

Вакуумная металлургия

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 66.0
ББК 35
В14

В14 Вакуумная металлургия / – М.: Книга по Требованию, 2023. – 520 с.

ISBN 978-5-458-50753-0

На страницах настоящего издания описаны вопросы термодинамических аздов использования вакуума в различных металлургических процессах. Представлены аспекты плавки в вакуумных индукционных и дуговых печах, рассмотрены технологические процессы отливки крупных слитков, а также некоторых манипуляций со сталью в ковшах под вакуумом. На страницах настоящего издания представлены конструктивные особенности вакуумного металлургического оборудования. В деталях проанализированы вопросы, которые имеют отношение к применению вакуумных, механических и пароструйных насосов. Рассматривается конструирование, а также расчет и использование вакуумных систем. Будут интересны технические измерения вакуума. Настоящее издание представляет собой интерес для широкой аудитории инженерно-технических работников металлургических и машиностроительных заводов. В процессе написания научных работ пригодится аспирантам, преподавателям, студентам.

ISBN 978-5-458-50753-0

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2023
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2023

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Принятая XII съездом КПСС Программа построения коммунистического общества в СССР ставит перед советским народом задачу создания к 1980 г. материально-технической базы коммунизма. В решении этой величественной задачи большая роль будет принадлежать металлургам.

Металлургическая промышленность должна в ближайшие годы не только намного увеличить масштабы производства в целях полного удовлетворения растущих потребностей развития страны, но и призвана значительно повысить уровень качества своей продукции, без чего немыслим технический прогресс во всех областях народного хозяйства. Это требует от металлургов широкого использования методов механизации и автоматизации существующих технологических процессов, а также изыскания и разработки новых, наиболее прогрессивных процессов производства и обработки металлов и сплавов.

К числу новых процессов, широко внедряемых за последние годы в практику металлургического производства, относятся процессы, осуществляемые в условиях вакуума.

Применение вакуума создает возможность значительного повышения качества металлов и сплавов за счет уменьшения содержания в них вредных примесей в результате предохранения металлургических систем от взаимодействия с атмосферой и увеличения степени полноты протекания процессов рафинирования. Применение вакуума открывает широкие перспективы разработки новых, весьма рациональных металлургических процессов, неосуществимых в условиях обычного атмосферного давления.

В металлургической промышленности применение вакуума получает в настоящее время все более широкое распространение в направлении развития методов дуговой и индукционной вакуумной плавки, внепечной вакуумной обработки и разливки жидкой стали, вакуумных термической обработки и рафинирования металлов и сплавов в твердом состоянии.

В ближайшие годы можно ожидать внедрения в промышленную практику электронно-лучевой вакуумной плавки, а также методов получения металлов и сплавов путем осуществле-

ния твердофазных процессов восстановления их окислов углеродом в вакууме и других новых металлургических процессов, основанных на применении вакуума.

Методы вакуумной металлургии широко применяются у нас в производстве реакционно-активных и тугоплавких металлов и сплавов на их основе (титан, цирконий, молибден, вольфрам и др.), а за последние годы эти методы получают все большее развитие в областях металлургического производства, где процессы осуществлялись ранее при атмосферном давлении.

Использование вакуумных металлургических процессов позволяет значительно повышать качество шарикоподшипниковых, трансформаторных и нержавеющей сталей, жаропрочных сплавов, феррохрома и многих других видов продукции металлургического производства.

На основании опыта развития нашей промышленности можно высказать уверенность, что применение вакуумных металлургических процессов, получивших заметное распространение уже в настоящее время, будет в дальнейшем расширяться как по пути увеличения масштабов использования уже существующих процессов, так и в направлении изыскания и промышленного внедрения новых, более прогрессивных процессов вакуумной металлургии.

В связи с этим возникает острая потребность в кадрах специалистов: производственников, конструкторов и исследователей, подготовленных для работы в области вакуумной металлургии и сопряженной с ней вакуумной техники.

В помощь подготовке таких специалистов Комиссией по физико-химическим основам производства стали при Институте металлургии им. А. А. Байкова было организовано чтение цикла лекций, материал которых авторы затем переработали для настоящего сборника.

Содержание сборника отражает отечественную практику исследований и промышленного освоения вакуумных металлургических процессов. Первые главы сборника посвящены рассмотрению вопросов вакуумной металлургии, последующие знакомят читателя с важными для вакуумной металлургии вопросами современной вакуумной техники.

Авторы надеются, что сборник явится полезным руководством для металлургов, специализирующихся в области вакуумных процессов, и для специалистов других профилей, занятых вопросами конструирования, эксплуатации и исследования оборудования, предназначенного для осуществления вакуумных металлургических процессов.

А. Ю. ПОЛЯКОВ

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИМЕНЕНИЯ
ВАКУУМА В ПРОЦЕССАХ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ
И СПЛАВОВ**

1. ОБЩИЕ ЗАВИСИМОСТИ

Условие равновесия химических реакций

Химические реакции различных технологических процессов, в том числе и все высокотемпературные реакции, осуществляемые в тех или иных металлургических агрегатах, могут протекать лишь до состояния равновесия. Мы знаем, например, что при выплавке стали невозможно полностью удалить углерод из железной ванны при самом интенсивном подводе кислорода к ней и, наоборот, никогда не удастся полностью освободить жидкий металл от кислорода даже при введении в него наиболее энергичных раскислителей.

Создавая в различные периоды плавки стали наиболее благоприятные условия для дефосфорации и десульфурации металла, мы не можем полностью удалить из жидкой ванны эти вредные примеси.

Прекращение видимого протекания реакций обезуглероживания, раскисления, дефосфорации, десульфурации при наличии в жидкой стали еще заметных концентраций углерода, кислорода, фосфора или серы может являться следствием достижения в этих процессах состояния равновесия. Это состояние следует представлять себе как динамическое равновесие, при котором реакция не приостанавливается, но протекает в прямом и обратном направлениях с равными скоростями.

Наиболее распространенными экспериментальными условиями изучения равновесий химических реакций является осуществление их при постоянных температуре и давлении. Если реакция протекает при $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, то условием равновесия является отсутствие изменения термодинамической функции, обозначаемой буквой F и называемой свободной энергией.

Допустим, что a молей вещества A реагирует при постоянных температуре и давлении с b молями вещества B , образуя d молей D и e молей E ,



Исходные вещества и продукты реакции характеризуются определенными величинами молярных свободных энергий, которые обозначим через F_A, F_B, F_D, F_E . Изменение свободной энергии в результате протекания реакции примем ΔF :

$$\Delta F = F_2 - F_1, \quad (2)$$

где F_1 — свободная энергия системы в начальном состоянии при составе ее, отвечающем $aA + bB$, следовательно,
 $F_1 = aF_A + bF_B$;

F_2 — свободная энергия системы в конечном состоянии при составе $dD + eE$, т. е. $F_2 = dF_D + eF_E$.

Тогда изменение свободной энергии при протекании реакции в условиях постоянных температуры и давления

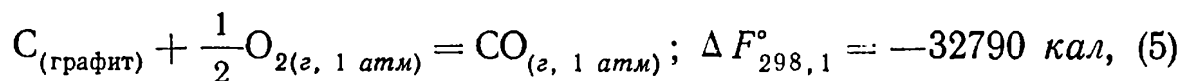
$$\Delta F = (dF_D + eF_E) - (aF_A + bF_B). \quad (3)$$

При достижении равновесия изменение свободной энергии равно нулю $\Delta F = 0$, т. е.

$$(dF_D + eF_E) = (aF_A + bF_B). \quad (4)$$

Свободные энергии возрастают с увеличением количеств вещества, а также его температуры и давления.

Если мы пишем, например, для реакции



то это означает, что 1 моль CO при $25^\circ C$ и давлении 1 атм имеет запас свободной энергии на 32790 кал меньше, чем $1/2$ моля кислорода и 1 моль графита, взятые при той же температуре и давлении 1 атм.

В соответствии с уравнением (3)

$$\Delta F_{298,1}^\circ = -32790 \text{ кал} = F_{CO} - \left(F_C + \frac{1}{2} F_{O_2} \right). \quad (6)$$

Знак $^\circ$ указывает, что изменение свободной энергии относится к реакции, в которой как реагирующие вещества, так и продукты взяты в их стандартном состоянии. Стандартной принята температура $25^\circ C$ ($298,16^\circ K$), а в качестве стандартного давления — парциальное давление каждого из участвующих в реакции газообразных веществ, равное 1 атм.

Изменение свободной энергии реакции, в которой исходные вещества и продукты находятся в стандартном состоянии, называется изменением стандартной свободной энергии и обозначается через ΔF° .

Зависимость изменения свободной энергии вещества от давления определяется величиной удельного объема вещества при данной температуре, т. е.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = V.$$

Молярные объемы твердых и жидких веществ невелики, и поэтому изменения температуры и давлений не вызывают заметных изменений их свободной энергии.

Молярные объемы газообразных веществ намного больше, чем у конденсированных фаз, и поэтому изменения давлений оказывают заметное влияние на свободную энергию газов. Эта зависимость для интересующего нас случая изменения давления газа при постоянной температуре выражается соотношением

$$\Delta F = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}, \quad (7)$$

где n — количество молей газа;

R — газовая постоянная, равная $1,987 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}$;

T — абсолютная температура, $^\circ \text{K}$;

P_1 и P_2 — давления газа в начальном и конечном состояниях соответственно.

Согласно уравнению (7), свободная энергия газа пропорциональна его температуре и взятому количеству. Абсолютные значения давлений роли не играют, важны лишь соотношения между давлениями газа в исходном и конечном состояниях. Например, при 25°C десятикратное уменьшение давления одного моля любого газа, поведение которого может быть принято подчиняющимся законам идеальных газов ($PV = nRT$), сопровождается уменьшением свободной энергии на 1364 кал :

$$\Delta F = 1,987 \cdot 298 \cdot 2,303 \lg \frac{0,1}{1,0} = 4,575 \cdot 298(-1) = -1364 \text{ кал}.$$

Очевидно, применительно к газам влияние давления на величину свободной энергии их не может быть игнорировано, так как в противном случае нельзя было бы сравнивать между собой значения изменения свободной энергии различных реакций при данной температуре. Выбор в качестве стандартного давления парциального давления участвующих в реакции веществ, равного 1 ат , относится, следовательно, только к газам и парам.

Изменение свободной энергии реакции с участием газов

Остановимся теперь несколько подробнее на изменении свободной энергии для какой-либо реакции без наличия растворов, но с участием газообразных веществ, например реакции газификации графита углекислотой:



При протекании реакции в условиях постоянных температуры и давления состояние равновесия будет характеризоваться нулевым значением изменения свободной энергии

$$\Delta F = 2F_{CO} - F_C - F_{CO_2} = 0. \quad (9)$$

Молярные свободные энергии газообразных участников реакции связаны с молярными свободными энергиями их в стандартном состоянии, т. е. при парциальном давлении, равном 1 ат, и температуре 298,1° К соотношением типа

$$F_{CO} = F^\circ_{CO} + RT \ln p_{CO}. \quad (10)$$

Свободная энергия чистого твердого графита от изменения парциальных давлений обоих газов и температуры не зависит и поэтому

$$F_C = F^\circ_C. \quad (11)$$

Подставляем значения из уравнений (10) и (11) в уравнение (9), тогда

$$\Delta F = 2(F^\circ_{CO} + RT \ln p_{CO}) - F^\circ_C - (F^\circ_{CO_2} + RT \ln p_{CO_2}) = 0, \quad (12)$$

но

$$2F^\circ_{CO} - F^\circ_C - F^\circ_{CO_2} = \Delta F^\circ. \quad (13)$$

Заменяя алгебраическую сумму стандартных свободных энергий, входящих в уравнение (12), величиной изменения стандартной свободной энергии, получаем

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta F^\circ + 2RT \ln p_{CO} - RT \ln p_{CO_2} = 0, \\ \Delta F^\circ &= -2RT \ln p_{CO} + RT \ln p_{CO_2}, \\ \Delta F^\circ &= -RT \ln \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = -RT \ln K. \end{aligned} \quad (14)$$

Как видно из уравнения (13), ΔF° представляет здесь собой изменение свободной энергии реакции, в которой все реагирующие вещества и продукты находятся в их стандартном состоянии. Эта величина непосредственно связана с константой равно-

весия уравнением (14), показывающим, что константа равновесия

$$K = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} \quad (15)$$

должна иметь строго определенное значение для каждой данной температуры, так как изменение свободной энергии реакции ΔF° для данной температуры может иметь лишь одно строго определенное значение. Напомним, что уравнение (15) представляет собой выражение закона действующих масс для реакции (8).

При выводе уравнения (14) мы пренебрегали влиянием давления на свободную энергию твердого графита и предположили, что газообразные участники реакции в уравнении (10) подчиняются законам идеальных газов. Последнее предположение допустимо, однако, лишь при условии, если давления газообразных участников реакции невелики. Понятие «идеального газа» исходит из представления о полном отсутствии в таком газе взаимодействия между молекулами, что в реальных газах никогда строго не соблюдается. При 0°C ($T=273,16^\circ\text{K}$) и давлении $p=1$ ат 1 моль идеального газа занимает объем 22,413 л, а при любых других значениях температуры и давления молярный объем изменяется в соответствии с уравнением

$$pv = RT, \quad (16)$$

где R — газовая постоянная, равная $22,413 : 273,16 = 0,082$ л-атм/град;
 T — температура, $^\circ\text{K}$.

При обычных давлениях реальные газы обнаруживают лишь незначительные отклонения от уравнения (16), и они могут не учитываться. Повышение давлений сопровождается уменьшением молярного объема газов, а следовательно, и возрастанием межмолекулярного взаимодействия. При данной температуре отношение $\frac{pv}{T}$ перестает быть равным газовой постоянной R , как это предписывается уравнением (16). В результате константа равновесия K химической реакции оказывается зависимой уже не только от температуры, но и от давления участвующих в реакции газов. Применительно к рассмотренной реакции (8) это означает, что при каждой данной температуре равновесное отношение $\frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}}$ вместо одного строго определенного значения, равного, например, для 1600°C $2,148 \cdot 10^4$ [1], может иметь другие значения, зависящие от парциальных давлений углекислоты и окиси углерода. В этих случаях отношение парциальных дав-

лений газов, отвечающих равновесному состоянию реакции при данной температуре, перестает быть «константой», как это предписывается уравнением (15).

Для того чтобы устранить зависимость этого отношения от значений парциальных давлений газов, в уравнение закона действующих масс вместо парциальных давлений вводят значения летучестей газов.

Летучести учитывают отклонения свойств реальных газов от идеальных. Они представляют собой скорректированные парциальные давления и становятся равными парциальным давлениям, когда газ перестает обнаруживать заметные отклонения от поведения идеальных газов. Свойства реальных газов приближаются к идеальным при понижении давлений. Поэтому отклонения летучестей реальных газов от их давлений убывают по мере понижения давлений, т. е.

$$\lim_{(p \rightarrow 0)} \frac{f}{p} = 1, \quad (17)$$

где f — летучесть реального газа;

p — его парциальное давление.

В условиях высоких температур и умеренных давлений, как это обычно имеет место в металлургических процессах, отклонения поведения газов от идеальных могут не учитываться и летучести газов принимаются равными их парциальным давлениям.

Изменение свободной энергии реакции с участием растворов

В рассмотренной нами реакции газификации графита углекислотой конденсированная фаза представляет собой чистый твердый графит. В реакциях, протекающих при постоянной температуре и давлении, свободные энергии чистых твердых и жидких веществ никаких изменений не претерпевают и поэтому в соответствии с уравнением (11) графит в выражении закона действующих масс (15) не фигурирует.

Однако значительно более общим случаем являются реакции, в которых конденсированные фазы представляют собой не чистые вещества, а растворы.

При взаимодействии, например, пароводородной смеси с жидким железом



образуется раствор кислорода в жидком железе, концентрация которого зависит от температуры и состава газовой фазы, т. е. отношения парциальных давлений водяного пара и водорода в ней. Как и в случае рассмотренной выше реакции (8), состояние равновесия при протекании реакции (18) в условиях посто-

янных температуры и давления должно характеризоваться нулевым значением изменения свободной энергии

$$\Delta F = F_{\text{H}_2\text{O}} - F_{[\text{O}]} - F_{\text{H}_2} = 0. \quad (19)$$

Однако существенным отличием реакции (18) от реакции (8) является участие в качестве конденсированной фазы раствора, свободные энергии компонентов в котором зависят от концентрации и, следовательно, при протекании реакции должны изменяться.

При каждой данной концентрации, например кислорода в жидком железе, кислород будет обладать вполне определенным значением химического потенциала μ_0 , численно равным величине его парциальной молярной свободной энергии, обозначаемой $\overline{F}$. Увеличение количества вещества в растворе сопровождается возрастанием его свободной энергии. Добавляя к раствору с данной концентрацией небольшое количество кислорода, не вызывающее заметного изменения концентрации, и деля величину возрастания свободной энергии кислорода на количество добавленного кислорода, можно получить величину возрастания свободной энергии на 1 моль кислорода при данной температуре и концентрации его в жидком железе. Это и будет химический потенциал кислорода, равный парциальной молярной свободной энергии кислорода, в жидком железе. Математически химический потенциал или парциальная молярная свободная энергия компонента в растворе выражается уравнением

$$\mu_i = \overline{F}_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_2, n_3, \dots}, \quad (20)$$

где индексы справа указывают, что производная от свободной энергии по числу молей данного компонента n_i берется при постоянных температуре T , давлении p и числах молей всех остальных компонентов раствора: n_2, n_3 и т. д.

Понятие химического потенциала очень важно, так как реальные процессы всегда протекают в направлении перехода компонента из фазы с более высоким значением химического потенциала в фазу, где химический потенциал данного компонента ниже. Состояние равновесия характеризуется равенством химического потенциала данного компонента в соприкасающихся фазах. Это можно представить себе следующим образом.

При каждой данной температуре конденсированная фаза находится в равновесии со своим паром. Если конденсированная фаза представляет собой чистое твердое или жидкое вещество, то давление ее насыщенных паров зависит только от

температуры. Давление насыщенных паров, равновесное при данной температуре с чистым твердым веществом или жидкостью, называется упругостью пара данного вещества. Понятно, что состояние равновесия чистого твердого вещества или жидкости со своими парами характеризуется равенством химических потенциалов данного вещества в обеих фазах. Следовательно, химический потенциал данного вещества непосредственно связан с величиной давления его паров. Если конденсированная фаза представляет собой не чистое вещество, а раствор, то равновесное давление паров данного вещества над раствором будет меньше, чем упругость пара, отвечающая данному веществу в чистом состоянии при той же температуре.

Отношение этих парциальных давлений называется активностью компонента в растворе

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^\circ}, \quad (21)$$

где P_i — давление паров компонента i , равновесное с раствором при данных концентрации и температуре;

P_i° — упругость пара чистого компонента i при той же температуре.

В общем случае величину P_i° следует определить как давление паров данного компонента в стандартном состоянии. В качестве такового для жидких растворов компонента i с высокой концентрацией этого компонента обычно берут давление паров i , равновесное с чистой жидкостью при той же температуре, т. е. ее упругость пара. Однако можно избрать в качестве стандартного состояния P_i° давление паров данного компонента, равновесное с раствором любой концентрации. Для жидких металлических растворов, например, в качестве стандартного состояния часто избирают раствор с концентрацией данного компонента в жидком железе, равной 1% (вес.).

Приведенное определение показывает, что активность компонента i в растворе с концентрацией, отвечающей стандартному состоянию этого компонента, равна единице.

Из условия равенства химического потенциала данного компонента в равновесно сосуществующих фазах вытекает, что парциальная молярная свободная энергия компонента i в растворе ($F_{i(p)}$) должна быть равна молярной свободной энергии этого компонента в газовой фазе ($F_{i(r)}$), т. е. $F_{i(p)} = F_{i(r)}$.

Мы можем, таким образом, представить свободную энергию кислорода в жидком железе, входящую в уравнение (19), аналогично свободной энергии газообразных участников реакций (10), имея в виду отвечающее уравнению (21) соотношение между парциальными давлениями кислорода в растворе данного