可以使这些缺陷减少到最低限度；最近曾有人研究过，在真空冶炼条件下所得到的合金，质量波动由常压的30%降低到5%左右。因此在真空冶炼条件下，控制合金的质量是完全可能的。

最后，关于鑄造合金不同部位組織不均一問題。通过改进鑄造工艺，这个缺点是可以消除的。在真空感应炉冶炼及澆鑄条件下，我們曾做过这样的实验，在鑄造合金不同厚度部位視其組織的不均一性，所得实验結果証明，在不同部位組織並沒有显著的區別。

除了上述真空冶炼及真空澆鑄的优点外，它还有许多优点，如果鑄造合金中合金化程度很高时，特别是其中存在有一些活性元素，在常压冶炼时，则这些元素可以大量氧化，因此合金的純淨度降低，而且合金的化学成分也很不容易控制。但是在真空感应炉冶炼和澆鑄时，則氧化問題可以避免，因此极易控制合金的成分，使每炉間合金成分的差异达到分析誤差范围之內。同时真空冶炼与真空澆鑄可以純化金屬及合金，使液态金屬和合金中所含低熔点易揮发杂质得到揮发。

本文下面主要以讲述真空冶炼为主，因此这里首先需要說明真空冶炼和液态金屬的真空脫气之間的區別。

Winkler³指出，对真空冶炼的现代了解是，固体金屬料在真空下熔化并再凝固的一种方法。这个方法的目的是避免金屬为气氛所沾污，同时又可减少任一气体和其它杂质。在大部分的工业应用中，脫气是此法中重要的步骤，亦即每一真空冶炼方法也是一个真空脫气方法。

特殊的真空脫气方法可使比較不貴的金屬和合金大量地进行真空处理。为降低处理費用，这样部分脫气是适当的。真空处理用料常为在大气压下用一般方法冶炼好的液体金屬。不論怎样，此法并不拒絕脫氧剂或合金元素的加入，特别是那些与氧有强亲和力的元素，这些元素以固体状态于真空下加于液体中。

本文下面所述部分仅包括原料为固体的那些真空感应熔炼方法。下面将分几部分叙述。

二、真空感应炉炉型結構簡介

一般說来，真空感应炉是由下面几部分组成：①真空系統，包括机械泵，升压泵及扩散泵构成；②真空度的量測，即用各种真空規測量真空系統压力；③冶炼室，包括感应加热器，耐火材料坩堝及澆鑄設備（有的炉子有鑄錠室）；④供电系統，包括中（高）

頻电源及电源控制系統。

根据使用情況及其容量，真空感应炉可按下列分类⁽⁴⁾：

1、按容量分类

(1) 實驗室用真空感应炉，一般說来，它們的容量从几十克到25公斤；同时在这里也包括一部分石英管式真空感应炉，它們的容量多为几十克到1公斤左右。

(2) 半工业性真空感应炉，它們的容量是从25公斤到100公斤者；

(3) 工业性真空感应炉，它們的容量为大于100公斤者。据报道目前世界上最大炉子的容量已达6000公斤。

2、按炉壳类型分类

(1) 立式真空感应炉，冶炼室为立式园桶形，炉盖能在頂上打开。

(2) 臥式真空感应炉，冶炼室为臥式园桶形，这种炉子的优点是炉壳的活动部分可以移开，可将坩埚露出，因此装料、取出錠模、修补坩埚和檢修感应器都比較方便。加快装換和修理坩埚的时间，对于提高炉子的利用率是很重要的，特别是在坩埚寿命并不高的情况下，就更显出它的优点了。

3、按操作方式分类

(1) 間歇作业式真空感应炉，每炉装料及取出錠模都要破坏冶炼室的真空。

(2) 半連續作业式真空感应炉，这种炉子一般都包括三个室，即加料室、冶炼室及鑄錠室。这种炉子可以在不破坏真空的情况下加入炉料及取出鋼錠，連續进行下一炉冶炼，直到坩埚耐火材料损坏才需要打开炉盖破坏冶炼室真空，进行坩埚的更換工作。近几年来，較大容量的炉子（一般大于500公斤）都趋向采用这种結構形式。

这种炉子的主要优点如下：

(1) 可以每炉不破坏冶炼室真空，連續进行操作。因此空气进入冶炼室的机会减少，冶炼产品的质量較好，炉内原来吸附的气体也会随着冶炼次数的增多而逐漸减少。炉料或熔池放出的气体就可以比較准确地确定。对炉子内壁材料的选择及炉子内表面的要求也可以不十分严格。

(2) 每炉鑄錠后，坩埚内殘留的金屬，沒有被氧化的危險，从而避免了下一炉金屬的沾污。

(3) 节省抽空冶炼室的时间，从而縮短每炉冶炼时间，提高炉子生产率。

(4)、鑄錠后短時間內就进行装料，坩埚还处在紅热状态下，即进行下炉冶炼，炉料可以較快地加热，縮短熔化时间，特别是减少坩埚的耐急冷急热性，延长坩埚寿命，减少耐火材料的消耗，减少停修率，因此提高作业率。

(5) 可以一炉澆鑄几根鋼錠。

除了具备上述优点外，还有几下缺点：

(1) 炉子的結構較复杂，設備費較貴，其設備費約为間歇作业式真空感应炉的两倍。

(2) 每炉檢查坩埚情况困难，甚至小型修补也很困难。

(3) 炉料需要很好地准备。

(4) 由于沸騰和噴濺而冻结在坩埚上部的金屬不易除去，对下一炉化学成分的控制会带来麻煩。

只有当坩埚寿命较长和用质量稳定的原料进行较长时间的生产同一种合金时，半連續式真空感应炉的优点才能得到充分的发挥。

4、按炉壳倾动形式分类

(1) 炉壳倾动式真空感应炉，而坩埚固定在炉壳内，当澆鑄时炉壳与坩埚一起倾动。

(2) 坩埚倾动式真空感应炉，近年来新设计的炉子多采用这种形式。对于臥式真空感应炉，坩埚倾动形式还分为二种，一种为坩埚沿炉壳纵軸倾动，另一种为坩埚沿炉壳横軸倾动。

(3) 底鑄式真空感应炉，这种形式的炉子在出鋼时既不是炉壳倾动，也不是坩埚倾动，而是由坩埚底部的一个孔洞流出，目前这种形式很少，但在用石墨坩埚冶炼温度較低金屬时仍可用此种澆鑄。

5、按用途分类

(1) 做为冶炼鋼錠用真空感应炉，在此种炉子中，又可分为每炉只澆鑄一根鋼錠及每炉可澆鑄多根鋼錠者两种。較老式结构的炉子，一般都是每炉只能澆鑄一根鋼錠，較新的大型炉子都趋向于每炉能澆鑄多根鋼錠。

(2) 专门用于生产鑄件用真空感应炉，此种炉子一般都設置有鑄模加热設備。同时这种炉子目前也有半連續式者。

三、真空感应炉用耐火材料^(3.4)

真空感应炉冶炼与常压感应炉冶炼一样，也需要使用耐火材料。而真空冶炼过程中，坩埚所用耐火材料的质量的优劣对冶炼金屬及合金的质量具有重大的影响。在整个熔化与精炼过程中，坩埚大部分时间都在与液态金屬相接触，因此一定会进行它們間的相互作用，从而使液体金屬受到反应产物的沾污。

真空感应炉冶炼所需耐火材料的要求如下：

1) 具有良好的热稳定性、足够高的耐火度及机械强度。

2) 坩埚的物理表面要好，即具有足够高的致密性，低的气孔率，以防止液体金屬的渗透，从而增大作用表面。

3) 坩埚的化学稳定性良好，因此减少它与液体金屬的作用。在工作温度下，坩埚材料必須不挥发，并不含有强烈挥发和易于解离的化合物。

如上所述，目前所应用的耐火材料种类繁多，冶炼不同合金所用的耐火材料种类也不尽相同，现将目前一些国家使用的耐火材料列于表1中。

表1 冶炼不同金属及合金时所用耐火材料:

冶炼金属及合金种类	所 用 耐 火 材 料
铁	MgO (~98%);
镍	MgO (~98%);
铬	ZrO ₂ (稳定化了的);
	BeO (纯);
硅	SiO ₂ (纯);
铜、银、金、锡、锗和 铋	石墨; MgO (~98%); Al ₂ O ₃ (纯的); 石墨涂以 MgO, Al ₂ O ₃ 或MgO—ZrO ₂ 再喷涂ThO ₂ ;
铁基、镍基及钴基合金	MgO + MgO · Al ₂ O ₃ 尖晶石;
铬基合金	ZrO ₂ (稳定化了的); BeO; ThO ₂ ;
铜、银、金和锡的合金	石墨; 粘土—石墨 (使用温度1100°C);
铋基合金	石墨涂以MgO—ZrO ₂ (使用温度高至1500°C); MgO— ZrO ₂ 再加喷ThO ₂ (使用温度高至600°C); ThO ₂ + ZrO ₂ 的混合物 (使用温度在1600°C以上);

炉外予烧的坩埚, 通常在工业用的真空感应炉上是不采用的, 这主要是由于其价格高、寿命短、易生成裂纹而造成漏钢, 因此它比炉内打结并烧结坩埚质量较差。如果后者产生裂纹, 不致裂得很宽, 当遇到致密程度较差的烧结外层时, 开裂即终止。因此, 通常多于感应圈内用一金属薄板制成的内胎或石墨芯进行打结炉衬。随后加热石墨芯或金属内胎进行炉衬烧结。在后一种情况下, 金属内胎在洗炉时即行熔去。

一般说来, 真空感应炉用耐火材料绝大部分为电熔者 (即用电弧将耐火材料熔化过的), 用这些耐火材料, 按照一定的粒度配比而打结后, 再用石墨芯烧结成所需尺寸坩埚。同时从一般情况来看, 所用耐火材料以电熔氧化镁为最多。但是为了冶炼氧含量极低的金属和合金, 因此需要电熔氧化镁中Fe₂O₃含量小于0.5%, 否则要求冶炼出氧含量极低的金属与合金是不可能的。

近年来, 许多国家在氧化钙坩埚方面进行了一些工作, 他们的工作结果表明, 它做为真空感应炉冶炼用坩埚是非常有前途的。用此种坩埚冶炼金属与合金的氧含量很低, 并且价格也较便宜, 因此今后它在真空感应炉冶炼上有广泛的前途。虽然如此, 氧化钙坩埚有一致命的缺点, 即它的水解问题影响了它在工业中大规模的应用, 当坩埚制造过程中或坩埚打结后 (或预烧结后), 如遇有水或湿空气, 此时坩埚随即发生水解而造成粉碎。

金屬研究所从1964年以来，在氧化鈣坩堝方面进行了大量地工作，研究的中心問題是解决它的水解問題，同时对它的制造与燒結工艺方面进行了一系列的研究，成功地解决了它的水解問題，同时初步摸索到了一套較好的打結成型及燒結工艺。从我們两年来冶炼金屬与合金氧含量方面来看，結果是令人非常滿意的。估計不会很久在真空感应炉冶炼及常压冶炼方面就可以大量应用氧化鈣做为坩堝材料，而且这种坩堝成本較其它耐火材料坩堝为低。

做为真空冶炼耐火材料的热稳定性也是很重要的，而它的热膨胀及热传导性又都影响到它的热稳定性。同时耐火材料的熔点及荷重軟化点对选择它的应用也有很重要的参考意义。現將一些常用氧化物的物理性能列于表2中。

表2 一些常用氧化物的物理性能：

氧化物名称	熔点 (°C)	最高使用温度 (°C)	荷重軟化点 (压力2公斤/厘米 ²)	平均热膨胀系数 (20~1000°C) ($\times 10^{-6}$)	热傳导 (1000°C之間) (千卡/米·时·°C)	热稳定性 厘米· °C/秒 ^{1/2}
Al ₂ O ₃	2050	1900	1800	8.6	4.3	10
BeO	2570	2200	2000	8.9	12.9 (1200°C)	12
MgO	2800	2300	2000	14.2	5.5	1.5
ThO ₂	3000	2500	2000	9.3 (0-800°C)	—	2.5
ZrO ₂ (稳定化了的)	2715	2300	2000	7.0	—	0
93ZrO ₂ ·5CaO	2550	2300	1950	10.0	0.75	—
MgO:Al ₂ O ₃ =28.2:71.8	2135	1950	1850	8.0 (20-800°C)	1.7	5
ZrO ₂ :SiO ₂ =67.1:32.9	1775	—	—	4.5 (20-1500°C)	1.7	7
3Al ₂ O ₃ :2SiO ₂ =72:28	1810	—	1650	4.5	1.6	—
Al ₂ O ₃ :SiO ₂ =63:37	1810	—	—	4.5	—	—

从表2中可以看出，稳定化了的氧化鋯坩堝有一特別低的热傳导值。同样，在这方面MgO—Al₂O₃尖晶石坩堝比純氧化鎂坩堝的情况也要好。而氧化鎂坩堝具有較大的热膨胀，所以用这一材料制成的坩堝比尖晶石或氧化鋁坩堝有更高的热应力。

除物理性能外，坩堝的燒結过程及燒結工艺对坩堝寿命也有很大的影响。一方面燒結层应尽可能致密和要有一定的厚度，这样需要燒結时温度分布比較均匀；另一方面，坩堝的机械强度要求能經受得住由于炉料膨胀、坩堝本身膨胀和坩堝本身重量而引起的应力的作用。

除上述者外，坩堝內表面要尽可能光滑，同时坩堝要尽可能致密，因此其物理表面才小，所以坩堝与液体金屬的相互作用的速度和鋼液渗透到坩堝中（特別是燒結层中）的速度才可以大大地降低。而坩堝燒結致密的內表面层不能过于厚，同时其燒結层外面

应有一层一定厚度而未燒結的較松的耐火材料，这样要求的目的是为了阻止燒結区域的热量外傳和当燒結层一旦产生裂縫时，防止鋼液穿透造成漏鋼事故。

綜合上述，为了得到較长的坩埚寿命，小的物理表面且致密的坩埚，降低与液体金屬間的相互作用，除選擇化学穩定性較好的耐火材料外，合适地粒度配比、适当类型的粘結剂、合适地打結工艺及合适地燒結温度是必要的。

一般說来，真空感应炉多用于生产超純金屬、高合金鋼、特殊用途合金及高温合金，因此所用的耐火材料不尽相同，这些从表 1 中可以大致看出。但是，就目前情况来看，电熔氧化鎂、电熔氧化鎂及电熔氧化铝的混合物与氧化鎂及氧化铝組成的尖晶石坩埚应用得最广泛。

實驗室用真空感应炉耐火材料坩埚（容量为 3 ~ 4 升）常用的粒度配比列于表 3 中。

表 3 $\text{MgO} + \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 尖晶石碱性打結坩埚成分和粒度配比：

顆粒大小（毫米）		1.5— 2.5	1.0— 1.5	0.5— 1.0	0.25— 0.50	0.1— 0.25	0—0.1	0—2.0
配 比	MgO (%)	15	20	11	0.5	0.5	2	48
	MgO—Al ₂ O ₃ (%)	0	1	5	10	11	21	48(14MgO, 34Al ₂ O ₃ ,
	合 計 (%)	15	21	17	11	12	24	100
SiO ₂		—	2.9	4.2	5.8	5.8	2.6	3.3
Al ₂ O ₃		—	1.7	21.5	64.0	64.8	64.1	34.0
Fe ₂ O ₃		—	0.18	0.26	0.38	0.56	0.42	0.3
MgO		~100	94.7	74.5	30.6	28.9	32.7	62.3

当不允許熔池由坩埚吸取鋁时，例如冶炼超純金屬及純金屬或者某些軟磁材料时，則需选用 91 ~ 98% 电熔氧化鎂做为打結坩埚耐火材料。如用軟鋼內胎做为打結坩埚內胎并以此燒結时，則在上述电熔氧化鎂的不同粒度混合料中仍需加入适量的粘結剂。对于含有更高氧化鎂的混合料，需采用高的燒結温度，且需用石墨芯燒結。对于含有粘結剂（例如水玻璃）的打結料，燒結温度在 2000°C 已足够了。但是坩埚如用于干法打結，因此在其中不加粘結剂时，此时則要求燒結温度在 2300 ~ 2500°C 之間。坩埚料中加入硼酸（約 1%），可在很大程度上便于燒結，但虽然坩埚中仅加入微量硼酸，也会引起液体金屬吸收硼，因此所吸收的硼就足够影响某些材料的純度及性能。而这种影响对純金屬来讲肯定是有利的；而对合金来讲可能是有害的，但也可能是有利的。

美国及欧洲一些国家真空感应炉用的碱性及中性打結坩埚用材料的化学成分和打結方法列于表 4 中。

我国自己已經生产几种不同規格的坩埚用电熔耐火材料，这些耐火材料完全可以用于真空感应炉打結坩埚用，現將它們的化学成分列于表 5 中。

表 4 美国及欧洲国家真空感应炉用碱性耐火材料坩埚的化学成分及打结方法:

制 造 厂 名 称	牌 号	化 学 成 分 (%)						打结方法
		MgO	Al ₂ O ₃	尖晶石	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	其 余
美国耐火材料和坩埚公司, New Haven, Conn. 西德 Feldmühle A. C. L ülsdorf.	Lumag 741	65.8	25.2	—	5.8	1.0	1.3	0.8
	电熔氧化镁	97.6	0.04	—	1.1	0.04	1.2	—
	EMN 1	96.3	00.7	—	2.0	0.10	1.5	—
	EMN 2							
Pittsburgh 坩埚—耐火材料公司	Normag:							
	3 2 A	60.0	37.0	—	2.5	痕 迹	—	0.5
	3 2 E	72.0	27.0	—	1.4	"	—	—
	氧化镁水泥:							
Norton公司	RM1170	65.8	25.2	—	5.8	—	—	3.1
	TM1173	91.0	5.0	—	1.1	—	1.8	1.1
	Hf "BS"	1.5	—	97	—	0.4	痕 迹	—
	Hf	49.0	—	48	—	—	"	3.0
巴黎 Pechiney cil.,								

表5 国产几种坩埚用耐火材料的化学成分：

制造厂名称	牌 号	化 学 成 分 (%)					真 比 重
		MgO	SiO ₂	CaO	R ₂ O ₃	灼 减	
大石桥镁矿	特等	>98	≤0.8	≤0.5	≤0.5	≤0.2	≥3.57
	一等	97—98	≤1.0	≤0.6	≤1.0	≤0.3	≥3.57
	二等	96—97	≤1.5	≤0.6	≤1.5	≤0.3	≥3.56
	三等	94—96	≤2.5	≤1.0	≤2.0	≤0.5	≥3.55
	四等	92—94	≤3.5	≤1.5	≤2.5	≤0.5	≥3.54

我国目前真空感应炉所用坩埚多系干法打结，然后用石墨芯烧结。从冶炼质量方面来看，效果良好。

目前国际上真空感应炉的感应加热用感应圈通常圈与圈之间是绝缘的，因此圈与圈之间无空隙，感应圈固定在石棉水泥板或云母板制的框子中间。打结坩埚及拆除坩埚时，为保护绝缘层及防止熔池漏钢，通常在感应圈内面（靠坩埚这一面）涂一层莫来石粉或粘土粉等糊状物，厚度为几个毫米。该保护层缓慢干燥后，成为一层硬而光滑的内表面，然后再于其中打结坩埚。

但有些真空感应炉用感应圈，圈与圈之间不加以绝缘，例如 Balzer 等厂出产的真空感应炉及我国自己设计制造的真空感应炉等，就均采用此种形式，因此它在圈与圈之间必须有一定宽度的空隙。采取这种结构必须予感应圈更强的机械保护，使耐火材料在打结时能受到有力的支承。为了达到此目的，因此在容量较大的设备上采用了烧结致密的粘土板（约80×80毫米或者80×200毫米），这些板按照感应圈的外形呈曲面而边部又相互紧密的连接着。而在这些板与感应圈之间用绝热的矿物棉垫起，因此避免了粘土板与感应圈之间产生高的局部应力；同时，坩埚由于受热或冷却时其尺寸收缩可以完全自如。在普通炉子上为此目的常用石棉，但在真空感应炉中是不适合的，因为石棉在真空下会放出气体，所以真空度的提高会受到很大的影响。当感应圈防护好了之后，就可以一层接一层地打结坩埚炉衬了。打结方法与普通感应炉炉衬相同。打结坩埚用金属内胎及石墨芯一般均带有一定的锥度，目的是为了使坩埚具有一定的锥度，以便使炉料自动下降，避免架桥现象。同时在过渡到平的底面时要有一弯曲半径，其大小由坩埚大小而定。

打结坩埚时，如果使用金属内胎，如果烧结坩埚温度不超过1600°C，而坩埚又不怕为铁所沾污时，在此情况下，则不论干法或湿法打结的坩埚均可均用。在另外一种情况下，如采用干法打结，用石墨芯最为适宜。在打结坩埚之前，首先要依据坩埚容量选择好石墨芯的尺寸，然后在石墨芯外面包裹一层蜂窝皱纹纸或者数层报纸，然后将此型芯放入感应圈中来打结坩埚。当坩埚烧结时石墨芯外面包裹之纸而变为炭灰，因此坩埚烧结后石墨芯与坩埚内表面之间就会离开一定空隙，所以石墨芯很容易取出。通常为了取石墨芯方便，在其顶端开一与型芯轴线平行向下的孔洞，此孔洞可供一专门工具插入

以便取出石墨芯。同时此孔洞 还有另一作用，即孔 洞底部又可 当做光学高 温计的测温面。为了方便起见，也可在石墨芯上面离开坩埚上口表面以上开一与石墨芯垂直的园孔，此孔做为自坩埚中取出石墨芯更为实用。湿法打结坩埚一般用木制型芯及钢制型芯，外面仍包裹一层蜂窝纸或数层报纸，坩埚打结好后，取出型芯，然后用一直径比坩埚内径稍小的型芯进行烧结，这样做的好处是可免去对石墨芯需准确车制的要求，即使石墨芯变小了一些，烧结此种坩埚时乃可使用。但是湿法打结坩埚用石墨型芯仍是可以的。

由于真空感应炉的特点，所以坩埚的有效体积（即熔池部分体积）与总体积之比，以及熔池的深度与其表面之比，通常要比普通感应炉为小。这主要是考虑到熔池在熔化及精炼期液体金属飞溅和由于熔池沸腾避免液体金属从坩埚中溢出，以及减少炉料架桥的危险。由于熔池深度与液体金属表面直径的比值减少后，因此可以大大地加速脱气、脱氧速度及挥发过程。

当应用于干法打结坩埚时，坩埚上部耐火材料粒度配比与下部不尽相同。根据我们研究所的经验，应当增加细小颗粒部分。现将我们所里在50及200公斤用电熔氧化镁坩埚打结方法及粒度配比列于表6中。

表6 金属研究所50及200公斤真空感应炉坩埚打结方法及粒度配比；

部 位	粒 度 大 小 ， 毫 米			用萤石量	打结方法
	2 ~ 3	1 ~ 2	<0.5		
上 部	5%	35%	60%	2%	干 法
下 部	10%	48%	42%	1%	干 法

除此以外，在坩埚上部（即距熔池表面20~30毫米以上）也有用湿法打结者。我所在10公斤真空感应炉所用坩埚上部就曾经应用湿法打结过。湿法打结即在坩埚上部耐火材料混合料中加入一些水玻璃。因为在坩埚上部散热很快，因此烧结温度一般在此处是较低的，所以坩埚上部烧结情况较差。当加一些水玻璃后，改善了坩埚的烧结性能。我所在50及200公斤真空感应炉上打结坩埚时，其中加入少量萤石（即 CaF_2 ），改善了坩埚烧结性能，从使用情况来看，效果是良好的。

Фролов 等⁽⁵⁾在冶炼高温合金时，曾用电熔氧化镁及电熔氧化铝制做坩埚，他们用干燥的耐火材料加4%糊精水溶液（每升含200克糊精）进行良好搅拌。混合好后用软钢内胎来打结，一直将熔池部分坩埚打结完毕。由于坩埚上部烧结比较困难，所以在打结时应当在混合料中加入4%水玻璃。坩埚的流钢嘴也用此种材料打结与烧结。

当坩埚打结好后，随即进行坩埚的烧结，一般说来，无论用金属内胎或石墨芯，其烧结速度与烧结时间基本上是相同的。它们主要取决于得到一个比较致密且有一定厚度的烧结层，一般所控制的烧结温度上限及在此温度下的烧结时间是使坩埚的完全烧结层厚度为整个坩埚壁厚度之30%。而坩埚之上口圈及流钢嘴可以用烧好之型砖装配，而此型砖最好是烧成一整个者，而流钢嘴为上口圈之一部分。当坩埚打结完了后，随即进行烧结，烧结后再安装上口圈。

烧结坩埚方法，由于使用型芯不同而不同，如用金属内胎为型芯时，烧结时首先在