

冶金物理化学发展趋势及优先研究方向

李文超 魏寿昆

(北京科技大学)

张玉清

(国家自然科学基金委员会材料与工程科学部)

徐采栋

(贵州科学院)

[摘要] 本文综述了冶金物理化学学科范围,发展三个阶段,近五年的现状和发展趋势,并提出了该学科中长期的研究方向。

引言

冶金物理化学是冶金学科的基础,它使冶金从一种“技艺”转变为“科学”。1925年英国法拉第学会的炼钢物理化学会议,标志着人们开始应用物理化学,特别是用热力学原理及研究方法分析论证冶金过程。Schenck于1932—1934年出版了《钢铁冶金物理化学导论》专著^[1]。奠定了冶金物理化学的学科基础,使冶金物理化学成为一门独立的基础学科。自20世纪40年代以后,冶金物理化学在钢铁冶金、有色冶金、真空冶金及半导体冶金等领域得到广泛的应用,对促进冶金工业的发展,提高冶金产品质量,增加品种,探索冶金新流程、新工艺及发展冶金新技术等方面起了重要的作用。

现代冶金生产已经是大型化、高速化、连续化和高效化;冶金产品已从普通钢材向优质钢乃至高级洁净钢的方向发展;同时,为克服能源和资源危机及环境污染等,都迫切需要改革冶金生产的现流程。所有上述要求,都需冶金物理化学的研究提供科学依据。

因此,结合我国冶金科技和生产的需要,研究我国冶金物理化学发展趋势和目标是有积极意义的。

一、冶金物化的学科范围及应用

应用物理化学的原理和方法来研究冶金过程以及金属材料生产过程中的物理变化和化学反应规律的学科,称之为“冶金过程物理化学”,简称冶金物化。

冶金物化是二级学科,主要包括六个分支学科:

(1) 冶金过程热力学(简称冶金热力学) 研究冶金体系状态变化前后能量的变化关系,确定冶金反应能否进行及达到平衡的条件,即确定冶金反应进行的限度和影响冶金反应进行程度的因素,进而计算冶金反应的最大产出率。从学科内容上讲,除冶炼过程热力学外,它还应包括:合金热力学、统计热力学,不可逆过程热力学等等。

(2) 冶金过程动力学(简称冶金动力学) 研究冶金反应的机理和速度,分析冶金反应的路径及控速环节。它包括:(1) 微观动力学,从分子理论角度研究冶金反应的速度理论,以

及吸附、催化、扩散等理论在冶金过程中的应用；(2) 宏观动力学则研究伴随有物质、热能及动量三种传递现象存在下的冶金过程动力学。如以相间作用划分，则有液-液、液-固、气-液、气-固、固-固反应动力学。当结合反应器研究反应热力学及宏观动力学时，则形成冶金反应工程学，可分为：冶金反应数学物理模型，冶金反应器优化理论和冶金过程控制理论等。

(3) 冶金与材料电化学 研究电化学的基本规律在冶金过程中的应用。包括水溶液电化学、高温电化学（包括熔盐电化学），及电极过程理论在电解、电镀腐蚀工程中的应用等。

(4) 冶金熔体 研究冶金过程中熔盐、熔铋、熔渣和金属溶液等四大熔体的性质、结构及其相互关系；建立高温溶液模型，进行熔体参数计算，是火法冶金过程的理论基础。

(5) 计算物理化学 利用计算机中的数据库和程序库进行冶金热力学计算和动力学分析，研究冶金过程的可行性，经济评估以及冶金流程系统模拟等等。利用计算机辅助冶金物化研究，开发冶金新流程，乃至建立冶金过程的专家系统。

(6) 材料物理化学 冶金新工艺的特色是趋向“一步成材”、“快速成材”，即冶金与材料一体化，诸如快速凝固非晶带生产，阴极合金化与熔态还原等等，使冶金物化向材料渗透，加强表面物理化学、结晶化学、胶体化学在材料科学中的应用，完善了材料物理化学的理论，形成了独立分支学科。

此外，冶金过程物理化学研究方法（简称冶金物化研究方法），是开发和研究，为发展本学科所采用的具有自己特色的实验设备与手段的，集实验技术与原理为一体的一门课程，具有很大的适用性。

冶金物理化学是冶金工业发展的理论基础。冶金工业中的旧工艺的改造，新流程的建立都必须遵循冶金物化的基本规律。冶金工业上重大技术措施的应用都是冶金物化研究成果的具体体现，如：纯氧炼钢，真空冶金，喷吹冶金、微生物冶金等等。冶金物化理论指导冶金生产实践，而冶金生产的发展又促进了冶金物化应用基础理论研究的深化。

二、冶金物化的发展现状及趋势

冶金物化发展大致可分为三个阶段：

开拓期（1925—1948年） 在此阶段，全世界在冶金物化领域内发表的学术论文并不多，但其中有十几篇论文被公认为“划时代的文献”，对冶金物化的发展起了开拓性的作用。例如，1945年苏联学者 Тёмкин-Шварцман 提出了熔渣完全离子溶液理论模型^[2]，不仅揭示了熔渣结构的本质，同时对低 SiO_2 熔渣提供了定量计算方法。又如美国冶金物化的鼻祖切普曼（Chipman）首次测定了炼钢炉渣基本三元系 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 组元的活度^[3]，为炼钢炉渣各类反应的计算，提供了重要的参数。以上理论开创了冶金物化发展的新纪元。

兴旺期（1948—1973年） 自1948年法拉第协会在英国伦敦召开了第一届国际冶金物化学术会议以后，冶金物化进入朝气蓬勃发展的新阶段，全世界平均每年发表有关学术论文约2000篇。具有代表性的有：“氧位-温度图”^{[4][5]}，成为提取冶金的理论基础；“达肯三元系活度计算”^[6]，这不仅是对化学冶金的一大贡献，同时也是对经典热力学的重大发展。此后，Lewis和Randall首先把达肯的三元系活度计算写进《热化学》^[7]专著。1964年我国冶金物理化学家魏寿昆教授发表了世界第一本活度专著《活度在冶金中应用》，在其三元系活度计算中也重点分析了达肯的计算方法。Elliott^[8]在自己的博士论文“Cd-Bi-Pb三元系活度”中首先应用了达

肯方法。在此期间, Wagner^[9], Mekay^[10], Schuhman^[11], Gokcen^[12]等人都在三元系活度计算上做了不少工作, 提出了不同的计算方法, 载入了冶金物化发展的史册。此外, Wagner^[9]还提出了活度相互作用系数, 被广泛应用于冶金体系的热力学计算。特别值得提出的是 Wagner 导出了一系列的冶金动力学基本公式, 被后人誉为“冶金动力学”的奠基人^[13]。这一时期溶液模型也得到深入发展, 在 Hildebrand^[14]提出的正规溶液模型基础上, Guggenheim^[15]提出了准化学模型等, 这为热力学计算奠定了理论基础。

深化期(1974年至今) 1974年在西德召开的国际炼钢学术会议上, 西德马普钢铁研究所所长 Engell^[16]把“高炉动态动力学模型、钢铁中含硫形态的控制和固体电解质快速定氧电池”誉为冶金上三大发明之一, 标志着冶金物化的发展进入了深入的阶段。此阶段每年发表的有关的学术论文近 6000 篇, 其特点是理论与生产实践结合密切。归纳这 20 多年冶金物化的发展, 可体现在如下几个方面: 模型研究深化, 出现了物理模型, 数学模型, 和数学物理模型; 计算机和高技术在冶金物化较普遍应用, 材料物理化学被重视; 数学较广泛应用于冶金物化研究之中, 出现了计算物理化学。

纵观冶金物化的发展, 可以看出, 冶金生产实践和发展是理论发展的基础; 分支学科的相互渗透、交叉是推动学科发展的关键。

(1) 冶金物化发展的现状 已检索到的近五年冶金物化研究论文 7018 篇, (不包括教科书、专著、手册、学术会议论文集等 1255 篇), 分布情况示于表 1。从表 1 可以看出, 冶金工艺理论、冶金熔体、冶金热力学、冶金动力学及反应工程学, 以及计算机在冶金物化中的应用居于前五位, 论文数占论文总数的 61%, 用文献计量学统计分析的结果, 可以表明冶金物理化学学科的发展现状。具体分析如下:

热力学的理论体系稳定发展, 建立了完整的热力学数据库, 并能保持无机热化学数据库和水溶液及熔体性质数据库、相组成及状态方程库、传递过程性质数据库等相关一致性, 从而推广了数据库的应用范围。

冶金熔体在实验研究的基础上, 发展了模型计算, 并得到肯定与应用, 如计算熔渣活度的 Flood-Grjotheim 模型^[17]; 熔渣热力学性质的统计模型和 Monte-Carlo^{[18][19]}计算方法; 计算熔渣相图的 Kapaor-Erohberg 模型^[20-22]等等。在工业上, 已应用了熔渣模型计算了硫在渣-铁间的分配, 但与实验结果尚有一定差距。

冶金动力学与反应工程学为优化工艺过程, 利用数学模型完整地描述冶金反应器内的过程, 起着非常重要的作用。数学模型将成为过程工艺更加科学化的工具。因此, 欧洲煤钢联合技术委员会将传质动力学, 反应机理和过程模拟列为重要的基础研究项目。

冶金过程动力学与过程模拟描述冶金体系的理论提出已经 25 年了, 钢包冶金的发展推动了应用理论研究的进一步发展。如用数学模型, 考虑物质流、物质衡算和相界面平衡等计算了多组元同时进行的反应速率; 计算湍流和非湍流条件下液-液界面传质系数, 提出了渣-金氧化和夹杂物分离等动力学模型; 对冶金弥散系统中相数、颗粒、气泡和液滴的尺寸分布以及在熔体中的停留时间等进行了模型试验, 得到一些规律。

表1 近五年冶金物化学术论文分布情况

年份	冶金熔体	冶金工艺理论	冶金热力学	冶金动力学及反应工程学	相图及相平衡	冶金综合利用	计算机在冶金物化中的应用	冶金研究方法	表面物化工程	新技术 ¹⁾ 应用	新法 ²⁾ 冶金	非晶态物理化学	物质结构	固态反应	冶金电化学	环保物理化学
1986	121	97	110	121	64	17	87	31	24	43	38	13	9	3	7	33
1987	144	138	114	123	120	21	108	48	48	66	60	27	18	6	12	45
1988	252	237	198	132	72	33	120	18	54	90	42	12	12	12	27	63
1989	189	321	204	177	54	99	138	51	78	96	72	39	42	33	84	78
1990	278	245	210	257	82	151	164	29	92	101	74	43	27	37	88	95

1) 包括超导激光、等离子、超高压、超低压、超声、热物理、核物理、遗传工程等等

2) 诸如熔融还原、生物冶金、快速凝固、等离子冶金等等。

材料物理化学是材料科学重要的理论基础。用物理化学研究材料形成过程,揭示了本质,为研究、开发和生产新材料提供了理论依据。如应用相图和相变理论指导超导材料研究的深入;应用表面和界面理论研究涂层,用计算机模拟界面结构等,指导了复合材料生产工艺,促进了宇航材料的发展,如碳纤维等增韧补强铝复合材料;用激光化学气相沉积等实现宇航飞船的耐热涂层;研究了超高压、超高温等条件下物质变化的物化规律,出现了爆炸烧结,高温自蔓延等合成新材料的新技术等等。

计算物理化学是一门新兴的边沿科学,它的创始人是美国的 B. R. Kowalski 教授,它利用数据库、知识库、程序库等在计算机上完成物理化学参数的计算。诸如用量子化学法计算反应热效应;用 Monte-Carlo 法计算溶液的热力学性质;我国的陈念贻教授提出了用化学键参数总结物化规律,提出了一系列的半经验公式等等。

冶金物化研究方法着眼于快速、微量、准确和计算机的应用上,不少新技术向冶金物化实验测试渗透。如应用固体电解质快速定氧,发展到定硅、氮、硫、磷、稀土、氢,用超声波研究杂物上浮动力学,以及激光研究三维流场等等。

冶金工艺理论着眼于探求能利用贫矿、节能、减少对环境污染的新工艺,以期取代传统的工艺。在黑色冶金上,可与传统工艺相竞争的是熔态还原,其优点是:不用焦炭,而碳的热效率达到最大值;反应器内氧位高,有利于 Fe 与 Si, Mn, P, Ti 分离,可用于共生矿处理,化学反应速度快;可以实现完全连续化流程。1975 年瑞典皇家理工学院 Eketorp 教授提出了矿石到钢坯的完全连续封闭的生产线建议。在有色冶金中,对低品位、高硫高砷、铅基、包括显微和亚显微金矿等,过去无法氰化回收,现提出了堆浸,催化再氰化浸取,焙烧及微生物氧化,碳酸化转化浮选,以及硫胺、硫代硫酸盐腐殖酸改性浸金和水氧化树脂浆浸出法等非氰提金方法,取得了较大进展。

冶金工艺理论研究的另一个方向就是提高成品质量,如经稀土或金属钙处理后降低钢中的硫,以提高钢的韧性,硫含量可降到双零标准之下,且硫的形态虽经加工后仍保留球形,这样,不只使钢的韧性提高一倍,而且避免了钢的性能异向性。因此,微合金化钢,以及利用钢包冶金获得超纯净钢的工艺很引人注目。

(2) 冶金物化发展趋势 冶金物化的发展服务于冶金工业的发展。当前和未来冶金工业的发展主要是强化和提高产品的质量, 这将依赖于冶金反应动力学与反应工程学的发展和应; 优化工艺, 优化反应器, 在开发新工艺过程中, 在冶金热力学分析的基础上重点开展反应机理和过程的研究。其中, 冶金过程动力学在基础研究中将占重要地位。

①冶金热力学 以往的实验研究已积累了大量的热力学数据, 建立了热力学数据库, 今后的方向:

测定特殊条件下(超高温、超高压等)的热力学性质, 特别是复杂共生矿的有关热力学数据, 为建立三大资源为核心的资源综合利用新流程(熔态还原, 等离子和生物工程分离提纯等)提供热力学分析的基本数据。利用计算机、热力学数据库、数学知识和热力学原理, 找出冶金体系中热力学性质变化规律, 预报未知性质。进一步开发热力学数据库的应用, 实现冶金体系热力学计算的计算机化。把由经验选取热力学数据上升到利用热力学原理、专家系统和由计算机鉴别实测热力学数据的可靠性, 为热力学数据库提供可信的选取实验测定的热力学性质的方法。

把统计力学、量子化学、不可逆过程热力学和耗散结构理论用于冶金理论研究, 计算热力学性质、动力学参数, 揭示金属腐蚀, 生物冶金这些宏观现象的微观本质。

当前, 为开发熔态还原工艺在三大资源综合利用上的前景, 研究复杂体系中选择性还原的热力学条件, 测定相应体系中组元的活度; 为开发复合材料的研究, 利用固体电解质等有效的手段测定金属间化合物、复杂氧化物的生成自由焓及在相应体系中组元的活度。

②冶金动力学及反应工程学 八十年代相继建立了反应器的二维、三维数学模型, 如考虑气体流动、传热和反应的高炉数学模型, 用于转炉的循环流动模型, 通过解析计算得到均匀混合时间等等, 促进了工艺的改革与发展。

开展以节能、提高冶金产品质量、减少对环境污染和利用贫矿为目的的新流程中反应器内冶金动力学及反应工程学研究。

当前, 为实现炉外精炼和钢包冶金, 研究碱金属、碱土金属及其化合物与P、S、V、Nb、Mn等元素的反应动力学; 不同合金系去气动力学, 如Fe-Cr-C系脱氮动力学等。为改进现有流程, 研究描述弥散体系中气泡、液滴均匀混合传质及反应的数学物理模型; 建立薄板连铸数模等。

③冶金熔体 冶金四大熔体中对金属熔体和熔盐研究较成熟, 熔渣研究较多, 熔铈相对较落后。对较成熟的应采用计算机模拟其结构, 使理论与实验相吻合; 对相对较弱的将应用近代技术如激光、核技术等探讨其结构。用激光研究CaO-SiO₂-TiO₂渣系的结构已有报导。为配合资源综合利用, 研究有价元素在渣-金属间分配。

④冶金物化研究方法 随着冶金工艺的强化, 要求快速、准确的测试方法。因此要进一步深入研究固体电解质的理论, 发展薄膜固体电解质, 如Li₂O、B₂O₃薄膜固体电解质合成技术。在此基础上推广固体电解质Si、N、H、C、SO₂、S、P、Re、Al等的技术与应用。建立净化 and 监测环境的新方法, 如循环利用冶金工业废弃物的方法, 瑞典已采用等离子技术回收烟尘排出的铅、锌。

⑥材料物理化学 探讨从冶金到材料生产的一体化, 一步成材。当前重点研究界面物化在复合材料中应用; 测定、计算与生产超导材料有关的相图, 指导超导材料合成工艺。

⑥计算物理化学 用计算机计算热力学参数,模拟物质结构,绘制微观图象、设计提取冶金流程,完成冶金体系中的物理化学计算。

三、冶金物化的中长期研究方向

根据我国冶金工业发展的趋势,分析当前国外冶金物化发展的水平,我们认为,要使我我国冶金物化有较大的发展,如下几方面应作为中长期研究方向。

(1) 我国多金属复杂共生矿较多,除三大资源外,还有高磷、高砷、高锰、硼镁铁矿,以及盐湖、海洋锰结核矿等等。为了开发利用这些资源,在以往的基础上深入开展共生矿物理化学基础研究,是开发新工艺、新流程的理论依据。

(2) 为快速建立熔融态还原新工艺流程,应研究煤粉燃烧、矿粉还原动力学;多相流体力学;固体颗粒、熔渣、金属液、钎的弥散乳化,混合,传输等基本规律。

(3) 为开发新技术在冶金中的应用,注意研究超高温等特殊条件下的冶金物化规律,如为开发等离子冶金、涂层、激光表面处理等工艺。又如为开发生物冶金工艺流程,研究生化冶金反应规律等等。

(4) 加强冶金反应动力学与反应工程学的研究,建立数学物理模型,探讨结合冶金工艺的参数计算方法,以期达到应用的目的。如配合氧煤炼铁的模拟与优化;配合快速凝固的偏析—传热—应力分布模型;熔盐电解过程中三维数模与界面变化规律等等。

(5) 深入研究燃烧理论与结构宏观动力学,开发高温自蔓延技术在冶金和材料科学中的应用。

(6) 适当开展微观物理化学理论(统计、量子、不可逆、耗散结构等)在冶金中的应用研究,这对揭示宏观现象的本质,寻找冶金新概念、新规律、新理论,发展冶金学科具有深远意义。

(7) 深化计算机在冶金物化中的应用,用已有的数据库、知识库、程序库、补充专家系统,完成冶金热力学与动力学参数计算,模拟物质结构,绘制微观图象,设计提取冶金新流程等。

参 考 文 献

- [1] H. Schenck. Einführung in die Physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse. Band I. 1932; Band II, 1934. Springer Verlag.
- [2] М. Темкин. ЖХФ 20, 105 (1946)
- [3] C. R. Taylor & J. Chipman. Trans. AIME. 154. 228 (1943)
- [4] H. J. T. Ellingham. J. Soc. Chem. Ind. 63. 125 (1944)
- [5] F. D. Richardson & J. H. E. Jeffes. J. Iron Steel Inst. (London)
- [6] L. S. Darken. J. Am. Chem. Soc., 72. 2909 (1950)
- [7] G. N. Lewis & Randall (2nd Edition revised by K. S. Pitzer & L. Brewer). Thermodynamics, McGrawHill, 1961.
- [8] J. F. Elliott & J. Chipman. J. Am. Chem. Soc., 73. 2682 (1951)
- [9] C. Wagner. Thermodynamics of Alloys. pp19-21. 1952. Addison-Wesley.

- [10] H. A. C. Mckay, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 237 (1953)
- [11] R. Schuhmann, *Acta Met.*, 3, 219 (1955)
- [12] N. A. Gokcen, *J. Phy. Chem.*, 64, 401 (1960)
- [13] C. Wagner, *Phy. Chem. of Steelmaking*, pp237-251, M. I. T. Press, 1958.
- [14] J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 51, 66 (1929)
- [15] E. A. Guggenheim, *Mixtures*, Oxford University Press, 1952.
- [16] H. J. Engell, *Stahl Eisen* 94, 1085 (1974)
- [17] H. Flood & K. Grjotheim, *J. Iron Steel Inst.* (London), 171, 64 (1952)
- [18] C. Borgianni & P. Granati, *Met. Trans.* 8B, 147 (1977)
- [19] C. Borgianni & P. Granati, *Met. Trans.* 10B, 21 (1979)
- [20] M. L. Kapoor & M. G. Froberg, *Archiv Eisenh.*, 41, 1035 (1970)
- [21] M. L. Kapoor, G. M. Mehrotra & M. G. Froberg, *Archiv Eisenh.*, 45, 213 (1974)
- [22] G. M. Mehrotra, M. G. Froberg & M. L. Kapoor, *Archiv Eisenh.*, 47, 719 (1976)

THE DEVELOPMENT TRENDS AND PRIOR RESEARCH AREAS IN PHYSICO-CHEMISTRY OF PROCESS METALLURGY

Li Wenchao Wei Shoukun

(University of Science and Technology of Beijing)

Zhang Yuqing

(Department of Materials and Engineering Science, NSFC)

Xu Caidong

(Guizhou Academia)

Abstract

In this paper, the research areas of Physico-Chemistry of Process Metallurgy and its three developmental periods have been described mainly as well as its development situation in recent five years. Then its prior research areas in ten years were suggested.