

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВОССТАНОВИТЕЛЯ НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛА

Каплина Е.А., Гравдан И.Л., Мирошников Н.С., Груздев А.В., Ширматов Ш.Ш.
Научный руководитель: канд. техн. наук Вострикова Н.М., ст. преп. Еромасов Р.Г.
Сибирский Федеральный Университет

Металлические порошки – основа порошковой металлургии, технология которой начинается с их получения. Метод производства и природа соответствующего металла, сплава или металлоподобного соединения определяют химические, физические и технологические свойства получаемого металлического порошка.

Металлический порошок – совокупность частиц металла, сплава или металлоподобного соединения размерами до одного миллиметра, находящихся во взаимном контакте и не связанных между собой.

Часто свойства порошка одного и того же металла существенно изменяются в зависимости от метода производства. Порошки, идентичные по химическому составу, могут иметь разные физические характеристики и резко различаться по технологическим свойствам, что приводит к значительным изменениям условий дальнейшего превращения порошка в готовые изделия и влияет на их свойства. Разнообразие требований, предъявляемых к порошкам в зависимости от области их применения, а также свойства (природа) самих металлов объясняют существование большого числа различных методов производства металлических порошков.

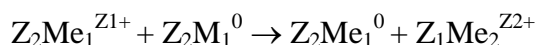
Общепринятым является условное деление этих методов на физико-химические и механические.

К физико-химическим методам относят технологические процессы производства порошков, связанные с глубокими физико-химическими превращениями исходного сырья. В результате получаемый порошок по химическому составу и структуре существенно отличается от исходного материала.

Механические методы обеспечивают превращение исходного материала в порошок без существенного изменения его химического состава. Чаще всего используют размол твердых материалов в мельницах различных конструкций и диспергирование расплавов.

Одним из основных физико-химических способов получения порошков с заданными свойствами является цементация.

Цементация - электрохимический процесс, который часто называют контактным восстановлением, или внутренним электролизом (металл с более отрицательным потенциалом вытесняет из раствора металл с более положительным потенциалом, переходя при этом в раствор). Электрохимическую реакцию между металлом цементатором и ионами вытесняемого металла в общем виде можно записать следующим образом:



где Z_1 и Z_2 - заряды ионов или валентности вытесняемого металла и металла-цементатора.

Для прохождения подобной реакции слева направо вытесняющий металл должен иметь более отрицательный электродный потенциал.

По мере выделения Me_1 его концентрация в растворе уменьшается и, следовательно, значение потенциала становится более отрицательным, а для цементующего металла Me_2 - наоборот. Процесс вытеснения Me_1 из раствора будет протекать до установления равновесия, когда $\varphi_{Me_1} = \varphi_{Me_2}$.

При погружении в раствор с ионами вытесняемого металла одни из участков металла-цементатора становятся катодами, и на них идет выделение осаждаемого металла, а другие - анодами, где протекает процесс ионизации. Это связано с различием в уровнях энергии атомов, находящихся на поверхности металла-цементатора. Катодные участки возникают на местах поверхности с наиболее высоким электродным потенциалом. Так как катодные и анодные участки соединены, электроны от анодных участков перетекают к катодным, а внешней цепью такого короткозамкнутого элемента служит электролит (раствор соли Me_1 , в котором находится металл-цементатор Me_2). После возникновения катодных участков на них продолжается преимущественное осаждение Me_1 , так как это энергетически выгодней, поскольку не требует затраты энергии на образование зародышей новой фазы.

Процесс цементации металла из его раствора определяется двумя последовательными процессами:

- доставкой ионов вытесняемого металла к катодной поверхности металла-цементатора через двойной и диффузионный слой;
- электрохимическим превращением на границе электрод-раствор, протекающим через несколько промежуточных стадий (дегидратация иона, его сорбция, разряд иона на металле-цементаторе с образованием атома металла и пр.).

Скорость реакции замещения зависит от разницы электродных потенциалов. Чем она больше, тем выше скорость цементации. Однако существует ряд других факторов, оказывающих влияние на результат реакции:

1) Цементирующий материал должен образовывать растворимое соединение с анионом, который связан с замещаемым металлом.

2) Металл-цементатор должен находиться в избытке. Это связано с тем, что реакция замещения проходит на поверхности, и чем больше эта поверхность, тем скорее и полнее протекает реакция.

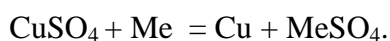
3) В процессе реакции поверхность металла-цементатора может покрываться выделяемым из раствора металлом, в следствие чего она становится инертной. Поэтому раствор должен циркулировать. В некоторых случаях раствор подвергают действию ультразвука.

4) Повышение температуры не только улучшает условия диффузии, но и снижает энергию активации реакции, и процесс идет интенсивнее, переходя в диффузионную область.

Кроме основных реакций, в процессе цементации при определенных условиях наблюдается выделение водорода (разряд его ионов) и восстановление растворенного кислорода на катодных участках Me_2 . Эти побочные процессы ведут к дополнительным затратам цементирующего металла и растворению выделенного металла.

Цементирующий металл часто используют в форме порошка (цинковая пыль, порошки железа или никеля), качество которого весьма сильно влияет на процесс. Присутствие в порошке более электроотрицательных примесей, хорошо растворимых в очищенном растворе, способствует реакции цементации. Примеси более электроположительных элементов затрудняют реакцию.

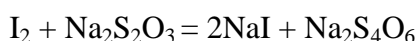
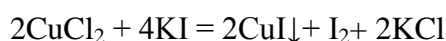
Целью данной работы являлось исследование влияния природы, крупности цементирующего металла на степень восстановления и качество полученных порошков. Исследование проводили на растворе сульфата меди (II) концентрацией 120 г/л и объемом 100 мл. Температуру процесса восстановления изменяли от 20 до 90°C. Расход металла восстановителя составлял от 50 до 150 % по стехиометрии реакции:



В качестве восстановителей использовали порошки цинка и железа. Размер частиц железного порошка применяемого в процессе восстановления составляла: - 0,08; +0,08 ÷ - 0,315; +0,315 ÷ -0,5; + 0,5 мм. Продолжительность процесса - 20 мин. В течение процесса контролировали изменения значений pH раствора и окислительно-восстановительного потенциала.

Полученные порошки металла отмывали в растворе соляной кислоты, затем водой и раствором хозяйственного мыла. Структура и крупность полученных порошков меди определялась с помощью микроскопа, а фазовый состав определяли рентгеноструктурным анализом.

Остаточная концентрация меди в растворе определялась иодометрическим титрованием, в основе которого протекают следующие реакции:



Остаточную концентрацию меди определяли по формуле:

$$m_{(\text{Cu})} = \frac{C_{\text{I}_2} \cdot \frac{1}{2} M_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)} \cdot V_{(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}}{V_{(\text{Cu}^{+2})} \cdot 1000}, \text{ г}$$

Установлено, что снижение крупности металла-цементатора приводит к увеличению массы получаемого порошка меди (рис1.).

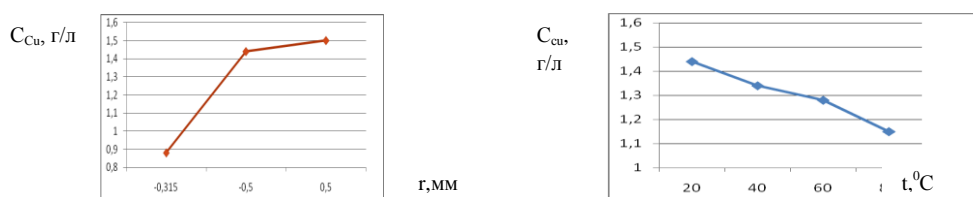


Рис.1. Зависимость крупности порошка железа (а) и температуры (б) на остаточную концентрацию меди в растворе

Повышение температуры процесса сопровождается повышением степени восстановления металла и уменьшению крупности порошков.

Увеличение расхода металла-цементатора повышает степень извлечения меди из раствора, но загрязняет полученный металл примесью металла-цементатора.

Литература

1. Осокин, Е. Н. Процессы порошковой металлургии. Версия 1.0 [Электронный ресурс]:

курс лекций/ Е. Н. Осокин, О. А. Артемьева. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008. –421 с.