

等离子冶金

冶金工业出版社

76.16684
780
C.2

等离子冶金

[捷]V.德姆鲍夫斯基 著

林 彬 译

王大光 李道昭 校

32002/104

冶金工业出版社

内 容 提 要

本书介绍了有关等离子冶金共同问题。阐明了用于低温等离子体操作的基本概念和在低温等离子体中进行过程的原理。论述了在低温等离子体参与下冶金反应的进程。向读者提供了半工业和工业生产各种金属与合金的理论知识和实践经验。

本书可供有色金属与合金生产、铁合金、炼钢生产、金属热处理、冶金原理及高温化学领域的工程技术人员使用，也可供高等工业院校的师生参考。

等 离 子 冶 金

(捷)V.德姆鲍夫斯基 著

林 彬 译

王大光 李道昭 校

冶金工业出版社出版

(北京北河沿大街嵩祝院北巷39号)

新华书店北京发行所发行

冶金工业出版社印刷厂印刷

850×1168 1/32 印张 8 1/2 字数222千字
1987年12月第一版 1987年12月第一次印刷
印数00, 001~1,700册
统一书号: 15062·4347 定价2.50元

ISBN7-5024-0132-6/TF·39

译者序

《等离子冶金》原版本为1978年捷克斯洛伐克国家技术出版社出版的V.德姆鲍夫斯基 (Dembovský) 著的“PLAZMOVA METALURGIE”。1981年苏联冶金出版社出版了该书的俄文译本“ПЛАЗМЕННАЯ МЕТАЛЛУРГИЯ”，译者为И.А.格里亚兹诺娃 (Грязнова)，审校者为В.М.尤那科夫 (Юнаков)。中译本是根据俄文译本翻译的。

《等离子冶金》一书是目前已出版的有关著作中最完整的专著之一。全书由五章组成，介绍了有关等离子冶金的共同问题，包括低温等离子体的理论基础；进入等离子状态的基本过程；应用于等离子焰流和等离子冶金中的工作气体；用于冶金的低温等离子体电源；冶金上应用低温等离子体的几个方面等内容。

本书前言及一至四章由王大光校对，第五章由李道昭校对。由于译者水平所限，错误难免，敬请读者批评指正。

1984年11月

40178

俄文版前言

苏联及其他国家用等离子加热进行熔炼方法的试验室研究开始于六十年代的前半期。

随着对等离子放电性质的研究和等离子枪结构的改进，出现了新的加热方法，这一新方法的应用可以使现有炼钢过程更显示出优越性，并且能够创造出具有独特优点的崭新过程。

目前等离子冶金已在许多技术发达国家的工业生产中应用，如美国、日本、比利时、法国等，按照生产容积和单体设备的功率来说，苏联和东德保持领先地位。

总的说来，适用于炼钢生产的等离子加热的优点是由以下特征所决定的：

- 1) 可以用“活化”状态气体处理熔体；
- 2) 在几十万到十分之几帕的宽的压力范围内，放电高度稳定，并且可以调节；
- 3) 在等离子炉熔炼容积中能造成可控制气氛（中性、还原性、氧化性）；而在密闭的设备中可以造成高压和真空；
- 4) 等离子枪的单位功率高；
- 5) 等离子放电是“纯净的”加热源，即不带给金属任何污染（在适当的气氛控制下）；
- 6) 用于冶金的任何型式等离子放电实际上是无杂音的；
- 7) 具有与具体熔炼过程特点有关的其他优点。

目前在炼钢生产中等离子加热的应用向三个主要方向发展：

- 1) 在有陶制坩埚（Линде型）的炉子中钢与合金的冶炼；
- 2) 在有结晶器的炉子中等离子重熔的各种方法；
- 3) 使用与其他加热方法相联合的等离子加热，以提高现有炼钢方法的工艺水平和经济性。

工程师V.德姆鲍夫斯基著作的大部分是致力于这些现代冶

金的极为迫切的问题的研究。当需要从众多的已开发的方法中选出最佳者，或需找出这些方法最有效的应用范围时，把积累的经验加以科学地概括的意义就变得尤为明显。

看来，本书是在等离子冶金领域已发表过的著作中的最完整的概括，大量引证的大多数发达国家的文献以及作者最富有创见的探讨都证实了这点。

向读者推荐的这一著作是由五个独立章节所组成，实际上包括了全部最有趣的各个方面——从低温等离子理论基础到制取的材料（包括特种合金和特殊钢在内）的质量。

我们认为，有关工艺和等离子装置结构等具体问题的章节具有特殊意义。作者正确指出，近几年完成了大量有关等离子冶炼过程的理论研究及工艺制定与设计工作：

在带陶制坩埚的等离子炉中研究了主要冶金反应的特点（氮——熔体的传质过程、脱碳、脱氧及脱硫）。特别是查明了熔体为氮所饱和的程度与气氛组成，氮消耗量，电的特性和等离子枪的数量间的关系。研究了金属熔体在等离子炉中的脱碳动力学。研究了在等离子炉中脱氧和脱硫过程的特点；

制成了结构相当可靠的炉子和大功率等离子枪（至4兆瓦）；

制定了用气相中的氮使各型号的钢合金化和冶炼含氮量 $< 0.025\%$ 的复杂合金钢（特别是高铬钢）的工艺。

应当强调指出，等离子冶金在目前所有特殊电冶金方法中生产率最高。因此，广泛采用等离子冶金方法可以最少的投资，在最短期间内能大幅度增加复杂合金钢和高质量合金的产量，并且能满足最重要技术部门的基本需要。

书中还充分论述了带结晶器的重熔炉，这种类型的炉子根据操作条件分为两类：在常压或增高压力下进行操作炉子和在低压下操作的炉子。在苏联，第一种方法称为等离子电弧重熔（ПДП）；第二种称为真空等离子重熔（ВПП）。

这两种方法按其可能性无疑是有前途的，并且工艺上也是合理的。等离子重熔方法确实可以利用炉渣，在宽范围内改变压力

和气氛组成，独立地调节输入功率与熔焊速度，也就是说比人们所熟知的真空电弧重熔（ВДП）和电渣重熔（ЭШП）法能更灵活地调节结晶与精炼的条件。

等离子电弧重熔法对于生产含氮量特别高的钢，精密合金及一系列耐热合金等极为有效。无疑，该方法对于生产高强度锰钢也是适用的。

已经证明，真空等离子重熔法可以在合金元素损失最少（其中铬损失为1~1.5%）的情况下精炼镍铬合金与不锈钢，而除去60~70%的氮。该方法与电子束重熔法相比有无可怀疑的优越性，精炼程度二者大致一样，但是由于蒸发，电子束重熔法的合金元素损失要多得多（高一个数量级）。众所周知，复杂合金钢与合金除氮精炼程度当用真空电弧重熔法时不超过10~15%。

因此，工业上采用真空等离子重熔法与等离子电弧重熔法可以显著地提高目前用ВДП和ЭШП法所炼金属的质量与稳定性，可以扩大整个电重熔法生产的钢与合金的品种，最后，还可以从根本上掌握用现有方法不能生产的新牌号钢与合金（例如，氮含量特别高，远超过其标准溶解度的钢）的生产。

本书对于专门从事等离子加热应用的冶金工作者、生产人员及科技工作者无疑是很有意义的，并且也可以推荐给高等冶金院校高年级学生。

最后应当强调指出，等离子冶金的发展无论如何不应只局限于本书所列举的方面。毫无疑问，等离子加热不久将广泛地应用于炉外处理钢液时的钢包加热，建立炼钢的联合工艺流程及半连续炼钢过程。

B. M. 尤那科夫

前 言

为制取具有高度物理性能的新金属材料，实质上已耗尽了现今的经典冶金方法的全部潜力。目前和将来对于提高强度、耐腐蚀性、磁与电的性质及其他物理参数的要求，有可能靠应用新的非传统的生产纯金属与合金的方法来完成。等离子冶金为满足在超低温、常温和高温条件下的材料强度指标日益提高的要求创造了条件。这也与核动力，电机工业，机器制造业及工业的其他部门的需要有关。理论上的设想以及一些工业发达国家的试验与工业研究结果证明，除了目前应用的电渣重熔和电子束重熔法以外，等离子冶金是又一种工艺可能性宽广，经济效益显著的电冶金方法，这表现在工业产品的最终质量和用极高物理性能的新材料制造出的工艺设备的效率方面。

本书叙述了等离子冶金的原理，并报道了在试验室与工业条件下实践的情况，可供冶金工厂的工程技术人员参考。如果本书能引起冶金工厂和科学研究单位工作人员的兴趣，并能促进工业的发展，那么作者的努力就没有白费。

V. 德姆绝夫斯基

引 言

几十年以前许多研究单位就曾尝试在分解和离化气体的介质中进行冶金过程。但是，电能费用高与解决这些技术问题的复杂性等困难妨碍了这些方法在工业上广泛地应用。只是近年来这些困难才得以克服。在冶金中应用低温等离子的决定性转变是由于两个主要因素：首先，原子能发电站可以获得更廉价的电能，这样就加速了这些极有前途的方法的发展，其次，在解决核与宇宙研究的最重要领域之一的现今问题中所取得的进步。

如果前不久出现的只是有关特殊钢或有色金属与合金制取问题的等离子冶金试验室研究的个别报道的话，那么目前等离子冶金设备已不只应用于金属的重熔与精炼，而且应用于由原料生产这些金属。使用的一些方法是基于化合物的分解与解集的物理化学原理和基于提高在高温下的反应能力与反应速度。

但是，在冶金方面引入和成功地应用低温等离子就需要解决有关等离子体物理性质的基础研究方面的许多问题。研究超音速飞行的气体动力学专家已经解决了在冶金中利用高温的部分问题。他们制定了获得等离子体的实验方法，并作了叙述。借助各实验室完成的与进行核及宇宙研究有关的专著已得到等离子冶金中最常用的基本热力学特性。

当有反应物的活化粒子存在时，于放电介质中成功地进行化学反应能阐明在工业条件下更强化地加工材料的新原理。根据在低温等离子体内的反应过程中得到的试验与理论资料，已经在设计能保障更有利和更可控地进行化学过程的装置。操作这些装置所积累起来的经验在许多情况下也可以用于材料的冶金处理。

正如高炉冶炼行程取决于焦炭质量，许多炼钢过程和氧的利用相联系一样，等离子冶金如不用氩、氮、氦及氢这类气体也是不可能进行的。近年来在生产氩与氮方面，不仅数量指标，而且

质量指标都有很大的提高。这些气体，例如，被认为是战略物资的氦可以用大幅度降低原价的新方法获得。用低温等离子体的各冶金过程需要不同纯度的化学上呈惰性的气体，并且，这些气体的价格随着不良杂质含量的降低而显著升高。因此，在等离子冶金问题中，除了低温等离子体的物理和化学性质及在此条件下气体与卤素（从冶金观点来看是有意义的元素）相互作用的基本原理以外，还包括有惰性气体的生产与净化方法。

制取低温等离子体的工艺是等离子冶金的重要部分。低温等离子源有自己的特点，即对金属熔体有特殊的作用。这种特殊作用决定于等离子加热原理的选择与电流的特性。目前已经有大量不同结构的作为低温等离子源的等离子枪，其不同之处往往只是个别零件不一样。因此，本书中所叙述的只是主要类型的等离子枪和引用简化的电路图，这些对于低温等离子过程的生产率及冶金效果有决定性的影响。

生产中应用低温等离子体的特点是对于冶金过程来说有较高的温度和很高的火法冶金速度。目前，等离子炉结构的研制趋向于这样的结构，它保证可以带有大量的熔融炉料进行冶炼和使用熔融金属容积不大的铜制水冷结晶器的重熔过程。两种冶炼方法从冶金效果来说都有自己的长处。

用等离子炉制取金属材料所取得的结果可以与昂贵得多的高真空法相比较。与其他方法相反，所重熔的金属中气体含量可在宽的范围内进行调整，可以使液态熔池达到为气体饱和的程度或者使其脱气。

本书撰述了冶金生产中这一新的有广阔前途的领域内的主要问题。它是以各个问题的一系列专著以及实践经验为基础的。许多问题都与苏联、东德、波兰、比利时、英国及其它工业发达国家的专家们讨论过。按照专家们的意见，等离子冶金在不久的将来于冶金中将占有自己的地位，并且它具有的意义将不亚于当今经典的真空冶金等方法。

目 录

第一章 低温等离子体的理论基础	1
一、获得低温等离子体的基本物理概念.....	1
二、基本过程.....	3
1. 原子激发.....	3
2. 解离.....	4
3. 电离.....	4
4. 第一、二类碰撞.....	6
5. 电离机理.....	6
6. 热电离.....	10
7. 复合.....	13
三、放电中等离子体的热力学平衡.....	16
1. 配分函数.....	18
2. 平移配分函数.....	19
3. 旋转能与振动能的配分函数.....	19
4. 电子激发配分函数.....	20
5. 物质的热力学性质测定.....	20
第二章 等离子放电中的主要过程	21
一、低温等离子体中元素的相互作用.....	22
1. 原子氢的反应.....	22
2. 原子氧的反应.....	27
3. 原子氮的反应.....	33
4. 原子氦同其他元素的相互作用.....	37
二、在激发分子、原子、离子和原子团参与下 等离子体中的化学反应.....	38
三、低温等离子体中生成复杂的离子和化合物的反应.....	40
第三章 应用于等离子冶金等的等离子工作气体和 工艺气体	47
一、氦.....	47

1. 氩等离子体的热力学性质	48
2. 氩的制取	58
3. 功率100千瓦无操作气体循环的试验室等离子炉 气体净化装置	73
4. 带有工作气体循环与用化学及物理化学净化法的 等离子熔炼炉氩净化装置的设计	74
5. 从等离子炉炉膛除去空气气氛	80
二、氢等离子体的热力学性质	83
三、在高温下氮的热力学性质和电性质	93
第四章 用于冶金的高温等离子体源	99
一、直流电放电特性	101
1. 电流电弧放电	102
2. 阴极现象	104
3. 电弧柱与热等离子体	104
4. 电弧中的阳极现象	106
二、用于等离子冶金的等离子枪简图	108
1. 非转移式电弧操作的等离子枪的特性	108
2. 转移式电弧操作的等离子枪的特性	114
三、等离子枪的组合电路	124
四、电弧等离子枪的结构和特性	127
1. 等离子冶金中使用的特殊类型的等离子枪	135
第五章 低温等离子体在冶金中的应用领域	139
一、低温等离子体基本冶金过程的分类	140
二、等离子体在原料炼成金属领域中的应用	143
1. 热分解	146
2. 气相中的卤化作用	152
3. 液相中的碳热还原	152
4. 气相中的碳热还原	155
5. 用氢等离子体还原氧化物	156
6. 用氢等离子体还原氯化物	159
7. 低温等离子体中的氧化过程	161
三、低温等离子体在钢和特殊合金生产方面的应用	163

1. 溶解和去除在等离子炉内重熔的金属中的气体	165
四、生产钢和特殊合金的等离子炉炉型	193
1. 带陶瓷坩埚的等离子熔炼炉	194
2. 水冷结晶器重熔等离子炉	213
3. 等离子重熔时除气的可能性	238
4. 卧式结晶器等离子炉制取高纯金属	240
5. 等离子炉重熔有色金属及其合金	247
参考文献	249

第一章 低温等离子体的理论基础

等离子体是固态、液态和气态之外物质的第四态。大家都知道，热耶林格(Зеелинг)定义：“分布于中性粒子气体中的电子与离子的混合物认为是等离子体(在大多数情况下如此)。总的来说，稳定状态下的等离子体应当是中性的”。

Р.安格尔(Энгель)则把正电荷与负电荷浓度相等的电离气体称为等离子体。等离子体不同于气体，它具有导电性、高热容量和导热性。等离子体还受电场和磁场的作用。

冶金方面首先涉及的是低温等离子体，即由主要为电子与正离子的中性粒子混合物组成的，温度为 $10^3 \sim 10^4 \text{K}$ 的体系。可以认为，完全电离的等离子体的温度为 10^5K ^[1]。

最常见的工业等离子体是在放电及各种人为的化学反应或者能释放出大量能量的核反应情况下生成的。

一、获得低温等离子体的基本物理概念

冶金用的等离子体是用直流电或交流电在两个或更多个电极间放电，有时也用高频电场放电获得。放电中电离的实质就是产生电子雪崩，这种雪崩具有连锁反应特性，如图1所示^[2]。

在无电极高频放电的各种类型的情况下，在交流磁场作用下，产生感应电流，但并不发生等离子体极化。

在两个电极间放电的条件下，等离子体中产生电场，此电场引起电荷分离，从而促进等离子体极化。由外面引入电子以补充空间电荷。电子比正离子更易于移动：产生电场后，电子落到正电极(阳极)，电极间的等离子柱获得正电荷。为了使电流通过，负电极(阴极)须放射电子。当电压很高，且气体的密度相当大时，阴极由于气体离子轰击而被加热。在这种情况下，就是所谓的热阴极与热电离，这种热电离是电弧放电的特征。

电弧放电时，正粒子和负粒子迁移简图如图 2 所示^[3]。

在稀薄气体中，当电压相对较低时，可能产生不同形式的

冷放电或者辉光放电。在这种情况下阴极根据电子自发射机理发射电子：阴极表面的电场几乎是从金属中“抽出”电子。在这种情况下二次电子发射（由离子从金属中驱出电子）也有一定的意义。辉光放电时，正粒子和负粒子的迁移简图如图 3 所示^[3]。

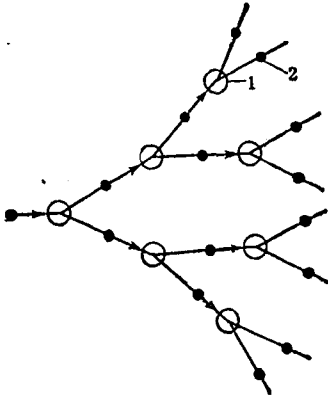


图 1 电子雪崩
1—原子；2—电子

放电本身发射的电流密度受到限制，因此距离阴极远的等离子柱具有正电荷，称为正电柱。大部分电压施于阴极附近区，以保证电子发射。这就是所谓的阴极电位降区。

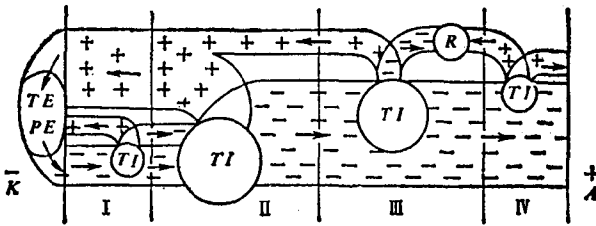


图 2 电弧放电时，正粒子和负粒子迁移简图
TE—热发射；PE—电场发射；TI—热电离；
R—复合；I—阴极电位降区；II—压缩层；
III—等离子柱；IV—阳极电位降区

与此相似，在阳极附近，由于碰撞电离（辉光放电和电弧放电时）和热电离（电弧放电时）而产生离子和阳极电位降。

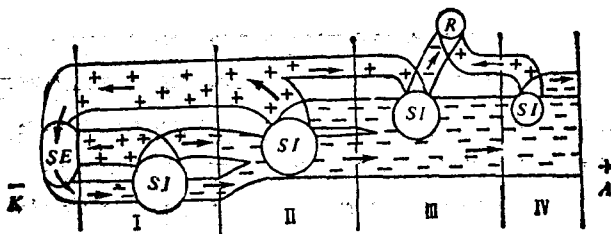


图 3 辉光放电时正粒子和负粒子迁移简图

SE—二次发射； SI—碰撞电离；

R—复合； I—阴极电位降区； II—辉光发光；

III—等离子柱； IV—阳极电位降区

等离子冶金中阳极和阴极现象对于金属熔池和等离子炉气体间的反应以及对于置于低温等离子源电路内原料的加工都有重大意义。

二、基本过程

气体成为等离子体状态的转变与粒子相互作用的各种过程有关。在粒子碰撞或者在碰撞与辐射相互作用时才发生这些过程。

1. 原子激发

如果施于原子的能量少于电离的能量，那么原子靠自己内能增加而吸收这种能量。应考虑到原子的基本状态可能有一系列激发状态⁽⁴⁾。在施加能量作用下，其中一个电子转移到离核更远的轨道上去，并且原子内能增加，这种过程称为原子激发。原子可能吸收的只是一定倍数的能量子。原则上讲，原子不能吸收和接受比最小的激发能（由基态变为激发态所需要的能量）更少的内能。传递能量比最小激发能更少的碰撞称为弹性碰撞。

原子的激发态是中间状态，在 10^{-8} 秒的时间内成为稳定状态，即原子的基态。由激发态变为基态的同时释放出能量 W^* ，它等于量子的能量：

$$W^* = h\nu_p \quad (1-1)$$

式中 ν_p ——转变频数；

h ——普朗克常数 ($h = 6.6256 \times 10^{-34}$ 焦耳·秒)。

能量子在周围气体介质中可能被吸收，这样就引起另一个原子激发。这种过程可能重复若干次。一个原子到另一个原子的这种形式的能量转移称为扩散谐振转变。在激发的稳定状态，未必有量子转变。这种状态叫做介稳态，它可以保持很长时间（约几秒钟）。为了转变为基态，介稳原子同另一个粒子碰撞时，须获得变为激发态所需的能量，之后只在光量子辐射时回到基态。虽然原子变为介稳状态可能性小，但是由于这些原子的寿命长，介稳原子的浓度仍可能是可观的。

2. 解离

虽然具有多原子的分子自由度较大，但原子却只有三种自由度。此外，分子可能作旋转运动，而分子中的原子只能在自己平衡位置附近摆动。一定的能量与每一种自由度有关。与上述三种自由度有关的能量为动能，而与其余自由度有关的能量是分子的内能。分子中的原子只是由库仑相互作用力支持着，它们之间的关系或多或少是弹性的。借助于外部能量（所谓分子激发能），原子可能产生振动。这种能量很小，其数值比原子激发的最小能量还要少。

如果被分子吸收而又变为原子振动能的能量很大，那么原子间的结合会破坏，分子可以分裂为更简单的粒子，这种过程称为解离。分子分解所需能量的表征值称为解离能。解离产物可能是破碎的分子、激发原子或电离原子和分子离子。某些双原子的分子和分子离子的解离能数据见表1、表2。

3. 电离

借助于能量的作用可以使一个或几个电子与原子脱离。电子脱离时产生两个带电粒子：脱离的电子和留下的离子。这种过程称为电离过程。电离可以是一次（一个电子脱离）或者多次（若干个电子脱离）。电子脱离需要的能量（电离能）等于原子中电子的结合能。结合能有不同数值，这要取决于电子所处的壳层和壳层的填充程度，以及原子在元素周期表中所在的位置。一般来说，惰性气体的原子电离能高，这些气体的电子壳层完全被填