



«Технология изготовления изделий из порошков и пластмасс»

Лекция 4

Порошковая металлургия.

Получение порошков способом восстановления химических соединений

Lec_4_TIIP_MC41_LNA_23_02_2017

Лалазарова Н.А.

Содержание

✦ 4.1. Методы восстановления химических соединений.
Получение порошков железа восстановлением оксидов углеродом

✦ 4.2. Методы восстановления химических соединений различных металлов

✦ 4.3. Методы получения порошков электролизом

✦ 4.4. Получение порошков металлов методом термической диссоциации карбониллов

✦ 4.5. Свойства порошков

✦ Контрольные вопросы

✦ Задания для самостоятельной работы

✦ Список литературы

4.1. МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДОВ УГЛЕРОДОМ

Под *восстановлением* в порошковой металлургии понимают процесс получения металла из его химического соединения путем отнятия неметаллической составляющей (кислорода, солевого остатка и др.) при помощи какого-либо вещества, называемого восстановителем.

Восстановитель – это вещество, которое при заданной температуре процесса обладает большим химическим сродством к неметаллической

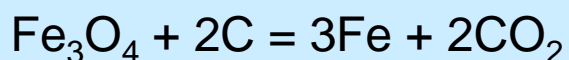
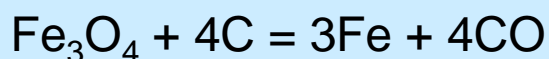
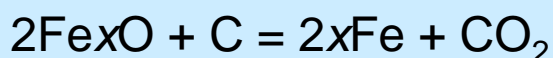
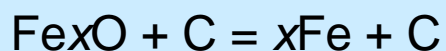
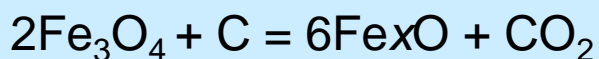
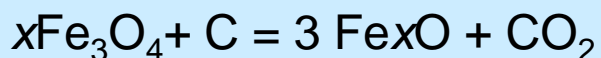
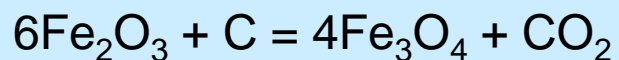
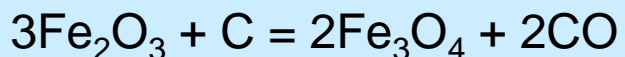


составляющей восстанавливаемого соединения, чем металл, входящий в это соединение.

Доля производства порошков железа и сплавов на его основе составляет более 80 % всего производства металлических порошков. Для получения железных порошков или сплавов железа применяются разнообразные методы. Методы восстановления обеспечивают производство примерно половины всех потребляемых промышленностью порошков железа.

МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДОВ УГЛЕРОДОМ

Сырьем для порошковой металлургии служат оксиды железа, рудные концентраты или его хлористые соединения. Наиболее распространенным сырьем являются окисленные руды железа или прокатная окалина. Методы восстановления обеспечивают производство примерно половины всего потребляемого порошка железа и его сплавов. **Восстановление твердым углеродом.** Реакция восстановления оксидов железа твердым углеродом протекает по следующему механизму:



Однако непосредственное взаимодействие твердых частиц железа с углеродом развивается слабо из-за малой поверхности взаимодействия частиц шихты. Прямая химическая реакция между твердыми компонентами шихты наблюдается только в самом начале процесса.

МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВОДОРОДОМ

Доля производства порошков железа и сплавов на его основе составляет более 80 % всего производства металлических порошков.

Для получения железных порошков или сплавов железа применяются разнообразные методы.



Методы восстановления обеспечивают производство примерно половины всех потребляемых промышленностью порошков железа.

Сырьем для порошковой металлургии служат оксиды железа, рудные концентраты или его хлористые соединения.

МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ВОДОРОДОМ

Процесс восстановления Fe_2O_3 до железа водородом происходит по трехступенчатой (свыше $572\text{ }^\circ\text{C}$) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}_x\text{O} \rightarrow \text{Fe}$ или двухступенчатой (ниже $572\text{ }^\circ\text{C}$) $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ схеме.

Механизм восстановления оксидов железа водородом идентичен механизму восстановления оксидов железа CO .

Железный порошок, получаемый восстановлением окисного сырья водородом, отличается высокой чистотой и повышенной активностью при спекании.

Хлоридный способ получения порошков железа применяют также для получения природнолегированных (2,5–8,0 % легирующих элементов) порошков железа высокой чистоты.

4.2. МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Медные, никелевые и кобальтовые порошки легко получают восстановлением окислов этих металлов, так как они обладают низким сродством к кислороду. Сырьем для производства порошков этих металлов служат либо окись меди Cu_2O , CuO , закись никеля NiO , окись - закись кобальта Co_2O_3 , Co_3O_4 , либо окалина от проката проволоки, листов и т.д.

Восстановление проводят в муфельных или в трубчатых печах водородом, диссоциированным аммиаком или конвертированным природным газом.

Температура восстановления сравнительно низкая: меди - $400\text{...}500^\circ\text{C}$, никеля - $700\text{...}750^\circ\text{C}$, кобальта - $520\text{..}570^\circ\text{C}$.

Длительность процесса восстановления 1...3 ч при толщине слоя окисла 20..25 мм. После восстановления получают губку, которая легко растирается в порошок.

МЕТОДЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Порошок меди может быть получен твер-дофазным взаимодействием ее кислородсодержащих соединений или солей с реагентом-восстановителем. Сырьем обычно служат окалина, образующаяся при производстве медного проката или проволоки, или высший оксид меди CuO , а восстановителем – либо газ (водород, конвертированный природный газ, диссоциированный аммиак), либо твердый углерод (графит, древесный уголь).

Порошок вольфрама получают из вольфрамового ангидрида, являющегося продуктом разложения вольфрамовой кислоты H_2WO_4

(прокаливание при $700\text{...}800\text{ C}$) или паравольфрамата аммония $5(\text{Na}_4)_2\text{O}\cdot 12\text{WO}_3\cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (разложение при 300 C и более).

Восстановление проводят либо водородом при температуре $850\text{..}900\text{ }^\circ\text{C}$, либо углеродом при температуре $1350\text{..}1550\text{ }^\circ\text{C}$ в электропечах. Этим методом (восстановления) получают порошки молибдена титана, циркония, тантала, ниобия, легированных сталей и сплавов.

4.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Этот способ наиболее экономичен при производстве химически чистых порошков меди. Физическая сущность электролиза состоит в том, что при прохождении электрического тока водный раствор или расплав соли металла, выполняя роль электролита, разлагается, металл осаждается на катоде, где его ионы разряжаются $Me + ne = Me$.

Сам процесс электрохимического превращения происходит на границе электрод (анод или катод) - раствор.

Источником ионов выделяемого металла служат как правило, анод, состоящий из этого металла, и электролит, содержащий его растворимое соединение.

Такие металлы как никель, кобальт, цинк выделяются из любых растворов в виде однородных плотных зернистых осадков. Серебро и кадмий осаждаются из простых растворов в форме разветвленных кристаллитов, а из растворов цианистых солей - в виде плотных осадков.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ

Размеры частиц осаждаемого порошка зависят от плотности тока, наличия коллоидов и поверхностно активных веществ. Очень большое влияние на характер осадков оказывает чистота электролита, материал электрода и характер его обработки.

Производительность электролиза оценивается на основании закона Фарадея по электрохимическому эквиваленту

$$q = C \cdot I \cdot T$$

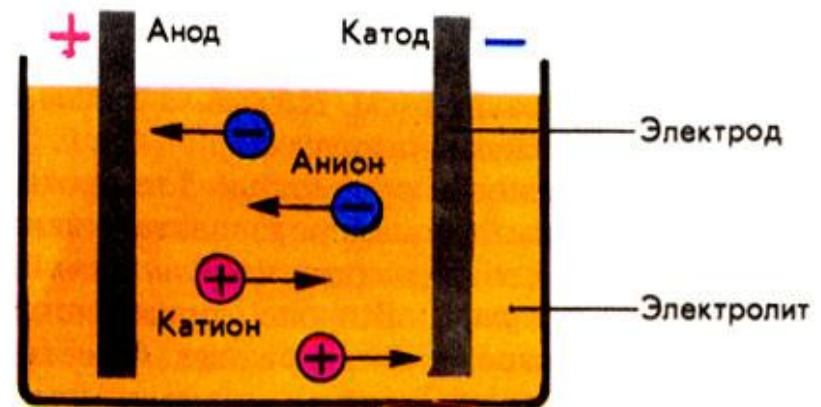
где q - количество выделившегося на электроде порошка, г,

I - сила тока, А,

T - время, ч,

C - электрохимический эквивалент.

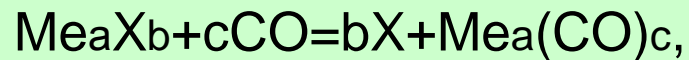
Количество выделившегося на электроде порошка всегда меньше теоретического.



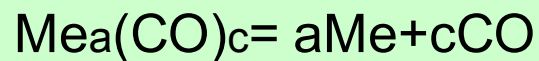
4.4. ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ КАРБЕНИЛОВ

Карбонилы - это соединения металлов с окисью углерода $Me(CO)_c$, обладающие невысокой температурой образования и разложения. Процесс получения порошков по этому методу состоит из двух главных этапов:

- получение карбонила из исходного соединения



- образование металлического порошка



Основным требованием к таким соединениям является их легколетучесть и небольшие температуры образования и термического разложения (кипения или возгонки).

На первой операции - синтеза карбонила - отделение карбонила от ненужного вещества X достигается благодаря летучести карбонила.

На втором этапе происходит диссоциация (разложение) карбонила путём его нагрева.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ КАРБЕНИЛОВ

При этом возникающий газ CO может быть использован для образования новых порций карбенилов. Для синтеза карбенилов используют металлсодержащее сырье: стружку, обрезки, металлическую губку и т.п.

Карбенильные порошки содержат примеси углерода, азота, кислорода (1...3%).



Очистку порошка производят путем нагрева в сухом водороде или в вакууме до температуры 400...600 °C.

Этим методом получают порошки железа, никеля, кобальта, хрома, молибдена, вольфрама, некоторых металлов платиновой группы. Наибольшее практическое значение в настоящее время карбенильный метод имеет для производства порошков никеля и железа.

Карбенильные порошки кроме высокой чистоты обладают специфическими, уникальными свойствами. Так, у карбенильных порошков железа частицы идеальной сферической формы, высокой дисперсности, луковичного строения, высоких микротвердости и электромагнитных свойств.

4.5. СВОЙСТВА ПОРОШКОВ

Свойства металлических порошков делятся на **химические, физические и технологические**. Химические свойства металлического порошка зависят от химического состава, который определяется методом получения порошка и химическим составом исходных материалов. Содержание основного металла в порошках составляет 98...99%.

Допустимое количество примесей в порошке определяется допустимым их количеством в готовой продукции.



Исключение сделано для окислов железа, меди, никеля, вольфрама и некоторых других, которые при нагреве в присутствии восстановителя легко образуют активные атомы металла, улучшающие спекаемость порошков.

Содержание таких окислов в порошке может составлять 1...10%. В металлических порошках содержится значительное количество газов (кислород, водород, азот и др.), как адсорбированных на поверхности, так и попавших внутрь частиц в процессе изготовления или при последующей обработке,

СВОЙСТВА ПОРОШКОВ

При восстановлении химических соединений часть газов - восстановителей и газообразных продуктов реакции - не успевает выйти наружу и находится либо в растворенном состоянии, либо в виде пузырей. Электролитические порошки содержат водород, выделяющийся на катоде одновременно с осаждением на нем металла.

В карбонильных порошках присутствуют растворенные кислород, окись и двуокись углерода, а в распыленных порошках - газы, механически захваченные внутрь частиц.

Большое количество газов увеличивает хрупкость порошков и затрудняет прессование.

Интенсивное выделение газов из спрессованной заготовки при спекании может привести к растрескиванию изделий.

Поэтому перед прессованием или в его процессе применяют вакуумирование порошка, обеспечивающее удаление значительного количества газов. При работе с порошками учитывают их токсичность и пирофорность, т.е. способность к самовозгоранию при соприкосновении с воздухом, что может привести к воспламенению порошка и даже взрыву. Практически все порошки оказывают вредное воздействие на организм человека однако в компактном виде (в виде мелких частичек порошка) большинство металлов безвредно.

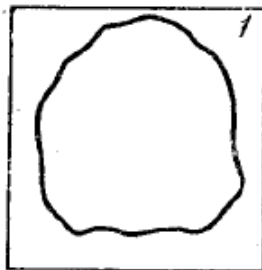
ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ.

Физические свойства порошков: форма, размеры и гранулометрический состав, удельная поверхность, плотность и микротвердость частиц. В зависимости от метода изготовления порошка получается соответствующая форма частиц: сферическая - при карбонильном способе в распылении,

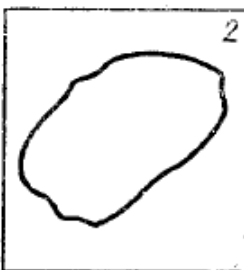
угловатая - при измельчении в шаровых мельницах, пластинчатая при вихревом измельчении, дендритная - при электролизе, округлая - при распылении.

Эта форма частиц может несколько изменяться при последующей обработке порошка (размол, отжиг, грануляция). Контроль формы частиц выполняют на микроскопе. Форма частиц значительно влияет на плотность, прочность и однородность свойств прессованного изделия.

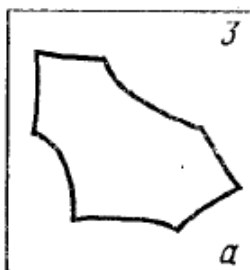
Размер частиц порошков, получаемых различными методами колеблется от долей микрометра до 1 мм. Для получения прочной прессовки необходим порошок с определенными размерами частиц и набором их по крупности. В практике никогда не встречаются металлические порошки с частицами одной крупности.



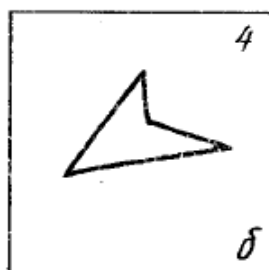
1
Сферическая
(l_{\max}/l_{\min}
от 1,0 до 1,2)



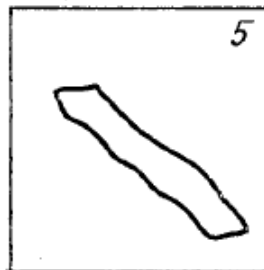
2
Округлая
(l_{\max}/l_{\min}
от 1,2 до 2,0)



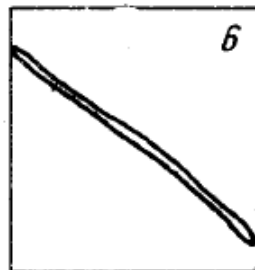
3
Угловатая
(l_{\max}/l_{\min} от 2,0 до 5,0)
а) с наличием криволинейных поверхностей



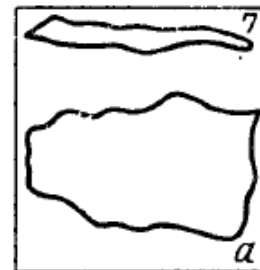
б) с наличием острых углов плоских граней



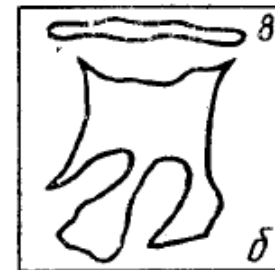
5
Стержневая
(l_{\max}/l_{\min}
от 5,0 до 25,0)



6
Игольчатая
(l_{\max}/l_{\min}
свыше 25,0)



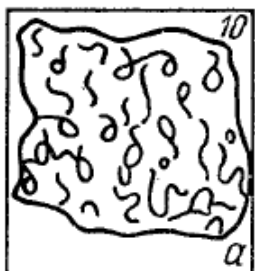
7
а) сферической, округлой или угловатой формы



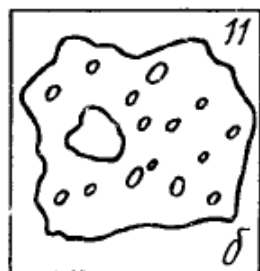
б) брызгообразной формы



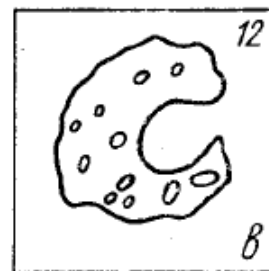
9
Дендритная



а) губчатая (с наличием сквозных пор)

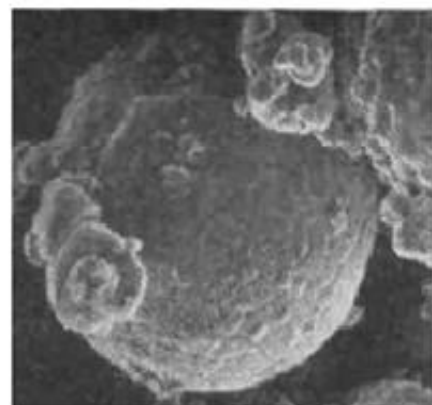


б) пористая (с наличием закрытых пор)

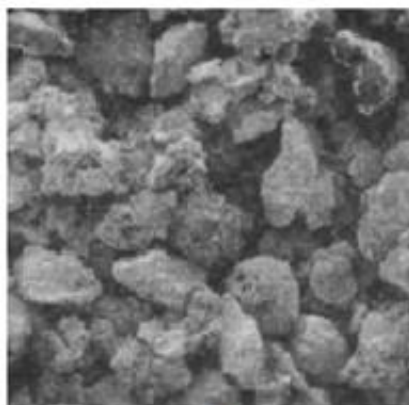


в) полая (с наличием единичных пустот с площадью более 25 % площади проекции частицы)

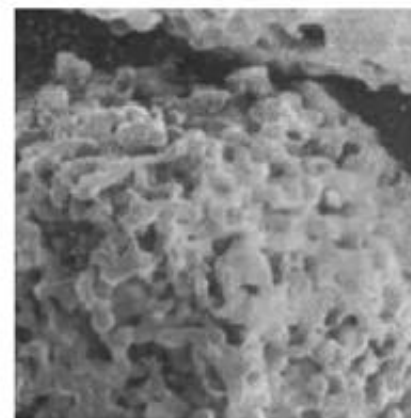
ГОСТ
25849-83
«Порошки
металлические. Метод
определения
формы
частиц».



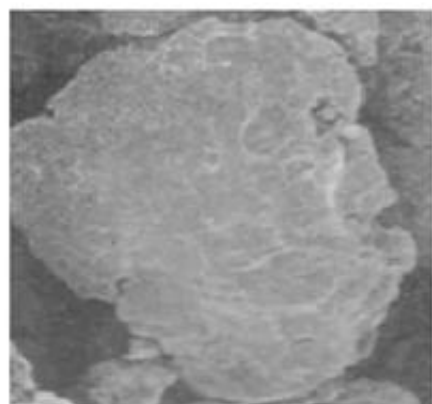
а



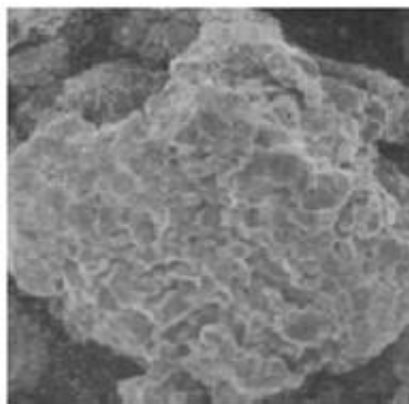
б



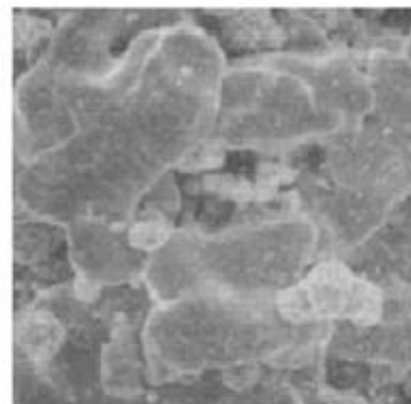
в



г



д



е

Рис.1.2. Форма частиц порошков: а - сферическая, (X 500); б - осколочная (X 100); в - коралловидная (X700); г - плотная (X500); д - губчатая (X 500); е - бородавчатая (X 500)

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ.

Самый широкий диапазон размеров частиц у порошков полученных восстановлением и электролизом. Количественное соотношение объемов частиц различных размеров к общему объему порошка называют **гранулометрическим составом.**

Удельная поверхность - это сумма наружных поверхностей всех частиц, имеющих в единице объема или массы порошка.



Прибор для определения удельной поверхности ПСХ-10

Для металлических порошков характерна величина удельной поверхности от 0,01 до 1 м²/г

(у отдельных порошков - 4 м²/г у вольфрама, 20 м²/г у карбонильного никеля). Удельная поверхность порошка зависит от метода получения его и значительно влияет на прессование и спекание.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ.

Действительная плотность порошковой частицы, носящая название пикнометрической, в значительной мере зависит от наличия примесей, закрытых пор, дефектов кристаллической решетки и других причин и отличается от теоретической.

Плотность определяют в приборе - пикнометре, представляющем собой колбочку определенного объема и заполняемую сначала на $2/3$ объема порошком,

после взвешивания дозаполняют жидкостью, смачивающей порошок и химически инертной к нему.

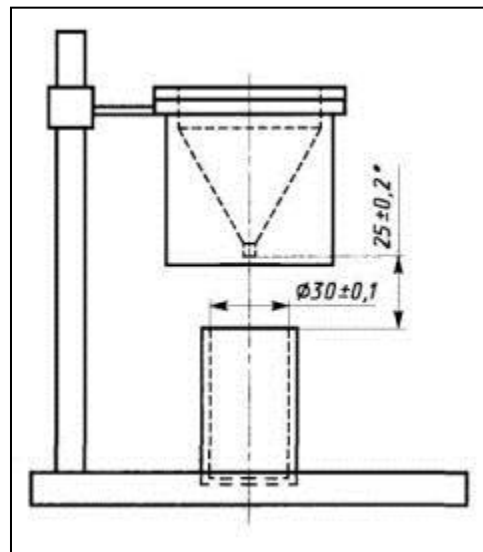
Затем снова взвешивают порошок с жидкостью. И по результатам взвешиваний находят массу порошка в жидкости и занимаемый им объем. Деление массы на объем позволяет вычислить **пикнометрическую плотность порошка**. Наибольшее отклонение плотности порошковых частиц от теоретической плотности наблюдают у восстановленных порошков из-за наличия остаточных окислов, микропор, полостей.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ

Под технологическими свойствами порошков понимают: насыпную массу порошка; текучесть; прессуемость и др.

Насыпная масса

(плотность) порошка – это масса единицы его объёма при свободной насыпке. Она определяется плотностью материала порошка, размером и формой его частиц, плотностью укладки частиц и состоянием их поверхности.



ГОСТ 19440-94

«Порошки металлические»

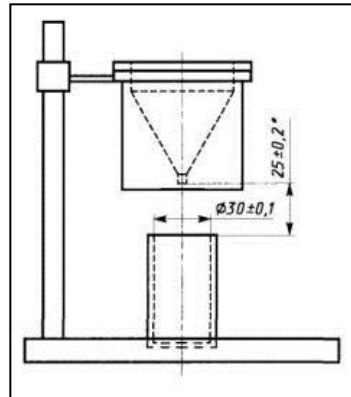
Определение насыпной плотности методом с использованием воронки.

Например, сферические порошки с гладкой поверхностью обеспечивают более высокую насыпную плотность.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ.

Текучесть порошка – это способность перемещаться под действием силы тяжести. Она оценивается временем истечения определённой навески (50 г) через калиброванное отверстие (диаметр 2,5 мм). Текучесть зависит от плотности материала, гранулометрического состава,

формы и состояния поверхности частиц и влияет на производительность автоматических прессов при прессовании, так как она определяет время заполнения порошком пресс-формы.



Текучесть ухудшается при увлажнении порошка, увеличении его удельной поверхности и доли мелкой фракции.

**ГОСТ 20899-98 (ИСО 4490-78) Порошки металлические.
Определение текучности с помощью калиброванной воронки
(прибора Холла)**

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ

Прессуемость порошка – это способность порошка под влиянием внешнего усилия приобретать и удерживать определённую форму и размеры.

Непосредственных методов определения прессуемости нет. Прессуемость характеризуется прочностью прессовки после снятия давления. Чем лучше прессуемость порошка, тем выше прочность прессовки.

Порошки одного и того же химического состава, но с разными физическими характеристиками могут обладать различными технологическими свойствами, что влияет на условия дальнейшего превращения порошков в готовые изделия.

Физические, химические и технологические свойства порошков находятся в непосредственной зависимости от метода получения порошка.

Контрольные вопросы

1. Какие существуют методы восстановления железа из химических соединений?
2. Какие существуют методы восстановления меди из химических соединений?
3. Какие Вы знаете химические свойства порошков?
4. Какие Вы знаете физические свойства порошков?
5. Какие Вы знаете технологические свойства порошков?

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Изучить стандарты на определение физических и технологических свойств порошков



Кафедра технології металлов и матеріалознавства

Лалазарова Наталиа Алексеевна

г. Харьков, ул. Петровского, 25, ХНАДУ, КАФЕДРА ТМ и М
Tel.(8-057)707-37-92