621.762
Н561

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

Т. М. Нестеренко
В. О. Скачков
О. С. Воденнікова

ТЕОРІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

Навчально-методичний посібник

для студентів ЗДІА
напряму навчання 6.050401 «Металургія»
(«Металургія чорних металів», «Металургія кольорових металів»)
денної та заочної форм навчання

Міністерство освіти і науки України
Запорізька державна інженерна академія

Затверджено до друку
рішенням науково-методичної ради ЗДІА,
протокол № 3 від 19.05.2016 р.

ТЕОРІЯ І ТЕХНОЛОГІЯ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

Навчально-методичний посібник

для студентів ЗДІА
напряму навчання 6.050401 «Металургія»
(«Металургія чорних металів», «Металургія кольорових металів»)
денної та заочної форм навчання

Рекомендовано до видання
на засіданні кафедри МКМ,
протокол № 20 від 17.05.2016 р.

Запоріжжя
ЗДІА
2016

ББК 621.762
Н 561

Т. М. Нестеренко, к.т.н., доцент
В. О. Скачков, к.т.н., доцент
О. С. Воденнікова, к.т.н., доцент

Відповідальний за випуск: *зав. кафедри МКМ,*
професор А. Г. Мнухін

Рецензенти:
С. М. Григорьєв*, доктор технічних наук, професор Запорізького національного університету;*
М. Ю. Пазюк*, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри "Автоматизованого управління технологічними процесами" Запорізької державної інженерної академії*

Нестеренко Т.М.

Н 561 Теорія і технологія порошкової металургії: Навчально-методичний посібник для студентів ЗДІА напряму навчання 6.050401 «Металургія» («Металургія чорних металів», «Металургія кольорових металів») денної та заочної форм навчання / Нестеренко Т. М., Скачков В. О., Воденнікова О. С.; Запоріз. держ. інж. акад. – Запоріжжя: ЗДІА, 2016. – 192 с.

Навчально-методичний посібник призначений для студентів напряму навчання 6.050401 «Металургія» («Металургія чорних металів», «Металургія кольорових металів»), які вивчають дисципліну "Теорія і технологія порошкової металургії", виконують лабораторні роботи та проходять тестування. Посібник містить лекційний матеріал, методичні вказівки до виконання лабораторного практикуму, тестові запитання для самоконтролю знань, глосарій, перелік рекомендованої літератури.

ЗМІСТ

Вступ..... 6
І ЛЕКЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ..... 7
1 Загальна характеристика методу порошкової металургії..... 7
1.1 Історія розвитку порошкової металургії..... 7
1.2 Типова технологічна схема виробництва заготовок і виробів методом порошкової металургії..... 9
Контрольні запитання..... 11
2 Металевий порошок. Класифікація методів виробництва порошків..... 12
2.1 Металевий порошок..... 12
2.2 Класифікація методів виробництва порошків..... 14
Контрольні запитання..... 17
3 Механічні методи виробництва порошків..... 18
3.1 Загальні відомості..... 18
3.2 Подрібнення твердих матеріалів у млинах різних типів..... 19
3.3 Обробка металів різанням..... 23
3.4 Подрібнення ультразвуком..... 26
3.5 Диспергування та грануляція розплавів..... 27
3.5.1 Загальні відомості..... 27
3.5.2 Виробництво металевих порошків розпиленням..... 34
Контрольні запитання..... 40
4 Фізико-хімічні методи виробництва порошків..... 41
4.1 Відновлення хімічних сполук металів..... 41
4.1.1 Загальні відомості..... 41
4.1.2 Відновники..... 46
4.1.3 Виробництво порошків титану відновленням..... 49
4.1.4 Виробництво порошків заліза і його сплавів відновленням..... 55
4.1.5 Відновлення хімічних сполук металів з розчинів..... 61
4.2 Виробництво металевих порошків електролізом..... 75
4.2.1 Загальні відомості..... 75
4.2.2 Електролітичне виробництво металевих порошків..... 79
4.3 Метод термічної дисоціації карбонілів..... 81

4.4 Отримання порошків металоподібних тугоплавких
сполук..... 83
4.4.1 Відновні процеси і прямий синтез з елементів..... 83
4.4.2 Високотемпературний синтез, що самопоширюється..... 85
Контрольні запитання..... 89
5 Властивості металевих порошків і методи їх контролю..... 91
5.1 Хімічні властивості..... 91
5.2 Фізичні властивості..... 94
5.3 Технологічні властивості..... 99
Контрольні запитання..... 101
6 Формування порошків..... 102
6.1 Підготовка порошків..... 102
6.2 Закономірності ущільнення порошків у прес-формі..... 103
6.3 Методи формування..... 105
Контрольні запитання..... 111
7 Спікання..... 112
7.1 Види спікання..... 112
7.2 Твердофазне спікання..... 113
7.2.1 Спікання однокомпонентних систем..... 113
7.2.2 Спікання багатокомпонентних систем……..... 121
7.3 Рідкофазне спікання..... 122
7.4 Новітні технології спікання..... 124
Контрольні запитання..... 127
8 Продукція порошкової металургії..... 128
8.1 Антифрикційні матеріали..... 128
8.2 Фрикційні матеріали..... 133
8.3 Конструкційні матеріали..... 134
8.4 Фільтраційні матеріали..... 135
8.5 Електротехнічні матеріали..... 135
8.6 Твердосплавні матеріали..... 137
8.7 Мінералокерамічні матеріали..... 141
8.8 Композиційні матеріали..... 141
Контрольні запитання..... 142
II ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ..... 143
Лабораторна робота №1. Отримання порошку вольфраму

відновленням вуглецем..... 143
Лабораторна робота №2. Отримання залізних порошків відновленням оксидів заліза твердим вуглецем..... 148
Лабораторна робота №3. Отримання мідного порошку цементацією..... 153
Лабораторна робота №4. Отримання мідного порошку електролізом..... 158
Лабораторна робота №5. Методи контролю фізичних властивостей порошків..... 164
Лабораторна робота №6. Методи контролю хімічних і технологічних властивостей порошків..... 169
Лабораторна робота №7. Вивчення впливу тиску пресування на ущільнення порошку..... 176
ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ..... 181
ГЛОСАРІЙ..... 187
Використана та рекомендована література..... 190

ВСТУП

Дисципліна “Теорія і технологія порошкової металургії” є загальнотехнічною, яка забезпечує технологічну підготовку майбутнього фахівця.

Метою викладання дисципліни є надбання студентами знань про основи теорії, технології та апаратурне оформлення процесів отримання металевих порошків, виробництва заготовок і спечених виробів з них.

Після вивчення дисципліни студент має:

– ***знати*** типову технологічнуі схему виробництва заготовок і виробів методами порошкової металургії; класифікацію методів отримання металевих порошків; фізико-хімічну суть процесів виробництва порошків металів і сплавів; конструкцію та принцип дії агрегатів порошкової металургії; властивості металевих порошків та методи їх визначення;

– ***вміти*** оцінити якість та вибрати вихідну сировину, матеріали відповідно до умов виробництва металевих порошків; вибрати технологічну схему підготовки вихідних матеріалів та отримання порошків металів і сплавів; вибрати основні металургійні агрегати та режими їх роботи для реалізації технологічного процесу; визначити перелік технологічних операцій виготовлення порошків; оцінити якість та властивості порошків металів і сплавів; визначити забезпеченість виробництва металевих порошків необхідними матеріалами, механізмами та індивідуальними засобами праці.

Набуті студентами знання та навички з дисципліни “Теорія і технологія порошкової металургії” будуть необхідні їм при вивченні спеціальних дисциплін щодо отримання та обробки металів, написанні випускного дипломного проекта (роботи), у подальшій професійній діяльності.

І ЛЕКЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ

1 ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДУ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

1.1 Історія розвитку порошкової металургії

Порошкова металургія – це галузь науки і техніки, яка охоплює сукупність методів виробництва порошків металів і металоподібних сполук, напівфабрикатів та виробів з них або їх сумішей з неметалевими порошками без розплавлення основного компонента (але інші компоненти можуть бути і рідкими). Тобто порошкова металургія не лише виробляє порошок, кінцева ціль її – напівфабрикати та вироби.

Серед наявних різноманітних способів обробки металів порошкова металургія займає особливе місце, оскільки дозволяє не тільки виготовляти вироби (які називають спеченими) різних форм і призначення, але і створювати принципово нові матеріали, отримувати які іншим способом надто важко або взагалі неможливо. Порошкова металургія успішно конкурує з литтям, обробкою тиском, різанням і іншими методами, доповнюючи або замінюючи їх.

Рисунок 1.1 – Залізна колона в м. Делі (Індія)

Порошкова металургія була відома з сивої давнини. Так, близько 3000 р. до н.е. вже отримували залізо в твердому стані без плавлення руди, відновлюючи її деревним вугіллям при горінні вогнищ. Славнозвісний пам’ятник Індії колона в Делі (рис. 1.1) – виконана з найчистішого заліза (99,72 % Fe) масою 6,5 т, має висоту 7,3 м при діаметрі основи 41,6 см, а у верху – 29,5 см і відноситься до 415 р. н.е. Однак аж до початку XIX століття не було відомо способів отримання температур, достатніх для розплавлення чистого заліза і лиття виробів з нього.

Проте після того як люди навчились плавити метал, металовиробнича порошкова металургія була забута і від-

новилась лише в 1826 р., коли за дорученням Російського монетного двору російські інженери Петро Григорович Соболевський (1782–1841 рр.) та Василь Васильович Любарський (1795–1854 рр.) розробили методику виготовлення монет і виробів з платинового порошку пресуванням і спіканням. 26 травня 1826 р. їх вироби (медалі, тиглі, чаши, жетони та ін.) були продемонстровані на засіданні Санкт-Петербурзької Академії наук. Через два роки аналогічним методом, тобто послідовним чергуванням нагрівання та обтиснення, платину отримав англієць У.Х. Волластан (1766–1828 рр.).

Наприкінці XIX століття метод гарячого пресування порошків отримав розвиток в США, а на початку XX століття – в Німеччині.

З кінця XIX ст. перед світовою наукою та технікою серйозно постала проблема тугоплавких металів (з температурою плавлення понад 3000 °С). Згодом виникла ще й проблема щодо матеріалів, які б могли обробляти ці метали. В зв'язку з необхідністю вирішення цих проблем новий імпульс розвитку одержав метод порошкової металургії.

Становлення порошкової металургії в Україні відноситься до середини XX століття. У 1952 р. в Києві при Інституті чорної металургії АН УРСР була організована Лабораторія спеціальних сплавів, яку очолив відомий вчений І. М. Францевич (1905–1985 рр.). На базі лабораторії в 1955 р. був заснований Інститут металокераміки і спецсплавів АН УРСР, який в 1965 р. перейменований в Інститут проблем матеріалознавства (ІПМ) АН УРСР. Результати досліджень відновлення оксидів заліза газом і вуглецем покладено в основу для створення в 60-х роках великомасштабного виробництва залізного порошку на Броварському заводі порошкової металургії і Дніпровському алюмінієвому заводі (нині ВАТ "ЗАлК"). За результатами прикладних досліджень вчених ІПМ НАН України створено багато промислових технологій порошкової металургії.

Окрім ІПМ НАН України, наукові дослідження проводили також інші науково-дослідні організації і вищі навчальні заклади України. Так, в ДП "ДНДП Інститут титану" (м. Запоріжжя) розроблено технологію отримання титанових порошків і виробництва виробів з них; у ДП "УкрНДІспецсталь" (м. Запоріжжя) створено технологію отримання порошків швидкорізальних сталей методом розпилення і отримання заготовок для ріжучого і штампового инстумента методами гарячого ізостатичного пресування і екструзії та ін. В області порошкової металургії проводять дослідження в НТУ "КПІ" (м. Київ), ЗНТУ і ЗДІА (м.Запоріжжя) та ін.

1.2 Типова технологічна схема виробництва заготовок і виробів методом порошкової металургії

Типова технологічна схема (рис. 1.2) виробництва заготовок і виробів методом порошкової металургії складається з таких основних операцій: а) виробництво порошків металу або суміші порошків різних матеріалів; б) формування заготовок з порошків; в) спікання заготовок; г) остаточна обробка (доведення, регулювання структури, калібрування, механічна і хіміко-термічна обробка тощо).

Кожна з вказаних операцій вносить свій внесок у формування властивостей кінцевих спечених виробів. Можливі відхилення від типової технологічної схеми: поєднання операцій формування і спікання (наприклад, гаряче пресування); спікання вільно насипаного порошку (відсутня операція формування заготовок з порошку); застосування просочення спеченого пористого брикету рідким компонентом; відсутність будь-якої обробки після спікання.

Сукупність основних і додаткових технологічних операцій дозволяє вирішувати за допомогою порошкової металургії два найважливіші завдання, що визначають напрям її розвитку в даний час: а) виготовляти матеріали та вироби з особливими складами, структурою і властивостями, які недосяжні іншими методами виробництва; б) виготовляти матеріали та вироби зі звичайними складами, структурою і властивостями, але при значно вигідніших економічних показниках їх виробництва.

Використання виробів порошкової металургії в різноманітних галузях промисловості, науки і техніки, особливо космонавтики та авіації, зумовлено насамперед тим, що порошкова металургія фактично комплексно вирішує ці технологічні завдання. Це переконливо демонструється на прикладі спеченого композита вольфрам-мідь. Процес спікання відбувається за температури 1000 °С, при якій розплавляється лише мідь. Такий композит може недовгий час працювати за температури, що перевищує температуру плавлення вольфраму, оскільки в процесі експлуатації мідь забирає теплоту і випаровується, а вольфрам деякий час зберігає несучу здатність.

Крім якісно нових показників властивостей матеріалів і виробів з них, порошкова металургія відкриває нові можливості економії металу і підвищення продуктивності праці. Економія металу в машинобудуванні відбувається внаслідок скорочення втрат на стружку під час механічної обробки деталей, в металургії – усунення необхідності відрізувати дефектні кінцеві ділянки злитків під час отримання і переробки порошкових заготовок. Виріб з порошку завжди

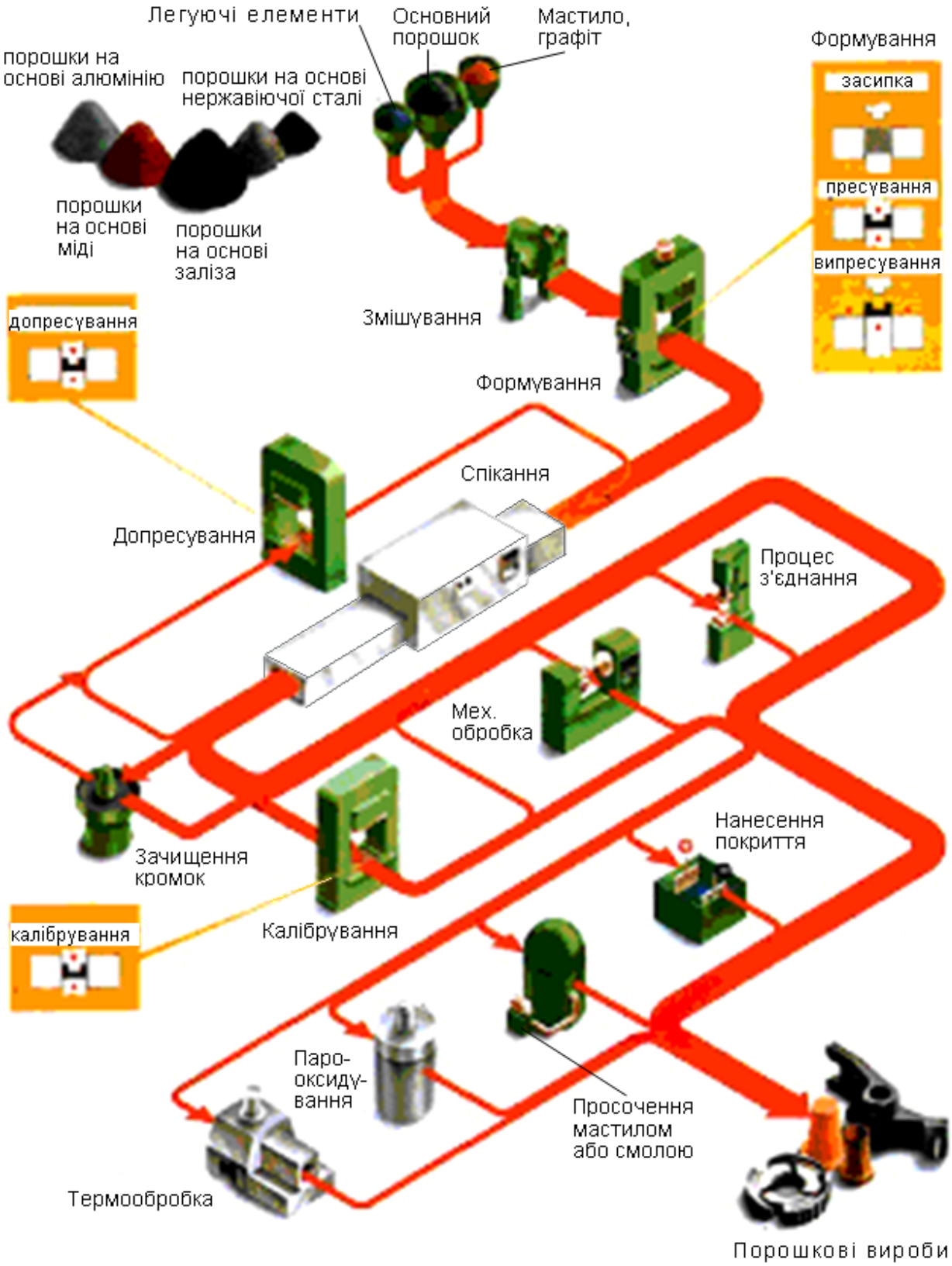


Рисунок 1.2 – Типова технологічна схема виробництва заготовок і виробів методами порошкової металургії

пористий, що також дає економію металу, оскільки вага порошкової конструкції менша за суцільну і має таку саму несучу здатність.

Отже, економію при застосуванні порошків досягають завдяки повної або часткової ліквідації механічної обробки, на яку доводиться до 60 % трудовитрат, зниженню витрати металу в два і більше рази, заміні механічної обробки автоматизованими процесами пресування і спікання, а також збільшенню терміну використання виробів.

Всі основні процеси порошкової металургії щодо виробництва порошків та їх переробки в металургійну заготовку або вироби є екологічнішими порівняно з процесами традиційної металургії. Це зумовлено, перш за все, використанням водню як основного відновника і електричної енергії як джерела енергії. На жаль, порошкова металургія має деякі специфічні недоліки, що стримує її розповсюдження та використання. Так, окремі порошки мають високу вартість, деталі малотоннажні, існують обмеження в технологічних процесах виготовлення деталей за формами, розмірами тощо.

Незважаючи на те, що вартість порошку, витраченого на виготовлення деталей вища, ніж вартість прокату, істотно менша трудомісткість і вища продуктивність праці здешевшують вироби з порошку більше, ніж у три рази.

Досягнення в області нових процесів отримання порошків методами відновлення і розпилення, а також нових методів їх компактування в металургійну заготовку і безпосередньо у вироби складної форми зробили порошкову металургію найбільш перспективним і великомасштабним напрямом розвитку металургії якісних сталей, сплавів і хімічних сполук.

Контрольні запитання

1. У чому сутність методу порошкової металургії?
2. Яка передісторія становлення порошкової металургії в Україні?
3. Які вчені внесли значний внесок до розвитку методу порошкової металургії?
4. Які технологічні завдання вирішує порошкова металургія?
5. Які переваги має метод порошкової металургії при виробництві матеріалів і виробів порівняно з іншими способами отримання виробів?
6. Які чинники обмежують поширене застосування методу порошкової металургії?
7. Які основні операції входять до складу типової технологічної схеми виробництва заготовок і виробів методами порошкової металургії?

2 МЕТАЛЕВИЙ ПОРОШОК. КЛАСИФІКАЦІЯ МЕТОДІВ ВИРОБНИЦТВА ПОРОШКІВ

2.1 Металевий порошок

Сировиною для виготовлення методом порошкової металургії спечених матеріалів і виробів різного призначення є металевий порошок.

Металевий порошок – сукупність дискретних частинок металу, сплаву або металоподібної сполуки розмірами до 1 мм.

Залежно від розмірів частинок порошки умовно поділяють на наступні групи: нано- (розмір до 0,01 мкм), ультра- (розмір 0,01...0,1 мкм), високодисперсні (0,1...10 мкм), дрібні (10...40 мкм), середні (40...250 мкм), великі (250...1000 мкм). Частинки розміром понад 1000 мкм і до 2...3 мм часто називають гранулами, а метод їх виробництва й перетворення у вироби – гранульною металургією.

За формою частинок розрізняють дендритні, голкові, осколкові, пластинчасті, сферичні та ін. порошки (табл. 2.1). Форму частинок порошку визначають за факторами форми:

а) фактор подовженості $\Phi_{\text{П}}$, що обчислюють за формулою:

$$\Phi_{\text{П}} = l_{\max} / l_{\min}, \tag{2.1}$$

де $l_{\max}$, $l_{\min}$ – відповідно максимальний і мінімальний розміри частинки за взаємно перпендикулярними напрямами;

б) фактор розвиненості $\Phi_{\text{Р}}$ – відношення квадрата спостережуваного периметра P частинки до займаної нею площі S:

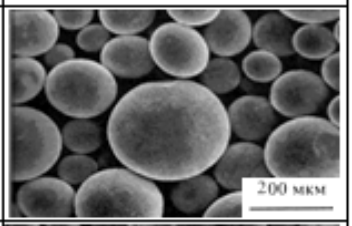
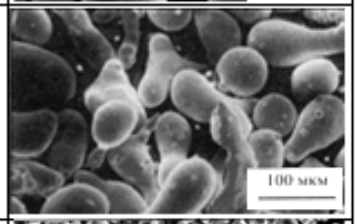
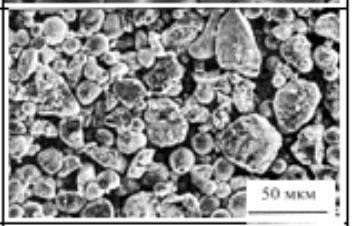
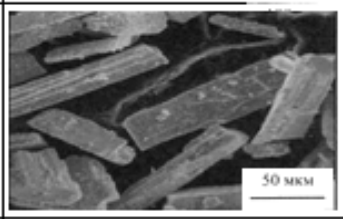
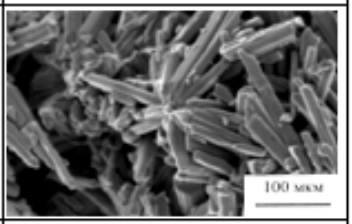
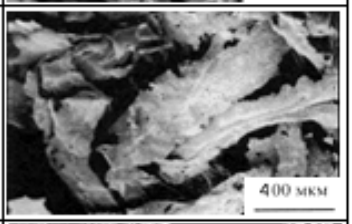
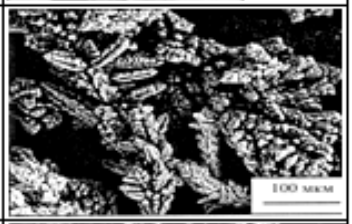
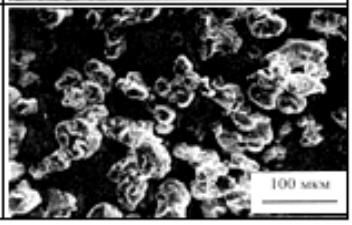
$$\Phi_{\text{Р}} = P^2 / S. \tag{2.2}$$

Форма частинок порошку зумовлена способом його отримання та може змінюватися під час подальшої обробки (розмелювання, відпал та ін.)

Порошки можна класифікувати також за методами виробництва (автоклавні, карбонільні, електролітичні та ін.), за станом (агломеровані, композиційні, леговані, порошки з покриттями та ін.), за призначенням (абразивні, магнітні та ін.), за структурою частинок порошків (волокнисті, монокристалічні, однодоменні, полікристалічні та ін.).

Технологія виготовлення спечених матеріалів і виробів починається з процесу отримання металевих порошків. Властивості металевого порошку, його структура і склад залежать від способу його виробництва і від природи відповідного металу або сплаву.

Таблиця 2.1 – Форми частинок порошків

Назва форми	Фактор подовженості	Схематичний вигляд	Мікрофотографія
Сферична	1,0...1,2		
Округла (каплеподібна)	1,2...2,0		
Осколкова (кутаста)	2,0...5,0		
Стрижнева	5,0...25,0		
Голчаста	понад 25,0		
Пластинчата (тарілчаста)	–		
Дендритна	–		
Губчаста	–		

Залежно від методу виробництва порошок одного і того ж металу часто істотно змінює деякі зі своїх властивостей, що визначають можливість його використання для виготовлення певного виробу. Порошки одного і того ж хімічного складу, але з різними фізичними характеристиками істотно відрізняються технологічними властивостями, що впливає на умови подальшого перетворення порошків у готові вироби та на їх властивості.

2.2 Класифікація методів виробництва порошків

Різноманітність вимог, що висувають до порошків залежно від області їх застосування, а також властивості (природа) самих металів пояснюють існування великої кількості різних методів виробництва металевих порошків.

Наявні способи виробництва порошків умовно поділяють на фізико-хімічні та механічні (табл. 2.2). Проте найчастіше використовують комбіновані методи.

Таблиця 2.2 – Основні методи промислового виробництва металевих порошків

Методи виробництва порошків	Характеристика методу	Отримані порошки
1	2	3
	Фізико-хімічні методи	
1. Хімічні відновлення оксидів і інших твердих сполук металів	Один з найбільш поширених і економічних способів. Відновниками є гази (водень, конвертований природний газ та ін.), твердий вуглець (кокс, сажа та ін.) і метали (натрій, кальцій та ін.). Вихідною сировиною є окислені руди, рудні концентрати, відходи і побічні продукти металургійного виробництва (наприклад, прокатна окалина), а також різні	Залізо, мідь, нікель, кобальт, вольфрам, молібден, титан, тантал, цирконій, уран і інші метали та їх сплави, а також сполуки з неметалами (карбіди, бориди та ін.)

Продовження табл. 2.2

1	2	3
	хімічні сполуки металів	
з водних розчинів різних сполук металів	Один з економічних способів, що дозволяє отримувати високоякісні металеві порошки. Відновник – водень або монооксид вуглецю. Вихідна сировина – сірчанокислі або аміачні розчини солей відповідних металів	Мідь, нікель, кобальт, срібло, золото
газоподібних сполук різних металів	Газоподібні сполуки металів відновлюють воднем у реакторі киплячого шару або в плазмі	Вольфрам, молібден, нікель
2 Електроліз водних розчинів або розплавлених солей різних металів	На катоді під дією електричного струму осаджують з водних розчинів або розплавів солей чисті порошки практично будь-яких металів. Вартість порошків висока через великі витрати електроенергії і порівняно низьку продуктивність електролізерів	Мідь, нікель, залізо, срібло – з водних розчинів; тантал, титан, цирконій – з розплавлених середовищ
3 Дисоціація карбонілів	Розкладають нагріванням сполуки металів з CO типу $Me_a(CO)_c$. Отримують дисперсні порошки, вартість яких дуже велика	Залізо, нікель, кобальт, вольфрам, молібден
4 Термодифузійне насичення	Шари порошків, які чергуються, або суміш порошків різнорідних металів нагрівають до температури, що забезпечує їх активну взаємодію	Латунь, сплави на основі хрому, високолеговані сталі
5 Випаровування і конденсація	Для отримання порошку метал випаровують і потім конденсують його пари на холодній поверхні. Порошок є тонкодисперс-	Цинк, кадмій і інші метали з невисокою температурою випаровування

Продовження табл. 2.2

1	2	3
	ним, але містить велику кількість оксидів	
6 Міжкристалітна корозія	У компактному (литому) металі або сплаві за допомогою травильного розчину руйнують міжкристалітні прошарки	Корозійностійкі і хромонікелеві сталі
	Механічні методи	
1 Дроблення і розмелювання твердих матеріалів	Подрібнення стружки, обрізків і компактних матеріалів проводять в млинах різних типів, к.к.д. яких порівняно невеликий	Залізо, чавун, мідь, марганець, латунь, бронза, алюміній, хром, сталь
2 Диспергування розплаву	Струмінь розплавленого металу диспергують механічним способом або діючи на нього потоком енергоносія (газ або рідина)	Алюміній, свинець, бронза, латунь, цинк, залізо, чавун, сталь
3 Грануляція розплаву	При зливанні розплавленого металу в рідину (наприклад, у воду) отримують крупні порошки	Залізо, мідь, цинк, свинець, олово
4 Обробка твердих (компактних) металів різанням	При верстатній обробці литих металів або сплавів підбирають такий режим різання, який забезпечує утворення частинок, а ні стружки	Бронза, магній, латунь, чавун, сталь

До *фізико-хімічних методів* відносять технологічні процеси виробництва порошків, пов’язані з глибокими фізико-хімічними перетвореннями вихідної сировини. В результаті отриманий порошок за хімічним складом і структурою істотно відрізняється від вихідного матеріалу. Основними є методи відновлення хімічних сполук (технологія залежить від типу відновника та перебігу процесу), електроліз металів (у водних або у сольових розчинах) і термічна дисоціація карбонілів.

Механічні методи забезпечують перетворення вихідного матеріалу в порошок без істотної зміни його хімічного складу. Найчастіше використовують операції перетворення твердого матеріалу у порошок (різання, дроблення, розмелювання, диспергування ультразвуком) та операції перетворення рідкого матеріалу в порошок (розпилення, подрібненням розплавів механічно відцентровими силами або енергоносієм; сюди відносять і грануляцію).

Універсальнішими є фізико-хімічні методи, але в практиці порошкової металургії чіткої межі між двома вказаними групами методів немає. Часто в технологічну схему виробництва порошків включають окремі елементи (операції) як механічних, так і фізико-хімічних методів їх виробництва.

Вибираючи метод виробництва металевого порошку, враховують, перш за все, необхідність забезпечення вимог, що висувають до кінцевої продукції з нього, а також економічну оцінку відповідних технологічних процесів (собівартість порошку, розмір капіталовкладень, вартість подальшої переробки порошку у вироби).

Контрольні запитання

1. Що таке металевий порошок?
2. Як класифікують порошки за розмірами частинок?
3. Що таке гранули?
4. Назвіть методи виробництва металевих порошків.
5. Яка принципова відмінність між механічними і фізико-хімічними методами виробництва металевих порошків?
6. Які технологічні методи виробництва порошків відносять до групи механічних?
7. Які методи виробництва порошків відносяться до фізико-хімічних?
8. Вкажіть основні промислові методи виробництва металевих порошків і надайте їм коротку характеристику.

3 МЕХАНІЧНІ МЕТОДИ ВИРОБНИЦТВА ПОРОШКІВ

3.1 Загальні відомості

Механічним подрібненням компактних матеріалів можна перетворити на порошок практично будь-який з металів.

Під подрібненням розуміють зменшення початкового розміру частинок матеріалу руйнуванням їх під дією зовнішніх зусиль (роздавлювання, різання, стирання, удару або в результаті комбінацій цих дій), що долають внутрішні сили зчеплення. Подрібнення дробленням, розмелюванням або стиранням, будучи старим методом перетворення твердих речовин у порошкоподібний стан, може бути самостійним способом виробництва металевих порошків або додатковою операцією при інших способах їх виготовлення. Найдоцільніше застосовувати механічне подрібнення при виробництві порошків крихких металів і сплавів (силіцій, берилій, хром, марганець, сурма, феросплави, сплави алюмінію з магнієм та ін.), а також пластичних матеріалів, здібних до наклепу. Розмелювання в'язких пластичних металів (цинк, мідь, алюміній, свинець і ін.) утруднене, оскільки вони більшою мірою розплющуються, а не руйнуються. Максимальна економічна ефективність досягається при використанні як сировина відходів металообробки (стружка, обрізки тощо).

Руйнування твердого тіла може бути пов'язане з процесами, що відбуваються на різних масштабних рівнях: субмікроскопічному (розривання міжатомних або міжмолекулярних зв'язків різних типів), мікроскопічному (розвиток мікротріщин, розривання зв'язків між окремими кристалами або зернами, а також руйнування деяких з них) і макроскопічному (руйнування безлічі кристалів або зерен). Воно може бути крихке (по площинах, перпендикулярних до напряму напруги, що діє) і пластичне (по площинах, розташованих під кутом 45° до осі розтягування).

Якщо при подрібненні комбінуються роздавлювання і удар, то отримують крупні частинки, якщо стирання й удар – дрібні частинки. Енергія, що витрачається, при дробленні твердих тіл витрачається на пружну і пластичну деформації, на теплоту, а також на утворення нових поверхонь. Процес деформації твердих тіл полягає в тому, що під дією зовнішніх сил в найбільш слабких місцях тіла утворюються замкнуті або найдрібніші тріщини, які починаються на поверхні. При припиненні зовнішньої дії тріщини під дією

молекулярних сил можуть змикатися і тіло піддається лише пружній деформації. Якщо тріщини настільки збільшуються, що перетинають тверде тіло за всім перетином в одному або декількох напрямах, то спостерігається руйнування. У момент руйнування напруги в телі, що деформується, перевищують межу міцності матеріалу, тому пружна деформація змінюється деформацією руйнування і відбувається подрібнення.

Робота, що витрачається на подрібнення, згідно з теорією дроблення, запропонованою П. А. Ребіндером, в загальному випадку визначається за формулою:

$$A = \sigma \cdot \Delta S + K \cdot \Delta V, \qquad (3.1)$$

де $\sigma \cdot \Delta S$ – енергія, що витрачається на утворення нових поверхонь розділу при руйнуванні твердого тіла;

$K \cdot \Delta V$ – енергія деформації;

σ – питома поверхнева енергія, тобто енергія, що доводиться на одиницю поверхні тіла;

ΔS – приріст поверхні, що відбувається при подрібненні, дорівнює різниці між величинами поверхонь тіла після і до руйнування;

К – робота пружної і пластичної деформації на одиницю об’єму твердого тіла;

ΔV – частина об’єму тіла, що піддана деформації.

При умові $\sigma \cdot \Delta S >> K \cdot \Delta V$ утворюються частинки мікронних розмірів або менше (дрібне подрібнення), при співвідношенні $\sigma \cdot \Delta S << K \cdot \Delta V$ відбувається крупне дроблення (частинки мають великі розміри).

Операцію механічного подрібнення твердих тіл часто поєднують з приготуванням сумішей порошків. Серед методів подрібнення твердих матеріалів найбільшого поширення набули обробка металів різанням з утворенням дрібної стружки або обрізків, подрібнення металу в кульових, вихрових, молоткових і інших типах млинів, ультразвукове диспергування.

3.2 Подрібнення твердих матеріалів у млинах різних типів

Подрібнення дробленням, розмелюванням й стиранням може бути самостійним способом отримання порошку або підготовчою операцією в інших способах його виробництва. Подрібнення здійснюють за допомогою спеціальних дробарок, які забезпечують ступінь подрібнення від 3 до 6.

Ступінь подрібнення – це співвідношення середніх розмірів частинок порошку до та після подрібнення.

Розмелювання виконують у млинах різноманітних конструкцій, ступінь подрібнення в яких від 50 до 100. Найчастіше розмелювання здійснюють у кульових обертових млинах.

Кульовий млин (рис. 3.1) має вигляд сталевого або футерованого твердими сплавами барабана, в якому міститься матеріал, розмелюваний важкими сталевими або твердосплавними кулями. Тіло, що розмелює, не обов'язково має бути кулькою, але лінійні розміри його повинні бути сумірні. Під час обертання барабана кулі підіймаються вгору, а потім, падаючи на розмелюваний матеріал, подрібнюють його. Частота обертання барабана залежить від його діаметра (зазвичай 100...1500 мм) і становить 30...120 об/хв.

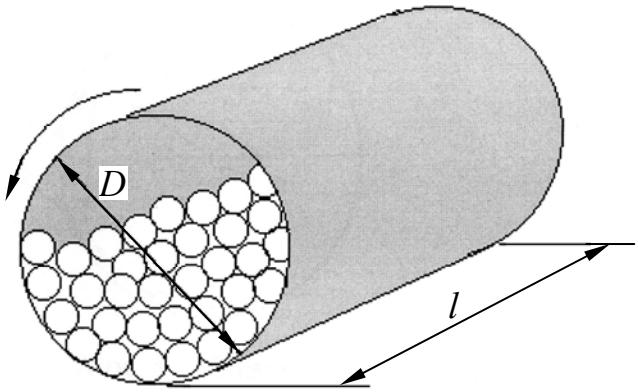


Рисунок 3.1 – Схема кульового млина

Для рівноваги кульки на стінці барабана в зеніті число обертів (швидкість обертання) має досягати критичного значення:

$$n_{кр} = 42{,}2/\sqrt{D}\ , \qquad (3.2)$$

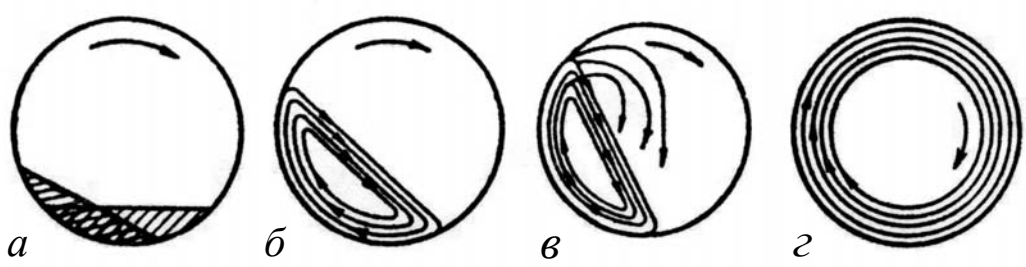
де $n_{кр}$ – критична швидкість обертання млина, об./хв.;

D – внутрішній діаметр барабана млина, м.

Якщо $n < n_{кр}$, то кулька зірветься, а якщо $n > n_{кр}$, то залишиться.

Швидкість обертання барабана кульового млина, при якій кульки під дією відцентрових сил обертаються разом з барабаном, називається критичною.

У режимі ковзання при $n_к \le 0{,}2 \cdot n_{кр}$ шарове навантаження ніби проковзує. Матеріал стирається між зовнішньою поверхнею маси кульок та зовнішньою стінкою барабана (рис. 3.2). У режимі перекочування при $n_п \le (0{,}4 \ldots 0{,}6) \cdot n_{кр}$ кульки починають рухатися, при цьому вся сумарна поверхня їх працює. У режимі інтенсивного подрібнення при $n_{подр} = (0{,}75 \ldots 0{,}85) \cdot n_{кр}$, коли кулька починає зриватися, до стирання додається ще й удар. У режимі при $n = n_{кр}$ подрібнення різко знижується і за своїм ефектом стає близьким до режиму ковзання.



а – режим ковзання; *б* – режим перекочування; *в* – режим інтенсивного подрібнення; *г* – рух кульок при критичній швидкості обертання

Рисунок 3.2 – Схеми руху кульок у барабані кульового млина

Розглянуті режими є оптимальними для коефіцієнтів заповнення млина φ від 0,4 до 0,5. Маса стальних кульок має бути в межах 1,7...1,9 кг на 1 л млина (для твердосплавних кульок значення інші).

Важливе значення мають також габаритні розміри барабана. У млині Круппа для $D/l \geq 3…5$ (де l – довжина барабана) посилюється подрібнююча дія, для $D/l < 3$ – стираюча дія.

Діаметр куль також впливає на інтенсивність розмелювання. Максимальний діаметр куль:

$$d_{\max} \approx (1/18…1/24)\cdot D. \qquad (3.3)$$

Для твердосплавних куль $d_{\min}$ становить 4 мм.

Маса куль зазвичай має бути в 2,5...3 рази більша за масу матеріалу, що подрібнюють, а під час інтенсивного подрібнення – в 6...12 разів більша.

Важливим є також час подрібнення, тому бажано знати оптимум цього часу. Реально він становить години або десятки годин, але зазвичай не більше 100 год.

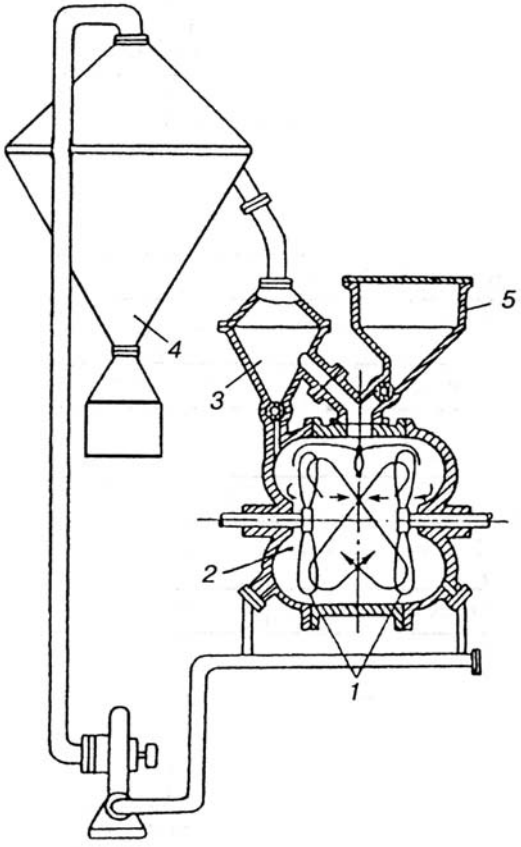
У кульових млинах одержують порошок у вигляді частинок неправильної форми (осколкової – для крихких, непластичних матеріалів, пластинчатої (тарілчастої) – для пластичних матеріалів) розміром 0,1...3,0 мм, також можна отримати найдрібніші часточки порошків розміром у кілька мікрометрів. За наявності рідини (за рахунок зменшення тертя) частинки більш рухомі, а за рахунок електростатичних зарядів відбувається більш інтенсивне подрібнення. Рідина перешкоджує розпиленню матеріалу в барабані млина та зворотному злипанню дрібних частинок, що утворюються, через діелектричні властивості матеріалу. Проте при цьому є і незручності – порошок треба висушувати. Добра

рідина – це вода, але застосовують її рідко через необхідність вакуумної сушки. В зв'язку з цим найчастіше використовують спиртові середовища (наприклад, 96 % етиловий спирт).

У кульових млинах подрібнюють крихкі, непластичні матеріали (силіцій, марганець, хром, різні тугоплавкі сполуки). Берилій і манган розмелюють в азоті або аргоні, оскільки при значному подрібненні підвищується їх окислюваність і піроформість.

В останні 20...30 років для розмелювання широко застосовують планетарні та гіроскопічні млини, або планетарно-відцентрові млини (ПВМ), у яких вал обертається в одному напрямі, а барабани – в іншому. Недоліком цих млинів є більш інтенсивне забруднення матеріалу.

У вібраційних млинах вібрує корпус апарата, але в них коефіцієнт заповнення $\varphi \approx 0{,}8$. Основними перевагами цих млинів є те, що їхня продуктивність вища, а забрудненість порошку нижча. Частота коливань барабана в таких млинах досягає 3000 за хв., а амплітуда коливань становить 2...3 мм.



Застосовують також вихрові млини з двома пропелерами (рис. 3.3), що обертаються в різних напрямах, та струминні млини, в яких відбувається самоподрібнення.

Вихровий млин складається з футерованого зносостійкою сталлю кожуха, всередині якого обертаються з частотою близько 3000 об./хв. два пропелери, що створюють в робочій камері вихрові потоки. Кусочки подрібнюваного металу у вигляді січки або дрібної стружки із бункера надходять у робочу камеру, підхоплюються цими потоками, і стикаючись між собою, подрібнюються на частинки порошку розміром 50...350 мкм.

1 – пропелери; 2 – робоча камера; 3 – приймальна камера; 4 – осаджувальна камера; 5 – бункер; 6 – насос

Рисунок 3.3 –Вихровий млин

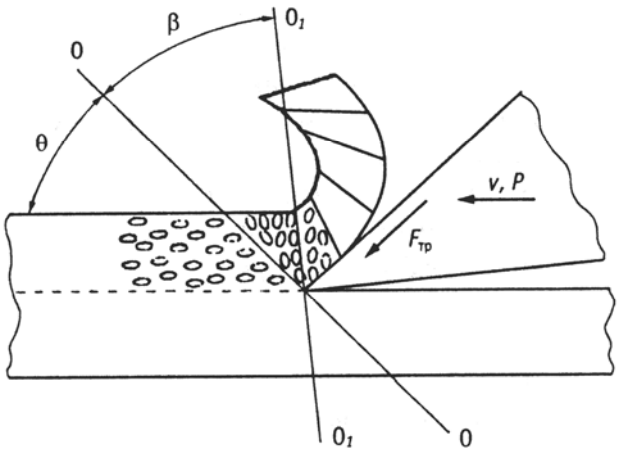
Під час розмелювання частинки металу інтенсивно нагріваються. Для запобігання окисненню і самозайманню порошку кожух млина має водоохолоджувану оболонку, а в камеру нагнітається інертний або захисний газ. Він підхоплює частинки порошку і переносить у приймальну камеру, де крупні частинки відділяються і направляються в осаджувальну камеру і далі на додаткове розмелювання, а дрібні – в контейнер.

У вихрових млинах подрібнюють в'язкі та крихкі метали (залізо, мідь, алюміній, вуглецеві й леговані сталі).

3.3 Обробка металів різанням

Спеціальне отримання стружки або обрізків для подальшого виготовлення з них виробів економічно недоцільне, тому на практиці використовується рідко. Однак відходи у вигляді дрібної стружки і обрізків, що утворюються при обробці металів різанням, доцільно використовувати для подальшого подрібнення в млинах різних типів.

Під час різання (рис. 3.4) приповерхневий шар заготівки взаємодіє з робочим органом (різцем) ріжучого інструмента. У шарі, який зрізається, виникають спочатку пружні, потім пластичні деформації, що приводять до зсуву і руйнування, тобто сколюванню елементарного об'єму металу під кутом θ до напряму подачі різця і утворення стружки. Тертя стружки, що утворюється, об передню поверхню різця приводить до додаткової деформації зрізаного шару металу, а зруйновані зерна орієнтуються у напрямі площини O_1O_1, яка з площиною зсуву OO утворює кут β.



$F_{тр}$ – сила тертя;
v, P – швидкість і сила різання

Рисунок 3.4 – Схема процесу утворення стружки під час різання

Характер деформації шару, який зрізається, залежить від властивостей оброблюваного матеріалу, геометрії різця, режиму різання, умов обробки. Під час різання пластичних металів превалює пластична деформація, а для крихких вона практично відсутня.

Розрізняють такі види стружки:

а) стружка надлому (елементна), яка складається з окремих елементів різної форми та розмірів, не зв'язаних або слабо зв'язаних між собою;

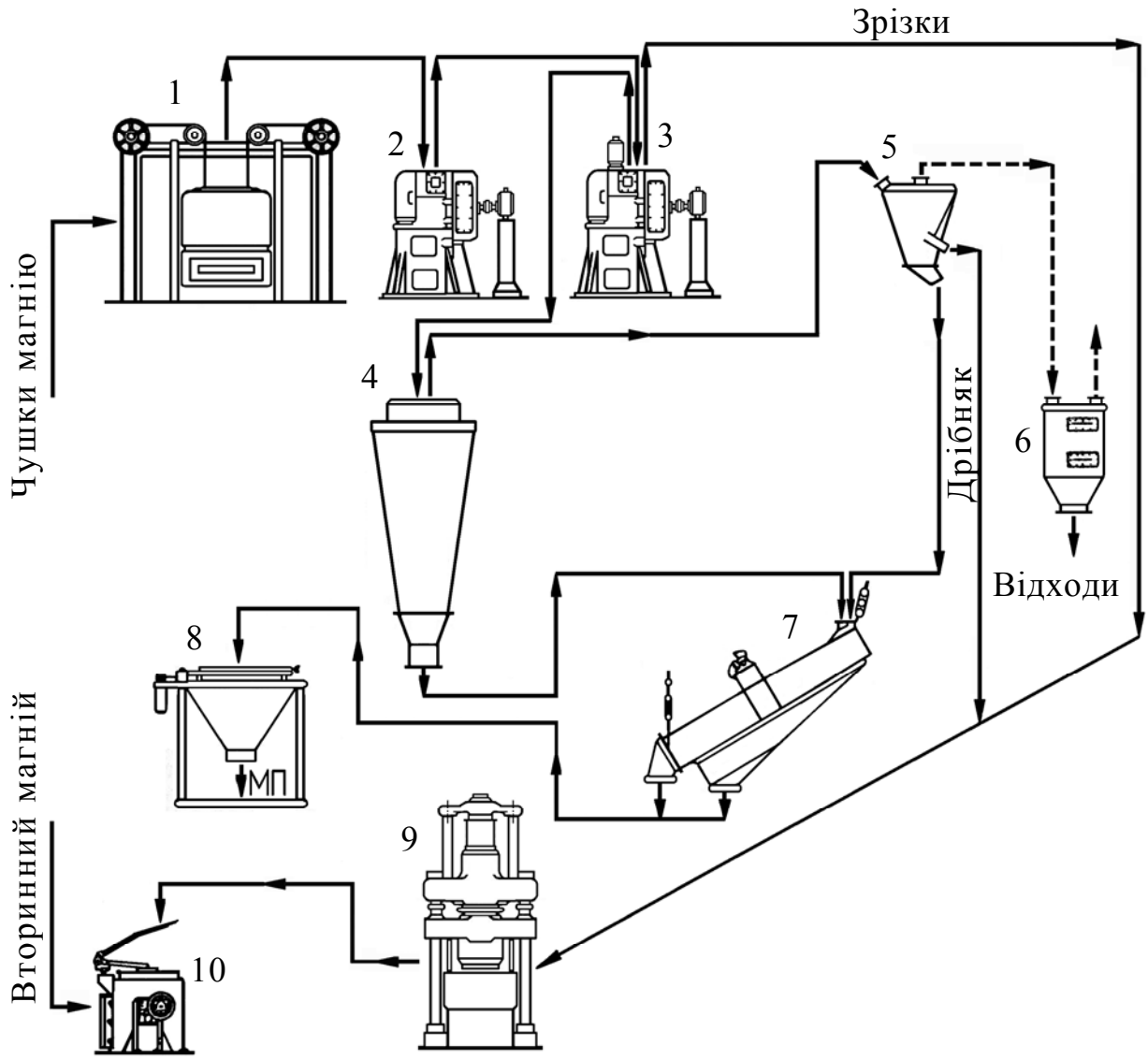
б) стружка сколювання (суглобова) утворюється, коли розділення на окремі частини не відбувається і стружка складається з окремих суглобів без порушення зв'язку між ними;

в) зливна (безперервна).

Дрібну стружку надлому від свердлення, фрезерування й ін. (розміром близько 1 мм) можна використовувати для виготовлення виробів без її додаткового подрібнення.

В окремих випадках застосування даного методу для отримання металевих порошків майже неминуче. Перш за все це стосується тих металів, які активні щодо кисню, особливо в стані високої дисперсності. Ілюстрацією може служити виробництво магнієвого порошку дряпанням компактного магнію сталевими щітками. Використовувана в цьому випадку так звана кратцмашина є металевим барабаном, що обертається, з укріпленою на його поверхні дряпаючою стрічкою. Пластина магнію подається в установку через спеціальний отвір і притискається до дряпаючої стрічки. Рівномірність стирання досягається застосуванням безперервного зворотно-поступального руху пластини. Розмір частинок порошку регулюється діаметром щітки (утворюваною барабаном і стрічкою), кількістю та товщиною зубів на ній, а також швидкістю подачі магнієвої пластини. Мінімальний розмір частинок отриманого магнієвого порошку дорівнює 220 мкм. Якщо потрібний дрібніший порошок, то ці частинки додатково подрібнюють в кульових млинах в середовищі вуглекислого газу.

Порошок магнію можна отримати обробкою його литих заготовок на фрезерних верстатах під час комбінованого зняття дрібної стружки двома працюючими фрезами – вертикальною і горизонтальною (рис. 3.5). Фрезерування проводять при швидкостях близько 30...40 м/с. Отримують порошок з частинками до 90 мкм у досить широких інтервалах розмірів залежно від режиму роботи верстата. Порошок, отриманий після фрезерування, не потребує



1, 10 – плавильні печі; 2, 3 – фрезерні верстати; 4 – циклон; 5 – сепаратор; 6 – фільтр; 7 – вібраційний грохот; 8 – вібраційне сито; 9 – гідравлічний прес

Рисунок 3.5 – Схема виробництва порошку магнію

додаткового подрібнення в кульовому млині. Відфрезерований порошок відсмоктується в циклон і через шлюзовий затвор надходить на вібраційний грохот для розділення на фракції. Дрібні частинки порошку, які не осіли в циклоні, проходять через сепаратор і уловлюються фільтром, що самоочищується, а очищене від пилу повітря відводиться назовні. Відходи від фрезерування пресують у брикети і піддають повторному переплавлянню.

3.4 Подрібнення ультразвуком

Металеві порошки різних розмірів можна отримати ультразвуковим диспергуванням твердої речовини в рідині.

Ультразвук є пружними коливаннями і хвилями, частота яких перевищує 15…20 кГц. Пружні хвилі з частотами понад 1 ГГц називають *гіперзвуком*. За частотою коливань розрізняють ультразвук: а) низькочастотний – у межах 15…100 кГц; б) середніх частот – у межах від 100 кГц до 10 МГц; в) високочастотний – у межах від 10 МГц до 1 ГГц.

Пружні коливання, що розповсюджуються в рідині, твердій речовині або газі, створюють звукову хвилю, переміщення якої утворює у відповідному середовищі згущування і розрідження з частотою коливань, що накладаються. Наявність прискорення при русі частинок середовища, що мають певну масу, приводить до виникнення тиску звукової хвилі (звукового тиску), надмірного відносно атмосферного тиску.

У рідкому середовищі під впливом ультразвука певної потужності порушується сплошность і виникають розриви у вигляді каверн (порожнин), які активно пульсують, розтягуючись у фазі розрідження звукової хвилі і стискаючись у фазі стиснення. Ці пульсуючі порожнини, заповнені газом або парою, називають *кавітаціями*. Процес їх розвитку в часі – ультразвуковою кавітацією.

Реальні рідини розриваються вже при тиску, рівному або близькому тиску пружності їх пари, що пояснюють наявністю в них домішок, зокрема газових пузирків розміром від десятих частки до декількох мікрометрів (зародки кавітації) і твердих частинок.

Процеси кавітації виникають лише для кавітаційних пузирків, вихідний радіус яких R_0 більше деякого критичного радіусу $R_{кр}$, але менше резонансного $R_{рез}$ (тобто такого розміру, коли власні частоти коливань пузирка співпадають з частотою поля, що накладається). Якщо $R_0 < R_{кр}$, то пузирки внаслідок великого поверхневого натягу не беруть участі в кавітації при даному звуковому тиску. Якщо $R_0 \geq R_{рез}$, то вони витісняються на поверхню рідини. При $R_0 \geq R_{кр}$ пузирки втрачають стійкість і виходять зі стану рівноваги. Значення $R_{кр}$ визначають за формулою:

$$R_{кр} = \frac{1{,}33 \cdot \sigma}{0{,}7 \cdot P_A + P_П - P_0}, \qquad (3.4)$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу рідини;

P_A – звуковий тиск;

$P_П$ – пружність пари рідини;

P_O – статичний тиск в об'ємі рідини.

У воді за нормальних умов $R_{кр}$ складає десяті частки мікрометра, а $R_{рез}$ для 20 кГц – сотні мікрометрів і для 1 МГц – декілька мікрометрів. З підвищенням частоти ультразвука процес кавітації здійснюється пузирками розмірів, що все більше зменшуються, і в деякий момент їх енергія стає недостатньою для обробки матеріалів кавітацією. Ця обставина зумовлює вибір діапазону низьких частот (практично 18…22 кГц) для ультразвукового диспергування при отриманні металевих порошків.

Механізм ультразвукового диспергування полягає:

а) у руйнуванні частинок порошку за рахунок енергії, що вивільнюється при закритті (у фазі стиснення) кавітаційних пузирків (кавітаційне руйнування);

б) у взаємодії частинок, які переміщуються в рідкому середовищі потоками різної масштабності, що виникають при кавітації (гідроабразивне руйнування).

На процес ультразвукового диспергування впливає вихідний стан частинок подрібнюваного матеріалу: наявність пористості в об'ємі частинок і домішок на межах між зернами зменшує міцність матеріалу і підсилює процес його руйнування в кавітаційних областях.

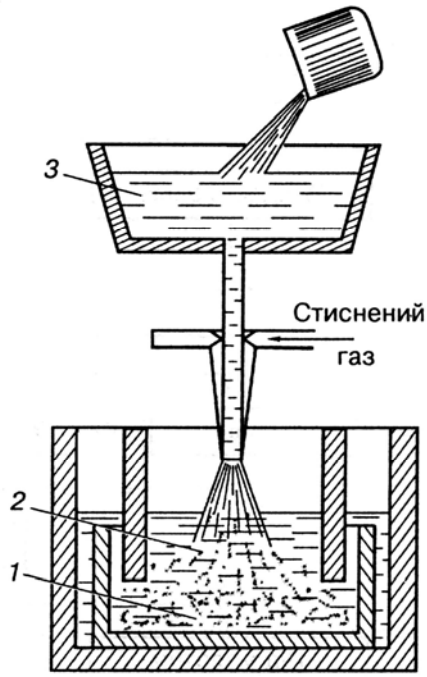
3.5 Диспергування та грануляція розплавів

3.5.1 Загальні відомості

Диспергування розплавленого металу або сплаву струменем газу (рис. 3.6), рідини або механічним способом дозволяє отримувати порошки, які називають *розпиленими*.

Розпилення розплаву є відносно простим, дешевим і високопродуктивним технологічним процесом виробництва порошків металів і сплавів з температурою плавлення до 1600 °С. Розпиленням дістають порошки не тільки заліза, сталей і інших сплавів на основі заліза, але також порошки алюмінію,

магнію, цинку, свинцю, міді. нікелю та інших металів і сплавів на їх основі.



1 – порошок;

2 – охолоджувальна вода;

3 – рідкий метал

Рисунок 3.6 – Схема отримання порошку розпиленням розплаву

Перевагами способу є висока продуктивність устаткування (до 10 т/год); можливість отримання порошків металів і сплавів будь-якого хімічного складу, обмеженого лише стійкістю вогнетривів під час виплавки; висока однорідність порошків багатокомпонентних сплавів за хімічним складом незалежно від розмірів частинок; можливість отримання порошків з частинками різноманітної форми і будови; легкість додавання легуючих компонентів протягом плавки.

Недоліками способу є необхідність відновного відпалу розпилених порошків; необхідність використання плавильних агрегатів; трудність отримання порошків однорідних за гранулометричним складом і формою.

Подрібнення розплавленого металу або сплаву полягає в подрібненні струменя розплаву енергоносієм високого тиску (газом або рідиною) або механічним розпиленням на дисперсні частинки, які далі тверднуть.

Всі методи диспергування розплавів умовно можна поділити на п’ять груп: методи відцентрового розпилення; методи ультразвукового розпилення; методи розпилення розплаву потоками енергоносіїв; безконтактні методи розпилення; високошвидкісні методи розпилення.

Одним з основних видів диспергування розплаву є *відцентрове розпилення*. У методі електроду, що обертається, розпилення відбувається у момент утворення на його торці розплаву (електричною дугою, електронним променем, плазмою та іншими джерелами енергії). Плівка розплаву товщиною 10...30 мкм, яка утворилася на торці електроду, що витрачався й обертався зі швидкістю від 2000 до 25000 хв$^{-1}$, під дією відцентрових сил рухається до його периферії і зривається з його кромки у вигляді частинок-крапель переважного розміру 100...200 мкм (збільшення діаметру електроду, що витрачається, і

швидкості його обертання зменшує розмір частинок-крапель), кристалізація яких зі швидкістю порядку 10^4 °С/с відбувається в атмосфері інертного газу.

Товщина плівки розплаву δ на торці електроду, що обертається, визначають за формулою:

$$\delta = 2 \cdot \sqrt[3]{G_p \cdot \eta_p / \left(\omega^2 \cdot D_c^2 \cdot \gamma_p^2\right)}, \qquad (3.5)$$

де G_p – питома витрата рідини;

ω, D_C – відповідно кутова швидкість обертання та діаметр електроду, що витрачається;

η_p, γ_p – відповідно в'язкість і щільність розплаву.

Діаметр d сферичних частинок порошку, що утворюються, визначають за формулою:

$$d = \left(K_ч / \omega\right) \cdot \sqrt{\sigma_p / \left(D_c \cdot \gamma_p\right)}, \qquad (3.6)$$

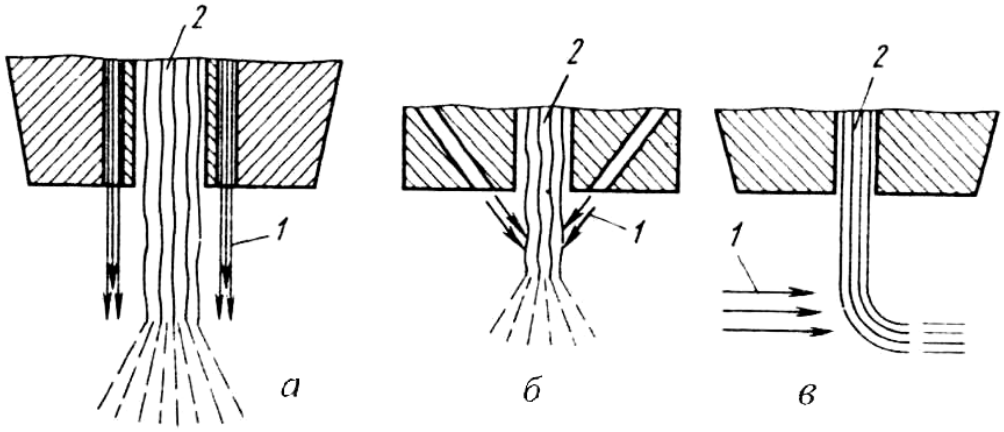
де $K_ч$ – коефіцієнт, який оцінює умови утворення частинки-краплі у момент її відділення від розплаву;

σ_p – коефіцієнт поверхневого натягу розплаву.

При *механічному розпиленні* струмінь розплаву, витікаючий з отвору, що калібрується, у ковші, швидко руйнується диском, який обертається, або потрапляє в тигель, що обертається, з отворами в бічних стінках.

Для розбризкування розплавленого металу застосовують й інші методи. В одному з них два валка, що виготовляють з матеріалів, теплопровідність яких низька (наприклад, з нітриду бору), обертаються навколо горизонтальних осей назустріч один одному з числом обертів n до 4000 об./хв. Зі спеціальної ємкості зверху в міжвалковий простір надходить рідкий метал, а з зазору між валками, що обертаються, вниз вилітають краплі розплаву, які під час падіння перетворюються в порошок і висипаються в забірний пристрій. У другому методі над ємкістю з рідким металом обертається мідний диск ($n \approx 4000$ об./хв.) і дотискується до розплаву, плівка якого твердне на приторцевій поверхні диска й у вигляді краплеподібних гранул порошку під дією відцентрових сил викидається в забірний пристрій. Замість гладкого іноді використовують диск з лопатками. В цьому випадку при формуванні порошку використовується енергія удару лопаток об поверхневий шар розплавленого металу. Одержані за цими методами частинки порошку також мають розмір 0,05...0,35 мм.

Процес *розпилення металевого струменя потоком газу-енергоносія* принципово можливий за трьома схемами (рис. 3.7). Розпилення може здійсню-



а – співісним зі струменем розплаву; *б* – спрямованим під гострим кутом до струменя розплаву; *в* – спрямованим під прямим кутом до струменя розплаву; 1 – газовий потік; 2 – струмінь розплаву

Рисунок 3.7 – Схема розпилення струменя розплаву газовим потоком

ватися потоком газу, що співісно оточує струмінь розплаву (рис. 3.7, *а*); оточуючим потоком газу, направленим під деяким кутом (від 30 до 90°) до осі струменя (рис. 3.7, *б*); газовим потоком, направленим до осі струменя під прямим кутом (рис. 3.7, *в*).

Найпоширено розпилення газовим потоком (рис. 3.7, *б*), при якому на струмінь металевого розплаву, що вільно витікає, направлений під кутом 60° до його осі кільцевий газовий потік, створюваний соплами, які оточують струмінь металу. У місці сходження всіх струменів газового потоку відбувається руйнування струменя розплаву внаслідок відриву від нього окремих крапель.

Розглянемо механізм руйнування потоком енергоносія металевого струменя круглого або плоского перетину. Руйнування струменя розплаву, витікаючого з круглого отвору або циліндрової насадки, відбувається при обдуванні його газовим потоком, швидкість руху якого $V_г$ різна. Малі швидкості обдування ($V_г \approx 5$ м/с) при відносно малій швидкості течеї розплаву спричинюють руйнування його струменя під дією капілярних сил і невеликих осесиметричних коливань. Поява хвилевого характеру переміщень у струмені виявляється на відстані до 0,5...0,8 м від зрізу вихідного отвору (сопла насадки) і розпад струменя супроводжується утворенням однорідних крапель близького розміру. Наростання цих швидкостей $V_г$ від 5 до 25 м/с приводить до інтенсивних осесиметричних коливань і укорочення частини струменя, що не розпалася, але принципово механізм руйнування струменя не змінюється. Подальше

збільшення швидкостей $V_г$ від 25 до 100 м/с приводить до збільшення хвилеподібних коливань, струмінь згинається, що прискорює його розпаду під впливом осенесиметричних коливань. Зона деформації струменя і диспергування наближчаються до зрізу вихідного отвору (сопла насадки). Подальше зростання відносної швидкості руху при $V_г > 100$ м/с приводить до розпилення. Тому швидкість газового потоку 100 м/с є критичною, коли незруйнована частина струменя металу майже зникає і утворюється *металогазовий факел*.

Фізико-хімічні і механічні процеси при розпиленні. При розпиленні неминучий перегрів розплаву над ліквідусом, а також зміна складу розплаву через взаємодію з повітрям або аргоном під час плавлення, енергоносієм (повітрям, аргоном, азотом, водою тощо) або середовищем, що охолоджує (інертним газом, повітрям, водою та ін.).

Загальна схема взаємодії розплаву з газами зазвичай складається з таких стадій: а) фізична (початкова стадія) і хімічна адсорбція газу в розплаві; б) дифузія атомів газу всередину розплаву і утворення хімічних сполук.

Струмінь розплаву, що витікає з отвору в ковші, навіть за відсутності зовнішньої дії на нього мимовільно руйнується. Зовнішня дія на струмінь (обдування потоком газу або рідини, накладання ультразвуку) істотно інтенсифікує процес руйнування та підвищує дисперсність крапель.

Зазвичай на струмінь металевого розплаву, що вільно витікає, направлений під кутом 60° до його осі кільцевий газовий потік, що створюється соплами, які охоплюють струмінь металу. У місці сходження всіх струменів газового потоку, званому *фокусом розпилення*, відбувається руйнування струменя розплаву в результаті відриву від нього окремих крапель. Поверхневий натяг намагається забезпечити найменше відношення поверхні краплі до її об’єму, тому досить легко отримувати частинки, форма яких наближається до сферичної. На середній розмір і форму частинок впливають потужність і температура газового потоку, діаметр струменя, температура, поверхневий натяг і в’язкість розплаву.

При розпиленні струменя металевої рідини газовим потоком двофазні системи газ – рідина і газ – тверде, що виникають, утворюють *металогазовий факел*. Його структура неоднорідна та є безперервно пульсуючою двох- або трифазною сумішшю рідких і твердих металевих частинок у газі. В ньому відбувається взаємодія газового потоку з розплавом, теплофізичні

характеристики і агрегатний стан якого змінюються, а також взаємодія окремих крапель між собою. Ці процеси визначають властивості отриманого порошку, перш за все розмір і форму його частинок. Середній розмір частинок порошку, що утворюються, можна оцінити емпіричною формулою:

$$d = \frac{585}{V_г} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_p}{\gamma_p}} + \frac{597 \cdot 10^3 \cdot G_p}{G_г} \cdot \left(\frac{\eta_p}{\sqrt{\sigma_p \cdot \gamma_p}} \right)^{0,45}, \qquad (3.7)$$

де $\sigma_р$, $\gamma_р$, $\eta_р$, $G_р$ – відповідно поверхнева енергія, щільність, в'язкість і питома витрата розплаву;

$G_г$ – питома витрата газу-енергоносія;

$V_г$ – швидкість газового потоку.

Критичну швидкість $V_г^{кр}$ *газового потоку*, нижче за яку подрібнення крапель діаметром менше $d_{кр}$ не реалізується, можна оцінити рівнянням:

$$V_г^{кр} = (8 \cdot \sigma_р / (\gamma_р \cdot d_{кр}))^{0,5}, \qquad (3.8)$$

де $\gamma_р$ – щільність газу-енергоносія.

Процес розпилення та його параметри ефективно впливають на форму частинок порошку. У перший момент розпилення будь-які краплі рідкого металу мають неправильну форму та під дією сил поверхневого натягання намагаються мінімізувати поверхню. Проте це прагнення до сфероїдизації може не реалізуватися, якщо крапля швидко кристалізується.

На розмір і форму частинок, що утворюються, впливають потужність і температура газового потоку, діаметр струменя, температура, поверхневе натягання і в'язкість розплаву. Крім того, великий вплив має конструкція форсуночного пристрою. Встановлено, що розмір частинок, які утворюються, зменшується з підвищенням швидкості надходження газу-енергоносія з форсунки з соплом, що розширюється, або при підвищенні тиску дуття у форсуночних пристроях з соплом, що звужується.

При підвищенні температури дуття зростає кінетична енергія газового потоку, що сприяє дробленню струменя розплаву на дрібні частинки. Найбільш ефективно розпилення при температурі газового потоку, яка співпадає з температурою розплаву, оскільки в'язкість і поверхневе натягання при цьому не змінюються під час дроблення струменя через відсутність переохолодження розплаву. Однак створити такі умови при розпиленні розплавів, що мають високу температуру плавлення (1500...1700 °С) дуже складно через труднощі

нагрівання газового дуття і значного ускладнення і подорожчення розпилювального устаткування.

На розмір частинок отриманого порошку впливає і діаметр струменя розплаву. Збільшення діаметру струменя призводить до зниження кількості дрібних частинок у порошку, що пов'язане зі зростанням маси розплаву, що надходить в зону розпилення в одиницю часу. На практиці для розплавів з температурою плавлення до 1000 °С діаметр струменя вибирають в межах 5...6 мм, з температурою плавлення до 1300 °С – 6...8 мм, за більшою температурою плавлення – 8...9 мм.

При заливанні у металоприймач розплав має мати температуру на 150...200 °С вищу за температуру його плавлення, що забезпечує стабільне витікання струменя. Оскільки зменшення температури розплаву в металоприймачі приводить до підвищення його в'язкості і поверхневого натягання, внаслідок чого знижується вихід дрібних фракцій порошку. У сучасних установках розпилення металоприймачі виконуються з обігрівом, що дозволяє підтримувати оптимальну температуру струменя розплаву.

Якщо повітря використовують як енергоносій, то склад його достатньо часто модифікують. Так, при отриманні спеченого алюмінієвого порошку (САП) повітря розбавляють за киснем у три рази, щоб навколо частинок порошку створювалась оксидна плівка, але не було займання порошку алюмінію, який використовують як тверде паливо.

Розпилення струменя розплаву водою поширено в промисловості. Цей процес відрізняється від розпилення розплавів газом вищою щільністю води, що впливає на збільшення імпульсу і кінетичної енергії потоку води. Висока щільність води забезпечує також збереження високої швидкості енергоносія на більшій відстані від зрізу сопла, ніж у випадках використання газових потоків. Це дозволяє в широких межах змінювати взаємне розташування струменів розплаву і води, полегшуючи конструювання пристроїв для розпилювання.

Крім того, при контакті водного струменя з розплавом неминучий процес інтенсивного паротворення як навколо струменя розплаву, так і навколо кожної розпиленої частинки. Тому розпилення струменя розплаву здійснюється фактично не водою, а перегрітою стислою парою, що утворюється в зоні контакту поверхонь води і розплаву.

При розпиленні водою необхідно використовувати високий тиск. Зараз є установки, в яких тиск вище 20 МПа. Вважають, що при водному розпиленні

порошок окислюється менше.

Грануляція, як спосіб подрібнення рідких металів, відвіку застосовується для виготовлення свинцевого дробу. При грануляції струмінь розплаву зливають у воду, отримуючи порошки з розміром частинок 0,5...1,0 мм і вище. Дрібніші фракції можна отримувати, якщо застосовувати інтенсивне подрібнення струменя розплаву за допомогою рухомої конвеєрної стрічки з подальшим охолоджуванням крапель металу у воді.

Дроблення струменя рідкого металу при зливанні його у воду або будь-яке інше рідке середовище, називається грануляцією і дозволяє отримувати частинки розміром більше 1 мм, тобто гранули. Тому методи і закономірності грануляції розплавів не розглядаються, через те, що не забезпечують отримання речовин у порошкоподібному стані.

У будь-якому з розглянутих варіантів розпилення зазвичай порошок містить кисень у вигляді оксидів. Тому порошки, отримані розпиленням, піддаються відновному відпалу, для відновлення оксидів та поліпшення технологічних властивостей порошку.

В даний час все ширше використовуються *методи безконтактного розпилення* з використанням потужних імпульсів струму (якщо через твердий (у вигляді дроту) або рідкий провідник (матеріал, що розпилюється) пропускається потужний імпульс струму, провідник миттєво нагрівається і розпилюється) або дією електромагнітних полів (якщо пропускати електричний струм по струменю розплаву, то розпилення здійснюється у вигляді вибуху дроту).

3.5.2 Виробництво металевих порошків розпиленням

Коли рідкий матеріал перетворюється на порошок, відбуваються фізико-хімічні процеси. Справа в тому, що при будь-яких процесах розпилення рідкого матеріалу швидкість охолодження дуже висока – до 10^8 град./хв. При цьому тверде тіло (порошок) має аморфну, а не кристалічну структуру. При розпиленні енергоносієм – газом – необхідно, щоб швидкість його була не менша 100 м/хв. У США ще на початку 80-х років XX ст. знаменита установка “Торнадо” забезпечувала швидкість газу до 1000 м/с, тобто дорівнювала трьом швидкостям звуку.

Форма частинок при розпиленні енергоносієм має бути сферичною, але для надання частинкам такої форми потрібен час, а його часто бракує. В промислових установках в основному одержують сферичний порошок з розміром частинок 0,05...0,35 мм. Частинки іншої форми одержують для надання кінцевому продукту унікальних та специфічних властивостей.

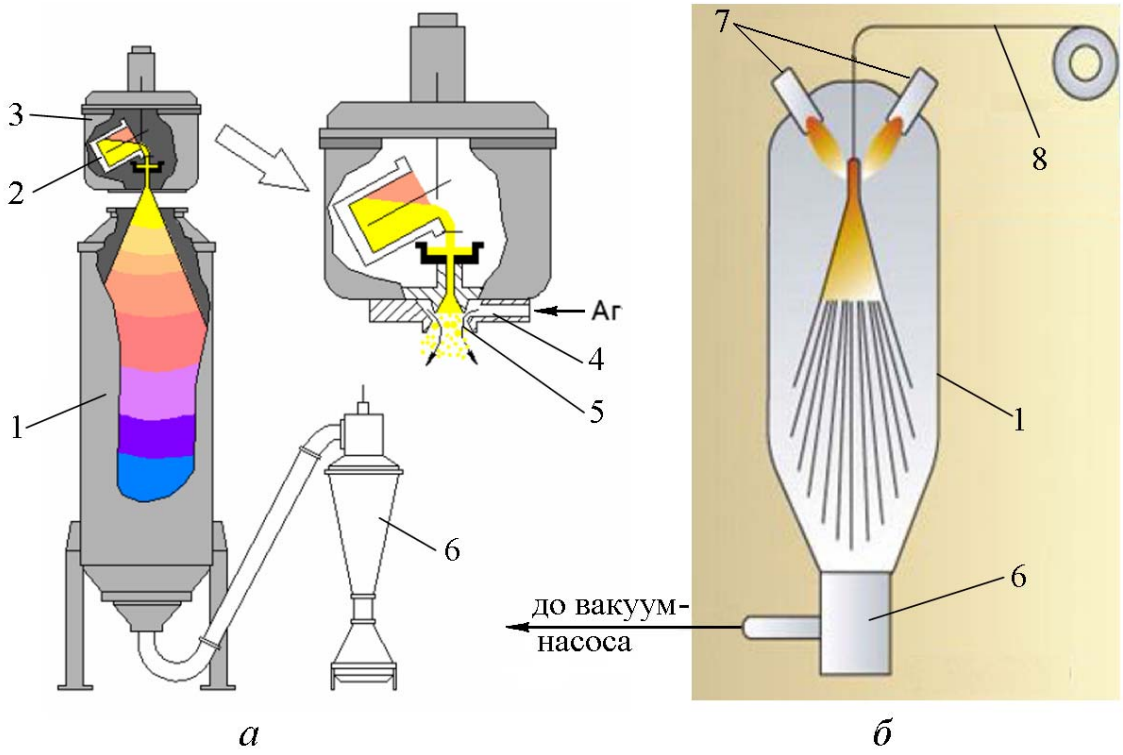
Розпилення (інакше *атомізація*) широко застосується при виробництві порошків багатокомпонентних сплавів, зокрема з аморфною структурою, що дозволяє досягти рівномірного хімічного складу композиції, навіть при вмісті легуючих компонентів, вищому за їх межу розчинності в основному компоненті сплаву. Крім того, порошок, отриманий з використанням методів диспергування розплавів, має форму частинок, близьку до сферичної.

За *технологією газової атомізації* метал розплавляють в плавильній камері (зазвичай у вакуумі або інертному середовищі), потім зливають в керованому режимі через спеціальний пристрій – розпилювач, де проводиться руйнування потоку рідкого металу струменем інертного газу під тиском. Для отримання дрібних порошків (10...40 мкм), використовують так звані VIM-атомайзери (Vacuum Induction Melting), у яких плавильну камеру для мінімізації контакту розплаву з Оксигеном і Нітрогеном вакуумують.

Технологію отримання порошків з використанням машин для вакуумного плавлення називають Vacuum Induction Melt Inert Gas Atomization (VIGA), тобто технологія газового розпилення металу, розплавленого у вакуумній плавильній камері, методом індукційного нагріву (рис. 3.8, *а*). Застосовують як поворотні тиглі, так і тиглі з донним зливом. Для плавлення можна використовувати керамічні або графітові тиглі. Залежно від матеріалу тигля температура плавлення може досягати 1900 °С. Розплавлений метал зливають в спеціальний приймач, до якого підводять інертний газ під тиском (зазвичай аргон, іноді азот).

Атомайзери типу VIGA застосовується, зокрема, для отримання таких порошків: а) нікелеві жароміцні сплави (наприклад, Inconel 718, Rene 88 та ін.) для деталей авіаційних і стаціонарних турбін; б) композиції для спікання в порошковому шарі (кобальтові сплави і дорогоцінні метали); в) високолеговані стали (інструментальна і швидкорізальна сталь) з дуже високим вмістом карбідів; г) кольорові метали (мідні або олов’яні сплави) для різного застосування.

Ще одним різновидом газової атомізації є *технологія Plasma Atomization*



1 – камера розпилення; 2 – ківш; 3 – плавильна камера; 4 – форсунка; 5 – розпилювач; 6 – збірник порошку; 7 – плазмотрон; 8 – металевий пруток

Рисунок 3.8 – Схеми отримання порошку за технологіми VIGA (*а*) і PA (*б*)

(PA), що дозволяє отримувати високоякісний, особливо чистий порошок сплавів на основі Mo, Ti, Ni, Ta і Co-Cr у широкому і керованому діапазоні фракційного складу. В PA-технології плавлення металу здійснюють за допомогою плазми, для чого декілька плазматронів – генераторів потоку йонізованого газу фокусують в точку підведення металу у вигляді дроту діаметром 1...5 мм (рис. 3.8, *б*). Недоліком технології є необхідність спеціального виробництва пруткового металу (дроту). Проте ця технологія дозволяє отримувати порошок високої якості.

Типова технологічна схема розпилення розплавів енергоносієм (газом або рідиною) складається з таких основних операцій: 1) підготовка розплаву; 2) транспортування розплаву до установки розпилення і диспергування розплаву; 3) класифікація частинок отриманого порошку; 4) усереднювання складу декількох партій порошку; 5) пакування порошку.

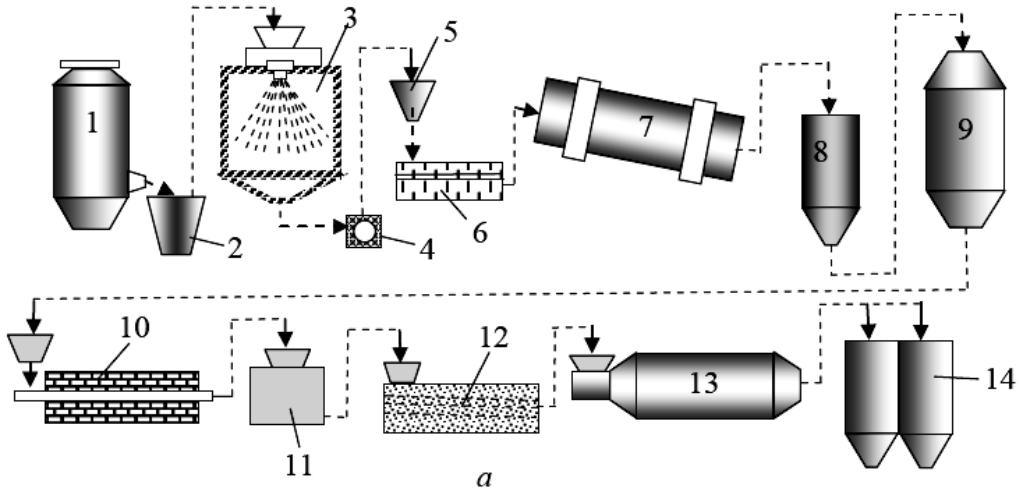
Залежно від конкретної технології диспергування до перелічених операцій можуть додаватися наступні: сушіння (зневоднення) порошку (у гідроциклонах, на фільтрах, в печах, що обертаються, в сушильних шафах та ін.), дроблення, магнітна сепарація, відновлення, зважування та ін.

Залізо та сплави на його основі. При отриманні порошків заліза, які завжди містять невеликі кількості вуглецю та інших домішок, застосовують розпилення розплаву енергоносієм. За кордоном основними технологіями є розпилення рідкого синтетичного чавуну повітрям (RZ-процес), розпилення сталевого розплаву водою високого тиску (WP-процес), розпилення рідкого чавуну водою високого тиску (Domtar-процес) та ін.

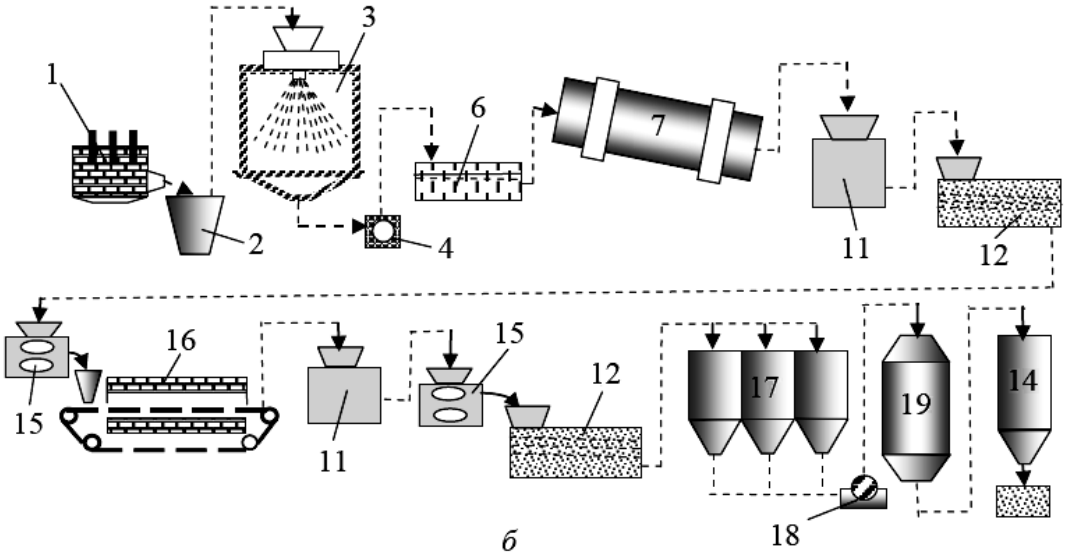
Спочатку виробництво залізного порошку розпилюванням вуглецевого розплаву повітрям було освоєно в 1978 р. на Броварському заводі порошкової металургії (БЗПМ). Розплав готували в електродуговій печі місткістю 6 т з шихти, що містить дрібнорозмірні обрізки (20х100х3 мм) кромки листів киплячих марок сталей, напівкокс, бій виробів з графіту (розміром до 100 мм), оборотний металевий брухт. Розпилення проводили за температури 1500 °С повітрям, що подається через плоско-щілинну форсунку при тиску 4,5...5,0 МПа і витраті 4000...5000 $м^3$/год; швидкість розпилення 200 кг/хв. Частинки, що утворюються, потрапляють у водяну ванну, охолоджуються і потім як пульпа подаються насосами в систему зневоднення порошку: згущування матеріалу в гідроциклонах і подальше фільтрування продуктів, що згущують, на вакуум-фільтрах барабанного типу. Відфільтрований матеріал висушують у сушильних барабанах, що обертаються, після чого порошок-сирець, що містить 3,1...3,4 % С, 5,6...6,2 % O_2, зневуглецевують і відновлюють у водні за температури 980...1020 °С на стрічкових конвеєрних печах (продуктивністю 500...700 кг/год). Відпалений порошок, що містить до 0,12 % С та до 1 % O_2, дроблять і подрібнюють в три стадії з виведенням готової фракції на кожній стадії, що дозволяє зберегти максимальну кількість конгломератів і знизити ступінь наклепування частинок. Усереднювання порошку з утворенням його крупніших партій є обов'язковим. У 1980 р. на БЗПМ засвоєно отримання розпиленого залізного порошку із застосуванням як енергоносій води високого тиску.

Типові технологічні схеми отримання порошків заліза розпиленням розплаву енергоносієм надано на рис.3.9.

Алюміній та його сплави. Вихідною сировиною для отримання розпиленого алюмінієвого порошку є первинний алюміній або брухт і відходи чистого алюмінію. Розплав готують у плавильних печах з газовим обігрівом, використовуючи флюси KCl+NaCl+CaF_2 або KCl+$MgCl_2$ для запобігання окисленню металу. Температура розплаву в печі підтримується в межах 750...800 °С за температури його струменя 740±20 °С. Розплав розпилюють стислим повітрям або інертним газом (технічним азотом) з додаванням до 10 %



а



б

1 – піч; 2 – ківш для розплавленого металу; 3 – установка розпилення; 4 – насос; 5 – гідроциклон; 6 – фільтр; 7 – сушильна піч, що обертається; 8 – бункер для зберігання висушеного порошку; 9 – подвійний конусоподібний змішувач; 10 – піч для відновлення порошку (піч з крокуючим черенем); 11 – молотковий млин; 12 – класифікатор; 13 – змішувач (для усереднювання порошку); 14 – бункери для зберігання порошку до пакуванням; 15 – магнітний сепаратор; 16 – піч для відновлення порошку (конвеєрна); 17 – бункери для зберігання порошку; 18 – ваги; 19 – змішувач

Рисунок 3.9 – Типові апаратурно-технологічні схемі отримання порошків заліза розпиленням розплаву повітрям у воду (*а*) та водою у воду (*б*)

(об.) кисню. Тиск газу-енергоносія складає 0,4...0,6 МПа, а його швидкість 200...300 м/с. Кисень, наявний у газі-енергоносії, окислює частинки порошку з поверхні, запобігаючи його самозагорянню. Температура всередині

пилоосаджувача при диспергуванні алюмінію інертним газом не має бути понад 250 °С, а при розпиленні стислим повітрям – 180 °С. Отриманий розпилений порошок містить 0,5...1,5 % Al_2O_3 і складається з частинок розміром 100...200 мкм. Як правило, його піддають подальшому розмелюванню в кульовому млині в середовищі інертного газу (азоту) з додаванням 2...8 % O_2 (об.). Кисень створює на частинках алюмінію захисну оксидну плівку, збільшуючи вміст Al_2O_3 у порошку до 6...17 %. Розмелювання проводять при додаванні до порошку 0,5...2,5 % стеарину або мастила (75 % стеарину + 25 % парафіну), які перешкоджують конгломерації частинок під час подрібнення за рахунок створення на їх поверхні абсорбованого шару товщиною 2,5...3 нм. Частинки набувають при розмелюванні форми лусочок завтовшки в соті частки мікрометра і середній розмір у декілька мікрометрів. Залежно від призначення подрібнений порошок алюмінію може бути підданий деяким додатковим видам обробки: грудкуванню, поліруванню, виділянню дрібних фракцій для піротехніки тощо.

Мідь і її сплави. Порошки отримують розпиленням розплаву водою, аргоном, технічним азотом або повітрям, вибираючи енергоносій залежно від конкретних вимог до них. Найчастіше застосовують розпилення водою у воду, використовуючи отриманий порошок для виробництва антифрикційних, конструкційних або електротехнічних матеріалів і виробів. Розпиленням повітрям у воду отримують порошки міді і фосфорної бронзи зі сферичною формою частинок для подальшого виготовлення фільтрів і інших пористих виробів. Азот і аргон застосовують для отримання порошків складнолегованих бронз, розпилюючи розплав у навколишнє газове середовище.

Порошок після розпилення у воду зневоднюють (у центрифугах або інших апаратах до залишкової вологості 4...6 %) і сушать у обертових печах у захисній атмосфері або вакуумі при 100...250 °С. Відновний відпал (при необхідності) проводять у воді, ендогазі або дисоційованому аміаку протягом 1...2 год. за температури 300...400 °С (мідний порошок) або 300...500 °С (бронзовий порошок). Спек або губку, що утворюються під час відпалу, розмелюють (наприклад, у вихровому або молотковому млині) і розсівають за фракціями.

Титан та його сплави. Порошки отримують відцентровим розпиленням у інертній атмосфері (аргон, гелій) або у високому вакуумі, що забезпечує мінімальне забруднення частинок киснем і азотом. Використовують розпилення розплаву з торця електроду, що витрачається та швидко обертається. Використовують також розпилення розплаву, який утворюється після

оплавляння торця циліндричної заготовки (що повільно обертається) та який стікає на диск, що обертається й охолоджується водою. При наступному відпалу розпилених порошків титану в вакуумі утворюється дрібнозерниста структура.

Контрольні запитання

1. Що таке подрібнення?
2. За яких умов відбувається дрібне подрібнення твердого матеріалу?
3. Що таке ступінь подрібнення?
4. Яку швидкість обертання барабана кульового млина називають критичною?
5. Які режими розмелювання реалізуються в кульових обертових млинах?
6. За яких умов в кульових обертових млинах реалізується режим інтенсивного подрібнення?
7. Що відбувається в кульовому обертовому млину, якщо він обертається з критичною швидкістю?
8. Що таке ультразвук?
9. Який механізм ультразвукового диспергування твердих речовин у рідині?
10. Яку назву мають порошки, отримані методом диспергування розплаву?
11. Які енергоносії використовують для диспергування потоку розплавленого металу?
12. Що відбувається при критичній швидкості руху газового потоку?
13. При якій швидкості руху газового потоку утворюється металогазовий факел?
14. За яким виразом визначають критичну швидкість газового потоку під час розпилення газом-енергоносієм?
15. Які особливості має процес розпилення розплаву водою?
16. Що таке грануляція?
17. З яких операцій складається технологічна схема виробництва розпиленого алюмінієвого порошку?
18. Які енергоносії використовують для розпилення розплаву міді та її сплавів?
19. З яких операцій складається технологічна схема виробництва розпиленого мідного порошку?
20. Які енергоносії слід використовувати під час розпилення легованих розплавів, що містять титан, алюміній, ванадій?

4 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ ВИРОБНИЦТВА ПОРОШКІВ

До фізико-хімічних методів відносять: відновлення хімічних сполук (технологія залежить від типу відновника та перебігу процесу), електроліз металів (у водних розчинах або у сольових розплавах), термічний розклад хімічних сполук (наприклад, термічна дисоціація карбонілів), міжкристалітну корозію, термодифузне насичення, сублімацію та конденсацію (останню широко використовують при отриманні порошків цинку та кадмію).

Фізико-хімічні методи використовують якщо вихідний матеріал знаходиться у вигляді хімічної сполуки. Виробництво порошків із таких сполук зазвичай супроводжується зміною хімічного складу сировини або його агрегатного стану.

4.1 Відновлення хімічних сполук металів

Відновленням різних сполук можуть бути отримані практично всі метали. З техніко-економічної точки зору цей спосіб найдоцільніше застосовувати якщо сировиною є добре збагачені рудні концентрати, відходи і побічні продукти металургійного виробництва (наприклад, прокатна окалина), продукти хімічної переробки природної сировини.

У промисловій практиці найбільшого поширення набули методи відновлення оксидів (як природних, так і штучно отриманих), галогенідів і інших сполук при використанні як відновники твердого вуглецю, газоподібного водню або оксиду вуглецю CO, активніших металів.

4.1.1 Загальні відомості

Реакцію відновлення металу з його сполуки *MeX* в загальному вигляді можна виразити рівнянням:

$$MeX + A \leftrightarrow Me + AX \qquad (4.1)$$

де *Me* – будь-який метал, порошок якого отримують;

X – неметалева складова (Оксиген, Хлор, Флуор, сольовий залишок та ін.) відновлюваної сполуки *MeA*;

A – відновник;

AX – хімічна сполука відновника.

Стрілки означають, що перебіг реакції можливий з повторним утворенням вихідної сполуки *MeX* в результаті взаємодії отриманого металу *Me* і сполуки відновника *AX*. Для оцінювання можливості перебігу реакції відновлення необхідно зіставити величини, які характеризують міцність хімічних зв'язків у сполуці металу *MeX* і у сполуці відновника *AX*, що утворюється. Кількісною мірою вказаних величин є величина вільної енергії, що вивільняється при утворенні відповідної хімічної сполуки. Чим більше вивільняється енергії, тим міцніша хімічна сполука. Тому реакція відновлення можлива лише у випадку, якщо при утворенні сполуки відновника *AX* виділяється енергії більше, ніж при утворенні сполуки металу *MeX*.

У простому вигляді для стандартних умов (компоненти знаходяться в чистому вигляді, тиск газу в реакційному просторі дорівнює атмосферному) вираз для ΔG_T^0 реакції (4.1) має вид:

$$\Delta G_T^0 = \Delta G_{AX}^0 - \Delta G_{MeX}^0 = -R \cdot T \cdot \ln K_P , \qquad (4.2)$$

де $\Delta G_{AX}^0, \Delta G_{MeX}^0$ – стандартні вільні енергії утворення сполук *AX* і *MeX* при температурі *T*;

K_p – константа рівноваги реакції;

R – універсальна газова стала;

T – абсолютна температура процесу відновлення.

Якщо реагенти не знаходяться в стандартному стані:

$$\Delta G_T = -R \cdot T \cdot \ln K_P + R \cdot T \cdot \ln c = \Delta G_T^0 + R \cdot T \cdot \ln c , \qquad (4.3)$$

де K_P – відношення добутків концентрацій продуктів реакції і вихідних реагентів у заданому стані.

У ряді випадків реакція відновлення супроводжується утворенням проміжних сполук, тобто описується сумарною реакцією. Тоді вказані вище умови відносяться до останньої стадії процесу відновлення, тобто до реакції відновника з тією хімічною сполукою, з якої безпосередньо виходить метал.

Відновником може бути тільки та речовина, яка за температури реакції має більшу хімічну спорідненістю до Оксигену, Хлору, Флуору або іншим елементам, що входять до складу відновлюваної сполуки. Від хімічної спорідненості відновника, з одного боку, і відновлюваного металу до елемента *X*, з іншого, залежать інтенсивність і повнота реакції відновлення.

Спорідненість елементів у даній сполуці оцінюється величиною вільної

енергії Гіббса ΔG_T^0, яка вивільняється при утворенні хімічної сполуки з елементів. Наприклад, спорідненість до кисню визначається зміною ΔG_T^0 при утворенні оксиду з елементів, відповідно до чого при відновленні повинні бути зіставлені величини ΔG_T^0 для двох реакцій:

$$2Me + O_2 = 2MeO \qquad (4.4)$$

і

$$2A + O_2 = 2AO. \qquad (4.5)$$

Спорідненість елементів в даній сполуці оцінюється величиною зміни енергії Гіббса ΔG_T^0, якою супроводжується утворення хімічної сполуки з елементів. Тому умова перебігу реакції $MeO + A = Me + AO$ у бік відновлення оксиду металу визначається нерівністю, згідно до якої ΔG_T^0 за реакцією (4.5) має бути меншою (за абсолютною величиною більшою), ніж за реакцією (4.4).

При зіставленні величин спорідненості отриманого металу і відновника до Оксигену (у разі відновлення оксидів) не можна вирішувати питання про можливість перебігу реакції до кінця за величиною ΔG_T^0 утворення вищого оксиду відновлюваного металу. Наприклад, на рис. 4.1 лінія для ΔG_T^0 утворення TiO_2 (залежно від температури) розташована набагато нижче за лінію для ΔG_T^0 утворення MgO. Однак це не означає, що магній здатний повністю відновити TiO_2 до титану. Це вказує лише на то, що магній має більшу спорідненість до кисню, ніж титан до кисню у TiO_2. На рис. 4.1 також показана лінія ΔG_T^0 утворення нижчого оксиду титану TiO, яка розташована вище за лінію ΔG_T^0 утворення MgO. Спорідненість титану до кисню в TiO значно вище, ніж в TiO_2. Розташування ліній показує, що спорідненість магнію до кисню вища, ніж спорідненість титану до кисню в TiO_2. Проте з цього ще не виходить, що магній здатний відновити TiO до чистого титану.

За наявності розчинності елемента *X* в *Me* слід враховувати величину спорідненості *X* до *Me* в цьому твердому розчині залежно від його концентрації. Так, титан розчиняє кисень до 12,5 %. Спорідненість кисню до титану в цьому твердому розчині Ti[O] збільшується зі зменшенням концентрації кисню в ньому, та при 2,3 % кисню спорідненість кисню до титану при 1000 °С оцінюється величиною $\Delta G_{1273}^0 = -470$ кДж на 1,5 O_2, тобто стає рівною ΔG_{1273}^0 утворення MgO. Це вказує на те, що при 1000 °С магній здатний відновити оксиди титану не до чистого безкисневого титану, а лише до утворення твердого розчину кисню в титанові Ti[O] зі вмістом 2,3 % O_2. Отже, для оцінки

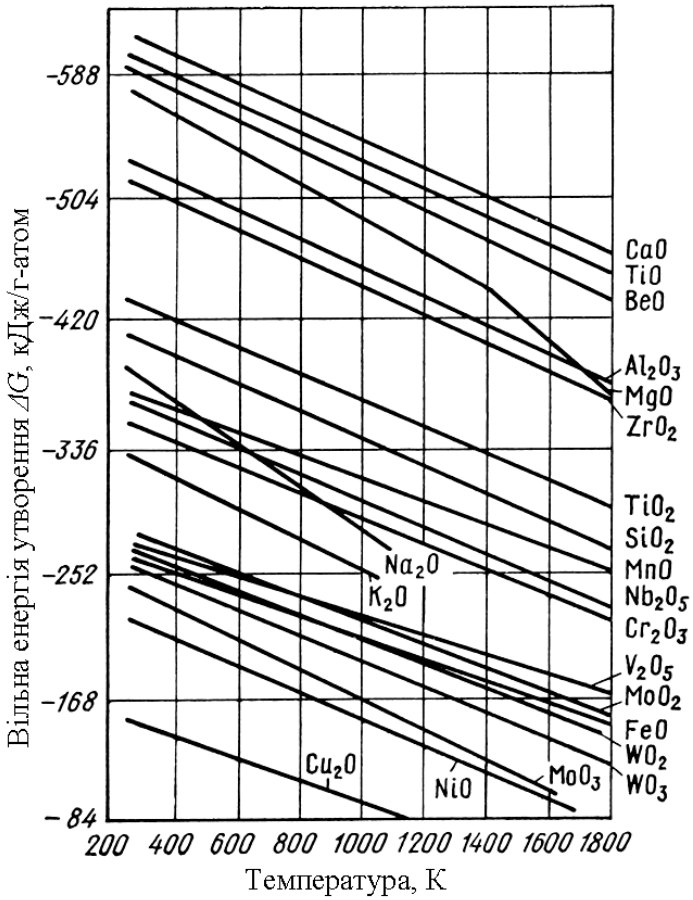


Рисунок 4.1 – Спорідненість металів до Оксигену

можливості відновлення будь-якого металу з його сполуки слід враховувати термодинамічну міцність сполуки даного металу з даним елементом (у даному випадку з киснем), з якого метал безпосередньо відновлюється і з яким він співіснує у рівноважних умовах. При розчиненні, наприклад, кисню в металі слід враховувати величину спорідненості кисню до відновлюваного металу в цьому твердому розчині залежно від його концентрації.

Надані на рис. 4.1 дані показують, що найбільшу термодинамічну міцністю має оксид кальцію і, таким чином, кальцій здатний відновлювати метали зі всіх перелічених оксидів. Окрім кальцію, високу спорідненість до кисню мають магній і алюміній, які також можуть бути використані для відновлення деяких оксидів. Однак при цьому треба мати на увазі, що при використанні як відновник алюмінію можуть утворюватися його сплави (інтерметаліди) з відновлюваним металом.

Одним з найбільш поширених відновників, навіть для оксидів з високою термодинамічною міцністю, є вуглець, оскільки його спорідненість до кисню при утворенні оксиду вуглецю збільшується з температурою, тоді як спорідненість металу до кисню зменшується з температурою.

Оксиди міді, заліза, нікелю, кобальту, вольфраму, молібдену, ренію мають відносно невелику термодинамічну міцність (при утворенні нижчих оксидів вивільняється до 294 кДж на $0{,}5O_2$). Зручним відновником для таких оксидів є водень, який здатний відновлювати вказані метали з їх оксидів при температурах нижче 1000 °С, що сприяє отриманню їх в дрібнозернистому порошкоподібному стані.

Для отримання металів у порошкоподібному або губчастому стані, окрім оксидів, можна використовувати й інші сполуки, зокрема галогеніди металів (хлориди і фториди заліза, вольфраму, молібдену, ніобію, танталу, титану, цирконію), які відновлюються або воднем, або активними металами (Na, Mg).

Якщо в реакції беруть участь газоподібні речовини, наприклад при відновленні твердих оксидів або хлоридів воднем:

$$MeO + H_2 \leftrightarrow Me + H_2O$$

або

$$MeCl_x + 0{,}5x\ H_2 \leftrightarrow Me + xHCl,$$

розвиток і напрям реакції визначаються не тільки температурою, але і відношенням парціальних тисків газоподібних реагентів. Константи рівноваги для наведених вище реакцій позначатимуться:

$$K_P = P_{H_2O} \big/ P_{H_2} \tag{4.6}$$

$$K_p = P_{HCl}^{x} \big/ P_{H_2}^{x/2} \ . \tag{4.7}$$

Якщо кількість молекул газу-відновника і газа-продукта реакції, що беруть участь у реакції відновлення нерівні (наприклад, $FeCl_2 + H_2 = Fe + 2HCl$), то рівновага змінюється не тільки з температурою, але із зміною загального тиску в системі (підвищення тиску зрушує реакцію у бік зменшення загального об’єму газоподібних реагентів).

При відновленні металами (процес називають *металотермічним*) реакція (4.1) має вид:

$$MeX + Me' = Me + Me'X \pm Q, \tag{4.8}$$

де *MeX* – відновлювана сполука;

Me’ – метал-відновник;

Q – тепловий ефект реакції.

Для перебігу реакції (4.8) зліва направо необхідний позитивний тепловий ефект *Q*, тобто різниця теплот утворення *Me’X* і *MeX* має бути істотною.

Кількість теплоти *q*, що доводиться на одиницю маси шихти, називають *термічністю* процесу:

$$q = \frac{Q}{M_{MeX} + A_{Me'}}, \qquad (4.9)$$

де M_{MeX} – молекулярна маса відновлюваної сполуки;

A_{Me} – атомна маса металу-відновника.

Термічність процесу максимальна при стехіометричному співвідношенні компонентів *MeX* і *Me*', оскільки при надлишку будь-якого з компонентів термічність знижується через витрату теплоти на нагрівання і розплавлення надлишку речовини, що не бере участь в реакції. За наявності в шихті будь-яких додаткових компонентів величина *q*, як правило, знижується.

Величина мінімальної термічності, необхідної для ефективного перебігу процесу відновлення, залежить від ряду чинників: розміру частинок реагуючих компонентів, ступеня окисленості металу-відновника, якості змішування шихти, відносної поверхні тепловіддачі реагуючих компонентів шихти та ін.

Для багатьох процесів металотермічного відновлення оксидів термічність дорівнює 2,5...2,9 кДж/г сумарної маси реагуючого матеріалу і шлакотвірних присадок, та є достатньою для перебігу процесу відновлення, що почався.

В деяких випадках тепловий ефект реакції (4.8) настільки великий і перебіг її настільки інтенсивний, що може відбутися викид частини шихти з реактора або руйнування реактора. У таких випадках для уповільнення процесу до складу шихти додають флюси, які поглинають частину теплоти на їх нагрівання і розплавлення, і уповільнюють відновлення.

Якщо питомого теплового ефекту реакції недостатньо для її самопідтримки, до шихти додають підігріваючі добавки, які є комбінацією активних окислювачів з металами. Як окислювачі використовують нітрати барію, калію або натрію, перхлорат калію, пероксиди барію і натрію, сульфати кальцію і натрію тощо.

4.1.2 Відновники

Відновником може бути тільки та речовина, яка має більшу хімічну спорідненість до неметалевої складової відновлюваної сполуки, ніж отримуваний метал.

У порошковій металургії як відновник найбільш поширені: водень, оксид вуглецю (CO), конвертований природний газ, диссоційований аміак, ендотермічний газ (ендогаз), твердий вуглець (кокс, вугілля, сажа), метали.

Водень є одним з найактивніших газів-відновників. У природі у вільному стані водень майже не зустрічається, і тому велике значення набувають раціональні способи його промислового виробництва. Практичного значення набули так званий залізопаровий спосіб виробництва водню і електроліз води.

У залізопаровому процесі водень отримують під час обробки розжареного до температури близько 800 °С заліза водяною парою за реакціями:

$$Fe + H_2O = FeO + H_2, \quad (4.10)$$

$$3FeO + H_2O = Fe_3O_4 + H_2. \quad (4.11)$$

Отриманий газ містить до 98 % водню і має достатньо високу вартість, що обмежує його застосування в порошковій металургії.

При отриманні водню електролізом води як електроліт використовуються водні розчини луг (NaOH, KOH) або кислот (H_2SO_4), оскільки чиста вода погано проводить електричний струм. При пропусканні постійного струму через такі розчини відбувається розкладання води на йони Гідрогену (H^+) і гідроксильні йони (OH^-) за схемою:

$$H_2O = H^+ + OH^-. \quad (4.12)$$

Йони Гідрогену рухаються до катода, де віддають свій заряд, перетворюючись на атоми водню. В результаті на катоді виділяється газоподібний водень. Гідроксильні йони віддають свій заряд на аноді, внаслідок чого на аноді утворюється вода і кисень. Отриманий таким способом газ містить не менше 99,8 % водню.

Застосування водню для відновлення порівняно обмежено через його високу вартість. Крім того, необхідно пам’ятати про вибухонебезпечність водню і строго дотримуватись правил техніки безпеки при роботі з ним. Водневим відновленням отримують порошки W, Mo, Co, Cu, Fe, Ni та їх сплавів.

Оксид вуглецю зазвичай отримують газифікацією малосірчастого коксу або деревного вугілля з застосуванням кисневого дуття за реакціями:

$$CO + O = CO_2, \quad (4.13)$$

$$CO_2 + C = 2CO. \quad (4.14)$$

Оксид вуглецю CO, що утворюється, очищається від пилу сірчастих сполук, вуглекислоти, вологи та після очищення містить не менше 92 % CO. Вартість отриманого оксиду вуглецю висока, тому для виробництва металевих порошків відновленням його практично не застосовують.

Конвертований природний газ. Природний газ містить 93…98 % метану CH_4. Процес конверсії полягає у взаємодії метану з водяною парою при температурі 900…1100 °С у присутності каталізатора за реакцією:

$$CH_4 + H_2O = 3H_2 + CO. \quad (4.15)$$

Отриманий в промислових печах конвертований газ містить 75…76 % H_2, 22…23 % CO. Він у 8...10 разів дешевше за водень і залежно від його якості застосовується для відновлення оксидів при виробництві порошків вольфраму, молібдену, заліза, мало-, середньовуглецевих і легованих сталей, залізонікелевих, залізовольфрамових і інших сплавів.

Дисоційований аміак є дешевим і хорошим замінником водню. Розкладання аміаку здійснюють у спеціальних реакторах (дисоціаторах) за температури 600…650 °С:

$$2NH_3 = 3H_2 + N_2. \quad (4.16)$$

Дисоційований аміак містить 75 % H_2 і 25 % N_2, застосовується як відновник при виробництві порошків кобальту, заліза, нікелю, вольфраму.

Ендотермічний газ отримують в результаті спалювання природного газу або іншого вуглеводневого газу при істотній нестачі повітря з підведенням тепла ззовні. Ендотермічний газ (ендогаз) останнім часом знаходить широке застосування в порошковій металургії, хоча має меншу відновну здатність порівнянно з воднем. Це пояснюється тим, що він більш ніж удесятеро дешевше за водень і менше вибухонебезпечний.

Процес неповного спалювання природного газу здійснюють при нестачі повітря за дві стадії. На першій стадії при 1050...1150 °С кисень вступає у взаємодію з метаном за реакцією:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O. \quad (4.17)$$

На другій стадії процесу надмірний метан реагує з CO_2 і H_2O за реакціями:

$$CH_4 + CO_2 = 2CO + 2H_2, \quad (4.18)$$

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2. \quad (4.19)$$

Сумарний тепловий ефект реакцій (4.17) … (4.19) негативний, у зв’язку з чим для підтримки процесу необхідно додатково підводити теплоту ззовні.

Ендогаз, що отримують з природного газу, містить 18...20 % CO, 38…40 % H_2, до 1 % CO_2, близько 1 % CH_4, решта N_2. Ендогаз застосовують під час отримання порошків заліза і середньовуглецевих сталей.

Твердий вуглець при отриманні порошків відновленням використовують у вигляді коксу, деревного вугілля, сажи. Вказані матеріали є сильними відновниками, оскільки містять 93…98 % вуглецю. Істотним недоліком цих матеріалів, використовуваних як відновники, є те, що вони містять небажані домішки (сірка, зола, волога), що переходять у порошок і погіршують його властивості.

Метали. Процес відновлення хімічної сполуки металом, заснований на великій спорідненості металу-відновника до кисню або іншого неметалевого елемента сполуки, ніж відновлюваний метал. Високу спорідненість до кисню мають кальцій, магній, алюміній, натрій, калій, цирконій і берилій. На практиці для здійснення металотермічних реакцій відновлення використовують в основному кальцій, магній, алюміній, натрій.

До металів-відновників висувають такі вимоги: висока чистота; не має розчинятися або утворювати з отриманим металом сплавів та інших сполук; надлишок відновника, а також побічні продукти реакції мають повністю відокремлюватися від відновленого металу.

Металотермічним відновленням отримують порошки титану, танталу, ніобію, легованих сталей.

4.1.3 Виробництво порошків титану відновленням

4.1.3.1 Відновлення діоксиду титану кальцієм

Титан має високу спорідненість до кисню, тому для відновлення діоксиду титану застосовують найбільш активний з наявних відновників – кальцій. Кальцій має бути хімічно чистим, насамперед за азотом (містити до 0,05…0,15 % азоту), через небезпеку азотування частинок порошку титану.

Відновлення відбувається за сумарною реакцією:

$$TiO_2 + 2Ca = Ti + 2CaO + 360 \text{ кДж}. \qquad (4.20)$$

Для забезпечення достатньої повноти відновлення діоксиду титану кальцій беруть з надлишком (25…100 %) порівнянно зі стехіометричною кількістю, необхідною за реакцією (4.20). Термічність цієї реакції дорівнює близько 2,2 кДж/г вихідної шихти, тому для успішного перебігу відновлення потрібний зовнішній підігрів. На практиці використають температури близько 1000...1100 °С, при яких рідкий кальцій досить добре контактує з частинками TiO_2. Цьому також сприяє й порівняно великий тиск пари кальцію (при 1000 °С

$P_{Ca} \approx 1466$ Па).

Під час реакції разом з частинками титану утворюється тугоплавкий оксид кальцію, який перешкоджає їх укрупненню, внаслідок чого отримують дрібний порошок титану з розміром частинок 2...3 мкм. При наступному відмиванні водою або слабкою кислотою від CaO та надлишкового кальцію такий дрібнозернистий порошок помітно окислюється і вміст кисню в ньому становить до 0,3 %. Тому намагаються проводити процес таким чином, щоб у результаті відновлення отримати грубозернистий порошок, який менше окислюється. Для цього у вихідну шихту як флюс найчастіше додають $CaCl_2$ (температура плавлення 782 °С), який при зазначених температурах розплавляється й розчиняє CaO (за температури 1000 °С у $CaCl_2$ розчиняється 25 % CaO), частково або повністю переводячи його в розплав. Одержаний при цьому порошок титану складається з частинок розміром 10...15 мкм і більше. Хлорид кальцію не тільки розчиняє CaO, а змінює механізм відновлення: у рідкому $CaCl_2$ відбувається часткове розчинення TiO_2 (при 1000 °С кілька відсотків) з утворенням невеликих кількостей $TiCl_4$ і нижчих хлоридів титану, наприклад за реакцією:

$$TiO_2 + 2CaCl_2 = TiCl_4 + 2CaO. \qquad (4.21)$$

Причому, як би ні мала була рівноважна концентрація $TiCl_4$, що утворюється в розплаві, ця реакція може увесь час зрушуватиметься вправо, тому що $TiCl_4$, зустрічаючись у розплаві з кальцієм безперервно відновлюється за реакцією:

$$TiCl_4 + 2Ca = Ti + 2CaCl_2. \qquad (4.22)$$

Для запобігання можливого окислювання та нітрування титану, що утворюється, відновлення здійснюють у герметичному реакторі з нержавіючої жаростійкої сталі, який після завантаження брикетованої суміші TiO_2 з кальцієм і відкачування повітря заповнюють аргоном. Якщо процес проводити у вакуумі, то розрідження буде сприяти частковому (при наявності холодної верхньої кришки реактора й значному) видаленню газоподібного кальцію із зони реакції. Крім того, при наявності вакууму ускладнюється герметизація кришки реактора. Для нагрівання реактора використовують тигельні печі з силітовими нагрівниками.

Після витримки за температури 1000...1100 °С протягом 1 години реактор вивантажують з печі та після остигання з нього виймають плав із вкрапленнями частинок металу. Плав подрібнюють і обробляють надлишком холодної води для запобігання сильного розігрівання в процесі гасіння оксиду кальцію та

надлишкового кальцію. Далі плав промивають розведеною кислотою (оцтовою, соляною або азотною) до повного розчинення хлориду кальцію, гідроксиду кальцію та надлишку металевого кальцію. Відмитий порошок титану піддають сушінню у вакуумній шафі за температури 40...50 °С.

Для зменшення витрати кальцію, який має високу вартість, запропонований комбінований процес: первісне відновлення TiO_2 здійснюють магнієм, а після відмивання оксиду магнію, що утворився, отриманий продукт відновлюють кальцієм. Якщо відновлення TiO_2 магнієм проводити за температури 1000...1100 °С та атмосферному тиску в інертному середовищі, то буде отриманий титан зі вмістом розчиненого в ньому кисню близько 2...2,3 %:

$$TiO_2 + Mg \rightarrow Ti[O] + MgO. \quad (4.23)$$

Подальше Ti[O] відновлюють до титану кальцієм. Такий двостадійний процес відновлення дозволяє близько вдвічі зменшити витрату кальцію.

Кальцієтермічний порошок титану зазвичай містить, %: понад 98,5 Ti; до 0,15 N; до 0,3 O; до 0,2 Si; до 0,25 Fe; до 0,15 Al; до 0,3 Ca; до 0,05 C. Такий порошок придатний для виготовлення титанових сплавів, для одержання титану високої чистоти за методом термічної дисоціації йодиду титану або електролітичним рафінуванням, а також для виготовлення спечених виробів.

4.1.3.2 Відновлення діоксиду титану гідридом кальцію

Різновидом кальцієтермічного методу отримання порошку титану є відновлення TiO_2 гідридом кальцію. Особливістю цього методу є можливість отримання порошків як титану (рис. 4.2), так і його гідридів, які при водній і кислотній обробках окислюються менше, ніж порошки чистого металу. Спікання у вакуумі брикету, спресованого з порошку гідриду титану, відбувається більш активно, ніж спікання брикету з порошку металевого титану. У деяких випадках гідрид титану TiH_2 знаходить безпосереднє технічне застосування, наприклад для розкислення при виготовленні деяких сплавів, при паянні неметалевих матеріалів один з одним і з металами (зокрема, при паянні силіцієвих деталей у напівпровідниковій техніці), як джерела найчистішого водню в деяких приладах електровакуумної техніки тощо.

Гідрид кальцію отримують при дії сухого та чистого водню на кальцій при 400...600 °С:

$$Ca + H_2 = CaH_2. \quad (4.24)$$

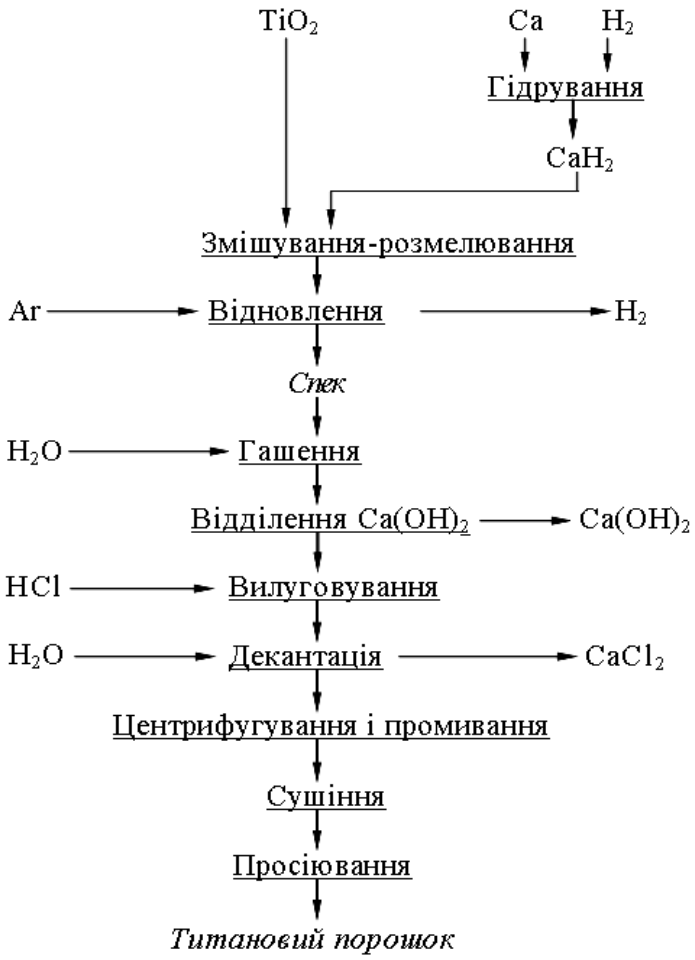


Рисунок 4.2 – Технологічна схема виробництва порошку титану відновленням його діоксиду гідридом кальцію

Він являє собою крихку солеподібну сполуку йонного типу, легко подрібнюється в порошок. За температур вище 800 °С гідрид кальцію повністю розкладається на кальцій і водень. Атомарний водень, що виділяється в першу мить, негайно по'єднується у молекули (рівноважний тиск молекулярного водню при 970 °С досягає 0,1 МПа).

Сумарну реакцію відновлення діоксиду титану гідридом кальцію можна написати як:

$$TiO_2 + 2CaH_2 = TiH_2 + 2CaO + H_2 \qquad (4.25)$$

або

$$TiO_2 + 2CaH_2 = Ti + 2CaO + 2H_2. \qquad (4.26)$$

Реакція (4.25) має місце при проведенні процесу відновлення у реакторі заповненому воднем, причому основним відновником є кальцій, а не атомарний водень, що утворився в першу мить при дисоціації CaH_2.

Відновлення TiO_2 гідридом кальцію здійснюють приблизно при тих самих

температурах, що й відновлення кальцієм (900...1000 °С) з використанням аналогічних реакторів і прийомів наступної обробки спека. Зернистість порошків становить 3...5 мкм, вміст титану та водню у відмитому і висушеному продукті дорівнює 99,5 %, залишок в основному кисень у вигляді плівок оксидів.

4.1.3.3 Відновлення хлориду титану натрієм

Металевий титан вперше був отриманий в 1910 р. відновленням його тетрахлориду $TiCl_4$ натрієм, що має високу спорідненість до хлору. Тетрахлорид титану – порівняно дешевий і недефіцитний продукт, отриманий хлоруванням рудних концентратів рутилу, ільменіту або продуктів їх первинної обробки (наприклад, шлаків або карбідів).

На практиці відновлення $TiCl_4$ натрієм проводять в інтервалі температур між температурою плавлення NaCl (801 °С) і температурою кипіння натрію (914 °С). Взаємодія має відбуватися між газоподібним $TiCl_4$ і рідким натрієм за сумарною реакцією:

$$TiCl_{4(газ)} + 4Na_{(р)} = Ti_{(тв)} + 4NaCl_{(р)} + 728{,}4\ кДж. \qquad (4.27)$$

У дійсності процес відбувається за участю нижчих хлоридів $TiCl_2$ і $TiCl_3$, що утворюються та розчиняються в NaCl. Нижчі хлориди титану також можуть утворюватися внаслідок вторинних взаємодій:

$$3TiCl_4 + Ti = 4TiCl_3, \qquad (4.28)$$

$$TiCl_4 + Ti = 2TiCl_2, \qquad (4.29)$$

$$2TiCl_3 + Ti = 3TiCl_2, \qquad (4.30)$$

$$TiCl_4 + TiCl_2 = 2TiCl_3. \qquad (4.31)$$

Завершальна стадія сумарної реакції (4.27) відбувається у розплаві:

$$TiCl_{2(р)} + 2Na_{(р)} = Ti_{(тв)} + 2NaCl_{(р)}. \qquad (4.32)$$

Частинки титану утворюють у розплаві зростки. Відновлення відбувається не тільки в розплаві, але й у газовій фазі (над розплавом), тому що навіть за температури 801 °С тиск пари натрію досягає 45,3 кПа.

За схемою, що застосовувалася однією з фірм Німеччини в роки Другої світової війни, суміш рівних частин вільних від кисню хлориду натрію та хлориду калію покривалася шаром металевого натрію, нагрівалася у закритому залізному тиглі в інертній атмосфері при 700...800 °С. Для розігріву реактора

використовували тигельну піч. Пари тетрахлориду титану пропускали через шар розплавлених хлоридів лужних металів поблизу днища тигля. Пузирки пари $TiCl_4$, пробулькнували через сольовий розплав, піднімалися до зіткнення з плаваючим зверху шаром розплавленого натрію та реагували з ним.

По закінченні реакції хлориди лужних металів вилуговували водою, підкисленою хлоридною кислотою, а чистий титан відфільтровивали та сушили у вакуумній шафі. Отриманий порошок містив близько 98 % Ті та складався з частинок розміром 0,02...1 мм.

Сучасний промисловий процес відновлення здійснюють у герметичному реакторі з нержавіючої сталі, заповненому аргоном і нагрітому у печі до 500...600 °С, у який одночасно з мірних баків подають $TiCl_4$ і рідкий натрій у співвідношенні (2,06 кг $TiCl_4$ на 1 кг Na), близькому до стехіометричного для реакції (4.27). Через деякий час, коли в реторті накопичиться рідкий розплав, піч вимикають і процес проводять за рахунок теплоти реакції, підтримуючи температуру 850...880 °С (реактор обдувають повітрям, відводячи надлишкову теплоту). У перший період відновлення відбувається в газовій фазі з утворенням дрібних частинок титану та його нижчих хлоридів. Останні розчиняються в NaCl і відновлюються в розплаві натрієм з утворенням частинок титану, що осідають на днищі реактора. Для забезпечення повноти відновлення нижчих хлоридів титану та укрупнення частинок металу наприкінці процесу вмикають піч і витримують реактор при 950...1000 °С протягом 4...6 годин. Реакційну масу (17 % Ті, 83 % NaCl і невелика кількість натрію, що непрореагував) вибирають з реактора на верстаті спеціальною фрезою, пропускають через грохот з отворами 10 мм, подрібнюють і вилуговують водою, підкисленою слабкою соляною кислотою (до 1 %). Потім титановий порошок відокремлюють від розчину на центрифузі та сушать у вакуумній шафі при 40...50 °С и тиску 6,5 кПа. Вміст домішок у титановому порошку приблизно складає, %: 0,01...0,07 С; 0,04...0,15 О; 0,001...0,02 N; 0,005...0,019 Н. У реакторі діаметром 1,5 м і висотою 4,3 м за один цикл процесу отримують близько 1 т титану.

Іноді застосовують інше апаратурне оформлення процесу, при якому рідкі $TiCl_4$ і натрій подають у реактор з температурою 850...900 °С, в якому знаходиться розплавлена евтектична суміш (NaCl + KCl). З суміші 85 кг $TiCl_4$ і 46 кг Na (10 % надлишок проти теоретично необхідного) отримують близько 30...35 кг порошку титану.

В Англії розроблений виробничий процес, що дозволяє отримувати натрієтермічним методом титан у формі гранул досить високого ступеня

чистоти. В англійських патентах запропоновано відновлювати тетрахлорид титану плівкою рідкого натрію на поверхні твердого хлориду натрію, та отримувати титан у вигляді високодисперсного порошку.

Порошок титану, отриманий натрієтермічним відновленням, недостатньо чистий, тому його використовують в основному для виготовлення запальних сумішей, для приладів вакуумної електротехніки тощо.

4.1.3.4 Відновлення тетрахлориду титану магнієм

Більш економічно відновлювати $TiCl_4$ магнієм (процес Кролля). Реакція відновлення інтенсивно відбувається при 800...900 °С:

$$TiCl_{4(газ)} + 2Mg_{(р)} = 2MgCl_{2(р)} + Ti_{(тв)} + 514{,}3\ кДж. \qquad (4.33)$$

Оскільки цим способом отримують більшу частину виробленого у світі титану у вигляді губки, а не порошку, тому фізико-хімічні основи та технологію цього процесу не розглядатиме.

Можна замінити магній його легкоплавким (температура плавлення 500 °С) евтектичним сплавом з кальцієм (82 % Mg, 18 % Ca). Такий сплав у вигляді порошку або дробу подають у верхню частину довгастої камери, заповненої парами тетрахлориду титану. Перебіг реакції настільки швидкий, що протягом опускання сплава-відновника на днище камери процес закінчується і продукти реакції встигають остигнути. Титан утворюється у вигляді дрібнодисперсного порошку високої чистоти.

Відновлення титану можна проводити у газовій фазі при взаємодії пари $TiCl_4$ з парами магнію, розведеними інертним газом, що пропускається через перегрітий магній. Продукти реакції переносяться потоком аргону з реактора в зону швидкого охолодження, звідки титан виходить у вигляді порошку.

4.1.4 Виробництво порошків заліза і його сплавів відновленням

Виробництво порошків заліза і сплавів на його основі становить понад 80 % світового виробництва металевих порошків. Для отримання порошків заліза і сплавів на його основі застосовують різноманітні методи. Близько половини залізних порошків отримують методами відновлення. Сировиною є оксиди заліза (в основному Fe_2O_3) або хлорид заліза $FeCl_2$.

Відповідно до діаграми стану системи Fe–O є три оксиди заліза: Fe_2O_3

(30,06 % O_2), Fe_3O_4 (27,64 % O_2) і FeO (22,27 % O_2). Проте сполуки FeO вказаного складу не існує, на діагамі є широка область гомогенності на основі FeO, яка збагачена Оксигеном і має назву “вюстит” з загальною формулаою Fe_xO при x<1. За температури нижче 572 °С вюстит нестійкий і розкладається на α-залізо та Fe_3O_4.

Хімічно чисті оксиди заліза як сировину застосовують украй рідко, виключно для виготовлення деяких спеціальних матеріалів (наприклад, важкого сплаву W-Ni-Fe) через високу вартість залізного порошку.

Найбільш поширеною сировиною є концентрати окислених руд заліза і прокатна окалина. У високозбагачених рудних концентратах (загальний вміст заліза близько 71...72 %) залізо знаходиться у вигляді гематиту Fe_2O_3, магнетиту Fe_3O_4, лимоніту $HFeO_2$, сидериту $FeCO_3$ та інших хімічних сполук. Окалина, що утворюється під час прокатування вуглецевих сталей, містить 72...75 % заліза (в основному суміш Fe_3O_4 з невеликою кількістю Fe_2O_3 і металевого заліза). Хімічний склад окалини, що накопичується в прокатних цехах металургійних заводів, залежить від того, на якій операції технологічного процесу вона утворилася. Важливим сировинним джерелом є відпрацьовані сульфатнокислі і хлоридні травильні розчини. З сульфатнокислих розчинів залізо витягують у вигляді кристалів $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, які потім сушать (за температури 100..300 °С) і розкладають в окислювальній атмосфері за температури 600..900 °С з отриманням Fe_2O_3 по реакції:

$$2FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3.$$

Хлоридний розчин, що утилізують, піддають високотемпературному гідролізу в шахтній печі за реакціями:

$$FeCl_2 + 2H_2O = Fe(OH)_2 + 2HCl$$

та

$$2Fe(OH)_2 = Fe_2O_3 + 2H_2O.$$

Частинки оксиду заліза, що утворилися в результаті гідролізу, збираються в нижній частині печі та далі гранулюються на спеціальній установці. Чистота оксиду заліза залежить від чистоти початкового розчину.

4.1.4.1 Відновлення оксидів заліза воднем

Теоретичні основи. Процес відновлення Fe_2O_3 до заліза воднем відбувається по триступінчатій (понад 572 °С) $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_xO \rightarrow Fe$ або двоступінчатій (нижче 572 °С) $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe$ схемах:

$$3Fe_2O_{3(тв)} + H_{2(г)} = 2Fe_3O_{4(тв)} + H_2O_{(г)} + 7{,}14\ кДж, \quad (4.34)$$

$$xFe_3O_{4(тв)} + H_{2(г)} = 3Fe_xO_{(тв)} + H_2O_{(г)} - 63{,}0\ кДж, \quad (4.35)$$

$$Fe_xO_{(тв)} + H_{2(г)} = xFe_{(тв)} + H_2O_{(г)} - 30{,}24\ кДж, \quad (4.36)$$

$$Fe_3O_{4(тв)} + 4H_{2(г)} = 3Fe_{(тв)} + 4H_2O_{(г)} - 153{,}66\ кДж. \quad (4.37)$$

Механізм відновлення оксидів заліза воднем грунтується на *адсорбційно-автокаталітичній теорії*, згідно якої гетерогенна топохімічна реакція відбувається в такій послідовності:

1) зовнішня дифузія молекул водню до поверхні частинок оксиду заліза і їх фізична адсорбція на них;

2) активування адсорбованих молекул водню (впливом на них силового поля кристалічному гратки оксиду заліза) і їх деформація, створення активних комплексів, відривання від них окремих атомів водню або їх груп та ін.;

3) перехід електронів із атомів адсорбованого водню в гратку оксиду заліза шляхом заповнення в гратці електронних вакансій з утворенням позитивних йонів Гідрогену: $H^0 - \bar{e} = H^+$;

4) відривання аніонів O^{2-} від поверхні оксиду заліза на енергетично вигідніших (дефектніших) місцях з утворенням H_2O і десорбуванням цих молекул (газоподібних продуктів реакції);

5) утворення йонів заліза під час відняття з поверхні його оксиду аніона O^{2-}, часткова витрата їх на утворення і добудову кристалів металу з приєднанням електронів, а також їх дифузія в глиб гратки оксиду заліза і відновлення його вищої або проміжної форми до сполуки нижчої валентності; одночасно відбувається зустрічна дифузія йонів O^{2-} усередині гратки оксиду заліза до її зовнішніх поверхонь.

Процес зародження кристалів нової фази внаслідок кристалохімічної перебудови початкового оксиду заліза у міру пересичення його йонами металу потребує подолання певного енергетичного бар'єру, що виявляється в уповільненому розвитку процесу в його початковий період. Утворення достатньої кількості металевої фази діє автокаталітично і процес прискорюється. Коли зовнішня дифузія газів, адсорбція відновника, десорбція газоподібних продуктів реакції відбуваються з достатньою швидкістю, що спостерігається за підвищених температур, дифузія йонів крізь шари твердих продуктів реакції і всередині кристалів оксиду заліза може лімітувати сумарну швидкість всього процесу.

Залежно від температури, характеру пористості і газопроникності шихти

сумарний процес може лімітуватися дифузією газів (як відновника, так і продуктів реакції) крізь шар металу, що утворився, і його початкової сполуки.

На швидкість процесу відновлення оксидів заліза воднем істотно впливають концентрація водяної пари в реакційній зоні, оскільки її збільшення перешкоджає розвитку реакцій через адсорбцію молекул води на поверхні частинок оксиду заліза. Тому вміст води слід обмежувати.

Залізний порошок, що отримують відновленням оксидної сировини воднем, відрізняється високою чистотою і підвищеною вартістю (перш за все через значну ціну 1м^3 відновника).

Відновлення в стаціонарному шарі. Процес здійснюють в прохідних муфельних або трубчастих печах із зовнішнім обігрівом. Оксиди заліза поміщають в піддони або човники, які безперервно просувають через гарячу зону печі. Водень подають з боку холодильника печі, і принцип *протитечії* забезпечує якнайповніше відновлення. Час, необхідний для повного відновлення оксидів заліза, залежить від їх виду, розміру частинок, товщини шару в піддоні (човнику), температури, тиску і вологості водню та інших чинників. Зазвичай температура відновлення становить 700...1000 °С, тривалість – від 30 хв до декількох годин.

По одному з варіантів відновлення Fe_2O_3 здійснюють в трубчастій двозонній печі за температур 650...700 °С (1-а зона) і 700...800 °С (2-а зона). Загальна довжина зон становить 1500 мм, діаметр труби – 70 мм, наважка оксиду – 100 г, швидкість просування човника – 25...30 мм/хв, витрата водню – близько 0,6...1 м^3/год.

По другому варіанту відновлення окалини (так званий *P-Iron* процес) здійснюють в конвеєрній печі безперервної дії за температури 980 °С (шар окалини завтовшки 20...40 мм переміщається вздовж печі на стрічці роликового транспортера; ширина стрічки 600 мм). Тривалість відновлення становить близько 5 год при продуктивності печі 90 кг/год. При триразовому надлишку водню отримують порівняно чистий порошок заліза з відносно невеликою вартістю ділянки. В цьому процесі товщина шару окалини на конвеєрній стрічці може бути збільшена до 160 мм, а температура в печі підвищена до 1040 °С, якщо між бункером для завантаження окалини і початком пічного простору розташувати електромагнітну систему, що забезпечує розпушування відновлюваного матеріалу під дією електромагнітних сил (так званий *флокс-процес*).

Недоліком відновлення оксидів заліза воднем в муфельних (трубчастих) печах є їх низька продуктивність, оскільки для рівномірного відновлення

потрібний невеликий шар шихти. Процес не може бути прискорений істотним збільшенням температури відновлення (вище 1000 °С) через спікання порошку, що відбувається при цьому, в брикет, який потім важко подрібнити в порошок.

Відновлення в киплячому шарі. Початковою сировиною для отримання залізного порошку по так званому *H-Iron* процесу (розроблений в США в 1960 р.) є рудні концентрати. Подрібнену і збагачену до концентрату вищої якості (99,7 % Fe_3O_4) руду нагрівають до 480 °С у печі, що обертається, після чого за допомогою азоту спрямовують в завантажувальний бункер, куди під тиском 3,5 МПа подають водень, за допомогою якого концентрат транспортується в реактор (вертикальний металевий циліндр заввишки 29 м і діаметром 1,7 м). Відновлення відбувається при температурі 540 °С на трьох горизонтальних череневих решітках. Завантаження свіжих порцій концентрату у верхню частину реактора, пересипання частково відновленого матеріалу з решітки на решітку і розвантаження отриманого порошку заліза з нижньої частини реактора проводять періодично.

Осушений водень, підігрітий до 540 °С, під тиском 2,8 МПа нагнітають в нижню частину реактора. Швидкість його надходження регулюють шляхом підтримування частинок руди в киплячому шарі на всіх трьох череневих решітках; при пересипанні з решітки на решітку вони знаходяться в зваженому стані. Вологий водень після очищення і осушення повертають в реактор разом зі свіжими порціями водню.

Порошок заліза з реактора надходить під тиском водню в розвантажувальний бункер, звідки азотом транспортується для подальшої обробки. Оскільки температура відновлення невисока, отриманий порошок заліза є піроформним, тобто здібним до самозагорання при зіткненні з повітрям. Тому його піддають відпалу за температури 800 °С в середовищі захисного газу (H_2, N_2), що приводить до укрупнення частинок порошку.

4.1.4.2 Відновлення оксидів заліза твердим вуглецем і його оксидом

Теоретичні основи. Відновлення оксидів заліза твердим вуглецем відбувається за реакціями:

$$3Fe_2O_{3(тв)} + C_{(тв)} = 2Fe_3O_{4(тв)} + CO_{(г)}, \quad (4.38)$$

$$6Fe_2O_{3(тв)} + C_{(тв)} = 4Fe_3O_{4(тв)} + CO_{2(г)}, \quad (4.39)$$

$$xFe_3O_{4(тв)} + C_{(тв)} = 3Fe_xO_{(тв)} + CO_{(г)}, \quad (4.40)$$

$$2xFe_3O_{4(тв)} + C_{(тв)} = 6Fe_xO_{(тв)} + CO_{2(г)}, \quad (4.41)$$

$$Fe_xO_{(тв)} + C_{(тв)} = xFe_{(тв)} + CO_{(г)}, \quad (4.42)$$

$$2Fe_xO_{(тв)} + C_{(тв)} = 2xFe_{(тв)} + CO_{2(г)}, \quad (4.43)$$

$$Fe_3O_{4(тв)} + 4C_{(тв)} = 3Fe_{(тв)} + 4CO_{(г)}, \quad (4.44)$$

$$Fe_3O_{4(тв)} + 2C_{(тв)} = 3Fe_{(тв)} + 2CO_{2(г)}. \quad (4.45)$$

Проте безпосередня взаємодія твердих оксидів заліза з вуглецем розвивається слабо через малу поверхню зіткнення їх частинок в шихті. Практично відновлення оксидів заліза забезпечує CO, що утворюється під час окислення вуглецю:

$$\begin{gathered} C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}, \\ C_{(тв)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}, \\ \hline 2C_{(тв)} + O_{2(г)} = 2CO_{(г)}. \end{gathered} \quad (4.46)$$

Реакції з участю CO:

$$3Fe_2O_{3(тв)} + CO_{(г)} = 2Fe_3O_{4(тв)} + CO_{2(г)} + 48{,}3\ кДж, \quad (4.47)$$

$$xFe_3O_{4(тв)} + CO_{(г)} = 3Fe_xO_{(тв)} + CO_{2(г)} - 21{,}8\ кДж, \quad (4.48)$$

$$Fe_xO_{(тв)}) + CO_{(г)} = xFe_{(тв)} + CO_{2(г)} + 10{,}9\ кДж, \quad (4.49)$$

$$Fe_3O_{4(тв)} + 4CO_{(г)} = 3Fe_{(тв)} + 4CO_{2(г)} + 17{,}2\ кДж, \quad (4.50)$$

$$2CO_{(г)} = CO_{2(г)} + C_{(тв)}. \quad (4.51)$$

Таким чином, реакції (4.38)...(4.45) є сумарними, перебіг яких можливий з обов'язковою участю оксидів вуглецю:

$$\begin{gathered} MeO_{(тв)} + CO_{(г)} = Me_{(тв)} + CO_{2(г)}, \\ C_{(тв)} + CO_{2(г)} = 2CO_{(г)}, \\ \hline MeO_{(тв)} + C_{(тв)} = Me_{(тв)} + CO_{(г)}. \end{gathered} \quad (4.52)$$

Механізм відновлення оксидів заліза оксидом вуглецю ідентичний їх відновленню воднем.

Виробництво залізного порошку слід проводити при температурах не нижче 690 °C і концентрації вуглецю в межах від 60 до 100 %.

Відновлення твердим вуглецем. Відновлення окалини або багатої окисленої залізної руди вуглецем є одним з поширених і ефективних способів отримання залізного порошку. Сировиною є чистова окалина прокату низьковуглецевих сталей, відновником – термоштиб (дрібні відходи при виробництві термоантрациту, вміст вуглецю в них – близько 80 %).

Розмолоту оксидну сировину і відновник завантажують в карборундові

труби (капселі) концентричними кільцевими шарами, що не змішуються, і поміщають в тунельну піч. Процес відновлення здійснюють за температури 1175...1200 °С протягом 40...44 годин. Загальна тривалість перебування матеріалу в печі становить 88...89 годин, в тому числі тривалість охолодження капселя – 25 год.

Після вивантаження з печі капселі надходять на відпал для зневуглецювання, який відбувається в тунельній печі в окислювальній атмосфері при 770...850 °С протягом 44 годин. При цьому більша частина вуглецю, що міститься в губчастому залізі, видаляється як суміш газів CO і CO_2. Потім губчасте залізо дроблять і подрібнюють, піддають магнітній сепарації для видалення неметалевих включень, пакують порошок в мішки (по 25 кг) з поліетиленової плівки.

Даний спосіб заснований на відновленні оксидів заліза газоподібним CO, що утворюється при газифікації вуглецю з термоштибу, а не твердим вуглецем. Тому термін “відновлення твердим вуглецем” не відповідає суті процесу, а чисто формально фіксує, що як один з початкових матеріалів завантажують твердий вуглець (термоштиб).

4.1.5 Відновлення хімічних сполук металів з розчинів

4.1.5.1 Отримання порошків металів цементацією

Цементацією називають процеси осадження металів з розчинів, що грунтуються на електрохімічній реакції між металом-цементатором Me_2 та йоном металу Me_1, що витісняється:

$$n_2 Me_1^{n_1+} + n_1 Me_2^0 = n_2 Me_1^0 + n_1 Me_2^{n_2+}, \qquad (4.53)$$

де n_1, n_2 – заряди катіонів металу, що витісняється, і металу-цементатора відповідно.

Цементація – процес контактного відновлення металів з розчину або внутрішнього (без накладання струму) електролізу. Термодинамічна можливість перебігу цементації визначається, нерівністю величин електродних потенціалів. Для перебігу реакції (4.53) зліва направо метал-цементатор повинен мати більш негативний електродний потенціал, ніж метал, що витісняється: $\varphi_{Me_2} < \varphi_{Me_1}$ (табл. 4.1).

Таблиця 4.1 – Стандартні електродні потенціали деяких металів у водних розчинах при 25 °С

Електрод	Стандартний потенціал, В	Електрод	Стандартний потенціал, В	Електрод	Стандартний потенціал, В
Na/Na^{+}	–2,714	Fe/Fe^{2+}	–0,440	Sn/Sn^{2+}	–0,136
Mg/Mg^{2+}	–2,363	Cd/Cd^{2+}	–0,403	Fe/Fe^{3+}	–0,036
Al/Al^{3+}	–1,662	In/In^{3+}	–0,343	Cu/Cu^{2+}	+0,337
Mn/Mn^{2+}	–1,180	Tl/Tl^{+}	–0,336	Cu/Cu^{+}	+0,521
Zn/Zn^{2+}	–0,763	Co/Co^{2+}	–0,277	Ag/Ag^{+}	+0,799
Cr/Cr^{3+}	–0,744	Ni/Ni^{2+}	–0,250	Au/Au^{3+}	+1,498

Під час виділення металу Me_1 його концентрація в розчині зменшується і, отже, величина потенціалу стає більш негативною, а для металу-цементатора Me_2 – навпаки. Процес витіснення металу Me_1 з розчину відбуватиметься до встановлення рівноваги, коли потенціали вирівнюються: $\varphi_{Me_1} = \varphi_{Me_2}$, тобто

$$\varphi_1^0 + \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{n_1 \cdot F} \cdot \lg a_{Me_1^{n_1+}} = \varphi_2^0 + \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{n_2 \cdot F} \cdot \lg a_{Me_2^{n_2+}}, \qquad (4.54)$$

де φ_1^0 – стандартний електродний потенціал металу, що витісняється, В;

φ_2^0 – стандартний електродний потенціал металу-цементатора, В;

$a_{Me_i^{n_i+}}$ – активність йона *i*-го металу в розчині;

R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура процесу, К;

F – стала Фарадея, 96500 Кл/моль.

Завершується цементаційний процес при цілком визначеному співвідношенні активностей металів у водному розчині:

$$\lg\left(a_{Me_1^{n1+}}^{1/n_1} \Big/ a_{Me_2^{n2+}}^{1/n_2}\right) = \left(\varphi_{Me_2}^0 - \varphi_{Me_1}^0\right) \cdot F / \left(2{,}3 \cdot R \cdot T\right). \qquad (4.55)$$

Рівняння (4.55) дає змогу оцінити відношення активностей (концентрацій) йонів металів Me_1 і Me_2 під час рівноваги, тобто схарактеризувати граничну теоретичну глибину очищення розчину при цементації. Наприклад, $a_{Cu}/a_{Zn} = 1 \cdot 10^{-33}$, $a_{Ni}/a_{Zn} = 5 \cdot 10^{-19}$, $a_{Co}/a_{Zn} = 4 \cdot 10^{-17}$, $a_{Cd}/a_{Zn} = 3{,}2 \cdot 10^{-13}$. Наведені відношення активностей пар металів підтверджують термодинамічну можливість глибокого виділення міді, нікелю, кобальту і кадмію з розчину сульфату цинку.

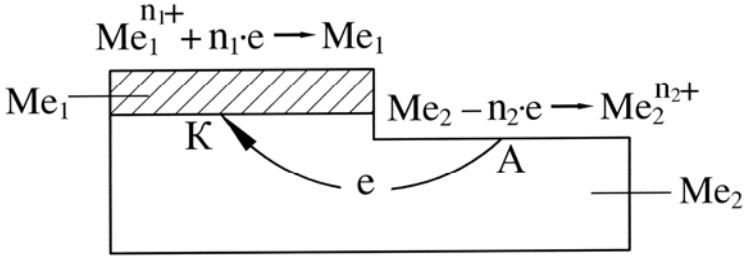
Однак слід враховувати, що термодинамічна рівновага часто не досягається внаслідок кінетичних утруднень. Наприклад, залізо практично не цементується на цинку за кімнатної температури, оскільки швидкість процесу дуже мала. Зв'язування металевих йонів в міцні комплекси, знижуючи їх концентрацію у вільному стані, зрушує електродний потенціал відповідного металу у від'ємний бік і зменшує швидкість процесу.

За відсутності в розчині побічних явищ (комплексоутворення, кінетичні утруднення – виділення водню, катодне відновлення кисню) повнота виділення одного металу іншим визначається різницею їхніх стандартних електродних потенціалів.

Розчинення і осадження металів з розчинів регулюється двома силами, що діють протилежно: електролітичною пружністю розчинення і осмотичним тиском йонів розчину. Наприклад, розчинення цинку і осадження міді в системі цинк – розчин його йонів і мідь – розчин її йонів відбувається під дією різниці величин осмотичного тиску і електролітичній пружності розчинення. Ця різниця створює потенціал (різницю зарядів між подвійним електричним шаром біля електрода і загальною масою розчину). Електролітична пружність цинку значно більша за величину осмотичного тиску і різниця буде від'ємною. Отже, в цьому випадку цинк має електронегативний потенціал. Величина пружності розчинення міді, навпаки, менша від величини осмотичного тиску, різниця буде додатною, тому мідь має електропозитивний потенціал. Під час перебігу реакції заміщення міді в розчині цинком концентрація йонів цинку зростатиме, а концентрація йонів міді зменшуватиметься. Електронегативний потенціал цинку внаслідок збільшення осмотичного тиску йонів ставатиме більш електропозитивним, а електропозитивний потенціал міді – більш електронегативним (зменшується осмотичний тиск йонів). Коли обидва електродні потенціали стануть однаковими за величиною і за знаком, реакція припиниться.

При зануренні металу-цементатора Me_2 в розчин, що містить йони металу $Me_1^{n_1+}$, який витісняється, починається електрохімічна взаємодія, в результаті якої на поверхні металу-цементатора Me_2 утворюються ділянки, вкриті металом Me_1^0, що витісняється, – катодні ділянки (рис. 4.3). Одночасно виникають анодні ділянки, де відбувається зворотний процес – йонізація атомів металу-цементатора. Це пов'язано з різницею в рівнях енергії атомів, що знаходяться на поверхні металу Me_2, через дефекти кристалічної гратки, наявність сторонніх атомів у твердому розчині, наявність періодичних флуктуацій,

зумовлених тепловими коливаннями атомів. Катодні ділянки виникають переважно в місцях (точках) поверхні, де знаходяться атоми з вищим електродним потенціалом. Оскільки катодні і анодні ділянки поверхні сполучені, електрони рухаються по металу від анодних ділянок до катодних. Зовнішнім ланцюгом такого короткозамкнутого елемента є електроліт (розчин солі Me_1, в якому знаходиться метал-цементатор Me_2). Після виникнення катодних ділянок осадження металу Me_1 триває переважно на цих ділянках, і впродовж осадження основної маси металу анодні й катодні ділянки залишаються розмежованими. Осадження металу на катодних ділянках, що вже утворилися, енергетично вигідніше, оскільки не потребує витрати енергії на утвореннння зародків нової фази.



К – катодна ділянка;
А – анодна ділянка

Рисунок 4.3 – Схема процесу цементації

Цементація металу Me_1 з розчину складається з двох послідовних процесів:

1) транспортування йонів металу $Me_1^{n_1+}$, що витісняється, до катодної поверхні (і відведення йонів металу-цементатора $Me_2^{n_2+}$ від анодної поверхні) крізь дифузійний і подвійний шари;

2) електрохімічне перетворення (тобто розрядження йонів на катодних ділянках, йонізація – на анодних ділянках).

Електрохімічне перетворення відбувається через проміжні стадії. Так, катодний процес складається з: дегідратації йона і сорбції його на поверхні, розрядження йона з утворенням атома металу, утворення зародка кристала та його прибудови до кристалічної гратки металу, що осаджується. Стадії анодного процесу: йонізація атома з утворенням йона металу, сорбованого на анодній поверхні; гідратація сорбованого йона та його десорбція; транспортування йона від поверхні в об’єм розчину.

Контролювальна стадія процесу цементації залежить від величини і характеру електродної поляризації. *Поляризацією* називають зсув потенціалу електрода від рівноважного значення, що відбувається під час проходження

струму через гальванічний елемент. Явище поляризації пояснюється тим, що відведення електронів від анода і накопичення їх на катоді здійснюються зі значно більшою швидкістю, ніж електродні реакції (розрядження йонів на катоді або йонізація на аноді) та дифузійні процеси підведення й відведення йонів.

Про кінетику електродного процесу (стадію, що його лімітує) можна зробити висновок за поляризаційними кривими, які виявляють залежність між зсувом потенціалу електрода і величиной струму, що проходить через електрод. Густина струму визначається кількістю йонів, що розряджаються на катоді або йонізуються на аноді в одиницю часу на одиниці поверхні електрода, і є мірою швидкості процесу.

Концентраційна поляризація під час цементації спричинена малою швидкістю підведення (дифузії) йонів металу, що витісняється, до катодних ділянок порівнянно зі швидкістю їх розрядження (дифузійне відведення йонів металу-цементатора в об'єм розчину йде швидко, якщо, звичайно, не проводити процес у розчині, насиченому йонами цього металу). *Електрохімічна поляризація* зумовлена меншою швидкістю розрядження йонів металу, що витісняється (катодна електрохімічна полярізація), або меншою швидкістю йонізації металу-цементатора (анодна електрохімічна полярізація).

Очевидно, що протягом цементації процеси відновлення (розряджання) йонів металу Me_1 на катодних ділянках поверхні й окиснення (йонізації) металу-цементатора Me_2 на анодних ділянках пов'язані, оскільки має зберігатися рівність числа електронів, що поглинаються при розряджанні катіонів і відщеплюються під час йонізації металу-цементатора. Інакше кажучи, умовою стаціонарності процесу цементації є рівність швидкостей реакцій, які визначаються величиной анодного I_a і катодного $I_к$ струму; при цьому $I_к = I_a$.

Оскільки цементація може відбуватися в кінетичній, дифузійній або проміжній областях, питому швидкість процесу можна описати загальним рівнянням:

$$j = \frac{C}{\delta_1 / D_1 + \delta_2 / D_2 + 1/K},$$

де C – концентрація йонів металу Me_1 в об'ємі розчину;

δ_1 – ефективна товщина зовнішньодифузійного шару;

δ_2 – товщина шару осаду металу, що осаджується;

D_1 і D_2 – коефіцієнти дифузії у зовнішньодифузійному шарі та в шарі

осаду відповідно;

K – константа швидкості електрохімічної реакції.

Режим, що реалізується, визначається співвідношенням величин дифузійних і хімічного опорів.

Для багатьох випадків цементації кінетика описується рівнянням швидкості реакції першого порядку:

$$K = \frac{2{,}3 \cdot \mathrm{V}}{\tau \cdot \mathrm{S}} \lg \frac{C_0}{C_\tau}, \qquad (4.56)$$

де K – константа швидкості процесу; V – об'єм розчину; τ – час цементації; S – площа поверхні контакту; C_0, C_τ – початкова і поточна концентрації йонів металу, що витісняється, у розчині відповідно.

Якщо V і S сталі, маємо:

$$K' = (1/\tau) \cdot \lg(C_0 / C_\tau),$$

де $K' = K \cdot \mathrm{S}/(2{,}3 \cdot \mathrm{V})$.

В основний період осадження цим рівнянням описується цементація кобальту і міді на цинку, міді на нікелі, що відбувається в кінетичній області.

Перемішування або циркуляція розчину сприяє дифузії йонів металу, що осаджується, а також видаленню цементного осаду з поверхні металу-цементатора. Наприклад, під час цементації міді з розчину залізом частина або навіть уся поверхня останнього може вкритися міддю, що виділилася, внаслідок чого ця поверхня стає інертною. Тому мідний розчин має циркулювати навколо заліза з достатньо великою швидкістю або поверхню заліза слід очищати для видалення пухкого осаду міді струшуванням чи будь-яким іншим способом. Швидкість процесу перебуває у прямій залежності від інтенсивності перемішування. Ефективною виявилася дія ультразвуку на процес цементації.

Підвищення температури не в усіх випадках сприяє збільшенню швидкості цементації. Так, зі збільшенням температури прискорюється осадження міді, нікелю, кобальту на цинку, але погіршується цементація кадмію, який при підвищеній температурі інтенсивно окиснюється киснем, що міститься в розчині, і розчиняється.

Швидкість цементації і стадії, що лімітують процес, можуть змінюватися в часі внаслідок зміни як концентрації в розчині металу, що витісняється, збільшення товщини шару осадженого металу Me_1, так і поверхні катодних і анодних ділянок. Залежність швидкості цементації від часу в загальному вигляді є кривою з екстремумом. У початковий (відносно короткий) період швидкість зростає з часом, що відповідає формуванню катодних ділянок. Далі

швидкість процесу поступово знижується в міру змінення концентрації металу, що осаджується, і зростання шару осаду.

Швидкість цементації залежить від величини питомої поверхні та активності металу-цементатора. Наприклад, цинковий пил, отриманий конденсацією пари цинку, активніший за пил, одержаний розпилюванням рідкого цинку струменем стислого повітря.

Крім основних реакцій у процесі цементації за певних умов спостерігається виділення водню і відновлення розчиненого кисню на катодних ділянках. Ці побічні процеси спричинюють додаткові витрати металу-цементатора і зворотне розчинення осадженого металу. Виділення водню спостерігається в кисліших розчинах:

$$n_2H^+ + Me_2^0 = Me_2^{n_2+} + n_2/2H_2 .$$

Низька кислотність також невигідна, оскільки відбувається гідроліз металу-цементатора і випадання його з розчину в осад у вигляді гідроксиду або основної солі.

Розчинення осадженого металу (кадмію, нікелю) часто спостерігається наприкінці процесу цементації (коли поверхня відкритих анодних ділянок різко зменшується) і в разі тривалого витримування осадженого металу в контакті з розчином. Менш схильні до окиснення і розчинення грубозернисті осади. Агрегації частинок осаду сприяє наявність у розчині поверхнево-активних речовин (наприклад, клею). Для запобігання зворотному розчиненню осадженого металу киснем (наприклад, золота в ціанистих розчинах) кисень іноді видаляють попереднім вакуумуванням розчину.

Здійснення процесів цементації. Найефективнішим вважається здійснення процесу контактного відновлення за принципом повної протитечії, що можливо двома способами: а) перемішуванням розчину з порошком-цементатором; б) просочуванням розчину крізь шар порошку-цементатора.

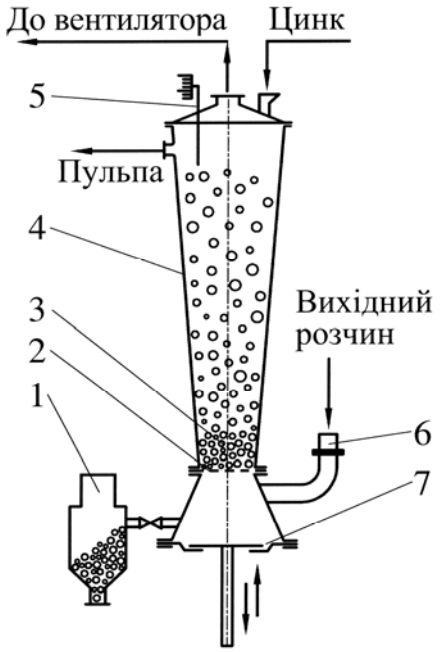
Спосіб перемішування доступніший для механізації й автоматизації процесу. Під час його здійсненні можна забезпечити часткову протитечію, застосовуючи каскад послідовно підключених апаратів, причому свіжий порошок металу-цементатора завантажують в апарат для остаточного очищення розчину. Як реактори використовують апарати з мішалками, цементатори барабанного типу, кульові млини-цементатори, вібраційні та відцентрові цементатори та ін.

За другого способу максимально концентрований розчин контактує з найбільш відпрацьованою частиною порошку, і тим самим підвищується

ступінь використання цементатора, а максимально збіднений розчин реагує з менш відпрацьованою порцією порошку, що забезпечує кращу глибину очищення. Проте при цьому способі складно забезпечити рівномірне просочування розчину крізь шар порошку: в окремих місцях утворюються канали з посиленою циркуляцією, а в інших місцях циркуляція розчину слабка і порошок реагує не повністю. Останнім часом набули поширення високоефективні апарати-цементатори з киплячим шаром порошку та пульсаційні колони.

Киплячий шар металу-цементатора створюється висхідним потоком розчину, що надходить у нижню частину апарата. Велика поверхня цементатора, високі швидкості переміщення твердих часточок відносно рідини внаслідок безперервної циркуляції часточок, безперервне оновлення твердої фази сприяють інтенсифікації процесу і зниженню витрати металу-цементатора.

У пульсаційній колоні (рис. 4.4) розчин, що очищують, подають в нижню частину колони. Очищуючись від домішок (мідь, кадмій), розчин сульфату цинку проходить через шар гранул цементатора (цинк) і виходить з верхньої частини апарата. За допомогою діафрагми розчину і шару гранул надають коливальних рухів, що збільшує швидкість руху їх один щодо одного і сприяє оновленню поверхні гранул шляхом зняття металу, що осаджується. Продукти цементації виносяться з колони з потоком розчину.



1 – збірник дрібного матеріалу;
2 – решітка;
3 – “ліжко” гранул цинку;
4 – корпус;
5 – покажчик рівня межі розчину;
6 – клапан;
7 – діафрагма пульсатора

Рисунок 4.4 – Пульсаційна колона для осадження порошку міді з розчинів цинковим пилом

4.1.5.2 Отримання порошків автоклавним способом

Процеси відновлення воднем в автоклавній гідрометалургії набули великого значення і використовуються для селективного виділення порошків нікелю і кобальту, осадження міді.

Осадження металів у формі порошку під час обробки їх концентрованих розчинів газами-відновниками за підвищеного тиску і температурі називають *автоклавним осадженням*. Як реагент-відновник можуть бути використані водень, монооксид карбону, діоксид сульфуру, органічні сполуки.

Зіставлення відомостей з відновлення міді з розчинів газами-відновниками показало, що найефективнішим відновником є водень, діоксид сульфуру займає проміжне положення між воднем і монооксидом карбону. Відновлення йона Cu^{2+} діоксидом сульфуру слід проводити в кислому середовищі (при pH<2). Відновлення термодинамічно можливе при 25 °С, проте з достатньою швидкістю процес відбувається при 120...180 °С і тиску діоксиду сульфуру 0,4…0,7 МПа. В інтервалі pH=3...5 може разом з міддю осаджуватися оксид Cu_2O, відновлення якого до міді буде утруднене з кінетичних причинах. Тому використання діоксиду сульфуру для осадження міді в промисловості нерентабельне. Діоксид сульфуру використовують для осадження селену з розчину селенистої кислоти.

Для відновлення срібла, міді, нікелю з розчинів використовують монооксид карбону. До недоліків монооксиду карбону слід також віднести його токсичність.

На швидкість осадження металу воднем впливають буферні добавки (суміши солей, які підтримують pH розчину на сталому рівні), використання затравки (добавляння кристалів металу, що осаджується), підвищення температури розчину та його перемішування, що сприяє розчиненню водню.

Характерними особливостями процесу є велика швидкість, селективність осадження, отримання металу високої чистоти в порошкоподібній формі, зокрема композицій на основі нікелю, кобальту. Осадження нікелю, кобальту відбувається за механізмом гетерогенного каталізу і передбачає використання затравки. При осадженні міді затравка не потрібна, оскільки активація молекул водню здійснюється в об’ємі розчину йонами Cu^{2+}. Для запобігання поверхневим відкладанням порошку міді та регулювання його властивостей вводять поверхнево-активні речовини.

Процес витіснення металу з розчину воднем називають також *водневою цементацією*. Перебіг реакції відновлення катіона металу воднем

$$Me^{n+} + \frac{n}{2} H_2 \leftrightarrow Me + nH^+ \qquad (4.57)$$

можливий, якщо потенціал водню φ_{H_2} менший, ніж електродний потенціал металу φ_{Me} ($\varphi_{H_2} < \varphi_{Me}$). Під час рівноваги електродні потенціали водню і металу вирівнюються ($\varphi_{H_2} = \varphi_{Me}$), і реакція осадження припиняється.

Константа рівноваги реакції (4.57) дорівнює

$$K_p = \left[H^+\right]^n \Big/ \left(\left[Me^{n+}\right] \cdot p_{H_2}^{n/2}\right).$$

де n – величина заряду катіона металу.

Отже, перебіг процесу відновлення визначається такими чинниками: концентраціями в розчині водневих йонів H^+ і йонів металу Me^{n+}, що витісняється, тиском водню, а також температурою.

Для реакції $1/2H_2 \leftrightarrow H^+ + e$ константа рівноваги дорівнює $K_p = a_{H^+} \Big/ p_{H_2}^{1/2}$. Тоді рівноважний потенціал водню визначають за рівнянням:

$$\varphi_{H_2} = \varphi_{H_2}^0 + \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \lg \frac{a_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}},$$

де $\varphi_{H_2}^0$ – стандартний електродний потенціал водню, В;

a_{H^+} – активність йона Гідрогену в розчині;

R – універсальна газова стала, 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура процесу, К;

F – стала Фарадея, 96500 Кл/моль;

p_{H_2} – парціальний тиск водню, атм.

Оскільки $\varphi_{H_2}^0 = 0$, то

$$\varphi_{H_2} = -\frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \left(pH + \frac{1}{2} \lg p_{H_2}\right). \qquad (4.58)$$

Таким чином, зменшити величину потенціалу водню можна підвищенням pH або збільшенням тиску водню. Ефективнішою є зміна pH. Так, з рівняння (4.58) випливає, що зміна pH на одиницю еквівалентна зміні тиску водню в 100 разів. Разом з тим необхідно підтримувати і певний підвищений тиск водню для забезпечення вищої концентрації його у водному розчині.

Для металевого електрода потенціал визначають за рівнянням:

$$\varphi_{\text{Me}} = \varphi^0_{\text{Me}^{n+}} + \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg a_{\text{Me}^{n+}}, \qquad (4.59)$$

де $\varphi^0_{\text{Me}^{n+}}$ – стандартний електродний потенціал металу, В;

$a_{\text{Me}^{n+}}$ – активність йона металу в розчині.

Під час рівноваги $\varphi_{\text{H}_2} = \varphi_{\text{Me}}$, тобто

$$\varphi^0_{\text{Me}^{n+}} + \frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \lg a_{\text{Me}^{n+}} = -\frac{2{,}3 \cdot R \cdot T}{F} \cdot \left(\text{pH} + \frac{1}{2} \lg p_{\text{H}_2} \right),$$

звідки

$$\lg a_{\text{Me}^{n+}} = -n \cdot \text{pH} - \frac{n}{2} \lg p_{\text{H}_2} - \frac{n \cdot F}{2{,}3 \cdot R \cdot T} \cdot \varphi^0_{\text{Me}^{n+}}. \qquad (4.60)$$

За рівнянням (4.60) можна розрахувати мінімальну (рівноважну) концентрацію металу наприкінці процесу відновлення залежно від pH за певного тиску водню.

У сильнокислих середовищах можна повністю осадити з розчинів лише такі електропозитивні метали, як Cu, Au, Ag. В результаті відновлення металу утворюється кислота:

$$\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} = \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4. \qquad (4.61)$$

Тому для повного виділення металів зі значеннями потенціалів, лише дещо більш позитивними порівнянно з водневим потенціалом, слід підтримувати певну величину pH, нейтралізуючи лугом кислоту, що утворюється при відновленні. Йони Гідрогену, що утворюються при відновленні, можна виводити з процесу, якщо добавляти в розчин сульфат-іони і зв'язувати тим самим йони Гідрогену в гідросульфат-іони:

$$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HSO}_4^-.$$

Зв'язати йони Гідрогену можна також, якщо процес відновлення проводити в лужному середовищі. Проте при pH>7 зазвичай утворюються гідроксиди металів. Тому, щоб запобігти гідролітичного осадження, йони відновлюваного металлла слід зв'язати в комплекси. Для розчинів солей Co, Ni і Cu найзручнішим комплексоутворювачем є аміак. Відновлення цих металів з аміачних розчинів відбуватиметься за реакціями:

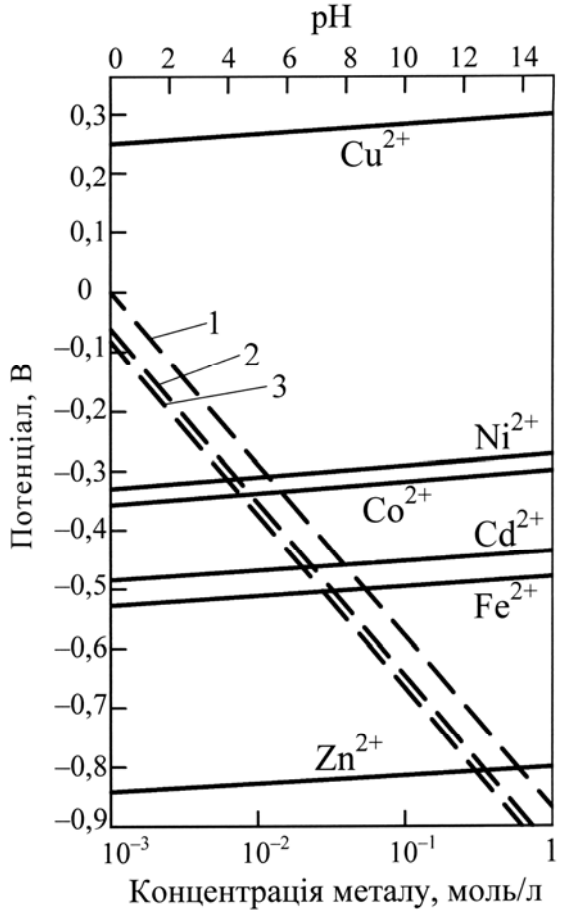
$$\left[\text{Me}(\text{NH}_3)_n\right]^{2+} \rightarrow n\text{NH}_3 + \text{Me}^{2+},$$

$$\text{Me}^{2+} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Me} + 2\text{H}^+,$$

$$H^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+.$$

Збільшення концентрації аміаку, з одного боку, сприяє перебігу процесу відновлення завдяки нейтралізації кислоти, що виділяється при відновленні металу. Однак, з іншого боку, зменшення концентрації вільних йонів відновлюваного металу внаслідок зв'язування їх в комплекси утруднює процес відновлення. Тому відношення молярних концентрацій аміаку та йонів металу повинно мати оптимальне значення.

Дослідженнями впливу концентрації металів у сульфатних розчинах на їхній потенціал та впливу pH за різного тиску водню на потенціал водню (рис. 4.5) показано, що:



1 – при p_{H_2} =0,1 МПа;

2 – при p_{H_2} =10 МПа;

3 – при p_{H_2} =100 МПа

Рисунок 4.5 – Залежність потенціалів деяких металів (суцільні лінії) від їх концентрацій у сульфатних розчинах і потенціалу водню (штрихові лінії) від значення pH за різного тиску водню

а) відновлення металу з розчину можливе в усіх випадках, коли лінія залежності потенціалу металу від його концентрації в розчині $\varphi_{Me} = f\left([Me^{2+}]\right)$ розміщена вище від лінії залежності потенціалу водню від pH розчину $\varphi_{H_2} = f(pH)$;

б) найважливішим чинником, що визначає відносне розміщення φ_{Me} і

φ_{H_2}, є pH розчину;

в) зі збільшенням тиску водню знижується розташування лінії φ_{H_2}, що дещо знижує граничні значення pH, за яких можливе виділення металів;

г) важкі метали (Pb, Sn, Ni, Co, Cd) та залізо можна повно осадити з розчинів при pH = 4…10. Проте це практично нездійсненно внаслідок їх гідратоутворення за високих значень pH. Це труднощі усуваються в разі таких металів, як Cu, Ni, Co, Cd, що утворюють міцні, аміачні комплекси. Тому їх можна виділяти з аміачних розчинів.

За наявності NH_3 (сильного ліганда, який утворює комплекси) концентрація вільних йонів металу Me^{n+} у розчині знижується, і відповідно до рівняння (4.59) потенціал металу стає більш електронегативним. Проте відновлення металу воднем в аміачному розчині можливе, якщо потенціал металу більший, ніж потенціал водню ($\varphi_{H_2} < \varphi_{Me}$).

У разі утворення комплексів концентрацію вільних йонів металу в розчині можна визначити за рівнянням:

$$\lg\left[Me^{n+}\right] = -n \cdot \mathrm{pH} - \frac{n}{2} \cdot \lg p_{H_2} - \frac{n \cdot F}{2{,}3 \cdot R \cdot T} \cdot \varphi^0_{Me^{n+}} + \lg K_н + \lg[X],$$

де $[Me^{n+}]$ – концентрація йона металу, що осаджується;

$K_н$ – константа нестійкості комплексного йона металу;

[X] – загальна концентрація ліганду.

Осадження металів з розчинів за допомогою водню можна здійснити селективно, якщо змінювати температуру розчину, тиск водню і pH розчину. Електропозитивні метали (наприклад, мідь) можуть бути виділені воднем у кислому середовищі, електронегативні метали – зі значною повнотою тільки з нейтральних і слабкокислих розчинів.

Відновлення металів під тиском водню можливе за двома механізмами:

а) гомогенно, тобто за відсутності твердої фази. При цьому наявність твердої фази не впливає на швидкість процесу;

б) гетерогенно, тобто на поверхні твердої фази, що є каталізатором. За відсутності каталізатора його роль може виконувати внутрішня поверхня автоклава, і метал відкладатиметься на стінках автоклава або мішалках.

Відновлення металу може відбуватися гомогенно в одному середовищі і гетерогенно в іншому. Під час відновлення металів можливий автокаталіз. Хоча відновлення міді з аміачного розчину відбувається і без добавляння каталізатора, наявність осадженого металу збільшує швидкість процесу.

І за гомогенного, і за гетерогенного осадження швидкість процесу зростає зі збільшенням температури і тиску водню. Різняються ці процеси тим, що за гомогенного відновлення швидкість осадження залежить від початкової концентрації йонів металу, а за гетерогенного – не залежить. Разом с тим швидкість гетерогенного відновлення залежить від величини поверхні твердого каталізатора.

Отримання порошків нікелю і кобальту. Нікель і кобальт можна повно осадити при pH=4...10 (рис. 4.5). Проте це практично нездійсненно внаслідок їх гідратоутворення за високих значень pH. Для усунення цих труднощів, а також для зниження потенціалу водню до потрібних від'ємних значень слід проводити відновлення нікелю і кобальту в аміачних розчинах. Унаслідок повільності гомогенного утворення зародків у розчин слід добавляти затравку – порошок металевого нікелю. Процес має автокаталітичний характер: метал, що виділяється, прискорює подальший розвиток реакції. Гетерогенний характер процесу підтверджується лінійною залежністю між константою швидкості відновлення і кількістю затравки нікелевого порошку. Найлегше відновлюються комплекси $Ni(NH_3)_2^{2+}$ і $Co(NH_3)_2^{2+}$, оскільки максимальні швидкості осадження спостерігаються при відношенні $C_{NH_3} : C_{Me} = 2:1$, чому відповідає і найбільша різниця потенціалів водню і нікелю.

Відновлення нікелю і кобальту за реакціями:

$$Ni(NH_3)_2SO_4 + H_2 = Ni + (NH_4)_2SO_4,$$

$$Co(NH_3)_2SO_4 + H_2 = Co + (NH_4)_2SO_4$$

відбувається в кілька послідовних стадій:

а) розчинення водню у водному розчині (швидка стадія);

б) транспортування водню до поверхні (швидкість залежить від інтенсивності перемішування);

в) активована адсорбція водню на поверхні металу (швидка стадія);

г) реакція відновлення сорбованих комплексних йонів металу воднем на поверхні (повільна стадія);

д) транспортування продуктів реакції в об'єм розчину (швидка стадія).

Процес проводять за температури 180...210 °С, тиску водню близько 1,8…3,0 МПа та інтенсивного перемішування. Автоклавні порошки нікелю містять 99,7…99,9 % Ni, 0,1...0,2 % Co, до 0,03 % Fe, до 0,01 % S, а порошки кобальту – 99,5...99,8 % Co, 0,1...0,5 % Ni, до 0,2 % Fe, до 0,03 % S.

4.2 Виробництво металевих порошків електролізом

4.2.1 Загальні відомості

Серед фізико-хімічних методів виробництва металевих порошків електролітичний спосіб за промисловим розповсюдженням займає друге місце після відновлення. Отримання порошків електролізом полягає в розкладанні водних розчинів сполук металу, що виділяється, або його розплавлених солей при пропусканні через них постійного електричного струму і подальшій розрядці відповідних йонів металу на катоді:

$$Me^{z+} + z\bar{e} \rightarrow Me^{0}.$$

При електролізі передача електрики в електроліті, що є розчином солей, кислот та основ, відбувається рухом позитивних і негативних йонів, що утворюються внаслідок дисоціації молекул вказаних хімічних сполук. Йони в електроліті за відсутності зовнішнього електричного поля рухаються хаотично. При накладенні електричного поля рух йонів стає впорядкованим, і катіони переміщуються до катода, а аніони – до анода. Чим вище напруга, прикладена до електродів, тим більша швидкість руху йонів.

Джерело електричного струму є своєрідним двигуном або насосом, що переміщає електрони з одного полюса електричного ланцюга на інший. Внаслідок такого примусового руху електронів на катоді утворюється надлишок негативно заряджених електронів і він набуває негативного заряду, а анод, позбувшись частини електронів, набуває позитивного заряду.

Джерелом йонів металу, що виділяється, є анод, який складається з цього металу, і електроліт, що містить його розчинну сполуку. У разі використання нерозчинного анода джерелом йонів металу, що виділяється, є тільки електроліт.

Перетворення йона металу на атом пов’язане з витратою деякої кількості енергії. Тому в першу чергу відбувається той процес розрядки, на перебіг якого витрачається менше енергії. У зв’язку з цим електроліз є і процесом рафінування, оскільки не всі наявні в електроліті катіони за даних умов можуть виділитися на катоді. В цьому випадку метод електролізу дозволяє отримувати металеві порошки високої чистоти, що надає можливість використовувати навіть забруднені вихідні матеріали.

При електролітичному виділенні металу кількість катодного осаду відповідно до закону Фарадея прямо пропорціональна силі струму, часу

проходження його через електроліт і електрохімічному еквіваленту (тобто кількості металу, що виділяється за 1 А·год). Проте реально при електролізі кількості осаду, що отримують, завжди менші, ніж розраховані. Це зв'язано як з сумісним розрядом на катоді йонів декількох елементів (як правило, двох-трьох) і перебігом побічних процесів (наприклад, розчинення осадженого металу в електроліті), так і з витоком струму через недосконалу електроізоляцію. Для оцінювання реально отриманих кількостей осаду використовують показник η, %, званий *виходом за струмом*:

$$\eta = 100 \cdot m/m_т,$$

де m – маса речовини (осаду), що фактично виділилася при проходженні певної кількості електрики через електроліт, г;

$m_т$ – маса речовини (осаду), яка має виділитися відповідно до електрохімічного еквівалента при проходженні тієї ж кількості електрики через електроліт, г.

Залежно від природи металу, що осаджується, складу електроліту, умов електролізу можна отримати три типи катодних осадів, придатних для виробництва порошків: а) тверді крихкі осади у вигляді щільних шарів, лусок або кристалів, які потім піддають розмелюванню; б) м'які губчасті осади – скупчення окремих дрібних кристалів, що легко піддаються розтиранню; в) пухкі (чорні) осади – високодисперсні порошки, що отримують у готовому вигляді безпосередньо під час електролізу.

Тверді крихкі щільні осади, як правило, отримують, коли електроліз проводять при незначних концентраціях водневих йонів, підвищених концентраціях йонів металу, що осаджується, та низьких щільностях струму.

Основними чинниками, що впливають на структуру катодного осаду є: концентрація йонів металу, що виділяється; температура електроліту; щільність струму.

Концентрація йонів металу, що виділяється, впливає на кількість і якість катодного осаду. При електролізі виділяння металу на катоді починається не по всій його поверхні, а в окремих місцях, в *первинних центрах кристалізації*. Підвищення концентрації йонів металу, що виділяється, створює прискорене живлення цих центрів, внаслідок чого формується щільний осад. Зменшення концентрації йонів металу в електроліті створює умови для утворення рихлого осаду. Однак при дуже малій концентрації до процесу електроперенесення залучатимуться й інші йони, що зменшит кількість катодного осаду.

Температура електроліту. При підвищенні температури збільшується рухливість йонів, прискорюється їх перенесення, зберігається підвищена концентрація катіонів у катода. В той же час підвищується інтенсивність хімічної взаємодії металу, який виділяється, з електролітом, що призводить до зменшення кількості осаду металу на катоді. Крім того, зростає леткість електроліту, що погіршує умови праці. Практично електроліз водних розчинів проводять при температурі електроліту 40...60 °С, а електроліз розплавів – при температурі нижчий за температуру плавлення металу, що виділяється, забезпечуючи мінімальний перебіг побічних процесів.

Щільність струму є силою струму, що проходить через 1 м^2 електроду. Катодна і анодна щільність струму у ванні не співпадає, оскільки сумарні поверхні катодів і анодів завжди розрізняються між собою через низку обставин. При великій щільності струму на одиниці площі катода розряджаються більше йонів, і таким чином створюється багато первинних центрів кристалізації. В зв'язку з малою швидкістю зростання кристалів утворюються дрібні (дисперсні) осади. Однак висока щільність струму приводить до виділяння на катоді побічних елементів і знижує кількість осаду металу, що виділяється. Крім того, з підвищенням катодної щільності струму зростає і анодна щільність струму, внаслідок чого на аноді починається розрядка побічних йонів, що приводить до погіршення техніко-економічних показників. Тому щільність струму повинна бути максимально припустимою і не перевищувати оптимальне значення.

Змінення щільності струму здійснюється зміненням сили струму на ванні або кількості катодів (катодній поверхні) при постійній силі струму.

Експериментальним шляхом виявлено, що на розмір частинок порошків і їх гранулометричний склад впливають щільність катодного струму ($i_К$, А/см^2) та концентрація металу в водному електроліті (C, моль/л). Щільні осади утворюються за умови:

$$i_К \le 0{,}2 \cdot K \cdot C, \qquad (4.62)$$

де $K = 1/a$, $a = (2 \cdot N/(z \cdot F))^{0,5}$ – константи для деяких солей металів (табл. 4.2);

N – коефіцієнт пропорційності;

z – валентність металу, що виділяється на катоді;

F – стала Фарадея, 96500 Кл/моль.

Зі збільшенням щільності струму або зі зменшенням концентрації електроліту утворюється перехідна структура осадів. Крихкі порошкоподібні осади утворюються за умови:

$$i_K \geq K \cdot C. \qquad (4.63)$$

Таблиця 4.2 – Чисельні значення констант *a* і *K* для деяких солей металів

Константа	Сіль металу							
	Ag_2SO_4	$AgNO_3$	$CuSO_4$	$CuCl_2$	$Cu(NO_3)_2$	$CdSO_4$	$CdCl_2$	$ZnSO_4$
a	1,87	1,73	1,87	1,11	1,24	1,87	1,63	1,87
K	0,53	0,58	0,53	0,90	0,80	0,53	0,61	0,53

Надані співвідношення між i_K та *C* задовільно характеризують поведінку багатьох солей металів (сульфатів, хлоридів, нітридів та ін.) при значеннях *K*, що коливаються в межах від 0,5 до 0,9, для різних солей.

На процес електролізу водних розчинів впливає й склад електроліту. Наявність в електроліті розчиненого кисню, перекису водню та інших окислювачів спричинює окисні процеси на поверхні катода, у результаті чого вона стає неоднорідною, сприяючи тим самим утворенню пухких осадів. Наявні в електроліті колоїди й органічні поверхнево-активні речовини під час електролізу адсорбуються на поверхні зростаючих граней кристалів і перешкоджають їх подальшому зростанню. Осад утворюється пухким.

На електроліз і властивості катодного осаду також впливають інші чинники. Зокрема, відстань між електродами, тривалість нарощування порошку, кислотність електроліту, наявність в ньому сторонніх йонів, швидкість циркуляції електроліту, форма і стан поверхні електродів та інші чинники.

У водних розчинах температура зазвичай не перевищує 50 °С. Будова електролізерів проста. В розплавах температура досягає 700...750 °С і тому для збереження солей від окислення необхідна герметизація електролізерів. При електролізі розплавів з “брудної” сировини, наприклад солей титану, отримують чисті метали. Частинки цих металів у твердому стані безкисневі при виділянні їх на катоді, а гази, що виділяються на аноді, зазвичай фтор та хлор, стравлюються. При застосуванні цього методу іноді можливий від’ємний анодний ефект, коли газ біля анода віджимає розплав і в електролізері починається іскріння.

Методами електролітичного осадження (електролізу) водних розчинів солей отримують порошки срібла, міді, олова, нікелю, цинку тощо, а безпосередньо електролізом розплавів – порошки титану, танталу, цирконію тощо.

Електролітичний метод виробництва порошків характеризується невисокою продуктивністю і досить високою собівартістю отриманого порошку. Однак чистота і високі технологічні властивості (пресувальність, спікливість тощо) електролітичних порошків в значній мірі компенсують недоліки методу.

4.2.2 Електролітичне виробництво металевих порошків

4.2.2.1 Отримання залізного порошку

У ряді напруги залізо знаходиться лівішим за водень і в кислих електролітах на катоді інтенсивно виділяється водень, істотно знижуючи вихід за струмом і погіршуючи якість порошку. Електролітом є розчин $FeSO_4$ з добавкою NaCl або розчин $FeCl_2$ з добавкою NH_4Cl, або їх суміш. Такий електроліт дозволяє проводити електроліз при невеликій напрузі на ванні електролізера і підвищеній щільності струму. Розчинні аноди готують у вигляді пластин з чавунного або низьковуглецевого сталевого брухту, литва, обрізків залізних листів, стружки із вмістом вуглецю до 0,6 % та ін. Електроліз здійснюють для отримання або крихкого осаду заліза, або м'якого осаду.

Для отримання крихкого осаду заліза аноди, очищені під час піскоструминної обробки від оксидної плівки, поміщають в мішки-діафрагми для запобігання забрудненню катодного осаду анодним шламом. Електроліт надходить в залізобетонні ванни з винипластовим футеруванням з напірного бака, а з ванн стікає в зливний бак, звідки його знов перекачують в напірний бак. При електролізі анодне розчинення (90...95 %) перевищує катодне осадження (80...85 %), внаслідок чого концентрація Fe^{2+} в електроліті безперервно збільшується, а концентрація кислоти падає. Проте, одночасно в електроліті через гідроліз $FeSO_4$ за реакцією $FeSO_4 + 2H_2O = Fe(OH)_2 + H_2SO_4$ і окислення Fe^{2+} киснем повітря до Fe^{3+} йдуть процеси, що спричинюють зменшення кількості Fe^{2+} і збільшення концентрації H_2SO_4. Створивши в циркуляційній системі "кислотний натиск" вдається збалансувати вказані процеси.

Цикл нарощування катодного осаду товщиною 2,0...2,5 мм триває 46...48 год. Катоди з осадом, що витягують з ванни, промивають проточною водою, потім механічним способом знімають з катода залізні пластини, дроблять і розмелюють їх в кульових млинах. Отриманий порошок промивають водою (60 °С) в барабанах, що обертаються, забезпечуючи повне відмивання

від електроліту, потім зневоднюють, сушать в барабанній печі за температури 150 °С, отримуючи так званий “чорний порошок” окисленого заліза (92...95 % Fe). Його відпалюють в трубчастих печах, що обертаються, за температури 680...720 °С протягом 1...3 год. у відновній атмосфері генераторного газу, після чого розмелюють і розсівають порошок. Готовий порошок з розміром частинок до 125 мкм містить 98,5...99,0 % Fe, 0,02...0,04 % C, до 0,03 % Si, до 0,03 % S, сліди Mn і P.

4.2.2.2 Отримання порошків сплавів

Електролітичне виділення багатокомпонентних металевих порошків в промислових масштабах не здійснюють перш за все через швидку зміну складу електроліту протягом електролізу, що приводить до отримання на катоді порошку змінного хімічного складу і дисперсності. Перспективним є здійснення електролізу з декількома розчинними анодами з індивідуальних компонентів, що входять до складу сплаву.

Так, при отриманні двокомпонентного залізокобальтового порошку запропоновано в електролізері розташовувати три аноди: два розчинних – залізний і кобальтовий, один нерозчинний – свинцевий, який використовують у поєднанні з додатковим електродом із залізної сітки; катод – нікелевий або з нержавіючої сталі. Електролізер живиться струмом від трьох випрямлячів з регульованою напругою, що дозволяє незалежно регулювати струми, які проходять через аноди. Електролітом є змішаний розчин сульфатів $FeSO_4$ і $CoSO_4$, що підкисляється H_2SO_4 до pH 2...2,5, із сумарним вмістом металевих катіонів 15 г/л; у розчин додається, г/л: 30 $(NH_4)_2SO_4$ і 40 K_2SO_4. Температура електроліту становить 20...25 °С, катодна щільність струму – 1...3 кА/м^2. На катоді спільно розряджаються йони заліза, кобальту і водню. Змінюючи співвідношення Co^{2+}/Fe^{2+} в розчині і, відповідно, співвідношення анодних струмів, можна отримувати залізокобальтові порошки будь-якого заданого складу від чистого заліза до чистого кобальту з розміром частинок від декількох до сотень мікрометрів.

4.2.2.3 Отримання танталового порошку

Для отримання танталового порошку в електролізер завантажують 43...55 % KCl, 27,5...42 % KF та 10...17,5 % K_2TaF_7. Остання сполука забезпечує електропровідність. Однак процес електролізу відбувається лише тоді, коли до-

дають 2,5...7,0 % Ta_2O_5, який покращує змочуваність та зменшує іскріння.

Електроліз здійснюють за температури розплаву 720 °С при щільності струму на аноді 0,12...0,16 кА/м^2 і на катоді 5 кА/м^2. Анод зазвичай графітовий. Катодом є тигель, в якому знаходиться розплав. При нарощенні осаду танталу в тиглі графітовий анод піднімають і через стінки додають Ta_2O_5. Після завершення процесу електроліт зберігають (шляхом його виплавляння з тигля) і в подальшому використовують знов.

Отриманий танталовий осад має вигляд губки, шляхом дроблення (толчення) з нього отримують порошок з розміром частинок 30...120 мкм. Порошок характеризується високою чистотою, містить 99,8...99,9 % Та, 0,1...0,2 % O_2. Витрата електроенергії становить 2300 кВт·год/т, вихід за струмом – 80...83 %.

Таким самим способом, особливо під час переробки відходів, отримують порошки інших металів.

4.3 Метод термічної дисоціації карбонілів

Методом термічного розкладення карбонільних сполук типу $Me_a(CO)_c$ отримують чисті металеві порошки.

Карбонілами металів називають хімічні сполуки металів з групами (лігандами) СО.

Карбоніли – це адсорбційні сполуки, які утворюються не за хімічними законами валентності. Температури плавлення карбонілів низькі. Слід відзначити такі їх властивості, як токсичність, леткість, здатність розкладатися з вибухом при дії світла.

Будова молекул карбонілів не відповідає валентності металу і характеризується наявністю безпосередніх зв’язків між атомами металу і атомами груп СО. Загальною вимогою до карбонілів при отриманні порошків є їх легколеткість і невисокі температури утворення та термічного розкладання.

Реакція синтезу (створення) карбонілу та його термічної дисоціації (розкладання) має вид:

$$Me_aБ_в + cCO \rightarrow вБ + Me_a(CO)_c \rightarrow aMe + cCO, \qquad (4.64)$$

де Ме – перехідний метал V–VIII груп періодичної системи;

Б – деякі баластні речовини (кисень, домішки тощо);

а, *в*, *с* –коефіцієнти, величини яких залежать від природи металу.

Звичайно вихідну сировину, що містить метал, піддають дії CO (генераторного газу) при 250...300 °C і тиску 20...25 МПа. Реакція їх синтезу екзотермічна і зі зростанням температури її рівновага зміщується вліво. Однак при високому тиску зміна об'ємів газової фази найістотніше впливає і реакція йде вправо, а підвищення температури прискорює її. В міру утворення карбоніли, що знаходяться в газоподібному стані, з потоком газу CO надходять в холодильник і конденсуються. Після скидання тиску і очищення карбоніл використовується для отримання порошку відповідного металу.

Для цього, як правило, карбоніл випаровують, а потім в газоподібному стані подають в колону розкладання. Процес розкладання проводять при P=0,1 МПа і температурі 200...300 °C залежно від отримуваного металу.

Термічна дисоціація карбонілу на метал і оксид вуглецю зазвичай проходить при відносно невисокій температурі. Спочатку утворюються атоми металу і газоподібні молекули оксиду вуглецю. Порошкові частинки утворюються в результаті кристалізації пароподібного металу. Потім відбувається зародження центрів кристалізації нової фази з двох і більш атомів металу та подальше їх зростання за рахунок концентрування і кристалізації на них пароподібного металу. Таким чином, утворюються зародки, а потім з них зростають частинки порошку різної форми.

На швидкість утворення зародків і на швидкість формування металевих кристалів впливають ступінь розрідження в апараті, концентрація пари металу і температура. При відносно низькій температурі утворюється значно більше зародків, ніж при підвищеній. Збільшення концентрації пари металу і зниження вакууму в апараті сприяє утворенню зародків.

Умови розвитку зародків відрізняються від умов їх утворення. Швидкість росту кристалів також залежить від температури процесу і від концентрації пари металу. Однак глибина вакууму впливає на форму і розмір частинок металу. В умовах глибокого вакууму утворюються найдрібніші частинки з правильно сформованими гранями. У помірному вакуумі утворюється суміш правильних кристалів самих різних розмірів, а в неглибокому вакуумі з'являються дендрити.

Порошки нікелю, кобальту, вольфраму зазвичай отримують з карбонілів типу $Ni(CO)_4$, $Co_2(CO)_8$, $W(CO)_6$. Для цього реакцію їх синтезу – створення $Me_a(CO)_c$ – проводять лише за наявності CO та високих тисків порядку 5...30 МПа. Створювані при 100...200 °C карбоніли легко сконденсовуються у холодильнику. В результаті термічної дисоціації ці карбоніли при 50...300 °C легко розкладаються, виділяючи метал, і повертають у процес CO. За таким

методом одержують порошки карбонілоутворювальних металів: Cr, Ni, Co, Mo, W, платиноїди тощо.

За однією з методик при отриманні нікелю газовий потік карбонілу проходить по вертикальній трубі, на днищі якої і збирається порошок. Частинки нікелю у трубі завдовжки 5 м долають відстань до декількох кілометрів, при цьому вони зростають до 20 мкм (вміст нікелю 99,7...99,9 %). Як сировину використовують нікелевий файнштейн.

Крім монокарбонільних порошків чистого металу можна одержувати і полікарбонільні.

Розподіл чистого карбонільного порошку дуже високий (приблизно на порядок вище за розподіл звичайного порошку), що пов’язано, зокрема, і з необхідністю відпалу напівфабрикатів у водні.

4.4 Отримання порошків металоподібних тугоплавких сполук

4.4.1 Відновні процеси і прямий синтез з елементів

Такі сполуки (гідриди, карбіди, нітриди, бориди, силіциди тощо) мають високу температуру плавлення, твердість, модуль пружності і хімічну стійкість. Основними методами їх отримання є відновні процеси та прямий синтез з елементів.

Карбіди отримують двома основними способами.

1. Вуглецювання порошків металів або їх оксидів твердим вуглецем:

$$Me + C = MeC, \tag{4.65}$$

$$MeO + C = MeC + CO. \tag{4.66}$$

Більшість металів і їх оксидів ефективно взаємодіють з вуглецем при 1000...2000 °С. До порошку металу або його оксиду додають сажу без надлишку проти теоретично необхідної кількості вуглецю. Цей спосіб в даний час найпоширеніший і використовується для промислового виробництва карбідів вольфраму, титану, молібдену, танталу, ванадію і інших, використаних у виробництві твердих сплавів.

2. Вуглецювання порошків металів або їх оксидів вуглецьвмісними газами. Карбідізацию проводять в електропечах опору з графітовою трубою в захисному газі (водні, аргоні) або у вакуумі.

Бориди отримують трьома основними способами.

1. Спікання металу з бором проводять в печі при температурі нижчій за температуру плавлення компонентів: при 1200 °С (низькотемпературний синтез протягом 48 годин) або при 1500...1600 °С (високотемпературний синтез протягом декількох хвилин). Бориди утворюються в результаті реакційної дифузії бору в метал:

$$Me + B = MeB. \quad (4.67)$$

2. Взаємодія оксиду металу з B_2O_3 у присутності вуглецю, алюмінію, магнію або силіцію в загальному вигляді описується сумарною реакцією:

$$MeO + B_2O_3 + C \rightarrow MeB + CO. \quad (4.68)$$

Спосіб трудомісткий і потребує застосування надлишку дорогого борного ангідриду.

3. Взаємодія металу або його оксиду MeO, гідриду MeH, нітриду MeN, сульфіду MeS, карбіду MeC з карбідом бору у присутності B_2O_3 або без нього. Проведення борокарбідного процесу у вакуумі при 1500...1800 °С забезпечує високу повноту проходження реакції утворення бориду металу, дозволяє уникнути азотування і окислення отриманого продукту.

Нітриди отримують трьома способами.

1. Азотизація металів або їх гідридів азотом або аміаком, це найбільш перевірений і розроблений спосіб. Порошки тугоплавких металів піддають безпосередньому азотуванню за реакцією:

$$Me + N_2 \rightarrow MeN. \quad (4.69)$$

Через високу спорідненість до кисню таких металів, як титан, цирконій, ніобій, тантал можливе їх окислення, тому необхідне ретельне очищення азоту від кисню. Азотування проводять при 1100...1200 °С протягом 1...2 год. Азот адсорбується на поверхні металу, дисоціює і дифундує вглиб частинки металу з утворенням відповідного нітриду MeN.

2. Азотизація оксидів металів азотом або аміаком у присутності вуглецю.

3. Обробка хлоридів або оксихлоридів металів аміаком або розкладання амонійних сполук відповідних металів.

Гідриди. Порошки гідридів отримують в основному прямим синтезом з елементів. При отриманні порошків деяких рідкісних металів (наприклад, титану) застосовують метод гідрогенізації, заснований на використанні явища окрихлення воднем. Метод може застосовуватися до тих металів, які при 300...800 °С активно поглинають водень і випадають в осад на днищі реакторів у вигляді крихкої металевої губки. Подалі таку губку розмелюють і піддають

дегідрогенізації (зневоднюють) у вакуумі за температури 800 °С. Отримані за такою технологією порошки мають, як правило, дуже низьку пластичність.

4.4.2 Високотемпературний синтез, що самопоширюється

Метод високотемпературного синтезу (СВС), що самопоширюється, заснований на використанні сильної екзотермічності взаємодії більшості елементів з бором, вуглецем, азотом, силіцієм і іншими металоїдами, пов'язаною з великою теплотою утворення продукту, і високих значень енергії активації дифузії атомів металоїдів у металах. Ці особливості дозволяють реалізувати реакцію взаємодії у вузькій зоні, що рухається вздовж речовини за рахунок теплопередачі після локальної ініціації реакції у ненагрітій суміші компонентів. Узагальнена хімічна схема процесу має вигляд:

$$\sum_{i=1}^{m} a_i X_i + \sum_{j=1}^{n} b_j Y_j = Z + Q, \qquad (4.70)$$

горючі елементи цільової тепловий
елементи окислювачі продукт ефект

де X – Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W та інші метали;

Y – B, C, N, Si, S, Se, Al і інші елементи;

Z – бориди, карбіди, нітриди, силіциди і інші сполуки металів, а також тверді розчини або інтерметаліди.

Елементи X представлені у вигляді порошків, Y – у рідкому, порошкоподібному або газоподібний стані, продукт Z є тугоплавким і при температурі процесу знаходиться зазвичай у твердому стані. Хімічна взаємодія елементів протікає у фазі, що конденсує, навіть якщо один з реагентів знаходиться в газоподібному стані.

Залежно від хімічної природи основної реакції горіння й агрегатного стану реагентів, всі СВС-системи можна поділити на чотири основні класи: безгазові (без утворення газоподібних продуктів згоряння); фільтраційні; системи, що виділяють газ, і металотермічного типу (з відновною стадією).

У безгазових системах (можливо невелике газовиділення, пов'язане з самоочищенням від домішок) вихідні компоненти, проміжні і кінцеві продукти знаходяться в сконденсованому стані (розплавленому або твердому). Синтез можна проводити у вакуумі або в інертному газі (склад продуктів горіння та його параметри слабо залежать від атмосфери процесу).

Фільтраційний синтез йде в гібридних системах метал – газ, склад продуктів горіння, а також його параметри сильно залежать від тиску і складу газового середовища. Велике значення мають габарити і пористість металевого порошку, що збрикетований, які визначають доставку (фільтрацію) газу в зону реагування (горіння) компонентів, яка може бути організована по-різному (рис. 4.6). На практиці частіше застосовують перший варіант, коли зразок з повністю відкритою поверхнею поміщений в середовище газоподібного окислювача, і фільтрація здійснюється як через початкову шихту, так і через продукти горіння.

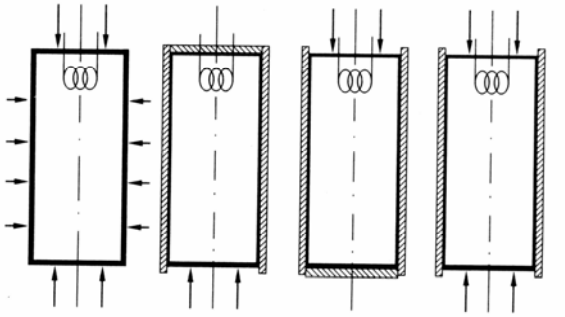


Рисунок 4.6 – Схема фільтрації газу при горінні систем тверде – газ (стрілками показаний напрям руху газу)

Системи, що виділяють газ, є системи з легколеткими компонентами (сіркою, фосфором, селеном тощо) і зрідженим газом (рідким азотом). Доцільно проводити синтез у герметичних ємкостях, повністю заповнених твердими компонентами, оскільки при їх випаровуванні вони не покидають реакційний об’єм, а заповнюють лише поровий простір.

У системах металотермічного типу горіння має дві принципово різні хімічні стадії – відновлення оксидів і подальша взаємодія елементів, що утворилися, між собою та з добавками, що вводяться в шихту. Такі СВС-процеси можуть бути магнієтермічними або алюмотермічними. Передбачається можливість відділення цільового продукту від оксидів відновника (MgO або Al_2O_3).

У загальному випадку розповсюдження хвилі горіння є одним з можливих режимів, в якому можуть протікати екзотермічні реакції. При цьому вихідна суміш реагентів відокремлена порівняно вузькою зоною горіння від продуктів реакції. Початкова температура шихти низька (наприклад, кімнатна), а температура продуктів, звана температурою горіння, може досягати 3000...4000 К. У стаціонарних умовах зона горіння переміщається у бік вихідної шихти з надзвичайно високою постійною швидкістю (до 10^5...10^6 К/с), званою нормальною швидкістю горіння.

Окрім звичайних варіантів процесу (4.70), коли $m = 1$ і $n = 1$, реалізуються інші випадки ($m \neq 1$ і $n \neq 1$), що приводять до синтезу складніших сполук:

карбідів	TiC_x, ZrC_x, HfC, VC, NbC, Nb_2C, TaC, SiC, WC, Cr_3C_2, Cr_7C_3, Mo_2C тощо;
боридів	TiB_2, TiB, ZrB_2, ZrB, HfB_2, VB_2, VB, NbB, NbB_2, TaB, TaB_2, CrB_2, CrB, MoB, MoB_2, WB_2 тощо;
нітридів	BN, TiN, ZrN, HfN, VN, NbN, TaN (куб), TaN (гексагональний), Ta_2N тощо;
силіцидів	TiSi, $TiSi_2$, $ZrSi_2$, ZrSi, WSi тощо;
халькогенідів	$TiSe_2$, $NbSe_2$, $TaSe_2$, $MoSe_2$, WSe_2, WSe_2 тощо;
твердих розчинів	TiC-Cr_3C_2, TiC-WC, TiC-TiN, NbC-NbN, MoS_2-NbS_2, TaC-TaN, $Nb_xZr_{1-x}C_yN_{1-y}$ тощо;
інтерметалідів	Ni_3Al, NiAl, TiAl, TiNi, Cu_3Al, TiCo, CoAl, Nb_3Al тощо;
оксидів:	
алюмінатів	($YAlO_3$, $MgAl_2O_4$),
ніобатів	($LiNbO_3$, $NaNbO_3$, $BaNb_2O_6$),
гранатів	($Y_3Al_5O_{12}$, $Y_3Fe_5O_{12}$),
феритів	($CoFe_2O_4$, $BaFe_2O_4$, $Li_2Fe_2O_4$),
титанатів	($BaTiO_3$, $PbTiO_3$ тощо),
молібдатів	($BiMoO_6$, $PbMoO_4$ тощо);
надпровідної оксидної кераміки	($YBa_2Cu_3O_{7-x}$, $LaBa_2Cu_3O_{7-x}$, тощо);
керметів	TiC-Ni-Mo, TiC-Cr_3C_2-Ni, TiC-TiN-NiAl-Mo_2C-Cr, TiB-Ti тощо;
кераміки в системах на основі	BN, TiC-TiB_2, TiB_2-Al_2O_3, AlN-BN, AlN-TiB_2, Si_3N_4-TiN-SiC, $SiAlO_xN_y$ тощо.

Схема СВС-технології виробництва порошків приведена на рис. 4.7. Порошки *X* заздалегідь спресовують або використовують в насипному стані. СВС-синтез проводять у спеціальних реакторах, внутрішня будова яких залежить від виду СВС-продуктів, що синтезуються. Найбільшого поширення для безгазового синтезу набули реактори типу «бомба» постійного тиску.

Процес синтезу супроводжується яскравим світінням, оскільки температури горіння залежно від конкретної системи складають 1500...4000 °С. Зона, що світиться, розповсюджується або плавно, або пульсує. Швидкість її руху зазвичай складає 0,5...15 м/с. Глибина перетворення вихідних реагентів

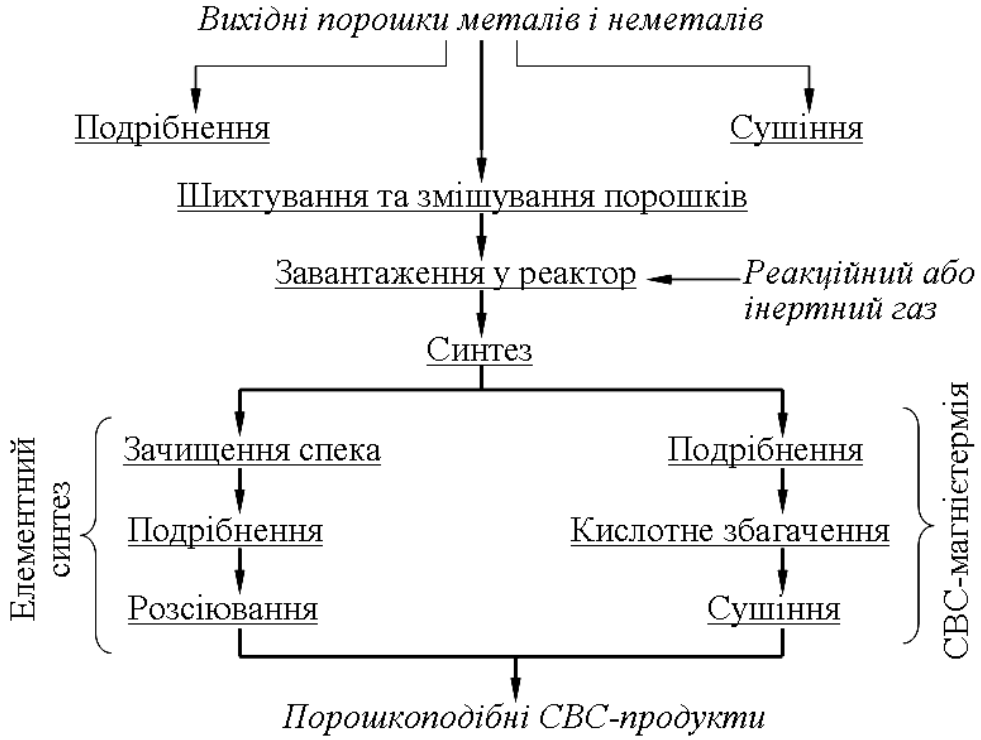


Рисунок 4.7 – Технологічна схема СВС-технології виробництва порошків

визначається термодинамічними та кінетичними обмеженнями. Регулюючи процес шляхом зміни дисперсності реагентів, розмірів і щільності порошкового тіла, тепловіддачі з поверхні, температури горіння, можна добитися відсутності вихідних реагентів у продукті синтезу. Синтезовані сполуки однофазні, добре кристалізовані, але іноді отримують і аморфні порошки. Чистота сполук не нижча за чистоту вихідних реагентів.

Механохімічний синтез тугоплавких сполук здійснюється різними методами. Найбільш простій з них – прямий синтез, коли реакція протікає між двома або декількома елементами:

$$\sum_{i=1}^{m} a_i X_i + \sum_{j=1}^{n} b_j Y_j \xrightarrow{MA} Z + Q, \qquad (4.71)$$

де X – Hf, Ta, Zr, Ti, Nb тощо;

Y – C, B, Si, S;

Z – хімічна сполука;

MA – механічний метод активації твердофазних реакцій;

Q – тепловий ефект реакції.

Складнішим синтезом є поєднання реакцій відновлення і синтезу:

$$nMe_1O + Me_2(Me_3) + mC \xrightarrow{MA} Me_2O(Me_3O) + Me_nC_m + Q\,, \qquad (4.72)$$

де Me_1O – оксиди будь-яких металів і неметалів, що мають меншу хімічну спорідненість до кисню, ніж Me_2(Me_3);

Me_2O і Me_3O – оксиди металів Me_2 і Me_3, що утворюються, відповідно;

Me_nC_m – карбіди або інші тугоплавкі сполуки (залежно від типу окислювача).

Цей спосіб дозволяє використовувати дешеву сировину (оксиди), а також отримувати різні сполуки металів, тому має особливий інтерес.

Висока якість продуктів, просте апаратурне оформлення методу, високі швидкості синтезу, відсутність істотних енерговитрат і принципових масштабних обмежень забезпечують промислове застосування СВС, що розширюється.

Контрольні запитання

1. Які фактори слід враховувати для оцінки можливості відновлення металу з його сполуки?
2. Що таке термічність процесу?
3. Які є типи відновників?
4. Яким вимогам мають відповідати метали-відновники?
5. Якими способами отримують відновники?
6. Чому обмежують вміст азоту у кальції, який використовують як відновник для отримання титанового порошку?
7. З яких операцій складається технологічна схема виробництва титанового порошку відновлення його діоксиду гідридом кальцію?
8. Де використовують порошки титану, отримані натрієтермічним відновленням?
9. Назвіть основні сировинні джерела для отримання порошків заліза.
10. Напишіть основні хімічні реакції відновлення оксидів заліза воднем.
11. За яким механізмом відбувається відновлення оксидів заліза воднем?
12. У чому полягає суть процесів відновлення оксидів заліза в стаціонарному шарі та киплячому шарі?
13. Напишіть основні хімічні реакції відновлення оксидів заліза вуглецем і його оксидом.
14. Як відбувається на практиці відновлення оксидів заліза вуглецем і його оксидом?

15. Для яких кольорових металів отримання порошків електролізом водних розчинів має промислове значення?
16. У чому суть технології отримання металевих порошків цементацією?
17. Який механізм процесу цементації?
18. Як впливають умови процесу цементації на його показники?
19. Наведіть приклади промислового використання цементації.
20. У чому суть автоклавного методу отримання порошків?
21. Які реагенти можуть бути відновниками при автоклавному методі отримання порошків?
22. Які переваги та недоліки має електролітичний спосіб отримання порошків?
23. В чому суть електролітичного методу отримання металевих порошків?
24. Які основні реакції відбуваються на електродах?
25. Які фактори і як впливають на форму та розмір частинок електролітичних порошків?
26. За яких умов отримують щільні осади різних типів?
27. Що таке вихід за струмом? Що він характеризує? Від яких факторів він залежить?
28. Що таке перенапруга водню? Як впливає процес виділення водню на властивості електролітичних осадів?
29. Опишіть технологічну схему отримання порошку заліза електролізом водних розчинів.
30. Який склад має електроліт для отримання порошку танталу?
31. Що таке карбоніли металів? Який механізм утворення частинок порошків при термічній дисоціації карбонілів?
32. Якими методами отримують порошки металоподібних тугоплавких сполук?
33. У чому суть СВС-методу?
34. З яких операцій складається СВС-технологія виробництва порошків?

5 ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛЕВИХ ПОРОШКІВ І МЕТОДИ ЇХ КОНТРОЛЮ

Металеві порошки являють собою дискретний матеріал, що складається із частинок різних форм і розмірів з різною зовнішньою поверхнею. Характерною рисою такого матеріалу є те, що властивості кожної частинки впливають на властивості всього матеріалу. Крім того, на властивості порошку впливає й характер взаємодії частинок однієї з іншою. У свою чергу властивості металевих порошків впливають на перебіг процесів пресування та спікання, формування структури та властивостей одержуваних матеріалів.

Металеві порошки прийнято характеризувати хімічними, фізичними та технологічними властивостями, знання яких дозволяє створити об'єктивне уявлення про розглянуту сукупність величезного числа частинок речовини і є необхідною умовою для правильної організації технологічних процесів отримання виробів методами порошкової металургії.

5.1 Хімічні властивості

Хімічний склад порошків визначається вмістом у них основного елемента, легуючих речовин, домішок газів. Хімічний склад порошку залежить в основному від методу його виробництва, а також від ступеня чистоти вихідних матеріалів.

Вміст основного металу в порошку або сума основних компонентів сплаву зазвичай становить не менше 98...99 % і для подальшого виготовлення більшості порошкових матеріалів цього достатньо. У деяких випадках при виробництві виробів з особливими властивостями (наприклад, магнітними) застосовують більш чисті металеві порошки.

Гранична кількість домішок у порошках визначається припустимим вмістом їх у готовій продукції. Виключення зроблене для термодинамічно маломіцних оксидів міді, нікелю, вольфраму та деяких інших металів, які під час нагрівання в присутності відновника легко утворюють активні атоми відповідного металу, що поліпшує спікливість порошку цілком. Тому вміст таких оксидів у металевих порошках може бути значним і становити 1...10 %, що відповідає 0,2...1,5 % кисню.

Вміст кисню (0,1...1,0 %) у порошках визначають за втратою маси порції порошку під час її прожарювання в атмосфері сухого водню по режимах, наданих у табл. 5.1, або оцінюють пікнометричну щільність частинок порошку.

Втрату маси X (%) при прожарюванні у водні обчислюють за формулою:

$$X = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100, \qquad (5.1)$$

де m_1, m_2, m_3 – відповідно маса порожнього човника, прожареного до постійної маси, з порошком до випробування та з порошком після випробування, г.

Таблиця 5.1 – Режими прожарювання для металевих порошків

Порошок	Температура прожарювання, °С	Час прожарювання, хв.	Характеристика човника для розміщення наважки порошку
Мідний	900±15	30	Порцеляновий, корундовий, з діоксиду цирконію, нікелевий, молібденовий, кварцовий
Бронзи олов'яної	775±15	30	
Бронзи свинцевої	660±10	10	Те ж
Кобальтовий	1050±20	60	Те ж
Вольфрамовий	1150±20	60	Те ж
Молібденовий	1100±20	60	Те ж (крім молібденового)
Олов'яний	550±10	30	Порцеляновий, корундовий, кварцовий
Свинцевий	550±10	30	

При вмісті в порошку кисню до 0,2 % для визначення його кількості використовують метод відновлення в потоці газу-носія (методи нейтронно-активаційного аналізу, вакуумної екстракції).

У металевих порошках міститься значна кількість газів (кисню, водню, азоту й ін.) як адсорбованих на поверхні, так і таких, що потрапили всередину частинок під час виготовлення або наступної обробки.

Газові плівки на поверхні частинок порошку утворюються мимовільно через ненасиченість силових полів у поверхневих шарах. Наявність газу всередині порошинок пов'язанна з методом їхнього виробництва. Відновлені порошки забруднено газами-відновниками та продуктами реакції, які не встигнувши продифундувати назовні, залишаються всередині частинок або в розчиненому стані, або у вигляді пузирків. Електролітичні порошки містять водень, який виділяється на катоді разом з металом, що осаджується. У карбонільних порошках присутні розчинені гази – O_2, CO і CO_2, а в розпилених порошках – гази, механічно захоплені під час остигання частинок.

Наявність великої кількості розчинених газів збільшує крихкість частинок порошку, утруднює формування заготовок, а інтенсивне газовиділення під час

спікання може привести до жолоблення заготовки, що нагрівається. Тому доцільна обробка порошків у вакуумі, що забезпечує ефективне газовиділення. Газовиділення порошків визначають із використанням складних методів, заснованих на нагріванні й плавленні аналізованих проб у вакуумі.

Вологість порошку при вмісті вологи до 0,1 % визначають висушуванням його наважки до встановлення постійної маси в електричній сушильній шафі. Вміст у порошку вологи від 0,05 до 0,5 % визначають методом, заснованим на відгоні інертним газом при 200 °С із металевого порошку води і її взаємодії з реактивом К. Фішера під час електрометричного титрування.

Важливими хімічними особливостями порошків є їхня займистість (пожежонебезпека), вибухонебезпечність і токсичність.

Займистість (пожежонебезпека) порошку пов'язана з його здатністю до самозаймання при зіткненні з навколишньою атмосферою, що за відносно невисоких температур може привести до запалення порошку й навіть вибуху.

Характеристики *вибухонебезпечності* (табл. 5.2) в основному залежать від дисперсності металевого порошку, ступеня його окислюваності та вмісту кисню в газовій фазі. Зазвичай запалюються й вибухають у зваженому стані порошки з розміром частинок до 150...200 мкм. Газодисперсні системи, що міс-

Таблиця 5.2 – Характеристика аерозолів деяких металевих пилів у повітрі робочої зони та їхній біологічний вплив на людину

Речовина	ГДК, мг/м^3	Клас небезпеки	Вплив на організм людини
Алюміній і його сплави (у перерахунку на Al)	2	IV	Помірно виражений фіброгенний та слабкий загальнотоксичний вплив
Алюмінію оксид	6	IV	
Берилій і його сполуки (у перерахунку на Be)	0,001	I	Високотоксичний
Ванадію оксид (дим)	0,1	I	Сильна токсичність
Ванадію оксид (пил)	0,5	II	Токсичний
Мідь і її сплави	1/0,5	II	Сприяє захворюванню органів дихання, серцево-судинної системи, шлунково-кишкового тракту
Титан	10	IV	Слабко виражена токсичність
Цинку оксид	0,5	II	Спричинює гарячковий стан
Цинку сульфід	5,0	III	
Цирконій	6	III	
Примітка: У чисельнику – максимальне значення, у знаменнику – середньозмінне значення ГДК			

тять дрібніші частинки, мають менші температури запалювання й нижні концентраційні межі вибуховості (НКМВ), більшу швидкість наростання тиску й величину максимального тиску при вибуху. Це пов'язано зі зростанням питомої поверхні й, відповідно, активності порошку. На вибухонебезпечність порошку сильно впливає ступінь окислюваності частинок, вміст кисню в газовій фазі. Зменшення вмісту кисню зазвичай знижує підривну активність аерозолів металів. Однак деякі аерозолі металів можуть запалюватися й за відсутності кисню в навколишній газовій атмосфері (азот, вуглекислий газ тощо), з якою метал може реагувати з виділенням теплоти.

Токсичність порошку. Систематичне вдихання металевих порошків незалежно від їх виду може привести до професійних захворювань. Практично пил (розмір частинок до 4 мкм) кожного з металів, у тому числі й зовсім нешкідливих у компактному стані, впливає на людину й може спричинити патологічні зміни в його організмі, фіброгенні та алергійні захворювання. Канцерогенними є берилій і його сполуки.

5.2 Фізичні властивості

Фізичні властивості порошків – форма, розмір і розподіл частинок за фракціями (гранулометричний склад), питома поверхня, пікнометрична щільність, мікротвердість.

Форма частинок металевого порошку залежить від способу його виробництва (табл. 5.3). За принципом подібності з формами макротіл непорошкової природи прийнято виділяти декілька основних типів порошків.

Таблиця 5.3 – Форми частинок порошків залежно від способу отримання

Форма частинки	Спосіб виробництва порошку
Сферична	Диспергування (розпилення) розплаву, карбоніль-ний, випаровування-конденсація
Губчата	Відновлення твердих оксидів або солей
Дендритна	Електроліз
Осколкова	Подрібнювання твердих матеріалів у кульовому обертовому млині
Тарілчаста	Подрібнення твердих матеріалів у вихровому млині
Каплеподібна або округла	Розпилення розплаву

Форма частинок (табл. 2.1) порошку визначає його поводження під час проведення всіх технологічних операцій виробництва порошкових матеріалів і виробів. Вона істотно впливає на технологічні властивості порошку й через них на щільність, міцність і однорідність властивостей заготовки з нього. Наприклад, найбільш міцні заготовки дають частинки дендритної форми, тому що в цьому випадку поряд із силами зчеплення діють і чисто механічні причини: заклинювання частинок, переплетення виступів і відгалужень. Шорсткість поверхні частинок збільшує в них запас надлишкової енергії, що прискорює надалі формування властивостей порошкових виробів (матеріалів) під час спікання.

Для встановлення форми частинок використовують оптичні або електронні мікроскопи.

Фракція порошку – діапазон розмірів частинок між їх верхнім і нижнім значеннями.

Сукупність виражених у відсотках кількостей фракцій порошку називають *гранулометричним складом* порошку. Гранулометричний склад порошку визначають ситовим, мікроскопічним, седиментаційним, кондуктометричним і іншими методами аналізу. Вибір методу аналізу залежить від розміру частинок порошку (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Методи визначення розміру частинок порошку

Метод аналізу	Розмір частинок порошку, мкм
Ситовий аналіз на тканинних полотнах	понад 30
Ситовий аналіз на металевих ситах	понад 5
Гравітаційна повітряна сепарація	5...60
Відцентрова повітряна сепарація	2...60
Седиментація, фотоседиментація	0,5...40
Кондуктометричний аналіз	1...100
Оптична мікроскопія	1...100
Електронна мікроскопія	0,004...1,0

При ситовому аналізі гранулометричний склад порошку визначають сухим просіюванням проби через набір стандартних сіток (сит) з квадратними отворами різної величини (табл. 5.5), зважуванням окремих фракцій і розрахунком їхнього процентного вмісту. Номер сітки визначає розмір її отвору у світлі. Наприклад, для сітки № 004 номінальний розмір сторони отвору у світлі становить 40 мкм.

Таблиця 5.5 – Дротяні сітки із квадратними отворами

Номер сітки	Номінальний розмір сторони отвору у світлі, мкм	Номінальний діаметр дроту, мкм	Кількість отворів на лінійному дюймі (число меш)	Живий переріз сітки (частка площі отворів), %
004	40	30	363	32,7
0045	45	36	314	30,9
0050	50	36	295	33,8
0056	56	40	265	34,0
0063	63	40	247	37,4
0071	71	50	210	34,4
008	80	50	195	37,9
009	90	60	170	36,0
01	100	60	154	39,1
0112	112	80	132	34,0
0125	125	80	124	37,2
014	140	90	110	37,0
016	160	100	98	37,9
018	180	120	85	36,0
02	200	120	79	39,1
0224	224	120	74	42,4
025	250	120	69	45,6
028	280	140	60	44,4
04	400	160	45	51,0
05	500	250	34	44,4
063	630	300	27	45,9
07	700	300	25	49,0
08	800	300	23	53,0
09	900	400	20	47,9
1	1000	400	18	51,0

За основу американської шкали сіток прийняте сито з розміром отворів у світлі 0,074 мм. Існує основний ряд сит з модулем $\sqrt{2} = 1{,}414$ і додатковий ряд з модулем $\sqrt[4]{2} = 1{,}189$. *Модулем* називають постійне відношення розмірів отворів двох сит, суміжних у наборі, тобто розташованих одне за іншим. Розмір отворів будь-якого сита кратний 0,074 мм. Наприклад, розмір отворів подальшого за основним (більш крупного) сита становить $0{,}074 \cdot \sqrt{2} = 0{,}104$ мм, потім $0{,}104 \cdot \sqrt{2} = 0{,}147$ мм і т.д. Для визначення розміру отворів сит додаткового ряду

користуються модулем $\sqrt[4]{2}$.

В цій системі номер сита вказують у мешах. *Число меш* означає кількість отворів на одному лінійному дюймі, рівному 25,4 мм. Діаметр дроту кожного сита дорівнює розміру отвору *a*, що визначають за формулою:

$$a = d = 25{,}4 / (2 \cdot m), \qquad (5.2)$$

де m – число меш.

Частку порошку, що залишилася на ситі після просіювання, називають плюсовою фракцією, а що пройшла через сито – мінусовою фракцією. Крім того, часто терміном тонка ("*субситова фракція*") позначають частку порошку, що пройшла через сітку з найменшим розміром отворів у даному наборі сит. Результати ситового аналізу записують за встановленою формою. Наприклад, фракція порошку, що пройшла через сітку з отворами 125 мкм, але залишилася на сітці з отворами 100 мкм, позначається як <125...≥100 мкм.

Седиментаційний аналіз використовують для визначення гранулометричного складу металевих порошків сферичної або поліедричної форми частинок з розмірами від 0,5 до 40 мкм. Метод оснований на визначенні масової частки частинок різних розмірів цього порошку за швидкостями їх осадження у в'язкій рідині під час ламінарного руху частинок. Швидкість осадження частинок у дисперсійному середовищі під дією сили тяжіння можна визначити ваговим методом (за швидкістю накопичення осаду порошку, що осаджується з суспензії) або фотоседиментаційним методом (за швидкістю змінення оптичної густини суспензії порошку).

Микроскопічний метод визначення розмірів частинок використовують для металевих порошків з розмірами від 1 до 100 мкм сферичної або поліедричної форми.

Питома поверхня порошку – сума зовнішніх поверхонь всіх частинок, що складають одиницю його маси або об'єму. Питома поверхня залежить не тільки від розмірів порошку, але і від ступеня розвиненості (шорсткості) поверхні. Найчастіше для визначення питомої поверхні порошку використовують методи вимірювання його газопроникності і адсорбції. Серед цих методів точнішим, універсальним, продуктивним є динамічний метод теплової десорбції газу.

Питома поверхня порошків визначається за тепловою десорбцією аргону або азоту встановленням їхньої кількості, яка адсорбується з потоку аргоно- або азотогелієвої суміші заданої концентрації за температури рідкого азоту та наступної десорбції їх у ту ж суміш при підвищенні температури до 20±5 °С.

Питому поверхню порошків ($м^2/г$) розраховують за формулою:

$$\rho = \frac{A \cdot V_{кд} \cdot F_{д}}{F_{кд} \cdot m} \cdot \left(1 - \frac{P_{Ar}}{P_0}\right) \cdot \left(1 + \frac{P_0 / P_{Ar} - 1}{C}\right), \qquad (5.3)$$

де A – площа, займана 1 см^3 аргону або азоту (при нормальних умовах), адсорбованих мономолекулярним шаром (для аргону A=4,73; для азоту A=4,4);

$V_{кд}$ – об'єм крана-дозатора, см^3;

$F_д$ – площа десорбційного піка, см^2;

$F_{кд}$ – площа виявленого піка, записаного при надходженні проби аргону або азоту краном-дозатором, см^2;

m – маса проби, г;

$P_{Ar} = C_{Ar} \cdot P_\sigma$ – парціальний тиск аргону або азоту, Па;

C_{Ar} – об'ємна частка аргону або азоту в аргоно- або азотогелієвій суміші;

P_σ – барометричний тиск , Па;

P_0 – пружність насиченої пари аргону або азоту при температурі рідкого азоту для переохолодженої рідини (для аргону P_0=3·10^4 Па, для азоту P_0=10·10^4 Па);

C – константа, що характеризує енергію адсорбційної взаємодії (для аргону C=50, для азоту C=240).

Метод теплової десорбції газу застосовують для виміру питомих поверхонь у діапазоні 0,01...1000 м^2/г при мінімальній сумарній величині поверхні наважки порошку 0,05 м^2. Тривалість одного визначення становить 17…25 хв.

Щільність частинки порошку залежить від природи її матеріалу, розміру, досконалості внутрішньої макро- і мікроструктури, хімічної чистоти (наявності оксидів, нітридів тощо) тощо.

Пікнометричну (справжню) щільність частинок порошку визначають за допомогою мірних посудин-пікнометрів. Для визначення пікнометричної щільності ретельно висушений і зважений пікнометр заповнюють досліджуваним порошком і разом з ним зважують. Після цього в пікнометр заливають дисперсійну рідину до мітки на поверхні посудини та зважують пікнометр з суспензією (порошком і рідиною).

Пікнометричну щільність частинок порошку $\rho_{пікн}$ обчислюють за формулою:

$$\rho_{пікн} = \frac{(m_3 - m_1) \cdot \rho_p}{m_3 - m_1 - m_4 + m_2}, \qquad (5.4)$$

де m_1 – маса порожнього пікнометра, г;

m_2 – маса пікнометра з рідиною, г;

m_3 – маса пікнометра з порошком, г;

m_4 – маса пікнометра з порошком і рідиною, г;

$\rho_р$ – щільність дисперсійної рідини, г/см^3.

Як дисперсійна рідина використовуються ацетон, бензол, вода, толуол, бензиловий спирт, бутиловий спирт, метиловий спирт, етиловий спирт та ін.

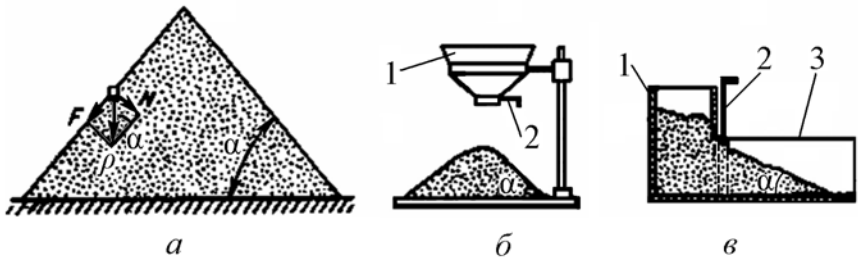
Мікротвердість частинок порошку характеризує їх пресувальність і дозволяє побічно оцінювати їхню здатність до деформування. Її величина залежить від природи та хімічної чистоти металу, а також умов попередньої обробки порошку, що змінює структуру його частинок. Мікротвердість частинок порошку визначають за стандартними методиками при невеликих навантаженнях (0,5...200 г).

5.3 Технологічні властивості

Технологічні властивості порошків характеризуються насипною щільністю, сипкістю, ущільнюваністю та формувальністю.

Насипна щільність $\rho_{нас}$ (г/см^3) – маса одиниці об'єму порошку під час вільного насипання, яка є його об'ємною характеристикою. Вона залежить від природи порошку, кута його природного укосу (рис. 5.1) і зумовлюється в основному розміром частинок і їхнім розподілом по фракціях, а також формою частинок. Для більшості металевих порошків кут природного укосу становить 25...70° і визначає щільність укладання частинок порошку при вільному заповненні ними будь-якого об'єму.

Насипна щільність тим більше, чим крупніше й більш правильної форми частинки порошку та чим більше їх пікнометрична щільність.



1 – корпус;
2 – шибер;
3 – прозора стінка з кутоміром

Рисунок 5.1 – Схема утворення кута (*а*) природного укосу α і прилади для його визначення (*б*, *в*)

Наявність виступів і нерівностей на поверхні частинок, а також збільшення сумарної поверхні внаслідок зменшення розміру частинок підвищують міжчастинкове тертя, що утруднює їхнє переміщення відносно

один одного та приводить до зниження насипної щільності порошку. Велике значення має гранулометричний склад порошку, особливо при наявності в ньому частинок істотно різного розміру. Збільшення вмісту більш дисперсних частинок, як правило, зменшує насипну щільність порошку через зростання поверхні міжчастинкого тертя. Однак при великій різниці в розмірах дрібних і більших частинок (приблизно в 7...10 разів) насипна щільність порошку може зрости через заповнення дрібними частинками порожнеч між великими частинками.

Насипну щільність визначають за допомогою волюмометра Скотта або лійки з каліброваним отвором діаметром 5 мм і склянки місткістю 25 $см^3$. Волюмометр являє собою прямокутну посудину із внутрішніми похилими скляними поличками, по яких під дією сили ваги зсипається порошок.

Знання величини насипної щільності порошку необхідно для розрахунку габаритів засипної порожнини формуючого інструмента (матриці прес-форми при її конструюванні). Чим менше насипна щільність порошку того самого металу (сплаву), тим більше труднощів при формуванні заготовок із нього і їхня усадка при спіканні.

Величину, зворотну насипної щільності, називають *насипним об'ємом* $V_{нас}$ ($см^3$/г), тобто об'ємом, що займає одиниця маси вільно насипаного порошку:

$$V_{нас} = 1/\rho_{нас}. \qquad (5.5)$$

Якщо відомі $\rho_{нас}$, $V_{нас}$, $\rho_к$ (таблична щільність матеріалу порошку або пікнометрична щільність його частинок) і $V_к$ (питомий об'єм компактного металу) можна обчислити ще кілька об'ємних характеристик порошку:

відносний об'єм $$\beta = V_{нас}/V_к = \rho_к/\rho_{нас}; \qquad (5.6)$$

відносну щільність $$\theta = \rho_{нас} / \rho_к = 1/\beta; \qquad (5.7)$$

пористість $$П = (V_{нас} - V_к)/V_{нас} = 1 - V_к /V_{нас} = 1 - \rho_{нас}/\rho_к = 1 - \theta. \qquad (5.8)$$

Відносний об'єм доводить, у скільки разів насипний об'єм порошку більше питомого об'єм металу його частинок. Відносна щільність характеризує частку об'єму, займаного в порошку частинками, а пористість – частку об'єму, займаного в порошку порами. Відносну щільність і пористість порошку виражають або в частках одиниці, або у відсотках (тоді відношення відповідних величин множать на 100).

Насипну щільність можна змінювати, варіюючи режимами отримання порошку (змінюючи температуру відновлення, тривалість і інтенсивність

розмелювання, параметри електролізу тощо) або його додатковою обробкою (наприклад, відпалюванням, обкатуванням або грануляцією), причому перше переважніше.

Поняття “щільність утрясання” пов’язане зі спостережуваним скороченням до 20...25 % об’єму, займаного вільно насипаним порошком, при впливі на нього механічних віброколивань. Відношення маси порошку до величини цього нового, зменшеного об’єму й називають *щільністю утрясання* $\rho_{утр}$ (г/см^3). Максимальна щільність утрясання досягається на порошках зі сферичною формою частинок при мінімальній шорсткості їхньої поверхні.

Сипкість порошку характеризує його здатність із певною швидкістю випливати з отвору. Сипкість визначається часом витікання з лійки металевих порошків і їх сумішей, що вільно просуваються через калібрований вихідний отвір діаметром 2,54 мм конусної лійки з кутом 60°. Хороша сипкість потрібна для швидкого й рівномірного наповнення засипної порожнини матриці прес-форми при об’ємному дозуванні порошку. Вона залежить від розміру частинок, їх форми, стану поверхонь, тертя та зчеплення частинок між собою, що утруднює їх взаємне переміщення.

Контрольні запитання

1. Які властивості порошків відносять до хімічних?
2. Якими методами визначають вміст домішки-кисню у порошку?
3. Які газові домішки містяться у металевих порошках? Як вони потрапляють у порошки?
4. Які чинники впливають на пожежну небезпеку порошку?
5. Які властивості порошків відносять до фізичних?
6. Яку форму мають порошки? Як визначають форму частинок порошку?
7. Що таке фракція металевого порошку? Як її записують?
8. Як визначають гранулометричний склад порошку?
9. Які переваги та недоліки характерні для ситового аналізу?
10. Що таке субситова фракція?
11. В чому суть седиментаційний аналіз? Коли його використовують?
12. Як визначають пікнометричну щільність частинок порошку?
13. Які властивості порошків відносять до технологічних?
14. Яку щільність називають насипною? Які чинники на неї впливають?
15. Яке прикладне значення має насипна щільність?

6 ФОРМУВАННЯ ПОРОШКІВ

6.1 Підготовка порошків

Для виготовлення якісних заготовок або деталей порошки відпалюють, розділяють за розмірами частинок, змішують.

Відпал порошку сприяє повному відновленню оксидів, видаленню вуглецю та домішок, а також усуненню наклепу. Все це стабілізує його властивості та поліпшує пресування. Відпалюють частіше порошки, добуті механічним подрібненням. Нагрівання здійснюють у захисній атмосфері (відновній, інертній або у вакуумі) при температурі близько $(0,4...0,6)\cdot T_{пл}$ металу порошку.

Класифікація – розділення порошків за розмірами частинок на фракції, які використовують безпосередньо для формування або для складання суміші, що містить певний відсоток частинок потрібного розміру. Порошки за розміром понад 50 мкм розділяють за допомогою набору сит, а дрібніші – повітряною сепарацією.

Властивості порошкових виробів значною мірою залежать від якості *змішування* компонентів шихти. Ця операція здійснюється в спеціальних змішувачах, кульових або вібраційних млинах та іншими способами.

Іноді в порошкову масу добавляють різні технологічні наповнювачі (наприклад, розчин каучуку в бензині) для поліпшення пресування і можливості виготовлення заготовок видавлюванням (екструзією) або для забезпечення можливості механічної обробки (парафін, віск), виготовлення заготовок литтям (спирт, бензол та ін.).

Масу наважки розраховують для співвідношення H:D = 0,5 за формулою:

$$m = \rho_к \cdot V \cdot \theta \cdot K_1 \cdot K_2, \qquad (6.1)$$

де m – маса наважки порошку, г;

V – об’єм пресовки (брикету), см^3;

$\rho_к$ – щільність безпористого (компактного) матеріалу, г/см^3;

θ – відносна щільність пресовки (брикету);

K_1 – коефіцієнт, який враховує втрати порошку під час пресування і залежить від точності виготовлення деталей прес-форми, $K_1 = 1,005...1,010$;

K_2 – коефіцієнт, який враховує втрати маси під час спікання внаслідок відновлення оксидів і вигоряння домішок, $K_2 = 1,01...1,03$.

Для багатокомпонентних сумішей щільність безпористого матеріалу роз-

раховують за правилом адитивності:

$$\rho = 100 / [a_1/\rho_1 + a_2/\rho_2 + ...+ a_n/\rho_n], \qquad (6.2)$$

де ρ_i – щільність i-го компонента суміші, г/см^3;

a_i – вміст i-го компонента суміші, %.

Шихту дозують ваговим або об'ємним методами залежно від типу обладнання.

6.2 Закономірності ущільнення порошків у прес-формі

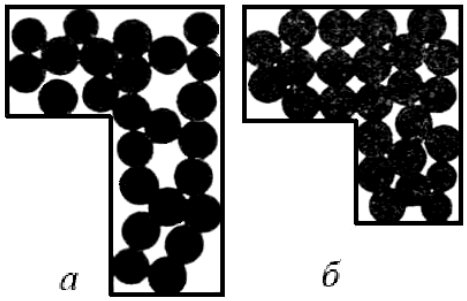
Сутність пресування сумішей полягає в деформуванні вільно насипаного порошку обтисненням у прес-формі під впливом прикладеного тиску для отримання порошкового тіла (брикету) з заданими формою, розмірами й щільністю. Об'єм порошкового тіла під час пресування змінюється внаслідок зміщення окремих частинок, які заповнюють пустоти між ними, та за рахунок деформації частинок (рис. 6.1).

Графіки залежності змінення відносної щільності (пористості) від тиску пресування $\theta = f(P)$, які називають *діаграмами пресування*, мають велике практичне значення при оцінюванні пресувальності різних порошків, а також при розробці технологій виготовлення виробів з них.

Залежність між розглянутими величинами в загальному вигляді можна виразити ідеалізованою кривою з характерними ділянками (рис. 6.2): швидкого наростання щільності на першій ділянці (*а*) за рахунок пересування частинок та більш щільного їх укладання (структурна деформація порошкового тіла); постійної щільності протягом деякого часу на другій ділянці (*б*), що пов'язано з суттєвим опором обтисненню частинок порошку при збільшенні тиску пресування (пружна деформація); подальшого повільного збільшення щільності на третій ділянці (*б*) зі збільшенням тиску пресування завдяки деформації частинок порошку (пластична деформація).

Пресувальність порошків залежить не тільки від твердості, пластичності металів і їх здатності до деформування, але й визначається такими характеристиками, як форма і розмір частинок, гранулометричнкий склад, стан поверхні, ступінь її окисленості тощо. Це змушує вивчати процес пресування для кожного конкретного випадку.

З аналітичних залежностей, що зв'язують щільність порошкового тіла з тиском пресування, експериментальним даним у найбільш простій і загальній



а – стан вільного насипання;
б – заповнення порожнеч між частинками

Рисунок 6.1 – Модель пресування металевих порошків

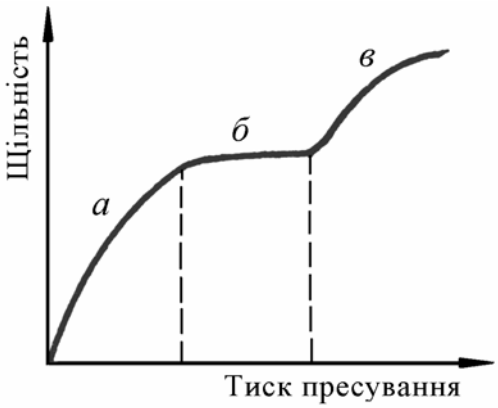


Рисунок 6.2 – Ідеалізована крива процесу ущільнення порошку

формі відповідають рівняння М. Ю. Бальшина:

$$\lg P = -\mathrm{L}\cdot(\beta - 1) + \lg P_{\max}, \tag{6.3}$$

$$\lg P = -m\cdot\lg\beta + \lg P_{\max} \tag{6.4}$$

або

$$\lg P = m\cdot\lg\theta + \lg P_{\max}, \tag{6.5}$$

де P – тиск пресування;

$P_{\max}$ – тиск пресування, який забезпечує отримання практично безпористої пресовки;

β і θ – відносний об'єм і відносна щільність пресовки відповідно;

L – фактор пресування, що залежить від природи порошку;

m – показник пресування, що залежить від властивостей порошку, його природи (для металевих порошків $m \geq 3$).

Показник пресування m характеризує властивості порошку та може бути визначений дослідним шляхом або за формулою:

$$m = 2 + \theta/\Delta\theta, \tag{6.6}$$

де $\Delta\theta = \theta - \theta_0$;

θ_0 – відносна щільність вихідного порошкового тіла до прикладання зусиль.

Для ідеального процесу пресування при відсутності зовнішнього тертя (тертя порошку, що пресується, о стінки матриці прес-форми) та наклепу (зміцнення при пластичній деформації матеріалу навкруги зони контакту частинок) ці рівняння приймають вигляд:

$$P\cdot\beta^m = P_{\max} = P_{\mathrm{K}} = const \tag{6.7}$$

та

$$P/\theta^m = P_{max} = P_К = const, \qquad (6.8)$$

де $P_К$ – критичний тиск пресування, який дорівнює тиску витікання.

У графічній формі (коли $P_{max} = const$) рівняння (6.4) дає пряму лінію $\lg P = f(\lg\beta)$. Тангенс кута нахилу прямої до осі абсцис чисельно рівний показнику пресування m, а відрізок, що відсікається прямою від осі ординат, рівний логарифму максимального тиску пресування P_{max} або в ідеальному випадку він рівний логарифму критичного тиску $P_к$. Однак у реальних умовах спостерігається відхилення від прямолінійної залежності.

Розмір та форма частинок, насипна щільність порошку, наклеп матеріалу істотно впливають на величину тиску пресування для досягнення заданої щільності пресовки.

6.3 Методи формування

При виробництві матеріалів, напівфабрикатів (брикетів) та виробів із металевих порошків або їх сумішей з неметалами у порошкову масу в деяких випадках додають різні технологічні наповнювачі, наприклад, розчин каучуку в бензині, парафін, віск, спирт, бензол та інші. Такі наповнювачі сприяють оптимізації процесів формування порошкової маси. На завершальній стадії технології порошкової металургії відбувається також процес спікання.

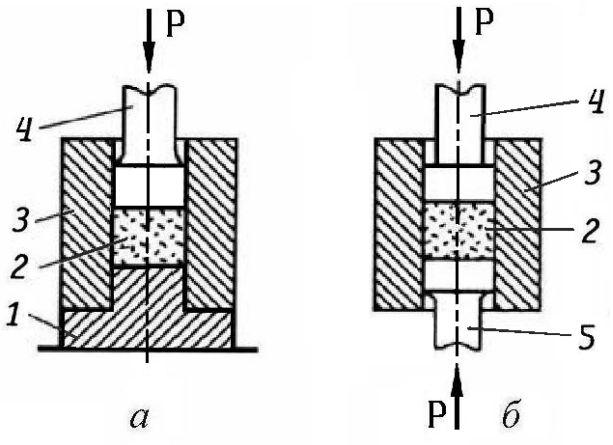
Формування – технологічна операція, в результаті якої порошкове тіло набуває задану форму та розміри, міцнісні властивості. Формування заготовок відбувається шляхом ущільнення порошку під дією прикладеного тиску для виготовлення з нього заготовок певної форми.

Формування здійснюють статичним, ізостатичним і імпульсним (динамічним) пресуванням, прокатуванням та бездеформаційними методами (видавлюванням, шлікерним литтям та ін.).

Статичне пресування (пресування в прес-формах) здійснюють в холодних або гарячих прес-формах на механічних або гідравлічних пресах. Найбільш поширеною є технологія холодного пресування на пресах різних систем.

Одностороннє холодне пресування з одним пуансоном здійснюють так. У сталеву матрицю (рис. 6.3, *а*) прес-форми засипають потрібну кількість порошкової шихти і пресують її пуансоном. При цьому різко зменшується

об’єм порошку, збільшується контакт між окремими частинками, відбувається їх механічне з’єднання, міцність заготовки збільшується, а пористість зменшується. Недоліком такої схеми пресування є нерівномірність розподілу тиску за висотою заготовки через тертя її об стінки матриці. При цьому щільність за перерізом деталі нерівномірна. Виготовлені в таких прес-формах заготовки мають за висотою різну міцність, щільність та пористість. Таким способом дістають заготовки простої форми та малої висоти.



а – односторннє пресування;
б – двостороннє пресування;
1 – пуансон нижній (нерухомий);
2 – порошок;
3 – матриця;
4 – пуансон верхній;
5 – пуансон нижній (рухомий)

Рисунок 6.3 – Схеми пресування в прес-формі

Для усунення зазначеного недоліку застосовують двосторонне пресування за допомогою двох рухомих пуансонів (рис. 6.3, *б*). При такій схемі, крім того, тиск пресування зменшується на 30...40 %. Залежно від потрібної пористості і міцності матеріалу заготовки, а також її форми тиск пресування становить 0,1...1,0 ГПа. Двостороннє пресування дозволяє одержувати деталі з відношенням висоти до діаметра більшим двох.

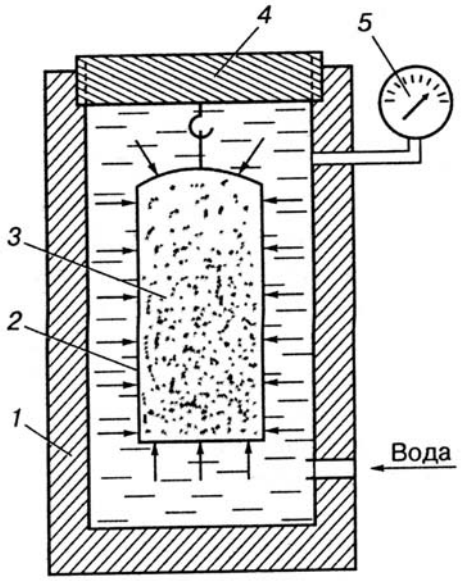
Поряд з холодним застосовується також і гаряче пресування, тобто суміщення операцій пресування напівфабрикатів і їх спікання. Цей процес здійснюється в графітових прес-формах з індукційним або електро-контактним нагріванням. При температурах гарячого пресування $(0,5...0,9)\cdot T_{пл}$ ефективно реалізується пластичність матеріалу. Завдяки високій температурі тиск при гарячому пресуванні можна значно зменшити. Нагрівання до таких температур часто виконують струмом високої частоти. Але тут виникає проблема для прес-форм, оскільки міцність графітових форм не перевищує 50 МПа.

Гаряче пресування відзначається малою продуктивністю, великою витратою прес-форм, тому застосовується головним чином для виготовлення

заготовок з жароміцних матеріалів, твердих сплавів, чистих тугоплавких металів. Деталі, одержані гарячим пресуванням, мають високу міцність і щільність.

Пресування, при якому порошок ущільнюють в оболонках під тиском, однаковим за всіма напрямами, у середовищі рідини або газу, називають *ізостатичним*. За робочою температурою розрізняють горяче ізостатичне пресування (ГІП) і холодне ізостатичне пресування (ХІП), за видом робочого середовища – гідро- та газостатичне пресування.

Гідростатичне пресування (рис. 6.4) полягає в обтискуванні порошку, розміщеного в еластичній (наприклад, гумовій) оболонці, за допомогою рідини в гідростаті під тиском до 2 ГПа. Цей метод дає змогу діставати заготовки великих розмірів на зразок циліндрів і труб з рівномірною щільністю в усьому об’ємі.



1 – камера;
2 – еластична оболонка;
3 – порошкова шихта;
4 – кришка;
5 – манометр

Рисунок 6.4 – Схема установки для гідростатичного пресування порошків

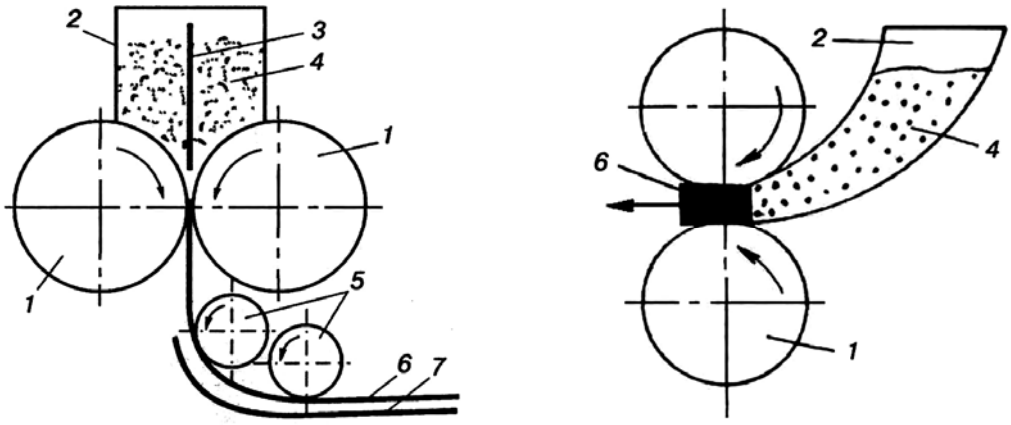
Ізостатичне пресування застосовують для масивних виробів (до 100 кг). У цьому випадку металевий порошок вміщують в еластичну (гумову, металічну) оболонку і піддають всесторонньому обтискуванню рідиною (мастило, вода, гліцерин тощо) або газом (гелій, аргон тощо) у спеціальних камерах високого тиску (до 2 ГПа). За цим методом можна одержувати вироби з непластичних матеріалів. За такого пресування деталі мають рівномірну щільність, але часто потребують додаткової механічної обробки.

Прокатування порошків є економічно вигідним методом компактування порошків, що забезпечує високу продуктивність при порівняно низькій

енергоємності процесу. За цим методом одержують одно- та багатошарові пористі та компактні стрічки, смуги і листи завтовшки від 20 мкм до 3 мм із нікелю, титану та інших металів, а також із суміші порошків складних сполук. Швидкість прокатування металевих порошків завжди менша за швидкість прокатування литих металів. Величина її обмежується сипучістю порошку, тобто лінійна швидкість поверхні валків має бути меншою за швидкість переміщення порошку з бункера в зазор між валками.

Прокатування здійснюють обтисненням порошкової шихти між двома валками, що обертаються с однаковими швидкостями назустріч один одному. Валки можуть бути розміщеними горизонтально або вертикально (рис. 6.4). Прокатування легко суміщується зі спіканням та іншими видами обробки. Для цього виготовлену заготовку пропускають крізь прохідну піч, а потім подають на прокатування для калібрування.

Прокатуванням можна діставати двошарові заготовки (наприклад, залізо–мідь). Для цього в бункері (рис. 6.5, *а*) вздовж валків встановлюють перегородку, щоб поділити його на дві секції для двох потоків порошків.



а *б*

а – вертикальний для виготовлення двошарових виробів; *б* – горизонтальний; 1 – валки; 2 – бункер; 3 – перегородка; 4 – порошок; 5 – ролики; 6 – спресована стрічка; 7 – напрямна

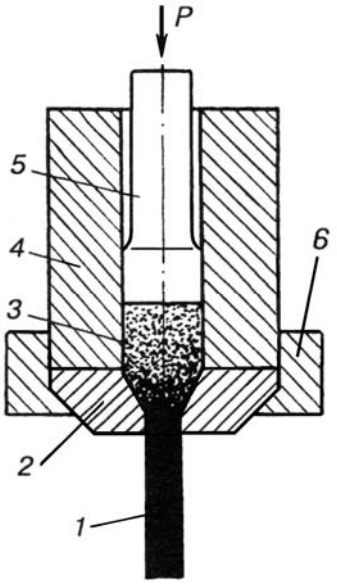
Рисунок 6.5 – Схеми способів прокатування порошків

Найбільш істотним фактором, що визначає щільність стрічки, є величина зазору між валками. Звичайно вона становить 1 % від діаметра валка. Зі збільшенням зазору щільність стрічки зменшується. Щільність стрічки залежить також від швидкості прокатування. З підвищенням швидкості

щільність і її рівномірність за шириною стрічки зменшуються. Тому для кожної товщини стрічки існує своя оптимальна швидкість прокатування, яка зумовлюється частотою обертання валків у межах 0,5...50,0 об./хв. Для підвищення щільності й поліпшення механічних властивостей спечену стрічку піддають багато-разовому прокатуванню з проміжними відпалами. Після три-чотириразового прокатування і відпалювання механічні властивості підвищуються в кілька разів, а щільність досягає майже 100 %.

Прокатування дає змогу діставати з порошкових металів і сплавів однорідні за щільністю вироби будь-якої довжини, порівняно великі за шириною та дуже малі за товщиною.

Мундштучне пресування (екструзія) – формування заготовок видавлюванням (пресуванням) шихти під тиском крізь мудштук, що має конічний вхід і циліндричну (будь-якої конфігурації у поперечному перерізі) частину, яка формує (рис. 6.6). Для цього вихідний порошок (берилію, вольфраму, молібдену, твердосплавних шихт та ін.), що важко пресується, замішують з пластифікатором (парафіном, декстрином, крохмалем тощо) в кількості 6...10 %, яка забезпечує шихті консистенцію пластиліну. Швидкість витікання пластифікованого порошку досягає 2...10 мм/с. Щільність за перерізом деталі рівномірна. За цим способом можна виготовляти вироби профіль яких визначається формою отвору мундштука і може бути як простим, та і складним. Цим способом дістають вироби, довжина яких значно перевищує діаметр (прутки, труби, штаби, профілі різного перерізу). Для виготовлення пустотілих виробів (труб, втулок та ін.) всередині матриці розміщують відповідну оправку.



1 – заготовка;
2 – мундштук;
3 – порошок;
4 – стальной стакан;
5 – пуансон;
6 – тримач мундштука

Рисунок 6.6 – Схема мундштучного пресування порошків

Шлікерне формування дає можливість отримувати вироби великих розмірів і складної форми без застосування тиску із крихких і твердих порошків (карбідів, силіцидів, нітридів та ін.).

Розрізняють такі методи шлікерного формування:

а) шлікерне лиття – шлікерне формування в пористих формах;

б) електрофоретичний метод, при якому заготовку отримують шляхом поступового накопичення шару твердих частинок шлікера, що рухаються під впливом електричного поля до електрода-форми та осаджуються на ньому;

в) формування термопластичних шлікерів, що складаються з твердої фази і термопластичної зв'язки (парафін та ін.), яка за кімнатної температури твердне, а під час нагрівання плавиться та надає шлікеру потрібні ливарні властивості.

Шлікером називають стійку суспензію, що складається порошку і рідини. Основними властивостями шлікера є сипкість, седиментаційна та агрегативна стійкість при високому вмісті твердої фази, здатність заповнювати форму.

Технологія шлікерного лиття така. Порошкову шихту певного складу суспендують у рідкому середовищі до консистенції сметани, а потім заливають у пористу керамічну або гіпсову форму відповідного профілю і розмірів. З часом рідина виводиться з шихти крізь пори або вбирається матеріалом форми. При цьому частинки порошку механічно з'єднуються між собою і утворюють стійку за міцністю заготовку з пористістю 30...60 %. Після такого "підсушування" її вилучають з форми, сушать і спікають.

Для шлікерного лиття використовують дрібні порошки з частинками розміром 5...10 мкм. Масова частка порошкової шихти в суспензіях становить 40...70 %. Рідиною для приготування суспензії є водно-спиртові розчини полівінілу, вода з добавками хлориду заліза, соляної кислоти тощо.

Динамічне (імпульсне) формування – формування металевого порошку або порошкової пресовки, при якому ущільнення відбувається ударними хвилями за інтервал часу, що не перевищує 1 с.

При високих швидкостях формування порошку теплота, що виділяється внаслідок деформації частинок, міжчастинкового і зовнішнього (якщо воно є) тертя, приводить до локального нагріву міжчастинкових контактів і їх зварювання.

Як джерело енергії використовують: вибух заряду вибухової речовини; ударну хвилю високої інтенсивності, що виникає при розряді конденсатора

через зазор між двома електродами, зануреними в рідину; імпульсне магнітне поле; стислий газ; вібрацію. Формування залежно від виду джерела енергії називають вибуховим, електрогідравлічним (електрогідродинамічним), електромагнітним, пневмомеханічним і вібраційним.

Перевагами високошвидкісного формування порошків порівняно з традиційними методами є можливість створення надзвичайно високого тиску, можливість отримання великої щільності пресовок (майже 100 %), можливість зрощення шарів різнорідних матеріалів.

Контрольні запитання

1. Назвіть основні операції підготовки порошку до формування.
2. В чому полягає сутність процесу пресування порошків?
3. Намалюйте схему прес-форми і назвіть її складові.
4. Намалюйте ідеалізовану криву процесу ущільнення порошку, дайте характеристику її ділянок.
5. Які основні особливості має пресування сумішей порошків?
6. Від яких характеристик залежить пресувальність порошків?
7. Напишіть рівняння залежності щільності від тиску пресування.
8. Як пояснити відхилення залежності $\lg P = f(\lg\beta)$ від прямолінійної у реальних умовах?
9. Як впливає розмір частинок, стан їх поверхні, склад суміші на пресувальність?
10. Від чого залежить показник пресування?
11. В якому обладненні слід готувати суміш з двох порошків для формування заготовки?
12. Яку назву має процес, в результаті якого порошкове тіло набуває задану форму та розміри, міцнісні властивості?
13. Який тип формування слід застосовувати для отримання виробів, довжини яких значно перевищують діаметри?
14. В чому полягає сутність процесу прокатування порошків?
15. В яких випадках застосовують шлікерне формування?
16. Які переваги має метод імпульсного формування порошків?

7 СПІКАННЯ

7.1 Види спікання

Спікання є одним з найважливіших технологічних процесів порошкової металургії, що визначає кінцеві властивості отриманих матеріалів і виробів. Воно є складним комплексом великої кількості фізико-хімічних явищ, що відбуваються одночасно або послідовно під час нагрівання пресовок або вільно насипаного порошку.

З фізико-хімічної точки зору спіканням називають термічно активований, довільний або ініційований зовнішнім впливом перехід порошкового тіла у термодинамічно більш рівноважний стан шляхом зменшення поверхневої та внутрішньої енергії, який супроводжується заліковуванням внутрішніх і зовнішніх дефектів кристалічного стану матеріалу порошку, дифузійними процесами, реакціями окиснення–відновлення, випаровуванням–конденсацією та іншими процесами, що сприяють руху системи до рівноваги.

З технологічної точки зори спіканням називають термічну обробку порошку або пресовки (компакта), що здійснюється при температурі нижчій за температуру плавлення основного компонента для підвищення механічної міцності завдяки утворенню зв’язків між частинками.

Практичною метою спікання є досягнення заданого рівня механічних і фізико-хімічних властивостей, що формуються під час нагрівання вихідного порошкового тіла.

Істотною ознакою методу порошкової металургії є відсутність розплавляння основи під час спікання. Проте під час нагрівання багатокомпонентних матеріалів може мати місце розплавлення будь-якої їх складової (але не основи), поява рідкої фази істотно вплине на закономірності спікання. Тому розрізняють два основні види процесу спікання: *твердофазне*, тобто без утворення рідкої фази в під час нагрівання, і *рідкофазне*, при якому легкоплавкі компоненти суміші порошків або структурні складові матеріалу під час нагрівання розплавляються і деякий час рідка фаза присутня в об’ємі порошкового тіла.

7.2 Твердофазне спікання

7.2.1 Спікання однокомпонентних систем

7.2.1.1 Стадії спікання

Я.Є. Гегузін виділив три принципово відмінних стани порошкового тіла під час його нагрівання, кожне з яких відповідає певній стадії.

Початкова стадія – відбувається припікання порошинок (частинок) один до одного, що супроводжується збільшенням площі контакту між ними. Кожна частинка зберігає структурну індивідуальність, тобто межа між ними зберігається.

Друга стадія – пористе тіло можна уявити як сукупність двох безладно переміжних фаз – фази речовини (частинки) і фази «порожнечі» (пори). Формування замкнутих пор ще не закінчується, а контакти між частинками вже зникають і межі між елементами структури виявляються розташованими довільно, поза зв’язком з початковим розташуванням меж між вихідними порошинками.

Третя стадія – в порошковому телі в основному є лише замкнуті ізольовані пори, кількість і загальний об’єм яких можуть зменшуватися, внаслідок чого відбуватиметься ущільнення порошкового тіла.

Для детальнішого аналізу процесів, що супроводжують нагрівання порошкових тіл, виділяють шість стадій спікання:

1. Розвиток і виникнення зв’язків між частинками – дифузійний процес, що виникає на початку нагрівання матеріалу, наслідком якого є утворення і розвиток міжзеренних меж. Скріплення відбувається лише на ділянках, де є тісний фізичний контакт між дотичними частинками. Результатом цієї стадії є виникнення «шийок» (перемичок між частинками (порошинками)).

2. Утворення та зростання «шийок» міжчасткових контактів. «Шийка», що утворилася в перші моменти спікання є по суті міжзеренною межею, а зростання «шийки» відповідно означає зростання цієї межі. Зазвичай вважають, що зростання «шийок» відбувається дуже швидко.

3. Закриття наскрізної пористості (порових каналів) характеризує значні зміни у природі пористості тіла, що спікається. Криволінійні порові канали перетворюються на закриті, ізольовані групи пор або окремі пори. Однією з

причин цього є зростання «шийок». Сам факт збільшення кількості ізольованих пор означає, що загальний об'єм пор у тілі, що спікається, зменшується і відбувається його ущільнення (усадка). Закриття наскрізної пористості сприяє виникненню нових контактів.

4. Сфероїдизація пор – природне продовження або результат процесу зростання «шийок». Тоді як матеріал переходить з поверхні пор в область «шийки», пори округлюються, стають сферичними.

5. Ущільнення порошкового тіла за рахунок усадки ізольованих пор. Усадка ізольованих пор – одна з найважливіших стадій спікання, що потребує високих температур і достатньо тривалої витримки під час ізотермічного нагрівання. Тільки її завершення може привести до отримання безпористого (компактного) порошкового тіла, але часто це виявляється економічно недоцільним або практично недосяжним. Процес усадки пор, який приводить до зменшення об'єму тіла, що спікається, здійснюється рухом матеріалу в область пор, а газ, що міститься в порах, при цьому має вийти шляхом дифузії до зовнішньої поверхні тіла.

6. Укрупнення (коалесценція) пор – зростання крупних пор за рахунок зменшення розмірів і зникання дрібних, ізольованих пор. Загальна пористість при цьому зберігається незмінною, а число пір зменшується при збільшенні їх середнього розміру. Ущільнення порошкового тіла на цій стадії спікання не відбувається.

7.2.1.2 Механізми масопереносу при спіканні

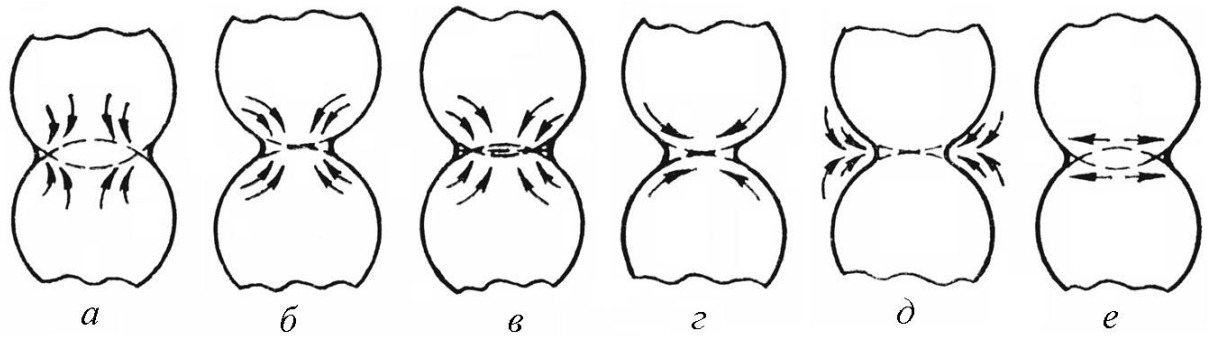
Кінетика припікання однофазних частинокв точці, (рис. 7.1) може бути описана рівнянням:

$$X^n(\tau) = A(T)\cdot\tau\,, \qquad (7.1)$$

де n – показник ступеня, залежний від конкретного транспортного механізму переміщення речовини;

$X^n(\tau)$ – змінення радіусу міжчасткового контакту з часом τ;

$A(T)$ – функція, залежна від температури спікання, геометрії приконтактної ділянки і тих констант речовини, які визначають основний механізм припікання (температури плавлення і кипіння, дефектності частинок, стану поверхні частинок та ін.).



а – в'язка течія; *б* – об'ємна дифузія,що не приводить до усадки; *в* – об'ємна дифузія за наявності стоку в області контакту; *г* – поверхнева дифузія; *д* – перенесення речовини через газову фазу; *е* – припікання під впливом притискуючих зусиль

Рисунок 7.1 – Схема різних механізмів взаємного припікання твердих сферичних частинок, що контактують

Формула (7.1) з урахуванням зміни радіусу ***а*** частинки, що контактує, може бути записана по-іншому:

$$\frac{X^n}{a^m}(\tau) = A(T)\cdot\tau\,, \qquad (7.2)$$

де m – показник ступеня, залежний від конкретного транспортного механізму переміщення речовини.

Якщо перенесення речовини відбувається через газову фазу, речовина випаровується з опуклих ділянок частинок і конденсується на увігнутій поверхні контактного перешийка. Цей механізм (*випаровування – конденсація*) може приводити до зростання «шийок» і сфероїдизації пір. Кількісні закономірності такого механізму краще всього описуються рівнянням Кучинського:

$$\frac{X^3}{a} = \left(\frac{9\cdot\pi}{2\cdot M\cdot R\cdot T}\right)^{0,5}\cdot V_0\cdot\gamma\cdot P_0\cdot\tau\,, \qquad (7.3)$$

де M – молекулярна (атомна) маса речовини;

V_0 – об'єм атома або молекули речовини частинки в твердому стані;

P_0 – тиск пари речовини над плоскою поверхнею;

τ – час спікання;

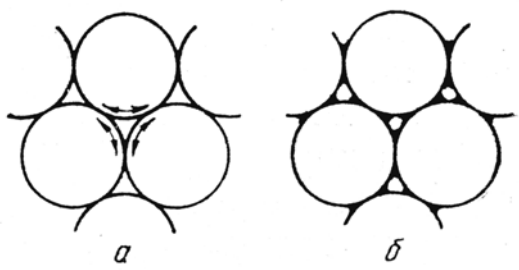
γ – сила поверхневого натягу;

R – універсальна газова стала.

Такий механізм може грати скільки-небудь істотну роль лише для матеріалів з відносно високим тиском пари (не нижче 1...10 Па) при температурі спікання.

Після нагрівання і витримування за певної температури частинки через деякий час зростаються. Перенесення речовини може здійснюватися за рахунок *поверхневої дифузії* до поверхні перемичок, що утворюються, як це показано стрілками. Частинки наближуються, спричинюючи загальну усадку системи за рахунок поверхневої дифузії легкорухомих адсорбованих атомів і переміщення атомів в тонкому дефектному за структурою поверхневому шарі завтовшки $\boldsymbol{\delta_s}$. При цьому вважають, що рухливість поверхневих атомів залежить від займаного ними місця: найменш рухомі атоми, що лежать всередині контактних ділянок. Далі, в порядку зростання рухливості, йдуть атоми на межах контактних ділянок, атоми в поглибленнях і западинах поверхні, атоми на рівних ділянках і атоми на виступах поверхні. Оскільки атоми на контактних ділянках менш рухомі, то від вільних, неконтактних ділянок до контактних переходить значно більше атомів, ніж у зворотному напрямі. В результаті відбувається розширення контактної ділянки з одночасним наближенням геометричних центрів дотичних частинок (усадка).

Однак необхідно показувати принаймні три дотичні частинки (рис. 7.2, *а*). Тоді число атомів, що йдуть з опуклих частин вільних поверхонь пори, дорівнює числу атомів, що входять в щілини, які прилягають до контактних ділянок. Отже, під впливом поверхневої міграції атомів пора буде сфероїдузуватися (рис. 7.2, *б*), не змінюючись в об’ємі, і усадки брикета при спіканні не відбудеться.



а – до спікання; *б* – після спікання

Рисунок 7.2 – Схема сфероїдизації пор внаслідок поверхневої дифузії

Поверхнева дифузія атомів спричинює згладжування поверхні дотичних частинок, що збільшує дійсну поверхню контакту і приводить до сфероїдизації пор, а також забезпечує переміщення атомів з поверхонь крупних пор на поверхню дрібних (при порах, що сполучаються), тобто в стан більшої термодинамічної стійкості. Рівняння зростання контакту за цим механізмом має вигляд:

$$\frac{X^7}{a^3} = \left(\frac{28 \cdot D_s \cdot \gamma \cdot V_0 \cdot \delta_s}{k \cdot T} \right) \cdot \tau \,, \tag{7.4}$$

де D_s – коефіцієнт самодифузії;

k – постійна Больцмана.

Найбільш загальним видом транспортного механізму, використовуваним для опису багатьох процесів, що відбуваються в твердому кристалічному телі, є *об'ємна дифузія*. Під час припікання двох сферичних частинок у зв'язку з об'ємною дифузією можливі два варіанти залежно від структури області контактного перешийка. У першому з них стоком надмірних вакансій, що виникають поблизу увігнутої поверхні "шийки", є опукла поверхня порошинок і зростання площі контактів не супроводжується наближенням центрів частинок (рис. 7.1, *б*). Для цього випадку рівняння має вигляд:

$$\frac{X^5}{a^2} = \frac{20 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot V_0}{k \cdot T} \cdot D \cdot \tau \,. \tag{7.5}$$

У другому випадку стоком надмірних вакансій є межа між порошинками, що припікаються, і зростання площі контактів супроводжується наближенням центрів частинок (рис. 7.1, *в*):

$$\frac{X^5}{a^2} = \frac{80 \cdot \gamma \cdot V_0}{k \cdot T} \cdot D \cdot \tau \,. \tag{7.6}$$

Розвиток ідеї про масоперенос шляхом в'язкої течії належить Я. І. Френкелю. Він виявив аналогію між в'язким перебігом аморфних і кристалічних тіл. Рівняння зростання контактів на перших стадіях спікання (рис. 7.1, *а*) має вид:

$$\frac{X^2}{a_0} = \frac{3 \cdot \gamma}{2\eta} \cdot \tau \,, \tag{7.7}$$

де a_0 – початковий розмір сфери; η – коефіцієнт в'язкості речовини.

Для повного злиття двох контактуючих частинок ($X \approx a_0$) необхідний час τ_n, дорівнює:

$$\tau_n = 2 \cdot \eta \cdot a_0 / (3 \cdot \gamma). \quad (7.8)$$

Для усадки ізольованої сферичної пори початкового радіусу r_0, необхідний час τ_n, дорівнює:

$$\tau_n = 4 \cdot \eta \cdot r_0 / (3 \cdot \gamma). \quad (7.9)$$

Радіус r такої пори в процесі ізотермічної витримки τ, дорівнює:

$$r = r_0 - \frac{3 \cdot \gamma}{4 \cdot \eta} \cdot \tau. \quad (7.10)$$

Перебіг речовини, що спричинюється зовнішніми навантаженнями (рис. 7.1, *е*), пов'язаний з деформацією частинок.

Вважається, що в'язкість реального кристалічного тіла є функцією найменшого лінійного розміру елементів субструктури кристала, тобто зерен або блоків мозаїки. *Дифузійна повзучість* полягає в направленому переміщенні вакансій (рис. 7.3) від поверхонь, до яких прикладена розтягуюча напруга, до вільних поверхонь, що стискаються (зовнішнім граням зразка, межам зерен і блоків мозаїки).

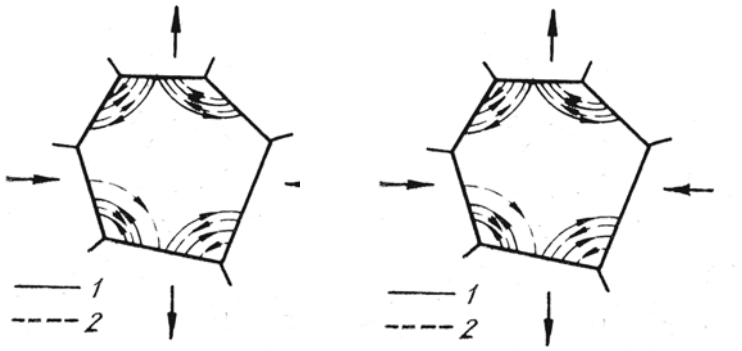


Рисунок 7.3 – Схема дифузійних потоків вакансій (*1*) і атомів (*2*) в полікристалічному зразку під навантаженням

Істотним в цьому процесі є те, що неоднорідні дифузійні потоки в межах окремого елемента структури здійснюються в умовах, при яких макроскопічний потік в масштабах всього тіла відсутній. Зміна форми даного елемента структури залежить від зміни форми елементів, що знаходяться з ним в безпосередньому сусідстві (рис. 7.4). Самоузгоджена зміна форми елементів структури приводить до направленого переміщення їх центрів тяжіння, яке подібно до переміщення молекул при перебігу в'язкої рідини.

Таким чином, в’язка течія кристалічних тіл при малих навантаженнях і дифузійний перерозподіл речовини за рахунок градієнта концентрацій вакансій в об’ємі елементів його структури – ідентичні процеси, в основі яких лежить вакансійний механізм.

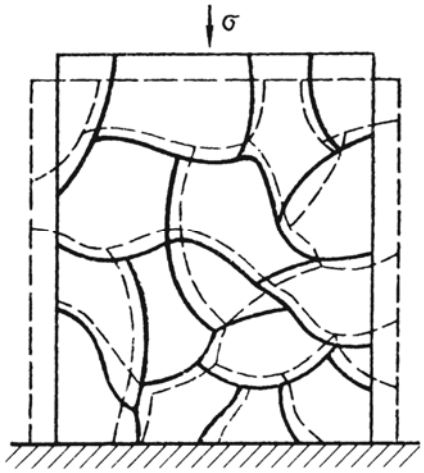


Рисунок 7.4 – Схема деформації полікристалічного зразка внаслідок дифузійно-в’язкого перетворення форми зерен, що знаходяться під впливом напруги

Під час спікання відбувається *рекристалізація* – утворення і зростання зерен за рахунок сусідніх зерен цієї ж фази з менш досконалою структурою. Крупні частинки утворюються за рахунок перенесення речовини при загальній межі з зерна меншого розміру на зерно більшого розміру (рис. 7.5). Для більшості металевих порошків температура початку зростання частинок і їх кінцевий розмір майже не залежать від тиску пресування. Первинна рекристалізація в пористих тілах відбувається при температурі, рівній $(0,3...0,4)\cdot T_{пл}$. При $(0,75...0,85)\cdot T_{пл}$ рекристалізація протікає інтенсивно, завершуючи формування структури порошкового тіла, що спікається.

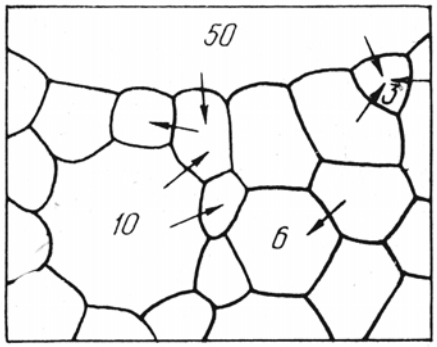


Рисунок 7.5 – Схема зростання кристалів (стрілки вказують напрям руху меж між зернами, цифри – кількість меж кристалів

Порошкове тіло перед спіканням має значну пористість. Під час спікання часто відбувається зменшення об’єму пор (усадка), що приводить до зростання щільності тіла, що спікається. Однією з характерних особливостей усадки є

уповільнення її швидкості під час ізотермічної витримки. Загальний вид аналітичних залежностей ізотермічної об'ємної усадки:

$$\Delta V/V = K \cdot \tau^{0,5} \qquad (7.11)$$

де V і ΔV – об'єм пор і його зміна в даний момент ізотермічної витримки τ;

K – константа.

Порошки з сильно розвиненою поверхнею і великою концентрацією дефектів під час витримки при спіканні ущільнюються з найбільшою швидкістю.

Особливістю усадки порошкових брикетів є те, що у разі подальшого підвищення температури після тривалого ізотермічного спікання, коли усадка майже припинилася, швидкість усадки знову зростає. Кожен новий підйом температури приводить до нової інтенсифікації процесу усадки, що протікає на різних етапах приблизно однаково.

В результаті спікання відбувається значна усадка матеріалу. В зв'язку з тим, що частинки порошку мають високу хімічну активність, операцію спікання часто проводять у вакуумі, захисній або відновлюваній атмосфері. Цю операцію можна інтенсифікувати за рахунок механічної, хімічної або фізичної активації процесу. Механічна активація відбувається при подрібненні порошку (чим дрібніші порошки, тим вони активніші). Хімічна активація відбувається, наприклад, при додаванні водню або CO. Так, молібден спікають у зволоженому водні, що дозволяє знижувати температуру спікання, а це призводить до підвищення активності молібдену. Стрибкоподібні зміни температури, зміна тиску, магнітне, лазерне та електронне опромінювання спричинюють фізичну активацію. Чим вище температура, тим активніше відбувається процес, але температуру можна підвищувати не завжди. Вплив часу подібен до впливу температури. Але процес спікання не має перевищувати 4...6 год, оскільки потім у матеріалі починаються процеси рекристалізації.

Нагрівання при спіканні виконують не тільки струмами високої частоти, але й безпосередньо пропускаючи струм між контактами через штабик (заготовку, деталь). Для нагрівання також використовують конвеєрні, рольгангові, муфельні та багато інших печей.

7.2.2 Спікання багатокомпонентних систем

Порошкові матеріали, що використовують в різних галузях техніки, в переважній більшості випадків є багатокомпонентними системами, утворення в яких потрібного сплаву найчастіше відбувається безпосередньо під час спікання. Особливістю таких матеріалів є наявність градієнту концентрацій компонентів в різних мікрооб'ємах початкового порошкового тіла.

На відміну від спікання пресовок з однокомпонентного матеріалу, процеси спікання якого супроводжуються процесами самодифузії, які, як правило, сприяють ущільненню, при спіканні багатокомпонентних систем взаємна дифузія різнорідних елементів може приводити до гальмування процесу усадки. Однак усадка виробів в остаточному підсумку відбувається.

Разом з тим такі процеси, як десорбція газів, рафінування від домішок матеріалу, що нагрівається, зняття залишкової напруги (що виникла під час формування), згладжування рельєфних пор та ін. аналогічні відповідним процесам, що відбуваються в однокомпонентних системах.

Процеси, що супроводжують нагрівання багатокомпонентної системи, значною мірою визначаються характером відповідних діаграм стану. Тому прийнято розрізняти наступні види твердофазного спікання багатокомпонентних систем: а) спікання компонентів, що володіють повною (необмеженою) взаємною розчинністю; б) спікання компонентів, що володіють обмеженою взаємною розчинністю; в) спікання взаємно нерозчинних компонентів.

В результаті спікання систем з необмеженою розчинністю компонентів (системи Cu–Ni, Fe–Ni, Co–Ni, W–Cr, Fe–Ni–Al та ін.) утворюється одна фаза – взаємний твердий розчин. На проміжних стадіях спікання існують декілька фаз: частинки початкових металів і тверді розчини змінної концентрації. Усадка порошкового тіла під час нагрівання, як правило, менша за аддитивну, що враховує можливу усадку кожного з компонентів. Це пояснюється нижчою рухливістю атомів у твердих розчинах порівняно з чистими металами і неможливістю отримати при змішуванні початкових компонентів абсолютно однорідну суміш, внаслідок чого під час нагрівання наявна значна кількість контактів, швидкість дифузії атомів через які неоднакова.

Так, в системі Cu–Ni з підвищенням вмісту нікелю в міді усадка зменшується і може відбуватися навіть зростання порошкового тіла (прояв

ефекту Френкеля). Це пов’язано з більшою у декілька разів величиною коефіцієнта дифузії міді в нікель порівняно з величиною коефіцієнта дифузії нікелю в мідь: у частинках міді утворюються надмірні вакансії, що утворюють пори, а частинки нікелю збільшуються в розмірах через перевищення притоку атомів міді над відтоком атомів нікелю.

Для вирішення практичних завдань важливим є питання про необхідний ступінь гомогенізації за складом сплавів, що утворюються при спіканні: оскільки багато властивостей порошкових тіл визначаються величиною і станом контактних поверхонь між частинками, у ряді випадків досягнення повної гомогенізації сплаву всередині частинок виявляється непотрібним.

Гомогенізація шихти до пресування забезпечує при спіканні повнішу і однорідніше усадку, а також однорідніший склад і властивості виробів за всім обсягом. Більший ефект досягається при застосуванні замість суміші порошків індивідуальних компонентів порошку, що є гомогенним сплавом заданого складу.

Найчастіше у практиці порошкової металургії зустрічаються системи з обмеженою розчинністю компонентів (системи Fe–C, W–Ni, W–Ni–Cu, Fe–Cu, Co–Cu та ін.), для яких характерні діаграми стану як з евтектикою і перитектикою, так і з хімічними сполуками. У загальному випадку властивості матеріалів після спікання залежать від низки чинників: повноти гомогенізації в області обмежених твердих розчинів, пористості, досконалості міжфазних і однофазних контактів та ін. Роль гетеродифузії зводиться до забезпечення вирівнювання концентрацій елементів в областях обмеженої розчинності.

У системах з нерозчинними компонентами (системи Cu–C, W–Ag, W–Cu, Mo–Cu та ін.) термодинамічною умовою припікання двох частинок різнорідних невзаємодіючих компонентів є менша поверхнева енергія міжфазної межі AB, що утворилася, ніж сума поверхневих енергій частинок A і B; інакше порошкове тіло не спікатиметься.

7.3 Рідкофазне спікання

Спікання порошку або порошкового пресування називають рідкофазним, якщо воно відбувається за температури, що забезпечує появу рідкої фази. Остання може бути до кінця ізотермічної витримки при нагріванні та зникати

незабаром після її появи, незважаючи на нагрівання, що продовжується.

Рідка фаза, що утворилася при розплавлянні легкоплавкого компонента, полегшує розвиток сил зчеплення між окремими частинками порошку, але тільки в тому випадку, якщо вона їх змочує. За наявності рідкої фази істотно збільшується швидкість дифузії компонентів, полегшується переміщення частинок тощо. Теоретичне обгрунтування процесів рідкофазного спікання засновано на припущенні, що рідка фаза добре змочує поверхню твердих частинок і в обмеженій кількості розчиняє їх. Для сферичних поверхонь маємо:

$$\ln\frac{C}{C_0} = 2\cdot\sigma_{m-p}\cdot\frac{V_0}{r\cdot R\cdot T}, \qquad (7.12)$$

де C і C_0 – відповідно розчинності дрібних частинок з радіусом r і крупних частинок з радіусом $r_0 \to \infty$;

$\sigma_{т-ж}$ – питома вільна поверхнева енергія на межі поділу тверде–рідина;

V_0 – молярний об'єм.

Отже, при спіканні з рідкою фазою дрібні частинки більшою мірою розчиняються в ній. Завдяки меншій розчинності крупних частинок надлишок розчиненої речовини осідає на них, збільшуючи їх розміри. Цей процес продовжується доти, доки структура об'єму, що спікається, не стане однофазною.

Розрізняють три стадії рідкофазного спікання (рис. 7.6): а) в'язкий перебіг рідини – механічне перегрупування частинок; б) розчинення – осадження (хімічне перегрупування); в) утворення жорсткого скелета.

ділянка 1 – рідка течія (перегрупування); ділянка 2 – розчинення та осадження; ділянка 3 – твердофазне спікання

Рисунок 7.6 – Кінетична крива усадки при рідкофазному спіканні

На першій стадії рідка фаза, що утворилася, заповнює пори і сприяє перегрупуванню твердих частинок та їх щільнішому укладанню. На другій відбувається розчинення дрібних частинок і осадження на крупних частинках речовини з розплаву. На третій стадії відбувається зрощення твердих частинок, ущільнення підкоряється закономірностям твердофазного спікання.

Збільшення тиску пресування вихідних порошків позитивно впливає на процес рідкофазного спікання, якщо при цьому не утворюється великої кількості замкнутих пор, недоступних для заповнення рідкою фазою на початковій стадії спікання. Особливе місце в цих процесах займає *інфільтрація* (до 1982 р. використовували термін "просочення"). З порошку більш тугоплавкого компонента пресують пористий каркас, а потім заповнюють його порожнечі (пори) розплавленим більш легкоплавким компонентом (металом або сплавом). Для покращення інфільтрації перед формуванням змішують порошок тугоплавкого металу з 2,5...5,0 % порошку будь-якого іншого легкоплавкого компонента. Температура інфільтрації має бути на 100...150° вищою за температуру плавлення металу (сплаву), що розплавляється.

При рідкофазному спіканні отримують щільніші вироби з пористістю 1...2 %. За такої технології поверхні твердої фази необхідно добре змочувати рідким металом. Просочення спресованого та спеченого каркасу з тугоплавкого металу здійснюють легкоплавким металом.

Після спікання для отримання кінцевої форми, розмірів і потрібних властивостей вироби з порошкових матеріалів іноді піддають додатковій обробці (різанню, допресовці, термо- і хіміко-термічній обробці тощо).

7.4 Новітні технології спікання

У останні два десятиліття активно вдосконалюються традиційні та створюються нові технології консолідації металевих порошків, зокрема з використанням новітніх досягнень комп'ютерного моделювання. До останніх належать технології швидкого прототипування (Rapid Prototyping), які дозволяють проводити пошарове виготовлення деталей з остаточною геометрією або мінімальною подальшою механічною обробкою та необхідним

комплексом властивостей безпосередньо за тривимірним зображенням, створеним у ПЕВМ.

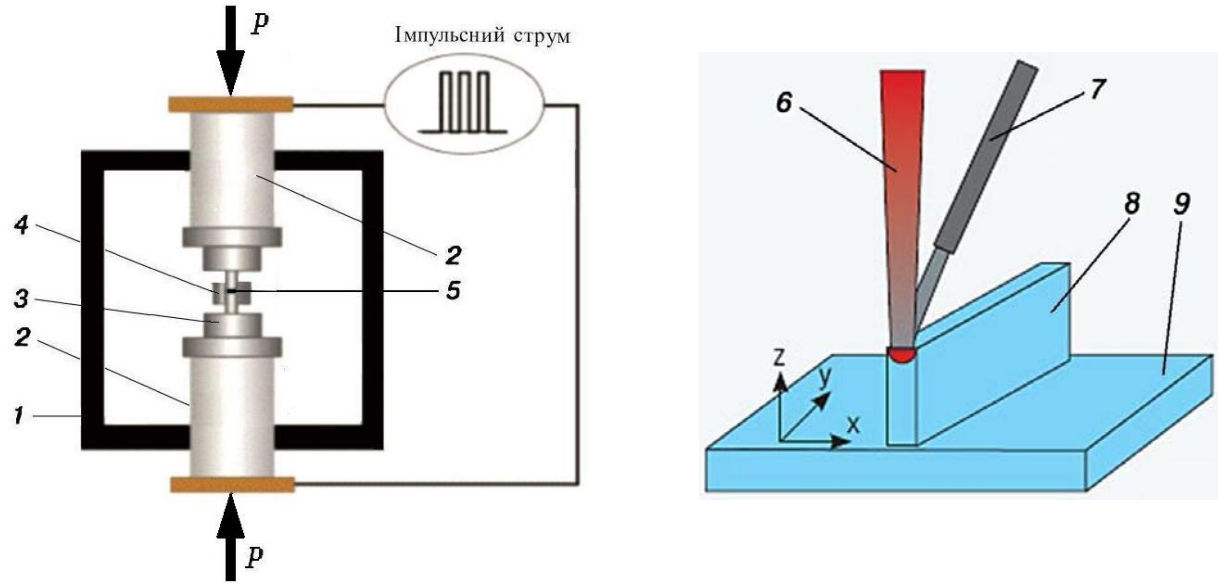
Використання “розумних” (Additive Fabrication, Additive Manufacturing) технологій виготовлення виробів із порошків без використання прес-форм передбачає створення алгоритму, що дозволяє мінімізувати вартість, тривалість розробки і впровадження, підвищити якість продукції. Суть “розумних” технологій полягає в пошаровій побудові, пошаровому синтезі виробів (моделей, форм та ін.) шляхом фіксації шарів металевого порошку та їх послідовного з’єднання між собою різними способами залежно від конкретної технології (спіканням, сплавлянням, склеюванням, полімеризацією).

Технології спікання, що активується полем, (Field Assisted Sintering Technique) – це досить широкий клас різних методів консолідації порошків з накладанням електромагнітних полів: мікрохвильове і модифікації електроспікання (стаціонарне, електроімпульсне, іскрове плазмове). Важливою особливістю методів консолідації з накладанням електромагнітних полів є пряме нагрівання безпосередньо консолідованого середовища. Технологія забезпечує рівномірне нагрівання зразка (порошків кольорових металів і сплавів, боридів, карбідів, нітридів, силіцидів і оксидів кольорових металів), сприяє однорідніщій консолідації, перешкоджає зростанню зерен і загрубленню структури під час спікання нанопорошків, скорочує тривалість процесу.

За технологією іскрового плазмового спікання (ІПС, Spark Plasma Sintering), порошковий матеріал спікається під спільним впливом механічного тиску та високотемпературної плазми. Короткоживуча іскрова плазма виникає в проміжках між частинками матеріалу, що спікається від електричного розряду, який створює імпульсним генератором постійний струм.

В основу процесу ІПС покладено модифікований метод гарячого пресування, при якому импульси постійного струму пропускають безпосередньо крізь прес-форму та заготовку, що пресується, а не через зовнішній нагрівач. Порошки спікають у струмопровідній графітовій прес-формі (рис.7.7, *а*). Матеріал у реакційній зоні розігрівається до дуже високих температур, навіть до плазмового стану. За допомогою імпульсного електроструму та, так званого, «ефекту плазми іскрового розряду» досягається дуже швидке нагрівання (до 1000 °С/хв) та виключно мала тривалість робочого циклу (декілька хвилин). Це дозволяє припинити зростання зерна та отримати рівноважний стан, що відкриває можливості для створення нових матеріалів із

раніше недоступними композиціями та властивостями, материалів із субмікронним або нанорозмірним зерном, а також композиційних матеріалів із унікальними або незвичайними композиціями.



а *б*

1 – вакуумна камера; 2 – прес; 3 – графітова шайба; 4 – графітова прес-форма; 5 – порошок; 6 – промінь лазера; 7 – сопло для подавання порошку; 8 – спечена деталь; 9 – платформа

Рисунок 7.7 – Схеми пристроїв для іскрового плазмового спікання (*а*) та пошарового лазерного сплавляння порошків (*б*)

В автоматизованому режимі фактично будувати тривимірні вироби за комп'ютерною моделлю дозволяє технологія пошарового лазерного сплавляння порошків (Laser Additive Manufacturing). Метод полягає у використанні скануючого лазерного променя для розплавлення порошкових матеріалів і пошарового виплавлення деталі заданої форми. Порошок в зону плавлення подають з інертним газом (рис.7.7, *б*) або механічно із спеціальної камери. У першому випадку головка волоконно-оптичного лазера переміщається системою управління, в другому – промінь лазера сканує в зоні спеціальної (рухомої) платформи для переміщення готового виробу. Технологія скорочує час і витрати на отримання виробу, оскільки не використовують проміжні стадії виготовлення оснащення, прес-форм і знижується трудомісткість фінішної механічної обробки. Крім того, метод пошарового сплавляння дозволяє отримати однорідне з'єднання двох деталей без тріщин, пор і порожнин. Метод

використовують для отримання деталей (турбіни і компресора автомобіля) з порошків нержавіючої сталі, титану та ін.

Контрольні запитання

1.Що таке спікання?
2. Як класифікують процеси спікання?
3. З яких стадій складається процес твердофазного спікання?
4. Які механізми масопереносу розрізняють при твердофазному спіканні?
5. Як відбувається ущільненні порошкових тіл під час нагрівання?
6. Які технологічні чинники впливають на утворення властивостей порошкових тіл під час твердофазного спікання?
7. Назвіть і охарактеризуйте способи активації твердофазного спікання порошкових тіл.
8. Що є рушійними силами твердофазного спікання?
9. Назвіть види твердофазного спікання багатофазних систем.
10. У чому відмінність процесів твердофазного спікання багатокомпонентних і однокомпонентних систем?
11. Чому усадка порошкового тіла під час нагрівання, як правило, менша аддитивної?
12. Яке спікання називають рідкофазним?
13. Яка обов’язкова умова при проведенні рідкофазного спікання?
14. Які джерела забезпечують появу рідкої фази?
15. Схарактеризуйте стадії ущільнення при рідкофазному спіканні, приведіть криву ущільнення.
16. Які процеси перегрупування і перекристалізації відбуваються при рідкофазному спіканні?
17. Як заблокувати усадку при рідкофазному спіканні?
18. Які основні закономірності інфільтрації?
19. Яке устаткування використовують для спікання порошкових пресовок?
20. Як відбувається іскрове плазмове спікання порошків?
21. Які переваги має технологія пошарового лазерного сплавляння порошків?

8 ПРОДУКЦІЯ ПОРОШКОВОЇ МЕТАЛУРГІЇ

З порошкових матеріалів виготовляють вироби з таким складом і властивостями, які не вдається отримати традиційними методами (литтям, обробкою тиском, зварюванням). До поширених порошкових матеріалів і виробів з них належать фрикційні й антифрикційні матеріали, фільтри для очищення рідин і газів, тверді сплави, швидкорізальні сталі, електричні контакти, деталі машин і приладів тощо. Залежно від призначення продукцію порошкової металургії (матеріали та вироби з них) поділяють на: антифрикційні; фрикційні; конструкційні; фільтраційні; електротехнічні; твердосплавні.

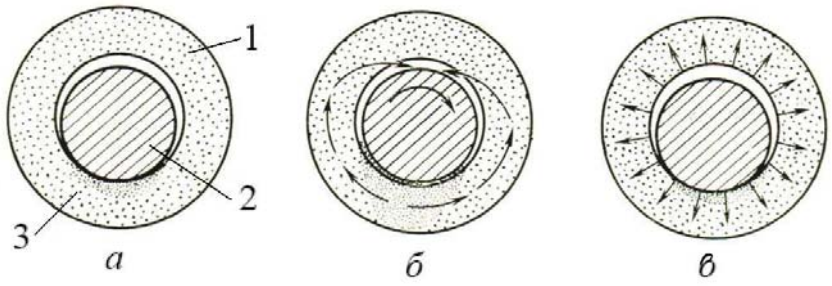
8.1 Антифрикційні матеріали

Антифрикційні матеріали – композиції, які дістають пресуванням та спіканням порошків заліза або бронзи з 2...5 % графіту. Своєрідна структура (графіт і заповнені мастилом пори) забезпечують цим матеріалам стабільний і малий коефіцієнт тертя (0,04...0,06), високу стійкість до спрацювання і здатність працювати в багатьох випадках без додаткового змащування. З них виготовляють деталі (втулки підшипників, підп’ятники, поршневі кільця тощо), які працюють в умовах тертя.

Антифрикційні матеріали складаються з металевої основи, в порах якої перебувають рідкі мастила, зокрема олива або спеціальні присадки (графіт, сульфіди, політетрафторетилен), що поводяться як тверде мастило. Наявність рідкого й твердого мастил забезпечує надійну роботу антифрикційних спечених матеріалів в умовах обмеженого підведення ззовні рідкого мастила або за відсутності такого підведення.

З цих матеріалів виготовляють підшипники ковзання, які працюють без змащування. Механізм утворення змащувальної плівки в литих підшипниках ковзання з надходженням мастила ззовні та в спечених підшипниках, просочених оливою, різний. У литих підшипниках ковзання рідинний шар, що несе навантаження, утворюється завдяки гідродинамічному натиску, який створюється в клиновому зазорі між валом і підшипником унаслідок відносного руху цієї пари і досягає необхідного розміру тільки за певної швидкості

ковзання. У спеченому підшипнику, просоченому оливою, навіть у стані спокою існують рівні умови змащування по всьому периметру зазору між валом і підшипником, зумовлені капілярними силами, що діють усередині пор. Звідси виходить, що вже на початку руху між валом і підшипником знаходиться плівка оливи, що створює сприятливі умови роботи машини при розгоні. При підвищенні швидкості ковзання внаслідок гідродинамічного натиску олива вдавлюється в пористий матеріал, тому тут не спостерігається різко вираженого клину оливи, який є в литих підшипниках ковзання. Отже, умови змащування в спеченому пористому підшипнику визначаються дією капілярних сил, швидкістю ковзання, величиною навантаження, зазором між валом і підшипником, температурою підшипника та ін. На рис. 8.1 схематично надана циркуляція оливи в спеченому підшипнику.



а – вал не обертається; *б* – циркуляція оливи під час обертання валу; *в* – повернення оливи після робочого процесу; 1 – пористий спечений матеріал; 2 – вал; 3 – пори, заповнені маслом

Рисунок 8.1 – Циркуляція оливи в пористому спеченому підшипнику

Характерні особливості структури матеріалу спечених підшипників зумовлюють наступні переваги їх застосування: надзвичайно висока прироблюваність і плавність руху; можливість використання в тих випадках, коли змащування важко або неможливо здійснити звичайними методами, а також коли при краплинному змащуванні не можна видалити продукти стирання підшипникового вузла; можливість застосування при маятниковому русі, а також низьких швидкостях ковзання, коли литі підшипники не мають суцільної плівки оливи; можливість використання в похило і вертикально розташованих підшипникових опорах (у подібних умовах з литих підшипників ковзання витікає мастило).

До недоліків спечених підшипників слід віднести обмеженість застосу-

вання за швидкістю ковзання і навантаженням, оскільки при їх зростанні неприпустимо зменшується товщина плівки оливи; меншу порівнянно з литими підшипниками ковзання міцність, зумовлену значною пористістю матеріалу, що спричинює підвищену чутливість до ударів і тиску на кромку.

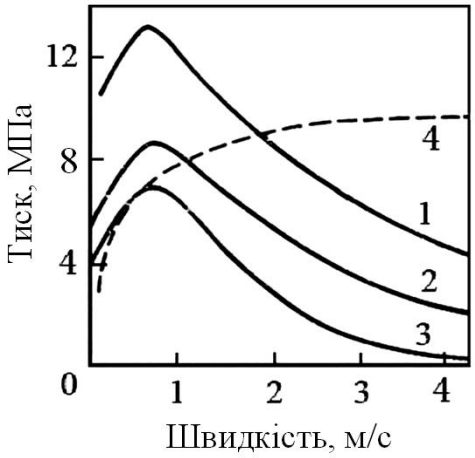
Спечені підшипники виготовляють за звичайною технологією порошкової металургії з легованого порошку, отриманого розпиленням інертним газом або водою. Для отримання необхідної пористості тиск пресування підтримують близько 200...300 МПа. Пористість спеченого матеріалу залежить від форми пресованого виробу, гранулометричного складу порошку, а також від технологічних параметрів. Порошкові пресовки на основі сплавів міді спікають за температур 750...900 °С, а на основі заліза – при 950...1150°С.

Умови пресування та спікання вибирають такими, щоб пористість матеріалів становила від 15 до 35 %, причому 75 % загальної кількості пор є відкритими у зовнішнє серердовище. Пори заповнюються мастилом, тефлоном або фторопластом. Частіш за все як основу використовують бронзовий або залізний порошок з додаванням графіту та інших матеріалів. Бронзографіт за мікроструктурою являє собою зерна твердого розчину олова в міді з включеннями графіту і пор, заповнених мастилом. Структура залізографіту може бути феритна, перлітна та цементитна. Залізографіти з міддю або свинцем, звичайно, містять 1...7 % графіту, 5...7 % міді або свинцю, решту становить залізо. Пори, заповнені машинним мастилом, у такому матеріалі займають до 20 % об’єму. Після просочування мастилом у процесі виготовлення виробів проводять, як правило, калібрування, що зменшує поровий канал та дозволяє отримати точні розміри і гладку поверхню ковзання.

Умови роботи підшипників вибирають так, щоб під дією навантажень пори в спеченому матеріалі не деформувалися. Працездатність і довговічність підшипників залежить перш за все від складу і пористості спеченого матеріалу, а також від умов експлуатації. Якщо пори підшипника заповнені оливою, то за нормальних умов експлуатації підшипники можуть працювати 3000...4000 год., а за найсприятливіших умов – до 10 000 год. Додаткове збільшення запасів оливи в спеченому матеріалі продовжує термін працездатності підшипника в 4...5 разів.

На рис. 8.2 показано порівняльні характеристики роботи спечених підшипників, отриманих з порошків різного складу, і литих підшипників ковзання. Криві відповідають граничним значенням навантажень, вище за яких

відбувається неприпустиме підвищення температури підшипникового вузла. Спечена бронза застосовується в підшипниках, що працюють при швидкостях ковзання до 3 м/с, а спечене залізо – при швидкостях ковзання до 2 м/с. Застосування додаткового мастила в спечених бронзових підшипниках дозволяє збільшити швидкість ковзання до 4 м/с, а під час мінімального навантаження і короткочасної роботи – до 6...8 м/с.



1 – спечена бронза;

2 – спечене залізо зі значною добавкою міді;

3 – спечене залізо;

4 – литий підшипник з краплинним мастилом

Рисунок 8.2 – Граничні навантаження пористих спечених підшипників, просочених оливою, залежно від швидкості ковзання (без додаткового мастила)

Аналізуючи рис. 8.2, можна зробити висновок про те, що граничне навантаження спечених залізних підшипників нижче, ніж бронзових. Проте з урахуванням вартості матеріалів найширше застосовують спечені залізні підшипники. Для роботи з невеликими навантаженнями використовуються підшипники на основі алюмінію, що відрізняються при пористості 18...20 % задовільною корозійною стійкістю, високою теплопровідністю, низькою проникністю, хорошою прироблюваністю і низьким коеффициентом тертя. Спечені алюмінієві підшипники легко запресовуються на місце встановлення.

Найчастіше металевою основою порошкових антифрикційних матеріалів є залізо (Ж), мідь (Д) або їх сплави. Після спікання пористе залізо марки Ж (табл. 8.1) просочують оливою, яка під дією тиску вала та температури витісняється з пор і утворює на поверхні тертя тонку змащувальну плівку. Після зупинки вала температура та тиск зменшуються і олива поглинається порами.

Залізографіт марок ЖГр1, ЖГр2, ЖГр3 та ін. – найпоширеніший антифрикційний матеріал, спечений з порошків заліза (Ж) і графіту (Гр). Під час

Таблиця 8.1 – Хімічний склад деяких антифрикційних матеріалів

Марка	Масова частка, %				Пористість, %
	основа	графіт	олово	інші	
Ж	залізо	–	–	–	17...25
ЖГр1	залізо	0,8...1,5	–	–	17...25
ЖГр2	залізо	2,0	–	–	17...25
ЖГр3	залізо	3,0	–	–	17...25
ЖГр(2–2,5)Д(2–2,5)	залізо	2,0...2,5	–	–	17...25
ЖГр3Цс4	залізо	3,0	–	4,0 ZnS	15...20
БрО10	мідь	–	10,0	–	15...26
БрО8Гр4	мідь	4,0	8,0	–	15...25
БрО10–фт	мідь	–	10,0	фторопласт	30...35

спікання частина вуглецю графіту розчиняється в аустеніті, який охолоджуючись розпадається на ферито-перліт або перліт. Перлітна основа матеріалу характеризується підвищеною стійкістю, а залишковий графіт разом з оливою утворює високоякісне мастило. Такі матеріали успішно конкурують з литими бронзами та бабітами.

Додавання до порошків заліза та графіту обмеженої кількості порошку міді підвищує міцність металевої основи, утворюючи тверді розчини міді в залізі. Прикладом залізо-мідно-графітових матеріалів є матеріал марки ЖГр(2–2,5)Д(2,5–5). В дужках після літер Гр зазначена масова частка графіту (2,0...2,5 %), а після літери Д – міді (2,5...5,0 %).

Часто втулки підшипників виготовляють із порошку бронзи, а спечені вироби просочують водною суспензією порошку фтору (фт). Наприклад, матеріал марки БрО10–фт, де металевою основою є олов’яниста бронза, що містить 10 % олова (О).

Антифрикційні матеріали використовують для виготовлення підшипникових втулок, вкладишів, які застосовуються в різноманітних галузях промисловості (автомобільній, верстатобудівній, авіаційній тощо). Такі матеріали можуть працювати при швидкостях тертя від 6 до 30 м/с. Підшипники, в матеріалі яких пори насичені фторопластом, можуть працювати в кислих і лужних середовищах при температурах до 280 °С. Підшипники газових та парових турбін, які працюють за ще більш високих температур, виготовляють з антифрикційних матеріалів, до складу яких входять порошки хромонікелевих сталей з домішками дісульфіду молібдену.

8.2 Фрикційні матеріали

У фрикційних порошкових матеріалах максимальний коефіцієнт тертя стабільний у всьому діапазоні експлуатаційних температур. Фрикційні порошкові матеріали при роботі у мастилі мають коефіцієнт тертя від 0,08 до 0,15, а при сухому терті – від 0,3 до 0,7. Пористість таких матеріалів коливається від 3 до 18 % (табл. 8.2). Ці матеріали також мають значну зносостійкістъ, високу міцність при робочій температурі та добру теплопровідність.

Таблиця 8.2 – Хімічний склад деяких спечених фрикційних матеріалів

Марка	Масова частка, %				Пористість, %
	основа	графіт	свинець	інші	
МК5	мідь	6...8	7...8	8...10 Sn; 3...5 Fe	3...5
ФМК–11	залізо	9	–	15 Cu; 3 SiO_2; 6 $BaSO_4$; 3 азбест	8...10
МКВ–50А	залізо	8	–	10 Cu; 5 $FeSO_4$; 5 SiC; 5 B_4C; 3 азбест	10...12
СМК–80	залізо	–	–	23 Cu; 6,5 Mn; 6,5 BN; 2,5 MoS_2; 10 B_4C; 3,5 SiC	12...18

До складу фрикційних матеріалів входять металева основа, компоненти, що виконують функції твердого мастила та запобігають зносу матеріалу (графіт, свинець, олово, вісмут, сурма, різноманітні сульфіди та сірчанокислі солі), та компоненти, які надають матеріалу високих фрикційних властивостей (азбест, кварцовий пісок, різні оксиди та тугоплавкі сполуки).

Металевою основою фрикційних матеріалів можуть бути складні за хімічним складом композиції міді або заліза з іншими матеріалами, які надають матеріалові високої міцності, теплостійкості, теплопровідності. Матеріали на основі заліза витримують в умовах сухого тертя локальну температуру до 1000...1200 °С, а матеріали на основі міді в умовах рідкого тертя можуть працювати при температурі до 500...650 °С.

Компоненти, що забезпечують підвищений коефіцієнт тертя, характеризуються високою температурою плавлення та твердістю (азбест, оксиди кремнію, хрому, алюмінію, магнію, цирконію, карбіди кремнію, бору,

вольфраму). Вони забезпечують оптимальне зчеплення з робочою поверхнею спряженої деталі, виготовленої зі сталі або чавуну.

Матеріали, одержані за допомогою порошкової металургії, можуть працювати при швидкостях тертя до 50 м/с і напруженнях до 450 МПа, тоді як традиційні матеріали працюють лише за напружень до 50...60 МПа.

Фрикційні матеріали застосовують в літако-, автомобіле- та екскаваторобудуванні, у гальмівних вузлах і вузлах зчеплення. Особливі вимоги висувають до відповідних деталей в літакобудуванні. У літаках під час посадки на вузлах, які піддаються тертю, температура досягає 1100 °С, тому там використовують спечені фрикційні металокерамічні матеріали. Енергія тертя знижується за рахунок тепловідведення і високої змащуваності, а тертя створюють неметали типу азбесту та кремнезему. Дуже ефективна для цього металокераміка типу МКВ–50, до складу якої входить 8...10 % вуглецю (у вигляді графіту), 4 % карбіду бору, 4 % кремнезему та інші добавки.

Найпоширеніший матеріал на основі міді, легованої оловом, – МК5, в якому як тверде мастило використовуються графіт (6...8 %) і свинець (7...9 %). У важких умовах експлуатації застосовують порошкові матеріали марок ФМК–11, МКВ–50А і СМК–80, з підвищеною міцністю і теплостійкістю. Ці матеріали виготовляють на основі заліза з додаванням 10...23 % міді.

8.3 Конструкційні матеріали

На цей час до 60 % продукції порошкової металургії становлять *конструкційні матеріали*, основу яких складає, як правило, залізний порошок з добавками графіту, міді та інших компонентів. Пористість таких матеріалів знаходиться в межах 5...13 %. З них виготовляють кулачки, храповики, шарові вставки, корпуси підшипників, зірочки розподільчих валів, деталі обчислювальної техніки (шестерні, привід принтерів тощо). Особливо активно ці матеріали використовуються в автомобілебудуванні. У США при виготовленні одного серійного автомобіля середнього класу витрачається до 16 кг порошкоподібного матеріалу, з якого роблять гайки, фланці, з’єднання поршневих груп. При виготовленні ненавантажених та малонавантажених деталей застосовують подвійне пресування, а для високонавантажуваних деталей – динамічне.

8.4 Фільтраційні матеріали

Фільтруючі матеріали (фільтри) можна виготовляти з будь-яких порошкових матеріалів. Часто використовують порошки нікелю, срібла, титану, бронзи та інші матеріали. При спіканні таких порошків (з наповнювачем або при вільній засипці) поровий канал не повинен закриватися, а пористість кінцевого продукту має бути не нижча за 25...50 %. Ресурс таких фільтрів великий, оскільки забруднення осідають переважно на їх зовнішній гладкій поверхні. Фільтрувальні елементи з порошкових матеріалів у вигляді втулок або фігурних пластин наскрізно пористі, теплостійкі, тривкі до корозії, міцні та пластичні.

Фільтри з порошкових матеріалів широко використовують в промисловості для фільтрації палива, різних мастил і смол, очищення газів та повітря від пилу, фільтрації розплавлених низькоплавких металів, кислот, лугів та інших продуктів хімічної промисловості. В особливих випадках використовують двошарові фільтри (перший шар має більші пори та затримує грубі частинки, а другий — менші пори та затримує дрібні частинки). Спечені фільтри виготовляють зі сферичних порошків (дробу) діаметром 50...800 мкм, що дає змогу мати пори розміром 20...320 мкм. Спеціальні фільтри можуть затримувати частинки розміром від 0,5 мкм і працювати в діапазоні температур від надзвичайно низьких (– 273 °С) до дуже високих (700...900 °С). Переваги порошкових фільтрів порівняно з традиційними (тканинними, повстяними, картонними та іншими) у тому, що вони міцніші і після забруднення їх можна піддавати регенерації. Для цього після відпрацювання ресурсу фільтри продувають повітрям або промивають рідиною в напрямку, протилежному до потоку фільтрованого середовища.

8.5 Електротехнічні матеріали

До електротехнічних матеріалів відносять електроконтактні та магнітні.

Електроконтактні матеріали – це велика група композицій, призначених для виготовлення розривних контактів з порошків металів (вольфрам, молібден) з металлом високої електропровідності (мідь, срібло), і ковзаючих контактів з графіту і порошків міді або бронзи.

Електроконтактні повинні мати низький контактний та перехідний опір, але високу міцність і твердість, тобто це можуть бути композити типу мідь-вольфрам та подібні до них. При замиканні таких контактів і виникненні дуги оксид кадмію або мідь випаровується і робить дугу такою, що проводить, внаслідок чого вона загасає. Для цього слід використовувати металокерамічні контакти типу А10М або А30. Спечені розривні контакти забезпечують до 3 млн. вмикань.

Для забезпечення поєднання необхідних властивостей спечені контакти виготовляють з суміші різних порошкоподібних матеріалів – металів, графіту і інших неметалевих речовин.

Сучасні контактні матеріали поділяють на металографічні, металеві, металокарбідні, металоборидні або металонітридні, металооксидні та ін.

Особливим типом контактів є так звані ковзаючі контакти (наприклад, щітки електродвигунів або пластини струмознімачів пантографів електропоїздів). Найбільш характерною особливістю таких контактів є наявність у їх складі графіту, що запобігає схоплюванню при безперервному ковзанні дотичних металевих поверхонь. Як основа матеріалів для ковзаючих контактів використовують срібло або мідь.

Найпоширені мідно-графітові контакти, які застосовують у вигляді щіток електродвигунів і динамомашин, в електролізних установках та ін. Електрощітки містять 8...75 % графіту і 92...95 % міді, а також додають свинець або олово, які створюють рідку цементуючу фазу під час спікання. Для забезпечення максимальної електропровідності матеріалу необхідно, щоб мідь в ньому створювала суцільну матницу. Для цього пористий графіт просочують розплавленою міддю. Просочення міддю здійснюють під тиском.

При виготовленні електрощіток без добавляння у шихту в’яжучого підготовлений графітовий порошок змішують з порошками металів у змішувачах в потрібних пропорціях (рис. 8.3). Шихту пресують (200...400 МПа) у вироби або заготовки. Спікання проводять при 700...800 °С у печах безперервної дії з захисною атмосферою. Після спікання блоки розрізають на окремі щітки, а щітки, які спікалися індивідуально, піддають механічній обробці й армують елементами, що підводять струм.

Магнітні матеріали дуже чутливі до наявності в них домішок, і в зв’язку з цим дія пористості негативна. Магнітом’які матеріали (з малою коерцитивною силою) готують з чистого залізного порошку або порошків на основі оксиду за-

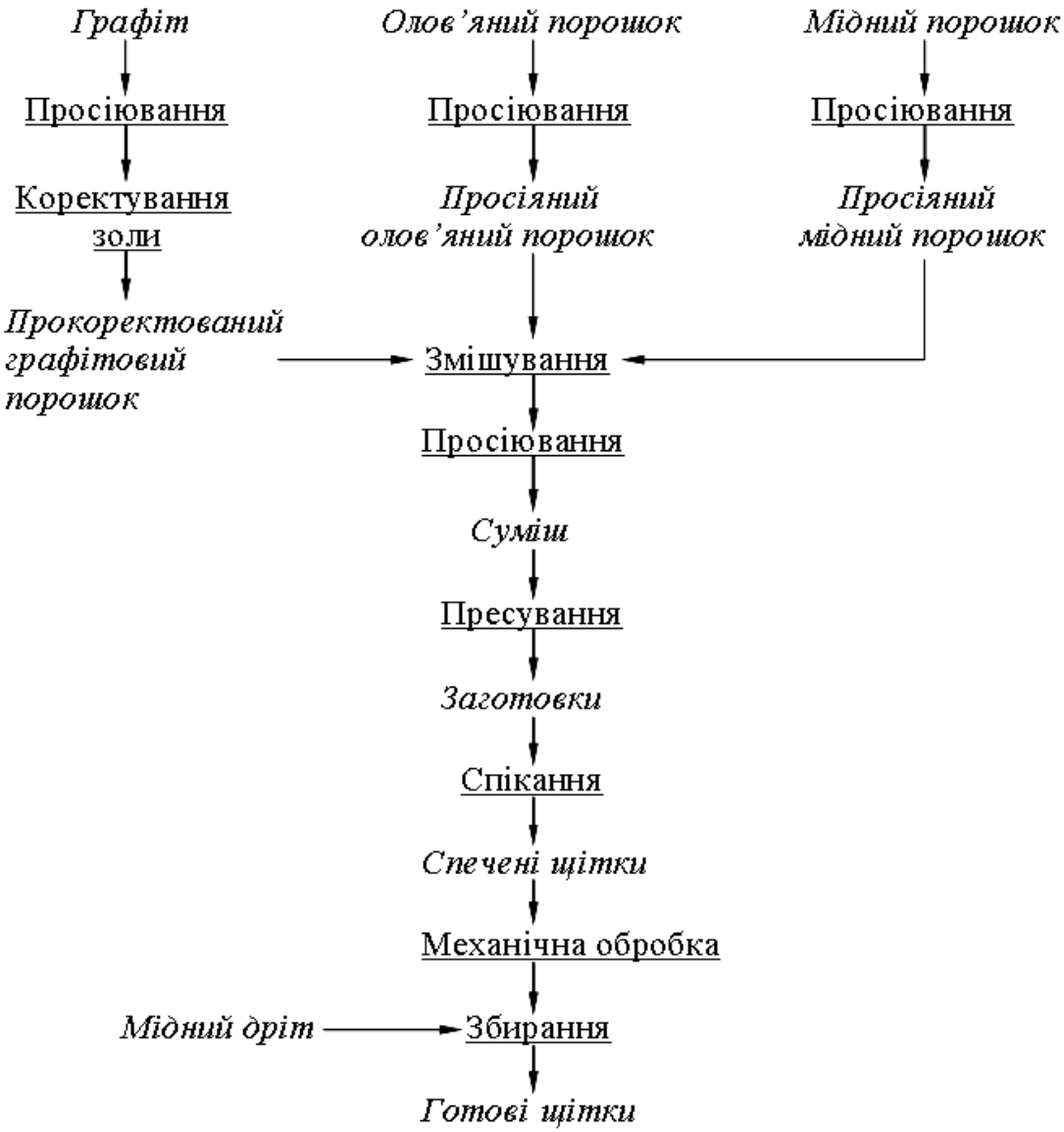


Рисунок 8.3 – Технологічна схема виробництва електрощіток

ліза. Вони швидко намагнічуються і розмагнічуються. Магнітотверді матеріали (постійні магніти з високою коерцитивною силою) одержують із сумішей порошків Fe–Ni, Fe–Al та інших. На цей час створено такі магнітотверді матеріали, 1 г власної ваги яких може утримувати більше 1 кг навантаження.

8.6 Твердосплавні матеріали

Твердими називають сплави, виготовлені з порошків карбідів вольфраму WC, титану TiC або танталу TaC на кобальтовій зв'язці.

Твердосплавні інструментальні матеріали мають високу твердість, стій-

кість проти спрацювання, міцність, теплостійкість близько 900...1000 °С. Використовують їх для високопродуктивної обробки зі швидкістю різання до 800 м/хв.

Твердосплавні пластинки необхідної форми й розмірів виготовляють, пресуючи і спікаючи у вакуумі або в атмосфері водню при температурах 1350...1550 °С. Під час спікання кобальт, а також евтектика на його основі розплавляються, а під час кристалізації і подальшого охолодження міцно з'єднуються з карбідами. Перелічені вище карбіди дуже тверді та мають підвищену крихкість. Найтвердішим серед них є карбід титану, найменш твердим – карбід танталу. Змінюючи співвідношення між вмістом карбідів і зв'язки, можна регулювати твердість сплаву та інші його властивості. Зі збільшенням вмісту кобальту зростає міцність і зменшується твердість сплаву. Збільшення розмірів зерен карбідів є причиною зменшення міцності та росту стійкості сплаву.

Тверді сплави для різальних інструментів характеризуються дуже високою твердістю (86...92 HRA або умовно 74...78 HRC) і теплостійкістю в інтервалі температур 750...900 °С. Водночас вони мають задовільну міцність на стиск і порівняно невелику міцність на згин. Завдяки високій теплостійкості та зносостійкості тверді сплави мають провідне положення серед інструментальних матеріалів: інструментами, оснащеними твердосплавними пластинками, знімають близько 70 % сумарної маси стружки.

Залежно від хімічного складу тверді сплави поділяють на три групи:
– однокарбідні вольфрамові (ВК);
– двокарбідні титановольфрамові (ТК);
– трикарбідні титанотанталовольфрамові (ТТК).

Однокарбідні вольфрамові тверді сплави складаються з карбіду вольфраму та кобальту. Вони міцніші та в'язкіші порівняно з титановольфрамовими сплавами, є теплостійкими до 850 °С, але схильні до поступового адгезійного руйнування під час обробки конструкційних сталей. Їх застосовують переважно для різання крихких матеріалів – сплавів кольорових металів, загартованих сталей та неметалевих матеріалів. Марки однокарбідних вольфрамових сплавів позначають літерами ВК і цифрами, які стоять після літери К і відповідають вмісту кобальту (ВК3, ВК4, ВК6, ВК8). Наприклад, сплав ВК3 містить 3 % кобальту та 97 % карбіду вольфраму. За однакового хімічного складу помітно впливають на твердість сплаву розміри зерен

карбідів, що змінюються від 0,5 до 10 мкм. Зі зменшенням їх розмірів твердість сплаву зростає. Літерою В, поставленою через дефіс наприкінці марки, позначаютъ сплав грубозернистий (ВК6-В, ВК8-В), літерою М – дрібнозернистий (ВК3-М, ВК6-М), а літерами ОМ – особливо дрібнозернистий (ВК6-ОМ). В особливо дрібнозернистих сплавах розміри зерен карбідів близьки до 1 мкм. Перспективними вважають особливо дрібнозернисті модифікації твердих сплавів з розмірами зерен, меншими за 1 мкм. Відомі сплави з розмірами зерен 0,3 мкм.

Двокарбідні титановольфрамові тверді сплави складаються з карбіду титану, карбіду вольфраму та кобальту. Серед твердих сплавів вони найтвердіші (до 92 HRA), найбільш теплостійкі (до 900 °С), мають високу зносостійкість. З огляду на підвищену крихкість вони погано витримують змінні та ударні навантаження і застосовуються переважно для обробки вуглецевих і легованих сталей. Марки двокарбідних титановольфрамових твердих сплавів: Т30К4, Т15К6, Т14К8, Т5К10 і Т5К12. Цифра після літери Т вказує вміст карбіду титану, після літери К – вміст кобальту, решта – карбід вольфраму.

Найвищу для титановольфрамових сплавів зносостійкість і найбільшу допустиму швидкість різання має сплав Т30К4. Водночас його міцність на згин найнижча ($\sigma_{зг}$ = 980 МПа). Сплав Т5К10 найменш зносостійкий, але найміцніший ($\sigma_{зг}$ = 1420 МПа).

Трикарбідні титанотанталовольфрамові тверді сплави містять карбіди титану, танталу, вольфраму та кобальт. Вони найпластичніші серед твердих сплавів, але найменш тверді та теплостійкі. Карбід танталу запобігає ростові зерен інших карбідів та підвищує міцність інструменту, але дорогий. Титанотанталовольфрамові сплави використовують переважно для чорнового різання важкооброблюваних сталей, зокрема жароміцних. Марки ТТ7К12 (7 % TiC + TaC; 12 % Co; 81 % WC), ТТ8К6, ТТ10К8–Б, ТТ20К9.

Через високу вартість твердих сплавів їх використовують для різальних інструментів у вигляді пластинок, які припаюють або кріплять механічно до сталевого корпуса інструменту. Останнім часом спостерігається тенденція переходу від різального інструменту з припаяними пластинками до інструменту з непереточуваними багатолезовими пластинками, механічно закріпленими.

Щоб підвищити стійкість, на робочу поверхню твердосплавних пластинок, а також на інструменти з швидкорізальних сталей наносять

зносостійкі покриття з карбідів титану, нітридів титану або карбонітридів титану завтовшки 4...8 мкм. Завдяки цьому стійкість інструменту зростає у 1,5...2,5 разу.

Безвольфрамові тверді сплави замість дефіцитних карбіду вольфраму і кобальту містять карбід титану або карбонітрид титану та сплав нікелю з молібденом як зв'язуючу фазу. Твердість безвольфрамових сплавів знаходиться в межах 87–91 HRA. Вони теплостійкі до 1000 °С, мають високу зносостійкістъ, але менш міцні порівняно з вольфрамовими сплавами ($\sigma_{зг}$ = 1000–1500 МПа).

Безвольфрамові тверді сплави поділяють на:

– сплави ТН на основі карбіду титану (ТН-20, ТН30, ТН-40);

– сплави КТН на основі карбонітриду титану Ti(CN), зокрема КТН-16.

Цифри в кінці марки після літер ТН позначають середній сумарний вміст нікелю і молібдену за винятком марки КТН-16, в якому вміст Ni+Mo становить близько 26 %.

Безвольфрамові тверді сплави застосовують для напівчистового та чистового точіння і фрезерування сталей та сплавів кольорових металів.

Інноваційні технологічні прийоми, що поєднують попереднє спікання в різних атмосферах і остаточне у вакуумі з надмірним тиском інертного газу (гаряче ізостатичне пресування), дозволяють виготовляти вироби з твердого сплаву з градієнтною структурою.

Під *градієнтною* розуміють структуру виробів з твердих сплавів, що відрізняються: а) змінним складом у об'ємі або за висотою виробу; б) зміною мікроструктури сплаву (зернистості і /або складу фаз) в об'ємі або за товщиною виробу; в) наявністю визначених за товщиною фазових шарів сплаву, які залежно від призначення вони можуть бути товстими (не менше 10 мкм), тонкими (менше 5 мкм); фазові шари, є плівки кобальту або карбідних фаз різної товщини.

Застосування під час попереднього спікання атмосфери, що навуглецьовує, сприяє утворенню тонкого шару кобальту на поверхні (дефіцит кобальту). Використання під час попереднього спікання атмосфери, що зневуглецьовує, приводить до збагачення кобальтом поверхні і формування товстого прошарку цього металу.

Використання твердих сплавів з градієнтною структурою відкриває нові функціональні можливості для металообробного і гірничо-бурового інструменту. Застосування такої структури (із зносостійкою поверхнею і в'язкою центральною частиною) може бути корисне особливо для кінцевого ріжучого інструменту (свердла, розгортки та ін.).

8.7 Мінералокерамічні матеріали

Мінералокерамічні матеріали забезпечують інструменту ще більші різальні властивості, високу теплостійкість і швидкість різання. Основою мінералокерамічних матеріалів є порошок оксиду алюмінію Al_2O_3, з якого пресуванням і наступним спіканням виготовляють пластини потрібних розмірів і форми. Пластини ці закріплюють на держаках різального інструмента. Мінералокераміку використовують для чистової швидкісної обробки за умов відсутності ударних і згинаючих напружень. Добрі показники має мінералокераміка марки ЦМ–332.

8.8 Композиційні матеріали

Композиційні матеріали виготовляють з порошків кольорових металів, які створюють основу (матрицю), і дисперсійно-зміцнювального компонента – оксидів металів. Порошинки оксиду розміром 0,1...5,0 мкм ефективно гальмують рух дислокацій в матриці і, таким чином, підвищують її міцність.

Найпоширеніші композиційні матеріали на основі алюмінію – спечені алюмінієві порошки САП–1, САП–2, САП–3, що містять 6...17 % Al_2O_3, мають міцність $\sigma_в$ = 300...400 МПа і пластичність 3...8 %. За міцністю САП переважає дуралюміни і навіть теплостійкі сталі при температурах до 500°С.

Відомо магнієвий композит, зміцнений оксидами MgO і BeO, з міцністю $\sigma_в$ = 280...300 МПа і робочою температурою до 400 °С.

Перспективним матеріалом типу САП є матеріали на основі нікелю з оксидами торію, гафнію, цирконію: ВДУ-1 (Ni + 2 % ThO_2), ВДУ-2 (Ni + 2 % HfO_2), ВД-3 (Ni + 20 % Cr + 2 % ThO_2), які мають міцність $\sigma_в$ = 525...550 МПа і пластичність 13...23 %. Вони здатні працювати при температурі до 1000 °С.

Останнім часом у вузлах сухого тертя все частіше використовують композиційні матеріали з металевою матрицею, що мають гетерогенну структуру, яка забезпечує стабільність процесів утворення і витрати змащувальних плівок в зоні фрикційного контакту.

До таких матеріалів відносять псевдосплави на основі порошкового титану, просоченого легкоплавкими металами, зокрема сплавами на основі вісмуту. Матеріали отримують просоченням спечених титанових каркасів різної пористості легкоплавким сплавом на основі вісмуту (СВ). Пористі каркаси виготовляють з порошку електролітичного титану марки ПТЕМ-2

(розмір частинок 40...180 мкм). Характеристики міцності псевдосплавів Ті – СВ визначаються концентрацією СВ і ступенем заповнення пор під час просочення. Залежності механічних властивостей від вмісту СВ мають екстремальний характер з максимумом, що відповідає концентрації 20...25 % (об'єм.).

Незаповнені пори грають роль ефективних концентраторів напруги, тобто джерел утворення тріщін при навантаженні. Це пояснюється тим, що під час мимовільного просочення малопористих титанових каркасів частина об'єму пор залишається незаповненою розплавленим СВ, оскільки при зменшенні початкової пористості збільшується частка закритих пор і зменшуються ефективні діаметри каналів, що сполучаються та можуть закупорюватися під час просочення внаслідок міжфазної взаємодії.

Незважаючи на низьку міцність просочуючого матеріалу (до 30 МПа), міцність псевдосплавів титан – СВ в 1,5...2 рази вище за міцність початкових титанових каркасів, що пов'язане з вирівнюванням концентрації напруги в об'ємі псевдосплаву.

Контрольні запитання

1. Як класифікують продукцію порошкової металургії?
2. Які матеріали порошкової металургії відносять до антифрікційних, а які до фрикційних?
3. Які матеріали порошкової металургії відносять до фільтруючих?
4. Які властивості мають мати матеріали порошкової металургії, що відносяться до електротехнічних?
5. З яких операцій складається технологічна схема виготовлення електрощіток?
6. Які матеріали порошкової металургії відносять до твердих сплавів?
7. Чому твердосплавні матеріали мають провідне положення серед інструментальних?
8. На які групи поділяють тверді сплави?
9. Поясніть, як маркують вольфрамові тверді сплави.
10. Які з твердих сплавів застосовують для обробки вуглецевих і легованих сталей?
11. Чому тверді сплави використовують для різальних інструментів у вигляді пластинок?
12. Що розуміють під градієнтною структурою виробів з твердих сплавів?
13. Для чого використовують безвольфрамові тверді сплави?
14. Для чого використовують металокерамічні матеріали?
15. Які матеріали відносять до порошкових композиційних матеріалів?

ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторна робота № 1

ОТРИМАННЯ ПОРОШКУ ВОЛЬФРАМУ ВІДНОВЛЕННЯМ ВУГЛЕЦЕМ

Мета роботи:

– дослідження процесу відновлення оксиду вольфраму вуглецем;

– вивчення впливу технологічних чинників процесу відновлення на властивості отриманого вольфрамового порошку.

Теоретична частина

Метод відновлення вольфрамового ангідриду WO_3 сажею (твердим вуглецем) застосовують у випадку, якщо у вольфрамі припустима домішка вуглецю, наприклад при виробництві твердих сплавів, де висувають жорсткі вимоги до зернистості вольфрамового порошку. Вимоги до зернистості вихідного вольфрамового порошку визначаються кінцевими властивостями готових твердих сплавів. Для виробництва твердих сплавів, що мають підвищену твердість і зносостійкість, але трохи зменшену ударну в'язкість, потрібні порошки вольфраму зернистістю 1...4 мкм. У випадку виготовлення сплавів з підвищеною ударною в'язкістю, що йдуть, головним чином, на виготовлення бурових інструментів, потрібні грубозернисті порошки вольфраму (до 10 мкм).

Під час прожарювання суміші вольфрамового ангідриду зі стехіометричною кількістю сажі за температури понад 1000 °С відбувається відновлення ангідриду до металу за сумарною реакцією:

$$WO_3 + 3C = W + 3CO. \qquad (1)$$

У дійсності відновлення відбувається за участю газоподібного CO за схемою:

$$\begin{array}{r} WO_3 + 3CO = W + 3CO_2, \\ 3(CO_2 + C = 2CO) \\ \hline WO_3 + 3C = W + 3CO. \end{array} \qquad (2)$$

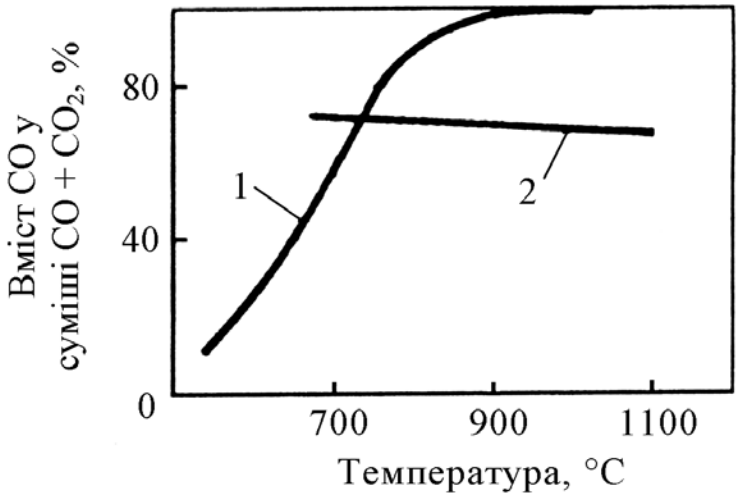
Реакція відновлення вуглецем, а точніше його оксидом, проходить через ряд стадій, що відповідають існуванню декількох оксидів вольфраму ($WO_3 \rightarrow WO_{2,9} \rightarrow WO_{2,72} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$), причому останньою стадією є відновлення нижчого оксиду вольфраму:

$$WO_2 + 2CO \leftrightarrow W + 2CO_2. \quad (3)$$

Константа рівноваги реакцій відновлення відповідає відношенню парціальних тисків газів CO і CO_2:

$$K_P = P_{CO_2} / P_{CO} \ . \quad (4)$$

За даними рис.1 встановлено, що нижче 730 °С оксид WO_2 не може бути відновлений вуглецем до металу, оскільки відбувається розпад CO за реакцією $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$ і, отже, у рівноважних умовах неможливо досягти такої концентрації CO, яка потрібна для перетворення WO_2 в металевий вольфрам.



1 – $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$; 2 – $WO_2 + 2CO \leftrightarrow W + 2CO_2$

Рисунок 1 – Рівноважний склад газової суміші $CO + CO_2$ залежно від температури для систем $CO–CO_2–C$ і $CO–CO_2–WO_2–W$

Для забезпечення високої концентрації оксиду вуглецю в реакційному просторі, що зрушує реакцію (3) убік утворення вольфраму, а також для прискорення відновлення на практиці процес відновлення вуглецем здійснюють за високих температур (понад 1000 °С), коли газова фаза практично складається майже цілком із оксиду вуглецю.

Отримання високодисперсного порошку вольфраму при температурі відновлення 1500 °С та більше пояснюється тим, що пари WO_3 та інших оксидів відновлюються не на поверхні зерен нижчих оксидів вольфраму або вольфраму, що вже утворилися, укрупняючи їх, а на частинках сажі, які є хорошим адсорбентом. Вольфрам, що виділяється на частинках сажі (центри відновлення), через надзвичайно високу її дисперсність виходить так само дріб-

нозернистий.

Зернистість порошків вольфраму, отриманих відновленням оксидів вуглецем, регулюють звичайно зміненням вмісту сажі в шихті, що прожарюється, і температури відновлення. Для отримання більш грубих порошків температуру підвищують до 1700...1900 °С. Дрібнозернистий порошок отримують при більш низькій температурі відновлення (1400...1500 °С) і деякому надлишку сажі в шихті порівняно зі стехіометричною кількістю, необхідною за реакцією (1).

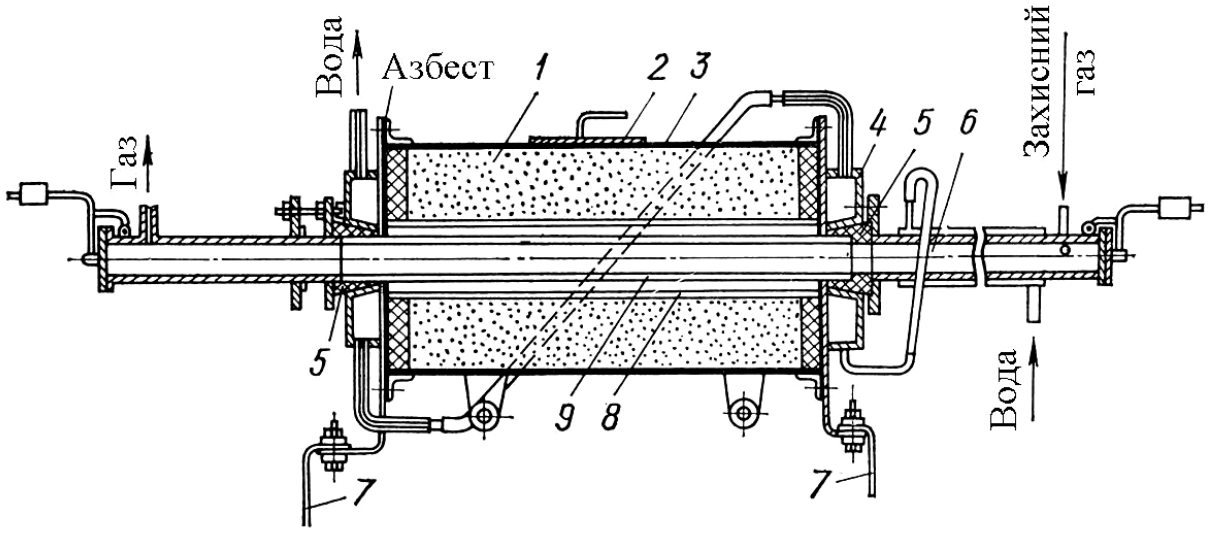
Експериментальна частина

Прилади і матеріали: графіто-трубчаста піч опору; оптичний пірометр; порцелянова чаша; набір сит; аналітичні ваги; оксид вольфраму; сажа.

Порядок проведення роботи

Компоненти шихти (оксид вольфраму і сажу) у необхідній кількості з урахуванням реакції (1) ретельно перемішують у порцеляновій чашці. Після перемішування шихту протирають через сито (може використовуватися попередньо підготовлена суміш).

Процес відновлення проводять в графіто-трубчастій печі опору (рис. 2).



1 – теплоізолююча засипка; 2 – люк для завантаження теплоізолюючої засипки в кожух; 3 – кожух; 4 – головки, що підводять струм до труби розжарення; 5 – контактні конуси; 6 – холодильник; 7 – шини, що підводять струм до головки; 8 – труба, що екранує; 9 – графітова труба розжарення

Рисунок 2 – Графіто-трубчаста піч опору

Шихту набивають у графітовий патрон, закривають його з обох боків графітовими пробками з отворами для виходу газів. Визначають масу шихти, зважуючи порожній і наповнений шихтою патрон. Підготовлений патрон проштовхують у розігріту до 1500 °С робочу зону графіто-трубчастої печі, температуру в якій контролюють оптичним пірометром. Після досягнення температури 1500 °С патрон витримують протягом заданого часу (20, 30, 40, 60 хв), а потім патрон проштовхують у холодильник. Після охолодження патрона витягають отриманий порошок вольфраму, зважують його, розтирають у порцеляновій ступці та просівають через сито № 018.

Визначають гранулометричний склад отриманого порошку. Розраховують середню величину зерна, ступінь відновлення та вихід металу у відсотках від теоретичної кількості.

Подібно викладеному вище здійснюють відновлення оксиду вольфраму WO_3 сажею при заданому її надлишку (10 або 20 %) порівняно зі стехіометричною кількістю за температур 1400...1500 °С. Визначають зазначені вище властивості порошку вольфраму, порівнюють їх з довідковими значеннями для стехіометричної кількості сажі в суміші з оксидом вольфраму.

Вказівки з техніки безпеки

Перед початком роботи слід ознайомитися з розташуванням і призначенням основних частин графіто-трубчастої печі. Перед вмиканням печі слід перевірити стан її заземлення. Піч можна включати тільки з дозволу викладача після перевірки правильності її монтажу. До вмикання нагріву печі слід перевірити підведення води до охолоджуваних частин печі. Забороняється торкатися тих частин печі, які не зазначені в описі роботи. Патрон в піч слід завантажувати акуратно за допомогою спеціального інструмента (щипців-захватів, сталевих прутків тощо). По закінченні роботи відключити піч.

Під час виконання роботи необхідно строго виконувати всі правила роботи на електропечах. Монтажні роботи на установці слід проводити при виключеній напрузі. При нещасному випадку необхідно відключити електроживлення установки, звільнити потерпілого і зробити йому першу медичну допомогу.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

– мету роботи, короткий опис теоретичних основ процесу відновлення ок-

сиду вольфраму;

– умови підготовки компонентів шихти та розрахунки;

– схеми установок використаних у роботі;

– порядок виконання роботи, технологічні параметри проведення процесу відновлення оксиду вольфраму;

– отримані дані записати в таблицю «режим процесу – властивості порошку»;

– побудувати графічні залежності властивостей порошку вольфраму від режиму його отримання (температура, час).

– у висновках проаналізувати результати досліджень, порівняти теоретичні та фактичні результати.

Контрольні запитання

1. В яких випадках застосовують сажу як відновник для отримання порошку вольфраму?
2. Яким приладом заміряють температуру в печі?
3. Якими методами можна визначити зернистість відновленого порошку вольфраму?
4. Які технологічні чинники впливають на зернистість порошку вольфраму?
5. З яких стадій складається процес відновлення оксиду вольфраму вуглецем?
6. Яка і чому існує нижня температурна межа відновлення оксиду вольфраму сажею до вольфраму?
7. Який матеріал нагрівача застосовують у печі при відновленні вольфрамового ангідриду вуглецем?
8. Чим керуються, коли вибирають режим відновлення ангідриду вольфраму?

Лабораторна робота № 2

ОТРИМАННЯ ЗАЛІЗНИХ ПОРОШКІВ ВІДНОВЛЕННЯМ ОКСИДІВ ЗАЛІЗА ТВЕРДИМ ВУГЛЕЦЕМ

Мета роботи:

– дослідження процесу отримання залізного порошку методом відновлення оксидів заліза твердим вуглецем;

– вивчення впливу технологічних чинників процесу відновлення на властивості отриманого залізного порошку.

Теоретична частина

Отримання залізного порошку полягає у відновленні оксидів заліза твердим вуглецем з подальшим розмелюванням губки в порошок.

Сировиною для отримання залізного порошку є залізорудні матеріали, вуглецевий відновник і вапняк. Як залізорудні матеріали застосовують залізорудний концентрат, чистову окалину прокату низьковуглецевих нелегованих сталей або багату залізну руду. Як відновник застосовують термоштиб (дрібні відходи виробництва термоантрациту, що містять близько 80 % С), низькосортний коксик або інший вуглецевий матеріал. Вапняк застосовують для зв'язування сірки, що знаходиться у вуглецевому відновнику.

Підготовка шихти складається з сушіння і розмелювання матеріалів, змішування вуглецевого відновника з вапняком. У меленій окалині або багатій руді допускається до 10 % фракції ≥1,0 мм. У меленому вуглецевому відновнику і вапняку допускається до 15 % фракції ≥2,5 мм. Вологість залізорудних матеріалів не повинна перевищувати 0,5 %, вуглецевого відновника і вапняку – 1 %.

Підготовлену оксидну сировину (залізорудні матеріали) і відновну суміш (75 % вуглецевого матеріалу і 25 % вапняку) завантажують в капселі (карборундові тиглі) вертикальними циліндричними шарами, що не змішуються: внутрішнім – у вигляді суцільного циліндра, що складається з відновної суміші, середній – у вигляді циліндра, що містить залізорудний матеріал, і зовнішній – у вигляді циліндра, що складається з відновної суміші.

Процес отримання залізної губки відбувається в три стадії: нагрівання, власне відновлення і охолодження.

Під час нагрівання відбувається взаємодія кисню, що знаходиться в повітрі, та кисню, адсорбованого на вугіллі, з вуглецем, внаслідок чого в газо-

вій фазі утворюються CO і CO_2:

$$C + O_2 = CO_2, \quad (5)$$

$$C + 0{,}5O_2 = CO. \quad (6)$$

Крім того, діоксид вуглецю вступає у взаємодію з вуглецем за реакцією:

$$C + CO_2 = 2CO, \quad (7)$$

що забезпечує за температури 1000...1200 °С значний вміст CO в газовій фазі.

Монооксид вуглецю, що утворюється у вуглецевому шарі, дифундує в оксидний шар, де відбувається відновлення оксидів заліза по реакціях:

$$3Fe_2O_{3(тв)} + CO_{(г)} = 2Fe_3O_{4(тв)} + CO_{2(г)}, \quad (8)$$

$$xFe_3O_{4(тв)} + CO_{(г)} = 3Fe_xO_{(тв)} + CO_{2(г)}, \quad (9)$$

$$Fe_xO_{(тв)}) + CO_{(г)} = xFe_{(тв)} + CO_{2(г)}. \quad (10)$$

Внаслідок перебігу цих реакцій в газову фазу надходить CO_2, кисень дифундує у вуглецевий шар, де відбувається регенерація CO_2 до монооксиду вуглецю.

Під час рівноваги у відновному режимі за температури 1000...1200 °С відбувається зустрічна дифузія оксидів вуглецю: монооксид (CO) дифундує з вуглецевого шару в залізорудний шар, а діоксид (CO_2) дифундує у зворотному напрямі. Відновний процес здійснюється за рахунок CO, що утворюється за реакцією газифікації вуглецю. Режим процесу дифузійний.

По завершенню відновлення оксидів заліза газова фаза збагачується монооксидом вуглецю, що приводить до навуглецювання залізної губки:

Для запобігання переходу сірки із вуглецевого відновника в залізну губку у вуглецевий шар додають вапняк, який за температури вище 910 °С інтенсивно розкладається за реакцією: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. У взаємодію з сірковмісними сполуками з утворенням сульфіду вступає CaO, що утворюється:

$$CaO + FeS + C = CaS + Fe + CO$$

або

$$CaO + 0{,}5S_2 + C = CaS + CO.$$

Регулюючи температуру і тривалість відновлення, можна забезпечити отримання залізної губки, що містить, %: більше 96 Fe; 0,10...0,12 C; 0,6...1,2 O_2; до 0,02 S.

Експериментальна частина

Прилади і матеріали: лабораторний муфельна електропіч; сушильна шафа; комплект термопар; сталевий піддон (човник); металеві капселя, кришки і денця до них, внутрішні циліндри; аналітичні ваги; залізна окалина (залізорудний концентрат, багата залізом руда); термоштиб (коксик); мелений вапняк (вапно); глина; папір; захисні окуляри; рукавиці.

Порядок проведення роботи

На аналітичних вагах зважити необхідну кількість залізорудних матеріалів, вуглецевого відновника і вапняку (залізної окалини, термоштибу) (маса наважки і тип залізорудного матеріалу задаються викладачем).

Мелені шихтові матеріали підготувати до дослідження, для чого просіяти через сито залізорудний матеріал (фракції ≥1,0 мм до 10 %), вуглецевий матеріал і вапняк (фракції ≥2,5 мм до 15 %). Приготувати відновну суміш перемішуванням коксика (термоштибу) і вапняку в співвідношенні 3:1 по масі.

На піддон встановити послідовно (за вказівкою викладача) капсели з денцями і обов'язково обмазати глиною щілини між капселями і денцем.

У всі капселі засипати відновну суміш шаром 4...6 мм і покласти прокладку з паперу. У чотири капселі вставити внутрішні циліндри для формування концентричних шарів відновна суміш – залізорудний матеріал – відновна суміш. Засипати відновну суміш у центральну і периферійну частини капселі. Зважити окалину і засипати в середню циліндричну частину капселя. Покласти на шихту папір, засипати відновну суміш шаром 4...6 мм, закрити капсель металевою кришкою. Щілини між кришкою і капселями замазати глиною. У три...чотири капселі, що залишилися, вставити тільки периферійну обичайку і засипати циліндрову щілину відновною сумішшю. У внутрішню частину одного...двох капселів засипати залізорудний матеріал, в решту капселів – суміш залізорудного матеріалу і високоякісного вуглецевого відновника.

Далі піддон з капселями вставити в муфельну піч, витримати капселі при температурі відновного процесу (температура і тривалість витримки капселів – за вказівкою викладача). Після вивантаження з муфеля капселі з шихтою охолодити до кімнатної температури. Слід мати на увазі, що при пониженні температури рівновага ендотермічної реакції (7) зміщується вліво і за температури 400...500 °С вміст CO_2 в газовій фазі забезпечує перебіг реакції:

$$3/4Fe + CO_2 = 1/4Fe_3O_4 + CO,$$

що приводить до вторинного окислення губки. Тому охолодження капселів з шихтою слід проводити швидко.

Охолоджену відновну губку зважити, потім розділити на дві частини. Заміряти глибину відновного шару губки.

Під час дослідження визначити вологість початкового залізорудного матеріалу (просушити за температури 120 °С протягом 1 год.).

Ступінь відновлення η (%) визначити за формулою:

$$\eta = 100\cdot(m_1 - m_2)/m_3,$$

де m_1 – маса сухого початкового залізорудного матеріалу, г;

m_2 – маса залізної губки, г;

m_3 – маса кисню *в* наважці початкового залізорудного матеріалу, г.

Результати досліджень внести до табл. 1 і провести їх аналіз.

Таблиця 1 – Результати дослідження щодо отримання залізного порошку

№ капселя	Метод засипки шихти в капселі	Температура процесу, °С	Час відновлення, хв	Вага залізорудного матеріалу	Вага губки після відновлення, г	Ступінь відновлення, %
1 2 3 4						

Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Перед початком роботи слід ознайомитися з розташуванням і призначенням основних частин муфельної електропечі. Перед вмиканням печі слід перевірити стан її заземлення. Піч можна включати тільки з дозволу викладача після перевірки правильності її монтажу.

Капселі в піч слід завантажувати акуратно за допомогою спеціального інструмента (щипців-захватів, сталевих прутків тощо). Під час виконання роботи необхідно строго виконувати всі правила роботи на електропечах. По закінченні роботи відключити піч.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

– мету роботи, короткий опис теоретичних основ відновлення оксидів заліза твердим вуглецем і його оксидом;

– характеристику шихтових матеріалів, умови підготовки компонентів шихти та розрахунки;

– методику проведення досліджень,

– схему розташування капселів на піддоні та характеристику шихти в них, рисунок подовжнього розрізу частково відновленої залізної губки;

– розрахунки ступеня відновлення залізорудного матеріалу;

– висновки.

Контрольні запитання

1. Що є сировиною для отримання залізних порошків?
2. Назвіть основні методи отримання порошків заліза.
3. Назвіть основні типи відновників.
4. Напишіть основні хімічні реакції відновлення оксидів заліза вуглецем і його оксидом.
5. Як впливає температура і тиск на зсув рівноваги реакції $C + CO_2 = 2CO$?
6. Вкажіть основні особливості дифузійного режиму відновлення оксидів заліза газами.
7. В чому суть адсорбційно-автокаталітичної теорії відновлення оксидів заліза вуглецем?
8. За яких технологічних умов відбувається відновлення оксидів заліза вуглецем?

Лабораторна робота № 3

ОТРИМАННЯ МІДНОГО ПОРОШКУ ЦЕМЕНТАЦІЄЮ

Мета роботи:

– дослідження процесу отримання мідного порошку цементацією;

– вивчення впливу технологічних чинників процесу на швидкість цементації порошку міді.

Теоретична частина

Цементація є найбільш розповсюдженим способом виділення мідних порошків з бідних за вмістом міді розчинів (0,5...15 г/дм^3), які утворюються у значній кількості на підприємствах металургії, електротехнічної, радіоелектронної та деяких інших галузей промисловості. Вони утворюються під час зняття з поверхні товарної міді оксидної плівки її обробленням (травленням), після обміднення окремих деталей, після анодування та ін. Цей процес використовують для виділення цінного елемента (у металургії міді, золота), очищення розчинів (наприклад, від міді у металургії цинку, нікелю, кобальту).

Цементацією називають процеси осадження металів з розчинів, що грунтуються на електрохімічній реакції між металом-цементатором Me_2 та йоном металу Me_1, що витісняється:

$$n_2Me_1^{n_1+} + n_1Me_2^0 = n_2Me_1^0 + n_1Me_2^{n_2+}, \qquad (11)$$

де n_1, n_2 – заряди катіонів металу, що витісняється, і металу-цементатора відповідно.

Термодинамічна можливість перебігу цементації визначається нерівністю величин електродних потенціалів. Для перебігу реакції (11) зліва направо метал-цементатор повинен мати більш негативний електродний потенціал, ніж метал, що витісняється: $\varphi_{Me_2} < \varphi_{Me_1}$. Під час виділення металу Me_1 його концентрація в розчині зменшується і, отже, величина потенціалу стає більш негативною, а для металу-цементатора Me_2 – навпаки. Процес витіснення металу Me_1 з розчину відбуватиметься до встановлення рівноваги, коли потенціали вирівнюються: $\varphi_{Me_1} = \varphi_{Me_2}$. Завершується цементаційний процес при цілком визначеному співвідношенні активностей металів у водному розчині. Рівняння (4.55) дає змогу оцінити відношення активностей (концентрацій) йонів металів Me_1 і Me_2 під час рівноваги, тобто

схарактеризувати граничну теоретичну глибину очищення розчину при цементації. Наприклад, $a_{Cu}/a_{Zn} = 1\cdot10^{-33}$, $a_{Ni}/a_{Zn} = 5\cdot10^{-19}$, $a_{Co}/a_{Zn} = 4\cdot10^{-17}$, $a_{Cd}/a_{Zn} = 3{,}2\cdot10^{-13}$. Наведені відношення активностей пар металів підтверджують термодинамічну можливість глибокого виділення міді, нікелю, кобальту і кадмію з розчину сульфату цинку. Проте за малої концентрації домішок в початковому розчині сульфату цинку глибоке очищення досягається тільки в разі великої витрати металу-цементатора (цинку). Оскільки мідь має значно більший позитивний електродний потенціал, ніж інші домішки, що містяться в розчині сульфату цинку, можна селективно виділити мідь цементацією в окремий продукт – мідний порошок.

За відсутності в розчині побічних явищ (комплексоутворення, кінетичні утруднення – виділення водню, катодне відновлення кисню) повнота виділення одного металу іншим визначається різницею їхніх стандартних електродних потенціалів.

Розчинення і осадження металів з розчинів регулюється двома силами, що діють протилежно: електролітичною пружністю розчинення і осмотичним тиском йонів розчину. Наприклад, розчинення цинку і осадження міді в системі цинк – розчин його йонів і мідь – розчин її йонів відбувається під дією різниці величин осмотичного тиску і електролітичній пружності розчинення. Ця різниця створює потенціал (різницю зарядів між подвійним електричним шаром біля електрода і загальною масою розчину). Електролітична пружність цинку значно більша за величину осмотичного тиску і різниця буде від'ємною. Отже, в цьому випадку цинк має електронегативний потенціал. Величина пружності розчинення міді, навпаки, менша від величини осмотичного тиску, різниця буде додатною, тому мідь має електропозитивний потенціал. Під час перебігу реакції заміщення міді в розчині цинком концентрація йонів цинку зростатиме, а концентрація йонів міді зменшуватиметься. Електронегативний потенціал цинку внаслідок збільшення осмотичного тиску йонів ставатиме більш електропозитивним, а електропозитивний потенціал міді – більш електронегативним (зменшується осмотичний тиск йонів). Коли обидва електродні потенціали стануть однаковими за величиною і за знаком, реакція припиниться.

Швидкість цементації міді з розчину зростає зі збільшенням її вмісту. При високому вмісті міді (більше 20 г/дм^3) одержують щільний цементний осад. При низькому вмісті міді одержують пухкий осад.

Якщо у розчині мідь є домішкою, прагнуть використовувати як метал-це-

ментатор основний компонент розчину, додаваючи його у вигляді порошку, стружки, гранул, листів. Якщо ж мідь навіть при малих кількостях сама є основним компонентом, бажано застосовувати недорогі цементатори (залізо, цинк, нікель, кобальт).

Для успішного перебігу процесу цементації слід дотримуватися таких умов: 1) безперервне перемішування розчину для збільшення масообміну, відновлення поверхні цементатора; 2) осадження слід проводити за певного значення pH; 3) метал-цементатор має бути досить чистим, не містити іржі, мастила, лаку і мати велику поверхню (стружка, смужки жерсті, порошок, гранули); 4) метал-цементатор має знаходитися в надлишку у твердій фазі, особливо в тих випадках, коли доводиться осаджувати дуже малі кількості більш електропозитивного металу: реакції відновлення відбуваються на катодній поверхні, і чим більша ця поверхня, тим швидше і повніше відбувається реакція; 5) метал-цементатор має утворювати розчинну сполуку з аніоном, який зв'язаний з металом, що осаджується. Наприклад, оскільки залізо не утворює розчинних комплексних сполук з аміаком, воно не може заміщувати мідь в аміачних розчинах. Тому залізо не переходить в розчин, а утворює гідроксиди $Fe(OH)_2$ або $Fe(OH)_3$.

Експериментальна частина

Прилади і матеріали: pH-метр; магнітна мішалка; сушильна шафа; колба Бунзена; лійка Бюхнера; фільтрувальна тканина; вакуум-насос; піпетки на 5 мл; колби з лійками і фільтрами; бюретки; 0,1 н. розчин H_2SO_4; 0,5 н. розчин KI; розчин крохмалю; 0,05 н. розчин $Na_2S_2O_3$; розчини $CuSO_4$ з концентрацією міді 5; 10; 15; 20 г/л; метал-цементатор (Fe, Zn, Ni, Co) у вигляді стружки.

Порядок проведення роботи

З 300...400 мл розчину сульфату купруму відібрати 5 мл для аналізу вихідного вмісту міді.

Розрахувати потрібну кількість металу-цементатора. Зважити наважку цементатора з 10 %-м надлишком. Установити за допомогою pH-метра задану величину pH розчину солі купруму, добавляючи у вихідний розчин краплями 0,1 н. розчин сульфатної кислоти.

Установити склянку з розчином солі на магнітну мішалку, ввімкнути перемішування, внести метал-цементатор, почати відлік часу. Через 1, 5, 10, 15, 20, 30 хв з моменту добавляння в розчин цементатора відбирати проби розчину

на аналіз вмісту в них міді. Проби відбирати піпетками на 5 мл і переносити в заздалегідь підготовлені колби з лійками і фільтрами.

Визначити в пробах вміст міді. Визначення грунтується на виділенні вільного йоду і титруванні його розчином тіосульфату натрію:

$$2CuSO_4 + 4KI = I_2 + Cu_2I_2 + 2K_2SO_4,$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

Як індикатор використовувати розчин крохмалю.

Від кожної відібраної проби розчину взяти аліквотну частину об'ємом 2 мл і перенести в чисту колбу на 200 мл. У колбу добавити 50 мл дистильованої води, 5 мл розчину сульфатної кислоти (1:1), 5 мл 0,5 н. розчину йодиду калію. Розчин має набути жовтого кольору. Потім провести титрування з бюретки 0,05 н. розчином тіосульфату натрію. Коли жовтий колір йоду почне слабшати, добавити 3 мл крохмалю і продовжувати титрування до зникнення синього кольору і переходу його в молочно-білий. Вміст міді визначити за формулою:

$$C_\tau = 1000 \cdot V \cdot T/a,$$

де C_τ – концентрація міді в пробі, відібраній за час τ, г/л;

V – кількість тіосульфату натрію, витраченого на титрування, мл;

$T = 2 \cdot E_{Cu} \cdot N/1000$ – титр тіосульфату натрію за міддю, г міді/мл тіосульфату натрію; a – аліквотна частина досліджуваної проби, мл;

E_{Cu} – еквівалент міді, г; N – нормальність розчину тіосульфату натрію.

Результати вимірювань і розрахунків занести в табл. 2.

Отриманий порошок міді відокремити від розчину фільтруванням, 3...4 рази промити горячею водою, стабілізувати розчином господарського мила, промити холодною водою і разом з фільтром просушити в сушильній шафі. Зважити отриманий мідний порошок.

За результатами розрахунків побудувати графічну залежність концентрації міді в розчині від часу цементації. За кривою $C_\tau = f(\tau)$ методом дотичних або за відношенням приростів функції до приростів аргументів знайти швидкість цементації в різні моменти часу.

Вказівки з техніки безпеки

Студент допускається до виконання роботи після інструктажа у викладача.

Роботу з кислотними розчинами проводити у витяжній шафі. Розбавляння

Таблиця 2 – Результати вимірювань і розрахунків із цементації міді

Час відбирання проб, хв.	Об'єм проби, мл	Витрата тіосульфату натрію при титруванні, мл	Концентрація міді в розчині, г/л	Об'єм розчину, мл	Кількість міді в розчині, г	Кількість міді в осаді, г	Швидкість цементації, г/хв

концентрованих розчинів кислот проводити в захисних окулярах і рукавичках.

Під час фільтрування під вакуумом колбу Бюхнера закривати захисним екраном витяжної шафи або накривати тканиною (рушником).

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

– мету роботи, короткий опис фізико-хімічних основ процесу цементації;

– схеми установок, використаних в роботі;

– розрахунок потрібної кількості металу-цементатора;

– порядок виконання роботи і умови цементації (концентрація розчину міді; температура розчину; тип, розміри і кількість металу-цементатора);

– опис зовнішнього вигляду отриманого мідного порошку;

– таблицю виміряних і розрахованих величин;

– графічну залежність концентрації міді в розчині від часу цементації;

– висновки.

Контрольні запитання

1. В чому суть методу отримання порошків цементацією?
2. Який механізм процесу цементації металу із розчину його солі?
3. Як впливають умови процесу цементації на його показники?
4. Які вимоги висуваються до якості металу-цементатора? Назвіть способи підвищення його активності.
5. Наведіть приклади промислового використання цементації.
6. Проаналізуйте переваги і недоліки цементаційного осадження міді залізним скрапом.
7. Перелічіть імовірні причини і запропонуйте заходи для нормалізації цементаційного осадження міді залізним скрапом, якщо у відпрацьованому розчині збільшилася кількість міді.

Лабораторна робота № 4

ОТРИМАННЯ МІДНОГО ПОРОШКУ ЕЛЕКТРОЛІЗОМ

Мета роботи:

– дослідження процесу електролітичного отримання мідних порошків;

– вивчення впливу щільності катодного струму на властивості отриманих осадів міді.

Теоретична частина

Електролітичним способом можна отримати металеві порошки практично всіх металів – міді, срібла, цинку, нікелю, свинцю, олова, кадмію та ін., а також сплавів на їх основі. Важливою перевагою електролітичного способу є висока чистота отриманого продукту, його хороша пресувальність і спікливість. Крім того, змінюючи склад електроліту та режим електролізу, можна отримати порошки високої чистоти, потрібного розміру та з заданими технологічними властивостями. Наприклад, насипна щільність електролітичного мідного порошку залежно від умов його отримання може змінюватися від 0,4 до 4,0 г/см^3. Електролітичний спосіб дозволяє також отримувати леговані порошки. Недоліками способу є порівняно висока вартість отриманого порошку, а також значна витрата електрики (за невисокої продуктивності).

Технологічний процес отримання електролітичного мідного порошку складається з таких стадій: електролітичне отримання порошку; промивання; сушіння; розмелювання та класифікація; змішування; пакування.

Основні властивості мідного порошку (дендритність, розмір, хімічний склад, насипна шільність) формуються під час електролізу. Після електролізу порошок проходить низку операцій обробки, внаслідок яких він перетворюється у товарний продукт відповідно до вимог стандартів і технічних умов. Підбираючи склад електроліту та умови електролізу, можна змінювати ті або інші властивості порошку.

Вихідними матеріалами для отримання мідного порошку є мідні катоди і аноди, мідний купорос, що містить не менше 89,2 % $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, до 0,06 % Fe, до 0,015 % As, до 0,25 % H_2SO_4, та сульфатна кислота, що містить не менше 92,5 % моногідрату.

Основні параметри електролізу є: температура електроліту 48...50 °С; катодна щільність струму 1800...3250 А/м^2; концентрація йонів міді 10...16 г/л;

концентрація сульфатної кислоти 125...180 г/л; циркуляція електроліту 40...60 л/хв. Напруга на ванні становить 1,3...1,7 В.

При електролізі підкисленого розчину сульфату міді на катоді відбуваються відновні реакції:

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} = Cu, \quad (12)$$

$$2H^{+} + 2\bar{e} = H_2. \quad (13)$$

На аноді мідь розчиняється:

$$Cu - 2\bar{e} = Cu^{2+} \quad (14)$$

(у незначній кількості утворяться йони Cu^{+}).

Отже, катодний простір збіднюється міддю та збагачується йонами SO_4^{2-}, а анодний простір збагачується йонами міді. Це компенсується перенесенням катіонів міді від анода до катода, а аніонів SO_4^{2-} – від катода до анода. Крім того, концентрація електроліту вирівнюється системою безперервної замкнутої циркуляції, при якій за одну годину відбувається приблизно десятиразове обмінювання електроліту в кожній ванні.

На катоді, крім міді, утворюється водень. Тому вихід міді за струмом дорівнює близько 80 %, а на аноді відбувається практично 100 %-й за струмом перехід металу в електроліт. Таким чином, відбувається безперервне збагачення електроліту йонами міді та збідніння йонами водню (тобто зменшення кислотності). Для вирівнювання складу електроліту в схему вмикають кожну п’яту ванну зі свинцевими анодами (що містять до 1 % Ag), нерозчинними в сульфатних розчинах. У цих регенеративних ваннах на анодах відбувається виділяння кисню та регенерація сульфатної кислоти за реакціями:

$$SO_4^{2-} - 2\bar{e} = SO_3 + 0{,}5O_2, \quad (15)$$

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4. \quad (16)$$

Виділяння міді на катодах у цих ваннах не компенсується надходженням мідних йонів з анода. Отже, регенеративні ванни підтримують задану концентрацію мідного купоросу і сульфатної кислоти в циркуляційній системі.

Крім зазначених реакцій, також відбувається хімічне розчинення деякої кількості міді внаслідок розвитої поверхні порошку, що виділяється на катоді:

$$Cu + 0{,}5O_2 + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O. \quad (17)$$

Внаслідок цієї реакції електроліт також збагачується міддю. При розчиненні мідних анодів розчиняються й домішки (нікель, залізо, арсен,

стибій), що містяться в них. Накопичуючись в електроліті, вони забруднюють його, тому слід періодично частину електроліту виводити з системи циркуляції, замінюючи його свіжовиготовленим електролітом.

Для отримання міді у вигляді пухкого, порошкоподібного осаду в електролітичній ванні слід підтримувати малу концентрацію міді в катодному просторі та велику катодну щільність струму.

Передбачено виготовлення порошку міді шести марок, які розрізняються за властивостями: ПМ – порошок нестабілізований, ПМС-А, ПМС-1, ПМС-В – порошок стабілізований, ПМС-К – порошок стабілізований конопаточний, ПМС-Н – порошок стабілізований низькодисперсний.

Вологість порошку має бути до 0,05 %, вміст сульфатнокислих сполук металів у перерахунку на йон SO_4^{2-} до 0,01 % і прожареного залишку після обробки азотною кислотою до 0,05 % для марок ПМС-К, ПМС-Н та до 0,04 % для інших.

Мідний електролітичний порошок відрізняється дендритною формою зерна, що робить його незамінним компонентом у електровугільних сумішах. Крім міднографітових виробництв, його використовують також у металургії рідкісних металів і хімічної промисловості як реагент, у порошковій металургії – для виготовлення деталей пресуванням, для виготовлення алмазних інструментів, пористих підшипників, радіодеталей і годинникових деталей, у зуболікарських препаратах та інших галузях промисловості.

Експериментальна частина

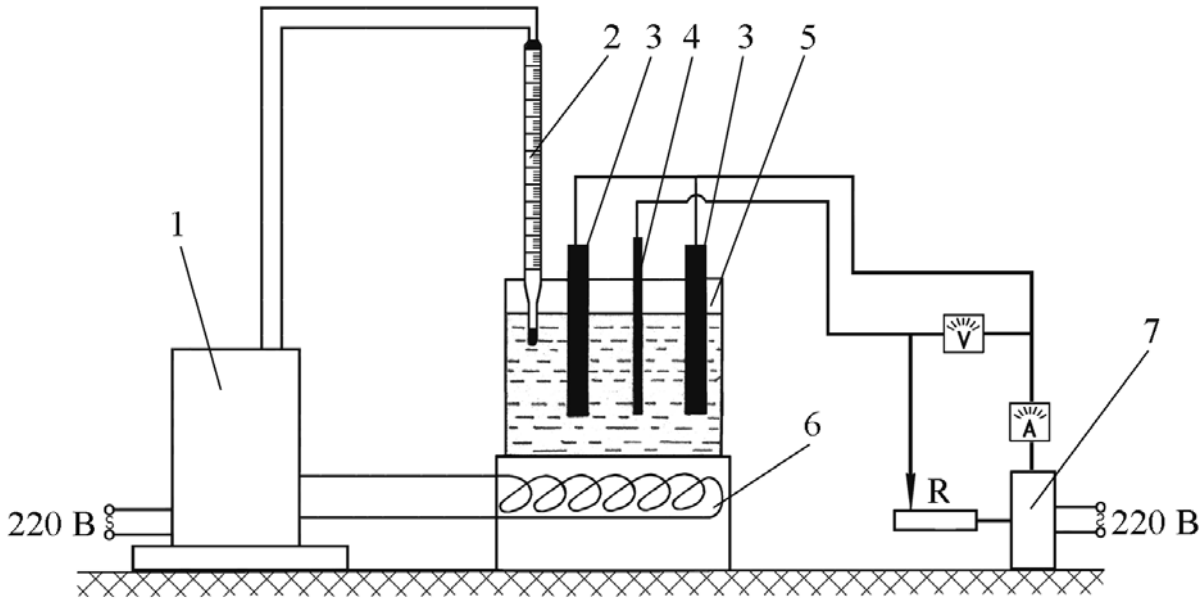
Прилади і матеріали: випрямляч; амперметр; вольтметр; комірка для електролізу; мідні аноди; титановий катод; сушильна шафа; аналітичні ваги; термометр; металевий шпатель; скляна мішалка; розчин електроліту; сульфатна кислота.

Порядок проведення роботи

Заздалегідь підготувати катод: ретельно очистити його від осаду, промити водою, просушити і зважити. Зібрати електричний ланцюг установки за схемою (рис. 3).

У склянку залити електроліт із заданою концентрацією міді і сульфатної кислоти. Занурити в нього титановий катод, заміряти з обох боків площу поверхні катода, яка знаходилася в електроліті. Наприклад, розміри поверхні катода, що занурений в електроліт, дорівнюють 8 см і 6 см відповідно. Тоді пло-

ща поверхні дорівнюватиме 6·8·2=96 см^2.



1 – релейний прилад; 2 – термометр; 3 – аноди; 4 – катод; 5 – комірка для електролізу; 6 – електропіч; 7– випрямляч

Рисунок 3 – Установка для отримання мідного порошку електролізом

За площою катода та заданою катодною щільністю струму (0,10 А/см^2) розрахувати силу струму за формулою:

$$I = i_К \cdot S,$$

де $i_К$ – катодна щільність струму, А/см^2;

S – площа катода, см^2.

Склянку з електролітом встановити на електроплитку. В електроліт занурити контактний термометр, за допомогою якого підтримується задана температура. Коли електроліт нагріється до заданої температури, у склянку занурити електроди. У присутності викладача ввімкнути випрямляч струму. За допомогою реохорда встановити розрахункову силу струму. Напруга на ванні має становити 2...3 В.

Проводити електроліз протягом 30 хв. Під час електролізу слід підтримувати постійною силу струму в ланцюгу і контролювати температуру електроліту. Необхідно також кожні 10...15 хв. перемішувати розчин скляною паличкою для вирівнювання концентрації розчину. Перемішування слід проводити обережно, не торкаючись осаду на катоді.

По закінченні зазначеного часу вимкнути струм, вийняти катод та ретельно очистити з нього порошок міді в склянку. В ту ж саму склянку перенести порошок, що просипався на дно комірки. Порошок кілька разів промити водою, потім етиловим спіртом, профільтрувати і разом з фільтром просушити в сушильній шафі протягом 10...15 хв. за температури 100...110 °С. Зважити отриманий мідний порошок.

Провести аналогічний експеримент при щільності струму на катоді 0,25 та 0,40 А/см^2.

За результатами досліду провести необхідні розрахунки і заповнити табл. 3.

Таблиця 3 – Експериментальні дані з електролізу мідного порошку

Час, хв.	Сила струму, А	Напруга, В	Температура, °С	Концентрація міді в розчині, г/л	Одержано порошку, г	Вихід за струмом, %	Тип осаду

Вказівки з техніки безпеки

Перед початком роботи слід ознайомитися з розташуванням і призначенням основних частин лабораторної установки для електролізу. Електроліз слід проводити під тягою у витяжній шафі зі ввімкненою вентиляцією.

Лабораторну установку для електролізу можна включати тільки з дозволу викладача після перевірки правильності її монтажу.

При включених електроприладах необхідно уникати торкання струмоведучих частин, обладнання повинно бути заземлене.

Монтажні роботи на установці не слід проводити при включеній напрузі. При нещасному випадку необхідно відключити електроживлення установки, звільнити потерпілого і зробити йому першу медичну допомогу.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

– мету роботи, короткий опис теоретичний основ електролітичного отримання мідного порошку;

– схеми установок використаних у роботі;

– розрахунки виходу за струмом мідного порошку;

– відповідні висновки щодо впливу щільності катодного струму на властивості отриманих осадів міді та вихід металу за струмом.

Контрольні запитання

1. Для яких металів отримання порошків електролізом водних розчинів має промислове значення?
2. Які переваги і недоліки має електролітичний спосіб отримання порошків?
3. Які фактори і як впливають на розмір і форму частинок електролітичних порошків?
4. Як впливають щільність струму і концентрація електроліту на вид осаду?
5. З яких стадій складається технологічний процес отримання мідного порошку електролізом?
6. Які основні реакції відбуваються на електродах під час отримання мідного порошку?
7. Чому вихід міді за струмом не досягає 100 %?
8. Як змінюється склад електроліту під час електролізу? Що відбувається внаслідок цього?
9. За яких технологічних умов відбувається електролітичне отримання мідного порошку?
10. Які марки мідного порошку розрізняють?

Лабораторна робота № 5

МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКІВ

Мета роботи:

– дослідження дослідження фізичних властивостей порошків різних металів;

– опанування методиками розрахунків властивостей порошків;

– вивчення впливу способів отримання металевих порошків на їх фізичні властивості.

Теоретична частина

Фізичні властивості порошків – форма, розмір і розподіл частинок за фракціями (гранулометричний склад), питома поверхня, пікнометрична щільність, мікротвердість.

За формою частинок розрізняють дендритні, голкові, осколкові, пластинчасті, сферичні та ін. порошки (табл. 2.1). Форма частинок порошку зумовлена способом його отримання та може змінюватися під час подальшої обробки (розмелювання, відпал та ін.).

Ситовий аналіз визначення гранулометричного складу заснований на визначенні кількісного розподілу частинок порошку за розмірами шляхом розсівання на ситах. За результатами аналізу складають таблицю або гістограму, що характеризує гранулометричний склад порошку. Завдяки простоті і швидкості виконання ситовий аналіз є основним методом контролю зернистості в порошковій металургії. Істотним недоліком цього методу є те, що порошки розміром до 45 мкм не піддають ситовому аналізу. Крім того, форма частинок порошку може внести викривлення в результати ситового аналізу.

Щільність частинки порошку залежить від природи її матеріалу, розміру, досконалості внутрішньої макро- і мікроструктури, хімічної чистоти (наявності оксидів, нітридів тощо) тощо. Для сплавів щільність частинок залежить також від рівномірності розподілу в них легуючих елементів і фаз. Тому реальна щільність частинок завжди відрізняється від щільності, що приводиться в довідниках для відповідних матеріалів. Найбільше відхилення щільності від теоретичної спостерігається у порошків, отриманих методом відновлення, що пояснюється наявністю залишкових оксидів, мікропор та ін. Пікнометрічну (справжню) щільність частинок порошку визначають за допомогою мірних посудин-пікнометрів.

Здатність металу до деформування має важливе значення для оцінки технологічних властивостей порошків, головним чином їх пресувальності. Пластичність порошків у значній мірі визначає умови формування і міцність заготовок, необхідну потужність пресового устаткування, стійкість прес-форми та ін. Зручною мірою пластичності порошку є його мікротвердість.

Експериментальна частина

Прилади і матеріали: оптичний або електронний мікроскоп; прилад "Ротап" з набором сит; пікнометр; мікротвердомір; аналітичні ваги; скляна паличка; набір порошків металів; гліцерин або скипидар; фільтрувальний папір; дистильована вода.

Порядок проведення роботи

Методика визначення форми частинок порошку

Микроскопічний метод встановлення форми частинок основан на визначенні розмірів проекції частинки під оптичним або електронним мікроскопом і наступном обчисленні факторів форми (ГОСТ 25849-83).

Пробу досліджуваного матеріалу масою 2...7 г квартуванням скорочують (парні частини проби викидають, непарні – змішують і повторно скорочують) до 0,5...1 г, після чого скляною паличкою відбирають невелику кількість для розгляду під мікроскопом. При роботі з оптичним мікроскопом порошок поміщають на предметне скло, наносять на нього краплю гліцерину або скипидару та обережно розподіляють частинки по поверхні за допомогою другого (так званого покривного) скла. Надлишок рідини видаляють за допомогою фільтрувального паперу. Правильно приготовлений препарат не повинен містити конгломератів і скупчень частинок.

Для електронного мікроскопа готують спеціальні репліки (порошок запресовують у пластмасу, роблять шліф, травлять його та знімають із поверхні репліку) або плівку-підкладку з колодію, кварцу, вугілля тощо. На плівку-підкладку порошок наноситься у вигляді суспензії або просто насипається. Можна частинки порошку включити в плівку-підкладку, для чого готують суспензію порошку в 1 %-му розчині колодію в амілацетаті, краплю якої наносять на поверхню води. При цьому утвориться плівка з вкрапленими в неї частинками порошку, частину якої вирізують і вносять в електронний мікроскоп.

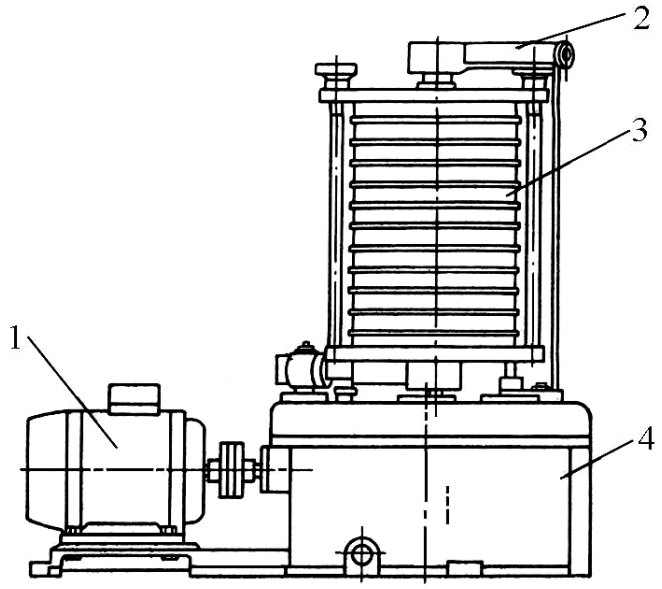
Кількість частинок в полі зору повинно бути таким, щоб вздовж лінійки

окуляра знаходилося 10...20 зерен з розміром більшим, ніж одна поділка.

Форму частинок порошку визначають за факторами форми: а) фактор подовженості $Ф_П$, який обчислюють за формулою (2.1); б) фактор розвиненості $Ф_Р$, що обчислюють за формулою (2.2).

Методика визначення гранулометричного складу частинок порошку

Для визначення гранулометричного складу (ГОСТ 18318-94) наважку порошку (100±1 г при насипній щільності порошку понад 1,5 г/см^3 або 50±0,5 г в інших випадках) просівають через набір стандартних сит (з піддоном), вставлених одне в одне в послідовності, що відповідає зменшенню діаметрів отворів. Фракціонування проводити на струшуючому пристрої типу “Ротап” (рис. 4), що працює за принципом обертового руху зі швидкістю обертання 300±15 хв$^{-1}$ при одночасному струшуванні з рівномірною частотою 180±10 у хвилину. Час закінчення розсіювання досягається в момент, коли кількість порошку, що проходить протягом однієї хвилини через сито, що затримує найбільшу його масу, змінюється менше, ніж на 0,1 % маси проби для дослідження.



1 – електродвигун; 2 – куліса; 3 – набір сит; 4 – корпус з вмонтованим редуктором

Рисунок 4 – Пристрій типу “Ротап” для розсівання порошків на фракції

Після розсівання кожну фракцію порошку, що знаходиться на ситі з отворами певного розміру, висипають із сит, починаючи із сита з найбільшими отворами. Порошок із сита обережно струшують на один бік і пересипають на

глянсовий папір. Порошок, що пристав до сітки або рамки сита, обережно протирають м'якою щіточкою через сітку в наступне сито з меншими отворами. Фракцію, висипану на глянсовий папір, зважують із точністю до 0,05 г. Зважування повторюють для кожного сита і піддона. Сума мас всіх фракцій порошку повинна складати не менше 98 % маси проби для випробування.

Масову частку фракцій, що залишилися на кожному ситі, і фракції, яка залишилася на піддоні, X (%) обчислюють із точністю до 0,1 % за формулою:

$$X = (m_{\text{п}} / m) \cdot 100, \qquad (18)$$

де $m_{\text{п}}$ – маса даної фракції порошку, г;

m – сума мас всіх фракцій порошку, г.

Результати аналізу записують у табл. 4, причому масову частку фракцій до 0,1 %, записують словом "сліди".

Таблиця 4 – Гранулометричний склад порошку

Номер сита	Діапазон розмірів частинок фракцій порошку, мм		Маса фракції порошку, г	Масова частка фракції порошку, %
018		≥180	m_1	X_1
016	<180	≥160	m_2	X_2
0125	<160	≥125	m_3	X_3
008	<125	≥80	m_4	X_4
0063	<80	≥63	m_5	X_5
Піддон	<63		m_6	X_6
	Разом		m_Σ	100,0
	Маса проби до випробування		m	
	Втрати		$m - m_\Sigma$	

Методика визначення мікротвердості частинок порошку

Мікротвердість частинок порошку визначають заміром діагоналі відбитка, що утвориться на поверхні, при вдавленні алмазної пірамідки (кут при вершині 136°) під дією невеликих навантажень (0,5...200 г) у шліфовану поверхню частинки. Досліджуваний порошок змішують із бакелітом або оргцементом типу АКР. Суміш пресують при тиску 100...200 МПа в невеликі брикети, які потім нагрівають за температури 100...140 °С для полімеризації наповнювача. Потім ці брикети з одного з торців шліфують і полірують. Для виміру мікротвердості використовують мікротвердоміри ПМТ-2 або ПМТ-3.

Вказівки з техніки безпеки

Перед початком роботи слід ознайомитися з розташуванням і призначенням основних частин лабораторної установки.

Лабораторна установка може включатися тільки з дозволу викладача після перевірки правильності її монтажу.

При включених електроприладах (електронний мікроскоп, мікротвердомір, пристрій типу "Ротап" тощо) необхідно уникати торкання струмоведучих частин, обладнання повинно бути заземлене.

Монтажні роботи на установках не слід проводити при включеній напрузі. При нещасному випадку необхідно відключити електроживлення установки, звільнити потерпілого і зробити йому першу медичну допомогу.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

– мету роботи, короткий опис основних фізичних властивостей порошків;

– схеми установок використаних у роботі;

– результати аналізу форми частинок порошку та гранулометричного складу порошку;

– розрахунки пікнометричної щільності порошку;

– результати заміру мікротвердості порошків;

– відповідні висновки.

Контрольні запитання

1. Що таке металічний порошок? Який він має розмір?
2. Які властивості порошків відносять до фізичних?
3. Яку форму мають порошки?
4. Як визначають форму частинок порошку?
5. Що таке фракція металевого порошку? Як її записують?
6. На які групи за розмірами поділяють порошки?
7. Як визначають гранулометричний склад порошку?
8. Які переваги та недоліки характерні для ситового аналізу?
9. Що таке субситова фракція?
10. Яка фракція має назву "сліди"?
11. Як називають справжню щільність частинок порошку? Як її визначають?
12. Як визначають мікротвердість частинок порошку?

Лабораторна робота № 6

МЕТОДИ КОНТРОЛЮ ХІМІЧНИХ І ТЕХНОЛОГІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКІВ

Мета роботи:

– дослідження хімічних і технологічних властивостей порошків різних металів;

– опанування методиками розрахунків властивостей порошків;

– вивчення впливу способів отримання металевих порошків на їх хімічні і технологічні властивості.

Теоретична частина

Хімічний склад порошків визначається вмістом у них основного елемента, легуючих речовин, домішок газів. Хімічний склад порошку залежить в основному від методу його виробництва, а також від ступеня чистоти вихідних матеріалів.

Вологістю порошку визначається рухливість його частинок. Збільшення вологості, як правило, погіршує його сипкість. Оскільки вологість порошку визначає його поведінку під час транспортування і пресування, тому її завжди визначають для порошків, призначених для пресування на автоматах.

Важливими хімічними особливостями порошків є їхня займистість (пожежонебезпека), вибухонебезпечність і токсичність.

Займистість (пожежонебезпека) порошку пов’язана з його здатністю до самозаймання при зіткненні з навколишньою атмосферою, що за відносно невисоких температур може привести до запалення порошку й навіть вибуху. Пожежонебезпека залежить від хімічної природи й чистоти металу, розміру та форми частинок порошку, стану їх поверхні (плівки оксидів зменшують пожежонебезпеку, а шорсткість збільшує її). У компактному (литому) стані лише деякі метали пожежонебезпечні й можуть запалюватися за відносно невисоких температур (наприклад, магній, титан, гафній і деякі інші). У порошкоподібному стані пожежонебезпечні дуже багато металів. Запалювання може відбутися через окислювання та інші екзотермічні реакції (утворення карбідів або нітридів під час взаємодії металевого порошку з азотом або вуглецвмісним газом). Однак основною причиною запалювання порошків прийнято вважати їх взаємодію з киснем повітря. Для порошків деяких металів контакт із повітрям може привести до майже миттєвого запалювання при

відносно невисоких температурах. Якщо відсутні чинники, які припиняють реакцію, що почалася (наприклад, на поверхні частинок не виникає щільної захисної плівки оксиду, що перешкоджає подальшому безпосередньому контакту металу з виділяється навколишнім середовищем), запалювання спричинює стійке горіння. Зовнішнє джерело тепла для запалювання порошку іноді не потрібне, якщо при екзотермічній реакції велика кількість енергії. Високодисперсні порошки мають велику питому поверхню й здатні до мимовільного загоряння при кімнатній температурі, в зв'язку з чим їх називають *піrофорними*.

Займистість порошку залежить від того, знаходиться він у вільно насипаному стані (тобто у вигляді аерогелю) або у вигляді суспензії в навколишній атмосфері (тобто у вигляді аерозолю). Для аерогелей визначають температури самонагрівання, тління, самозапалювання й запалювання, а також енергію запалювання.

Температура самонагрівання – найменша температура, при якій у порошку виникає екзотермічна реакція взаємодії з навколишньою газовою атмосферою, ініційована стороннім тепловим імпульсом (нагрітим навколишнім газовим середовищем або нагрітим тілом). Для її визначення шар порошку поміщають на поверхні, що плавно нагрівається, або вносять його в тиглі або на підставці в гарячу (розігріту) піч. У першому випадку з певного моменту температура порошку перестає дотримуватися зміни температури поверхности, що нагрівається, обганяючи її через самонагрівання. Температуру початку цієї розбіжності приймають за температуру самонагрівання порошку. У другому випадку за таку температуру приймають температуру в печі, при якій внесений у неї порошок самонагрівається.

Температура тління – найменша температура порошку, при якій внаслідок самонагрівання виникає тління, тобто світіння без полум'я. Її вимірюють на порошку, поміщеному в нагрівальний пристрій, у момент виникнення тління, що візуально фіксується.

Температура самозапалювання – найменша температура порошку, при якій різко збільшується швидкість екзотермічного процесу, що закінчується мимовільним виникненням полум'я. За цю температуру приймають мінімальну температуру в печі, при якій внесений у піч на підставці шар порошку запалюється.

Температура запалювання – найменша температура порошку, при якій від

стороннього джерела тепла в порошку відбувається різке збільшення температури за рахунок екзотермічного процесу, що закінчується мимовільним виникненням полум'я. Для її визначення до шару порошку притискають нагріте тіло, температуру якого й приймають за мінімальну температуру запалювання.

Енергія запалювання – кількість переданої порошку енергії, достатньої для його запалювання. Орієнтовно її обчислюють за рівнянням теплового балансу, знаючи температуру запалювання порошку та тривалість його нагрівання до неї. При випробуванні на запалювання із застосуванням іскрових установок енергії запалювання відповідає мінімальна енергія розряду, що спричинює запалювання порошку.

Технологічні властивості порошків характеризуються насипною щільністю, сипкістю, ущільніваністю та здатністю до формування.

Експериментальна частина

Прилади і матеріали: волюмометр; прилад для визначення кута природного укосу порошків; сушильна шафа; прилад для визначення щільності порошку після утрясання; набір порошків металів.

Порядок проведення роботи

Методика визначення вологості порошку

Наважку порошку масою 10 г (точність зважування до 0,002 г) поміщають у попередньо висушену до постійної маси склянку, закривають її кришкою й зважують. Потім порошок у склянці нагрівають в електричній сушильній шафі при 100...105 °С протягом 2 год. при закритій кришці, охолоджують і зважують. Після чого сушіння повторюють протягом 0,5 год., контролюючи її якість (до встановлення постійної маси наважки порошку).

Вміст вологи X (%) визначають за формулою:

$$X = 100 \cdot (m_2 - m_3) / m_1, \qquad (19)$$

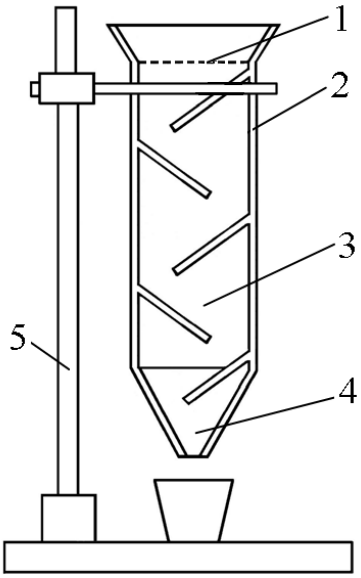
де m_1, m_2, m_3 – відповідно наважка порошку, маса склянки з порошком до випробування та після випробування, г.

Розраховані значення X округляють до 0,01 %.

Методика визначення насипної щільності порошку

Пробу порошку об'ємом не менше 100 см^3 висушують при 110±5 °С до постійної маси в сушильній шафі з наступним охолодженням в ексикаторі до температури навколишнього середовища (ГОСТ 19440-94). Підготовлений

порошок висипають у волюмометр Скотта (рис. 5) зверху через лійку, під вихідною лійкою встановлюють склянку об'ємом 25 см^3. Надлишкову кількість порошку (гірку над міркою) видаляють одноразовим рухом немагнітної лінійки, поверненої ребром до верхнього торця ємності. Після цього для деякого ущільнення порошку та запобігання його розсипання при зважуванні злегка вдаряють пластинкою по ємності. Потім зважують ємність із порошком на вагах з точністю до 0,05 г. Випробування проводять три рази та беруть середнє арифметичне з його результатів.



1 – латунне сито;
2 – бік коробки зі скла;
3 – бік коробки з дерева;
4 – нижня квадратна лійка;
5 – стійка

Рисунок 5 – Волюмометр для визначення насипної щільності порошку

Насипну щільність $\rho_{нас}$ (г/см^3) розраховують за формулою:

$$\rho_{нас} = (m_2 - m_1) / V, \qquad (20)$$

де m_1, m_2 – маса порожньої склянки і склянки з порошком, г;

V – об'єм склянки, 25 см^3.

Записують отримане середнєарифметичне значення насипної щільності з точністю до 0,01 г/см^3, а також найбільший або найменший результати, якщо розбіжність між ними перевищує 1 % середнього значення.

Методика визначення щільності порошку після утрясання

Масу наважки порошку для визначення його щільності після утрясання визначають (ГОСТ 25279-82) залежно від насипної маси (табл. 5).

Наважку порошку після просушування поміщають у скляний мірний ци-

Таблиця 5 – Кількість порошку для визначення насипної щільності

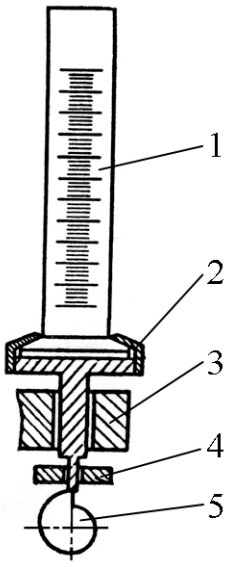
Місткість циліндра, см^3	Насипна щільність, г/см^3	Маса порції, що випробують, г
100	>1	100±0,5
100	<1	50±0,2
25	>7	100±0,5
25	2...7	50±0,2
25	0,8...2	20±0,1
25	<0,8	10±0,1

ліндр об’ємом 100 або 25 см^3. Утрясання проводять на приладі (рис. 6), що забезпечує амплітуду струшування 3,0±0,2 мм і частоту осьової вібрації 100...300 ударів у хвилину. Після припинення зміни об’єму порошку в процесі струшування його фіксують прямо в мірному циліндрі і відому масу порошку ділять на цю величину об’єму:

$$\rho_{утр} = m / V, \qquad (21)$$

де m – маса порошку, г;

V – об’єм порошку після утрясання, см^3.



1 – мірний циліндр;
2 – тримач із напрямним штирем;
3 – напрямна втулка;
4 – опорна пластина;
5 – кулачок

Рисунок 6 – Прилад для визначення щільності утрясання порошку

Випробування проводиться три рази, потім підраховується середнє арифметичне значення з точністю до 0,1 г/см^3 для $\rho_{утр} \leq 4$ г/см^3 і з точністю до 0,2 г/см^3 для $\rho_{утр} > 4$ г/см^3.

Методика визначення сипкості порошку

Лійку закріплюють у штативі й установлюють за рівнем на горизонтальній підставці, захищеній від струшування і вібрації. Просушену при 105±2 °С протягом 1 год. загальну пробу порошку масою 500 г і більше охолоджують в ексикаторі до кімнатної температури (ГОСТ 20899-98). Потім лабораторну пробу порошку масою 50 г засипають у лійку, вихідний отвір якої закритий пальцем. Відкривають калібрований отвір лійки та одночасно включають секундомір. По закінченню витікання останніх частинок порошку з отвору, секундомір зупиняють. Сипкість порошку $\boldsymbol{\tau}$ (секунди) розраховують за формулою:

$$\tau = k \cdot t \,, \tag{22}$$

де t – час проходження лабораторної проби порошку, с;

k – коригувальний коефіцієнт лійки для визначення плинності порошку.

Для розрахунку коригувального коефіцієнта k спочатку встановлюють клеймо лійки "*С*", для чого через лійку переливають відміряні піпеткою 100 см^3 дистильованої води, фіксують необхідний для цього час в секундах. Середнє з п'яти вимірювань число секунд вважають клеймом лійки, яке повинне складати 25±2 с. Якщо клеймо лійки "*С*" стане менше 23,0 с, то подібну лійку вважають зношеною і непридатною для аналізу. Коригувальний коефіцієнт лійки дорівнює частці від ділення величини 25,3 на клеймо лійки "*С*".

Випробування на сипкість проводять п'ять разів і беруть середнє арифметичне значення. Розбіжность, що допускається, між паралельними випробуваннями не повинна перевищувати 0,3 с.

Вказівки з техніки безпеки

Перед початком роботи слід ознайомитися з розташуванням і призначенням основних частин лабораторної установки.

Лабораторна установка може включатися тільки з дозволу викладача після перевірки правильності її монтажу.

При включених електроприладах необхідно уникати торкання струмоведучих частин, обладнання повинно бути заземлене.

Монтажні роботи на установках не слід проводити при включеній напрузі. При нещасному випадку необхідно відключити електроживлення установки, звільнити потерпілого і зробити йому першу медичну допомогу.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

– мету роботи, короткий опис основних хімічних і технологічних властивостей порошків;

– схеми установок використаних у роботі;

– результати аналізу властивостей порошку;

– розрахунки вологості, сипкості, насипної щільності, щільності порошку після утрясання;

– відповідні висновки.

Контрольні запитання

1. Які властивості порошків відносять до хімічних?
2. Якими методами визначають вміст домішки-кисню у порошку?
3. Які газові домішки містяться у металевих порошках? Як вони потрапляють у порошки?
4. Які чинники впливають на пожежну небезпеку порошку?
5. Яку температуру називають температурою самонагрівання? Як її визначають?
6. Що таке температура тління?
7. Яку температуру називають температурою запалювання?
8. Яка різниця між температурами самозапалювання та запалювання?
9. Які властивості порошків відносять до технологічних?
10. Яким методом визначають насипну щільність? Які чинники на неї впливають? Яке прикладне значення має насипна щільність?
11. Як визначають щільність частинок порошку після утрясання?
12. Як визначають сипкість порошку?

Лабораторна робота № 7

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ТИСКУ ПРЕСУВАННЯ НА УЩІЛЬНЕННЯ ПОРОШКУ

Мета роботи:

– дослідження особливостей пресування порошків металів та їх сумішей;

– набуття навичок пресування на гідравлічному пресі.

Теоретична частина

Формування – процес, в результаті якого порошкове тіло набуває заданої форми, розміри і механічної міцності, необхідних для подальшого виготовлення виробів. Перетворення сипкого порошкового тіла на компактне, що володіє певними властивостями, відбувається схоплюванням, прилипанням, механічним зачепленням або склеюванням частинок порошку зв'язуючим (якщо його додають). При цьому під час ущільнення відбувається перетворення точкового контакту між частинками у стадії вільного насипання в контактну поверхню різної величини залежно від ступеня ущільнення порошку.

Суть процесу пресування полягає в деформації деякого об'єму сипкого порошкового тіла обтисканням, при якому відбувається зменшення первинного об'єму і формування брикету заданої форми, розмірів і властивостей. Зміна первинного об'єму сипкого тіла, що спостерігається, при цьому істотно відрізняє його деформацію від деформації компактного матеріалу, об'єм якого залишається постійним (змінюються тільки геометричні розміри). Об'єм порошкового тіла під час пресування змінюється в результаті зсуву окремих частинок, що заповнюють порожнечі між ними, і шляхом деформації частинок.

Дослідник Зєєліг запропонував використовувати круглі гумові шайби для вивчення процесів, що відбуваються під час пресування. При вільному насипанні в замкнутому об'ємі порожнини матриці між шайбами зберігаються значні порожнечі, зумовлені арочним ефектом (рис. 6.1, *а*). Під дією зовнішніх сил, що прикладаються, порожнечі заповнюються і досягається найбільш щільне укладання шайб (рис. 6.1, *б*).

У разі пластичних металів подальше ущільнення відбуватиметься в основному шляхом деформації частинок, яка спочатку обмежена приконтактними ділянками, а потім розповсюджується в глиб частинок. При пресуванні крихких матеріалів деформація виявляється в руйнуванні та дробленні виступів на поверхні частинок.

Якщо побудувати графік, на якому по осі ординат відкласти відносну щільність порошку або пресовки, а по осі абсцис – тиск пресування, то залежність між цими величинами в загальній формі можна було б виразити ідеалізованою кривою з трьома характерними ділянками (рис. 6.2).

Найбільш інтенсивне ущільнення порошкового тіла відбувається на першій стадії процесу (рис. 6.2, ділянка *а*), пов'язаній з перерозподілом частинок у міжчасткові порожнечі (арки, порожнини) і їх щільнішим укладанням під дією зовнішніх сил, що прикладаються. Ця стадія, яка має назву стадії структурної деформації порошкового тіла, супроводжується значним розвантаженням деяких з міжчастинкових контактів, що відбувається вже на самому початку ущільнення порошкової маси. Таке місцеве розвантаження на окремих контактних поверхнях спричинює скорочення площі зіткнення окремих частинок і зменшення сили зв'язку між частинками, що полегшує взаємний зсув частинок і створює умови для подальшої пластичної деформації приповерхневих шарів залишкових контактів, яке супроводжується прискореним наростанням щільності порошкового тіла.

Друга стадія процесу ущільнення (рис. 6.2, ділянка *б*) характеризується тим, що частинки порошку, укладені максимально щільно, чинять певний опір стисненню, внаслідок того, що тиск пресування ще не достатньо великий для подолання межі текучості (міцності) матеріалу. І хоча тиск пресування монотонно зростає, щільність порошкового тіла деякий час не збільшується (горизонтальна ділянка *б*).

Нарешті, коли тиск пресування перевищить межу текучості порошку (рис. 6.2, ділянка *в*), починається пластична деформація частинок. Пластична деформація охоплює весь об'єм порошкового тіла, зсув міжчастинкових контактів фактично припиняється і вони фіксуються.

У реальних умовах під час пресування відбувається взаємне накладення (перекриття в часі) всіх стадій ущільнення порошкового тіла, пов'язане з тим, що частинки мають різні розміри, форму і властивості. Деформація окремих частинок починається вже при порівняно малому тиску пресування, тоді як ковзання деяких частинок має місце і при високому тиску пресування. У зв'язку з цим реальна крива ущільнення, що характеризує процес пресування більшості металевих порошків, монотонна і в середній частині не має явно вираженої горизонтальної ділянки.

Порошок в прес-формі під час ущільнення до певної міри поводиться ана-

логічно рідині і намагається розтікатися в боки, внаслідок чого виникає тиск на стінки прес-форми, який називають бічним. Проте на відміну від рідини, яка рівномірно передає прикладений до неї тиск на всіх напрямках, в порошку спостерігається значна нерівномірність розподілу тиску. В результаті ступінь стиснення порошку в різних перетинах неоднакова, а на бічні стінки прес-форми передається значно менший тиск, ніж у напрямі пресування в основному через тертя між частинками, заклинювання та інших факторів, що утруднюють переміщення частинок в боки. У зв'язку з цим важливого значення набуває коефіцієнт бічного тиску ξ, що є відношенням бічного тиску $P_г$ до тиску пресування $P_{пр}$:

$$\xi = P_г / P_{пр} \leq 1. \quad (23)$$

Величина коефіцієнт ξ достатньо велика і дорівнює 0,2...0,5. Коефіцієнт бічного тиску практично для всіх матеріалів зростає зі збільшенням тиску, що прикладають, щільності брикету і залежить від фізичних характеристик порошку (пластичності, дисперсності і форми частинок). У загальному випадку він якісно характеризує пластичність ущільнюваного матеріалу.

Коефіцієнт бічного тиску росте із збільшенням щільності, але для різних матеріалів по різному: чим пластичніше матеріал, тим більшою мірою коефіцієнт ξ пов'язаний з $P_{пр}$. Пояснюється це відносним зменшенням опірності контактів зрушенню, що спостерігають зі зростанням як тиску пресування, так і пластичності матеріалу, який пресують.

Експериментальна частина

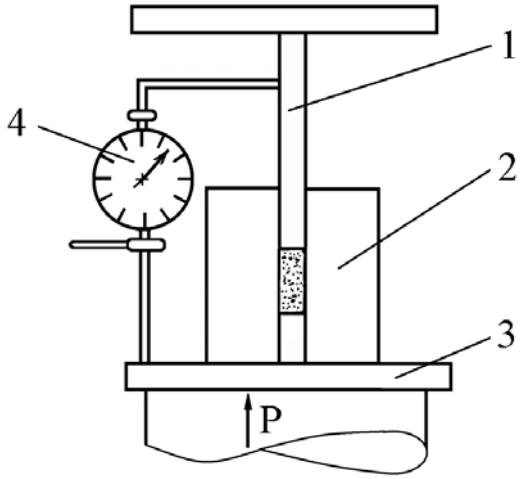
Прилади і матеріали: лабораторний гідравлічний прес; сталеві прес-форми, аналітичні ваги; набір металевих порошків.

Порядок проведення роботи

Дослідження особливостей пресування різних порошків здійснюють на лабораторному гідравлічному пресі (рис. 7).

Дослідити вплив добавки оксиду алю-мінію (3...15 %) різної дисперсності на пресувальність міді. Для чого зпресувати порошок чистої міді та сумішей міді з оксидом алюмінію при тисках 200...500 МПа (2; 3; 4; 5 т/см^2) по два зразка при кожному тиску.

Масу наважки *m* (г) розрахувати за формулою (6.1). Для багатокомпонентних сумішей щільність безпористого матеріалу розраховують за формулою (6.2).



1 –верхній пуансон;
2 – прес-форма з порошком;
3 – плита преса;
4 – індикатор порошку

Рисунок 7 – Схема установки для пресування порошків

Порошок пресувати у сталевій прес-форме діаметром 10...16 мм на гідравлічному пресі. Перед кожним пресуванням порожнину матриці обов'язково слід змазати стеаратом цинку або машинним мастилом.

Отримані пресовки зважити і ретельно обмірять штангенциркулем або мікрометром. Розрахувати щільність, відносну щільність, пористість і відносний об'єм пресовки.

Пористість $П$ (%) пресовки розраховують за формулою:

$$П = 100\cdot(m_2 - m_1) / (\rho_В \cdot V), \qquad (24)$$

де m_1 – маса пресовки, г;

m_2 – маса пресовки, що просочена дистильованою водою, г;

$\rho_В$ – щільність дистильованої води, г/см^3.

Результати дослідів та розрахунків записати в таблицю "тиск пресування – властивості пресовки".

Побудувати графічні залежності: а) відносної щільності пресовки від тиску пресування $\theta = f(P)$; б) пористості пресовки від тиску пресування $П = f(P)$; в) відносної щільності та відносного об'єму пресовки від тиску пресування у логарифмічних координатах $\lg\theta = f(\lg P)$ та $\lg\beta = f(\lg P)$.

За допомогою графіків визначити коефіцієнти P_{max} та m рівняння М. Ю. Бальшина. Якщо m – величина змінна у випадку відхилення залежності $\lg\beta = f(\lg P)$ від прямої, то слід визначати два значення показника пресувальності для двох вибраних тисків: мінімального і максимального.

Вказівки з техніки безпеки

При виконанні роботи необхідно строго дотримувати всі правила роботи на лабораторних гідравлічних пресах. Процес пресування проводити тільки при опущеному запобіжному щитку.

При випресуванні виробу стежити за ходом стола преса, щоб уникнути поломки пуансонів пресформи.

Для уникання ушкодження пальців рук випресування виробів обов'язково робити за допомогою випресувальних кілець.

Під час пресування обов'язково стежити за показаннями манометра.

Вимоги до звіту по роботі

Звіт по роботі повинний містити:

– мету роботи, короткий опис теоретичних основ пресування, умови підготовки шихт для пресування з розрахунками;

– графічні залежності $П = f(P)$, $\lg\theta = f(\lg P)$ та $\lg\beta = f(\lg P)$;

– схеми установок використаних у роботі;

– методику визначення властивостей пресовки, точність вимірів;

– відповідні висновки.

Контрольні запитання

1. Що таке пресування? В чому полягає сутність процесу пресування порошків?
2. Намалюйте ідеалізовану криву процесу ущільнення порошку, надайте характеристику її ділянок.
3. Які основні особливості має пресування сумішей порошків?
4. Від яких характеристик залежить пресувальність порошків?
5. Напишіть рівняння залежності щільності від тиску пресування.
6. Як пояснити відхилення залежності $\lg\beta = f(\lg P)$ від прямолінійної у реальних умовах?
7. Як впливає розмір частинок, стан їх поверхні, склад суміші на пресувальність?
8. Що таке коефіцієнт бічного тиску? Від яких чинників він залежить?
9. Як розрахувати пористість пресовки?
10. Які основні переваги й недоліки мають гідравлічні преси?

ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

1. Які з перелічених методів отримання металівих порошків відносять до механічних?

а) грануляція розплаву;

б) цементація;

в) диспергування розплаву;

г) автоклавний.

2. Які енергоносії слід використовувати під час розпилення легованих розплавів, що містять титан, алюміній, ванадій?

а) вода;

б) гелій;

в) аргон;

г) азот.

3. За яких умов швидкості руху газового потоку утворюється металогазовий факел?

а) до 5 м/с;

б) 5...25 м/с;

в) 25...100 м/с;

г) понад 100 м/с.

4. Які з перелічених властивостей металівих порошків належать до фізичних?

а) плинність;

б) розподіл за фракціями;

в) насипна щільність;

г) питома поверхня.

5. Які з перелічених режимів розмелювання реалізуються в кульових обертових млинах?

а) ковзання;

б) грануляція;

в) вібророзмелювання;

г) перекочування.

6. Під час визначення гранулометричного складу мідного порошку використовували сита з номерами 0063; 063; 0045; 04; 08; 09; 1. Яка фракція

мідного порошку є субситовою?

а) <0,045 мм;

б) <71...≥50 мкм;

в) ≥63 мкм;

г) <45 мкм.

7. Що таке”сліди”?

а) фракція порошку, кількість якої складає до 1 %;

б) фракція порошку, яка залишилась на ситі з найбільшим розміром отвору серед сит у наборі;

в) фракція порошку, кількість якої складає до 0,1 %;

г) фракція порошку, яка пройшла через сито з найменшим розміром отвору серед сит у наборі та залишилась на піддоні.

8. Що відбувається у кульовому обертовому млину, якщо він обертається з критичною швидкістю?

а) матеріал не подрібнюється;

б) стирання матеріалу;

в) інтенсивне подрібнення;

г) кулі обертаються разом з млином.

9. Які з перелічених методів отримання порошків кольорових металів належать до фізико-хімічних?

а) диспергування розплаву;

б) металотермічний;

в) автоклавний;

г) грануляція розплаву.

10. Що відбувається зі струменем розплаву за критичної швидкості руху газового потоку?

а) зона деформації і диспергування струменя наближується до сопла;

б) утворюється металогазовий факел;

в) спостерігаються вісісиметричні коливання і скорочення частини струменя, яка не розшарувалась;

г) зона деформації і диспергування струменя віддаляється від сопла.

11. Що таке фракція металевого порошку?

а) діапазон розмірів частинок між їх верхнім та нижнім розмірами;

б) частка порошку, яка залишилась на ситі під час розсівання;

в) частка порошку, яка просипалась крізь сито під час розсівання.

г) частка порошку, що пройшла крізь сито з сіткою з найменшим розміром отворів в даному наборі сит та залишилась на піддоні.

12. За яким виразом визначають критичну швидкість газового потоку під час розпилення газом-енергоносієм?

а) $\vartheta_{кр} = \sqrt{8 \cdot \sigma_p / (\gamma \cdot d_к)}$;

б) $\vartheta_{кр} = 7{,}7 \cdot \sigma_p^{0,75} / d_к^{0,25}$;

в) $\vartheta_{кр} = 42{,}4 / \sqrt{D}$;

г) $\vartheta_{кр} = \sqrt{16 \cdot \sigma_p / (C_t \cdot d_к \cdot \rho_r)}$.

13. За яких умов відбувається дрібне подрібнення твердого матеріалу?

а) $A = \sigma \cdot \Delta S + K \cdot \Delta V$;

б) $\sigma \cdot \Delta S = K \cdot \Delta V$;

в) $\sigma \cdot \Delta S << K \cdot \Delta V$;

г) $\sigma \cdot \Delta S >> K \cdot \Delta V$.

14. Які з перелічених властивостей порошків металів належать до технологічних?

а) насипна щільність;

б) токсичність;

в) плинність;

г) питома поверхня.

15. Які з перелічених стадій входять до складу технологічної схеми виробництва заготовок та виробів методами порошкової металургії?

а) плавлення;

б) формування;

в) одержання порошку;

г) лиття.

16. За яких умов у кульових обертових млинах реалізується режим інтенсивного подрібнення твердого матеріалу?

а) $n = (0{,}75...0{,}85) \cdot n_{кр}$;

б) $n = (0{,}4...0{,}6) \cdot n_{кр}$;

в) $n \le 0{,}2 \cdot n_{кр}$;

г) $n = n_{кр}$.

17. В якому обладненні слід готувати суміш з двох порошків для формування заготовки?

а) відцентрові млини;

б) кульові млини;

в) лопатеві змішувачі;

г) молоткові млини.

18. Яку назву має процес, в результаті якого порошкове тіло набуває задану форму та розміри, міцнісні властивості?

а) відпал;

б) віджимання;

в) формування;

г) диспергування.

19. Яку розмірність має сипкість порошку?

а) $см^3$;

б) кг;

в) хв;

г) безрозмірна величина.

20. Який тип формування слід застосовувати для отримання виробів, довжини яких значно перевищують діаметри?

а) ізостатичне;

б) мундштучне;

в) імпульсне;

г) прокатування.

21. Яка з наданих формул відповідає масоперенесенню під час спікання за механізмом випарування-конденсація?

а) $X^3/a = V_0 \cdot \gamma \cdot P_0 \cdot \tau \cdot \sqrt{9 \cdot \pi/(2 \cdot M \cdot R \cdot T)}$;

б) $X^5/a^3 = D \cdot \tau \cdot 80 \cdot \gamma \cdot V_0/k \cdot T$;

в) $X^3/a = 3 \cdot \gamma \cdot \tau/(2 \cdot \eta)$.

г) $\sigma_{рг} + \sigma_{тр} - \sigma_{тг} < 0$.

22. Які з перелічених властивостей порошків металів належать до хімічних?

а) токсичність;

б) сипкість;

в) вологість;
г) форма.

23. Які енергоносії використовують для диспергування потоку розплавленого металу?
а) електромагнітне поле;
б) повітря;
в) вода;
г) диск, який обертається.

24. Яке з перелічених явищ зумовлює зростання щільності пресовки під час першої стадії ущільнення порошку?
а) пластична деформація;
б) пружня деформація;
в) структурна деформація;
г) сфероїдизація пор.

25. Яку назву мають порошки, отримані методом диспергування розплаву?
а) сферичні;
б) диспергованні;
в) розпилені;
г) кутасті.

26. Як називають частку порошку, що пройшла крізь сито з сіткою з найменшим розміром отворів в даному наборі сит?
а) число меш;
б) “сліди”;
в) субситова фракція;
г) модуль.

27. Як називають сукупність виражених у відсотках кількостей фракцій металевого порошку?
а) модуль;
б) число меш;
в) хімічний склад;
г) гранулометричний склад.

28. Як називають процес отримання порошкових виробів із суспезій, що

складаються з частинок порошку і рідини, у формах?
а) гідростатичне формування;
б) гідродинамічне формування;
в) рікофазне спікання;
г) шлікерне лиття.

29. Що покладено в основу отримання металевих порошків металотермічним відновленням їх оксидів?
а) інтенсивне перемішуванні реагентів;
б) більша температура плавлення відновника;
в) більша спорідненість відновника до кисню;
г) швидке нагрівання і охолодження суміші реагентів.

30. Які заходи слід використовувати під час металотермічного отримання порошку, якщо термічність процесу складає 1,6 кДж/г?
а) до складу шихти додати флюс;
б) до складу шихти додати окислювач;
в) пічне підігрівання реактора;
г) повітряне охолодження реактора.

31. Який з перелічених металів використовують як горючий елемент під час СВС-синтезу порошків?
а) алюміній;
б) молібден;
в) селен;
г) силіцій.

32. За яких умов розкладання карбонілів утворюються найдрібніші частинки порошку з правильно сформованими гранями?
а) підвищена температура;
б) відносно низька температура;
в) помірний вакуум;
г) глибокий вакуум.

ГЛОСАРІЙ

Агломерат – декілька частинок, сполучених в крупніші утворення.

Активоване спікання – спікання з підвищеною швидкістю завдяки додавання в порошок деякої речовини або під впливом атмосфери спікання.

Армований порошковий матеріал – порошковий матеріал, зміцнений сіткою, дротом, волокнами або ниткоподібними кристалами, рівномірно розташованими в перетині виробу.

Арочний ефект – виникнення в металевому порошку або пресовці (компакті, заготовці) пор, що перевищують розміри найбільш крупних частинок порошку.

Верхня фракція – фракція порошку з розміром частинок, що перевищує певну верхню межу.

Відкрита пора – пора, що сполучається з поверхнею

Волоконний матеріал – порошковий матеріал, виготовлений з порошкового волокна.

Гранулометрична фракція – фракція порошку з однаковим (у встановлених межах) розміром частинок.

Закрита пора – пора, що не сполучається з поверхнею.

Зв'язка (зв'язуюча речовина) – речовина, що додається для підвищення міцності неспеченої пресовки (компакта) або для запобігання розшаровуванню порошку та видаляється до або під час спікання.

Здатність до пресування (пресувальність, ущільненість) – здатність порошку до зменшення об'єму, що займає, під впливом зовнішнього тиску.

Інфільтрація – процес заповнення пор неспеченої або спеченої пресовки (компакта) металом або сплавом з нижчою температурою плавлення, ніж у матеріалу пресовки (компакта).

Каркас – пориста пресовка (компакт) або спечений зразок, призначений для просочення.

Карбонільний порошок – порошок, отриманий термічним розкладанням карбонілу металу.

Кермет – спечений матеріал, що містить, як мінімум, одну металеву фазу і, як мінімум, одну неметалеву фазу, зазвичай керамічну.

Класифікація – розділення порошку на фракції по розмірах частинок.

Композиційний порошок – порошок, кожна частинка якого складається

з двох або більше хімічно різнорідних компонентів і/або фаз, розділених чітко вираженою межею.

Мастило – речовина, що додається до металевого порошку для зменшення тертя між частинками та між поверхнями компакта і інструмента.

Нижня фракція – фракція порошку з розміром частинок меншим певної нижньої межі.

Обробка парою (парооксидування) – нагрівання залізовмісної спеченої заготовки в перегрітій парі для поліпшення властивостей унаслідок утворення на поверхні шару чорного оксиду заліза.

Пористий порошковий матеріал – порошковий матеріал, що має пористість, яка забезпечує його проникність при експлуатації.

Пористість – відношення об'єму всіх пір до загального об'єму пористого об'єкта.

Порошковий виріб – виріб з металевого порошку.

Порошок – сукупність дискретних частинок розміром, як правило, до 1 мм.

Порошкова заготовка – пресовка (компакт), заздалегідь спечений або спечений зразок неостаточних розмірів або форми.

Пресовка (компакт) – зразок, виготовлений з порошку холодним пресуванням.

Пресування (компактування) – процес, при якому порошок, поміщений в прес-форму або інший контейнер, під впливом зовнішньої сили перетворюється на компакт заданої форми і розмірів.

Припікання – нанесення на поверхню деталі або порошкової формовки (компакта) шару металевого порошку для отримання двошарового матеріалу нагріванням до температури, що забезпечує спікання порошкового матеріалу і утворення дифузійного зв'язку з деталлю.

Просочення – процес заповнення відкритих пор, що сполучаються, спеченого об'єкта органічним матеріалом, таким як мастило, віск або смола.

Рідкофазне спікання – спікання порошку або пресовки (компакта) з утворенням рідкої фази.

Реакційне спікання – процес, при якому, як мінімум, дві складових порошкової суміші реагують між собою під час спікання.

Розмір частинки – лінійний розмір індивідуальної частинки, визначений за допомогою ситового аналізу або іншими відповідними способами.

Розпилений порошок – порошок, отриманий диспергуванням

розплавленого металу або сплаву струменем газу або рідини. В результаті високої швидкості твердіння (гартування) частинки порошку мають модифіковану або метастабільну структуру, і такий порошок також називають таким, що швидко закристалізовувався.

Седиментація – осадження частинок, розподілених в рідині, під дією сили тяжіння або при центрифугуванні.

Сипкість (плинність) порошку – здатність порошку просуватися (“текти”) в певних умовах, зокрема, заповнювати порожнину матриці, що формує, протікати через калібрований отвір та ін.

Спечений композиційний матеріал з металевою матрицею – спечений матеріал, що складається з металевої матриці і розподіленої в ній другої фази (або фаз), обов’язково нерозчинних в матриці.

Спечена сталь – спечений матеріал на основі заліза з додаванням легуючих елементів.

Спечений матеріал – матеріал, отриманий за допомогою процесів порошкової металургії.

Спікання – термічна обробка порошку або пресовки (компакта), що здійснюється при температурі нижчій за температуру плавлення основного компонента для підвищення механічної міцності завдяки утворенню зв’язків між частинками.

Твердофазноє спікання – спікання порошку або пресовки (компакта) без утворення рідкої фази.

Тонка фракція – фракція порошку, що проходить через найдрібніше сито, використане в ситовому аналізі.

Форма частинки – зовнішня геометрична форма частинки порошку.

Формованість металевого порошку (здатність металевого порошку до формування) – здатність металевого порошку дотримувати додану йому під впливом тиску форму в заданому інтервалі значень пористості.

Формування (консолідація) – процес перетворення порошку в щільну масу заданої форми.

Частинка – одиниця порошку, яку не можна легко розділити в звичайних процесах сепарації.

Шийка – утворення зв’язків між частинками у формі шийки під час спікання.

Шлікер – текуча в’язка суспензія порошку, розподіленого в рідині.

ВИКОРИСТАНА ТА РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Либенсон, Г. А. Процессы порошковой металлургии [Текст]. В 2-х т. Т.1. Производство металлических порошков / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. – М.: МИСиС, 2001. – 368 с. – Библиогр.: с.366–367. – 1500 экз. – ISBN 5-87623-097-9.
2. Либенсон, Г. А. Процессы порошковой металлургии [Текст]. В 2-х т. Т.2. Формование и спекание / Г. А. Либенсон, В. Ю. Лопатин, Г. В. Комарницкий. – М.: МИСиС, 2002. – 320 с. – Библиогр.: с.318–319. – 1500 экз. – ISBN 5-87623-098-7.
3. Либенсон, Г. А. Оборудование цехов порошковой металлургии [Текст] / Г. А. Либенсон, В. С. Панов. – М.: Металлургия, 1983. – 264 с. – Библиогр.: с.262. – 5300 экз.
4. Кипарисов, С. С. Порошковая металлургия [Текст] / С. С. Кипарисов, Г. А. Либенсон. – 3-е изд. доп. и перераб. – М.: Металлургия, 1991. – 431 с. – Библиогр.: с.430–431. – 1000 экз. – ISBN 5-229-00754-0.
5. Кипарисов, С. С. Оборудование предприятий порошковой металлургии [Текст] / С. С. Кипарисов, О. В. Падалко. – М.: Металлургия, 1988. – 448 с. – Библиогр.: с.443–445. – 5880 экз.
6. Осокин, Е. Н. Процессы порошковой металлургии [Электронный ресурс]: Курс лекций / Е. Н. Осокин, О. А. Артемьева. – Электрон. дан. (5 Мб). – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. – 1 электрон. опт. диск (DVD). – Систем. требования: Intel Pentium (или аналогичный процессор других производителей) 1 ГГц; 512 Мб ОЗУ; 5 Мб свободного дискового пространства; Windows 2000 SP 4 / XP SP 2 / Vista (32-бит); привод DVD; Adobe Reader 7.0. – Загл. с экрана. – Режим доступа: http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/63/u_lectures.pdf. – (дата обращения 03.04.2016).
7. Панов, В. С. Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них [Текст] / В. С. Панов, А. М. Чувилин, В. А. Фальковский. – 2-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 2004. – 464 с. – Библиогр.: с.462. – 1000 экз. – ISBN 5-87623-123-1.
8. Порошковая металлургия на рубеже веков: новые аспекты, понятия и определения [Текст] / Д. С. Кива, С. А. Бычков, О. Ю. Нечипоренко, И. Г. Лавренко. – Киев: КВІЦ, 2014. – 192 с. – Библиогр.: с. 179–190. – 200 экз. – ISBN 978-617-697-013-2.

9. Специальные технологии и материалы порошковой металлургии [Текст] / Д. С. Кива, С. А. Бычков, О. Ю. Нечипоренко, И. Г. Лавренко. – Киев: КВІЦ, 2014. – 664 с. – Библиогр.: с. 647–660. – 200 экз. – ISBN 978-617-697-007-1.
10. Степанчук, А. Н. Технология порошковой металлургии [Текст] / А. Н. Степанчук, И. И. Билык, П. А. Бойко. – Киев: Вища школа, 1989. – 415 с. – Библиогр.: с. 407. – 3000 экз. – ISBN 5-11-001378-0.
11. Левинский, Ю. В. Теоретические основы процессов спекания металлических порошков [Текст] / Ю. В. Левинский, М. П. Лебедев. – М.: Научный мир, 2014. – 371 с. – Библиогр. в конце гл. – 250 экз. – ISBN 978-5-91522-388-1.
12. Либенсон, Г. А. Производство спеченных изделий [Текст] / Г. А. Либенсон. – М.: Металлургия, 1982. – 256 с. – Библиогр.: с.256. – 4000 экз.
13. Металлические порошки и порошковые материалы [Текст]: Справочник / Б. Н. Бабич, Е. В. Вершинина, В. А. Глебов и др.; под ред. Ю. В. Левинского. – М.: ЭКОМЕТ, 2005. – 520 с. – 300 экз. – ISBN 5-89594-122-2.
14. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения [Текст]: Справочник / И. М. Федорченко, И. Н. Францевич, И. Д. Радомысельский и др., отв. ред. И. М. Федорченко. – Киев: Наукова думка, 1985. – 624 с. – Библиогр.: с.590–621. – 5300 экз.
15. Порошки цветных металлов [Текст]: Справочник / С. С. Набойченко, О. С. Ничипоренко, И. Б. Мурашова, В. Г. Гопиенко; под ред. С. С. Набойченко. – М.: Металлургия, 1997. – 541 с. – Библиогр. в конце гл. – 1000 экз. – ISBN 5-229-01002-3.
16. Фомина, О. Н. Порошковая металлургия [Текст]: Энциклопедия международных стандартов / О. Н. Фомина, С. Н. Суворова, Я. М. Турецкий. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 306 с. – Библиогр.: с.303–306. – 500 экз. – ISBN 5-7050-463-X.
17. Бальшин, М. Ю. Основы порошковой металлургии [Текст] / М. Ю. Бальшин, С. С. Кипарисов. – М.: Металлургия, 1978. – 184 с. – Библиогр.: с.178–181. – 6600 экз.
18. Агранат, Б. А. Ультразвук в порошковой металлургии [Текст] / Б. А. Агранат, А. П. Гудович, Л. Б. Нежевенко. – М.: Металлургия, 1986. – 168 с. – Библиогр.: с.162–167. – 2060 экз.
19. Анциферов, В. Н. Спеченные сплавы на основе титана [Текст] / В. Н. Анциферов, В. С. Устинов, Ю. Г. Олесов. – М.: Металлургия, 1984. – 168 с.

– Библиогр.: с.163–167.– 1410 экз.
20. Залазинский, Г. Г. Теоретические основы металлургии железных порошков [Текст] / Г. Г. Залазинский, Т. Л. Щенникова. – Екатеринбург: ИМ, 2004. – 196 с. – Библиогр.: с. 192–195. – 200 экз. – ISBN 5-7691-1453-3.
21. Зеликман, А. Н. Металлургия редких металлов [Текст] / А. Н. Зеликман, Б. Г. Коршунов. – М.: Металлургия, 1991. – 432 с. – Библиогр.: с.429–431. – 4060 экз. – ISBN 5-229-00743-5.
22. Износостойкие композиционные материалы [Текст] / Ю. Г. Гуревич, В. Н. Анциферов, Л. М. Савиных и др. – Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 215 с. – Библиогр.: с. 205–214. – 200 экз. – ISBN 5-7691-1598-X.
23. Конструкционные материалы в самолетостроении / А. Г. Моляр, А. А. Коцюба, А. С. Бычков, О. Ю. Нечипоренко. – Киев: КВИЦ, 2015. – 400 с. – Библиогр.: с. 390–396. – 300 экз. – ISBN 978-617-697-038-8.
24. Силаев, А. Ф. Диспергирование жидких металлов и сплавов [Текст] / А. Ф. Силаев, Б. Д. Фишман. – М.: Металлургия, 1983. – 144 с. – Библиогр.: с.141–144. – 1180 экз.
25. Нестеренко, Т. М. Теорія і технологія порошкової металургії. Навчально методичний посібник для студентів ЗДІА спеціальності 6.090402 «Металургія кольорових металів» денної та заочної форм навчання [Текст] / Т. М. Нестеренко. – Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – 128 с. – 80 прим.
26. Нестеренко, Т. М. Теорія і технологія порошкової металургії. Методичні вказівки до лабораторних занять для студентів ЗДІА спеціальності 6.090402 «Металургія кольорових металів» денної та заочної форм навчання [Текст] / Т. М. Нестеренко. – Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – 48 с. – 80 прим.
27. Нестеренко, Т. М. Теорія і технологія порошкової металургії. Методичні вказівки до самостійної роботи, виконання контрольних робіт і тестування лабораторних занять для студентів ЗДІА спеціальності 6.090402 «Металургія кольорових металів» денної та заочної форм навчання [Текст] / Т. М. Нестеренко. – Запоріжжя: ЗДІА, 2007. – 31 с. – 80 прим.
28. Скачков, В. О. Теорія і технологія порошкової металургії. Методичні вказівки до самостійної роботи для студентів ЗДІА спеціальності 6.090401 «Металургія чорних металів» денної та заочної форм навчання [Текст] / В. О. Скачков, О. С. Воденнікова, О. Р. Бережна. – Запоріжжя: ЗДІА, 2015. – 72 с. – 3 прим.