

绪 论

粉末冶金是用金属粉末（或金属粉末与非金属粉末的混合物）作为原料，经过成形和烧结制造金属材料、复合材料以及各种类型制品的工艺技术。粉末冶金法与生产陶瓷有相似的地方，因此也叫金属陶瓷法。

1. 粉末冶金工艺

粉末冶金工艺的第一步是制取金属粉末、合金粉末、金属化合物粉末以及包覆粉末，第二步是将原料粉末通过成形、烧结以及烧结后的处理制得成品。粉末冶金的工艺发展已远远超过此范畴而日趋多样化。粉末冶金材料和制品的工艺流程举例如图 0-1 所示。

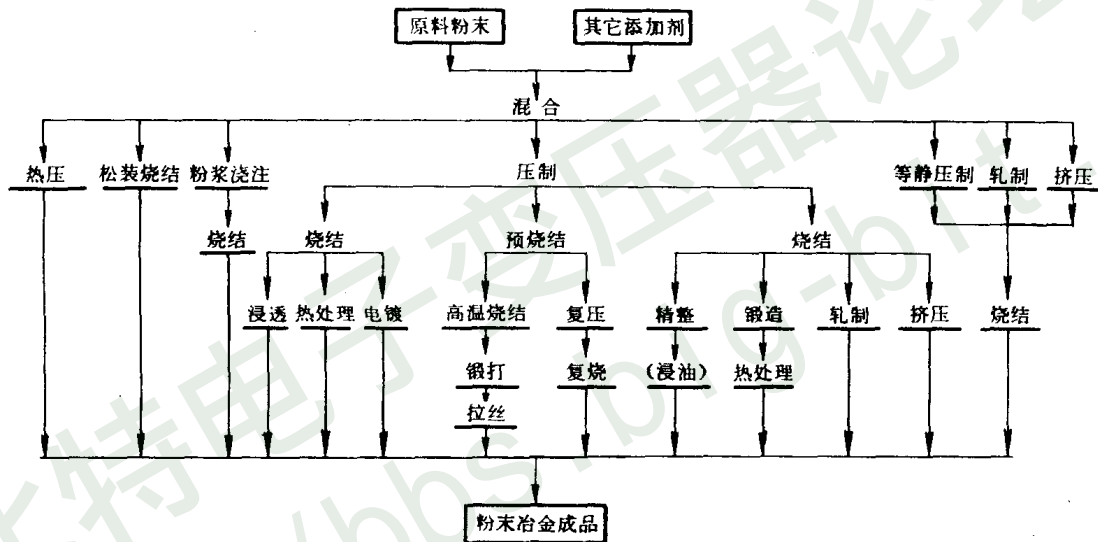


图 0-1 粉末冶金材料和制品的工艺流程举例

粉末的制取方法是多种多样的，将在后面详细加以讨论。

成形前要进行物料准备。物料准备包括粉末的预先处理（如粉末加工、粉末退火）、粉末的分级、粉末的混合和粉末的干燥等。

成形的目的是制得一定形状和尺寸的压坯，并使其具有一定的密度和强度。成形方法基本上分加压成形和无压成形两类。加压成形中用得最普遍的是模压成形，简称压制。其他加压成形方法有等静压成形、粉末轧制、粉末挤压等。粉浆浇注是一种无压成形。

烧结是粉末冶金的关键工序。成形后的压坯或坯块通过烧结可得到所要求的物理机械性能。烧结分单元系烧结和多元系烧结。不论单元系或多元系的固相烧结，其烧结温度都比所含金属与合金的熔点低；而多元系的液相烧结，其烧结温度比其中难熔成分的熔点低，但高于易熔成分的熔点。一般来说，烧结是在保护气氛下进行的。除了普通烧结方法外，还有松装烧结、将金属渗入烧结骨架中的熔浸法、压制和烧结结合在一起进行的热压等。

根据产品的不同要求，烧结后的处理，有多种方式，如精整、浸油、机加工、热处理

(淬火、回火和化学热处理) 和电镀等。此外，一些新的工艺，如轧制、锻造可应用于粉末冶金材料烧结后的处理。

总之，粉末冶金工艺是多种多样的。

2. 粉末冶金的发展简史

粉末冶金是一项新兴技术，但也是一项古老技术。根据考古学资料，远在纪元前 3000 年左右，埃及人就在一种风箱中用碳还原氧化铁得到海绵铁，经高温锻造制成致密块，再锤打成铁的器件。3 世纪时，印度的铁匠用此种方法制造了“德里柱”，重达 6.5t。19 世纪初，相继在俄罗斯和英国出现将铂粉经冷压、烧结，再进行热锻得致密铂，并加工成铂制品的工艺。19 世纪 50 年代出现了铂的熔炼法后，这种粉末冶金工艺便停止应用，但它对现代粉末冶金工艺打下了良好的基础。

直到 1909 年库利奇 (W. D. Coolidge) 的电灯钨丝问世后，粉末冶金才得到了迅速的发展。下面扼要说明现代粉末冶金材料和制品的发展史。

粉末冶金材料和制品	出现年代
钨	1909
难熔碳化物	1900~1914
电触头材料	1917~1920
WC-Co 硬质合金	1923~1925
烧结摩擦材料	1929
多孔青铜轴承	1921~1930
WC-TiC-Co 硬质合金	1929~1932
烧结磁铁	1936
多孔铁轴承	1936
机械零件、合金钢机械零件	1936~1946
烧结铝	1946
金属陶瓷 (TiC-Ni)	1949
钢结硬质合金	1957
粉末高速钢	1968

现代粉末冶金发展中有着三个重要标志。

第一是克服了难熔金属（如钨、钼等）熔铸过程中产生的困难。1909 年制造电灯钨丝（钨粉成形、烧结、再锻打拉丝）的方法为粉末冶金工业迈出了第一步，从而推动了粉末冶金的发展。1923 年又成功地制造了硬质合金，硬质合金的出现被誉为机械加工工业中的革命。

第二是本世纪 30 年代用粉末冶金方法制取多孔含油轴承取得成功。这种轴承很快在汽车、纺织、航空等工业上得到了广泛的应用。继之，发展到生产铁基机械零件，发挥了粉末冶金无切屑、少切屑工艺的特点。

第三是向更高级的新材料新工艺发展。40 年代，新型材料如金属陶瓷、弥散强化材料等不断出现。60 年代末到 70 年代初，粉末高速钢、粉末超合金相继出现，粉末冶金锻造已能制造高强度零件。

我国的粉末冶金工业从 1958 年以来发展迅速。就粉末冶金材料和制品的类别而言，国外有的，我们有的在生产，有的在研制；就生产规模而言，有些产品如硬质合金居于世界

前沿；就基础理论而言，烧结、压制等方面的理论研究已取得了可喜的成绩。总之，粉末冶金在我国农业、工业、国防和科学技术现代化建设中发挥了重大的作用，作出了积极的贡献。

3. 粉末冶金的特点

粉末冶金在技术上和经济上具有一系列的特点。

从制取材料方面来看，粉末冶金方法能生产具有特殊性能的结构材料、功能材料和复合材料。

(1) 粉末冶金方法能生产用普通熔炼法无法生产的具有特殊性能的材料：

- 1) 能控制制品的孔隙度，例如，可生产各种多孔材料、多孔含油轴承等；
- 2) 能利用金属和金属、金属和非金属的组合效果，生产各种特殊性能的材料，例如，钨-铜假合金型的电触头材料、金属和非金属组成的摩擦材料等；
- 3) 能生产各种复合材料，例如，由难熔化合物和金属组成的硬质合金和金属陶瓷、弥散强化复合材料、纤维强化复合材料等。

(2) 粉末冶金方法生产的某些材料，与普通熔炼法相比，性能优越：

1) 高合金粉末冶金材料的性能比熔铸法生产的好，例如，粉末高速钢、粉末超合金可避免成分的偏析，保证合金具有均匀的组织 and 稳定的性能，同时，这种合金具有细晶粒组织使热加工性大为改善；

2) 生产难熔金属材料或制品，一般要依靠粉末冶金法，例如，钨、钼等难熔金属，即使用熔炼法能制造，但比粉末冶金的制品的晶粒要粗，纯度要低。

从制造机械零件方面来看，粉末冶金法制造机械零件是一种少切屑、无切屑的新工艺，可以大量减少机加工量，节约金属材料，提高劳动生产率。

总之，粉末冶金法既是一种能生产具有特殊性能材料的技术，又是一种制造廉价优质机械零件的工艺。

但粉末冶金在应用上也有不足之处。例如，粉末成本高、粉末冶金制品的大小和形状受到一定的限制，烧结零件的韧性较差等等。但是，随着粉末冶金技术的发展，这些问题正在逐步解决中，例如，等静压成形技术已能压制较大的和异形的制品；粉末冶金锻造技术已能使粉末冶金材料的韧性大大提高等等。

4. 粉末冶金的应用

粉末冶金在解决材料领域问题的范围是很广泛的。就材料成分而言，有铁基粉末冶金、有色金属粉末冶金、稀有金属粉末冶金等。就材料性能而言，既有多孔材料，又有致密材料；既有硬质材料，又有很软的材料（如孔隙度 60% 以上的铁的硬度相当于铅）；既有重合金，也有很轻的泡沫材料；既有磁性材料，也有其他性能材料（如原子能控制材料）。就材料类型而言，既有金属材料，又有复合材料。复合材料广义地说，包括金属和金属复合材料、金属和非金属复合材料、金属陶瓷复合材料、弥散强化复合材料、纤维强化复合材料等。

粉末冶金由于在技术上和经济上有优越性，在国民经济中起的应用愈来愈广。可以说，现在没有哪一个工业部门不使用粉末冶金材料和制品的。粉末冶金材料和制品的大致分类列于表 0-1 中。金属粉末和粉末冶金材料及制品的应用列于表 0-2 中。

表 0-1 只是列出了粉末冶金的主要材料和制品。表 0-2 所列用途只是一些典型例子，并

不是粉末冶金材料和制品应用的全貌。从这些例子可以看出，从普通机械制造到精密仪器，从日常生活到医疗卫生，从五金用具到大型机械，从电子工业到电机制造，从采矿到化工，从民用工业到军事工业，从一般技术到尖端技术，粉末冶金材料和制品都得到了广泛的应用。

表 0-1 粉末冶金材料和制品的分类

类 别	材 料 和 制 品 名 称			
机械零件和结构材料	减摩材料	多孔含油轴承	铁基含油轴承	
			铜基含油轴承	
			铝基含油轴承	
		金属塑料减摩材料		
		致密减摩材料		
	机械零件		铁基机械零件	
			有色金属基机械零件	
	摩擦材料		铁基摩擦材料	
			铜基摩擦材料	
	多孔材料	过滤器		
		其他多孔材料： 流体分布元件 多孔电极 发散与发汗材料 吸音材料 密封材料等		
	工具材料	硬质合金	含钨硬质合金	WC-Co 硬质合金
				WC-TiC-Co 硬质合金
无钨硬质合金			碳化钛基硬质合金	
			碳化铬基硬质合金	
钢结硬质合金				
超硬材料		立方氮化硼		
		金刚石工具材料		
陶瓷工具材料				
粉末高速钢				
磁性材料和电工材料	磁性材料	软磁材料		
		硬磁材料		
		高温磁性材料	沉淀硬化型高温转子材料	
			弥散强化型高温转子材料	
			纤维强化型高温转子材料	
		矩磁铁氧体		
		旋磁铁氧体		

续表 0-1

类 别	材 料 和 制 品 名 称		
磁性材料和电工材料	电接触材料	电触头材料	金属-金属触头
			金属-石墨触头
			金属-金属化合物触头
		集电器	
	电热材料		金属电热材料
			难熔金属化合物电热材料
	电真空材料		
耐热材料	粉末超合金		粉末镍基超合金
			粉末钴基超合金
	难熔金属及其合金		
	金属陶瓷	高温金属陶瓷	氧化物基金属陶瓷
			碳化钛基金属陶瓷
	金属陶瓷	高温涂层	
	弥散强化材料		氧化物弥散强化材料
			碳化物、硼化物、氮化物弥散强化材料
	纤维强化材料		
原子能工程材料	核燃料元件		铀合金、钚合金核元件
			化合物核元件
			弥散强化型复合核元件
	其他原子能工程材料	反应堆结构材料 减速材料 反射材料 控制材料 屏蔽材料	

表 0-2 金属粉末和粉末冶金材料、制品的应用

工 业 部 门	金属粉末和粉末冶金材料、制品应用举例
采 矿	硬质合金，金刚石-金属组合材料
机械加工	硬质合金，陶瓷刀具，粉末高速钢
汽车制造	机械零件，摩擦材料，多孔含油轴承，过滤器
拖拉机制造	机械零件，多孔含油轴承
机床制造	机械零件，多孔含油轴承
纺织机械	多孔含油轴承，机械零件
机车制造	多孔含油轴承
造 船	摩擦材料，油漆用铝粉
冶金矿山机械	多孔含油轴承，机械零件

续表 0-2

工 业 部 门	金属粉末和粉末冶金材料、制品应用举例
电机制造	多孔含油轴承，铜-石墨电刷
精密仪器	仪表零件，软磁材料，硬磁材料
电气和电子工业	电触头材料，真空电极材料
无线电和电视	磁性材料
计算机工业	记忆元件
五金和办公用品	锁零件，缝纫机零件，打字机零件
医疗器械	各种医疗器械
化学工业	过滤器，防腐零件，催化剂
石油工业	过滤器
军 工	穿甲弹头，炮弹箍，军械零件
航 空	摩擦片，过滤器，防冻用多孔材料，粉末超合金
航天和火箭	发汗材料，难熔金属及合金，纤维强化材料
原子能工程	核燃料元件，反应堆结构材料，控制材料

为了满足国民经济对粉末冶金的日益增长的需要，必须进一步扩大粉末冶金材料和制品的生产，改进生产工艺，提高产品质量。同时还必须大力进行试验研究，发展新的实验技术，解决各种特殊的结构材料、功能材料和复合材料的关键科学技术问题，创造新的材料。随着科学技术的发展，对超高温、超高压、超高真空、超高磁场等极端条件下所需材料的要求越来越高。例如，航空、航天和火箭技术对高温材料提出了新的要求。弥散强化粉末超合金、新的纤维强化复合材料都是新时代要求的材料。就像当年硬质合金的出现使机械加工产生了革命性的进展一样，粉末冶金在各种特殊的结构材料、功能材料和复合材料的应用、改进上将发挥其特有的作用。粉末冶金在今后将大有发展。随着新工艺、新技术、新材料的发展和基础理论研究的深入，粉末冶金将呈现出一个崭新的局面。

第一章 粉末的制取

第一节 概 述

制取粉末是粉末冶金的第一步。粉末冶金材料和制品不断增多，其质量不断提高，要求提供的粉末的种类也愈来愈多。例如，从材质范围来看，不仅使用金属粉末，也要使用合金粉末、金属化合物粉末等；从粉末外形来看，要求使用各种形状的粉末，如生产过滤器时，就要求球形粉末；从粉末粒度来看，要求各种粒度的粉末，从粒度为 $500\sim 1000\mu\text{m}$ 的粗粉末到粒度小于 $0.1\mu\text{m}$ 的超细粉末。

为了满足对粉末的各种要求，也就要有各种各样生产粉末的方法，这些方法不外乎使金属、合金或者金属化合物从固态、液态或气态转变成粉末状态。制取粉末的各种方法以及各种方法制得的粉末的典型实例如表 1-1。

在固态下制备粉末的方法包括：（1）从固态金属与合金制取金属与合金粉末的机械粉碎法和电化腐蚀法；（2）从固态金属氧化物及盐类制取金属与合金粉末的有还原法，从金属和非金属粉末、金属氧化物和非金属粉末制取金属化合物粉末的有还原-化合法。

在液态下制备粉末的方法包括：（1）从液态金属与合金制金属与合金粉末的雾化法；（2）从金属盐溶液置换和还原制金属、合金以及包覆粉末的置换法、溶液氢还原法；从金属熔盐中沉淀制金属粉末的熔盐沉淀法；从辅助金属浴中析出制金属化合物粉末的金属浴法；（3）从金属盐溶液电解制金属与合金粉末的水溶液电解法；从金属熔盐电解制金属和金属化合物粉末的熔盐电解法。

在气态下制备粉末的方法包括：（1）从金属蒸气冷凝制取金属粉末的蒸气冷凝法；（2）从气态金属羰基物离解制取金属、合金以及包覆粉末的羰基物热离解法；（3）从气态金属卤化物气相还原制取金属、合金粉末以及金属、合金涂层的气相氢还原法；从气态金属卤化物沉积制取金属化合物粉末以及涂层的化学气相沉积法。

但是，从过程的实质来看，现有制粉方法大体上可归纳为两大类，即机械法和物理化学法。机械法是将原材料机械地粉碎，而化学成分基本上不发生变化；物理化学法是借助化学的或物理的作用，改变原材料的化学成分或聚集状态而获得粉末的。粉末的生产方法很多，从工业规模而言，应用最广泛的是还原法、雾化法和电解法；而气相沉积法和液相沉淀法在特殊应用时亦很重要。

第二节 还原或还原-化合法

还原金属氧化物及盐类以生产金属粉末是一种应用最广泛的制粉方法。特别是直接使用矿石以及冶金工业废料如轧钢铁鳞作原料时，还原法最为经济。实践证明：用固体碳还原，不仅可以制取铁粉，而且可以制取钨粉；用氢或分解氨还原，可以制取钨、钼、铁、铜、钴、镍等粉末；用转化天然气作还原剂，可以制取铁粉等；用钠、钙、镁等金属作还原剂，可制取钽、铌、钛、锆、钽、铀等稀有金属粉末。归纳起来，不但还原剂可呈固态、气态以至液态，而被还原物料除固态外，还可以是气相和液相。还原法广义的使用范围如表 1-

2 所示。从气相和液相还原将在第三节和第四节讨论。用还原-化合法还可以制取碳化物、硼化物、硅化物、氮化物等难熔化合物粉末。

表 1-1 粉 末 生 产 方 法

生 产 方 法		原 材 料	粉 末 产 品 举 例			
			金 属 粉 末	合 金 粉 末	金属化合物粉末	包覆粉末
物理化学法	还原	金属氧化物 金属氧化物及盐类 金属氧化物	Fe, W W, Mo, Fe, Ni, Co, Cu Ta, Nb, Ti, Zr, Th, U,	— Fe-Mo, W-Re Cr-Ni	— — —	— — —
	还原化合	碳化或碳与金属氧化物作用 硼化或碳化硼法 硅化或硅与金属氧化物作用 氮化或氮与金属氧化物作用	金属粉末或金属氧化物 金属粉末或金属氧化物 金属粉末或金属氧化物 金属粉末或金属氧化物	— — — —	碳化物 硼化物 硅化物 氮化物	— — — —
	气相还原	气态金属卤化物 气态金属卤化物 气态金属卤化物	W, Mo Ta, Nb, Ti, Zr	Co-W, W-Mo 或 Co-W 涂层石墨 —	— —	W/UO ₂ —
	化学气相沉积		— — — —	— — — —	碳化物或碳化物涂层 硼化物或硼化物涂层 硅化物或硅化物涂层 氮化物或氮化物涂层	— — — —
	气相冷凝或离解	金属蒸气冷凝 羰基物热离解	气态金属 气态金属羰基物	Zn, Cd Fe, Ni, Co	— Fe-Ni	— Ni/Al, Ni/SiC
	液相沉淀	置换 溶液氢还原 从熔盐中沉淀	金属盐溶液 金属盐溶液 金属熔盐	Cu, Sn, Ag Cu, Ni, Co Zr, Be	— Ni-Co —	— Ni/Al, Co/WC —
	从辅助金属浴中析出	金属和金属熔体	— — — —	— — — —	碳化物 硼化物 硅化物 氮化物	— — — —
	电解	水溶液电解 熔盐电解	金属盐溶液 金属熔盐	Fe, Cu, Ni, Ag Ta, Nb, Ti, Zr, Th, Be	Fe, Ni Ta-Nb	— 碳化物 硼化物 硅化物
	电化腐蚀	晶间腐蚀 电腐蚀	不锈钢 任何金属和合金	— 任何金属	不锈钢 任何合金	— —
	机械粉碎	脆性金属和合金 人工增加脆性的金属和合金 金属和合金 金属和合金	Sb, Cr, Mn, 高碳铁 Sn, Pb, Ti Fe, Al Fe	Fe-Al, Fe-Si, Fe-Cr 等铁合金 — Fe-Ni, 钢 不锈钢, 超合金	— — — —	— — — —
	雾化	气体雾化 水雾化 旋转圆盘雾化 旋转电极雾化	液态金属和合金 液态金属和合金 液态金属和合金 液态金属和合金	Sn, Pb, Al, Cu, Fe Cu, Fe Cu, Fe 难熔金属, 无氧铜	黄铜, 青铜, 合金钢, 不锈钢 黄铜, 青铜, 合金钢 黄铜, 青铜, 合金钢 铝合金, 钛合金, 不锈钢, 超合金	— — — —

表 1-2 还原法广义的使用范围

被还原物料	还原剂	举 例	备 注
固 体	固 体	$\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$	固体碳还原
固 体	气 体	$\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	气体还原
固 体	熔 体	$\text{ThO}_2 + 2\text{Ca} \rightarrow \text{Th} + 2\text{CaO}$	金属热还原
气 体	固 体	—	—
气 体	气 体	$\text{WCl}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 6\text{HCl}$	气相氢还原
气 体	熔 体	$\text{TiCl}_4 + 2\text{Mg} \rightarrow \text{Ti} + 2\text{MgCl}_2$	气相金属热还原
溶 液	固 体	$\text{CuSO}_4 + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{FeSO}_4$	置 换
溶 液	气 固 体	$\text{Me}(\text{NH}_3)_n\text{SO}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Me} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + (n-2)\text{NH}_3$	溶液氢还原
熔 盐	熔 体	$\text{ZrCl}_4 + \text{KCl} + \text{Mg} \rightarrow \text{Zr} + \text{产物}$	金属热还原

一、还原过程的基本原理

1. 金属氧化物还原的热力学

为什么钨、铁、钴、铜等金属氧化物用氢还原即可制得金属粉末，而稀有金属如钛、钽等粉末则要用金属热还原才能制得呢？对不同的氧化物应该选择什么样的物质作还原剂呢？在什么样的条件下还原过程才能进行呢？下面从金属氧化物还原的热力学来讨论这些问题。

还原反应可用下面一般化学式表示：



式中 Me、MeO —— 金属、金属氧化物；

X、XO —— 还原剂、还原剂氧化物。

上述还原反应可通过 MeO 及 XO 的生成-离解反应得出：



$$\frac{1}{2}[(1-2)-(1-1)] \quad \text{MeO} + \text{X} = \text{Me} + \text{XO}$$

按照化学热力学的理论，还原反应的标准等压位变化为：

$$\Delta Z^\ominus = -RT \ln K_p$$

热力学指出，化学反应在等温等压条件下，只有系统的自由能 Z 减小的过程才能自动进行，也就是说 $\Delta Z^\ominus < 0$ 时还原反应才能发生。对于反应 (1-1) 和 (1-2) 如果参加反应的物质彼此间不形成溶液或化合物，则反应 (1-1) 的标准等压位变化为

$$\Delta Z_{(1)}^\ominus = -RT \ln K_{p(1)} = -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2(\text{MeO})}} = RT \ln p_{\text{O}_2(\text{MeO})}$$

反应 (1-2) 的标准等压位变化为

$$\Delta Z_{(2)}^\ominus = -RT \ln K_{p(2)} = -RT \ln \frac{1}{p_{\text{O}_2(\text{XO})}} = RT \ln p_{\text{O}_2(\text{XO})}$$

式中的反应平衡常数用相应氧化物的离解压来表示。

因此，还原反应向生成金属方向进行的条件是

$$\Delta Z^{\ominus} = \frac{1}{2}(\Delta Z_{(2)}^{\ominus} - \Delta Z_{(1)}^{\ominus}) < 0$$

即

$$\Delta Z_{(2)}^{\ominus} < \Delta Z_{(1)}^{\ominus}$$

或者

$$p_{O_2(XO)} < p_{O_2(MeO)}$$

由此可知，还原反应向生成金属方向进行的热力学条件是还原剂的氧化反应的等压位变化小于金属的氧化反应的等压位变化；或者说，只有当金属氧化物的离解压 $p_{O_2(MeO)}$ 大于还原剂氧化物的离解压 $p_{O_2(XO)}$ 时，还原剂才能从金属氧化物中还原出金属来。也就是说，还原剂与氧生成的氧化物应该比被还原的金属氧化物稳定，即 $p_{O_2(XO)}$ 比 $p_{O_2(MeO)}$ 小得愈多，则 XO 愈稳定，金属氧化物也就愈易被还原剂还原。因此，凡是对氧的亲和力比被还原的金属对氧的亲和力大的物质，都能作为该金属氧化物的还原剂。这种关系可以从氧化物的 $\Delta Z^{\ominus}-T$ 图 [1]（见图 1-1）得到说明。氧化物的 $\Delta Z^{\ominus}-T$ 图是以含一摩尔氧的金属氧化物的生成反应的 ΔZ^{\ominus} 作纵坐标 以温度 T 作横坐标，将各金属氧化物生成的 $\Delta Z^{\ominus}=a+bT$ 关系在图上作直线而绘成的。由于各种金属对氧的亲和力大小不同，所以各氧化物生成反应的直线在图中的位置高低不一样。下面先对图作一些必要的说明。

(1) 随着温度升高， ΔZ^{\ominus} 增大，各种金属的氧化反应愈难进行。因为 $\Delta Z^{\ominus} = RT \ln p_{O_2(MeO)}$ ，也就是温度升高，金属氧化物的离解压 $p_{O_2(MeO)}$ 将增大，金属对氧的亲和力将减小，因此还原金属氧化物通常要在高温下进行。

(2) $\Delta Z^{\ominus}-T$ 关系线在相变温度处，特别是在沸点处发生明显的转折。这是由于系统的熵在相变时发生了变化。

(3) CO 生成的 $\Delta Z^{\ominus}-T$ 关系的走向是向下的，即 CO 的 ΔZ^{\ominus} 随温度升高而减小。

(4) 在同一温度下，图中位置愈低的氧化物，其稳定度也愈大，即该元素对氧的亲和力愈大。

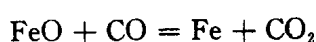
根据上述热力学原理，分析氧化物的 $\Delta Z^{\ominus}-T$ 图，可得以下结论：

(1) $2C + O_2 = 2CO$ 的 $\Delta Z^{\ominus}-T$ 关系线差不多与很多金属氧化物的关系线相交。这说明在一定条件下碳能还原很多金属氧化物（如铁、钨等的氧化物），在理论上甚至 Al_2O_3 也可在高于 $2000^{\circ}C$ 时被碳还原。

(2) $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ 的 $\Delta Z^{\ominus}-T$ 关系线在铜、铁、镍、钴、钨等氧化物的关系线以下。这说明在一定条件下氢可以还原铜、铁、镍、钴、钨等氧化物。

(3) 位于图中最下面的几条关系线所代表的金属如钙、镁等与氧的亲和力最大。所以，钛、锆、钽、铀等氧化物可用钙、镁等作还原剂，即所谓金属热还原。

但是，必须指出： $\Delta Z^{\ominus}-T$ 图只表明了反应在热力学上是否可能，并未涉及过程的速度问题。同时，这种图线都是标准状态线，对于任意状态则要另加换算。例如，在任意指定温度下各金属氧化物的离解压究竟是多少？用碳或氢去还原这些金属氧化物的热力学条件是怎样的？这些是无法从 $\Delta Z^{\ominus}-T$ 图上直接看出的。虽然 $\Delta Z^{\ominus}-T$ 图告诉我们：碳的不完全氧化（生成 CO）反应线与其他金属氧化物相反，能与很多金属氧化物线相交，用碳作还原剂，原则上可以把各种金属氧化物还原成金属，但是，正如下面两个还原反应所表示的那样，它们究竟如何实现，不仅取决于温度，而且还取决于 CO/CO_2 或 H_2/H_2O 的比值。



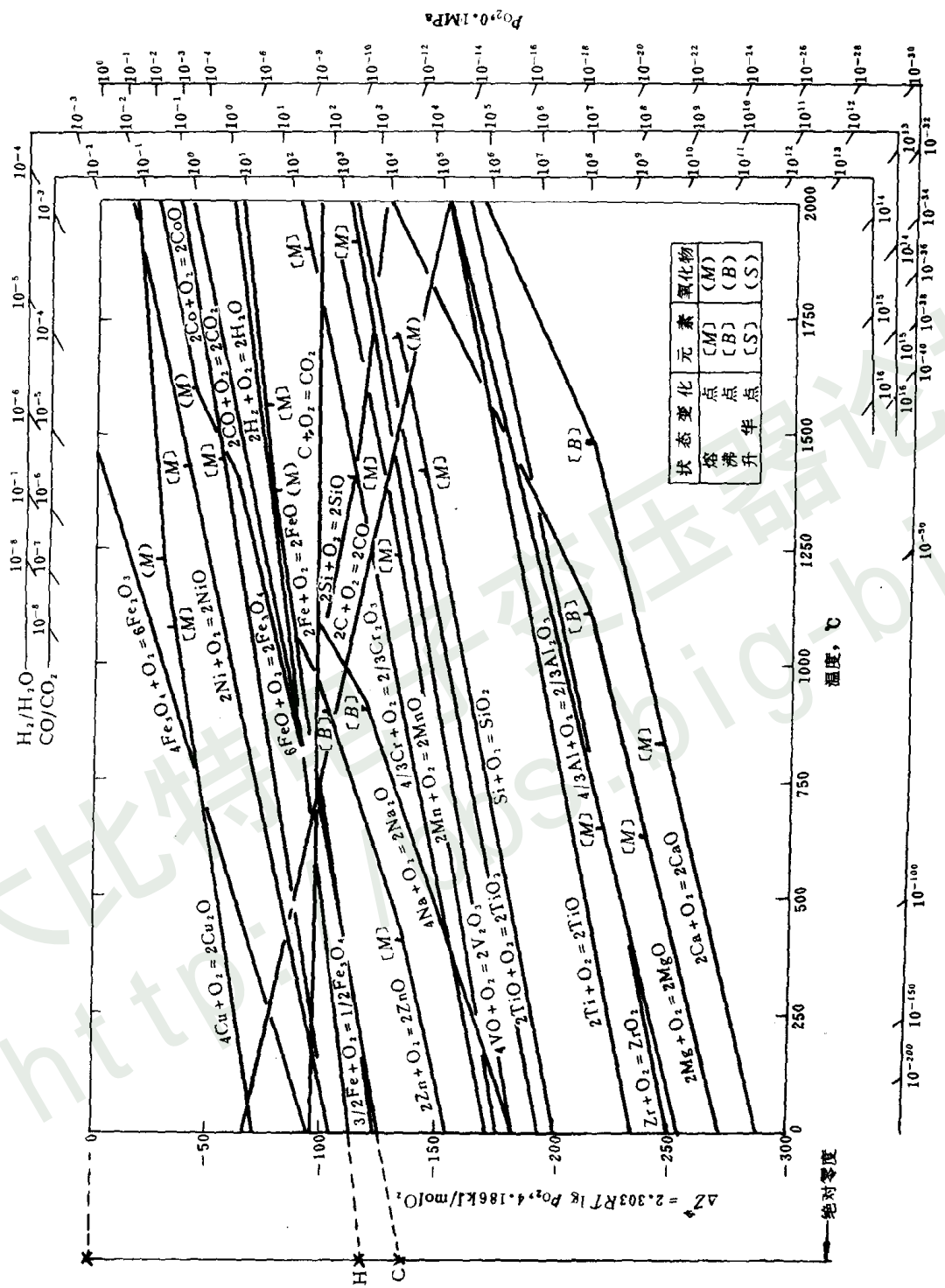
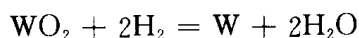


图 1-1 氧化物的 $\Delta Z^* - T$

$$\Delta Z = \Delta Z^{\ominus} - 4.576T \lg \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}}$$



$$\Delta Z = \Delta Z^{\ominus} - 4.576T \times 2 \lg \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

上面两式说明 $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ 或 $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 愈大，相应还原反应的 ΔZ 就愈负，即在指定温度下的还原趋势愈大，或开始的还原温度可愈低。这类问题用 $\Delta Z^{\ominus}-T$ 图无法直接说明。为了解决这类问题，在 $\Delta Z^{\ominus}-T$ 图的右侧附加 p_{O_2} 、 $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ 、 $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 三个专用坐标，就便于得到定量的解答了。下面用生成反应线较少的图（见图 1-2）讨论其原理和使用方法。

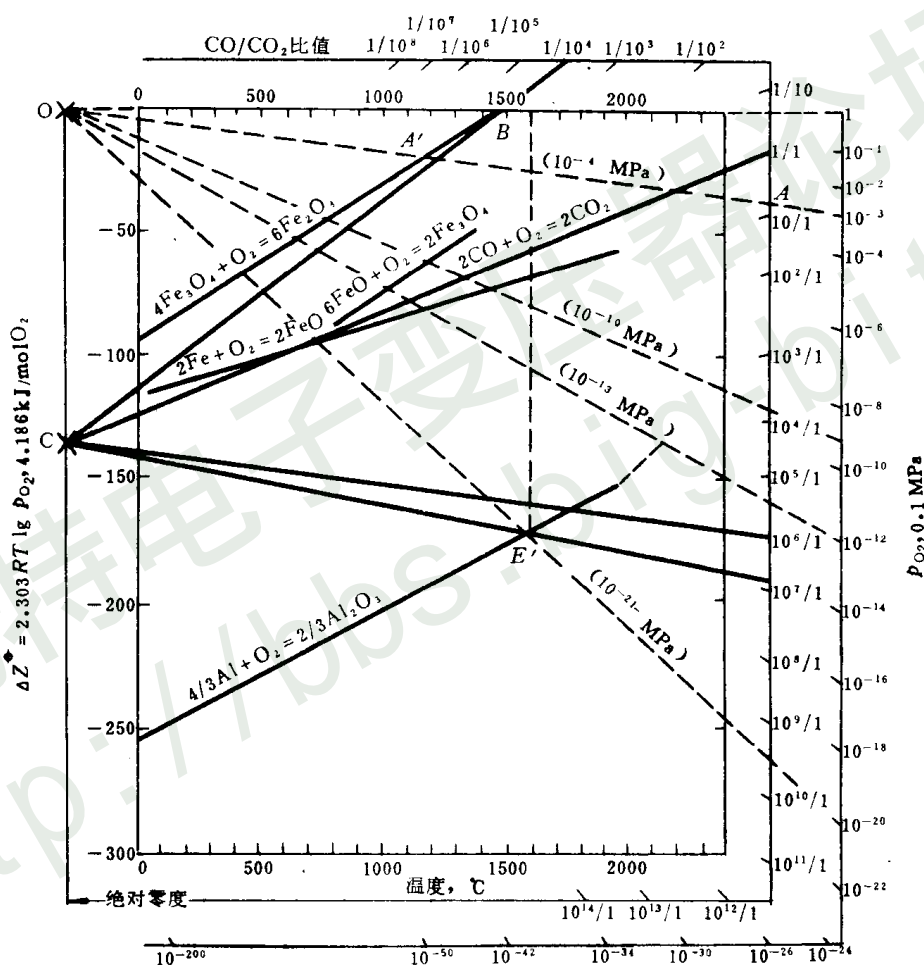


图 1-2 氧化物 $\Delta Z^{\ominus}-T$ 图附加的专用坐标解说明图

关于 p_{O_2} 专用坐标的使用 附加 p_{O_2} 坐标的目的是要在任意指定温度下立即读出相应氧化物离解反应的平衡常数即离解压来。如何求得离解压 p_{O_2} 与任意氧分压 p'_{O_2} 的关系呢？现举两价金属氧化物为例加以说明。

任意纯氧化物生成反应 ($2\text{Me} + \text{O}_2 = 2\text{MeO}$) 的标准等压位变化为 $\Delta Z^{\ominus} = -4.576T \lg \frac{1}{p_{\text{O}_2}} =$

4.576Tlg p_{O_2} ，那末，在任意状态下， $\Delta Z = 4.576Tlg p_{O_2} - 4.576Tlg p'_{O_2}$ 。因为生成反应是离解反应的逆反应，故式中 p_{O_2} 是氧化物的离解压， p'_{O_2} 则是实际的任意氧分压。用 $\Delta Z'$ 表示 $4.576Tlg p'_{O_2}$ 这一项自由能变量的数值，所以 $\Delta Z = \Delta Z^\ominus - \Delta Z'$ 。 $\Delta Z^\ominus - T$ 图中各氧化物 $\Delta Z^\ominus = a + bT$ 的关系线是在 Me 和 MeO 都为纯物质以及 $p'_{O_2} = 1\text{atm}$ ($\sim 10^5\text{Pa}$) 的条件下绘制出来的。对于 p'_{O_2} 小于 1atm ($\sim 0.1\text{MPa}$) 的任何纯态体系来说，反应的自由能变量，如上所说多了一项 $\Delta Z' = 4.576Tlg p'_{O_2}$ 。当反应平衡时 $\Delta Z = 0$ ，从而 $\Delta Z^\ominus = \Delta Z'$ ，即 $4.576Tlg p_{O_2} = 4.576Tlg p'_{O_2}$ 。如果指定的任意氧分压恰好就是平衡态 ($\Delta Z^\ominus = \Delta Z'$) 则这个任意氧分压就是离解压，即 $p'_{O_2} = p_{O_2}$ ，这样就把离解压与 p'_{O_2} 坐标联系起来了。因此，如把 p'_{O_2} 小于 1atm ($\sim 0.1\text{MPa}$) 时的 $\Delta Z' - T$ 关系线也画在图中，则 $\Delta Z' - T$ 和 $\Delta Z^\ominus - T$ 这两条线相交的交点温度就是体系在给定 p'_{O_2} 下的平衡温度，而且在交点温度下 $p'_{O_2} = p_{O_2}$ 。通过图左边的氧点 O，向图右方向再作一系列的 $\Delta Z' = 4.576Tlg p'_{O_2}$ 的虚线。这样图上就有 $\Delta Z = 4.576Tlg p_{O_2} - 4.576Tlg p'_{O_2}$ 关系式中的两种直线。一种是向右上倾斜的实线，表示氧化物生成反应的 $\Delta Z^\ominus = 4.576Tlg p_{O_2}$ ，一种是向右下倾斜的虚线，表示氧原点与 p'_{O_2} 坐标联线的 $\Delta Z' = 4.576Tlg p'_{O_2}$ 。例如，图中位置最高，向右上倾斜的一条直线是 Fe_2O_3 的标准生成反应线，另有一条向右下倾斜的 $OA'A$ 虚线是过 O 点与 p'_{O_2} 坐标 10^{-3} 的连线，两线在 A' 处相交，表示该两线在 1200°C 时相等而平衡，即 Fe_2O_3 在 1200°C 时的离解压 $p_{O_2} = 1 \times 10^{-3}\text{atm}$ ($\sim 10^{-4}\text{MPa}$)。此例在其他温度下两线不相交，则两线的距离表示 ΔZ ，例如，在 500°C 时，如图 OA 线在 Fe_2O_3 生成反应线之上， ΔZ 为负， Fe_3O_4 自动氧化， Fe_2O_3 不离解；在 1500°C 时， OA 线在 Fe_2O_3 生成反应线之下， ΔZ 为正， Fe_3O_4 不氧化， Fe_2O_3 自动离解。

氧点 O 的坐标又是如何确定的呢？图中从 O 点至 p'_{O_2} 坐标所画的一系列虚线是用一系列不同的氧分压表示的 $\Delta Z' = 4.576Tlg p'_{O_2}$ 的线。一摩尔氧从初态 1 大气压膨胀到任意压力 p'_{O_2} 时，过程的等压位变化为 $\Delta Z' = 4.576Tlg p'_{O_2}$ 。当温度趋近于绝对零度时，任意氧分压的 $\Delta Z' = 4.576Tlg p'_{O_2} = 0$ ，故在 $\Delta Z^\ominus - T$ 图的纵坐标 $\Delta Z^\ominus = 0$ 处画一水平横线，左边交于 O 点，这就是氧的原点。右边与 p'_{O_2} 坐标相交之处 $p'_{O_2} = 1\text{atm}$ ($\sim 0.1\text{MPa}$) 因为在此压强时任何温度的等压位变量都等于零，在此坐标以下，刻度为 p'_{O_2} 小于 1atm ($\sim 0.1\text{MPa}$)，符合 ΔZ 值愈下愈负的关系。

从图 1-2 可以看出任何虚线与任何氧化物的 $\Delta Z^\ominus - T$ 线相交时，我们就能把相当于此交点温度下的平衡氧分压直接从 p'_{O_2} 专用坐标上读出来。例如，求在 1200°C 时 Fe_2O_3 的离解压，只要从图中标出 Fe_2O_3 生成反应线与 1200°C 的垂线相交的点 A' ，连结 OA' 并延长交 p'_{O_2} 坐标于 10^{-3} 点，便可得出 Fe_2O_3 在 1200°C 时离解压为 $1 \times 10^{-3}\text{atm}$ ($\sim 10^{-4}\text{MPa}$)。用同样的方法可知在 1200°C 时， Fe_3O_4 的离解压为 $1 \times 10^{-9}\text{atm}$ ($\sim 10^{-10}\text{MPa}$)， FeO 的离解压为 $1 \times 10^{-12}\text{atm}$ ($\sim 10^{-13}\text{MPa}$)。又如要找出 1620°C 时 Al_2O_3 生成反应的 p'_{O_2} 值，只要从图中标出 Al_2O_3 生成反应线与 1620°C 的垂线相交于点 E' ，连结 OE' 并延长交 p'_{O_2} 坐标于 10^{-20} 点。这 10^{-20}atm ($\sim 10^{-21}\text{MPa}$) 就是欲求的 p'_{O_2} 值。这个数值说明，纯的 Al_2O_3 在 1620°C 温度中，即使在氧压力小到 10^{-20}atm ($\sim 10^{-21}\text{MPa}$) 的气氛中还是稳定的。如果氧的压力小于这个数值， Al_2O_3 就变得不稳定。事实上，要在体系中使氧的压力小于 10^{-20}atm ($\sim 10^{-21}\text{MPa}$) 通常是不容易办到的。所以 Al_2O_3 在这些条件下通常是一种很稳定的氧化物。

关于 CO/CO_2 比值专用坐标的使用 在氧化物 $\Delta Z^\ominus-T$ 图上附加 CO/CO_2 或 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 比值坐标, 其目的在于能从图上对反应 $2\text{CO}+\text{O}_2=2\text{CO}_2$ (或反应 $2\text{H}_2+\text{O}_2=2\text{H}_2\text{O}$) 直接读出某温度时的 CO/CO_2 或 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$, 从而能迅速确定各金属氧化物被 CO 或 H_2 还原的可能性和条件。

对于 CO 的氧化反应 $2\text{CO}+\text{O}_2=2\text{CO}_2$, 两项式直线关系为

$$\Delta Z^\ominus = -565.11 + 0.1737$$

用平衡常数表示为

$$\Delta Z^\ominus = -4.576T \lg \frac{p_{\text{CO}_2}^2}{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = 4.576T \lg \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2}$$

两个关系式应相等:

$$4.576T \lg \frac{p_{\text{CO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}{p_{\text{CO}_2}^2} = -565.11 + 0.1737$$

故得

$$2 \lg \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} + \lg p_{\text{O}_2} = -\frac{123.49}{T} + 0.0380$$

从此式可看出, CO/CO_2 取决于 T 和 p_{O_2} 值。图中 CO 的氧化反应是标准状态线, 将此反应线的 $\Delta Z^\ominus-T$ 线向左延长交于绝对零度纵坐标得点 C , 这就是碳的原点。同时, 将这根线向右上方延长, 交于表示 CO/CO_2 的专用坐标线, 并把这个点的刻度定为 $1/1$; 那末, 这条线上的 p_{O_2} 与 T 的关系必须符合 $\lg p_{\text{O}_2} = -\frac{123.49}{T} + 0.0380$, 因为已经决定 $\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{1}{1}$ 。由此可以算出: 当温度为 1000°C 时, $p_{\text{O}_2} \approx 10^{-14} \text{atm}$ ($\sim 10^{-15} \text{MPa}$)。从图上读出的也是这一个数。可见该坐标的刻度是符合这个关系的。 CO/CO_2 比值坐标的刻度是从 $1/1$ 出发按对数关系划刻的。越往下走 $\lg p_{\text{O}_2}$ 必定越负, 则从 $\lg p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ 与 $\lg p_{\text{O}_2}$ 的关系就可知道 CO/CO_2 越往下越大。

利用上述坐标, 求反应 $2\text{CO}+\text{O}_2=2\text{CO}_2$ 在 1500°C 时 CO/CO_2 如果已知 p_{O_2} 为 1 大气压, 可以从图上的 C 点通过 B 点画线延长交得 $\text{CO}/\text{CO}_2=1/10^4$; 如果已知 p_{O_2} 为 10^{-6}atm ($\sim 10^{-7} \text{MPa}$) 首先画一条从 O 点至 10^{-6}atm ($\sim 10^{-7} \text{MPa}$) 的线, 接着找到这条线与从温度横坐标上 1500°C 处画下的垂线相交点, 再从 C 点通过此相交点画一条线, 这条线与 CO/CO_2 坐标的交点就是所求的 CO/CO_2 值 $1/10$ 。同样, 可以求得 $p_{\text{O}_2}=10^{-20} \text{atm}$ ($\sim 10^{-21} \text{MPa}$) 时, CO/CO_2 为 $10^6/1$ 。

下面举例说明如何确定金属氧化物被还原时的 CO/CO_2 。例如, 就 Al_2O_3 生成反应求在 1620°C Al_2O_3 被 CO 还原时 CO/CO_2 是多少。用图解法从 1620°C 处作垂线交 Al_2O_3 生成反应线于 E' 点, 然后从 C 点通过 E' 点画一直线交于 CO/CO_2 坐标线上 $10^6/1$ 和 $10^7/1$ 之间的一点, 即为所求的 CO/CO_2 值。注意 CO/CO_2 坐标是对数关系刻度的, 该点位于 $10^6/1$ 和 $10^7/1$ 之间, 离 $10^6/1$ 相距 0.75 , 而 0.75 的反对数是 5.66 , 故 $\text{CO}/\text{CO}_2=5.66 \times 10^6$ 为平衡比值, 就是说 CO 的浓度要高于此值才能使 Al_2O_3 还原。可是, 我们知道, 甚至较纯的一氧化碳都可能含有比这个数大得多的二氧化碳, 可见 Al_2O_3 在 1620°C 时即使用所谓纯一氧化碳也不能被还原。关于 FeO 用 CO 还原的情况, 从图可知, 在 1000°C 时, CO/CO_2 的平衡比值约为 $2.5/1$, 就是说 CO 的浓度约为 72% 时, FeO 的还原才开始进行。

H_2/H_2O 比值专用坐标与 CO/CO_2 比值专用坐标的原理相类似，图解的方法也一样，这里不再赘述。

2. 金属氧化物还原反应的动力学

研究化学反应有最重要的两个问题。一个是反应能否进行，进行的趋势大小和进行的限度如何，这是热力学讨论的问题；另一个是反应进行的速度以及各种因素对反应速度的影响等，这就是动力学所研究的问题。研究化学反应的动力学对于改进生产、提高生产率具有重大的意义。在任何生产过程中，设备的生产能力与生产过程的反应速度有关。了解和研究反应进行的机理，从而控制反应速度，就能尽量加快有利的反应，尽量减慢不利的反应。从实践中知道，有些化学反应进行得较快，例如，铝在空气中很快生成氧化铝薄膜；有些化学反应进行得很慢，例如，煤在空气中的氧化几乎不易察觉。另一方面，同一反应在不同的外界条件下其反应速度也不一样。例如，氢和氧在常温时，反应速度实际上等于零；而当温度升高到 700°C 以上时，则成为爆炸反应。可见反应速度除取决于反应物的本性外，也受反应所处条件的影响。影响反应速度的因素是多方面的，例如，反应物的浓度、反应进行时的温度以及是否存在催化剂等等。

研究化学反应动力学时一般分为均相反应动力学和多相反应动力学。所谓均相反应就是指在同一个相中进行的反应，即反应物和生成物或者是气相的，或者是均匀液相的；所谓多相反应就是指在几个相中进行的反应，虽然在反应体系中可能有多数相，实际上参加多相反应的一般是两个相。多相反应包括的范围是很广的，在冶金、化工中的实例极多，如

表 1-3 多相反应的例子

界 面	反 应 类 型	例 子
固-气	固体吸附气体 $\text{固}_1 + \text{气} \rightarrow \text{固}_2$ $\text{固} + \text{气}_1 \rightarrow \text{气}_2$ $\text{气}_1 \rightarrow \text{固} + \text{气}_2$ $\text{固}_1 \rightarrow \text{固}_2 + \text{气}$ $\text{固}_1 \text{ 气}_1 \rightarrow \text{固}_2 + \text{气}_2$	物理吸附 金属的氧化： $n\text{Me} + \frac{1}{2}m\text{O}_2 \rightarrow \text{Me}_n\text{O}_m$ C + $1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ ；羰化： $\text{Ni} + 4\text{CO} \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4$ 氯化： $\text{W} + 3\text{Cl}_2 \rightarrow \text{WCl}_6$ ；氟化： $\text{W} + 3\text{F}_2 \rightarrow \text{WF}_6$ 羰基物的分解： $\text{Ni}(\text{CO})_4 \rightarrow \text{Ni} + 4\text{CO}$ 碳酸盐、硫酸盐等的分解： $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ 氧化物的还原： $\text{FeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_2$ 氯化物的还原： $\text{FeCl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + 2\text{HCl}$
固-液	$\text{固} \rightarrow \text{液}$ $\text{固} + \text{液}_1 \rightleftharpoons \text{液}_2$ $\text{固}_1 + \text{液}_1 \rightarrow \text{固}_2 + \text{液}_2$	金属的熔化 溶解-结晶 置换沉淀
固-固	$\text{固}_1 \rightarrow \text{固}_2$ $\text{固}_1 + \text{固}_2 \rightarrow \text{固}_3 + \text{气}$ $\text{固}_1 + \text{固}_2 \rightarrow \text{固}_3 + \text{固}_4$	烧 结 碳还原氧化物： $\text{FeO} + \text{C}$ [实际上 CO 在起作用] 金属还原氧化物
液-气	$\text{液} \rightleftharpoons \text{气}$ $\text{液}_1 + \text{气} \rightarrow \text{液}_2$ $\text{液}_1 + \text{气} \rightarrow \text{固} + \text{液}_2$	蒸发-冷凝 气体溶于金属熔体中 溶液氢还原
液-液	$\text{液}_1 \rightleftharpoons \text{液}_2$	熔渣-金属熔体间反应；溶剂萃取

表 1-3 所示。多相反应一个突出的特点就是反应中反应物质间具有界面。按界面的特点，多相反应一般包括五种类型：(1) 固-气反应；(2) 固-液反应；(3) 固-固反应；(4) 液-气反应；(5) 液-液反应。例如，固体与气体间的反应界面是固体与气体的接触表面，在液体与液体间反应的界面是两个不互溶的液体的接触表面。在粉末冶金中所碰到的多数是多相反应，特别是固-气多相反应。

(1) 一般规律，气体间两个分子能相互作用的必要条件是相互碰撞。然而，并不是每一次碰撞都能引起反应的，只有那些在碰撞的一瞬间具有高于必要能量的分子才能发生相应的反应。可以认为：当外界情况不变时，碰撞的次数愈多，相互作用的机会也就愈多，反应进行愈快。在外界条件不变时，任一化学反应的速度不是常数，而是随时间变化的。随着反应物的逐渐消耗，反应速度就逐渐减小。通常，化学反应速度以单位时间内反应物浓度的减小或生成物浓度的增加来表示。浓度的单位常用摩尔每升 (mol/L) 表示，时间则根据反应速度快慢，用秒、分或小时表示。反应速度的数值在各个瞬间是不同的。用在 t_2-t_1 的一段时间内浓度变化 c_2-c_1 来表示这段时间内反应的平均速度

$$v_{\text{平}} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

另一方面，也可以用在无限小的时间内浓度的变化来表示反应速度

$$v = \pm \frac{dc}{dt}$$

反应速度总认为是正的，而 $\frac{c_2-c_1}{t_2-t_1}$ 和 $\frac{dc}{dt}$ 既可以为正数，也可以为负数，这要看浓度 c 是表示一种反应物的浓度还是表示一种生成物的浓度而定。前者的浓度随时间而减小，即 $c_2 < c_1$ 和 $\frac{dc}{dt} < 0$ ，所以，为了使反应速度有正值，在公式前取负号；后者的浓度随时间而增加，即 $c_2 > c_1$ 和 $\frac{dc}{dt} > 0$ ，所以，为了使反应速度有正值，在公式前取正号。

1) 均相反应的速度方程式 反应物的浓度与反应速度的关系，有下列规律：当温度一定时，化学反应速度与反应物浓度的乘积成正比，这个定律叫质量作用定律，例如，反应 $A+B \rightarrow C+D$ ，按质量作用定律则有：

$$v \propto c_A \cdot c_B$$

$$v = k \cdot c_A \cdot c_B$$

式中 k ——反应速度常数。

对同一反应，在一定温度下， k 是一个常数。当 $c_A=c_B=1$ 时， $k=v$ ，即当各反应物的浓度都等于 1 时，速度常数 k 就等于反应速度 v 。 k 值愈大，表示反应速度也愈大，因此，反应速度常数常用来表示反应速度的大小。

一级反应的反应速度与浓度的关系式为

$$-\frac{dc}{dt} = kc$$

将上式移项积分

$$-\int \frac{dc}{c} = \int k dt$$

即

$$\ln c = -kt + B$$

对于一级反应，反应物浓度的对数与反应经历的时间成直线关系。若反应开始时（即

$t=0$) 的浓度为 c_0 , 则 $c=c_0$, 代入上式, 则得 $\ln c_0=B$ (积分常数) 由此可得:

$$\ln c_0 - \ln c = kt$$

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt$$

$$\therefore k = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c}$$

所以, 如果知道反应开始时反应物的浓度 c_0 及 t 时间后反应物的浓度 c 就可计算出反应速度常数 k 。若时间的单位用秒, 则一级反应 k 的单位为秒⁻¹, 而与浓度的单位无关。

2) 活化能 有些反应例如煤燃烧时可放出热量, 要使煤燃烧还须加热, 这说明温度对反应速度有影响。例如反应 $A+B \rightleftharpoons C+D$ 正反应的 $v=k \cdot c_A \cdot c_B$ 逆反应的 $v'=k' \cdot c_C \cdot c_D$, 平衡时 $k \cdot c_A \cdot c_B = k' \cdot c_C \cdot c_D$, $\frac{c_C \cdot c_D}{c_A \cdot c_B} = \frac{k}{k'} = K$, K 为平衡常数。根据平衡常数与温度的关系 $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$, 有

$$\frac{d \ln \frac{k}{k'}}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

如 $\Delta H = E - E'$, 那末,

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln k'}{dT} = \frac{E'}{RT^2}$$

将上两式积分可得

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + B$$

$$\ln k' = -\frac{E'}{RT} + B_1$$

式中 B 、 B_1 ——积分常数。

这说明反应速度常数的对数 ($\ln k$ 或 $\lg k$) 与温度的倒数 ($1/T$) 成直线关系 (见图 1-3)。 $-E/R$ 为直线斜率, 常数 B 为直线在纵轴上的截距。实践证明此式可较准确地反映出反应速度随温度的变化, 此式称为阿累尼乌斯方程式。若以 $\ln A$ 代替 B , 则阿累尼乌斯方程式可改写为

$$k = A \cdot e^{-E/RT}$$

式中 A —— 常数, 称频率因子;

E —— 活化能。

活化能是反应的一个特征量, 决定着温度对反应速度的影响。如何认识活化能, 有两个理论, 即碰撞理论和活化络合物理论。

碰撞理论 该理论提出的基础是反应 $A+B \rightarrow AB$ 要能进行, 两个分子 A 和 B 必须碰撞。但是, 把计算的碰撞分子数和实验确定的反应分子数进行比较, 发现有两个矛盾。第一, 碰撞分子数为反应分子数的 10^{17} 倍, 也就是说 10^{17} 次碰撞中只有一次碰撞是有效的; 第

二 温度每提高 10°C 双分子碰撞次数约增加 2% ，而化学反应速度则增加 $200\%\sim 300\%$ 。为此，只能假定碰撞分子的能量必须大于某一数量才能发生反应，其他碰撞分子都无效果。有效碰撞数只是气体中总碰撞数的一小部分，故反应速度等于碰撞总数乘以有效碰撞分数。

活化络合物理论 碰撞理论假设分子是刚性球体，但是，对复杂分子来说，除了平动能外还必须考虑其他形式的分子能，如转动能、振动能。三个或更多分子同时碰撞才能发生的反应，按碰撞理论是不可能的。对 $AB\rightarrow A+B$ 这种类型的分解反应也很难用碰撞理论来解释。因此，1935 年艾林 (H. Eyring) 提出了活化络合物理论。这种理论假定在所有化学反应中都有一种中间形态的活化络合物生成。活化络合物是由那些具有足够能量，能彼此紧密接近的反应分子按反应物 \rightleftharpoons 活化络合物 \rightarrow 生成物的方式相互作用而形成的。活化络合物是暂时存在的分子，它们能以一定的速度分解而产生生成物。反应活化能是反应分子为形成反应所必需的活化络合物而必须具有的附加能量 (见图 1-4)。



图 1-3 反应速度常数的对数与温度倒数的关系

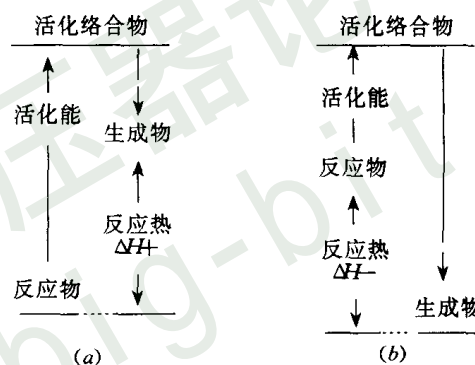


图 1-4 吸热反应 (a) 和放热反应 (b) 的活化能

$\Delta H = E - E'$ 。若 $E > E'$ ，由反应物变成生成物是吸热反应，整个反应过程中吸收的能量大于放出的能量；若 $E < E'$ 由反应物变成生成物是放热反应，整个反应过程中吸收的能量小于放出的能量。

从公式 $k = A \cdot e^{-E/RT}$ 中可以看出，若反应的活化能 E 大，则速度常数 k 小，即反应速度慢；相反， E 小，则反应速度快。一般化学反应的活化能在 $40000\sim 400000\text{J/mol}$ 之间， E 小于 40000J/mol 的反应速度是很快。降低反应的活化能是提高反应速度的重要措施。催化剂之所以能加快反应速度，就是因为能降低反应的活化能。各种化学反应在一定条件下有一定的活化能。实践证明，温度对活化能的影响不大，温度主要是使高于平均速度的分子数增加，分子间有效碰撞比例增加，因此，反应速度加快。

(2) 多相反应的特点 前已指出，反应物之间有界面存在是多相反应的特点。此时影响反应速度的因素更复杂，除了反应物的浓度、温度外，还有许多重要的因素。例如，界面的特性 (如晶格缺陷)、界面的面积、界面的几何形状、流体的速度、反应相的比例、核心的形成 (如从液体中沉淀固体；从气相中沉积固体)、扩散层等等。更值得注意的是固-液

反应和固-气反应中固体反应产物的特性。

1) 多相反应的速度方程式 先研究固-液反应的简单情况，例如，金属在酸中的溶解，设酸的浓度保持不变，则反应速度为（负号表示固体重量是减少的）

$$-\frac{dW}{dt} = kAc$$

式中 W —— 固体在时间 t 的质量；

A —— 固体的表面积；

c —— 酸的浓度；

k —— 速度常数。

但是，固体的几何形状在固-液反应和固-气反应中对过程的速度起主要作用。如果固体是平板状的，在整个反应中表面积是常数（忽略侧面的影响），则速度将是常数；如果固体近似球状或其他形状，随着反应的进行，表面积不断改变，则反应速度也将改变。假如对这种改变不加考虑，则预计的反应速度与实际相差甚大。

平板状固体溶解时表面积 A 为常数，故反应速度方程式为

$$-\int_{W_0}^W dW = kAc \int_0^t dt$$

$$W_0 - W = kAct$$

$W_0 - W$ 与 t 的关系为直线关系，其斜率为 kAc ，由此可以计算出 k 。

球状固体溶解时，表面积 A 随时间而减小，故反应速度方程式为

$$A = 4\pi r^2$$

$$W = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \rho$$

$$\therefore r = \left(\frac{3}{4\pi} \cdot \frac{W}{\rho} \right)^{1/3}$$

$$A = 4\pi r^2 = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \cdot W^{2/3}$$

式中 r —— 固体的半径；

ρ —— 固体的密度。

将 r, A 值代入

$$-\frac{dW}{dt} = kAc \text{ 得}$$

$$-\frac{dW}{dt} = k4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} \cdot W^{2/3} \cdot c = KW^{2/3}$$

$$\text{将上式积分 } -\int_{W_0}^W \frac{dW}{W^{2/3}} = K \int_0^t dt$$

得

$$3(W_0^{1/3} - W^{1/3}) = Kt$$

$W_0^{1/3} - W^{1/3}$ 与 t 的关系或者 $W^{1/3}$ 与 t 的关系是直线关系，这已为实践所证实。

如用已反应分数来表示速度方程式时，对不同几何形状的动力学方程式可推导出不同的形式。固体的已反应分数可表示为 $X = \frac{W_0 - W}{W_0}$ ，例如对于球体。

$$X = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho} = 1 - \frac{r^3}{r_0^3}$$

所以 $\frac{r^3}{r_0^3} = 1 - X$, $r = r_0 (1 - X)^{1/3}$ 。

将 $A = 4\pi r^2$, $W = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho$ 代入 $-\frac{dW}{dt} = kAc$ 得:

$$-4\pi r^2 \rho \frac{dr}{dt} = 4\pi r^2 kc$$

将上式积分:

$$-\int_{r_0}^r dr = \frac{kc}{\rho} \int_0^t dt$$

得

$$r_0 - r = \frac{kc}{\rho} \cdot t$$

将 $r = r_0 (1 - X)^{1/3}$ 代入得

$$r_0 - r_0 (1 - X)^{1/3} = \frac{kc}{\rho} \cdot t$$

$$1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{kc}{r_0 \rho} \cdot t = Kt$$

$1 - (1 - X)^{1/3}$ 与 t 成直线关系, 这也为实验所证实 (见图 1-5)。

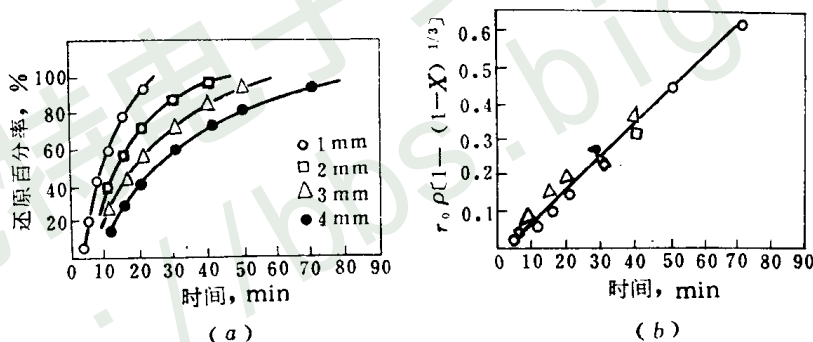


图 1-5 950°C 时球形磁铁矿粒被 CO 还原的速度方程

(a) 还原百分率与时间的关系; (b) 同 (a), 但考虑了球体表面积的改变

由于有扩散层存在, 多相反应可以由扩散环节、化学环节或中间环节控制, 看最慢的步骤是什么而定。拿简单的固-液反应来分析, 固体是平板状, 其面积为 A , 反应剂的浓度为 c , 界面上的反应剂浓度为 c_i , 扩散层的厚度为 δ , 扩散系数为 D 。可能有三种情况: i) 界面上的化学反应速度比反应剂扩散到界面的速度快得多, 于是 $c_i = 0$ 。这种反应是扩散环节控制的, 其速度 $= \frac{D}{\delta} A (c - c_i) = k_1 A c_0$ 。ii) 化学反应比扩散过程的速度慢得多, 这种反应是化学环节控制的, 其速度 $= k_2 A c_i^n$, n 为反应级数。iii) 两种速度快慢相近, 这种反应是中间环节控制的。这种情况较普遍, 在扩散层中具有浓度差, 但 $c_i \neq 0$ 其速度 $= k_1 A (c - c_i) =$

$k_2 A c_i^n$ 设 $n=1$ 则 $k_1 A (c - c_i) = k_2 A c_i$, 所以 $c_i = \frac{k_1}{k_1 + k_2} c$, 将 c_i 值代入速度公式得: 速度 $= \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} A c = k A c$ 。如果 $k_2 \ll k_1$, 则 $k = k_2$, 即化学反应速度常数比扩散系数小得多, 扩散进行快, 在浓度差较小的条件下能够有足量的反应剂输送到反应区, 整个反应速度取决于化学反应速度, 过程受化学环节所控制。如果 $k_1 \ll k_2$, 则 $k = k_1 = \frac{D}{\delta}$, 即化学反应速度常数比扩散系数大得多, 扩散进行得慢, 整个反应速度取决于反应剂通过扩散层厚度 δ 的扩散速度, 过程受扩散环节控制。当过程为扩散环节控制时, 化学动力学的结论很难反映化学反应的机理。

化学环节控制的过程强烈地依赖于温度, 而扩散环节控制的过程受温度的影响不大, 这是因为化学反应速度常数与温度成指数关系: $k = A_0 \cdot e^{-E/RT}$; 而扩散系数与温度成直线关系: $D = \frac{RT}{N} \frac{1}{2\pi r \eta}$ (斯托克斯方程) 因此 化学环节控制过程的活化能常常大于 41.86 kJ/mol, 中间环节控制过程的活化能为 20.93~33.488 kJ/mol, 而扩散环节控制过程的活化能较小, 为 4.186~12.558 kJ/mol。但在固-固反应中情况又不同, 其扩散系数随温度的指数方次而变化: $D = D_0 e^{-E/RT}$, 所以固相扩散过程均具有高活化能, 达 837.2~1674.4 kJ/mol。

根据以上的讨论可知: 一个反应过程的机理可由低温下的化学环节控制的过程转变为高温下的扩散环节控制的过程。研究温度对反应 $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$ 的影响 在速度常数与 $1/T$ 的图(图 1-6)中可以看到有两段斜率不同的直线, 分别对应于低温下的高活化能和高温下的低活化能。也就是说, 低温下的化学反应速度比扩散速度小得多, 过程是化学环节控制的; 在高温下, 化学反应速度比扩散速度大得多, 过程变为扩散环节所控制。在 600~800 时, $E = 173.7$ kJ/mol; 在 1100~1300℃ 时, $E = 6.28$ kJ/mol。所以, 提高温度、增大固体表面(细粒度)、活化反应表面、使用催化剂等均是强化反应的措施。

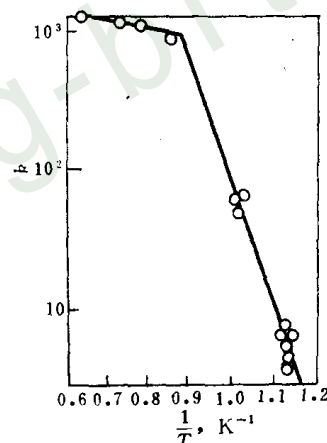


图 1-6 温度对反应 $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$ 速度常数的影响

现在, 进一步讨论固体反应产物的特性对反应动力学的影响。在多相反应中, 如果固体表面形成反应产物层——表面壳层, 则反应动力学受此壳层特性的影响。生成固体反应产物的有固-气反应(如金属的氧化、氧化物被气体还原), 也有固-液反应(如置换沉淀)。反应产物层可以是疏松的, 也可以是致密的。如果是疏松层, 则反应剂进入反应界面不受阻碍, 反应产物层不影响反应速度; 如果反应产物层是致密的, 反应剂又必须扩散通过此层才能达到反应界面, 则反应动力学大为不同。

如果在平面形成疏松的反应产物层, 而过程又为扩散层的扩散环节所控制, 过程的速度还是遵守方程式: 速度 $= \frac{D}{\delta} \cdot A \cdot c$ 。当球形颗粒形成疏松反应产物层时, 虽然界面面积随时间而减小, 但进行扩散的有效面积是常数, 速度方程式仍是: 速度 $= \frac{D}{\delta} \cdot A \cdot c = \frac{D}{\delta} \pi r^2$

如果反应产物层是致密的，则扩散层的阻力和固体反应产物层的阻力相比可以忽略不计，主要需考虑反应产物层的阻力。设反应产物层的厚度为 y 时间 t 时固体反应产物的质量为 W ，那末， $y=kW$ ， k 为常数。经过固体反应产物层的扩散可以用下面的方程式表示：

$$\frac{dW}{dt} = a \cdot \frac{D}{y} \cdot A \cdot c = \frac{a \cdot D \cdot A \cdot c}{k \cdot W}$$

式中 a ——计量因数。

当 c 是常数，即反应剂不断补充时，则

$$WdW = \frac{a}{k} D \cdot A \cdot c \cdot dt$$

将上式积分

$$\int WdW = \frac{a}{k} D \cdot A \cdot c \int dt$$

得

$$\frac{W^2}{2} = Kt + \text{常数}$$

W 与 t 的关系是抛物线，而 W 与 $t^{1/2}$ 的关系为直线。上式中的常数，当 $t=0$ ， $W=W_0$ 时可以求出。上述方程式又可写成

$$\frac{1}{2}(W_0^2 - W^2) = Kt$$

如果用已反应分数 $X = \frac{W_0 - W}{W_0}$ ，则抛物线方程式可变为

$$X = \frac{W_0 - W}{W_0} = 1 - \frac{W}{W_0}$$

$$\frac{W}{W_0} = 1 - X$$

$$W^2 = W_0^2(1 - X)^2$$

代入 $W_0^2 - W^2 = 2Kt$ 得

$$W_0^2 - W_0^2(1 - X)^2 = 2Kt$$

$$1 - (1 - X)^2 = \frac{2K}{W_0^2}t = K't$$

如果固体是球状，在反应过程中 A 是不断改变的，则上述的分析不能适用。下面介绍简德尔 (W. Jander)⁽²⁾1927 年提出的近似的解法，其他更确切的方程式都是在此基础上改进的。设产物层厚度的增长速度与其厚度成反比

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y}$$

$$ydy = kdt$$

式中 y ——产物层厚度；

k ——比例常数。

将上式积分得

$$y^2 = 2kt$$

如果 r_0 为颗粒的原始半径， ρ 是固体的密度，则已反应分数为

$$X = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho - \frac{4}{3}\pi (r_0 - y)^3 \rho}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho} = 1 - \frac{(r_0 - y)^3}{r_0^3} = 1 - \left(1 - \frac{y}{r_0}\right)^3$$

$$1 - X = \left(1 - \frac{y}{r_0}\right)^3$$

$$(1 - X)^{1/3} = 1 - \frac{y}{r_0}$$

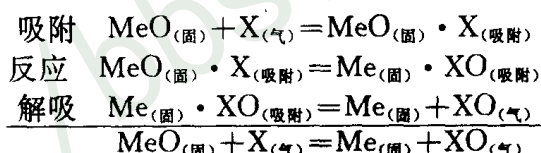
$$\therefore y = r_0 [1 - (1 - X)^{1/3}]$$

将 y 值代入 $y^2 = 2kt$ 得

$$[1 - (1 - X)^{1/3}]^2 = \frac{2kt}{r_0^2} = Kt$$

$[1 - (1 - X)^{1/3}]^2$ 与 t 成直线关系。此式一般只适用于过程的开始阶段，因为方程式 $y^2 = 2kt$ 是从平面情况导出的，只有当球体半径比反应产物层的厚度大得很多时，才适用；另外，只有当未反应的内核体积加上反应产物的体积等于原始物料的体积时，方程式 $y = r_0 [1 - (1 - X)^{1/3}]$ 才适用，只有反应初期的情况接近于此。对镍氧化成氧化镍的动力学的研究证实了这一点。

2) 多相反应的机理 关于用气体还原固体金属氧化物的机理，一种陈旧的观点认为，首先是金属氧化物分解析出氧，然后析出的氧与气相中的还原剂作用形成还原剂氧化物，即所谓“二步还原”理论。实践证明，这一观点并不反映真正的还原过程的机理。另一种“吸附-自动催化”理论，现在已经被越来越多的实验所证实，是比较可靠的。这种理论认为气体还原剂还原金属氧化物分以下几个步骤：第一步是气体还原剂分子（如 H_2 ， CO ），被金属氧化物吸附；第二步是被吸附的还原剂分子与固体氧化物中的氧相互作用并产生新相；第三步是反应的气体产物从固体表面上解吸。



实践证明，在反应速度与时间的关系曲线中具有自动催化的特点如图 1-7 所示。此关系曲线划分为三个阶段。第一阶段反应速度很慢，很难测出，因为还原仅在固体氧化物表面的某些活化质点上开始进行，新相（金属）形成有很大的困难。这一阶段称为诱导期（图上 a 段），这一阶段和晶格的非完整性很有关系。当新相一旦形成后，由于新旧相的界面上力场不对称，这些地方对气体还原剂的吸附以及晶格重新排列都比较容易，因此，反应就沿着新旧相的界面上逐渐扩展，随着反应面逐渐扩大，反应速度不断增加。这一阶段是为第二阶段，称为反应发展期（图上 b 段）。第三阶段反应沿着以新相晶核为中心而逐渐扩大到相邻反应面，然后反应面随着过程的进行不断减小，引起反应速度的降低。这一阶段称为减速期（图上 c 段）。

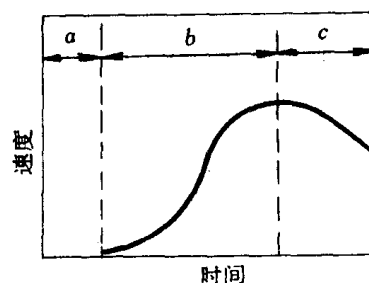


图 1-7 吸附自动催化的反应速度与时间的关系

通过对多相反应动力学方程和机理的分析，我们可以清楚地看到多相反应是一种复杂过程。就气体还原金属化合物来说，总起来有以下的过程：

i) 气体还原剂分子由气流中心扩散到固体化合物外表面，并按吸附机理发生化学还原反应；

ii) 气体通过金属扩散到化合物-金属界面上发生还原反应，或者气体通过金属内的孔隙转移到化合物-金属界面上发生还原反应；

iii) 化合物的非金属元素通过金属扩散到金属-气体界面可能发生反应，或者化合物本身通过金属内的孔隙转移到金属-气体界面可能发生反应；

iv) 气体反应产物通过金属内的孔隙转移至金属外表面，或者气体反应产物可能通过金属扩散至金属外表面；

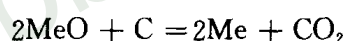
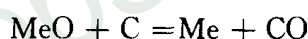
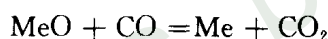
v) 气体反应产物从金属外表面扩散到气流中心而除去。

二、碳还原法

根据图 1-1 的分析，用固体碳可以还原很多种金属氧化物。在粉末冶金中碳还原法可以还原氧化铁制取铁粉，也可以还原氧化锰制取锰粉，以还原氧化铜、氧化镍制取铜粉、镍粉，但因所得铜粉、镍粉被碳玷污，故一般不用碳还原。在某些情况下，对钨粉含碳量要求不甚严格时也可以用碳还原三氧化钨制取钨粉。不过，以工业规模大量采用的还是用碳还原法生产铁粉。下面主要以碳还原铁氧化物为例来讨论碳还原法。

1. 碳还原铁氧化物的基本原理

铁氧化物的还原过程是分阶段进行的，即从高价氧化铁到低价氧化铁，最后转变成金属： $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ 。固体碳还原金属氧化物的过程通常称为直接还原。当体系内有固体碳存在时，还原过程中将存在下列各反应的平衡（ MeO 表示金属氧化物）。

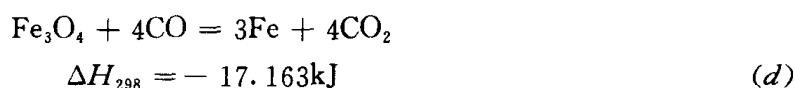


如果反应在 $950 \sim 1000^\circ\text{C}$ 以上的高温范围内进行，则最后一个反应没有实际意义，因为 CO_2 在此高温下会与固体碳作用而全部变成 CO 。我们先讨论 CO 还原铁氧化物的间接还原的规律。

当温度高于 570°C 时，分三个阶段还原： $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{浮斯体}(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_3\text{O}_4 \text{ 固溶体}) \rightarrow \text{Fe}$



当温度低于 570°C 时，由于氧化亚铁（ FeO ）不能稳定存在，因此， Fe_3O_4 直接还原成金属铁



上述各反应的平衡气相组成，可通过 K_p 求得：

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

在 $p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 1 \text{ atm}$ ($\sim 10^{-1} \text{ MPa}$) 时, $p_{\text{CO}_2} = 1 - p_{\text{CO}}$, $K_p = \frac{1 - p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}}}$

$$p_{\text{CO}}(1 + K_p) = 1 \quad p_{\text{CO}} = \frac{1}{1 + K_p} \quad \text{CO}\% = p_{\text{CO}} \times 100$$

因而, 可根据各反应在给定温度下的相应 K_p 值求出各反应的平衡气相组成。

Fe₂O₃ 的还原 即反应 (a), $\lg K_p = \frac{4316}{T} + 4.37 \lg T - 0.478 \times 10^{-3} T - 12.8$ 。由于 Fe₂O₃ 具有很大的离解压, 此反应达到平衡时, 气相组成中 CO 很低, 所以由实验方法研究这一反应虽然温度高到 1500℃, CO 含量仍然小得难以测定。间接计算的 K_p 值和平衡气相中的 CO% 为

温度,	500	750	1000	1250	1500
$\lg K_p$	5.365	4.410	3.876	3.493	3.226
K_p	2.32×10^5	2.57×10^4	7.52×10^3	3.11×10^3	1.68×10^3
CO, %	0.00043	0.0039	0.013	0.032	0.059

从所列数据可以看出: Fe₂O₃ 被 CO 还原时, 平衡气相中 CO 含量极低, CO₂ 几乎达 100%。这说明 Fe₂O₃ 很容易还原, 亦即 CO₂ 不易使 Fe₃O₄ 氧化。由于它是放热反应, 温度升高, K_p 减小, 平衡气相中 CO% 增高。

Fe₃O₄ 的还原 当温度高于 570℃ 时, 发生反应 (b), $\lg K_p = \frac{-1373}{T} - 0.47 \lg T + 0.41 \times 10^{-3} T + 2.69$ 。

温度,	500	700	900	1100	1300
$\lg K_p$	-0.126	0.281	0.559	0.778	1.04
K_p	0.748	1.91	3.623	5.996	10.96
计算值	57.2	34.4	21.6	14.3	8.4
CO, % 实测值	—	35.2	22.4	14.1	8.5

从所列数据可以看出: Fe₃O₄ 被 CO 还原成 FeO 的反应是吸热反应。该反应的 K_p 值随温度升高而增大, 平衡气相中的 CO% 随温度升高而减小。这说明升高温度对 Fe₃O₄ 还原成 FeO 有利, 也就是温度越高, Fe₃O₄ 还原成 FeO 所需的 CO 越小。

当温度低于 570℃ 时, 由于 FeO 相极不稳定, 故 Fe₃O₄ 被 CO 直接还原得金属铁。反应 (d) 是放热反应, 平衡气相组成中的 CO% 随温度升高而增大。由于此反应系在较低温度下进行, 反应不易达到平衡。有人测得 500℃ 时平衡气相组成中含有 CO₂ 47%~49%。

FeO 的还原 即反应 (c), $\lg K_p = \frac{324}{T} - 3.62 \lg T + 1.18 \times 10^{-3} T - 0.0667 \times 10^{-6} T^2 + 9.18$ 。

温度,	500	700	900	1100	1300
$\lg K_p$	0.022	-0.211	-0.381	-0.438	-0.471
K_p	1.052	0.615	0.416	0.365	0.338
计算值	48.7	61.9	70.7	73.3	74.7
CO, % 实测值	—	60.0	68.5	73.8	77.1

从所列数据可以看出: 该反应是放热反应, K_p 随温度升高而减小, 而平衡气相组成中

的 CO% 随温度升高而增大，也就是说，温度越高，还原所需的 CO% 越大。这说明升高温度对 FeO 的还原是不利的。不过，温度升高，CO% 的变化并不很大，例如，从 700℃ 至 1300℃，温度升高 600℃，而 CO% 只增加 12.8%，所以提高温度的这种不利影响并不很大。但是，从另一方面，提高温度对 Fe₃O₄ 还原成 FeO 的过程是有利的。不论哪种反应提高温度都是加快反应速度的。

根据以上对 (a)、(b)、(c)、(d) 四个反应分析的结果，将其平衡气相组成（以 CO% 表示）对温度作图，便可得到如图 1-8 所示的四条曲线（图上 a 曲线未画出）

从图 1-8 可看出：该四条曲线将 CO%-T 的平面分成四个区域。当实际气相组成相当于 C 区域内任何一点时，则所有铁的氧化物和金属铁全部转变成 FeO 相，也就是说在 C 区域内只有 FeO 相稳定存在。因为在这个区域内，任何一点都表示 CO 含量高于相应温度下 Fe₃O₄ 还原反应的平衡气相中 CO 的含量，故 Fe₃O₄ 被 CO 还原成 FeO，而金属铁则被 CO₂ 氧化成 FeO。例如，要防止铁在 1100℃ 被氧化，则平衡气相组成中 CO₂% 要小于 25%。

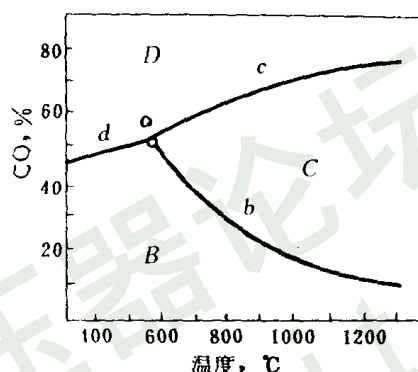
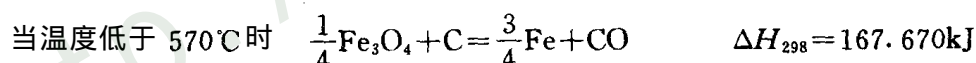
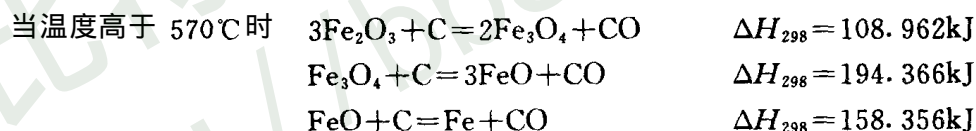


图 1-8 Fe-O-C 系平衡气相组成与温度的关系

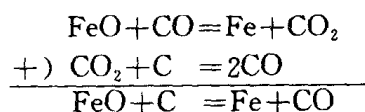
同样，在 D 区域内只有金属铁能稳定存在；在 B 区域内只有 Fe₃O₄ 能稳定存在；在 A 区域内（在 a 曲线下面）只有 Fe₂O₃ 能稳定存在。

曲线 b 和曲线 c 相交的 o 点，表示反应 (b) 和 (c) 相互平衡，即在该点 Fe₃O₄、FeO、Fe 和 CO、CO₂ 平衡共存，该点的温度为 570℃，相应的平衡气相组成 CO 为 52%。

以上讨论是铁氧化物的间接还原。固体碳直接还原铁氧化物的反应如下：



虽然，固体碳也能直接还原铁氧化物，但固体与固体的接触面很有限，因而固-固反应速度慢。只要还原反应器内有过剩固体碳存在，则碳的气化反应总是存在的。铁氧化物的直接还原，从热力学观点看，可认为是间接还原反应与碳的气化反应的加和反应，这便是固体碳还原铁氧化物还原过程的实质。例如，反应 $\text{FeO} + \text{C} = \text{Fe} + \text{CO}$ 可以看作上述反应 (c) 与 $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ 反应 ($\Delta H_{298} = 171.96\text{kJ/mol}$) 的加和反应（见图 1-9）



从图 1-9 可以看出：曲线 c 与碳的气化反应线相交于 2 点（685℃）。显然，在该点两个反应同时参与平衡，它的总反应就是固体碳直接还原 FeO 的反应，所以 685℃ 也就是固体碳直接还原 FeO 的开始还原温度。从理论上说，FeO 为固体碳还原，还原温度必须高于 685℃。同样，曲线 b 与碳的气化反应相交于 1 点（650℃）。说明在该点两个反应同时参与

平衡，它的总反应就是固体碳直接还原 Fe_3O_4 成 FeO 的反应，所以 650°C 就是固体碳直接还原 Fe_3O_4 成 FeO 的开始还原温度。从理论上说，只有温度高于 650°C ， Fe_3O_4 才能被固体碳还原成 FeO 。

当 $p_{\text{CO}}=1\text{atm}$ ($\sim 0.1\text{MPa}$) 时， FeO 开始还原温度可由相关反应求得。



当 $\Delta Z^\ominus=0$ 时， $T_{\text{开始}} \approx 984\text{K}$ ($\approx 711^\circ\text{C}$)，就是说 $p_{\text{CO}}=1\text{atm}$ ($\sim 0.1\text{MPa}$) 时， FeO 理论上的开始还原温度约 711°C 。图 1-9 中 $p_{\text{CO}}+p_{\text{CO}_2}=1\text{atm}$ ($\sim 0.1\text{MPa}$) 由于气相组成中有 CO_2 存在，因此， $p_{\text{CO}} < 1\text{atm}$ ($\sim 0.1\text{MPa}$)， FeO 开始还原温度降到 685°C (图上 T_2)。

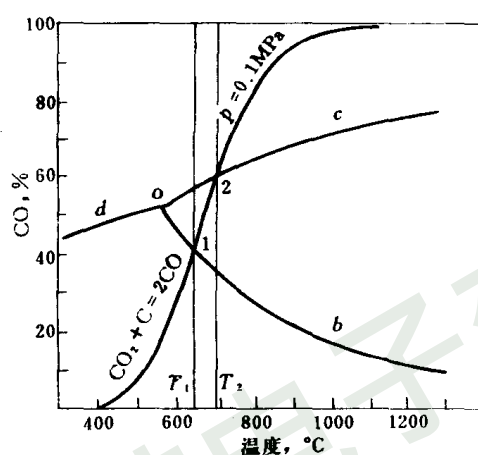


图 1-9 有固体碳存在时铁氧化物的还原

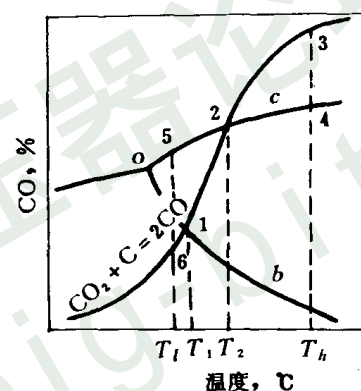


图 1-10 固体碳还原铁氧化物的等压线

由于碳的气化反应的平衡受压力的影响，开始还原温度随压力而变化。压力愈大，开始还原温度愈高；同时，氧化物愈稳定，开始还原温度愈高。碳的气化反应对固体碳还原铁氧化物的关系非常密切。图 1-9 上点 2 是间接反应 (c) 与碳的气化反应两线的交点，该点的温度与气相组成就是该直接还原体系在 1atm ($\sim 0.1\text{MPa}$) 下的平衡状态。当压力不变时，除了点 2 外，其他任何一点该体系都处于非平衡状态。

从图 1-9 可以看出：当温度高于交点温度 T_2 时，由于碳的气化反应的平衡气相组成中 $\text{CO}\%$ 总是高于 FeO 还原反应平衡气相中的 $\text{CO}\%$ ，因此，反应 (c) 一直进行到底。或者说，当温度高于 T_2 时，金属铁能稳定存在，而 Fe_3O_4 、 FeO 都不稳定存在。碳的气化反应平衡气相组成中 $\text{CO}\%$ 比 FeO 还原反应所需的 $\text{CO}\%$ 高，该两反应无法同时达到平衡。例如体系处于图 1-10 所示的 4 点条件下，对曲线 c 来说是处于平衡状态，但对碳的气化反应线来说，则有 CO_2 过剩，碳的气化反应的平衡被破坏；这样，碳的气化反应便向 CO 的方向进行从而使体系中 $\text{CO}\%$ 增加。这又破坏了间接反应 c 曲线的平衡， $\text{MeO} + \text{CO} \rightarrow \text{Me} + \text{CO}_2$ 和碳的气化反应同时进行，只要气相组成中 $\text{CO}\%$ 高于图 1-10 中 4 点所示的组成时，总的结果是 $\text{MeO} + \text{C} \rightarrow \text{Me} + \text{CO}$ 。这个过程一直进行到 MeO 全部被还原为止。当 MeO 消失时，碳的气化反应将使气相组成向 3 点的方向变化，最后在 3 点达到平衡。

当温度低于交点温度 T_1 时, 由于碳的气化反应的平衡气相组成的 $\text{CO}\%$ 总是低于曲线 b 和曲线 c 平衡气相组成中的 $\text{CO}\%$, 因此, FeO 和 Fe 都将被氧化。也就是说, 当温度低于 T_1 时, 只有 Fe_3O_4 能稳定存在。因为温度低于 T_1 时, 曲线 b 和曲线 c 的平衡气相组成中的 $\text{CO}\%$ 比碳的气化反应的平衡组成中的 $\text{CO}\%$ 为高, 碳实际上无法使 Fe_3O_4 、 FeO 还原。例如, 体系处于如图 1-10 所示的 5 点条件下, 对曲线 c 来说, 虽处于平衡状态, 但对碳的气化反应来说, 则有 CO 过剩, 因此, 碳的气化反应应向 CO 分解的方向进行。 $\text{Me} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{MeO} + \text{CO}$ 和 $2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ 同时进行, 只要气相中 $\text{CO}\%$ 低于 5 点所示的组成时, 总的结果是 $\text{Me} + \text{CO} \longrightarrow \text{MeO} + \text{C}$, 即 Me 被氧化(被 CO 分解出的 CO_2 氧化)。 CO 分解将使气相组成向 6 点的组成变化, 当金属铁全部氧化后, 体系在 6 点达到平衡。

同样, 当体系温度介于 T_1 和 T_2 之间时, 在这个区域内只有 FeO 能稳定存在, 因为在 T_1 和 T_2 范围内, 碳的气化反应平衡曲线在曲线 b 之上, 曲线 c 之下, $\text{CO}\%$ 比曲线 b 的大, 而比曲线 c 的小。所以 Fe_3O_4 按曲线 b 还原成 FeO , 而 Fe 按曲线 c 被 CO_2 氧化成 FeO ; 总之, 只有 FeO 稳定。

根据以上分析, 在有固体碳存在时, 只有当体系的实际温度高于 T_2 时, CO 才能还原铁氧化物。不过上面讨论碳的气化反应以及 CO 和固体碳还原铁氧化物时都没有考虑碳在铁中的溶解和形成碳化铁 (Fe_3C) 的问题。

下面进一步讨论碳还原铁氧化物的动力学问题。

前已指出, 铁氧化物的还原是分阶段进行的。部分被气体还原的 Fe_2O_3 颗粒具有多层结构, 由内向外各层为 Fe_2O_3 (中心) Fe_3O_4 、 FeO 及 Fe 。实验证明, 反应 (a) 和反应 (c) 的反应产物层是疏松的, 因此, 过程为界面上的化学环节所控制。 CO 还原铁氧化物的反应速度方程遵循 $-\frac{dW}{dt} = KW^{2/3}$; 如用已反应分数表示, 则反应速度方程遵循 $1 - (1 - X)^{1/3} = Kt$ 的关系。 950°C 用 CO 还原球形磁铁矿粒的速度方程见图 1-5。

但是实验证明, 850°C 时 Fe_3O_4 (矿石) + CO (混合气体) $\rightarrow 3\text{FeO} + \text{CO}_2$ 反应以及 $800 \sim 1050^\circ\text{C}$ 时 Fe_2O_3 (矿石) + 转化天然气 $\rightarrow \text{Fe} +$ 气体反应的产物层不是疏松的, 并且通过产物层的扩散速度和固-固界面上的化学反应速度基本一样。在这种情况下, 反应速度方程遵循更复杂的方程式

$$\frac{k}{6} [3 - 2X - 3(1 - X)^{2/3}] + \frac{D}{r_0} [1 - (1 - X)^{1/3}] = \frac{kDP}{r_0^2 d} \cdot t$$

此方程在此不拟推导, 不过, 可以指出, 方程由两部分组成。如果第一项与第二项相比可以忽略时, 方程便简化为 $1 - (1 - X)^{1/3} = \frac{kP}{r_0 d} \cdot t = Kt$ 。这便是一个化学环节控制过程的方程式。如果第二项与第一项相比可以忽略时, 方程便简化为: $1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3} = \frac{2DP}{r_0^2 d} \cdot t = Kt$ 。这便是一个通过致密反应产物的扩散环节控制过程的方程式。此式比前面讨论过的简德尔方程式适应范围更大。

1958 年上海冶金研究所研究了木炭还原铁鳞的还原速率^[3]。用铁鳞与木炭按 5 : 1 比例混合, 在 $950 \sim 1050^\circ\text{C}$ 之间进行还原速率的测定, 其结果如图 1-11 所示。纵坐标代表还原速率, 以每分钟去氧的毫克数表示, 横坐标代表还原百分率 (%), 以 $\frac{\text{去氧量}}{\text{铁鳞原始含氧量}} \times$

100%表示。

图中三曲线都有一极小值 B 点。自 B 点后还原速率急剧增大，到最高点 C 后又降低。这表明了过程的吸附自动催化特性。

极小值 B 点的出现是 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 已全部还原成浮斯体，由于浮斯体与金属铁的比容相差甚大，要在浮斯体表面生成金属铁相，将产生很大的晶格畸变，需要很大的能量，致使新相成核困难。但是，当金属铁晶核一经形成后，由于自动催化作用，金属铁迅速成长，而在粉末颗粒外表全部包上一层金属铁时，还原反应速率达到最大值 C 点。自 C 点后，由于金属铁和浮斯体相界面逐渐减小，还原反应速率逐渐下降。实验证明，到达 C 点所需的时间仅为数分钟，而自 C 点后到达反应终了所需时间为数十分钟，可见浮斯体还原成金属铁这一阶段比较缓慢，因而整个还原反应的速率便受此阶段速率所限制。

木炭还原铁鳞的活化能为 238.6kJ/mol 左右，而反应 (a) 的活化能在 $380\sim 450^\circ\text{C}$ 范围内为 61.325kJ/mol ，反应 (c) 的活化能在 $980\sim 1165^\circ\text{C}$ 范围内为 58.185kJ/mol 。固体碳和 CO 还原氧化铁时的活化能相差甚大。但是，碳的气化反应的活化能为 $167.44\sim 303.76\text{kJ/mol}$ 。木炭还原铁鳞的活化能 238.6kJ/mol 与碳的气化反应的活化能相近。这说明固体碳还原铁氧化物的速率受 CO 生成速率的限制。这一点从动力学上说明碳还原铁氧化物时固（碳）-固（氧化铁）反应的意义是很小的。

根据实践经验，在浮斯体还原成金属铁和海绵铁开始渗碳之间存在着一个还原终点。在还原终点，浮斯体消失，反应 (c) 平衡破坏，气相中 CO 含量急剧上升，开始了海绵铁的渗碳。为控制生产过程和铁粉质量，还原终点需要掌握好，即不要还原不透，也不要使海绵铁大量渗碳。生产中检验还原终点的最简单方法就是观察海绵铁块的断面。海绵铁块断面可以有三种典型情况，当海绵铁块中间有一条明显的暗灰带，这就是尚未还原的浮斯体，即所谓夹心。在浮斯体尚未消失时，不可能渗碳，化验时，其铁和碳的含量均低，含碳量有时在 0.03% 以下。这种夹心在一般退火时很难再还原。当断面全是银灰色，并有熔化亮点，海绵铁块非常坚硬。这表示还原过头已经渗碳，化验时，往往铁和碳的含量均高，碳有时大于 0.4% 。这种铁粉质硬，压缩性差，也是不好的。比较正常的是断面为银灰色，其中可以看到一点点夹生似的痕迹，化验时，铁含量高，而碳含量低。这一般是还原结束而尚未渗碳所得的海绵铁。例如，海绵铁的含碳量在 $0.2\%\sim 0.3\%$ ，在退火后可使 Fe_g 达 98% 以上， C 在 0.1% 以下，低的可达 0.05% 左右；当海绵铁的含碳量接近 0.1% ，退火后， Fe_g 约为 97% ， C 可小于 0.03% ，但 O_2 在 1.0% 以上；当海绵铁的碳含量为 $0.3\%\sim 0.4\%$ ，退火后， Fe_g 约为 98% ， O_2 小于 1.0% ，但 C 在 0.1% 以上。总之，要得到碳和氧的含量适当的铁粉，必须掌握好海绵铁块的含碳量。

在工艺条件上如何掌握好还原终点？从热力学和动力学规律知道，气相组成对海绵铁渗碳起着重大的影响。1972年罗斯托夫泽夫（C. T. Ростовцев）^[4]研究了不同气相组成（ CO_2 : CO 由 1 到 0.01），气相压力（由 0.1 到 1atm ($0.01\sim 0.1\text{MPa}$)) 和温度（由 $1050\sim 1600\text{K}$ ）对铁中含碳量（或碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的溶解度）的影响，如图 1-12 所示。

从图 1-12 可以得出，在所研究的范围内，在一定温度下，压力恒定，气相中 CO_2 : CO 减小，或者 CO_2 : CO 恒定，气相压力增大均引起铁中含碳量增加。例如， 1100K 气相压力为 1atm 时， CO_2 : CO 为 1 铁中含碳量在 0.1% 以下，而 CO_2 : CO 为 0.1 铁中含碳量增加到 0.6% ； CO_2 : CO 为 0.1 气相压力为 0.5atm (0.5MPa) 则铁中含碳量只有 0.2% 左右。

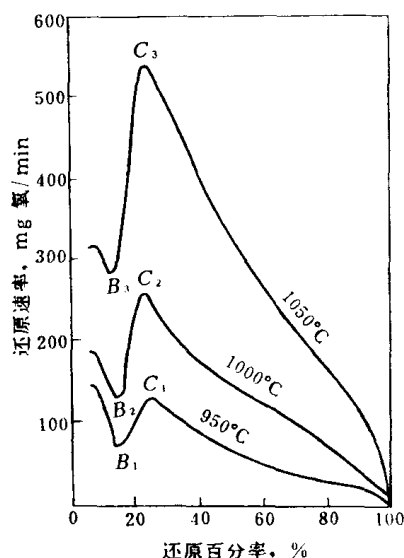


图 1-11 木炭还原铁磷各还原阶段的反应速率

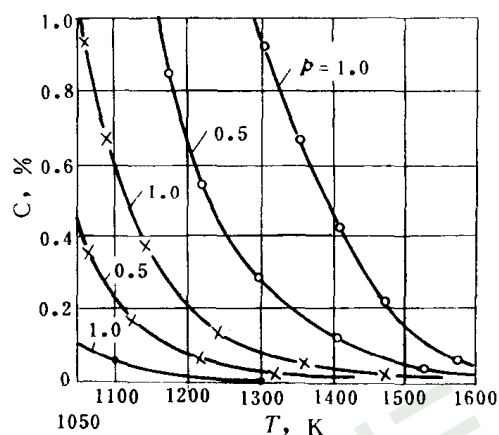


图 1-12 气相组成、气相压力、温度对铁中含碳量的影响

○— $\text{CO}_2 : \text{CO} = 0.01$; ×— $\text{CO}_2 : \text{CO} = 0.1$;
• — $\text{CO}_2 : \text{CO} = 1.0$

在 1300K 气相压力为 1atm(约 0.1MPa)时, $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 为 1 铁中含碳量极其微小, 而 $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 为 0.1, 铁中含碳量增到 0.1%, $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 为 0.01 时, 铁中含碳量增到 0.9% 左右。在气相组成方面, $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 为 1 时, 气相渗碳的趋势是小的。

温度对铁的渗碳有影响。在 1050~1600K 范围内, 当气相压力为 1atm (~0.1MPa), 气相中 $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 不论是 1 或者是 0.1、0.01 提高温度 铁渗碳的趋势总是降低的。例如, 在气相压力 1atm, $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 为 0.1 的情况下, 1100K 时铁中含碳量为 0.6%, 而在 1300K 时铁中含碳量只为 0.1% 左右, 到 1500K 以上时, 铁中含碳量极其微小。为什么出现这种现象? 按一般道理, 碳的气化反应的平衡常数随温度升高而增大, 温度升高, 有利于反应向生成 CO 的方向进行, $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 应该减小, 与上述结果好像有矛盾。但是, 考察温度对铁渗碳的影响是针对一定压力和一定 $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 而言的。事实上 温度升高 气相组成中的 CO 增加, $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 不会固定不变, 如果要维持 $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 不变, 相对来说, 比 CO 增加后的比值高了, 所以气相渗碳反而相对降低。

综上所述, 对于气相压力为 1atm (~0.1MPa) 的情况, 1100K 时, $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 为 0.1, 1300K 时, $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 为 0.01, 铁中渗碳的趋势较大, 这与碳的气化反应在 1atm (~0.1MPa) 下的平衡组成相接近。 $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 为 1 时 渗碳趋势是小的。但是 提高气相中 CO_2 含量会降低其还原能力。为了降低气相中 CO_2 含量以提高其还原能力, 往往容易使海绵铁在冷却过程中渗碳。因此, 在一定气相组成条件下, 掌握好还原温度和还原时间就很重要了。在用气体还原剂还原时, 调整气相中的 $\text{CO}_2 : \text{CO}$, 可以得到一定含碳量的海绵铁。

2. 影响还原过程和铁粉质量的因素

研究铁氧化物还原的基本原理就是为了了解其实质和影响还原过程的内外在因素, 以便在生产上控制这些因素, 来提高还原速度和铁粉的质量。下面讨论这些因素。

(1) 原料

1) 原料中杂质的影响 原料中杂质特别是 SiO_2 的含量超过一定限度后, 不仅还原时间

延长，并且使还原不完全，铁粉中含铁量降低。这是因为有一部分氧化铁还原到浮斯体阶段即与 SiO_2 结合而生成极难还原的硅酸铁（ $2\text{FeO} + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ）。从热力学观点看，在 1000°C 固体碳还原 FeO 的 CO 浓度平均为 72% 左右，而在 1000°C 要还原硅酸铁所需的 CO 浓度要 86% 以上。所以对原料成分，特别是对 SiO_2 有一定的要求。例如，一般要求铁鳞中 $\text{Fe}_{\text{总}} > 70\% \sim 73\%$ ， $\text{SiO}_2 < 0.25\% \sim 0.30\%$ 。为了达到此要求，无论是以铁鳞作原料还是以矿石作原料都要磁选。

2) 原料粒度的影响 多相反应与界面有关，原料粒度愈细，界面的面积愈大，因而促进反应的进行。图 1-5 所示的 950°C 时用 CO 还原球形磁铁矿粒的情况说明了粒度有很大的影响。球粒直径 1mm，20min 还原百分率达 90% 以上；而球粒直径 4mm 时，达到同样的还原百分率要 70min 以上。所以，原料在准备中一般都要粉碎。

(2) 固体碳还原剂

1) 固体碳还原剂类型的影响 在生产中常用的固体碳还原剂有木炭、焦炭（末）和无烟煤。它们的物理化学性能及其使用效果如表 1-4 所示。

表 1-4 几种固体碳还原剂的物理化学性能

类 型	固定碳,%	挥发分,%	灰分,%	硫,%	气孔率,%	还原工艺条件	
						温度, $^\circ\text{C}$	时间, h
木 炭	60~80	10~20	0.5~2.5	—	70~80	≈ 950	≈ 50
焦 炭	70~80	1~6	8~14	0.5~1.5	30~50	≈ 1000	≈ 60
无烟煤	85~90	1~5	5~8	0.5~1.5	2~4	1000~1050	≈ 70

木炭的还原能力最强，其次是焦炭，而无烟煤则较差。这是因为木炭的气孔率最大，活性亦最大。但是，木炭价格较贵，产量有限，因此，常采用焦炭（末）或无烟煤作还原剂。由于焦炭和无烟煤含有较高的硫，会使海绵铁中含硫量增高。为此，使用焦炭和无烟煤时，还要同时加入适量的脱硫剂，如石灰石、石灰以除去其中的硫。

2) 固体碳还原剂用量的影响 在一定的还原条件下，固体碳还原剂的消耗量主要根据氧化铁的含氧量而定。如果还原温度变了，气相组成也随之改变，则固体碳的消耗量也会变化。例如，上海冶金研究所⁽³⁾取沸腾钢铁鳞和不同的木炭量混合，在 1000°C 还原，分析还原后海绵铁粉中含铁量和含碳量，研究木炭加入量和铁粉纯度的关系，所得结果如图 1-13 所示，横坐标为木炭的加入量，以铁鳞中的含氧量全部生成 CO 所需的木炭作为 100%。

研究结果表明：当加入木炭量低于 86% 时，木炭不足以还原全部氧化铁；当加入木炭量多于 90% 时，则有木炭过剩，铁粉中含碳量升高。所以，最适宜的木炭加入量为 86%~90% 可得含铁 98% 以上含碳 0.5% 以下的海绵铁粉。还原过程中的气相组成与温度有关，因而改变还原温度也影响木炭消耗量。还原温度低时，气相中 CO_2 较高，木炭的消耗量下降。

综上所述，可以根据反应 $\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$ 来算配碳比。如果碳全部生成 CO ，则碳氧比 $K = \frac{12}{16} = 0.75$ 。根据实验，最适宜的木炭加入量为 86%~90%，那末，当铁鳞或者铁矿石与木炭分开装罐时，还原温度如定为 1000°C ，碳氧比一般取 0.65；而采用无烟煤作还原剂时，碳氧比稍高一些，一般取 0.7。例如，铁鳞的含氧量为 25% 以每罐装 10kg 铁鳞

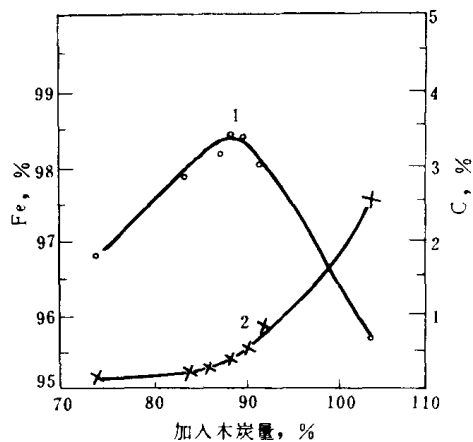


图 1-13 木炭加入量与铁粉纯度的关系

1—铁粉中含铁量；2—铁粉中含碳量

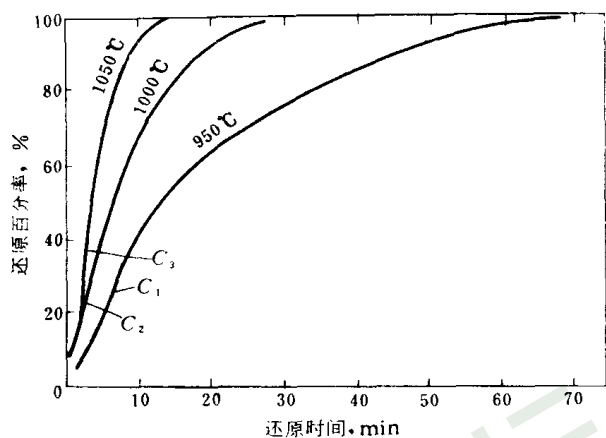


图 1-14 木炭还原铁鳞时还原百分率与还原温度和还原时间的关系

计，取 $K=0.65$ ，则应加入碳量为 $2.5 \times 0.65 = 1.625\text{kg}$ 。设木炭含固定碳为 65%，则应加入木炭量为 $1.625 \div 0.65 = 2.5\text{kg}$ ，这相当于铁鳞和木炭之比为 $10 : 2.5 = 4 : 1$ （相当于 $80\% : 20\%$ ），用木炭还原时配碳比的经验数据就是这样得来的。同理，用无烟煤还原时，铁鳞和无烟煤（包括脱硫剂在内）之比约为 $3 : 1$ ，例如，可取铁鳞：无烟煤：石灰石 $= 10 : 2.7 : 0.7$ （相当于 $75\% : 20\% : 5\%$ ）。为了保证足够的 CO 量，并考虑其他消耗的碳量，特别是用无烟煤还原时，实际所用的还原剂都要比理论计算的略高一些。例如，有的工厂用无烟煤还原时，配碳比取铁鳞：无烟煤：石灰石 $= 60\% : 33\% : 7\%$ 。

(3) 还原工艺条件

1) 还原温度和还原时间的影响 在还原过程中，如其他条件不变，还原温度和还原时间又互相影响。实践证明，随着还原温度的提高，还原时间可以缩短。上海冶金研究所^[3]用木炭与铁鳞混合进行还原的实验得到的还原百分率与还原温度、还原时间的关系如图 1-14 所示。

在一定范围内，温度升高，对碳的气化反应有显著作用。已经知道，温度升高到 1000°C 以上时，碳的气化反应的气相组成几乎全部为 CO 。 CO 浓度的增高，无论对还原反应速度，还是对 CO 向氧化铁内层扩散都是有利的。化学反应速度与温度成指数关系，升高温度能加速还原过程。但是，随着温度的升高，温度对氧化铁还原过程不利的一面也在增长。由于温度升高，还原好的海绵铁的高温烧结趋向增大，这将使 CO 难以通过还原产物扩散，又减低还原速度，同时，海绵铁高温烧结使得海绵铁块变硬；另一方面，在更高温度下， $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 减小，使海绵铁渗碳的趋势增大，将造成下一步粉碎困难，使铁粉加工硬化更大。

总的说来，在一定范围内提高还原温度是强化还原过程的措施之一。因此，采用高温快速还原工艺，可显著缩短还原时间，提高还原炉的产量。但必须根据具体情况，既要发挥有利的一面，也要注意不利的一面，还原时间不可能减到太短。图 1-15 是生产中的还原温度曲线。

2) 料层厚度的影响 在还原温度一定时，料层厚度不同，还原时间也不同。实践证明，

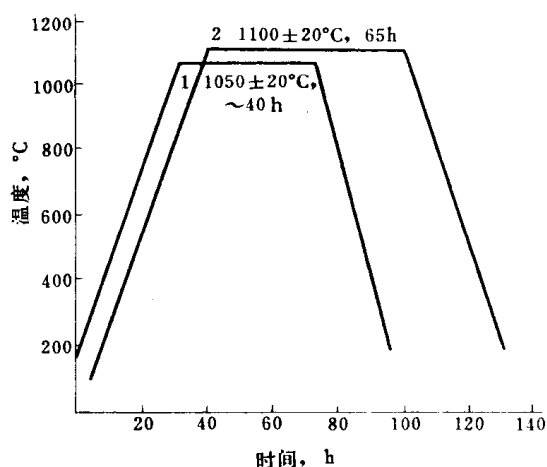


图 1-15 隧道窑还原温度曲线

1—木炭还原铁鳞，窑长 40m；

2—焦炭还原铁鳞，窑长 160m

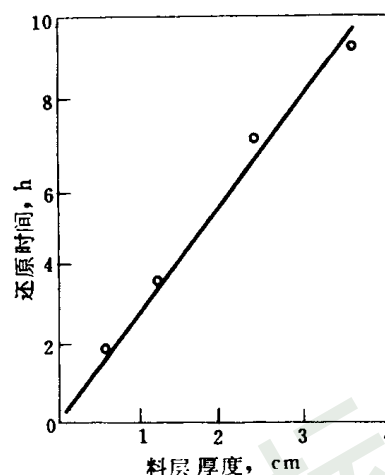


图 1-16 料层厚度与还原时间的关系

随着料层厚度的增加，还原时间亦随之增长。图 1-16 为还原温度 1050℃时料层厚度与还原时间的关系。

从图 1-16 可以看出，在料层 0.6~3.6cm 范围内，还原时间的增长与料层厚度的增厚成直线关系，这是传热阻力增大的缘故。对于以吸热为主的反应来说，热量传递尤为重要。

由于料层厚度影响还原时间，如何合理装料便是一个重要问题。用固体碳还原铁鳞时，过去曾用装罐层装法，改用装罐环装法后，还原效果有所提高，因为由水平层装改为环装，使得在传热方向（垂直于罐的轴向）上的料层厚度减小了，这有利于热的传递。有的工厂采用装罐柱装法，即每罐装 10~12 柱，还原效果比环装法更好，但操作麻烦。所以装罐方式要根据具体情况选用。

3) 还原罐密封程度的影响 在还原过程中，除了选择适当的温度和时间外，还要保证一定的气氛。为了保证气氛中有足够的 CO 浓度，在用装罐法还原时必须密封还原罐。否则，往往还原不透，或者使海绵铁在冷却过程中容易氧化。

(4) 添加剂

1) 加入一定的固体碳的影响

固体碳还原剂的加入方法，一种是原料铁鳞或铁矿石与固体碳混合压团去还原，一种是原料与还原剂分层相间装入去还原。实验研究证明，前者的还原速度比后者明显提高，但是，必须准确掌握还原剂用量并选用纯（灰分很低）的固体碳。生产上常采用后者，同时再在原料中加入一定的固体碳。实践证明，在用木炭、无烟煤还原时往铁鳞中加 1%~3% 的木炭或炭黑，以及在用气-固联合还原法时往铁鳞中加入 9%~10% 的炭黑都收到了一定的效果。

加入少量的固体还原剂于原料中，可以同时起疏松剂和辅助还原剂的作用。还原时间一般包括将原料加热到还原温度的时间、还原气体通过料层和原料颗粒扩散的时间以及还原反应所需的时间。由于料层装填比较紧密，还原后引起烧结，使还原气体通过料层的循环变坏，所以，加入的固体碳可以起疏松剂的作用。另一方面，加入的碳与 CO₂ 或水蒸气

作用($\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + \text{H}_2$)可促进还原气相组成中 CO 浓度的增加。所以,加入的碳起了辅助还原剂的作用。

2) 返回料的影响 往原料中预先加入一定的废铁粉,有时对还原过程有好的影响。在用气-固联合还原法还原铁磷时,预先加入 9%~10% 的废铁粉可使还原生产率提高 18%,其他条件是:铁磷中混合 10% 的炭黑,采用转化天然气,其成分为 CO 22%~23%, H_2 74%~75%, CO_2 1%~2%, H_2O 1%~1.5%, $\text{CH}_4 < 0.4\%$, $\text{N}_2 < 1.0\%$ 。

从动力学已知,浮斯体还原成金属铁的阶段比较缓慢。加入一定量的废铁粉于原料中,可在一定程度上消除与产生金属相有关的能量上的困难,缩短还原过程的诱导期,从而加速还原过程。

3) 引入气体还原剂的影响 生产实践中采用管式炉固体碳还原时,同时向炉内通入发生炉煤气(或焦炉煤气、高炉煤气)或用转化天然气的气-固联合还原均可使还原过程加速,所得海绵铁比较疏松,质量也比较高。这说明固体碳还原时引入气体是有好作用的。

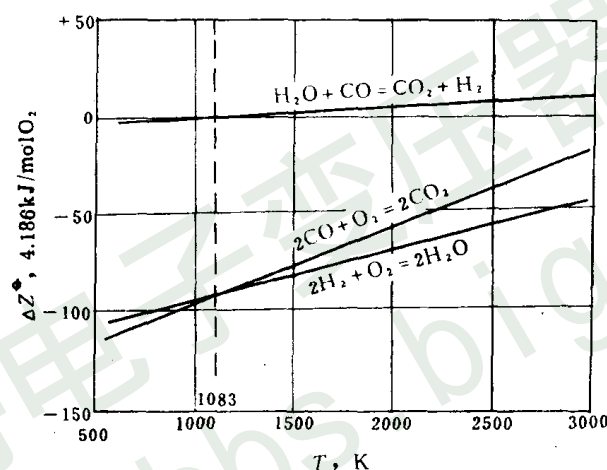
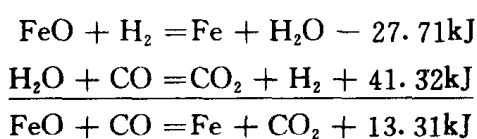


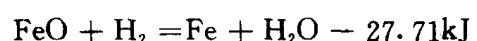
图 1-17 H-O, C-O 及 C-H-O 系中某些反应的 ΔZ° 与 T 的关系

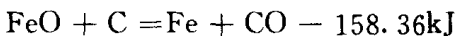
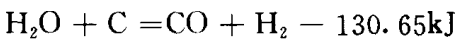
引入气体还原剂时,气相组成中有 CO 、 H_2 等会加速还原过程,例如,转化天然气一般含 H_2 74%~75%, CO 22%~23%;发生炉煤气一般含有 H_2 5%~13%。根据热力学,温度在 810℃ 以下时 CO 比 H_2 对氧化铁的还原活性高(见图 1-17),但从动力学看, H_2 在各种温度下都比 CO 活泼, H_2 比 CO 的吸附能力大,扩散能力也大得多。因此,高温下 H_2 的还原能力比 CO 强。此外, H_2 还原氧化铁后生成的 H_2O 将与 C 和 CO 发生作用, H_2 多次参与反应而加速了还原反应的进行。

在温度低于 800℃ 时



在温度高于 1000℃ 时





4) 碱金属盐的影响 前苏联研究者在 500℃ 用 CO 还原纯 Fe_2O_3 时添加 3%(为氧化铁重量) 的碱金属化合物, 其对还原百分率的影响, 如图 1-18 和图 1-19 所示。

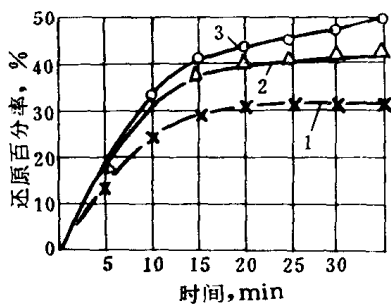


图 1-18 3%碱金属碳酸盐对氧化铁还原百分率的影响 (500℃)
1—不加; 2—加 Na_2CO_3 ; 3—加 K_2CO_3

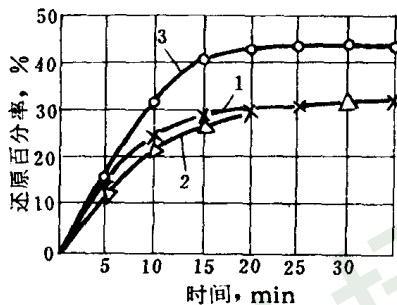


图 1-19 3%碱金属卤族盐对氧化铁还原百分率的影响 (500℃)
1—不加; 2—加 Na_2Cl ; 3—加 KCl

从图 1-18 和图 1-19 的结果可以得出; 碱金属碳酸盐如 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 能加速 500℃ 时 Fe_2O_3 的还原, K_2CO_3 的催化效果比 Na_2CO_3 的大。添加 NaCl 对还原速度的影响不明显, 而添加 KCl 能强化还原过程。 NaI , KI 等也能加速还原过程 (图上未标出)。

碱金属盐强化还原过程的原因是当氧化铁与碱金属盐相互作用后, 氧化铁内部结构起了变化 当铁阳离子 (Fe^{2+}) 被碱金属阳离子 (Me^+) 取代时, 或者在铁的结晶点阵的结点上形成空位时 氧化铁点阵中的空穴浓度增加 有利于 CO 的吸附, 从而加速了反应的进行。不同的碱金属盐的作用又有不同, 这与碱金属离子和铁离子半径比值大小有关。几种碱金属离子和铁离子的半径是:

离子	Fe^{2+}	Fe^{3+}	O^{2-}	Li^+	Na^+	K^+
半径, nm	0.083	0.067	0.132	0.06	0.095	0.15

Li^+ 半径比 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 半径小, 所以锂在与氧化铁作用时, 不仅取代铁阳离子, 更主要的是填入氧化铁点阵中铁阳离子的空位或间隙于结点之间, 氧化铁点阵的空穴浓度反而降低。 Na^+ 半径比 Li^+ 半径大 比 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 半径也大一些, 钠一般是取代铁阳离子和填入阳离子空位的, 间隙于结点之间的可能性很小, 故氧化铁点阵空穴浓度改变不大, 因此, Na^+ 的作用不明显。 K^+ 半径比 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 半径大得多, 不可能间隙于结点之间, 钾取代铁阳离子和填入阳离子空位的情况比 Na^+ 更复杂, 一般钾溶解于氧化铁使氧化铁的空穴浓度增加, 故 K^+ 的有效作用便大些。

在还原过程中、碱金属碳酸盐分解成的 Me_2O 与氧化铁生成亚铁酸盐。根据上述原理, 碱金属与基体相 Fe^{2+} 换位和提高氧化铁的空穴浓度的能力依 Li 、 Na 、 K 的次序而递增 因此, K_2CO_3 的催化效果比 Na_2CO_3 大。

(5) 海绵铁的处理 海绵铁块破碎成为铁粉时产生加工硬化, 并且, 海绵铁有时含氧

量较高或严重渗碳。因此，一般海绵铁粉都要还原退火以起到下列作用：(1) 退火软化作用，提高铁粉的塑性，改善铁粉的压缩性；(2) 补充还原作用，把 Fe_s 从 95%~97% 提高到 97%~98% 以上；(3) 脱碳作用，把含碳量从 0.4%~0.2% 降低到 0.25%~0.05% 以下。例如，经较长时间球磨的铁粉的压缩性差，在压制压力 400MPa 时，压坯密度不大于 $5g/cm^3$ 。将这种铁粉经 650℃ 退火处理后，压坯密度可提高到 $6g/cm^3$ 以上，压坯表面光洁度很好，压模寿命因而大大提高（见图 1-20）。

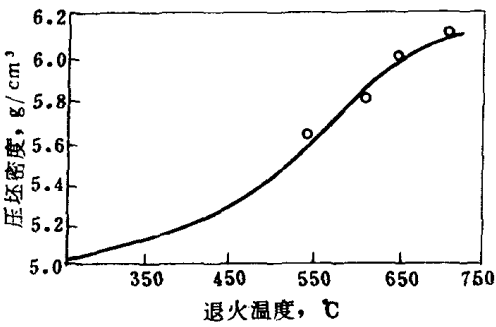


图 1-20 退火温度对铁粉压缩性的影响

为什么不同的退火温度对铁粉压缩性的影响不同？这要从金属加工硬化谈起。所谓加工硬化，简单说来就是金属在被冷加工后，金属的结晶晶格发生畸变，应力集中，致使金属硬化。加工硬化了的金属在加热时，在某一温度范围，结晶晶格弹性畸变的消除过程首先从这些部分开始，这个过程叫做回复。通常，依靠回复不能完全恢复金属的原有性能。如欲完全消除加工硬化，就要加热到某一比回复温度上限还要高的所谓再结晶温度。一般来说，变形金属加热到新的晶核形成和晶粒长大所发生的过程叫做再结晶。当加热到再结晶温度时，冷加工后储存自由能最大的地方就开始形成新晶核，并由这些晶核并吞畸变的邻接部分而长成为新晶粒。一般纯金属再结晶的绝对温度等于 0.4 熔化的绝对温度，即 $T_{再结晶} = 0.4T_{熔化}$ 。

实践证明，冷加工的程度愈大，则再结晶温度愈低。铁的再结晶温度为 450 左右。根据以上分析，铁的理论退火温度是 450~500℃。但是，实践中一般退火温度要略高一些，含碳量小于 0.2% 的铁粉，退火温度通常在 600~700℃ 之间。海绵铁的退火不是纯退火，而是还原退火，因而大都采用 700~800℃。另外，还原退火效果还与所用炉子结构和气氛有关。一般将铁粉装在铁皮罐内，用耐火泥密封，在 700~800℃ 下退火 5~7h，这种方法称为焖火。焖火一般能使铁粉达到如下标准： $Fe_s > 97\%$ ， $C < 0.25\%$ ，氢损 $< 1.2\%$ ，压缩性 $5.95g/cm^3$ 以上。不过通过焖火提高铁粉含铁量和压缩性是有限度的，降低氧、碳含量主要靠铁粉本身所含碳和氧的相互作用，其主要反应有

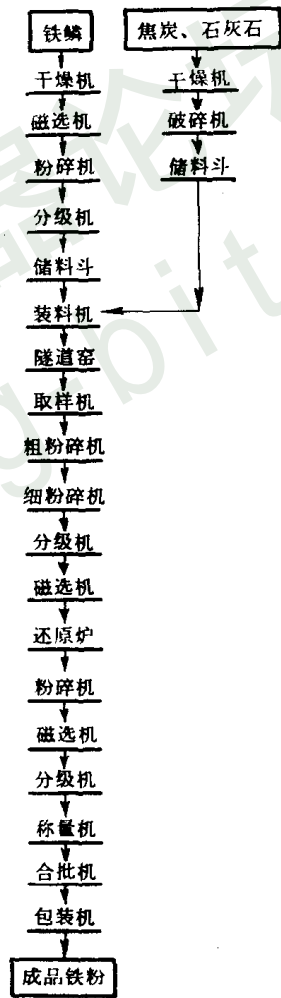
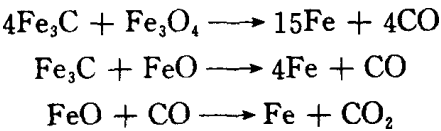
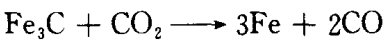
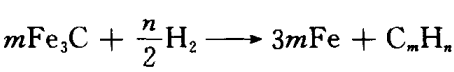
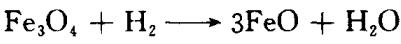


图 1-21 隧道窑焦炭还原铁鳞生产铁粉的设备工艺流程



在分解氨、转化天然气或氢气中用管式炉进行还原退火能显著提高铁粉质量，因为氢参与了反应



一般用分解氨、氢等还原退火后的铁粉性能可达到如下标准： $\text{Fe}_\text{a} > 98\%$ ， $\text{C} < 0.1\%$ ，氢损 $< 0.8\%$ ，压缩性 $6.05\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

3. 固体碳还原氧化铁的工艺

在生产铁粉中还原法是应用最广泛的，还原方法也有多种。按还原剂类型分，有固体碳还原法（木炭、焦炭、无烟煤等）、气体还原法（氢气、转化天然气、煤气等），气-固联合还原法；按炉料形态分，有粉状料还原、团状料还原；按物料还原时的状态（动力学要求）分，有固定床还原、流动床（流态化）还原；按所使用的设备分，有圆形倒焰炉、隧道窑、管式炉、输送带式炉、回转炉、竖炉或竖式反应器、流态化反应器等；按还原气体的压力分，有常压还原法、高压还原法。兹将各类还原法综合开列如表 1-5 所示以资比较。

表 1-5 制取铁粉的还原方法

方 法	还 原 剂	原 料	设 备	还原工艺条件		国外典型例子
				还原温度 ℃	气体 压力	
固体碳还原法 反应罐固体碳还原法 回转炉固体碳还原法	木炭、焦炭、无烟煤 木炭、焦炭	铁鳞，铁矿石 铁鳞，铁矿石	倒焰炉，隧道窑回 转管式炉	950~1100		瑞典霍格纳斯 (Höganäs)法
气-固联合还原法 马弗管式炉气-固 联合还原法	碳黑+转化天然气 木炭+煤气	铁 鳞	马弗管式炉	≈1100		前苏联转化天然 气联合还原法
气体还原法 输送带式炉气体还原法 回转炉气体还原法 竖炉气体还原法 流态化还原法 羧酸铁还原制超细铁粉	氢 分解氨 水煤气，转化天然气 氢 氢	铁 鳞 铁 鳞 铁鳞，铁矿石 铁矿石 羧酸铁	输送带式炉 回转管式炉 竖炉 流态化反应器 管式马弗炉	≈980 ≈850 ≈950 480~540 400~500	2.8~ 3.5 MPa	美国帕隆 (Pyron)法 美国氢-铁法

图 1-21 为隧道窑还原铁鳞的设备工艺流程。整个流程基本上分为还原前原料的准备、还原和海绵铁的处理三大阶段。

4. 复合型铁粉

高密度、高强度、高精度粉末冶金铁基零件需要复合型铁粉。所谓复合型粉末是指用气体或液体雾化法制成的完全预合金粉末、部分扩散预合金粉末以及粘附型复合粉末。前者将在雾化法制粉中介绍，下面介绍瑞典 Höganäs 公司开发的两种有代表性的复合型铁

粉。

(1)Distaloy 部分扩散预合金铁粉 这种粉末是将铁粉与合金元素粉混合均匀后，在还原性气氛中进行加热处理，这样各种合金元素便扩散到铁粉中，铁粉与合金元素粉颗粒间形成部分扩散联结。几种 Distaloy 铁粉的化学成分和工艺性能列于表 1-6 中。SA、SE 系以还原铁粉 SC 100.26 为基体，AB、AE 系以水雾化铁粉 AHC 100.29 为基体。

表 1-6 几种 Distaloy 铁粉的化学成分和工艺性能

牌 号	化学成分,% (wt)					粒度范围 μm	松装密度 g/cm ³	流动性 s/50g	压缩性 ^① g/cm ³
	Cu	Ni	Mo	C	H ₂ 损				
Distaloy SA	1.50	1.75	0.50	0.02	0.12	20~150	2.75	29	6.73
Distaloy SE	1.50	4.00	0.50	0.01	0.12	20~150	2.75	29	6.70
Distaloy AB	1.50	1.75	0.50	0.01	0.10	20~180	3.00	26	6.84
Distaloy AE	1.50	4.00	0.50	<0.01	0.10	20~180	3.00	26	6.83

添加 0.8%硬脂酸锌、压制压力 420MPa。

Distaloy SA 与粉末混合料烧结件的性能比较列于表 1-7 中。

表 1-7 Distaloy SA 与粉末混合料烧结件的性能比较^①

粉 末 类 别	烧结密度 g/cm ³	抗拉强度 MPa	延伸率 %	硬 度 HV10	化合碳 %
Distaloy SA	6.98	574	2.6	173	0.53
SC 100.26 铁粉+1.5Cu+1.75Ni+0.5Mo	6.99	472	2.4	158	0.54

烧结温度 1120℃ 烧结时间 30min。

(2)Starmix 粘附型复合铁粉 这种粉的关键在于用有机粘结剂将各种合金元素粉末颗粒粘附在铁粉颗粒表面以消除预混合粉末搬运或压制成形时的成分偏聚。这种粉末与完全预合金粉相比，优点是保持了预混合粉的高压缩性；与部分扩散预合金粉相比，优点在于可自由选择合金元素。表 1-8 列出了添加与不添加有机粘结剂（0.125%）及加 0.6% Acrawax（润滑剂）和 0.3%硬脂酸锌的 Fe-2Ni-0.8C 混合粉的压坯和烧结件性能的比较。可以看出，粘附型复合粉的组成变化抗力显著高于一般混合粉，同时，前者的流动性明显高于后者。

表 1-8 Fe-2Ni-0.8C 混合粉制压坯和烧结件的性能

粉 末 类 别	松装密度 g/cm ³	流动性 s/50g	压坯密度 ^① g/cm ³	压坯强度 MPa	组成变化抗力		烧结密度 g/cm ³	抗弯强度 MPa
					石墨%	镍%		
粘附型复合粉	3.11	31.0	6.67	99.5	96.00	35.00	6.77	830
一般混合粉	3.04	38.0	6.70	107.5	85.00	31.00	6.78	860

压制压力 413MPa。

三、气体还原法

前已指出，不仅氢，而且分解氨（H₂+N₂）、转化天然气（主要成分为 H₂和 CO）、各种煤气（主要成分为 CO 等都可作气体还原剂。气体还原法不仅可以制取铁粉、镍粉、钴粉、铜粉、锡粉、钨粉、钼粉等，而且用共还原法还可以制取一些合金粉，如铁-钼合金粉、钨-铼合金粉等。气体还原法制取的铁粉比固体碳还原法制取的铁粉更纯，生产成本较低，故

得到了很大的发展。钨粉的生产主要用氢还原法。下面主要就氢还原法制取铁粉和钨粉为例来讨论气体还原法。

1. 氢还原法制取铁粉

(1) 氢还原铁氧化物的基本原理，氢还原铁氧化物时有如下的反应：

当温度高于 570 时，分三阶段还原：



当温度低于 570℃ 时， Fe_3O_4 直接还原成金属铁。



上述各反应的平衡气相组成，可通过 K_p 求得。 $K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$ ，因而可根据各反应在给定温度下的相应 K_p 值，求出各反应的平衡气相组成。

Fe_2O_3 的还原 反应 (a') 的平衡气相组成中几乎没有氢存在，也就是说， Fe_3O_4 在实际条件下不可能被水蒸气氧化。这一反应的直接测定非常困难，只能用间接法计算。反应 (a') 是放热反应。

Fe_3O_4 的还原 当温度高于 570℃ 时，反应 (b') 的

$$\lg K_p = -\frac{3070}{T} + 3.25$$

平衡气相组成根据经验方程计算的与实测的较接近。

温度, °C	700	800	900	1000	1100	1200
K_p	1.245	2.448	4.293	6.887	10.33	17.17
计算值	44.54	29.01	18.89	12.68	8.83	5.52
实测值	45.80	28.70	17.70	11.00	7.30	4.80

反应 (b') 是吸热反应，该反应的 K_p 值随温度升高而增大，平衡气相组成中的 $\text{H}_2\%$ 随温度升高而减小，也就是温度越高， Fe_3O_4 还原成 FeO 所需的 $\text{H}_2\%$ 越少。这说明升高温度有利于 Fe_3O_4 还原成 FeO 。

当温度低于 570℃ 时，反应 (d') 为吸热反应。

FeO 的还原 反应 (c') 为吸热反应，与 CO 还原 FeO 不同，平衡气相组成中 $\text{H}_2\%$ 随温度升高而减少。整理了这一反应从 1095~1498 的实验数据得出

$$\lg K_p = -\frac{977}{T} + 0.64$$

另一资料得出各温度下的 K_p 值：

温度, K	900	1000	1100	1200	1300
K_p	0.34	0.445	0.504	0.642	0.8125
$\text{H}_2\%$ 计算值	74.6	69	66.4	60.8	55.2

根据以上 (a')、(b')、(c')、(d') 四个反应分析的结果，将其平衡气相组成 ($\text{H}_2\%$) 对温度作图，可得如图 1-22 所示的四条曲线 (图上 a' 曲线未画出) 该四条曲线将 $\text{H}_2\%-T$ 平面分成四个区域。在 c' 区内只有 FeO 相稳定存在，例如，在 800℃ 时，甚至含有近 30% 的 H_2O 的 H_2 气氛还可使 FeO 还原。但是，还原好了的铁，如果冷却到 200℃ 以下，为了防

止铁被再氧化，则平衡气相中的 $\text{H}_2\text{O}\%$ 要小于 5%。

下面进一步讨论氢还原铁氧化物的动力学问题。

氢还原铁氧化物的反应属于固-气多相反应。实验证明，反应产物层一般是疏松的。 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ 反应的活化能，在 $400 \sim 1120^\circ\text{C}$ 为 $49.81 \sim 62.79 \text{ kJ/mol}$ 。但是，在 800°C 左右 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{矿石}) + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O}$ 的反应产物层不是疏松的，通过产物层的扩散速度和界面上的化学反应速度基本一样，反应速度方程式与 CO 还原铁氧化物时一样，遵循较复杂的方程式。图 1-23 所示为氢还原氧化铁的还原百分率与还原时间的关系。从图 1-5 和图 1-23 可以看出，与固体碳和 CO 还原氧化铁相比，达到同样的还原程度，所需温度可低一些，所需还原时间可短一些。

图 1-24 所示为氢还原氧化铁时气体压力对还原动力学的影响。实验所用氧化铁的松装密度为 3.72 g/cm^3 料的松装孔隙度为 22%。从图可以看出，在温度 600°C 还原 20min 当气体压力从 1 atm ($\sim 0.1 \text{ MPa}$) 增为 4 atm ($\sim 0.4 \text{ MPa}$) 时还原百分率约提高 20%，达 60%。常压时，温度从 600 升至 800°C ，20min 的还原百分率可达 80% 以上。因此，用氢还原氧化铁时，提高压力对还原是有利的，相当于提高温度来提高还原速度。或者说，当采用高压还原时，还原温度可以大大降低。还原温度低，还原所得的铁粉不会粘结成块。

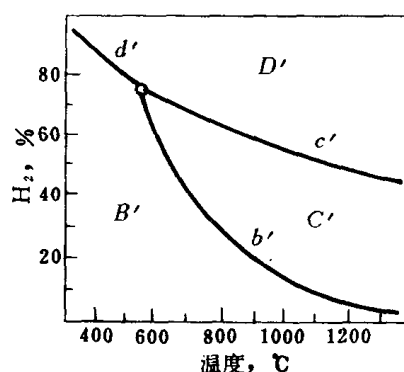


图 1-22 Fe-O-H 系平衡气相组成与温度的关系

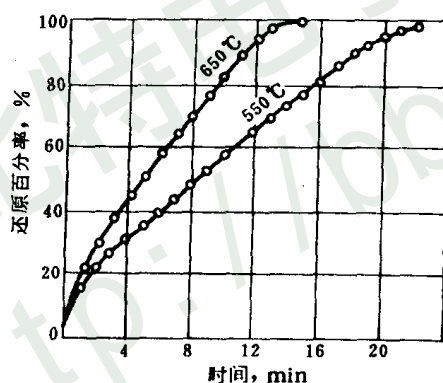


图 1-23 氢还原氧化铁的还原百分率与还原时间的关系

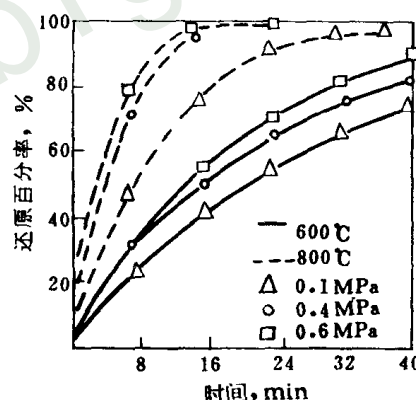


图 1-24 气体压力对还原动力学的影响

有些含有 Cr、Mn、Si 等元素的合金钢铁鳞或天然铁矿石，根据图 1-1 氧化物的 $\Delta Z^\circ - T$ 关系，用 H_2 或 CO 是难以还原的。1978 年布兰诺夫 (В. Я. Буланов) 的专著^[5]总结大量研究结果后指出 在有铁存在时 由于 Cr、Mn、Si 溶于铁中 在 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 用 H_2 、CO 还原 Cr_2O_3 、 MnO 、 SiO_2 成 $[\text{Cr}]_{\text{Fe}}$ 、 $[\text{Mn}]_{\text{Fe}}$ 、 $[\text{Si}]_{\text{Fe}}$ 的反应平衡常数比还原成纯金属 Cr、Mn、Si 时大 2.5~4 数量级。实验结果表明，90% 的 Cr、Mn、Si 可以还原，其余以氧化物形式存在于铁粉中。这种铁粉尽管总铁量比一般铁粉低，仍然可以制作合格的粉末冶金零件。这

方面的工作是值得重视的，有待从理论上和实践上进一步提高，并扩大到其他合金元素影响的研究。

(2) 氢还原法制取铁粉的工艺 气体还原法制取铁粉的方法如表 1-5 所示，下面简要介绍氢-铁法。50 年代末，在美国研究流态化还原制取铁粉。把含铁 72%，粒度为 0.84~0.04mm 的精矿粉，先在回转干燥炉中干燥至 480℃，用氮气送入位置高于还原反应器的矿槽中。关闭进料口，引入大于还原反应器 7atm (~0.7MPa) 左右的高压氢气，打开出料阀，高压氢以浓相输送形式将料送入还原反应器，5t 精矿在 15min 内即可输送完毕。还原反应器是一个直立的金属圆筒，安两个水平栅的床层。从还原反应器的下部引入干燥的约 28atm (~2.8MPa) 的高压氢，以约 0.4m/s 的线速度向上流经两个床层，使层内的细矿粉流态化并进行加热和还原，在上床层 Fe_2O_3 还原成 Fe_3O_4 ，在下床层 Fe_3O_4 还原成金属铁。经还原后粉料排出，上层料转到下一层，在上层加入新料，如此周期地进行。还原后的铁粉借氢的压力从反应器中经卸料闸门送到铁粉接受器内，再从这里用氮气送去钝化处理。因为在低温下所得铁粉有自燃性，为了防止氧化，要在常压下在保护气氛中加热到 600~800℃，使铁粉被钝化而失去自燃性。

氢-铁法的特点有：(1) 采用较低的还原温度和较高的压力。还原温度 (~540℃) 远低于还原铁粉的粘结温度，可保证物料流态化，使还原高速进行。增大压力，不仅可以提高还原速度，而且可以使氢气的露点降低。例如，在约 28atm (~2.8MPa) 时，氢气可用 35℃ 的水冷却到露点为 -12.8℃，即水蒸气含量为 0.2%，而在 1atm (~0.1MPa) 时用 35℃ 的水冷却氢气时，其水蒸气含量为 5.4%。(2) 可利用粉矿。由于采用了浓相输送和流态化技术，可直接利用细磨精选的细矿粉。(3) 所得铁粉很纯，很适于生产粉末冶金铁基零件。经钝化处理后的铁粉成分为： Fe 98.5%， SiO_2 0.2%，P 和 S 微量，氢损为 0.5%，松装密度 1.6~2.3g/cm³。除用于粉末冶金外，这种铁粉还可用于焊接技术和化学工业。(4) 所用的氢是将转化天然气中的 CO 转化成 CO_2 除去后的转化氢。转化氢是将天然气转化时按下述反应 $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$ ， $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$ 得到的。转化天然气中的 CO 是在生产氢的热交换器内与水蒸气反应转化成 CO_2 而除去的。(5) 还原后的气体带出一部分固体颗粒，由还原反应器顶部引入旋风收尘器内，大于 325 目的颗粒返回还原反应器。除尘后温度约 480℃ 的气体通过热交换器，再进入洗涤器进一步除尘，进入冷却塔冷却，可把湿氢中所有的水分几乎全部冷凝下来。净化的氢在补充新氢并经压缩机加压后，送入热交换器加热至 540℃，再进入反应器内进行还原，以尽可能回收氢气。

1978 年中国科学院化工冶金研究所在沧州研究流态化还原制取铁粉取得了较好的效果。

2. 氢还原法制取钨粉

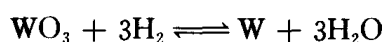
(1) 氢还原钨氧化物的基本原理

实验研究证明，钨的氧化物中比较稳定的有四种：黄色氧化钨 (α 相)—— WO_3 、蓝色氧化钨 (β 相)—— $\text{WO}_{2.90}$ 、紫色氧化钨 (γ 相)—— $\text{WO}_{2.72}$ 、褐色氧化钨 (δ 相)—— WO_2 。而 WO_3 又有不同的晶型，第一种晶型从室温到 720℃ 是稳定的，为单斜晶型；第二种晶型在 720~1100℃ 是稳定的，为斜方晶型；还有一种晶型在 1100℃ 以上稳定。

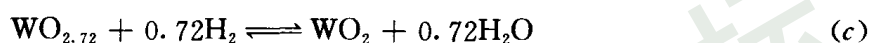
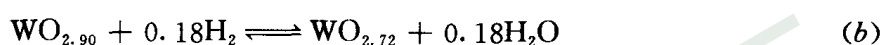
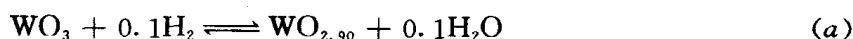
钨有 α -W 和 β -W 两种同素异晶体。 α -W 为体心立方晶格，点阵常数 0.316nm； β -W 为立方晶格，点阵常数 0.5036nm。 β -W 是在低于 630℃ 时用氢还原三氧化钨而生成的，其特

点是化学活性大，易自燃。 β -W 转变为 α -W 的转变点为 630℃，但并不发生 α -W \rightarrow β -W 的逆转变。根据这一点，有的学者认为 β -W 的晶格还是由钨原子组成的，只是因为存在杂质而晶格发生畸变。钨粉颗粒分为一次颗粒和二次颗粒，一次颗粒即单一颗粒，是最初生成的可互相分离而独立存在的颗粒；二次颗粒是两个或两个以上的一次颗粒结合而不易分离的聚集颗粒。超细颗粒的钨粉呈黑色，细颗粒的钨粉呈深灰色，粗颗粒的钨粉则呈浅灰色。

用氢还原三氧化钨过程的总反应为



由于钨具有四种比较稳定的氧化物，还原反应实际上按以下顺序进行：



上述反应的平衡常数用水蒸气分压与氢气分压的比值表示： $K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}$

平衡常数与温度的等压关系式如下：

$$\lg K_{p(a)} = -\frac{3266.9}{T} + 4.0667$$

$$\lg K_{p(b)} = -\frac{4508.5}{T} + 5.10866$$

$$\lg K_{p(c)} = -\frac{904.83}{T} + 0.90642$$

$$\lg K_{p(d)} = -\frac{3225}{T} + 1.650$$

用氢还原钨氧化物的平衡常数如表 1-9 所示。

表 1-9 氢还原钨的氧化物的平衡常数

WO ₃ →WO _{2.90}		WO _{2.90} →WO _{2.72}		WO _{2.72} →WO ₂		WO ₂ →W	
T, K	K _p	T, K	K _p	T, K	K _p	T, K	K _p
—	—	873	0.8978	873	0.7465	873	0.0987
903	2.73	903	1.29	903	0.8090	—	—
—	—	918	1.59	—	—	—	—
—	—	961	2.60	—	—	—	—
965	4.73	965	2.78	965	0.9297	965	0.1768
1023	7.73	1023	4.91	1023	1.05	1023	0.2095
—	—	1064	7.64	1064	1.138	1064	0.2946
—	—	—	—	—	—	1116	0.3711
—	—	—	—	—	—	1154	0.4358
—	—	—	—	—	—	1223	0.5617

上述四个反应和总反应都是吸热反应。对于吸热反应，温度升高，平衡常数增加，平衡气相中 H₂% 随温度升高而减少，这说明升高温度，有利于上述反应的进行。

下面就 $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ 的反应讨论水蒸气和氢浓度与温度的关系。

图 1-25 中的曲线代表 WO_2 和 W 共存，即反应达到平衡时水蒸气浓度 ($\text{H}_2\text{O}\%$) 随温度的变化。曲线右面是钨粉稳定存在的区域，左面是二氧化钨稳定存在的区域。可以看出，温度升高，气相中水蒸气的平衡浓度增加，表明反应进行得更彻底。例如，在 400°C 以下还原时，还原剂氢就要非常干燥；而在 900°C 还原时，气相中水蒸气浓度可接近 40%。那末，在 800°C 还原时，如果反应空间的水蒸气浓度（包括反应生成的和氢带来的，例如 A 点）超过该温度下的水蒸气的平衡浓度 C 点，则一部分还原好的钨粉将被重新氧化成 WO_2 ；而只有低于曲线上 C 点的水蒸气浓度（例如 B 点）时，钨粉才不被氧化，而有更多的 WO_2 还原成钨粉。图中所讨论的情况是对封闭系统中的平衡状态说的，即反应物和生成物不与外界发生交换的情况。生产中，还原二氧化钨时实际使用的氢气流量很大，超过理论计算的浓度好几倍，而且要求氢气的含水量极低，反应空间生成的水蒸气不断被废气大量带走。因此，生产条件总是在热力学条件许可的范围内，不断地破坏反应的平衡，促使还原反应在最大的自动过程的趋势下进行。

以上讨论是从热力学分析还原温度、气相组成对三氧化钨还原过程的影响，而氢还原三氧化钨的反应速度，需从动力学方面去研究。用氢还原三氧化钨的过程是固-气型的多相反应，但不可忽视钨氧化物的挥发性。实践证明， WO_3 在 400°C 开始挥发，在 850°C 于 H_2 中则显著挥发，每小时损失甚至达 0.4%~0.6%； WO_2 在 700°C 开始挥发，在 1050°C 于 H_2 中显著挥发。而且钨氧化物的挥发性与水蒸气有密切关系，当 WO_3 转入气相，或者形成易挥发的化合物 WO_2H_y （如 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）时，还原过程便具有均相反应的特征。

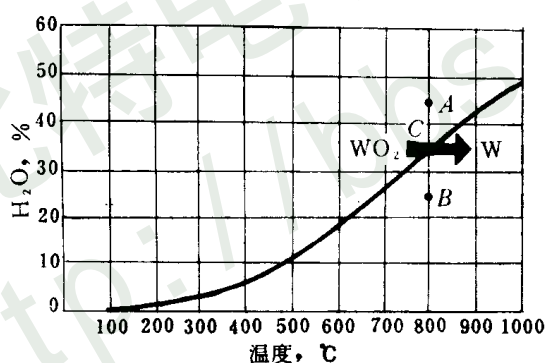


图 1-25 $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ 在 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$ 系中的平衡随温度的变化

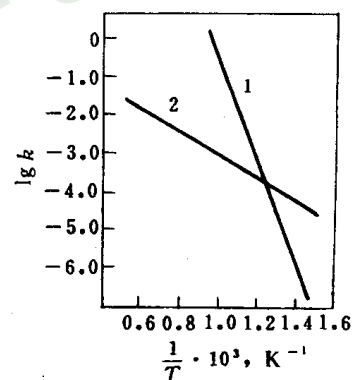


图 1-26 氢还原三氧化钨时速度常数与温度的关系
1—均相反应；2—多相反应

实验研究证明，反应 (b) 的反应产物是疏松的，过程为界面上的化学反应环节所控制，反应速度方程遵循 $1 - (1 - X)^{1/3} = Kt$ 的关系。而反应 (c) 的反应产物不是疏松的，过程为贯穿反应产物层的扩散环节所控制，反应速度方程遵循 $[1 - (1 - X)^{1/3}]^2 = Kt$ 的关系。在 $642 \sim 790^\circ\text{C}$ 范围内，实验测得：反应 (d) 的活化能为 97.53 kJ/mol ；反应 (c) 的活化能为 41.86 kJ/mol ；氢还原 WO_3 的总反应的均相反应的活化能为 261.63 kJ/mol 。这说明在多相

反应中固相表面起了催化作用。氢还原三氧化钨时温度与速度常数的关系如图 1-26 所示^[6]。可以看出,只有在低温区,多相过程具有一定的优越性,随着温度的升高,反应速度差减小,当温度高于反应特性所规定的一定温度($\sim 800\text{K}$)时,还原过程进入均相反应,引起整个还原过程加速。因此,研究氢还原三氧化钨的过程,注意力应放在钨氧化物的蒸发和均相还原反应上。

为了确定 WO_3 还原成低价氧化物的温度范围,前苏联学者研究了氢还原三氧化钨时温度与还原程度的关系,其结果如图 1-27 所示。他们进行了光谱分析和 X 光相分析。还原程度用每摩尔 WO_3 损失氧的摩尔数表示,图中 (a) 的加热速度是 $25^\circ\text{C}/\text{h}$; (b) 是在规定温度下保温 2h。

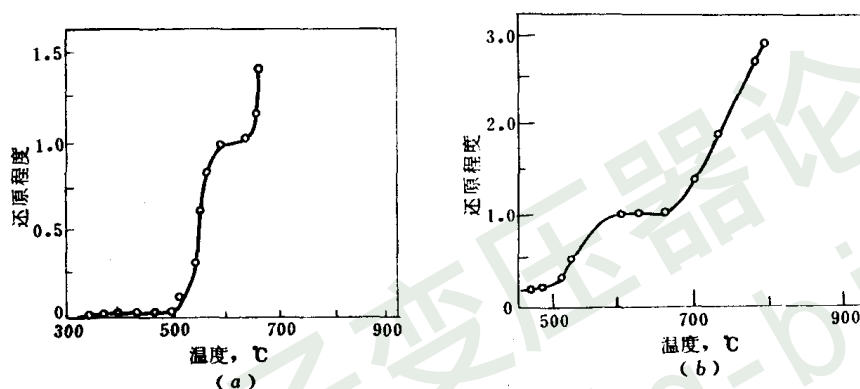


图 1-27 氢还原三氧化钨时还原程度与温度的关系

从图 1-27 所示结果可以看出,氢还原三氧化钨时,约 450°C 时 WO_3 开始还原成 WO_2 ,而在 640°C 左右 WO_2 还原成 W 。 WO_2 存在的温度范围是 $590\sim 630^\circ\text{C}$ 。图中 (b) 情况时,则发现 $\text{WO}_{2.96}$ 、 $\text{WO}_{2.90}$ 和 WO_2 。

氢还原三氧化钨时还原程度与时间的关系如图 1-28 所示。这些动力学曲线特点是每一曲线相当于一种钨的氧化物, 500°C 曲线相当于 $\text{WO}_{2.96}$ 或 $\text{WO}_{2.90}$; 550°C 曲线相当于 $\text{WO}_{2.72}$; 600°C 曲线相当于 WO_2 。 600°C 时由 WO_3 还原成 WO_2 ,因为速度比较大,动力学曲线上没有表现出明显的阶段性。

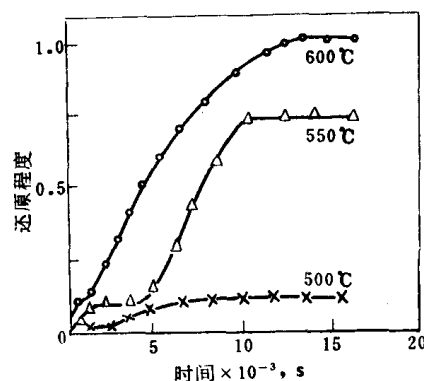


图 1-28 氢还原三氧化钨时还原程度与时间的关系

综合以上热力学和动力学的分析,得到 $\beta\text{-W}$ 和 $\alpha\text{-W}$ 的情况有以下几种。 WO_3 用 H_2 还原, 400°C 左右开始形成 $\text{WO}_{2.90}$ 。在 $440\sim 630^\circ\text{C}$ 范围内即低于 $\beta\text{-W}\rightarrow\alpha\text{-W}$ 的转变温度,按反应 $\text{WO}_{2.90} + 2.90\text{H}_2\rightarrow\beta\text{-W} + 2.90\text{H}_2\text{O}$ 而生成 $\beta\text{-W}$ 。在 630°C 以上,按此反应生成 $\alpha\text{-W}$ 。按反应 $\text{WO}_{2.72} + 2.72\text{H}_2\rightarrow\text{W} + 2.72\text{H}_2\text{O}$,在低于 630°C 时得 $\beta\text{-W}$,而在 630°C 以上时得 $\alpha\text{-W}$ 。按反应 (d)',在高于 630°C 时得 $\alpha\text{-W}$,而在低于 630°C 时该反应不能进行,故一般不能得 $\beta\text{-W}$ 。

还原过程中，粉末粒度通常会会长大（见表 1-10）。钨粉颗粒长大的机理，曾被认为是钨粉颗粒在高温下发生聚集再结晶的结果。然而实验证明，在干氢或在真空和惰性气氛中，即使钨粉煅烧到 1200℃，也未发现颗粒长大。这说明聚集再结晶不是钨粉颗粒长大的主要原因。

表1-10 由三氧化钨还原成钨粉过程中粒度的变化

类 别	WO ₃			WO ₂			W		
	甲醇吸附值 mg/g	松装密度 g/cm ³	平均粒度 μm	甲醇吸附值 mg/g	松装密度 g/cm ³	平均粒度 μm	甲醇吸附值 mg/g	松装密度 g/cm ³	平均粒度 μm
细颗粒	1.743	0.68	0.27	0.408	0.94	0.62	0.224	2.23	0.78
中颗粒	1.224	0.69	0.37	0.204	1.08	1.545	0.107	3.38	1.89
粗颗粒	1.280	0.68	0.37	—	—	—	—	10.28	51.45

目前一般认为：还原过程中钨粉颗粒长大的机理是挥发-沉积引起的。前已指出，钨的氧化物具有挥发性，WO₂在 700℃开始挥发，一般 750~800℃开始晶粒长大。在还原过程中，随着温度的升高，三氧化钨的挥发性增大。三氧化钨的蒸气以气相被还原后沉积在已还原的低价氧化钨或金属钨粉的颗粒表面上使颗粒长大。由于 WO₂ 的挥发性比 WO₃ 的小，如采用分段还原法，第一阶段还原（WO₃→WO₂）时，颗粒长大严重，应在较低温度下进行；而第二阶段还原（WO₂→W）时，颗粒长大趋势较第一阶段小，故可在更高的温度下进行。因此，采用两阶段还原可以得到细、中颗粒钨粉；而由三氧化钨直接还原成钨粉，由于温度较高，所得钨粉一定是粗颗粒的。另外，在还原过程中，由于舟皿上下层物料与氢接触的条件不一样，不可避免地会出现物料质量不均，若采用两阶段还原，便可提高其均匀程度。最后三氧化钨还原成二氧化钨后，舟皿中的物料体积大大减小，装舟再去还原，便可充分利用舟皿的容积，因而提高了生产率。

(2) 影响钨粉粒度和纯度的因素 根据硬质合金牌号的要求，钨粉粒度有粗、中、细三类之分。粗颗粒钨粉通常采用一阶段直接还原法（1200℃）制取；中、细颗粒钨粉如前所述，一般采用两阶段还原法。虽然钨粉颗粒长大的本质是还原过程中的挥发沉积，但与原料和气体还原剂、工艺条件等都有密切关系。

1) 原料

i) 三氧化钨粒度的影响 制造钨粉的原料有煅烧钨酸（H₂WO₄）而得到的 WO₃ 和煅烧仲钨酸铵〔5（NH₄）₂O·12WO₃·11H₂O〕而得到的 WO₃，也有直接将仲钨酸铵还原制钨粉的。由于原料杂质含量及煅烧温度不同，所得 WO₃ 粒度亦不相同。由钨酸制得的 WO₃ 呈不规则的聚集体，颗粒较细；由仲钨酸铵制得的 WO₃ 的颗粒呈针状或棒状，较粗而均匀。技术条件规定中颗粒 WO₃ 的松装密度在 1.0g/cm³ 以下，细颗粒 WO₃ 的松装密度在 0.75g/cm³ 以下。

WO₃ 粒度对钨粉粒度的影响比较复杂^[8]。一种情况是在 600~700℃以下煅烧 H₂WO₄ 时，煅烧温度低，WO₃ 颗粒较细；煅烧温度高，WO₃ 变粗；但还原这种 WO₃ 时较细 WO₃ 还原的钨粉将变粗，与较粗 WO₃ 还原的钨粉趋于一致，见图 1-29 (a) 实验结果是在 750℃用 H₂ 还原 WO₃ 所得。一种情况是，在高于 600~700℃煅烧 H₂WO₄ 时，所得 WO₃ 颗粒相当粗，但所得钨粉较细，比低温煅烧制得的细 WO₃ 还原的钨粉还细，这说明相当粗的 WO₃

在还原过程中产生了碎化，见图 1-29 (b)。一种情况是 在高于 700℃ 的温度中煅烧 H_2WO_4 得极粗的 WO_3 ，还原所得的钨粉也最粗。

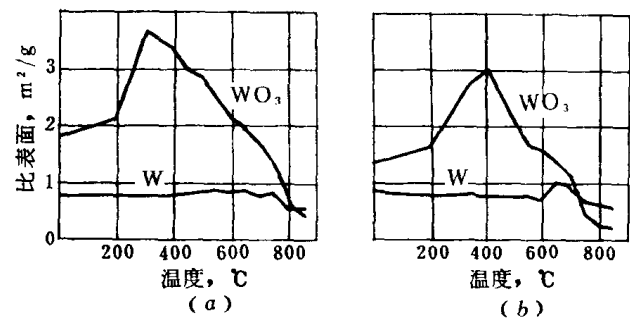


图 1-29 钨粉粒度与钨酸煅烧温度的关系

总的说来，还原过程中有颗粒长大的条件，因而 WO_3 的粒度对制取较粗的钨粉并不起决定作用，应该研究还原过程中中间氧化钨的粒度对钨粉粒度的影响。达尔 (M. Dahl) 1978 年⁽⁹⁾研究不同气氛、不同温度下仲钨酸铵的分解和还原反应后指出：仲钨酸铵以及三氧化钨的粒度不影响钨粉的最终粒度。将仲钨酸铵研磨到 $6\mu\text{m}$ 的粒度，与正常粒度 $25\mu\text{m}$ 的仲钨酸铵在同样条件下一步还原，钨粉的最终粒度基本一样。在第一阶段还原中，仲钨酸铵是单斜晶型，无论 WO_3 、 $\text{WO}_{2.90}$ 、 $\text{WO}_{2.72}$ 或 WO_2 都是单斜晶型；但在 $\text{WO}_2 \rightarrow \text{W}$ 的第二阶段还原中，晶型转变成立方晶格，过程进行较慢，结果颗粒长大。因而， WO_2 的粒度对钨粉最终粒度是有影响的。

所以，一般所说的由粗颗粒 WO_3 制造不出细颗粒的钨粉，只适于二次颗粒，而不适于一次颗粒。日本研究者采用下列三种不同粒度的原料，在同一条件下还原，测量钨粉粒度。还原温度 900°C 还原时间 40min ， H_2 的露点 -20.5°C 流速 $25\text{L}/\text{min}$ 。还原前后粒度变化如表 1-11 所示。

表 1-11 还原前后的粒度变化⁽¹⁰⁾

测 定 方 法		原 料	细颗粒 WO_3	粗颗粒 WO_3	粗颗粒仲钨酸铵
BET 法, m^2/g			12.5	2.9	0.35
钨粉粒度	费歇尔法, μm		0.55	1.44	2.68
	BET 法, μm		0.15	0.10	0.08
钨 粉 颜 色			黑 ← ————— → 灰		
钨粉流动性			坏 ← ————— → 好		

注：费歇尔法反映二次颗粒大小， BET 法反映一次颗粒大小。

由上述实验结果可知 就钨粉二次颗粒比较 粗颗粒 WO_3 还原所得钨粉比细颗粒 WO_3 还原所得钨粉粗；但粗颗粒 WO_3 还原所得钨粉的一次颗粒反而细些。这可作如下解释（见图 1-30）。

WO_3 粒度细，松装容积大； WO_3 粒度粗 松装容积小。从图 1-30 可以看出 粗颗粒 WO_3 的水蒸气易于排出， WO_3 中的氧排除后，颗粒内部留下大量孔隙，还原速度快，一次颗粒

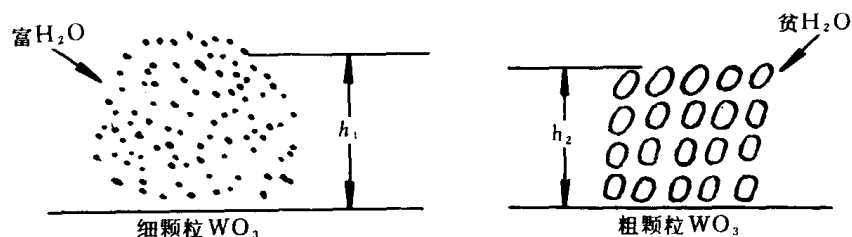


图 1-30 粗、细颗粒 WO_3 还原速度说明图

不致长大。而细颗粒 WO_3 在还原后，水蒸气浓度增高，生成的钨核迅速长大，所以一次颗粒粗。钨粉一次颗粒和二次颗粒的研究非常重要，因为如用钨粉作硬质合金，WC 颗粒大小主要受钨粉一次颗粒大小的支配。

ii) 三氧化钨中含水量的影响 如果 H_2WO_4 煅烧不充分，尚有少量的结晶水，或者空气湿度大， WO_3 存放过久会吸附水分过多，甚至严重结块，则还原过程中炉内水蒸气浓度增高，从而使钨粉粒度增大和粒度分布不均匀。正常的 WO_3 粉应为柠檬黄色，用手抓时不能有硬粒存在，一般要求 WO_3 中的水分 $\geq 0.5\%$ 。

iii) 三氧化钨中杂质的影响 由于钨精矿的成分非常复杂，钨酸或三氧化钨中往往存在各种杂质，如 Na、Mg、Ca、Si、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、As、S、P、Mo 等。将钨酸中的杂质降到 $0.1\% \sim 0.5\%$ 是不难的，进一步降低就不容易了。在实践中，根据对钨粉、碳化钨粉以及硬质合金性能的影响，将 WO_3 中的杂质可归纳为三类：第一类，不论含量多少均产生不利的影响，如 Na、Mg、Ca、Si、 Al_2O_3 ；第二类，当含量较低时，对还原、碳化以及硬质合金性能影响不太大，但含量增高到一定程度会使钨粉、碳化钨粉颗粒长大，如 Fe_2O_3 、As、S；第三类，可以抑制钨粉颗粒长大，如 Mo、P 等。

硅 硅在 H_2WO_4 或 WO_3 中以 SiO_2 或 H_2SiO_3 形态存在，使得在还原过程中氢气不易渗到颗粒深处，致使钨粉含氧量增高。如提高还原温度来降低含氧量则钨粉粒度又会显著长大。

钠 当 WO_3 中钠含量超过 0.1% 时，将促使钨粉颗粒长大。例如，采用仲钨酸铵煅烧得到的三氧化钨来生产粗颗粒钨粉时，经 1200°C 一阶段还原，钨粉的松装密度仅达 $6\text{g}/\text{cm}^3$ 左右。若在仲钨酸铵结晶过程中加入 $1\% \text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液，还原后钨粉的松装密度达 $9 \sim 11\text{g}/\text{cm}^3$ 用钨酸煅烧的三氧化钨中含少量的钠离子，也有同样的结果（见表 1-12）。

表 1-12 三氧化钨中钠离子对钨粉粒度的影响^{〔1〕}

WO_3 来源	WO_3 中 Na^+ , %	钨粉甲醇吸附值, mg/g	钨粉松装密度, g/cm^3
煅烧钨酸	0	0.15	—
	0.024	0.06	—
煅烧仲钨酸铵	0	—	5.5~6.5
	0.3	—	9~11

像钠这样的碱金属和碱土金属多以氧化物形式存在于 WO_3 中， Na_2O 遇炉气中的水分氧化成 NaOH 。 NaOH 熔点低，在还原温度下，可能形成液相，使钨粉颗粒粘结成大的颗粒，

氢气不易渗到颗粒内部，钨粉脱氧不完全。如提高还原温度，将得到多孔性的大颗粒钨粉。

钾、钙、镁钾、钙、镁也会增大钨粉颗粒，但影响不如钠的大。WO₃的技术条件规定氯化残渣（800℃时氯化WO₃所留下的残渣）不大于0.1%。

铁 铁是易氧化的有害杂质。表 1-13 所列为不同铁含量的钨酸对钨粉含氧量和松装密度的影响。

表 1-13 钨酸中铁含量对钨粉含氧量和松装密度的影响^{〔1〕}

钨酸含铁量 (Fe ₂ O ₃), %	温 度, ℃		钨粉含氧量 %	钨粉松装密度 g/cm ³
	一 次 还 原	二 次 还 原		
0.03	760	940	0.2	1.44
0.05	760	940	0.4	1.48
0.06	760	940	0.45	1.44
0.06	760	960	0.35	1.64
0.09	760	990	0.60	1.76
0.11	780	990	0.70	1.92

WO₃ 还原时，同时被还原的极细铁粉分散在钨粉颗粒之间。出炉后，铁粉遇到空气立刻氧化，并产生热量。当铁含量低时，仅影响钨粉的含氧量；铁含量高时，氧化产生的热量会使钨粉氧化 甚至引起钨粉燃烧。当 WO₃ 中含铁量超过 0.05% 时，必须提高还原温度以增大铁粉的颗粒，此时，钨粉的颗粒随之增大。所以，WO₃ 技术条件要求倍半氧化物(Fe₂O₃+Al₂O₃ 等) 不大于 0.04% ,其中 Fe₂O₃ 最好不大于 0.01%~0.02%。

钼 在 WO₃ 还原过程中可抑制钨粉颗粒长大，因而使钨粉粒度变细（见表 1-14）。但钼含量过高会使硬质合金变脆。因此，WO₃ 的技术条件规定钼含量不大于 0.1%。

表 1-14 钨酸中钼含量对钨粉粒度的影响^{〔1〕}

钨酸中钼含量%	钨粉甲醇吸附值, mg/g	钨粉比表面, m ² /g
—	0.70	0.578
0.47	0.93	0.841
1.56	1.15	0.946

砷、硫、磷 微量的挥发性杂质如 As、S、P 等对钨粉粒度实际上影响不大，而且 As、S、P 等在钨酸净化时比较容易除去。

2 氢 气

i) 氢气湿度的影响 根据还原过程中钨粉颗粒长大的机理，水蒸气能促进钨的氧化物挥发。氢气含水量对钨粉颗粒长大的影响从表 1-15 所列数据可得到证实。

氢气湿度过大，使还原速度减慢，还原不充分，结果钨粉颗粒变粗，同时，钨粉含氧量也增高。另一方面，氢气湿度过大，增大炉管内的水蒸气浓度，这样可使很细的钨粉重新氧化成 WO₂ 或 WO₂ (OH)₂ 气态物质，当它再被氢还原时便沉积在粗粒的钨粉上，结果使细钨粉不断减少，粗钨粉不断长大，这就是所谓“氧化-还原”长大机制。类似的过程也发生在 WO₃ 的第一次还原中，细颗粒 WO₂ 容易被氧化挥发而附在 WO₂ 粗颗粒上，一般在

750~850℃时 WO_2 已开始长大。因此，再经第二次还原只能得到较粗的钨粉。氢气入炉前应充分干燥脱水以减少炉内水蒸气浓度。

表 1-15 氢气含水量对钨粉颗粒长大的影响⁽¹¹⁾

钨粉类别	氢气含水量 g/m ³	还原阶段	WO ₃		W	
			甲醇吸附值 mg/g	松装密度 g/cm ³	甲醇吸附值 mg/g	松装密度 g/cm ³
细颗粒	5.42	一次还原	2.018	0.71	0.298	2.07
	7.79	二次还原				
	9.37	一次还原	1.613	0.94	0.190	2.37
	12.75	二次还原				
中颗粒	8.65	一次还原	2.075	0.71	0.131	3.57
	11.99	二次还原				
	11.42	一次还原	1.544	0.84	0.125	3.95
	22.22	二次还原				

ii) 氢气流量的影响 增大氢气流量有利于反应向还原方向进行，有利于排除还原产物水蒸气使 WO_3 在低温充分还原，从而可得细钨粉；氢气流量减小时，还原反应不能充分进行，钨粉含氧量会增高。但氢气流量也不能过大，否则将带出物料，降低金属实收率，并且易堵塞排气管道。通常，氢气流量是理论计算量的三倍以上，一般，应根据钨粉粒度要求，并考虑装舟量和推舟速度来具体确定。

iii) 通氢方向的影响 一般生产中氢气的流向都与物料进行的方向相反，即所谓逆流通氢。前苏联的实验研究⁽¹²⁾证明，如果采用顺流通氢，干燥的氢气首先进入低温还原区（逆流通氢时一定湿度的氢气首先进入高温还原区），不使挥发性的 WO_2 (OH)₂ 大量产生以减少气相迁移，可得细 WO_2 。细 WO_2 进入高温区则可得更细的钨粉，粒度可在 1μm 以下。该实验结果如表 1-16 所示。

表 1-16 通氢方向对钨粉粒度的影响

通氢方向	舟中料的位置	钨 粉 性 能			
		氧含量, %	甲醇吸附值 mg/g	松装密度 g/cm ³	平均直径 μm
顺 流	上层	0.19	0.228	1.16	0.33
	中层	0.16	0.213	1.20	0.47
	下层	0.17	0.202	1.23	0.62
逆 流	上层	0.21	0.067	1.84	2.2
	中层	0.15	0.045	2.08	3.3
	下层	0.18	0.032	2.62	4.3

3) 还原工艺条件

i) 还原温度的影响 还原温度过低，还原不充分，一般钨粉含氧量较高；还原温度高又引起钨粉颗粒长大，因为钨氧化物的挥发性随温度升高而增大。沿炉管方向温度升高过快会使 WO_3 过快地进入高温区，使钨粉粒度变粗。因此，要得细钨粉时，也要注意减小炉子加热带的温度梯度。

前已指出 还原钨粉一般分两阶段进行。只有制取粗钨粉时 才直接采用一次还原。还原温度的选择，除了考虑钨粉粒度要求以及根据热力学和动力学原则考虑还原程度外，还要考虑装舟量以及炉子结构等。表 1-17 所列还原温度范围可供确定工艺规程时参考。

表 1-17 钨氧化物还原时的温度范围

细颗粒钨粉		中颗粒钨粉		粗颗粒钨粉	
还原阶段	还原温度,℃	还原阶段	还原温度,℃	还原阶段	还原温度,℃
一次还原	620~660	一次还原	720~800	一段还原	950~1200
二次还原	760~800	二次还原	860~900		

ii) 推舟速度的影响 其他条件不变时，推舟速度过快， WO_3 在低温区来不及还原便进入高温区，将使钨粉颗粒长大或含氧量增高。

iii) 舟中料层厚度的影响 其他条件不变时，如果舟中料层太厚，反应产物水蒸气不易从料中排出，使舟中深处的粉末容易氧化和长大；另外氢气也不能顺利地进入料层内部与物料作用，还原速度减慢，来不及还原的 WO_3 进入高温区导致还原不透，结果钨粉含氧量增高，钨粉颗粒也变粗。因此，要求细钨粉时，如其他条件不变，要适当减小舟中料层的厚度。

4) 添加剂 为了得到细钨粉，还可将某些添加剂混入 WO_3 中，还原时添加剂便阻碍钨粉颗粒长大。研究^[13,14]证明，以重铬酸铵的水溶液与三氧化钨混合，干燥后用氢还原可得细钨粉。这种细钨粉碳化后，碳化钨粉颗粒只略为长大。铬的加入量以 0.1%~1%为好，多了使 WC 性能变坏，少了不能达到细化钨粉的要求。铬是以氧化铬形式存在下来的。同样的可用偏钒酸的水溶液添加钒，用铈酸或过铈酸铵的水溶液添加铈。铈的加入量为 50~30000ppm 可以得 0.2~0.4 μm 的钨粉，过多了便使 WC 性能变坏。

在制取可锻致密钨用的钨粉时，往往加入阻碍钨丝退火再结晶过程的添加剂如 ThO_2 ，并且也是以硝酸盐形式在 H_2WO_4 之前加入的。加入 0.75% ThO_2 便可得细晶粒结构的钨条。

(3) 氢还原三氧化钨的工艺 生产可锻致密金属钨用的钨粉是用氢还原三氧化钨制得的。生产硬质合金用的钨粉，一般也用氢还原法制得，因为氢还原法制得的钨粉纯度较高，且粒度易于控制。

粗颗粒钨粉采用一阶段直接还原法制取，还原在钼丝炉中进行，采用镍舟皿。而中、细颗粒钨粉采用两阶段还原法制取，即先将三氧化钨还原成二氧化钨，再将二氧化钨还原成钨粉，还原在管式电炉中进行，一次还原可用四管电炉，二次还原最好用十三管电炉，也可用四管电炉。为了提高生产率，有人研制一次还原用的回转管式炉，但如何控制回转炉生产以保证粉末质量，需要特别注意。氢还原三氧化钨的两阶段还原法工艺流程如图 1-31 所示。

(4) 蓝钨的还原 蓝钨是不掺杂钨粉和掺杂钨粉（用于不下垂钨丝）生产的原料。蓝钨是煅烧仲钨酸铵而制得。蓝钨虽已是一通用的术语，但至今还是一种无确定成分的化合物。依仲钨酸铵分解温度、气氛和时间的不同，它有一广泛的成分范围，包括铵钨与氢钨青铜，此化合物可描述为 $(NH_4)_xH_yWO_3^{(7)}$ 。

1) 蓝钨的还原过程 不掺杂蓝钨和掺杂蓝钨在近工业还原条件（600~900℃）下的还

原途径示于图 1-32 中。

综合起来，不掺杂蓝钨和掺杂蓝钨还原的两个系统有三方面的不同处。

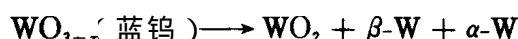
第一，不掺杂蓝钨还原时，首先形成 $WO_{2.9}$ ；而掺杂蓝钨，依温度不同直接还原成 $WO_{2.72}$ 或 WO_2 。

第二，掺杂蓝钨还原时， $WO_{2.72}$ 在较高温度下生成，即 $750\sim 900^\circ\text{C}$ 温度范围内产生中间的 $WO_{2.72}$ ；而对不掺杂蓝钨在 $600\sim 750^\circ\text{C}$ 温度范围内产生中间的 $WO_{2.72}$ 。

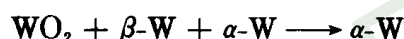
第三，对掺杂钨粉而言，在 750°C 以上形成中间的 $\beta\text{-W}$ 相，即所谓二次 $\beta\text{-W}$ 。继续反应时， $\beta\text{-W}$ 转变为 $\alpha\text{-W}$ ；对不掺杂钨粉而言， $\beta\text{-W}$ 出现相对早一些，即在 $WO_{2.90}\rightarrow\beta\text{-W}$ 的还原过程中出现。

2) 蓝钨的还原工艺 不掺杂蓝钨的还原在工业实践中分两步进行。

低温阶段（ $\sim 650^\circ\text{C}$ ），主要反应可表示为



高温阶段（ $800\sim 900^\circ\text{C}$ ），主要反应可表示为



掺杂蓝钨的还原工艺有两种方案。一种是等温还原工艺，曾相应应在 650°C 、 700°C 、 750°C 、 800°C 和 900°C 实验；主要是非等温连续增加温度的工艺，即在 650°C 开始，以每分钟增加 0.5 ， 1 ， 2 和 3°C 的速度增温。

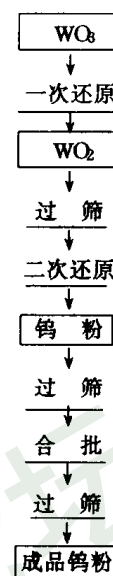


图 1-31 氢还原三氧化钨的两阶段还原工艺流程

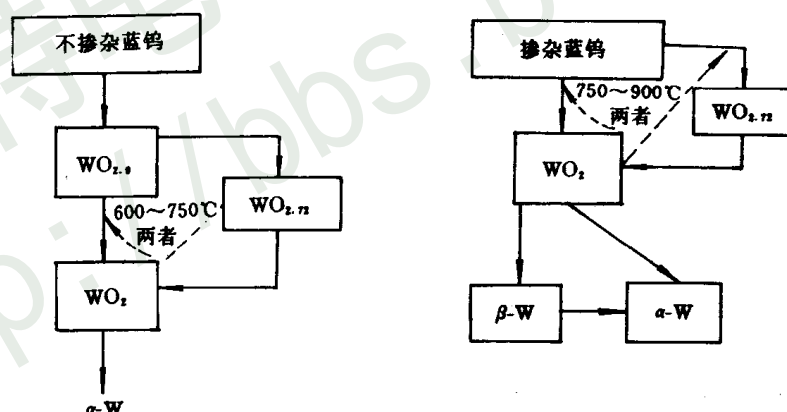


图 1-32 不掺杂蓝钨和掺杂蓝钨在近工业还原条件下的还原途径

所用设备为推舟式还原炉，氢气露点 -40°C ，流量 $3\text{L}/\text{min}$ 。

四、金属热还原法

金属热还原法主要应用于制取稀有金属（Ta、Nb、Ti、Zr、Th、U、Cr 等）特别适于生产无碳金属，也可制取像 Cr-Ni 这样的合金粉末。

金属热还原的反应可用一般化学式来表示



式中 MeX ——被还原的化合物（氧化物、盐类）；

Me' ——金属热还原剂；

Q ——反应的热效应。

根据所讨论的还原过程原理，只有形成化合物的等压位大大降低的金属才有可能作为金属热还原剂。值得注意，在研究金属热还原过程中，还应考虑到某些化合物还原为金属时需经过的中间化合物阶段。有时低价化合物的化学稳定性比高价化合物的化学稳定性大得多，如果按照高价氧化物的化学稳定性来选择还原剂就会造成错误。例如，比较 TiO_2 和 MgO 的化学稳定性 似乎可以用 Mg 来还原 TiO_2 而得到金属钛，事实上这是不可能的；因为钛的低价氧化物 TiO 比 MgO 更稳定。

要使金属热还原顺利进行，还原剂一般还应满足下列要求：

(1) 还原反应所产生的热效应较大，希望还原反应能依靠反应热自发地进行。在大多数金属热还原过程中还原热效应的热量是足以熔化炉料组分的。单位质量的炉料产生的热叫做单位热效应。一般认为，铝热法还原过程中的单位热效应按每克炉料计算应不少于 2300J 如果炉料发热值低于此标准，则反应不能自发继续进行，必须由外界供给热量。但是，发热值太高的炉料又可能引起爆炸和喷溅，此时，要往原料中添加熔剂，让熔剂吸收一部分过剩的热以控制反应过程；有时添加熔剂还可以得到易熔的炉渣并使生成的金属在高温下不氧化。如果单位热效应不足以使反应进行，一般往原料中加入由活性氧化剂与金属（通常是金属还原剂）组成的加热添加剂，用作氧化剂的有硝酸盐（ NaNO_3 ， KNO_3 ， $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 等）氯酸盐（ KClO_3 ， $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 等）过氧化物（ Na_2O_2 ， BaO_2 等）。

(2) 形成的渣以及残余的还原剂应该容易用溶剂洗涤、蒸馏或其他方法与所得的金属分离开来。

(3) 还原剂与被还原金属不能形成合金或其他化合物。

从各方面考虑，最适宜的金属热还原剂有钙、镁、钠等，有时也采用金属氢化物。钽、铌氧化物的还原最好用钙，也可用镁。钛、锆、钽、铀的氧化物最适宜的还原剂也是钙（见图 1-1）；根据金属对氯和氟的亲合力，钽、铌氯化物的还原用钙、钠、镁均可，镁对氯的亲合力虽低于钠和钙，但价格较低，且使用简便，故较常用；钛、锆氯化物的还原用钙、钠、镁均可，常用的是钠和镁；钽、铌氟化物的还原用钙、钠、镁均可，但是实际应用的只有钠，因为氟化钠能溶于水，用水就能洗出钽、铌粉末中的渣，而氟化钙和氟化镁实际上不溶于水和稀酸。

金属热还原法在工业上比较常用的有：用钙还原 TiO_2 、 ThO_2 、 UO_2 等 用镁还原 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 TaCl_5 等 用钠还原 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 K_2ZrF_6 、 K_2TaF_7 等；用氢化钙（ CaH_2 ）还原氧化铬和氧化镍制取镍铬不锈钢粉。

金属热还原时，被还原物料可以是固态的、气态的，也可是熔盐（见表 1-2）。后二者相应地又具有气相还原和液相沉淀的特点。

五、还原化合法

各种难熔金属的化合物（碳化物、硼化物、硅化物、氮化物等）有广泛的应用，如用于硬质合金、金属陶瓷、各种难熔化合物涂层以及弥散强化材料。生产难熔金属化合物的方法很多，但常用的有：用碳（或含碳气体）、硼、硅、氮与难熔金属直接化合，或用碳，碳化硼、硅、氮与难熔金属氧化物作用而得碳化物、硼化物、硅化物和氮化物。这两种方

法的基本反应如表 1-18 所示。

表 1-18 生产难熔金属化合物的两种基本反应通式

难熔金属化合物	化 合 反 应	还原-化合反应
碳化物	$Me + C \rightarrow MeC$ 或 $Me + 2CO \rightarrow MeC + CO_2$ $Me + C_nH_m \rightarrow MeC + H_2$	$MeO + C \rightarrow MeC + CO$
硼化物	$Me + B \rightarrow MeB$	$MeO + B_4C + C \rightarrow MeB + CO$
硅化物	$Me + Si \rightarrow MeSi$	$MeO + Si \rightarrow MeSi + SiO_2$
氮化物	$Me + N_2 (NH_3) \rightarrow MeN + (H_2)$	$MeO + N_2 (NH_3) + C \rightarrow MeN + CO + (H_2O + H_2)$

下面以碳化钨（WC）的制取为例讨论碳化的基本原理，对其他难熔金属化合物只作一般介绍。

1. 还原-化合法制取碳化钨粉

(1) 钨粉碳化过程的基本原理 钨与碳系状态图如图 1-33 所示。由图可见，钨与碳形成三种碳化钨： W_2C 、 α -WC 和 β -WC。 β -WC 在 2525~2785℃温度范围内存在，低于 2450℃时，钨碳系只存在两种碳化钨： W_2C 和 α -WC（6.12%C）。研究钨碳相互作用的动力学的大量实验证明，在 H_2 中于 1500~1850℃温度下，钨棒在炭黑中碳化时有两层，外层是细 WC 层，内层是粗 W_2C 层。制取碳化钨粉主要用钨粉与炭黑混合进行碳化，也可以用三氧化钨配炭黑直接碳化，但控制较为困难，因而很少应用。

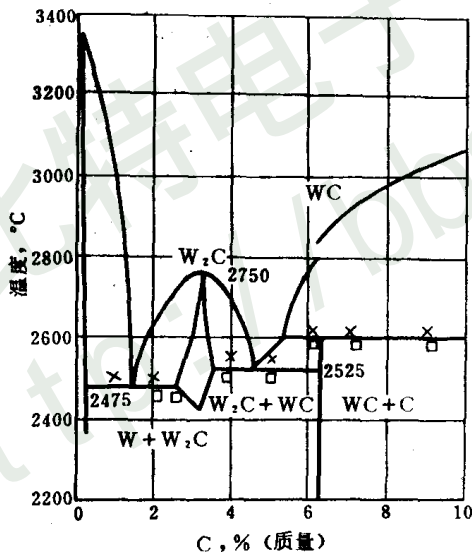


图 1-33 钨-碳系状态图

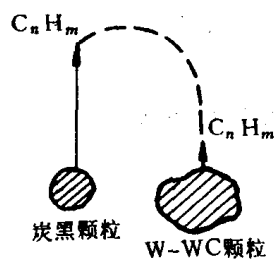
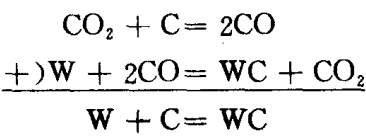


图 1-34 钨粉颗粒通过含碳氢化合物的气相渗碳示意图

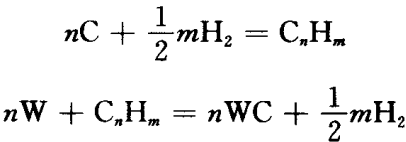
钨粉碳化过程的总反应为 $W + C \rightarrow WC$ 。

钨粉碳化过程主要通过与含碳气相发生反应，在不通氢的情况下，总反应是下述两反应的加和：



通过钨粉与固体碳直接接触，碳原子也可能向钨粉中扩散。

在通氢的情况下，碳化反应为：



氢首先与炉料中的炭黑反应形成碳氢化合物，主要是甲烷（CH₄）。炭黑小颗粒上的碳氢化合物的蒸气压比碳化钨颗粒上的碳氢化合物的蒸气压大得多，C_nH_m在高温下很不稳定，在1400℃时分解为碳和氢气。此时，离解出的活性炭沉积在钨粉颗粒上，并向钨粉内扩散使整个颗粒逐渐碳化，而分解出来的氢又与炉料中的炭黑反应生成碳氢化合物，如此循环往复。氢气实际上只起着碳的载体的作用。钨粉用炭黑碳化的过程的机理也是吸附理论。钨粉颗粒通过含碳氢化合物的气相渗碳示意图如图 1-34 所示。

(2) 影响碳化钨粉成分和粒度的因素

1) 影响碳化钨粉成分的因素 可从碳化过程中化合碳和杂质的变化两方面加以分析。

i) 配炭黑量的影响配炭黑量应力求准确，以免所得碳化钨的含碳量不合格。WC 的理论含碳量为 6.12%。但是，实际配炭黑量低于理论值。根据生产不同牌号的硬质合金的要求，配碳计算时，可按 WC 粉技术条件取其中间值。同时，考虑到碳化过程中石墨管和舟皿会向炉料渗入少量碳，炭黑配量可不按炭黑所含固定碳计算；根据钨粉含氧量适当增加配炭黑量；在空气湿度大的季节和地区，因炭黑含水量高，可适当增加配炭黑量，反之，亦可适当减少配炭黑量。

ii) 碳化温度的影响 钨粉碳化过程中的化合碳含量总是随着温度升高而增加直到饱和为止的。在配炭黑量准确的情况下，如果碳化钨中游离碳过高，则主要是碳化温度过低，或者装舟量过大、推舟速度过快造成的。

碳化温度对碳化钨的化合碳的影响规律，可引用下列实验结果来分析〔15〕。实验所用钨粉的粒度用费歇尔粒度测定仪（反映二次颗粒大小）测定，平均粒度 15μm（粗颗粒 20μm，细颗粒 5μm 以下），在氢气碳管炉中从 1000~1900℃碳化 20min。碳化钨粉化合碳与碳化温度的关系如表 1-19 所示。

表 1-19 碳化钨粉化合碳与碳化温度的关系

碳化温度,℃	总碳,%	游离碳,%	化合碳,%
1000	6.21	6.13	0.08
1200	6.04	4.78	1.26
1300	6.22	2.84	3.38
1400	6.24	1.10	5.14
1450	6.29	0.47	5.82
1500	6.24	0.31	5.93
1550	6.25	0.15	6.10
1600	6.25	0.13	6.12
1650	6.26	0.13	6.13
1700	6.33	0.21	6.12

从实验结果可以看出，渗碳大约从 1000℃ 开始，在 1400℃ 以前化合碳量增长很迅速，

从 1400℃ 到 1600℃ 增长速度降低 在 1600℃ 达到理论量。用显微镜研究碳化后粉末颗粒的断面，在 1400~1450℃ 碳化时，观察到有 W、W₂C 和 WC 三个相；在 1500℃ 碳化，化合碳达 5.93% 时，只有 W₂C 和 WC 二个相。测定 W₂C 相、WC 相生成层的厚度并换算成各相的体积比，可知在 1400℃ 以前，WC 相和 W₂C 相生成量大致一样；1400℃ 以后，W 相消失，只有 WC 相增加（见图 1-35）。对于某具体原始钨粉，采用什么炉子，装舟量多少，推舟速度快慢。通氢或不通氢，都有一个适当的碳化温度范围。中颗粒 WC 粉的碳化温度为 1400~1500℃。

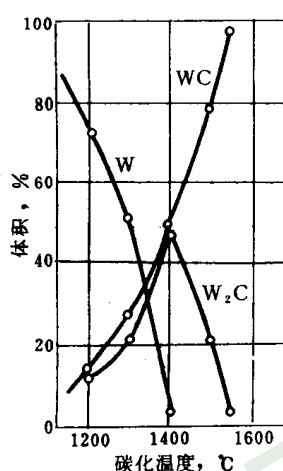


图 1-35 W、W₂C 和 WC 体积百分数与碳化温度的关系^[16]

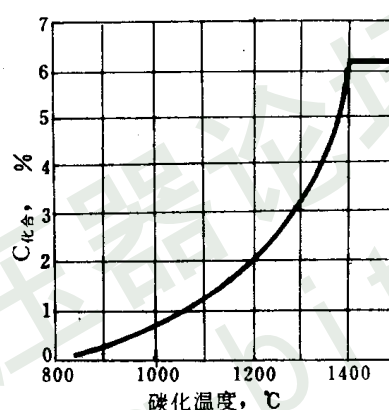


图 1-36 高频电炉碳化时 WC 的化合碳含量与碳化温度的关系^[16]

碳化也可在高频电炉中进行。例如，用钨粉和炭黑在氢中高频电炉碳化，碳化钨中化合碳含量与碳化温度间的关系如图 1-36 所示。可以看出 碳化时从约 850℃ 便开始渗碳 到 1400~1410℃ 化合碳差不多达到理论值，在 6.1%~6.15% 以上，游离碳只有 0.05%~0.1%。与用碳管炉在氢中碳化相比，WC 达到接近理论碳含量的碳化温度要低一些，因为，高频感应碳化时，物料加热比较快，也比较均匀，效果较好。

iii) 碳化时间的影响 在碳化温度下，钨粉的碳化过程不要很久，一般是 30min 左右。高温时间过长，WC 颗粒将变粗，甚至部分脱碳。

iv) 碳化气氛的影响 有氢保护和无氢保护的碳化反应机理是不同的。氢可以使钨粉中少量的氧被还原。另一方面，碳氢化合物分解出来的碳具有很好的活性，有利于钨粉的碳化。因此，有氢碳化的温度可以比无氢碳化的低一些。也有工厂为了节省氢，操作简便，不用氢而直接在碳管炉中碳化，但炉管寿命较短。

研究钨粉碳化时杂质的变化发现，杂质含量在氢还原三氧化钨时实际上很少变化，而在钨粉碳化过程中，镁、钙、硅的含量均有减少（见表 1-20），因为这些杂质氧化物与碳或碳化物作用的产物挥发逸出。例如 SiO₂ 在碳化高温下被碳还原生成气态 SiO 从炉料逸出，遇到炉气中微量水分和氧又被氧化成 SiO₂ 形成的所谓白色烟雾在炉门、炉管上沉积下来。这类氧化物也可能沉积在已碳化好的料块表面上。因此，为了保证碳化钨的质量，卸料时

应仔细将白色沉积物刷去。舟皿加盖可减少杂质落入料中。

表 1-20 钨粉碳化时杂质含量的变化 (a)

杂 质	杂 质 含 量, %			杂 质	杂 质 含 量, %		
	WO ₃ 中	W 中	WC 中		WO ₃ 中	W 中	WC 中
Na ₂ O	0.04	0.045	0.05	SiO ₂	0.02	0.02	0.034
	0.233	0.255	0.225		0.173	0.22	0.045
	0.490	0.487	0.335		0.380	0.40	0.256
	0.578	0.661	0.500		0.660	0.42	0.0438
MgO	0.02	0.022	0.0039	Fe ₂ O ₃	0.04	—	0.05
	0.108	0.063	0.0028		0.073	0.12	0.086
	0.185	0.088	0.0112		0.288	0.35	0.386
	0.322	0.218	0.0228		1.12	1.39	0.815
CaO	0.013	0.039	0.0091	Sn	0.02	0.029	0.0322
	0.104	0.146	0.0010		0.06	0.058	0.0854
	0.164	0.189	0.0023		0.12	0.093	0.1002
	0.307	0.274	0.0167		0.393	0.337	0.114

注：钨粉与炭黑在 1480℃碳化 90min。

2) 碳化钨粒度的控制 碳化钨粉粒度的控制非常重要，因为硬质合金中 WC 的晶粒度受二次颗粒及一次颗粒的支配。影响 WC 粉粒度的主要是钨粉的原始颗粒和碳化温度。在讨论影响 WC 粉粒度的因素的同时，还要分析 WC 颗粒长大的有关规律，以便更好地控制 WC 的粒度。

i) 钨粉粒度的影响 无氢碳化过程中钨粉粒度对 WC 粉粒度的影响如表 1-21 所示。一般来说，碳化工工艺条件相同时，钨粉颗粒细，所得 WC 颗粒也细，反之亦然。同时，原始颗粒细的钨粉碳化时，WC 粉粒度的增长率大一些。进一步深入研究，WC 粉的粒度是受钨粉一次颗粒大小支配的，这一点下面深入讨论。

表 1-21 钨粉粒度对碳化钨粉粒度的影响 (a)

钨粉松装密度, g/cm ³		炉料中含碳量 %	100 批 WC 粉 平均松装密度 g/cm ³	碳化后松装 密度增长率 %	100 批 WC 粉平均含碳量, %	
范 围	平 均 值				总 碳	游离碳
2.5~3.0	2.70	6.10	4.00	48.1	6.06	0.03
3.0~3.5	3.30	6.10	4.20	27.3	6.04	0.04
3.5~4.0	3.80	6.10	4.60	22.2	6.05	0.03
4.0~4.5	4.20	6.10	4.90	16.6	6.05	0.03

ii) 碳化温度的影响 碳化温度对 WC 粉粒度的影响如表 1-22 所示。

在碳化温度过高或碳化时间过长的情况下，碳化钨粉颗粒间的烧结或聚集再结晶会导致颗粒的某些长大。在 1350~1550℃ 范围内碳化时，随着温度升高，细颗粒钨粉长大较为显著；中颗粒钨粉长大不显著；粗颗粒钨粉则基本上不长大。所以制细粒 WC，碳化温度要选低一些。

下面讨论钨粉二次颗粒和一次颗粒以及碳化温度对碳化钨粉粒度的影响。日本的粉末冶金工作者作了这方面的工作，选用两种钨粉，E 号钨粉是分散性好的一次颗粒钨粉；F 号钨粉的二次颗粒大，轻轻摩擦可溃散成更小的一次颗粒。其实验结果如表 1-23 所示。

表 1-22 WC 粉粒度与碳化温度的关系⁽⁸⁾

钨粉类别	钨粉粒度组成, %						碳化温度 ℃	WC 粉 粒 度 组 成, %					
	0~1 μm	1~3 μm	3~4 μm	4~8 μm	8~12 μm	13~20 μm		0~1 μm	1~2 μm	2~3 μm	3~4 μm	4~8 μm	8~12 μm
细颗粒	100	—	—	—	—	—	1350	97	3	—	—	—	—
							1450	95	5	—	—	—	—
							1550	87.5	9	3.5	—	—	—
中颗粒	76	16	8	—	—	—	1350	72	23	4	1	—	—
							1450	65	34	1	—	—	—
							1550	68	30	2	—	—	—
粗颗粒	40	25	14	12	9	—	1350	88	10	2	—	—	—
							1450	88	8	2	2	—	—
							1550	77	19	4	—	—	—

表 1-23 E 号、F 号钨粉和由二者制取的 WC 粉粒度⁽¹⁰⁾

粒度测定法			BET 法		费 歌 尔 法	聚 集 率 ^①	
			m ² /g	μm			μm
钨 粉			(E 号)	2.08	0.15	0.55	3.7
			(F 号)	3.12	0.10	1.44	14.4
碳化温度 ， ℃	1200	(E 号)	2.00	0.19	0.74	3.9	
		(F 号)	2.24	0.17	0.77	4.5	
	1450	(E 号)	1.26	0.30	1.02	3.4	
		(F 号)	1.46	0.26	0.93	3.6	

聚集率 = $\frac{\text{费歌尔}}{\text{BET}}$ (μm), 聚集率愈大, 组成二次颗粒的一次颗粒的数目就愈多。

由表 1-23 所列结果可以看出, 一次颗粒细的 F 号钨粉与 E 号钨粉碳化所生成的 WC 粉, 其一次颗粒也都是细的; 而二次颗粒细的 E 号钨粉碳化所生成的 WC 粉, 其二次颗粒不一定很细; 虽然 1200℃碳化时, WC 的二次颗粒比 F 号的细一些 (平均粒度 0.74μm 小于 0.77μm); 但 1450℃碳化时, WC 的二次颗粒比 F 号的还粗 (平均粒度 1.02μm 大于 0.93μm)。

为了更深入研究, 再选用一次颗粒强烈烧结经反复摩擦难以分散开的聚集颗粒 H 号钨粉与分散成一次颗粒的 G 号钨粉作对比, 实验结果如表 1-24 所示。

表 1-24 G 号、H 号钨粉和由二者制取的 WC 粒度

粒 度 测 定 法		BET 法		费 歌 尔 法	聚 集 率	
		m ² /g	μm	μm		
钨 粉		(G 号)	3.18	0.09	0.4	4.5
		(H 号)	2.96	0.10	0.8	8.0
碳 化 温 度 ， ℃	1000	(G 号)	3.10	0.12	0.57	4.75
		(H 号)	2.62	0.15	0.67	4.50
	1200	(G 号)	2.07	0.184	0.68	4.90
		(H 号)	1.97	0.19	0.72	3.80
	1300	(G 号)	1.57	0.24	0.89	3.70
		(H 号)	1.77	0.21	0.83	4.00
	1400	(G 号)	0.90	0.47	1.51	3.20
		(H 号)	1.46	0.26	0.93	3.60

由表 1-24 所列结果可以看出，就二次颗粒而言，H 号钨粉比 G 号钨粉粗一倍（0.8 μm 比 0.4 μm 大一倍），就一次颗粒而言，H 号钨粉只比 G 号钨粉粗 10%，H 号钨粉是一次颗粒强烈烧结的。这两种钨粉碳化后，WC 粉粒度无论二次颗粒还是一次颗粒，虽然绝对值不一样，但随着碳化温度升高，都比钨粉粒度粗。进一步分析可以发现，在 1000℃、1200℃ 碳化，H 号钨粉所生成的 WC 粉的二次颗粒和一次颗粒都比 G 号钨粉所生成的 WC 粉的粗一些 而在 1300℃ 以上碳化时，H 号钨粉所生成的 WC 粉的二次颗粒和一次颗粒都比 G 号钨粉所生成的 WC 粉的还细一些。另外 无论 W 粉的二次颗粒是溃散的聚集颗粒，还是强烈烧结而难以分散开的聚集颗粒，在一定温度（如以上二例为 1300℃）以上碳化时 所生成的 WC 粉粒度虽然二次颗粒粗，却比一次颗粒分散性好的细钨粉所生成的 WC 粉的二次颗粒都要细一些。这可作如下说明。特别是强烈烧结的聚集颗粒，由于钨粉的二次颗粒结合很牢固，在 1300℃ 以下温度碳化时，WC 核是在 W 颗粒内，并且只在钨颗粒内长大。因此，F 号 WC 粉比 E 号 WC 粉，H 号 WC 粉比 G 号 WC 粉的粒度粗些，就是说粗钨粉在 1300℃ 以下温度碳化时，WC 粉也是粗的。但是，当碳化温度高于 1300℃ 时，即超过钨粉一次颗粒的碳化温度时，WC 核已开始长大到大于钨的一次颗粒，二次颗粒已经溃散而开始了以原钨粉一次颗粒为基础的晶粒长大，长大从晶粒边界开始，粒度可以超过原钨粉的一次颗粒，但二次颗粒又比原钨粉的细。所以说，二次颗粒粗而一次颗粒细的钨粉仍可碳化得细的 WC 粉，其一次颗粒也较细。聚集率为 3.0~4.5 时，粒度近于单一颗粒的形态。同时，也可以知道，二次颗粒虽细而一次颗粒较粗的钨粉，碳化时，WC 粉的二次颗粒不一定细，反而可变成粗 WC 粉。总之，WC 粉的粒度是受钨粉一次颗粒的大小的支配的。

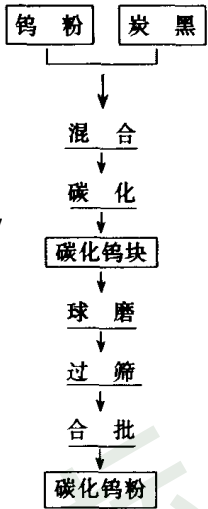


图 1-37 钨粉碳化工艺流程图

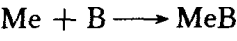
(3) 碳化钨的制取工艺 钨粉与炭黑一般在碳管炉中混合进行碳化，也可用高频或中频感应电炉进行碳化，其工艺流程如图 1-37 所示。

人们一直在研究从三氧化钨直接碳化制取碳化钨。最近，日本研究者^{〔1〕}用回转碳管炉直接碳化三氧化钨制取碳化钨取得了较好的效果。

其他碳化物用还原-化合法制取的工艺条件如表 1-25 所示。

2. 还原-化合法制取硼化物、硅化物、氮化物

(1)还原-化合法制取难熔金属硼化物 金属与硼在固态下直接硼化制取硼化物的基本反应为



也可在熔融状态下进行，但得不到纯的硼化物。

表 1-25 还原-化合法制取难熔金属碳化物工艺条件

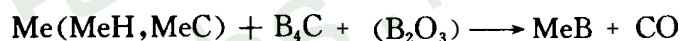
碳化物	组 分	炉 内 气 氛	温 度 范 围, ℃
TiC	Ti (TiH ₂) + 炭黑, TiO ₂ + 炭黑	H ₂ , CO, C ₂ H ₆	2200~2300
	TiO ₂ + 炭黑	真 空	1600~1800
ZrC	Zr (ZrH ₂) + 炭黑, ZrO ₂ + 炭黑	H ₂ , CO, C ₂ H ₆	1800~2300
	ZrO ₂ + 炭黑	真 空	1700~1900

续表 1-25

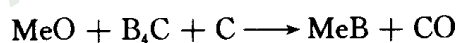
碳化物	组 分	炉 内 气 氛	温 度 范 围, °C
HfC	Hf+炭黑, HfO ₂ +炭黑	H ₂ , CO, C _n H _m	1900~2300
VC	V+炭黑, V ₂ O ₅ +炭黑	H ₂ , CO, C _n H _m	1100~1200
NbC	Nb+炭黑	H ₂ , CO, C _n H _m	1400~1500
		真 空	1200~1300
	Nb ₂ O ₅ +炭黑	H ₂ , CO, C _n H _m	1900~2000
		真 空	1600~1700
TaC	Ta+炭黑	H ₂ , CO, C _n H _m	1400~1600
		真 空	1200~1300
	Ta ₂ O ₅ +炭黑	H ₂ , CO, C _n H _m	2000~2100
		真 空	1600~1700
Cr ₃ C ₂	Cr+炭黑, Cr ₂ O ₃ +炭黑	H ₂ , CO, C _n H _m	1400~1600
Mo ₂ C	Mo+炭黑, MoO ₃ +炭黑	—	1200~1400
	Mo+炭黑	H ₂ , CO, C _n H _m	1100~1300
WC	W+ 炭黑, WO ₃ +炭黑	—	1400~1600
	W+炭黑	H ₂ , CO, C _n H _m	1200~1400

还原-化合法制取硼化物的方案有以下几种：

1) 碳化硼法 过渡族金属（或氢化物，碳化物）与碳化硼相互作用，其基本反应通式为

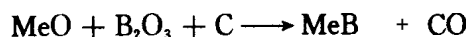


在碳管炉中进行，温度 1800~1900°C。可加三氧化二硼或不加三氧化二硼，加三氧化二硼是为了降低产品中的碳化物含量；也可在有碳的情况下使金属氧化物与碳化硼作用，加碳是为了除氧，其基本反应通式为

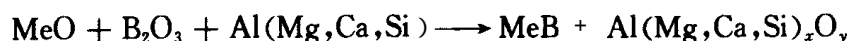


这两种方案中后者应用较多。

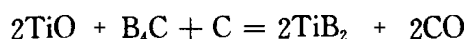
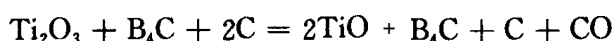
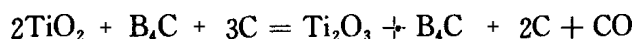
2) 碳还原法 过渡族金属氧化物与三氧化二硼的混合物用碳还原，其基本反应通式为：



3) 金属热还原法 过渡族金属氧化物与三氧化二硼的混合物用金属还原剂如 Al、Mg、Ca、Si 等还原，其基本反应通式为



总起来说，制取硼化物的还原-化合法中以碳化硼法用得较多。例如，制取硼化钛的碳化硼法分三个阶段进行^[18]：



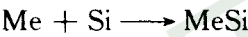
碳化硼中的碳和硼没有参与 $\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ti}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{TiO}$ 的还原 而只在 TiO 到 TiB_2 的过程中

起了作用。实验证明，在真空度为 267Pa 时，反应第三阶段从 1120℃ 开始，在 1400℃ 反应 1h，可得合格的二硼化钛。一般以工业规模真空制取硼化钛的温度是 1650~1750℃。碳化硼法制取几种难熔金属硼化物的工艺条件如表 1-26 所示。

表 1-26 碳化硼法制取难熔金属硼化物的工艺条件

硼化物	组 分	炉 内 气 氛	温 度 范 围, ℃
TiB ₂	TiO ₂ +B ₄ C+炭黑	H ₂	1800~1900
		真空	1650~1750
ZrB ₂	ZrO ₂ +B ₄ C+炭黑	H ₂	1800
		真空	1700~1800
CrB ₂	Cr ₂ O ₃ +B ₄ C+炭黑	H ₂	1700~1750
		真空	1600~1700

(2)还原-化合法制取难熔金属硅化物 金属与硅直接硅化制取难熔金属硅化物的基本反应为



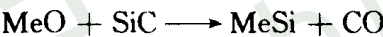
该反应通常于固态在惰性气氛或氢中进行，也可以熔融状态进行。

还原-化合法制取硅化物的方案有以下几种：

1) 硅或碳化硅还原法 过渡族金属氧化物与硅或碳化硅相互作用，其基本反应通式为

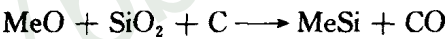


或

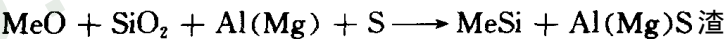


如果硅还原金属氧化物在真空下进行，则生成可挥发的一氧化硅（ $MeO + 2Si \longrightarrow MeSi + SiO$ ）。

2) 碳还原法 过渡族金属氧化物与 SiO₂ 和 C 相互作用，其基本反应通式为



3) 铝热还原法 过渡族金属氧化物与 SiO₂ 加 S 用 Al (Mg) 还原，加 S 是为了造成易熔渣，其基本反应通式为



总起来说，工业规模制取硅化物，只是金属与硅直接硅化和硅还原金属氧化物两种方法应用较多。还原-化合法制取难熔金属硅化物的工艺条件如表 1-27 和表 1-28 所示。

(3)还原-化合法制取难熔金属氮化物 金属与氮直接氮化制取难熔金属氮化物的基本反应通式为

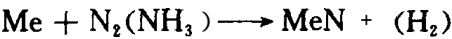


表 1-27 金属与硅直接硅化制取硅化物的工艺条件

硅化物	组 分	炉 内 气 氛	温 度, ℃
TiSi ₂	Ti+Si	惰性气体（如氩）	1000
ZrSi ₂	Zr+Si	惰性气体（如氩）	1100
VSi ₂	V+Si	惰性气体（如氩）	1200
NbSi ₂	Nb+Si	惰性气体（如氩）	1000

续表 1-27

硅化物	组分	炉内气氛	温度, °C
TaSi ₂	Ta + Si	惰性气体 (如氩)	1100
MoSi ₂	Mo + Si	惰性气体 (或氢)	1000
WSi ₂	W + Si	惰性气体 (或氢)	1000

表 1-28 硅还原法制取硅化物的工艺条件

硅化物	组分	炉内气氛	温度, °C
TiSi ₂	TiO ₂ + Si	真空	1350
VSi ₂	V ₂ O ₅ + Si	真空	1550
NbSi ₂	Nb ₂ O ₅ + Si	真空	1400
TaSi ₂	Ta ₂ O ₅ + Si	真空	1600

注：真空硅还原法不适于制取硅化钼和硅化钨，因为钼和钨的氧化物具有挥发性。

还原-化合法制取氮化物是金属氧化物在有碳存在时用氮或氨进行氮化，其基本反应通式为



还原-化合法制取难熔金属氮化物的工艺条件如表 1-29 和表 1-30 所示。

表 1-29 金属与氮直接氮化制取氮化物的工艺条件

氮化物	基本反应	温度范围, °C
TiN	$2\text{Ti} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TiN}$	1200
	$2\text{TiH}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TiN} + 2\text{H}_2$	
ZrN	$2\text{Zr} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{ZrN}$	1200
	$2\text{ZrH}_2 + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{ZrN} + 2\text{H}_2$	
HfN	$2\text{Hf} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{HfN}$	1200
VN	$2\text{V} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{VN}$	1200
TaN	$2\text{Ta} + \text{N}_2 \rightarrow 2\text{TaN}$	1100~1200
CrN	$2\text{Cr} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{CrN} + 3\text{H}_2$	800~1000

表 1-30 金属氧化物与氮和碳作用的工艺条件

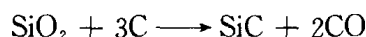
氮化物	基本反应	温度范围, °C
TiN	$2\text{TiO}_2 + \text{N}_2 + 4\text{C} \rightarrow 2\text{TiN} + 4\text{CO}$	1250~1400
ZrN	$2\text{ZrO}_2 + \text{N}_2 + 4\text{C} \rightarrow 2\text{ZrN} + 4\text{CO}$	1250~1400
NbN	$2\text{Nb}_2\text{O}_5 + 4\text{N}_2 + 10\text{C} \rightarrow 4\text{NbN} + 10\text{CO}$	1200

(4) 还原-化合法制取难熔非金属化合物 比较有价值的难熔非金属化合物有碳化硼、碳化硅、氮化硼、氮化硅和硅化硼五种。

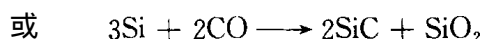
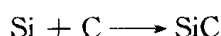
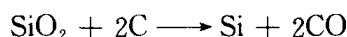
工业上生产碳化硼是将硼酐 (B₂O₃) 与炭黑混合在碳管炉中进行碳化反应温度 2100~2200°C，其基本反应为



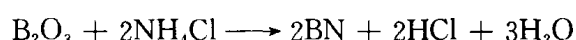
工业上生产碳化硅是将石英砂与碳（石墨、炭黑等）在 1300~1500℃按下式进行反应：



该反应分两步进行



生产氮化硼是将硼酐用氨或氯化铵进行氮化，其基本反应为



更完善的方法^[19]是在有碳还原剂的情况下将硼酐氮化。第一步将硼酐与炭黑混合进行焙烧，第二步将焙烧后的料在碳管炉中用氮进行氮化，温度 1400~1700℃。

也可将硼粉直接氮化制取氮化硼。

制取氮化硅（ Si_3N_4 ）一般是将硅粉在 1450~1550℃用氮或氨进行氮化。

第三节 气相沉积法

气相沉积法用在粉末冶金中的有以下几种：（1）金属蒸气冷凝，这种方法主要用于制取具有大蒸气压的金属（如锌、镉等）粉末。这些金属的特点是有较低的熔点和较高的挥发性，如果将这些金属蒸气在冷却面上冷凝下来，便可形成很细的球状粉末。（2）羰基物热离解。（3）气相还原，包括气相氢还原和气相金属热还原。（4）化学气相沉积。对金属蒸气冷凝法不再作详细的讨论。

一、羰基物热离解法

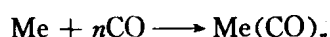
某些金属特别是过渡族金属能与一氧化碳生成金属羰基化合物 $[\text{Me}(\text{CO})_n]$ 。这些羰基化合物是易挥发的液体或易升华的固体。例如： $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 为无色液体，熔点 -25°C ，沸点 43°C ； $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 为琥珀黄色液体，熔点 -21°C ，沸点 103°C ； $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 、 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 均为易升华的晶体。同时，这些羰基化合物很容易分解生成金属粉末和一氧化碳。

羰基物热离解法（简称羰基法）就是离解金属羰基化合物而制取粉末的方法。粉末冶金中已使用羰基镍粉和羰基铁粉，间或也使用羰基钴粉。如果同时离解几种羰基物的混合物，则可制得合金粉末，如 Fe-Ni 、 Fe-Co 、 Ni-Co 等。还可制取包覆粉末，如在 Al 、 Si 以及 SiC 等颗粒上沉积 Ni 则可得 Ni/Al 、 Ni/SiC 等包覆粉末。

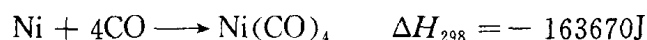
羰基粉末较细，一般粒度为 $3\mu\text{m}$ 左右；也较纯，例如，羰基铁粉一般不含 S 、 P 、 Si 等杂质，因为这些杂质不生成羰基物。如果不考虑 C 和 O_2 ，则羰基铁粉在化学成分上是各种铁粉中最纯的，经退火处理后，碳和氧的总含量可降到 0.03% 以下。但是，羰基粉末的成本是很高的；此外金属羰基化合物挥发时都有不同程度的毒性，特别是羰基镍就有剧烈的毒性，因此生产中要采取防毒措施。

1. 羰基物热离解的基本原理

（1）羰基物的生成过程，羰基物生成的反应一般通式为



例如，羰基镍的生成

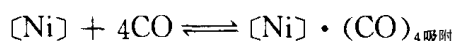


羰基镍的生成反应是放热反应，体积减小。增加压力有利于反应从左向右进行，即有助于羰基镍的生成；提高温度可加速生成反应，但超过一定限度，又促进羰基镍分解为原来成分的可逆过程。

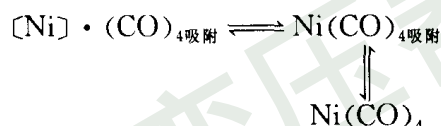
羰基镍生成反应在低温下进行得比较彻底，温度提高到 $150\sim 200^\circ\text{C}$ ΔZ^\ominus 值仍为负值，但绝对值已大大减小。为了促进 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的生成，如温度是 150°C 就必须采用高压。

羰基镍的生成反应属于固 + 气₁ → 气₂ 类型的多相反应，该反应在 $70\sim 180^\circ\text{C}$ 范围内的活化能为 103400J/mol 。固体是粉末时该反应遵循速度方程式 $1 - (1 - X)^{1/3} = Kt$ 的关系。

羰基物生成机理可用吸附理论来解释。首先，在固体表面吸附 CO 形成 CO 吸附层（物理吸附过程）



然后，在吸附层上逐渐起化学作用，由物理吸附变成化学吸附，生成羰基物吸附在固体金属表面上，最后再脱附而转入气相。



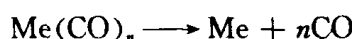
温度、CO 的浓度、金属表面纯度等都影响羰基物的生成。

提高温度或增加系统的压力，从吸附层转入气相的羰基镍分子便增加。同时，羰基镍分子转入气相，暴露出原固体物料的表面，又为继续合成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 创造了条件。所以，羰基镍的合成速度随温度升高而增加。但温度超过 $225\sim 250^\circ\text{C}$ 时，在金属镍的催化作用下，CO 强烈地分解为 CO_2 和碳黑，污染镍的表面，同时，CO 浓度降低使 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的合成减慢，甚至停止。

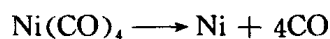
CO 的分压愈高，合成进行愈快，同时，愈可阻止羰基镍的分解。

实践证明，在镍表面有氧化膜层会抑制羰基镍合成，整块的表面及经过空气作用过的镍块与 CO 的反应很差。

(2) 羰基物的分解过程 羰基物分解的反应一般通式为



例如，羰基镍的分解为



羰基镍的分解是吸热反应，进入分解器的羰基镍蒸气愈多，需要供给的热量就愈大。羰基物的分解产物，从热力学上推测不应是金属和一氧化碳，因为金属碳化物和氧化物是较稳定的生成物。例如，纯羰基钨和羰基钼分解时，正常生成物是碳化物，只有在气相中添加适量的湿氢或降低反应的压强，才可能产出纯金属。但是，羰基镍和羰基铁分解时，其碳化物和氧化物生成是很慢的，可忽略不计，所以，它们的分解产物是镍、铁和一氧化碳。

羰基镍的分解是属于气₁ → 固 + 气₂ 类型的多相反应，分解反应在 230°C 左右开始。如果在 $400\sim 500^\circ\text{C}$ 分解，则发生 $2\text{CO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}$ 的反应，可能玷污金属粉末。羰基物分解反应的动力学⁽²⁰⁾ 证明，随着温度升高，控制环节从化学环节转到扩散环节。如图 1-38 所示，在低温区，羰基镍和羰基铁的分解速度随温度急剧变化，化学反应控制着分解；在中温区，

气相扩散控制着分解；温度更高时，羰基物在气相中分解，其速度有所降低。羰基镍的分解，在 1atm ($\sim 0.1\text{MPa}$) 下 150~200℃ 时很快达到 80%，但以后分解缓慢，甚至 2~3 昼夜还不能完全分解。同时，羰基镍分解的完全程度和速度还与反应区 CO 的排出有关。例如，100℃ 时，在 CO 气氛中， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 的分解率仅 0.5%，而在氢气中则可达 17%。

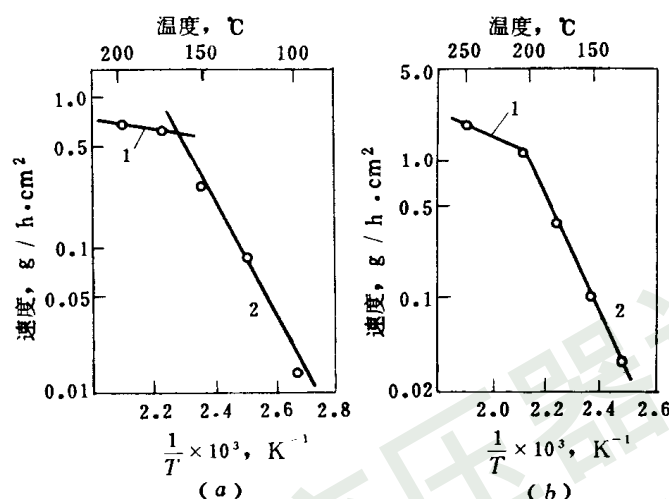


图 1-38 羰基镍 (a) 和羰基铁 (b) 分解速度与温度的关系
1—扩散环节控制；2—化学环节控制

分解过程除了要求符合热力学和动力学条件外，还需要有一个适当的表面以便于分解产物开始成长，即需要有晶核。气态金属的结晶分为生成晶核和晶核长大两阶段。其特点是：(1) 由于熔化热和蒸发热同时放出，在晶体表面上要放出相当大的热量；(2) 晶体周围的气氛要具有流动性。镍的饱和蒸气压在 300℃ 时极小 (约 $5 \times 10^{-10}\text{Pa}$)，因此，大部分蒸气立即冷凝，从而放出大量的热量。羰基镍的分解反应在最初进行得十分剧烈，因而在分解器的最上部造成了大量生成晶核的条件，而在分解器最下部，实际上只有晶核长大和金属镍粉的形成。影响生成晶核和晶核长大的因素有：

金属蒸气浓度的影响 金属蒸气浓度越大，晶核越易生成。在分解器的最上部，晶核十分微小，作不规则布朗运动，其平均速度取决于气流在设备中自上而下的总速度。晶核所走的路程要比气流行程长几十万倍，如此长的行程就为运动中的晶核、金属原子和羰基物的相互碰撞创造了有利条件，促进快速结晶。在分解器的下部，微粒表面逐渐冷却，其晶体长大速度减慢，当粉末颗粒大小达 2~3μm 时开始自由下落。核心开始长大时，周围具有一定的气流速度是必要的。

温度的影响 温度要适当，在可分解的范围内，温度过高时，晶核生成数目少，同时羰基物的分解速度提高，所得粉末颗粒较细。例如，羰基铁在 250℃ 时分解，铁粉颗粒直径 6μm 左右，在 300℃ 时，则为 2.7μm；400℃ 时，则小于 1.1μm。粉末颗粒形状主要取决于分解温度，温度低时，粉末颗粒成尖角状；提高温度后，颗粒是接近规则球形的层状组织；温度更高 (如 400~500℃) 时，颗粒成絮状组织。

2. 羰基物热离解法制取羰基镍粉工艺

常压羰基法是 1889 年由蒙德 (L. Mond) 等人提出的, 1902 年英国威尔士的克莱达奇 (Clydach) 工厂 (属国际镍公司) 开始生产羰基镍粉, 原料是加拿大的铜镍高硫。

提高压力和温度可使羰化过程加速。 1932 年西德巴登苯胺和苏打公司 (BASF) 以蒙德法原理为基础采用高压羰基法于工业上生产羰基镍粉。原料既用铜镍高硫, 也用含镍废料。羰化在 18~30MPa 和 200℃ 下进行; 分解在 280~300℃ 和 0.1MPa 条件下进行。

国际镍公司^[21]于 1904 年采用中压羰基法生产羰基镍粉和羰基铁粉。原料是氧化镍焙砂, 用富氢水煤气还原, 经还原的金属镍在气封下转入挥发器, 在 120℃ 用 2.5MPa 的 CO 处理。除了羰基镍外, 原料中少量金属铁生成羰基铁。羰基物在水冷冷凝器中呈液态分离出来。液体羰基镍先加温气化, 然后进入分解器, 分解器是一个具有夹套的钢筒, 其筒壁由通过的热空气保持在 315℃ 左右, 当羰基镍蒸气流经钢筒内部时被加热而分解成镍粉和一氧化碳。一般镍粉含 Ni99.9%, Fe 小于 0.01%, C 小于 0.1%, S 小于 0.001%。在分解器内有副反应产生, 因此镍粉含有一定量的碳和氧, 可用 N₂ 或 CO₂ 气氛处理, 再在 H₂ 中退火, 可除去碳和氧, 使 C 小于 0.002%, 结果可得极纯的镍粉, 这是用其他方法难以达到的。

二、气相还原法

气相还原法包括气相氢还原和气相金属热还原。用 Mg 还原气态 TiCl₄、ZrCl₄ 等属于气相金属热还原, 在此不做讨论。气相氢还原是指用氢还原气态金属卤化物, 主要是还原金属氯化物。气相氢还原法可以制取钨、钼、钽、铌、钒、铬、钴、镍、锡等粉末; 如果同时还原几种金属氯化物便可制取合金粉末, 如钨-钼合金粉、钽-铌合金粉 钴-钨合金粉等。还可制取包覆粉末, 如在 UO₂ 等颗粒上沉积 W 则可得 W/UO₂ 包覆粉末, 也可制取石墨的 Co-W 涂层等。气相氢还原所制取的粉末一般都是很细的或超细的。

气相氢还原六氯化钨制取超细钨粉的方法包括 WCl₆ 的制取和 WCl₆ 的氢还原两个过程。钨氯化的反应为 $W + 3Cl_2 \rightarrow WCl_6$ 属于固 + 气₁ → 气₂ 类型的反应。原料可以是钨的矿石、三氧化钨、钨-铁合金、金属钨或硬质合金废料。不同的原料, 氯化后的产物不完全相同。如果有多种氯化物时, 需要按产物中各种金属氯化物的不同沸点分级蒸馏而得净化的 WCl₆。WCl₆ 的沸点是 346.7℃。

六氯化钨氢还原的反应为 $WCl_6 + 3H_2 \rightarrow W + 6HCl$ 。

1973 年有人曾研究了 WCl₆ 与 H₂ 在不同温度下的反应产物, 其结果如表 1-31 所示。

表 1-31 WCl₆ 与 H₂ 在不同温度下的反应产物^[22]

温 度 ℃	反 应 区 内					反 应 区 外				
	W, %		WCl ₂ %	WCl _{2.6} %	WCl ₄ %	W 粉 %	WCl ₂ %	WCl _{2.6} %	WCl ₄ %	WCl ₅ %
	镀 膜	粉								
400	痕量	—	19	5	—	—	—	—	25	46
450	18	—	37	—	—	—	10	13	20	—
500	78	—	5	—	—	—	10	6	—	—
550	98	—	—	—	—	痕量	—	—	—	—
600	94	2	—	—	—	4	—	—	—	—
700	45	20	—	—	—	32	—	—	—	—
800	3	45	—	—	—	50	—	—	—	—
900	痕量	45	—	—	—	55	—	—	—	—
1000	—	24	—	—	—	75	—	—	—	—

可以看出， WCl_6 在 $400^{\circ}C$ 开始部分还原成镀膜状金属钨和低价氯化物； $550^{\circ}C$ 时镀膜达到最大值。随着温度的升高，粉末状钨逐渐增多，到 $900^{\circ}C$ 以上时，镀膜状钨消失，得到的全是钨粉。瑞典某厂^[23]用 H_2 还原 WCl_6 ，于 1970 年投入半工业性生产。

WCl_6 用 H_2 还原的工艺有两步还原法和一步还原法。两步还原法第一步以 $450\sim1000^{\circ}C$ 还原得到钨的低价氯化物，第二步以 $800\sim1300^{\circ}C$ 还原得到钨粉。两步还原法的缺点是工序长，所得钨粉粒度不均匀。改进反应设备和反应参数便可利用一步还原法，其还原设备如图 1-39 所示^[24]。先将 WCl_6 和 H_2 气分别预热到一定温度，在进入反应室之前将二者混合均匀，再预热至开始反应的温度，混合气体以很高的速度喷入反应室。从开始混合到进入反应室的时间极短，因而不致在喷嘴内形成镀膜。气体进入反应室后，流速大大降低，温度可升高到 $1000^{\circ}C$ 。反应产物为均匀的钨粉 靠自重而沉积下来。还原过程中，温度对钨粉粒度的影响最显著，反应温度越高，钨粉粒度愈细；如在混合气体的组成中增加 H_2 的比例，钨粉粒度也变细。调整工艺参数可得 $0.05\sim10\mu m$ 的钨粉。

某些金属氯化物氢还原的沉积条件如表 1-32 所示。

表 1-32 某些金属氯化物氢还原的沉积条件

沉 积 物		沉 积 剂	沉 积 条 件	
			沉 积 温 度, $^{\circ}C$	气 氛
金 属	Al	$AlCl_3$	$800\sim1000$	H_2
	Ti	$TiCl_4$	$800\sim1200$	H_2+Ar
	Zr	$ZrCl_4$	$800\sim1000$	H_2+Ar
	V	VCl_4	$800\sim1000$	H_2+Ar
	Nb	$NbCl_5$	~1800	H_2
	Ta	$TaCl_5$	$600\sim1400$	H_2+Ar
	Mo	$MoCl_5$	$500\sim1100$	H_2
	W	WCl_6	~1000	H_2
合 金	B	BCl_3	$1200\sim1500$	H_2
	Ta-Nb	$TaCl_5+NbCl_5$	$1300\sim1700$	H_2
	Mo-W	$MoCl_5+WCl_6$	$1100\sim1500$	H_2

三、化学气相沉积法

化学气相沉积法（CVD）是从气态金属卤化物（主要是氯化物）还原化合沉积制取难

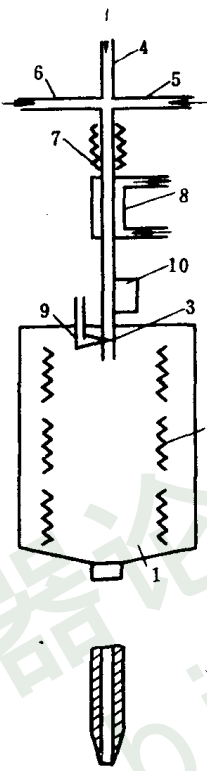


图 1-39 六氯化钨一步还原设备示意图

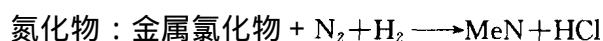
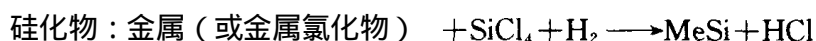
1—反应室；2—加热元件；3—混合导管 4— WCl_6 蒸气输入管；5—还原气体输入管；6—惰性气体输入管；7—加热元件；8—热交换器；9—热电偶；10—振荡器

熔化合物粉末和各种涂层（包括碳化物、硼化物、硅化物和氮化物等）的方法。碳化物和氮化物涂层在硬质合金中取得了很好的效果。

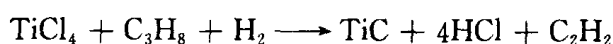
从气态金属卤化物还原化合沉积各种难熔化合物的反应的通式为



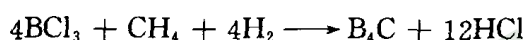
式中 C_mH_n ——除甲烷外，还有丙烷（ C_3H_8 ）、乙炔（ C_2H_2 ）等。



例如，化学气相沉积法制取碳化钛的反应为



同理，此法制取 B_4C 和 SiC 的反应为



氢既是还原剂又是载体气体。碳由碳氢化合物供给。如果金属氯化物能被氢还原，则形成碳化物的反应是这样的：在金属氯化物还原成金属的同时，碳氢化合物热解析出碳，碳与金属立即形成碳化物。如果金属氯化物在沉积温度下不能单独被氢还原，则反应的机理较复杂，下面我们通过热力学分析来弄清反应（ a' ）的实质。



根据文献〔25〕的热力学数据，可计算出反应（ b' ）的 $\Delta Z_r^\ominus = 362.173 + 0.031\lg T - 0.25T$ 。此反应在几个温度下的 ΔZ^\ominus 计算如下

温度, K	1000	1800	2000	2300
ΔZ^\ominus , kJ	201.85	87.87	60	-5.65

根据文献〔26〕，反应（ c' ）的 $\Delta Z_r^\ominus = 184.2 - 0.14$ 。此反应在几个温度下的 ΔZ^\ominus 计算如下。

温度 K	1200	1400	1600	1800
ΔZ^\ominus , kJ	15.2	-11.8	-40	-68

从计算的等压位数据可知，反应（ b' ）在 2000K 时还不可能进行。叶留金（В. П. Елютин）等的研究^{〔27〕}得出在反应表面温度低于 1765℃时气态 TiCl_4 不可能用 H_2 还原成 Ti 。对于反应（ b' ）理论分析和实践是相符的。另外 根据热力学分析 反应（ c' ）在 1100~1200℃便能进行。由此得出，在 1700℃以下， TiCl_4 只有在碳存在条件下才有可能用 H_2 还原，也就是说由碳氢化合物热解出碳是 TiC 沉积的第一步，在热解碳参与下，还原出来的金属再与热解碳形成碳化物。 TiC 沉积的这种过程叫做交替反应机理。

控制碳氢化合物气体的浓度或流速是制取质量好的碳化物及其涂层的关键。文献〔28〕研究了常压下在 TiCl_4 、 CH_4 （或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ）、 H_2 的系统中沉积 TiC 的动力学和涂层质量。实验时以 H_2 作为载体， H_2 通过液态 TiCl_4 产生 H_2 - TiCl_4 气流，将 TiCl_4 蒸气和 CH_4 （或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ）气体引入反应室内。在温度 1050℃和饱和 TiCl_4 的 H_2 的流速 500cm³/min 情况下， TiC 涂层厚度与总混合气体中 CH_4 流速成直线关系（见图 1-40）。同时，也可看出，

常压下 TiC 在 CH₄ 气流中的沉积是比较慢的。TiC 涂层的硬度如表 1-33 所示。涂层显微硬度在一定范围内随总混合气体中 CH₄ 流速的增大而增高。

表 1-33 WC+6%Co 硬质合金 TiC 涂层的硬度

材 料	HV, MPa (负荷 50g)	CH ₄ 的流速 cm ³ /min
WC+6%Co	15500~17000	—
涂层 1	25500	140
涂层 2	23500	105
涂层 3	22500	68
涂层 4	21500	28

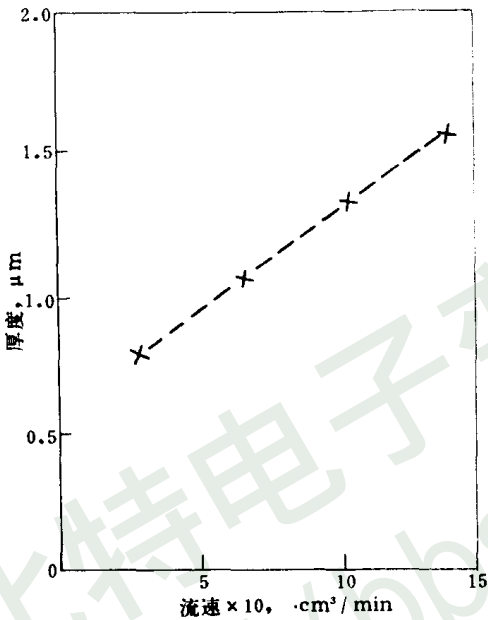


图 1-40 TiC 沉积时 TiC 厚度与 CH₄ 流速的关系

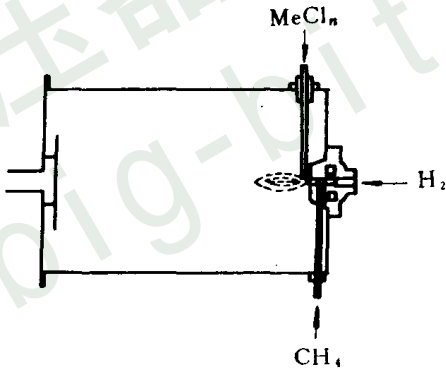


图 1-41 等离子弧法装置示意图

在实行沉积工艺时，可以氢为载体将碳氢化合物和金属氯化物蒸气同时引入反应室内；也可先将涂层物件加热到 1000 以上，通入净化的干氢以还原物件表面的氧化物，然后通入碳氢化合物气体和金属氯化物蒸气。

在沉积法中还有等离子弧法。等离子弧法已用来制取微细碳化物，如 TiC、TaC、NbC、Ta₃N₄ 及 W 等^[29]，其基本过程就是使 H₂ 通过一等离子体发生器（如气弧加热器）将 H₂ 加热到平均 3000℃ 的高温，再将金属氯化物蒸气和碳氢化合物气体（如甲烷）喷入炽热的 H₂ 气流（火焰）中，则金属氯化物随即还原碳化，在反射墙上骤冷而得极细的碳化物，粒度 0.01~0.1μm；如果以 N₂ 代替碳氢化合物气体，则可生成氮化物；炽热 H₂ 气流还原金属氯化物则可还原成金属粉。此法所采用的等离子体发生器是一个水冷钨阴极和一个水冷铜阳极之间燃烧的直流电弧，此法的装置示意图如图 1-41 所示。如果用等离子枪发生等离子体，则叫等离子枪法。

某些碳化物、硼化物、硅化物、氮化物的沉积条件如表 1-34 所示。

表 1-34 某些碳化物、硼化物、硅化物、氮化物的沉积条件

沉 积 物		沉 积 剂	沉 积 温 度, °C	气 氛
碳 化 物	TiC	$\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4$ 或 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	1100~1200	H_2
	B_4C	$\text{BCl}_3 + \text{CH}_4$	1100~1700	H_2
	SiC	$\text{SiCl}_4 + \text{CH}_4$	1300~1500	H_2
	NbC	$\text{NbCl}_5 + \text{CH}_4$	~1000	H_2
	WC	$\text{WCl}_6 + \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ 或 CH_4	1000~1500	H_2
硼 化 物	TiB_2	$\text{TiCl}_4 + \text{BBr}_3$ 或 BCl_3	1100~1300	H_2
	ZrB_2	$\text{ZrCl}_4 + \text{BBr}_3$ 或 BCl_3	1700~2500	H_2
	VB_2	$\text{VCl}_4 + \text{BBr}_3$ 或 BCl_3	900~1300	H_2
	TaB	$\text{TaCl}_5 + \text{BBr}_3$ 或 BCl_3	1300~1700	H_2
	WB	$\text{WCl}_6 + \text{BBr}_3$ 或 BCl_3	800~1200	H_2
硅 化 物	MoSi_2	$\text{MoCl}_5 + \text{SiCl}_4$ 或 $\text{Mo} + \text{SiCl}_4$	1100~1800	H_2
氮 化 物	TiN	TiCl_4	1100~1200	$\text{N}_2 + \text{H}_2$
	BN	BCl_3	1200~1500	$\text{N}_2 + \text{H}_2$
	TaN	TaCl_5	~1200	$\text{N}_2 + \text{H}_2$

第四节 液相沉淀法

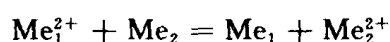
液相沉淀法在粉末冶金中的应用有以下几种：（1）金属置换法；（2）溶液气体还原法，主要是溶液氢还原法；（3）从熔盐中沉淀法；（4）辅助金属浴法。

从熔盐中沉淀，例如将 ZrCl_4 盐与 KCl 混合，再加 Mg ，当混合料加热到 750°C 时即还原出 Zr 粉，产物冷却后经破碎再用水和 HCl 处理便可。这种 Zr 粉一般含少量的 Mg 。从熔盐中沉淀即是从熔盐中的金属热还原，不再作详细的讨论。辅助金属浴法是一个古老的方法，可以制取优质的难熔化合物。用作熔体金属的有 Fe 、 Cu 、 Ag 、 Co 、 Ni 、 Al 、 Pb 、 Sn 等，从辅助金属浴中可析出碳化物、硼化物、硅化物、氮化物和碳氮化物；还可制取几种难熔化合物的固溶体，如 TiC-WC 固溶体等。合金钢中的 Ti 、 Zr 、 V 、 Nb 、 Ta 、 Mo 、 W 等元素是以碳化物形式存在于钢中，这些碳化物对酸比较稳定，如果把铁溶解，则可析出碳化物，这就是辅助金属浴法的基本原理。同时，液体金属还是固相反应的促进剂。将熔体金属在石墨坩埚中熔化，把过渡族金属和过量的石墨加入，在 2000 约 2 小时后反应即完成，将熔体冷却后溶于酸（如盐酸）中，则可得难熔金属碳化物。此法近年又有新的发展^[30,31]，例如将 TiO_2 和炭黑混合料在熔融铁中以接近 3000°C 的温度在氢或氩气保护下进行反应，随后处理除去铁可得优质的 TiC ，它比一般的固相碳化法制得的 TiC 质量高。如果是真空金属浴法，所得 TiC 质量更高，含化合碳 19.8%，氧含量小于 0.01%。制取碳化物的熔体金属有 Fe 、 Co 、 Ni 及其合金；制取硼化物的熔体金属主要是 Cu ，也试验过 Pb 、 Sn 等，如制取 HfB_2 反应温度 1100~1200 $^\circ\text{C}$ ；制取硅化物的熔体金属主要是 Cu ，也试验过 Ag 、 Sn 等，如制取钨、钼的硅化物，反应温度 1100~1300 $^\circ\text{C}$ 。用此法制取氮化物即是

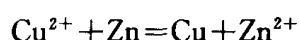
用 N_2 气从金属熔体中制取氮化物，因氮化物有分解的趋势，一般要用高压（如 3MPa），熔体主要是 Cu，也试验过 Cu-Ni 合金，反应温度 1200℃。下面主要讨论金属置换法和溶液氢还原法。

一、金属置换法

金属置换法可用来制取铜粉、铅粉、锡粉、银粉和金粉等。用一种金属从水溶液中取代出另一种金属的过程叫做置换。从热力学上讲，只能用负电位较大的金属去置换溶液中正电位较大的金属。反应的通式为



例如：



置换的次序取决于水溶液中金属的电化序（见表 1-35），置换趋势的大小决定于它们的电位差。

表 1-35 25℃时在水中的标准电极电位 E^\ominus

电 极		电 极 反 应	E^\ominus, V
Li^+	Li	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3.045
K^+	K	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2.925
Na^+	Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2.713
Mg^{2+}	Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2.37
Al^{3+}	Al	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.66
Mn^{2+}	Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.19
Zn^{2+}	Zn	$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.763
Fe^{2+}	Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.44
Cd^{2+}	Cd	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.402
Co^{2+}	Co	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.277
Ni^{2+}	Ni	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.25
Sn^{2+}	Sn	$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.14
Pb^{2+}	Pb	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.126
H^+	H	$H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$	0.000
Cu^{2+}	Cu	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0.337
Ag^+	Ag	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	+0.799
Au^{3+}	Au	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	+1.50

电极电位与溶液中离子浓度之间的关系式可表示为

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln c$$

25℃时的电极电位 用 $R=8.316V \cdot C/K \cdot mol$, $F=96500C$ 并以常用对数代自然对数，则可得

$$\epsilon = \epsilon^\ominus + \frac{0.0591}{n} \lg c$$

因此，用上式可作定量计算，如锌置换铜的反应的电位差为

$$\Delta \epsilon = \epsilon_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \epsilon_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = \epsilon^{\circ}_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - \epsilon^{\circ}_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}}$$

正电位较大的金属离子浓度的变化速度取决于下列方程式

$$-\frac{dc}{dt} = k \frac{A}{V} c$$

式中 k —— 速度常数；

A —— 金属与溶液的接触面；

V —— 反应溶液的体积；

c —— 正电性金属离子的浓度。

将上式积分可得：

$$k = -\frac{V}{A} \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{c_2}{c_1}$$

式中 c_1 —— 正电性金属反应之前的浓度；

c_2 —— 正电性金属经反应 t 时间后的浓度。

置换过程可以是化学反应控制的，也可以是扩散过程控制的。对 $\text{Me}_1^{2+} + \text{Me}_2 \rightarrow \text{Me}_1 + \text{Me}_2^{2+}$ 反应来说，置换反应速度 $= k \cdot A \cdot [\text{Me}_1^{2+}]_i$ ， $[\text{Me}_1^{2+}]_i$ 是在溶液与金属 Me_2 分界面上的 Me_1^{2+} 金属离子浓度（见图 1-42）。

当反应状态稳定时，扩散速度等于分界面上的化学反应速度，那末，可得

$$\frac{D}{\delta} A \{ [\text{Me}_1^{2+}] - [\text{Me}_1^{2+}]_i \} = k \cdot A \cdot [\text{Me}_1^{2+}]_i$$

式中 D —— 扩散系数；

δ —— 扩散层厚度。

整理后得
$$\frac{D}{\delta} [\text{Me}_1^{2+}] = [\text{Me}_1^{2+}]_i \left(k + \frac{D}{\delta} \right)$$

$$[\text{Me}_1^{2+}]_i = \frac{D/\delta}{k + D/\delta} [\text{Me}_1^{2+}]$$

也就是 置换反应速度
$$= \frac{k \cdot \frac{D}{\delta}}{k + \frac{D}{\delta}} A [\text{Me}_1^{2+}]$$

当 $k \ll \frac{D}{\delta}$ 时，速度 $= k \cdot A \cdot [\text{Me}_1^{2+}]$ ，即过程为化学反应所控制；当 $k \gg \frac{D}{\delta}$ 时，速度 $= \frac{D}{\delta} \cdot A \cdot [\text{Me}_1^{2+}]$ 即过程为扩散所控制。例如 铁从氯化铜溶液中置换铜 ($\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$) 活化能是 $12.56 \text{ kJ/mol}^{[32]}$ ，是扩散控制的过程；铁从氯化铅溶液中置换铅 ($\text{Pb}^{2+} + \text{Fe} \rightarrow \text{Pb} + \text{Fe}^{2+}$)，活化能为 50.2 kJ/mol ，是化学反应控制的过程。

影响置换过程和粉末质量的因素有：

金属沉淀剂的影响 除了温度外，金属沉淀剂影响置换速度，例如，从氯化铅溶液用锌置换铅比用铁置换铅快^[33]（见图 1-43），因为锌与铅的电位差比铁与铅的电位差大。近来，置换法中采用沸腾技术，即沉淀剂处于沸腾层内，使置换反应彻底进行，例如铁置换铜时，含铜溶液从装置底部供入，铁粉从上部加到一锥体内，可使铁粉悬浮于溶液。

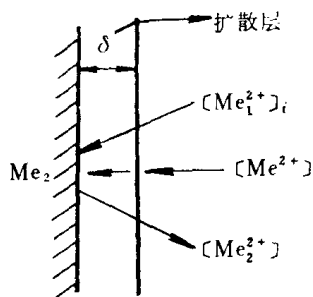


图 1-42 置换过程示意图

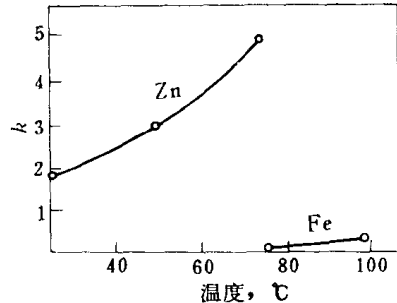


图 1-43 从氯化铅溶液中用铁或锌置换铅

被沉淀金属的影响 被沉淀金属的性质是控制置换动力学的重要因素。置换速度很大时往往形成粘着膜，而且粉末颗粒很细。当形成膜时，金属离子通过膜扩散到沉淀剂金属的表面，过程为扩散所控制。当过程为化学反应控制时，搅拌不影响置换速度；随着温度升高，置换速度增加，过程为扩散所控制，搅拌对置换速度便起很大的影响，因为搅拌可缩小扩散层的厚度。

另外，被沉淀金属离子浓度影响粉末的粒度。研究^[34]指出，用铁从硫酸铜溶液置换铜时，铜离子（Cu²⁺）浓度高时，由于成核率高于晶核长大率，可得较细的铜粉（见表 1-36）。

表 1-36 铜离子浓度对铁置换出的铜粉粒度的影响

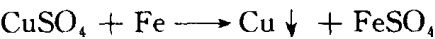
粒 度 分 级 mm	在不同铜离子浓度（g/L）时的各级重量，%		
	3.7	15.0	27.0
+0.15	7.7	4.1	1.6
−0.15+0.105	11.6	9.2	6.0
−0.105+0.074	15.7	11.3	11.3
−0.074+0.053	14.0	10.8	12.2
−0.053+0.044	5.4	5.1	6.5
−0.044	45.6	59.5	62.4

置换时溶液酸度要控制适当。如从硫酸铜中用铁屑置换铜时，溶液的 pH 值采用 2，酸度更高是不好的，因为铁屑会白白消耗于氢的析出（2H⁺+Fe→Fe²⁺+H₂）酸度过低时，铁的碱式盐和氢氧化物会共同沉淀以致降低铜粉的品位。

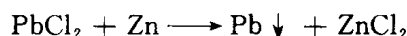
金属置换法可应用于：

（1）从溶液中净化杂质或分离两种可溶性的金属。例如，从硫酸锌溶液中除去杂质镉，从钴-铜溶液中添加钴而分出铜等。

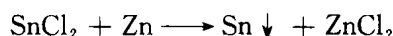
（2）置换出金属粉末，特别是以实验规模可制取多种粉末。例如，用铁从电解法生产铜粉的洗涤溶液置换回收铜



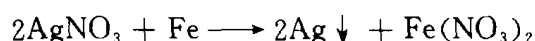
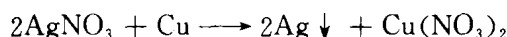
用锌从氯化铅溶液置换制取铅粉



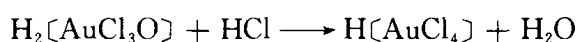
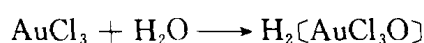
用锌从氯化锡溶液中置换制取锡粉



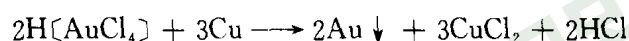
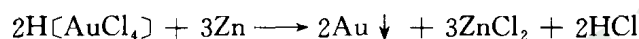
用铜或铁从硝酸银溶液中置换制取银粉



制取金粉：第一步制取氯金酸



第二步用锌或铜置换

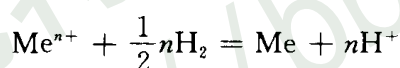


二、溶液氢还原法

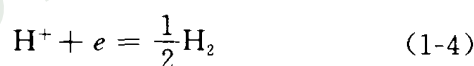
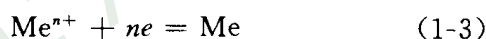
用气体从溶液中还原可以用 CO 、 SO_2 、 H_2S 、 H_2 。但是，用氢较为广泛。溶液氢还原法可以制取铜粉、镍粉、钴粉，也可以制取合金粉（如镍-钴合金粉）和各种包覆粉（如 Ni/Al 、 $\text{Ni}/\text{石墨}$ 、 $\text{Ni}/\text{金刚石}$ 、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Ni/ThO_2 、 Co/WC 、 $\text{Ni-Co}/\text{B}_4\text{C}$ 等）。镍包铝、镍包氧化铝用于高温涂层；钴包碳化钨、镍包金刚石用于喷涂硬质合金刀具表面^{〔35〕}，钴包碳化钨用于试制硬质合金；镍包氧化铝、镍包氧化钽等用于生产弥散强化材料。

1. 溶液氢还原的基本原理

用氢从溶液中还原析出金属的总反应通式可表示为



上述反应由下面两个反应所组成：



对反应 (1-3)，金属电极电位与金属离子浓度的关系为

$$\epsilon_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} = \epsilon_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^\ominus + \frac{0.0591}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}} \quad (1-5)$$

对反应 (1-4)，氢电极电位与氢离子浓度、气相中氢的压力和温度的关系为

$$\epsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \epsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus + \frac{RT}{F} \left(\ln a_{\text{H}^+} - \frac{1}{2} \ln p_{\text{H}_2} \right)$$

25℃时又可写为

$$\epsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -0.0591\text{pH} - 0.0295\lg p_{\text{H}_2} \quad (1-6)$$

溶液氢还原总反应进行的必要条件是金属的还原电位比氢的还原电位更正。将式 (1-5) 和式 (1-6) 的

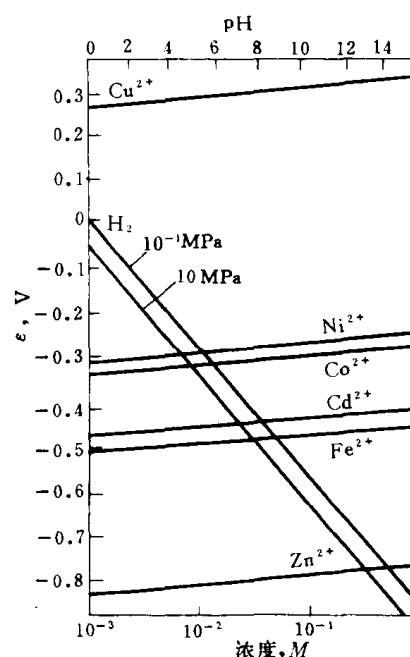


图 1-44 $\epsilon_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}$ 与 Me^{n+} 浓度的关系和 $\epsilon_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ 与 pH 值的关系

关系绘成图（图 1-44）可以分析氢还原过程的热力学条件。

显然，只有当金属线高于氢线时，还原过程在热力学上才是可能的。从图 1-44 可以看出，增大溶液氢还原总反应的还原程度有两个途径：第一个途径是增加氢的分压和提高溶液的 pH 值来降低氢电位，而 pH 值是改变氢电位的最有效因素，增大 p_{H_2} 一百倍对电位移动的效果只相当 pH 增加一个单位的效果；第二个途径是增加溶液中金属离子浓度来提高金属电位。

随着还原反应的进行，金属离子浓度降低，同时，金属电位下降，而氢离子浓度则增高，氢电位升高。当达到平衡时

$$\epsilon_{H^+/H_2} = \epsilon_{Me^{n+}/Me}$$

25℃ 时

$$-0.0591\text{pH} - 0.0295\lg p_{H_2} = \epsilon_{Me^{n+}/Me}^\ominus + \frac{0.0591}{n}\lg a_{Me^{n+}}$$

从而得

$$\lg a_{Me^{n+}} = -n\text{pH} - \frac{n}{2}\lg p_{H_2} - \frac{n}{0.0591}\epsilon_{Me^{n+}/Me}^\ominus \quad (1-7)$$

根据式 (1-7) 可以绘制氢还原进行程度图（见图 1-45）（对镍列举了 $p_{H_2}=1, 10, 100\text{atm}$ 的情况）

从图 1-45 可以知道，某些正电性金属如铜、银等的还原，无论溶液的酸度如何实际上都可进行；而某些负电性金属如镍、钴、镉等的还原，则必须提高溶液的 pH 值。考虑到接近工业条件，取溶液中金属离子浓度为 10^{-2} ， $p_{H_2}=1\text{atm}$ ($\sim 0.1\text{MPa}$)，代入式 (1-7)，可得

$$\text{pH} = \frac{2}{n} - \frac{\epsilon_{Me^{n+}/Me}^\ominus}{0.0591} \quad (1-8)$$

根据式 (1-8) 可求出各金属还原的平衡 pH 值（见表 1-37）。

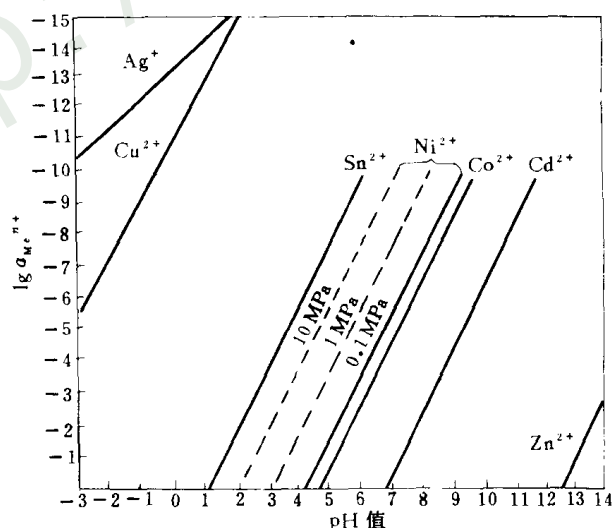
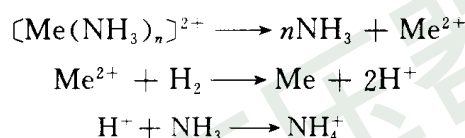


图 1-45 25℃ 及 $p_{H_2}=1\text{atm}$ ($\sim 0.1\text{MPa}$) 条件下氢还原金属的可能程度

表 1-37 $\text{Me}^{n+} = 10^{-2}$ 时的平衡 pH 值

离 子	Zn^{2+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ag^{+}
ϵ^{\ominus}	-0.763	-0.44	-0.402	-0.277	-0.25	+0.377	+0.799
pH	13.9	8.5	7.8	5.7	5.2	-5.4	-12.5

从表列数据可以看出，若将 Me^{2+} 由 $1M$ 还原到 $10^{-2}M$ 那么就应该考虑由于产生了 H^{+} 而使 pH 值降低到平衡 pH 值以下的问题。对于正电性金属关系不大，而对负电性金属，就须加入中和剂以使溶液 pH 值高于该平衡 pH 值。例如，对 Zn^{2+} 的还原要求 pH 值调到 13.9，对 Fe^{2+} 的还原要求 pH 值调到 8.5，而实际上 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 当 pH 值大于 6~7 时已经水解了。所以用氢使 Zn^{2+} 和 Fe^{2+} 还原是不可能的。同时，实际上从酸性溶液中还原镍、钴也是不会很奏效的，一般通过配氨来调整 pH 值。溶液中的氨能与铜、镍、钴形成一系列的氨络合物，从氨溶液中还原这些金属的反应如下：



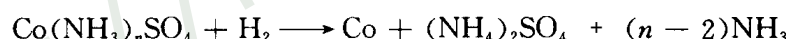
式中 n ——氨络合物的配位数，等于 $1 \sim 6$ [36]。

增加氨浓度有两个相反的效应，一方面由于中和了析出的酸而有利于沉淀；另一方面由于形成络合物，降低了 Me^{2+} 浓度又会使还原过程减慢。因此，必须保持一个恰当的 $[\text{NH}_3] : [\text{Me}^{2+}]$ 体积摩尔比。根据溶液中添加 NH_3 后的氨络合物浓度而计算的电位以及实践证明， $[\text{NH}_3] : [\text{Me}^{2+}]$ 体积摩尔比为 2.0~2.5。 NH_3 浓度的影响下面还要讨论。

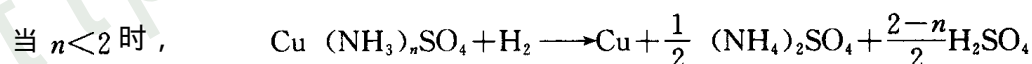
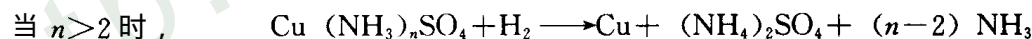
对硫酸盐体系来说，镍的还原反应为



钴的还原反应为



铜的还原反应为



铜的这个还原体系比镍、钴更复杂。送去还原的原料有 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3\text{SO}_4$ 水溶液还原的碱式硫酸铜（其通式为 $\text{CuSO}_4 \cdot m\text{Cu}(\text{OH})_2$ ， m 在 2~3 之间）。还原时，在金属铜出现之前，碱式硫酸亚铜、氧化铜和氧化亚铜等都可能出现。蓝色的铜氨络合物则先还原成无色亚铜氨络合物，后者再分解成金属铜和铜氨络合物： $[\text{Cu}_2(\text{NH}_3)_n]^{2+} \longrightarrow \text{Cu} + \text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ 。

前面主要讨论了从溶液中氢还原金属的热力学，图 1-44 和图 1-45 说明了溶液氢还原的可能性，但未说明溶液氢还原反应的机理。从动力学因素考虑，溶液氢还原涉及到析出金属的新相生成问题。高压氢从溶液中还原金属有两个途径进行：（1）均相沉淀，即不存在固体表面。均相沉淀时，沉淀速度取决于开始的金属离子浓度；（2）多相沉淀，即在固体表面上沉淀，这种固体表面起催化剂作用以诱导还原反应开始。多相沉淀时，沉淀速度不取决于金属离子浓度而取决于固相催化剂表面的大小。如果对多相过程不加催化剂，则

沉淀容器（一般为高压釜）的内表面便起催化剂的作用，金属沉淀在高压釜壁或搅拌器上。无论均相沉淀还是多相沉淀，增加温度和氢的压力，反应速度总是增大的。

2. 影响还原过程和粉末性能的因素

(1) 氨浓度的影响 氨不仅是为了调整溶液的 pH 值，也影响沉淀速度。韦伯 (R. T. Wimber)^[37] 研究证实：从硫酸钴和醋酸铵溶液中以氢还原钴，在温度 200°C ， $p_{\text{H}_2} = 30\text{atm}$ ($\sim 3\text{MPa}$)，催化剂 (H_2PtCl_6) 浓度 $5.8 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ 情况下， $[\text{NH}_3] : [\text{Co}^{2+}]$ 体积摩尔比等于 2 时 沉淀速度最大 见图 1-46。库达 (W. Kunda)^[38] 研究得出 在温度 177°C ， $p_{\text{H}_2} = 21\text{atm}$ ($\sim 2.1\text{MPa}$) 催化剂 (钴粉) 浓度 30g/L 的情况下从铵溶液中沉淀钴，溶液中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，最适宜的 $[\text{NH}_3] : [\text{Co}^{2+}]$ 体积摩尔比为 2.4 左右，如图 1-47 所示。

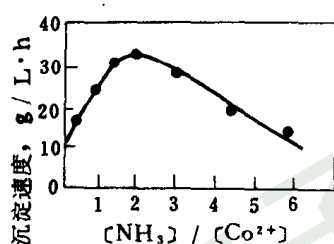


图 1-46 $[\text{NH}_3] / [\text{Co}^{2+}]$ 体积摩尔比对钴沉淀速度的影响

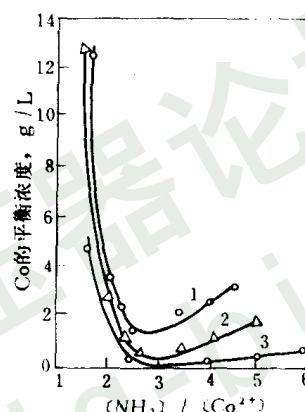


图 1-47 $[\text{NH}_3] / [\text{Co}^{2+}]$ 体积摩尔比对钴沉淀的影响

1— 500g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$;
2— 300g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 3— 100g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

在温度 200°C ， p_{H_2} 约 30atm ($\sim 3\text{MPa}$)，催化剂 (镍粉) 浓度 100g/L 的情况下，采用铵溶液 $\text{NiSO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，含 Ni 70g/L 沉淀镍时， $[\text{NH}_3] : [\text{Ni}^{2+}]$ 体积摩尔比值试验过 1、2、3、4。最适宜的是 2^[36] (见图 1-48)。氨低于所需要的浓度，反应会中途停止，氨大大超过所需要的浓度时，镍还原不完全。

(2) 硫酸铵的影响 添加硫酸铵对不同溶液有不同的效果。库达等的研究指出，从氨溶液中沉淀镍，加入硫酸铵可能使镍沉淀减慢，其结果如图 1-49 所示。溶液组成是： Ni 45g/L ， NH_3 26g/L ($[\text{NH}_3] : [\text{Ni}^{2+}]$ 体积摩尔比为 2)， FeSO_4 1g/L 作催化剂。温度 150°C ， $p_{\text{H}_2} = 28\text{atm}$ ($\sim 2.8\text{MPa}$)。试验了不同的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 量，曲线上的数字表示 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] : [\text{NiSO}_4]$ 。可以看出，当开始的 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] : [\text{NiSO}_4]$ 比值为 2 左右时，沉淀速度很慢很慢。但是，从氨溶液中沉淀铜时加入硫酸铵可起加速作用，有一研究结果^[39]如图 1-50 所示。

(3) 氢气压力的影响 前已指出，从动力学因素考虑，增加氢气压力，沉淀速度是增加的。库达的研究得出 溶液组成是 54g/L Ni ， 35g/L NH_3 和 360g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 催化剂 (镍粉 松装密度 0.6g/cm^3) 50g/L ，温度 177°C 时所得氢气压力与沉淀速度几乎成线性关系，如图 1-51 所示。

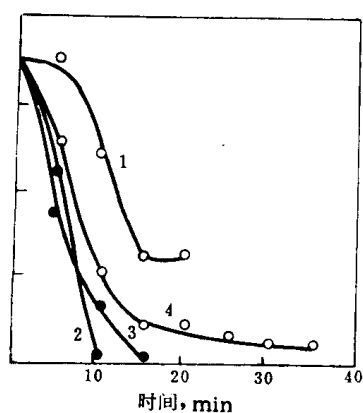


图 1-48 在 $[\text{NH}_3]:[\text{Ni}^{2+}]$ 体积摩尔比为 1、2、3、4 时从 NiSO_4 溶液中沉淀镍

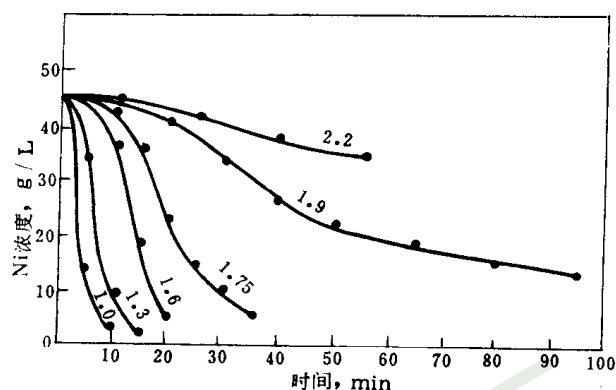


图 1-49 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 对镍沉淀速度的影响

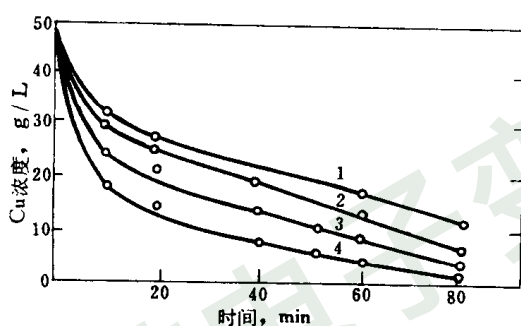


图 1-50 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 对铜沉淀速度的影响
1—不加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2—150g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
3—300g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
4—450 g/L $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

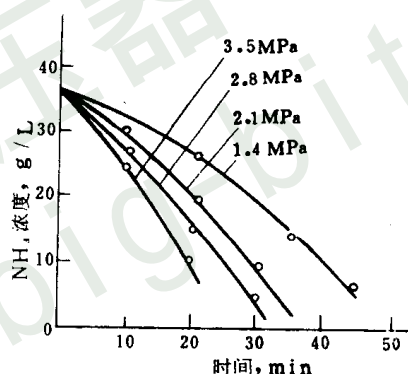


图 1-51 在不同氢气压力下从 NiSO_4 溶液中沉淀镍的速度

(4) 温度的影响 随着温度升高，沉淀速度也是增大的。例如，在前述试验中，将氢气压力保持为 24atm ($\sim 2.4\text{MPa}$)，试验不同温度的影响，所得结果如图 1-52 所示。同时得出在温度 150~175℃ 范围内，从氨溶液中沉淀镍的活化能为 57.35kJ/mol；在温度 175~200℃ 范围内，为 23.86kJ/mol。因此，低温时还原过程为化学反应所控制，而在高温时，还原过程为扩散所控制。沉淀钴时，温度的影响也类似^[37]。

(5) 催化剂的影响 前已指出，多相沉淀的速度取决于固体催化剂表面的大小。例如，在试验氢气压力和温度对镍沉淀速度的影响的同时，也试验了催化剂（松装密度为 0.6g/cm³ 的镍粉）的影响^[36]。其结果如图 1-53 所示，可以看出，随着镍粉数量的增加，镍沉淀速度是增加的。

如果在氢还原的镍或钴溶液中，加入其他的固体粉末作为晶体核心，在一定条件下，有些具有一定特性的颗粒表面将被完全包覆上一层镍或钴而成为镍或钴（或镍-钴）包覆粉。必须指出，具有这种镍催化氢还原性能的粉末是不多的，例如，许多粉末不能被包覆成镍包

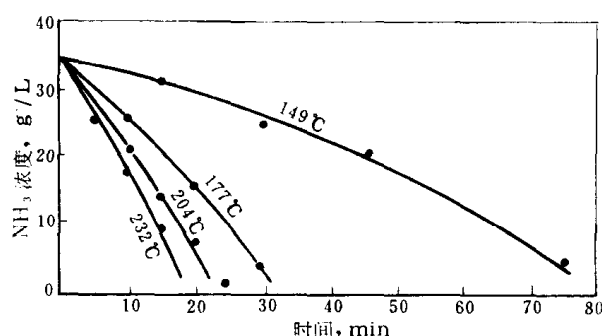


图 1-52 在不同温度下从 NiSO_4 溶液中沉淀镍的速度

覆粉，或只能极不均匀地包上一些斑点。为了包覆这些粉末必须进行表面活化处理，并加入适当的催化剂。在镍包覆时，氯化钯是最有效的一种催化剂，惰性粉未经氯化钯处理后，在还原时，吸附在表面的微量钯离子很快被氢还原成金属钯，由于钯具有极强烈的催化氢的还原性能，镍离子便迅速地在核心粉末的表面被氢还原而成包覆粉。但是，氯化钯昂贵，需寻找其他催化剂来代替，蒽醌及其衍生物是应用最普遍的一种催化剂。总之，由于各种核心粉末的表面特性、晶体结构等各不相同，必须使用相应的催化剂，才能制得多样的包覆粉。

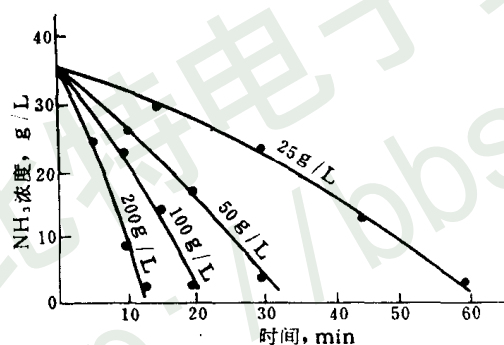


图 1-53 镍催化剂量对镍沉淀速度的影响

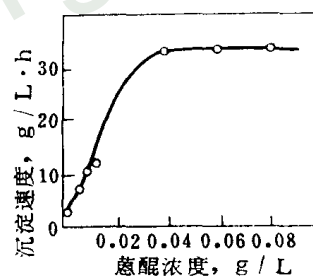


图 1-54 蒽醌对镍沉淀速度的影响

(6) 添加剂的影响 向溶液中添加某种物质将大大影响沉出金属粉末的物理性能，常用的添加剂有聚丙烯酸铵、胶（树胶和动物胶）、脂肪酸（如甘油三油脂酸）、葡萄糖等。添加剂有两个作用：(1) 可防止结团，调整粉末的粒度。上述添加剂在从氨溶液中沉淀金属时，在粉末颗粒表面形成薄膜，因而可防止粉末颗粒间的结团。(2) 使沉淀均匀。例如，镍沉淀时，加入蒽醌可形成表面光滑的球形镍颗粒，否则镍颗粒是粗糙不规则的。同时，加入蒽醌也能加速沉淀。图 1-54⁽⁴⁰⁾是在 175°C 、 $p_{\text{H}_2}=20\text{atm}$ ($\sim 2\text{MPa}$)、 $[\text{Ni}^{2+}]=30\text{g/L}$ ，催化剂镍粉 100g/L 情况下，蒽醌对镍沉淀速度的影响的实验结果。添加蒽醌 0.04g/L 时，沉淀速度是增加的，但超过了这个限度后，就没有效果了。应该指出，当采用有机添加剂时，镍粉中的含碳量会增加，一般需要进行专门的热处理，使碳含量降到 0.01% 。

3. 溶液氢还原法生产铜、镍、钴粉工艺

(1) 生产铜粉 高压氢还原法生产铜粉一般用铜屑或置换泥铜作原料。可以将原料在氨-碳酸铵溶液中 60℃ 常压浸出,也可以在稀硫酸 (130g/L) -硫酸铵 (125g/L) 溶液中浸出。过滤除去不溶物后,加少量抗结团的添加剂,随后在不锈钢高压釜中,在 200℃, $p_{H_2} = 61\text{atm}$ (约 6.1MPa) 下氢还原。滤出的铜粉经洗涤、干燥、细磨可得纯度达 99.95% 的铜粉。

(2) 生产镍粉和钴粉 从酸性溶液中可以均相沉出镍、钴粉,但考虑到有利于还原平衡条件和减少设备腐蚀,工业实践中多采用氨溶液的多相沉淀过程。处理含镍、钴的精矿都是同时回收和分离镍和钴。加拿大^[34]处理镍钴硫化精矿提取镍、钴粉的工艺流程如图 1-55 所示。

氨浸镍钴硫化精矿所得的净化液含 Ni 45g/L, Co 1g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 350g/L, $[\text{NH}_3] : [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Co}^{2+}]$ 为 2。该净化液在 200℃, $p_{H_2} = 34\text{atm}$ (约 3.4MPa) 下氢还原,镍能选择性沉出直到浓度降到 1g/L,而钴则留在溶液中,过滤分出镍粉,含 Ni 99.7% ~ 99.85%, Co 0.1% ~ 0.2%, Cu 0.01%, Fe 0.02%。在还原中加入催化剂,第一阶段加入 FeSO_4 (Fe 1g/L),以后阶段靠镍粉本身,近来, FeSO_4 被有机物代替,使镍粉中含铁由 0.02% 降到 0.009%。过滤后母液 (含 Ni 1g/L, Co 1g/L) 在 80℃ 用 H_2S 处理,用氨作中和剂,将镍、钴硫化物沉出、过滤, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 回收。镍钴硫化物在 120℃ 6.8atm (约 0.68MPa) 用 H_2SO_4 进行高压空气浸出 除铁过滤后 将钴进行氧化 使 Co^{2+} 在 70℃ 6.8atm (约 0.68MPa) 过剩氨条件下氧化成 Co^{3+} ($2\text{CoSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 8\text{NH}_3 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow [\text{Co}(\text{NH}_3)_5]_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$), 将溶液酸化到 $\text{pH} = 2.6$, 镍铵硫酸盐 ($\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 含 Ni 14.5%, Co 2%, 被沉出回收镍。滤液中 Co^{3+} 在 65℃, $[\text{NH}_3] : [\text{Co}^{2+}] = 2.6$ 时用钴粉还原成 Co^{2+} 还原成 Co^{2+} 是必经阶段,否则加热时析出黑色的 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 。还原后的钴液在 175℃, $p_{H_2} = 34\text{atm}$ (约 3.4MPa) 下用钴粉 (25g/L) 作催化剂以沉出钴粉,钴粉含 Co 95.7% ~ 99.6%, Ni 0.1% ~ 0.5%, Cu 0.02%, S 0.02% ~ 0.05% 废液经蒸发结晶出 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

(3) 生产镍包覆粉 在高压氢还原时,如果在溶液中加入其他固体粉末作为晶种核心,在一定条件下,一些具有一定特性的颗粒表面包覆一层镍而成镍包覆粉。根据不同对象,可在下列基本条件下选择。Ni 10 ~ 60g/L, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 50 ~ 400g/L, $[\text{NH}_3] : [\text{Ni}^{2+}] = 2 \sim 2.5$, $p_{H_2} = 20 \sim 30\text{atm}$ (2 ~ 3MPa), 温度 120 ~ 200℃ 反应时间 20 ~ 30min 催化剂用得较为普遍的是萘醌及其衍生物。

三、共沉淀法制取复合粉

共沉淀法是一种制取复合粉的液相沉淀法,一般包括两种方案: (1) 一种是使基体金属和弥散相金属的盐或氢氧化物在某种溶液中同时均匀析出,然后经过干燥、分解、还原以得到基体金属和弥散相的复合粉; (2) 另一种是将弥散相制成最终粒度,然后悬浮在含基体金属的水溶液中作为沉淀结晶核心,待基体金属以某种化合物沉淀后,经过干燥和还原就可得到以弥散相为核心,基体金属包覆在外的包覆粉。

例如制取弥散强化无氧铜用的 Cu- Al_2O_3 复合粉的共沉淀法属于第一种方案^[41]。将纯硝酸铜和硝酸铝水溶液相混,使最终溶液含铜 145g/L, 含铝 0.61g/L。将这种混合液与 5mol 浓度的氢氧化铵溶液作用,使 pH 值保持在 5.5 ~ 6 之间进行共沉淀。经过滤、洗涤后

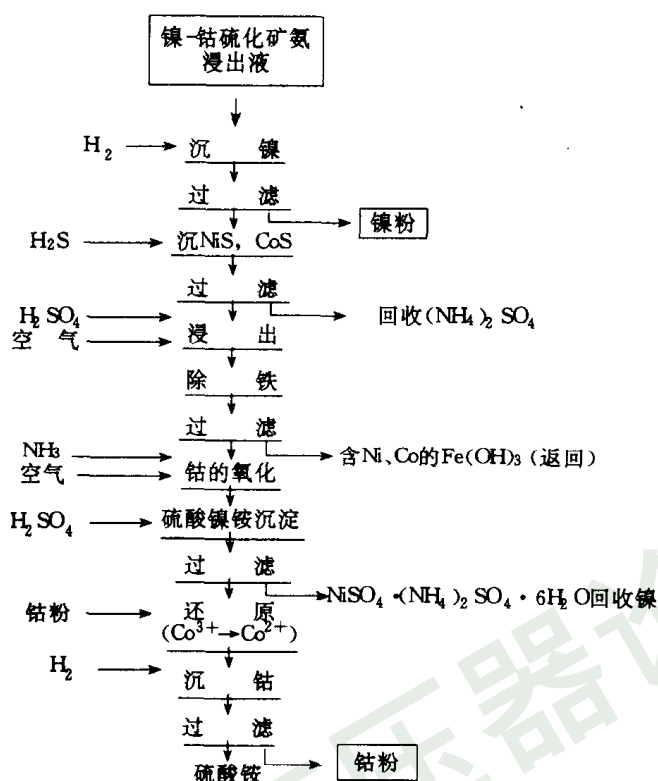


图 1-55 高压氢还原回收和分离镍和钴的流程

的沉淀物在 100℃ 干燥，再在空气中分步加热（200℃，500℃，800℃）以除去水和残余盐分，使沉淀物分解成氧化铜和氧化铝的混合物。在氢中进行选择还原，在 800℃ 保持 10min 左右，铜的还原实际上 250℃ 可完成，高温是为了除去非弥散相的氧。

例如在日本制取 TD-Ni 用的 Ni-ThO₂ 包覆粉的共沉淀法属于第二种方案^[42,43]。将最终粒度的 ThO₂ 混入硝酸镍 [Ni(NO₃)₂·6H₂O] 水溶液中成为溶胶，加入碳酸铵或氢氧化铵保持 pH 值 7.2~7.5，镍以碳酸镍或氢氧化镍形态沉淀下来。沉淀时，悬浮的 ThO₂ 微粒起晶核作用，使碳酸镍或氢氧化镍优先沉淀到 ThO₂ 颗粒上，经干燥、加热（300℃）再在氢中还原（600~750℃），还原后，即可得到一种以 ThO₂ 为核心镍包覆在外的包覆粉。

第五节 电 解 法

电解法在粉末生产中占有重要的地位，其生产规模在物理化学法中仅次于还原法。不过，电解法耗电较多，一般来说成本比还原粉、雾化粉高。因此，在粉末总产量中，电解粉所占的比重是较小的。电解制粉又可分为：水溶液电解、有机电解质电解、熔盐电解和液体金属阴极电解，其中用得较多的还是水溶液电解和熔盐电解，而熔盐电解主要用于制取一些稀有难熔金属粉末。下面主要讨论水溶液电解法，也简单介绍熔盐电解法。

一、水溶液电解法

水溶液电解法可生产铜镍、铁、银、锡、铅、铬、锰等金属粉末，在一定条件下可使几种元素同时沉积而制得 Fe-Ni、Fe-Cr 等合金粉末。

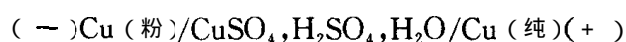
从所得粉末特性来看，电解法有一个提纯过程，因而所得粉末较纯；同时，由于电解结晶粉末形状一般为树枝状，压制性（包括压缩性和成形性）较好；电解还可以控制粉末粒度，因而可以生产超细粉末。

1. 水溶液电解的基本原理

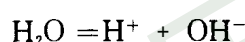
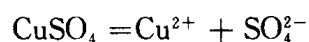
(1) 电化学原理

1) 电极反应 当电解质溶液中通入直流电后，产生正负离子的迁移，正离子移向阴极，负离子移向阳极，在阳极上发生氧化反应，在阴极上发生还原反应，从而在电极上析出氧化产物和还原产物。这两个过程是电解的基本过程。因此，电解是一种借电流作用而实现化学反应的过程，也是由电能变为化学能的过程。现以水溶液电解铜粉为例来分析电极反应。

电解铜粉时电解槽内的电化学体系为

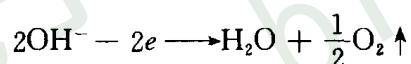
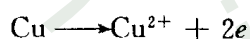


电解质在溶液中电离或部分电离成离子状态

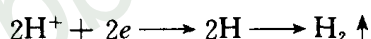


当施加外直流电压后，溶液中的离子担负起传导电流的作用，在电极上发生电化学反应，把电能转变为化学能。加入酸是为了降低溶液的电阻。

在阳极：主要是铜失去电子变成离子而进入溶液



在阴极：主要是铜离子放电而析出金属



铜电解时杂质金属的行为取决于它们自身的电位与电解液的组成。阳极铜的杂质可分为：i) 标准电位比铜更负的金属杂质，如 Fe、Ni 等；ii) 标准电位比铜更正的金属杂质，如 Ag、Au 等；iii) 标准电位与铜接近的金属杂质，如 Bi。

标准电位比铜更负的金属杂质 在阳极，这类杂质优先转入溶液。在阴极，这类杂质留在溶液中不还原或比铜后还原。铁离子的存在会增大电解液电阻，降低溶液的导电能力，同时，溶液中的二价铁离子可能被溶于溶液中的氧所氧化（ $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + 1/2\text{O}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ ），所生成的三价铁离子在阴极上将铜溶解下来（ $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$ ），或者在阴极上得到电子而被还原（ $\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$ ）。这样，铁在溶液中反复进行氧化-还原，结果使电流效率降低。

镍离子的存在也降低溶液的导电能力，还可能在阳极表面生成一层不溶性化合物薄膜（如氧化镍）而使阳极溶解不均匀，甚至引起阳极钝化。

标准电位比铜更正的金属杂质 在阳极，这类杂质不氧化或后氧化。在阴极，这类杂质先还原。例如，银在阳极不溶解，而从阳极表面脱落进入阳极泥。如果少量的银以 Ag_2SO_4 形态转入溶液中，则在阴极会优先析出，造成银的损失。在电解含银的铜阳极时，需往溶

液中加入 HCl 使生成 AgCl 沉淀而进入阳极泥以便回收。

标准电位与铜接近的金属杂质 这类杂质在阳极与铜一道转入溶液中。当电流密度较高，阴极区铜离子浓度降低时，它们便会在阴极上析出而使阴极产物中含有这类杂质。

2) 分解电压和极化

理论分解电压 电解过程是原电池的逆过程。在逆过程中，电解的热力学特性函数仍应符合。为了进行电解过程应当在两个电极上加上一个电位差，此电位差不得小于由电解反应的逆反应所生成的原电池的电动势。这样的外加最低电位就是理论分解电压，它能够使电解质在两极继续不断地进行分解。显然，理论分解电压是阳极平衡电位 $\epsilon_{\text{阳}}$ 与阴极平衡电位 $\epsilon_{\text{阴}}$ 之差，即 $E_{\text{理论}} = \epsilon_{\text{阳}} - \epsilon_{\text{阴}}$ 。不同物质的理论电位不同，因而理论分解电压也不同。

分解电位 实际电解时分解电压比理论分解电压要大得多。分解电压比理论分解电压超出的那一部分电位叫超电压。故 $E_{\text{分解}} = E_{\text{理论}} + E_{\text{超}}$ 。

极化 如上所述，在实际电解过程中，分解电压比理论分解电压大，而且电流密度愈高，超越的数值就愈大，就每一个电极来说其偏离平衡电位值也愈多，这种偏离平衡电位的现象称为极化。根据极化产生的原因，极化有浓差极化、电阻极化和电化学极化之分，相应的超电压称为浓差超电压、电阻超电压和电化学超电压。极化的详细内容可参阅物理化学有关章节，在此不再讨论。三种极化现象中，浓差极化和电阻极化可设法减弱，甚至尽量消除。只有增加外电压以克服电极过程的迟缓现象，才能使电解显著进行，故有时只把电化学极化所需增加的外电压叫做超电压。但是电解制粉一般是在高电流密度条件下的，浓差极化和电阻极化不能忽视，在本节中所指的超电压包括三种极化现象，即 $E_{\text{超}} = E_{\text{浓}} + E_{\text{阻}} + E_{\text{电化}}$ 。

3) 电解的定量定律 在电解过程中所通过的电量与所析出的物质质量之间有定量的关系。电解时，在任一电极反应中，发生变化的物质质量与通过的电量成正比，即与电流强度和通过电流的时间成正比，此即法拉第第一定律。在各种不同的电解质溶液中通过等量的电流时，发生变化的每种物质质量与它们的电化当量成正比，并且需要通过 $F = 96500\text{C}$ 或 $96500\text{A} \cdot \text{s}$ 的电量，才能析出一克当量（克原子量 / 原子价）的任何物质，此即法拉第第二定律。此 96500C ($\text{A} \cdot \text{s}$) 称为法拉第常数，如果以 $\text{A} \cdot \text{h}$ 为单位来表示，则等于 $26.8\text{A} \cdot \text{h}$ 。

所以电化当量

$$q = \frac{W}{n \cdot 96500\text{C}} = \frac{W}{n \cdot 26.8\text{A} \cdot \text{h}}$$

式中 W —— 物质的原子量；

n —— 原子价。

电解产量等于电化当量与电量的乘积，用公式表示为

$$m = q \cdot I \cdot t$$

式中 I —— 电流强度，A；

t —— 电解时间，h。

一些金属的电化当量如表 1-38 所示。

表 1-38 一些金属的电化当量

元 素	原子量	原子价	克当量	电化当量, g/A · h
氢	1.008	1	1.008	0.0376
氧	16.0	2	8	0.2985
银	107.9	1	107.9	4.026
铜	63.54	2	31.8	1.186
铁	55.85	2	27.93	1.0420
镍	58.71	2	29.36	1.0953

4) 成粉条件 如上所述,铜、镍、铁、银等均可通过水溶液电解析出,但是要求阴极沉积物呈粉末状态,所以还需掌握电解时成粉的规律。电解实验^[44]证实:(1)在阴极开始析出的是致密金属层,一直要到阴极附近的阳离子浓度由原来的 c 降低到一定值 c_0 时才开始析出松散的粉末。在低电流密度电解时, c_0 值通常是达不到的,因为离子的浓度减少会不断靠扩散而得到补充;只有采用高电流密度时,阴极附近的阳离子浓度急剧下降,经过很短时间就达到 c_0 值。这一点说明,要形成粉末,电流密度和金属离子浓度起着关键作用。(2)当通电时,只是在距阴极表面距离 h 以内的阳离子于阴极析出。金属离子浓度与至阴极的距离的关系如图 1-56 所示。

当金属以粉末状在阴极析出之前,从靠近阴极面积 A 的体积 Ah 内析出的阳离子数为

$$\frac{c - c_0}{2} \cdot A \cdot h \quad (c \text{ 的单位为 mol/L})$$

根据法拉第定律应有下面的等式

$$\frac{c - c_0}{2} \cdot A \cdot h = \frac{Q}{n \cdot F} \tag{1-9}$$

式中 Q —— 通过面积 A 的电量 (C);
 n —— 离子价数;
 F —— 法拉第常数,即 96500C。

同时,浓度梯度与电流密度 i 的关系为

$$\frac{dc}{dh} = ki$$

式中 k —— 比例常数。

将此式积分,

$$\int_{c_0}^c dc = ki \int_0^h dh$$

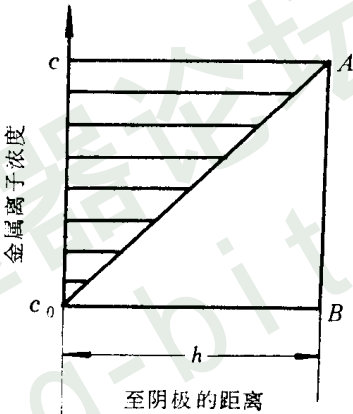


图 1-56 金属离子浓度与至阴极的距离之关系

c —代表溶液中阳离子的最初浓度;
 c_0 —代表析出粉末的阳离子浓度

得 $c - c_0 = kih$ $\therefore h = \frac{c - c_0}{ki}$

将 h 值代入式 (1-9), 则得

$$\frac{(c - c_0)^2 \cdot A}{2ki} = \frac{Q}{n \cdot F} \tag{1-10}$$

以 $Q = I(A) \cdot t(s) = i \cdot A \cdot t$ 代入式 (1-10), 得

$$(c - c_0)^2 = \frac{2ki^2}{n \cdot F} \cdot t$$

如果 $c_0 \ll c$ 可得一简单关系式

$$c = a \cdot i \cdot t^{0.5} \tag{1-11}$$

式中 $a = \sqrt{\frac{2k}{n \cdot F}}$

在电流密度可保证析出的条件下, 假定 1 秒钟后开始析出粉末, 式 (1-11) 成为

$$c = ai$$

则

$$i = \frac{1}{a} \cdot c = Kc$$

多次实验表明, 无论怎样的电流密度, 开始析出粉末的最长时间是有一定限度的。如果在 20~25s 内还未析出粉末, 则在此种电流密度下便不能再析出粉末。以 $t = 25s$ 代入式 (1-11)

$$c = 25^{0.5} \cdot a \cdot i$$

则

$$i = \frac{1}{5a} \cdot c = 0.2Kc$$

一些常用盐类的 a 值和 K 值如表 1-39 所示。 K 值在 0.5~0.9 之间 硫酸盐的 K 值都一样。

表 1-39 一些常用盐类的 a 值和 K 值

盐 类	a	K	盐 类	a	K
Ag ₂ SO ₄	1.87	0.53	CuCl ₂	1.11	0.90
AgNO ₃	1.73	0.58	Cu(NO ₃) ₂	1.24	0.80
CuSO ₄	1.87	0.53	ZnSO ₄	1.87	0.53

因此, 电解时要得松散粉末, 则选择 $i \geq Kc$; 要得致密沉积物, 则选择 $i \leq 0.2Kc$ 。以横坐标表示浓度 c , 以纵坐标表示电流密度 i , 则得出一个 $i-c$ 关系图 (见图 1-57)。图中 $i_1 = Kc$ 和 $i_2 = 0.2Kc$ 两根直线把整个图面分成三个区域: I —— 粉末区域; II —— 过渡区域; III —— 致密沉积物区。

例如, 用 50g/L CuSO₄ · 5H₂O 浓度的电解液电解制取铜粉时, 选择多大的电流密度, 从图 1-57 便可查出。50g/L CuSO₄ · 5H₂O 相当于 0.2mol/L 要得到粉末 则电流密度 i 要大于 0.1A/cm² (相当于 10A/dm²)。这就是说, 采用 [Cu²⁺] 13g/L 的电解液时, 要得到粉末, 则电流密度至少在 10A/dm² 以上。如果电流密度低于 10A/dm², 则得到粉末和致密沉积物的混合物或致密沉积物。

(2) 电极过程动力学 电极上发生的反应是多相反应, 与其他多相反应有相似处也有

不同处。不同的是有电流流过固-液界面，金属沉积的速度与电流成正比；而相似的是在电极界面上也有附面层（扩散层），由于有附面层，扩散过程便叠加于电极过程中，因而电极过程也和其他多相反应一样，可能是扩散过程控制的，也可能是化学过程或中间过程控制的。

上面已经指出，根据法拉第定律，电解产量等于电化当量与电量的乘积

$$m = q \cdot I \cdot t = \frac{W}{n \cdot 96500} \cdot I \cdot t$$

将此式改写一下，并以 mol/s 表示金属沉积速度，则

$$\text{沉积速度} = \frac{m/W}{t} = \frac{I}{n \cdot 96500} = \frac{I}{n \cdot F}$$

所以根据法拉第定律，金属沉积的速度仅与通过的电流有关，而与温度、浓度无关。

由于阴极放电的结果，界面上金属离子浓度降低，这种消耗被从溶液中扩散来的金属离子所补偿，可得

$$\text{扩散速度} = \frac{DA}{\delta}(c - c_0)$$

式中 D —— 扩散系数；

A —— 阴极放入溶液中的面积；

δ —— 扩散层厚度。

在平衡时两种速度相等

$$\frac{I}{n \cdot F} = \frac{DA}{\delta}(c - c_0)$$

$$\frac{I}{A} = \frac{n \cdot F \cdot D}{\delta}(c - c_0)$$

这说明，随着电流密度（ I/A ）增大， $c - c_0$ 值将增大，因为界面上的金属离子迅速贫化。同时也可看出，在恒定的电流密度下，搅拌电解液使扩散层厚度 δ 减小， $c - c_0$ 值也应减小，即 c_0 增大。这与美国的实验结果^[20]（图 1-58 和图 1-59）是一致的。

从图 1-58 可以看出，镍电解在电流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$ 时，镍浓度降低 $c - c_0$ 为 0.8 克当量/L。在电流密度 $1\text{A}/\text{dm}^2$ 时， $c - c_0$ 仅为 0.3 克当量/L。从图 1-59 可以看出，在同样电解条件下电解铜，用静止阴极， c_0 为 $43.5\text{g}/\text{L}$ ；用旋转阴极， c_0 为 $47\text{g}/\text{L}$ 。

金属沉积物常为结晶形态，故电解沉积时发生成核和晶体长大两个过程。晶体尺寸取决于这两个过程的速度比。如果成核速度远远大于晶体长大速度，形成的晶核数愈多，产物粉末愈细；反之，如果晶体长大速度远远大于成核速度，产物将为粗晶粒。

从动力学角度看，当界面上金属离子浓度 c_0 趋近于零，即电极过程为扩散过程控制时，则成核速度远远大于晶体长大速度，因而有利于沉积出粉末；当电极过程处于化学过程控制时便沉积出粗晶粒。

（3）电流效率和电能效率 电流效率和电能效率是电解中两项重要技术经济指标。在

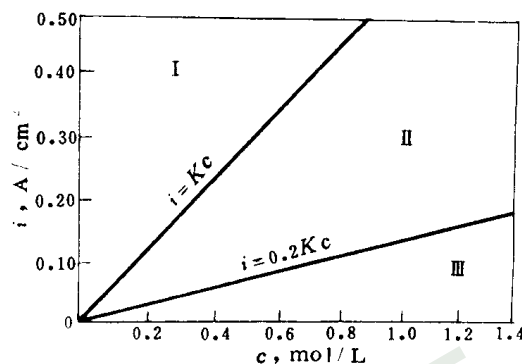


图 1-57 i - c 关系图

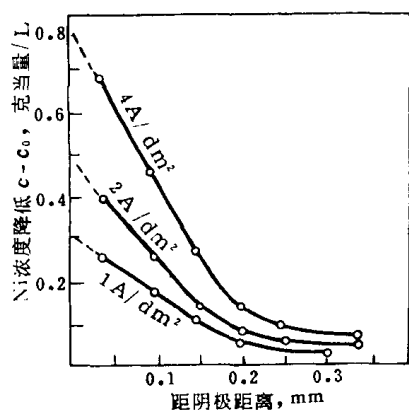


图 1-58 在不同电流密度下阴极扩散层中镍的浓度

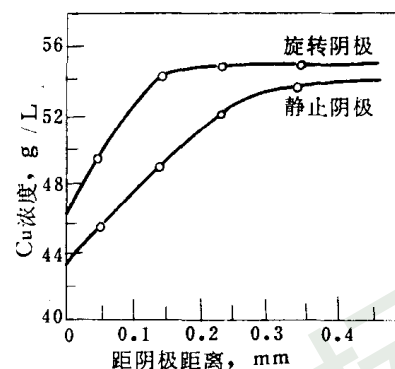


图 1-59 搅拌对阴极界面上铜浓度的影响

讨论此两项问题之前，对电解中的槽电压问题分析如下：

1) 槽电压 前面讨论了电解时的外加电压即分解电压。在电解过程中，除了极化现象所引起的超电压外，还有电解质溶液的电阻所引起的电压降，电解槽各接点和导体的电阻所引起的电压损失。因此，电解槽的槽电压为这些值的总和，即

$$E_{\text{槽}} = E_{\text{分解}} + E_{\text{液}} + E_{\text{接}}$$

式中 $E_{\text{分解}}$ —— 分解电压，即 $E_{\text{分解}} = E_{\text{理论}} + E_{\text{超}}$ ，而 $E_{\text{超}} = E_{\text{浓}} + E_{\text{阻}} + E_{\text{电化}}$ ；

$E_{\text{液}}$ —— 电解液电阻引起的电压降；

$E_{\text{接}}$ —— 电解槽各接点和导体上的电压损失。

电解时使用高的槽电压，电能消耗增加，因此，必须设法降低它。 $E_{\text{分解}}$ 包括 $E_{\text{理论}}$ 和 $E_{\text{超}}$ 。理论分解电压是由电解质性质决定的。超电压 $E_{\text{超}}$ 包括 $E_{\text{浓}}$ 、 $E_{\text{阻}}$ 和 $E_{\text{电化}}$ ，铜电解时 $E_{\text{电化}}$ 很小， $E_{\text{阻}}$ 一般也不大，通电后极化主要为 $E_{\text{浓}}$ 。对于 $E_{\text{浓}}$ ，可通过搅拌和电解液循环来减少浓度差，也可通过提高电解液温度使扩散速度增加，来减少浓度差，都可减小 $E_{\text{浓}}$ 。但温度升高，对粉末粒度有影响，促进得粗粒沉积物。对于 $E_{\text{阻}}$ ，经常刷去金属粉末或及时除去气体以减少电阻极化，即可减小 $E_{\text{阻}}$ 。分解电压在整个槽电压所占的比例并不大，一般只占 2%~4%。影响槽电压大小的主要是 $E_{\text{液}}$ 和 $E_{\text{接}}$ ， $E_{\text{液}}$ 在槽电压中一般占 70%~80%。往电解液中加入酸就是为了降低其电阻，在电解中升高电解液温度，增加溶液的电导，在可能的范围内减小极间距离都可减小 $E_{\text{液}}$ 。 $E_{\text{接}}$ 一般在槽电压中占 15%~20%。改善各接点的接触，采用导电性较好的导体都可减小 $E_{\text{接}}$ 。

2) 电流效率 电流效率说明了电解时电量的利用情况。法拉第定律是最严格的科学定律之一，它不受温度、压力、电解质溶液的浓度、电极和电解槽的材料与形状等因素的影响。但是，在实际电解生产中，析出的物质质量往往与按法拉第定律计算的不一致，这是因为在电解过程中出现了副反应和电解槽漏电等的缘故，因而有一个电流有效利用的问题，即电流效率问题。

电流效率就是一定电量电解出的产物的实际质量与通过同样电量理论上应电解出的产物质量之比，用公式表示为：

$$\eta_i = \frac{M}{q \cdot I \cdot t} \times 100\%$$

式中 M ——电解出的产物的实际质量, g;

q ——电化当量, g/A · h;

I ——电流强度, A;

t ——电解时间, h。

由于副反应多消耗了一部分电量, 电流效率一般为 90%, 工作好的情况下可达 95%~97%。为了提高电流效率要减少副反应的发生, 防止设备漏电等, 关于影响电流效率的各种因素下面还要详细讨论。

3) 电能效率 电能效率说明电能的利用情况, 它是技术和经济两方面的综合指标。

电能效率就是在电解过程中生产一定质量的物质在理论上所需的电能与实际消耗的电能量之比, 即

$$\eta_e = \frac{\text{析出一定质量物质在理论上所需的电能 } W_0}{\text{析出同样质量物质实际消耗的电能 } W_e} \times 100\%$$

式中 W_0 = 沉积物所需的电量 ($I_0 t$) × 理论分解电压 ($E_{\text{理论}}$)

W_e = 通过电解槽的全部电量 ($I t$) × 槽电压 ($E_{\text{槽}}$)

$$\therefore \eta_e = \frac{I_0 \cdot E_{\text{理论}} \cdot t}{I \cdot E_{\text{槽}} \cdot t} \times 100\% = \frac{I_0 \cdot E_{\text{理论}}}{I \cdot E_{\text{槽}}} \times 100\%$$

式中 $\frac{I_0}{I}$ ——相当于电流效率

$\frac{E_{\text{理论}}}{E_{\text{槽}}}$ ——电压效率 (η_v)。

因此, 电能效率为电流效率和电压效率的乘积, 即

$$\eta_e = \eta_i \times \eta_v$$

所以, 为了提高电能效率, 除提高电流效率外, 还应该提高电压效率。降低槽电压是降低电能消耗, 提高电能效率的主要措施。在实际工作中, 电能效率有时用生产单位质量 (1kg, 1t 等) 的金属所消耗的电能——kW·h 来计算, 例如, 每吨铜粉的电能消耗为 2700~3500kW·h。

2. 影响粉末粒度和电流效率的因素

通过对电解过程的分析, 已知粉末形成是电极和电解液组成 (如金属离子浓度、酸度等) 发生内在变化的结果, 而电流密度、电解液温度等工艺条件影响电解过程的进步; 另一方面, 电流密度、电解液温度、金属离子浓度、酸度等都对电解粉末的粒度和电流效率有重大影响。

(1) 电解液组成

1) 金属离子浓度的影响 电解制粉时电流密度较高, 其金属离子浓度比电解精炼致密金属时低得多。前苏联的关于铜离子浓度与粉末粒度关系的某实验结果^[45]如表 1-40 所示。

表 1-40 电解铜粉时铜离子浓度与粉末粒度的关系

铜离子浓度 [Cu ²⁺], g/L	8	10	12	16	20
平均粒度, μm	94	110	124	160	205

注: 其他条件: H₂SO₄ 130g/L, 电流密度 18A/dm², 温度 56±1℃, 电解时间 20min。

可以看出，在能析出粉末的金属离子浓度范围内， $[\text{Cu}^{2+}]$ 愈低，粉末颗粒愈细。因为，在其他条件不变时， $[\text{Cu}^{2+}]$ 愈低，扩散速度慢，过程为扩散所控制，也就是说向阴极扩散的金属离子量愈少，成核速度远远大于晶体长大速度，故粉末愈细；如果提高 Cu^{2+} 浓度，则相应地扩大了致密沉积物的区域（见图 1-57），使粉末变粗。

图 1-60 所示为上述实验（电流密度 $14\text{A}/\text{dm}^2$ ， H_2SO_4 $140\text{g}/\text{L}$ ，温度 50°C ）中 Cu^{2+} 浓度对电流效率的影响。随着 Cu^{2+} 浓度增加，电流效率是增大的，因为 Cu^{2+} 浓度增加，有利于提高阴极的扩散电流，从而有利于铜的沉积，可提高电流效率。但是，综合考虑电流密度和金属离子浓度对粉末粒度和电流效率的影响，可以看出：要得到细粉末，则电流效率降低；如果要提高电流效率，则粉末变粗。因此，应当根据要求综合考虑，适当控制有关条件。

2) 酸度（或 H^+ 浓度）的影响 一般认为，如果在阴极上氢与金属同时析出，则有利于得到松散粉末。从这个观点出发，凡是能降低氢的超电压的杂质，也可促使粉末形成。但是，有的实验^[46]证明，形成粉末时并不都有氢析出，或者，析出氢时并不是粉末。例如在电解锌盐溶液时，在较低电流密度下，析出粉末而并不析出氢；在电解氰络盐溶液时，析出银时有氢析出，但得到的是致密沉积物。因此， H^+ 浓度的影响是很复杂的，要针对不同电解液和不同电解条件加以分析。

H^+ 浓度对电流效率的影响，一般认为，提高酸度有利于氢的析出，电流效率是降低的。根据电解硫酸铜溶液制铜粉的实验结果^[45]，随着 H^+ 浓度的增大，析出致密沉积物区扩大了。采用 $[\text{Cu}^{2+}]$ $10\text{g}/\text{L}$ ，电流密度 $14\text{A}/\text{dm}^2$ ，温度 50°C 时，随 H_2SO_4 浓度的增加，电流效率有所降低，如图 1-61 所示。

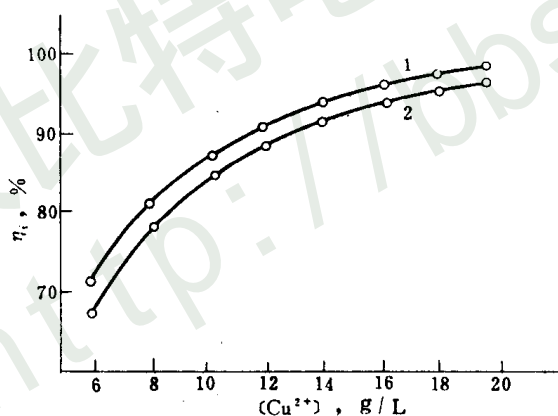


图 1-60 铜离子浓度对电流效率的影响
1—经过 30min 取粉；2—经过 20min 取粉

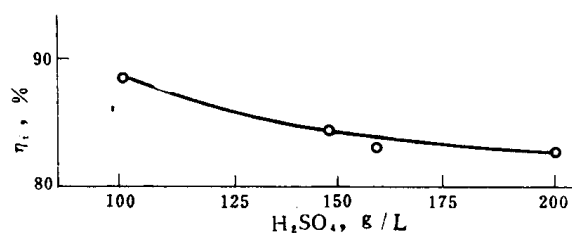


图 1-61 H_2SO_4 浓度对电流效率的影响

但是，另一电解硫酸铜溶液制铜粉的实验^[47]却得到了相反的结果。采用 $[\text{Cu}^{2+}]$ $31.8\text{g}/\text{L}$ ，电流密度 $8.1\text{A}/\text{dm}^2$ 时，随着 H_2SO_4 浓度的增加，粉末松装密度降低，粉末变细，并且松装密度不随电流密度而改变。电流效率随 H_2SO_4 浓度增加而提高， H_2SO_4 $80\text{g}/\text{L}$ 时电流效率 90% ；而 H_2SO_4 $160\text{g}/\text{L}$ 时电流效率可达 95% 。这种电流效率随 H_2SO_4 浓度增加而提高的具体条件是电流密度较低，金属离子浓度较高。电流密度低，金属离子浓度高都是有

利于提高电流效率的。

3) 添加剂的影响 电解过程中往往使用外加的添加剂，一般说，添加剂可分为电解质添加剂和非电解质添加剂两类。

电解质添加剂的作用，主要是提高电解质的导电性或控制 pH 值在一定范围。例如 电解制镍粉时若溶液导电性不良，可以加入 10~12g/L NH_4Cl 。在电解制镍粉和铁粉时，如果 pH 值接近于 7，常常由于析出镍和铁的氢氧化物使电极与电解液隔离而使溶液电阻增加。因此，电解镍时 pH 值一般控制在 5.5~6.5 范围内。加入 NH_4Cl 也有调整 pH 值以减少氢氧化物析出的作用，但加入 NH_4Cl 过多也不好，因为随着 NH_4Cl 的分解电流效率会降低。同样，电解镍时加入 NaCl 也可降低溶液的电阻率，例如，有一电解液组成： $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 50g/L， NH_4Cl 40g/L，pH6.5，温度 20℃，改变 NaCl 的量，电阻率也随着变化^[48]（见表 1-41）。所以对这种电解液组成一般加 NaCl 50~80g/L。

表 1-41 NaCl 与溶液电阻率的关系

NaCl , g/L	0	20	40	60	80	100
电阻率, $\Omega \cdot \text{cm}$	16.0	13.2	11.0	9.5	8.5	7.5

非电解质添加剂也有两类：一类为胶体（动物胶、树胶等），另一类为尿素、葡萄糖等表面活性物质。一般来说，加入的非电解质添加剂可吸附在晶粒表面上阻止其长大，金属离子被迫又建立新核，促使得细粉末。例如 电解银粉时 加入尿素就有这个作用。但是，由于有机物质的结构不同，因而其作用机能也各有不同。同时，不同的电解质，不同的电解条件也有不同的影响。例如，用低电流密度电解 CuSO_4 溶液时，加胶可得光滑的阴极铜。因此，有机添加剂的作用不能一概而论，在电解制粉时不常使用非电解质添加剂。

(2) 电解条件

1) 电流密度的影响 金属离子浓度一定时，能不能析出粉末，电流密度是关键。电解制粉时的电流密度比电解精炼致密金属时的电流密度高得多，主要规律在成粉条件中已详细讨论。前苏联的关于电流密度对铜粉粒度组成影响的实验结果^[49]如图 1-62 所示。

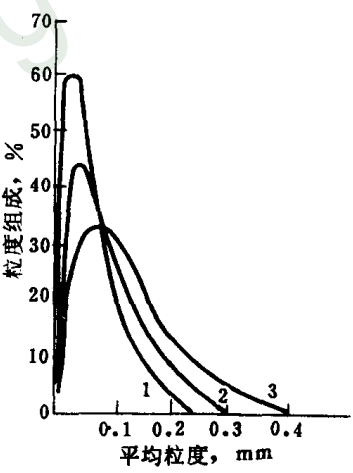


图 1-62 电流密度对铜粉粒度组成的影响

实践证明，在能够析出粉末的电流密度范围内，电流密度越高，粉末愈细。因为在其他条件不变时，电流密度低则离子放电慢，过程由化学过程控制，晶粒长大速度远远大于成核速度，故粉末粗；相反，电流密度愈高，在阴极上单位时间内放电的离子数目愈多，金属离子的沉积速度远远大于晶粒长大的速度，从而形成的晶核数也愈多，故粉末愈细。

电解制铜粉时电流密度对电流效率的影响的实验结果^[45]如图 1-63 所示。随着电流密度增加，电流效率降低。因为电流密度增加，槽电压升高，副反应增多使电流效率降低。

2) 电解液温度的影响 提高电解液温度后，扩散速度增大，晶粒长大速度也增大，所

1— $i=18.2\text{A}/\text{dm}^2$ ；2— $i=15.3\text{A}/\text{dm}^2$ ；
3— $i=10.5\text{A}/\text{dm}^2$

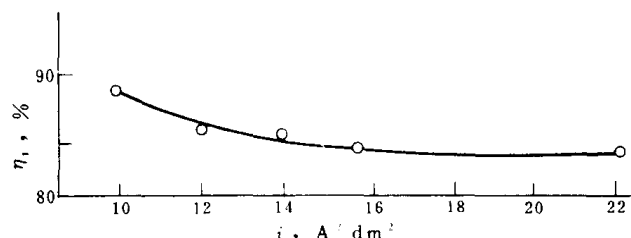


图 1-63 电解制铜粉时电流密度对电流效率的影响

以粉末变粗。

电解液温度对电流效率影响如图 1-64 所示，其条件为： $[\text{Cu}^{2+}]$ 10g/L， H_2SO_4 140g/L，电流密度 14A/dm²，随着电解液温度的提高，电流效率稍微增加。

升高电解液温度可以提高电解液的导电能力，降低槽电压，减少副反应，从而提高电流效率；同时，提高温度可降低浓差极化，有利于 Cu^{2+} 的析出，这就相当于增加 Cu^{2+} 浓度，也对提高电流效率有利。升高温度还可使阳极较均匀地溶解，减少残极率。

显然 提高电解液的温度是有限度的。如电解铜时，温度升高会增大一价铜的电化学平衡浓度，有利于一价铜的化学反应，结果将降低阴极的电流效率。此外，温度太高，电解液的蒸发量加大，劳动条件恶化。

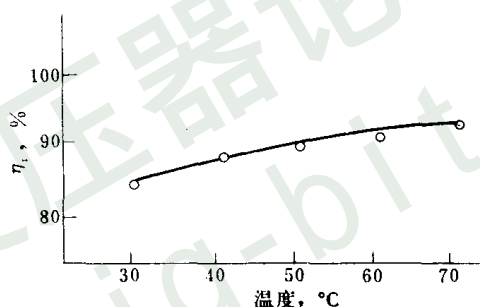


图 1-64 电解制铜粉时电解液温度对电流效率的影响

3) 电解时搅拌的影响 电解过程中搅拌速度对粉末粒度也有影响。实验结果^[50]如表 1-42 所示。

可以看出，搅拌速度高，粒度组成中粗颗粒的含量增加。因为加快搅拌，扩散层的厚度减小，使得扩散速度增大，故粉末变粗。同时，加快搅拌，或者电解液循环，不仅可使扩散层厚度减薄而减少浓差极化，还可以促进电解液的均匀度，有利于阳极的均匀溶解和阴极的均匀析出。因此，在采用高电流密度时，还要注意电解液的循环。

4) 刷粉周期的影响 刷粉周期短有利于生成细粉，因为长时间不刷粉，阴极表面增大，相对降低了电流密度。必须确定适当的刷粉时间。

5) 关于放置不溶性阳极和采用水内冷阴极问题 除了电解铬粉以外，电解铜、银、镍、铁等粉末都是使用可溶性阳极。电解进行一段时间后，通常金属离子都不断增加。金属离子浓度升高的主要原因是：阴极沉积粉末的再溶解、电解过程中溶液的蒸发和断电时阳极的化学溶解等。例如，电解制铜粉时， Cu^{2+} 浓度的升高，除了上述原因外，还有一个主要原因就是阳极铜一部分是以一价铜离子 (Cu^+) 溶解的， Cu^+ 被溶液的氧再氧化成 Cu^{2+} ($\text{Cu}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$)。为了调整电解液的组成，如降低 $[\text{Cu}^{2+}]$ ，把经过电解的含 Cu^{2+} 高的电解液，采用不溶性阳极铅板进行电解沉积，使多余的 Cu^{2+} 在阴极上析出。不溶性阳极，除了铅外，还可用石墨。根据上述道理，在电解过程中，用可溶性

阳极的同时，还用不溶性阳极。例如，在电解制镍粉时，加用不溶性石墨阳极，其作用一方面降低 Ni^{2+} 浓度，另一方面降低阳极电流密度，从而减少可溶性阳极单位面积上的溶解速度，达到控制粉末粒度使其变细。

表 1-42 搅拌速度对铜粉粒度的影响

搅拌速度, r/min	百 分 组 成, %			
	160~140 μm	112~140 μm	80~112 μm	<80 μm
300	9.7	12.2	35.6	40.5
600	21.6	16.2	27.4	41.5
900	23.3	18.8	31.5	24.5
1500	46.6	15.2	14.5	16.6
2200	43.0	18.9	20.6	14.8

在电解制镍粉时就要对中空的不锈钢阴极进行水冷。一般电解时，温度升高，粉末变粗；温度太低，溶液电阻大。为了既不增加溶液的电阻，也不降低粉末产量，又能保证粉末有较细的粒度，可以采用水内冷阴极，而不降低电解液的温度。但是，因为结构复杂，水内冷阴极并不常用。只有像电解镍粉时，由于电解过程参数难以控制才使用水内冷阴极。

3. 水溶液电解法制铜粉的工艺

电解法制取铜粉的工艺条件大体有高电流密度和低电流密度两种方案，前者电能消耗大，但生产率较高。两种方案可根据具体条件选用。两种方案的工艺条件和电解精炼致密铜的工艺条件如表 1-43 所示。电解法制取铜粉的工艺流程如图 1-65 所示。

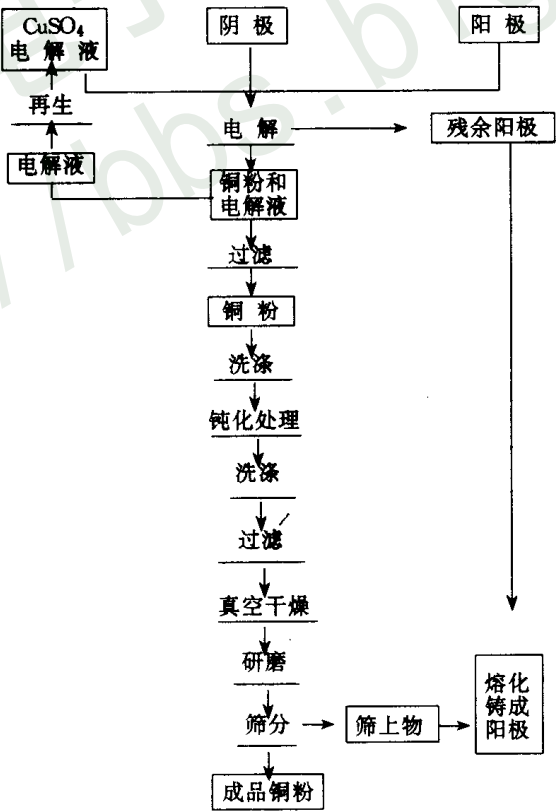


图 1-65 电解法制取铜粉工艺流程

表 1-43 电解铜的工艺条件

工 艺 条 件 方 案	铜离子浓度 g/L	H ₂ SO ₄ g/L	电流密度 A/dm ²	电解液温度 ℃	槽电压 V
电解铜粉方案一	12~14	120~150	25	50	1.5~1.8
电解铜粉方案二	10	140~175	8~10	30	1.3~1.5
电解精炼致密铜	40~45	180~210	1.8~2.2	55~65	0.2~0.4

其他一些电解粉末所采用的工艺条件如表 1-44 所示。

表 1-44 几种电解制粉所采用的工艺条件

名 称	国 家	金属离子浓度 g/L	酸 度 g/L	添 加 剂 g/L	电流密度 A/dm ²	电解液 温度 ℃	槽电压 V	电 极
电 解 铜 粉	中国 [51]	Cu ²⁺ 12~15 (CuSO ₄ · 5H ₂ O) 47~59	H ₂ SO ₄ 120~150		15	50~65	1.2~1.6	阳极：电解铜板 阴极：紫铜板
	美国 [52]	Cu ²⁺ 10	H ₂ SO ₄ 140~175		8~10	30	1.3~1.5	
	日本 [53]	CuSO ₄ · 5H ₂ O 5~50	H ₂ SO ₄ 50~150		5~50	20~60	1~3	
	前苏联 [49]	Cu ²⁺ 12~14	H ₂ SO ₄ 120~150		25	50	1.5~1.8	
		CuSO ₄ 100	H ₂ SO ₄ 114		12~15	60~65	1.5~1.8	
电 解 镍 粉	中国 [51]	Ni ²⁺ 6.2~6.8 (NiCl ₂)	pH 5.5~6 (HCl)	NH ₄ Cl 10~12	35	50~55	8~12	可溶性镍阳极 不溶性石墨阳极 水冷不锈钢阴极
	日本 [53]	NiSO ₄ · 7H ₂ O 100~140	pH 2~4	NH ₄ Cl 4~10 (NH ₄) ₂ SO ₄ 30~60	20~40	50~60	8~12	
	前苏联 [48]	Ni ²⁺ 15~25 (NiSO ₄ · 7H ₂ O)	pH 6.5~7.2	NH ₄ Cl 40 NaCl 50~80	10~50	20~30	7~12	
电 解 银 粉	中国 [51]	Ag ⁺ 10~13 (AgNO ₃ 15~20)	HNO ₃ 6 pH 1~2	NaNO ₃ 10 尿素<1	10~13		4~6	阳极：电解银板 阴极：不锈钢板
	日本 [53]	AgNO ₃ 10~30	HNO ₃ 3~10	NaNO ₃ 50~100	8~20	20~40	1~5	
	前苏联 [54]	AgNO ₃ 20	HNO ₃ 3	NaNO ₃ 10	20			
电 解 铁 粉 (铁片)	中国 [51]	Fe ²⁺ 60~80 (FeCl ₂)	pH 3~3.2	NH ₄ Cl 120~160	2.7~2.9	25	1.05~ 1.1	阳极：低碳钢 阴极：不锈钢
	日本 [53]	FeSO ₄ · 7H ₂ O 45~55	pH 2~3	(NH ₄) ₂ SO ₄ 45~55	20~30	30~40	6~10	
		FeSO ₄ · 7H ₂ O 120~140	H ₂ SO ₄ 0.2~0.28	NaCl 40~50	4~5	48~54	1.5~1.7	
	前苏联 [49] [55]	FeSO ₄ 27~41	pH 2.75~3	(NH ₄) ₂ SO ₄ 25~40 K ₂ SO ₄ 40	4~10	20~35		

二、熔盐电解法

熔盐电解法可以制取 Ti、Zr、Ta、Nb、Th、U、Be 等纯金属粉末，也可以制取如 Ta-Nb 等合金粉末以及各种难熔化合物（如碳化物、硼化物和硅化物等）粉末。

熔盐电解与水溶液电解没有什么原则区别。上述难熔金属由于与氧的亲合力大，因而

在大多数情况下不能从水溶液中析出，必须使用熔盐作电解质，并且在低于金属的熔点下电解。所以，熔盐电解比水溶液电解困难大得多。首先是温度较高，故操作困难，产物与熔盐的挥发损失增加，而且还会产生副反应和二次反应。其次是把产物与熔盐分开有很多困难，要采取多种办法。熔盐电解制取大多数金属粉末的电解质是氯化物，有些金属的电解质是氟化物。例如，熔盐电解法制取钽粉是用 Ta_2O_5 在 $\text{K}_2\text{TaF}_7 + \text{KCl} + \text{KF}$ 的熔盐作电解质的。熔盐电解在量上亦服从法拉第定律。由于熔盐电解过程中伴随有二次反应和副反应，因此电流效率较低。

影响熔盐电解过程和电流效率的主要因素有电解质成分、电解质温度、电流密度、极间距离等。

电解质成分 电流效率与理论值产生偏差的基本原因之一是金属溶解于电解质中，接着被阳极气体氧化，即产生所谓二次反应。因此，最好是加入添加剂降低金属在电解质中的溶解度，也降低熔盐的熔点。添加剂一般是碱金属和碱土金属的氯化物和氟化物，这些盐类比析出的金属具有更负电性的阳离子，它们能显著降低金属在熔盐中的溶解度，从而提高电流效率。

电解质温度 随着电解质温度的升高，金属在熔盐中的溶解度增大，金属与熔盐的化学作用如氧化、氯化增强。有些反应生成的产物（低价金属化合物）的蒸气压高，随着温度升高，金属的挥发损失增加。要在尽可能低的电解质温度下进行电解，但温度降得太低，电解质粘度增大，会引起金属的机械损失。保持电解质的物理化学性质不变时，使副反应和二次反应尽可能少发生的温度是最适宜的温度。加入添加剂也是为了降低电解质的熔点。

电流密度 电流效率随电流密度增加而增加，当其他条件相同时，金属损失相同，电流密度增加使沉积速度增加，因而电流效率增加。但电流密度太高并不提高电流效率，反而增加槽电压，使电能消耗增大。最适宜的电流密度应有最高的电流效率。

极间距离 熔盐电解时，极间距离增加，电流效率也增加。因为金属的损失有金属的溶解，金属由阴极转移到阳极而氧化等。当极间距离增加时，增加了转移的距离，也降低浓度梯度因而金属损失减少。当然，极间距离有一定限度，距离过大，槽电压增加使电能消耗增大。

例如，熔盐电解法制取钽粉时适宜的电解质^[49]为： Ta_2O_5 8.5%， K_2TaF_7 8.5%，KCl 60%，KF 23%。这种成分的电解质在 750℃ 时流动性最好。用厚壁石墨坩埚作阳极，装入坩埚炉中，电流由镍接触环导入坩埚，用钼棒作阴极，在约 $14\text{A}/\text{dm}^2$ 电流密度下电解。阴极析出的钽颗粒机械地粘着一层电解质并形成所谓梨状物。不时把阴极和梨状物一起取出，换上新的钼棒。梨状物冷却后，经球磨、空气分离、精选、清洗和干燥，所得电解钽粉比钠热还原钽粉的纯度高（99.8%~99.9% Ta），颗粒较粗。

第六节 雾化法

雾化法属于机械制粉法，是直接击碎液体金属或合金而制得粉末的方法，应用较广泛，生产规模仅次于还原法。雾化法又称喷雾法，可以制取铅、锡、铝、锌、铜、镍、铁等金属粉末，也可制取黄铜、青铜、合金钢、高速钢、不锈钢等预合金粉末。制造过滤器用的青铜、不锈钢、镍的球形粉末目前几乎全是采用雾化法生产。液体金属的击碎包括制粒法和雾化法两类。

制粒法是一种类似制造铅弹的简单方法，即让熔化金属通过小孔或筛网自动地注入空气或水中，冷却凝固后得到金属粉末，粒度较粗，一般为 $0.5 \sim 1\text{mm}$ 。为了得到更细的粉末，有时将熔化金属从盛液桶中流入斜槽，再由斜槽流到运动着的运输带上，液流被运输带击碎成液滴而落入水中。制粒法适于制取低熔点金属如铅、锡、铝、锌等粉末。

雾化法包括：（1）二流雾化法，分气体雾化和水雾化；（2）离心雾化法，分旋转圆盘雾化、旋转电极雾化、旋转坩埚雾化等；（3）其他雾化法，如转辊雾化、真空雾化、油雾化等。下面主要讨论气体雾化和水雾化，并简要介绍离心雾化法。

一、二流雾化法

1. 雾化过程原理

二流雾化法是用高速气流或高压水击碎金属液流的，而机械粉碎法是借机械作用破坏固体金属原子间的结合，所以雾化法只要克服液体金属原子间的键合力就能使之分散成粉末，因而雾化过程所需消耗的外力比机械粉碎法小得多。从能量消耗这一点来说，雾化法是一种简便的经济的粉末生产方法。

根据雾化介质（气体、水）对金属液流作用的方式不同，雾化具有多种形式：

（1）平行喷射 气流与金属液流平行，如图 1-66 所示。

（2）垂直喷射 气流或水流与金属液流互呈垂直方向，如图 1-67 所示。这样喷制的粉末较粗，常用来喷制锌、铝粉。

（3）互成角度的喷射 气流或水流与金属液流呈一定角度，这种呈角度的喷射又有以下几种形式：

1) V 型喷射 是在垂直喷射的基础上改进而成的，如图 1-68 所示。瑞典霍格纳斯公司最早用此法以水喷制不锈钢粉^[56]。

2) 锥形喷射 采用如图 1-69 所示的环孔喷嘴，气体或水以极高速度从若干均匀分布在圆周上的小孔喷出构成一个未封闭的气锥，交汇于锥顶点，将流经该处的金属液流击碎。

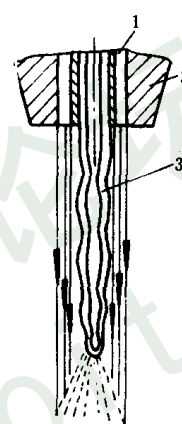


图1-66 平行喷射示意图

1—气流；2—喷嘴；
3—金属液流

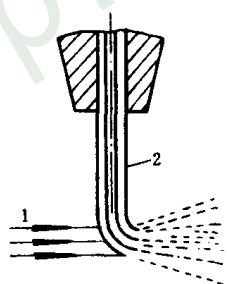


图 1-67 垂直喷射示意图

1—气流；2—金属液流

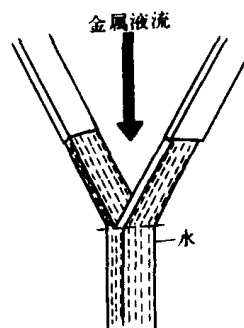


图 1-68 V 型喷射示意图

3) 旋涡环形喷射 采用如图 1-70 所示的环缝喷嘴，压缩气体从切向进入喷嘴内腔，然后以高速喷出造成一旋涡封闭的气锥，金属液流在锥底被击碎。

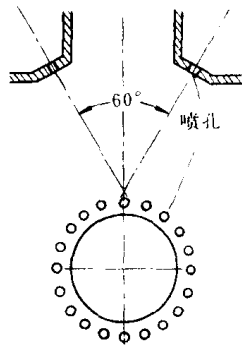


图 1-69 锥形喷射示意图

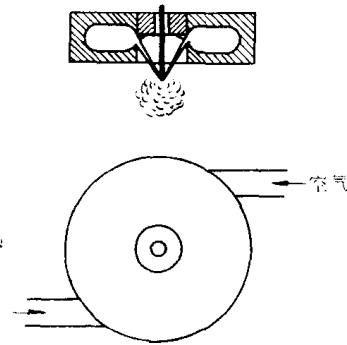


图 1-70 旋涡环形喷射示意图

上述三类喷射形式中最有意义的是互成角度的喷射，下面以这种喷射形式来讨论雾化机理。雾化过程是一复杂过程，按雾化介质与金属液流的相互作用的实质，既有物理-机械作用，又有物理-化学变化。高速气流或水，既是使金属液流击碎的动力源，又是一种冷却剂，就是说在雾化介质同金属液流之间既有能量交换（雾化介质的动能变为金属液滴的表面能），又有热量交换（金属液滴将一部分热量转给雾化介质）。不论是能量交换，还是热量交换，都是一种物理-机械过程；另一方面，液体金属的粘度和表面张力在雾化过程和冷却过程中不断发生变化，这种变化反过来又影响雾化过程。此外，在很多情况下，雾化过程中液体金属与雾化介质发生化学作用使金属液体改变成分（氧化、脱碳），因此，雾化过程也就具有物理-化学过程的特点。

在液体金属不断被击碎成细小液滴时，高速流体的动能变为金属液滴增大总表面积的表面能。这种能量交换过程的效率极低，据估计，不超过 1%，因而雾化过程的效率极低。目前从定量方面研究金属液流雾化机构还很不够，现以气体雾化为例说明其一般规律。如图 1-71 所示^[57]，金属液自漏包底小孔顺着环形喷嘴中心孔轴线自由落下，压缩气体由环形喷嘴口高速喷出形成一定的喷射顶角，而环形气流构成一封闭的倒置圆锥，于顶点（称雾化交点）交汇，然后又散开。

金属液流在气流作用下分为四个区域：（1）负压紊流区（图中 I）：由于高速气流的抽气作用，在喷嘴中心孔下方形成负压紊流层，金属液流受到气流波的振动，以不稳定的波浪状向下流，分散成许多细纤维束，并在表面张力作用下有自动收缩成液滴的趋势。形成纤维束的地方离出口的距离取决于金属液流的速度，金属液流速度愈大，离形成纤维束的距离就愈短。（2）原始液滴形成区（图中 II）：在气流的冲刷下，从金属液流柱或纤维束的表面不断分裂出许多液滴。（3）有效雾化区（图中 III）：由于气流能量集中于焦点，对原始液滴产生强烈击碎作用，使其分散成细的液滴颗粒。（4）冷却凝固区（图中 IV）形成的液滴颗粒分散开，并最终凝结成粉末颗粒。

雾化过程是复杂的，影响因素很多，要综合考虑。显然，气流和金属液流的动力交互作用愈显著，雾化过程愈强烈。金属液流的破碎程度取决于气流的动能，特别是气流对金属液滴的相对速度以及金属液流的表面张力和运动粘度。一般来说，金属液流的表面张力、运动粘度值是很小的，所以气流对金属液滴的相对速度是主要的。当气流对金属液滴的相

对速度达第一临界速度 $v'_{\text{临界}}$ 时，破碎过程开始；当气流对金属液滴的相对速度达第二临界速度 $v''_{\text{临界}}$ 时，液滴很快形成细小颗粒。

基于流体力学原理，保证金属液流破碎的速度范围决定于液滴破碎准数 $D^{[58,59]}$ 。

$$D = \frac{\rho \cdot v^2 \cdot d}{\gamma}$$

式中 ρ —— 气体密度， $\text{g} \cdot \text{s}^2/\text{cm}^4$ ；

v —— 气流对液滴的相对速度， m/s ；

d —— 金属液滴大小， μm ；

γ —— 金属表面张力， 10^{-5}N/cm 。

根据文献 [59]，当 $D=10$ ， $v=v'_{\text{临界}}$ ，当 $D=14$ ， $v=v''_{\text{临界}}$ 。用压缩空气喷制铜粉时液滴破碎过程的条件从准数 D 可得：

$$v'_{\text{临界}} = \sqrt{\frac{10 \cdot \gamma}{\rho \cdot d}} \quad (1-12)$$

$$v''_{\text{临界}} = \sqrt{\frac{14 \cdot \gamma}{\rho \cdot d}} \quad (1-13)$$

气体流动特性又取决于雷诺数 Re ，所以要达到多大的气流速度，除了气流压力外，还需要考虑喷嘴喷管的形状。

$$Re = \frac{v \cdot d_{\text{当量}}}{\nu_{\text{气}}}$$

式中 v —— 气流对液滴的相对速度， m/s ；

$d_{\text{当量}}$ —— 喷嘴环缝的当量直径， m ；

$\nu_{\text{气}}$ —— 气体的动粘度系数， m^2/s 。

喷管的形状有直线型、收缩型和先收缩后扩张型（拉瓦尔型）（见图 1-72）。根据流体力学原理对直线型喷管，气体进口速度 v_1 和气体出口速度 v_2 是相等的，气流速度虽随进气压力升高而增大，但提高是有限度的；对收缩型喷管，在所谓临界断面上的气流速度是以该条件下的音速为限度；但是，拉瓦尔型喷管，是先收缩后扩张，在临界断面（ $A_{\text{临界}}$ ）处，气流临界速度达音速，压缩气体经临界断面后继续向大气中作绝热膨胀过程，然后气流出口速度（ v_2 ）可超过音速。

根据以上分析，我们来讨论为了得到一定粒度的粉末，应该如何考虑工艺条件，如何选择喷嘴结构。以喷制铜粉为例， $\gamma_{\text{Cu}}=0.0112\text{N/cm}$ ， $\rho_{\text{空气}}=0.0013\text{g} \cdot \text{s}^2/\text{cm}^4$ ，将这些数值代入式（1-12）和式（1-13），可以得到为制得不同粒度的铜粉而需要采用的 $v'_{\text{临界}}$ 和 $v''_{\text{临界}}$ 的关系，如图 1-73^[60]所示。

从图中可以看出，要得到粒度约 $300\mu\text{m}$ 的铜粉，要求气流第二临界速度达 200m/s ，要得到粒度约 $200\mu\text{m}$ 的铜粉，要求气流第二临界速度达 245m/s 。根据实验^[61]数据，在喷嘴喷口缝隙 0.8mm ，气流压力 0.25MPa ，金属液流直径为 6mm 的条件下，可以达到 250m/s 左右的气流速度。为了得到小于 $100\mu\text{m}$ 的铜粉，气流第二临界速度必须大于音速（ 332m/s ），为此，必须使用拉瓦尔型喷管的喷嘴。

从图 1-73 中可看出，随着气流温度增加，液滴破碎到同一粒度的颗粒需要的气流临界速度也提高了，这是因为气体密度随气流温度升高而减小了。同时，也可看出，随着气流

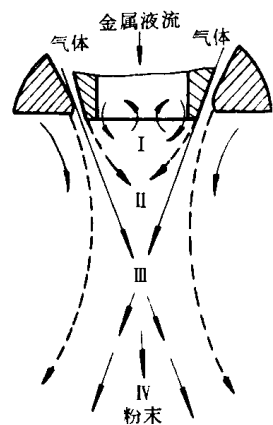


图 1-71 金属液流雾化过程图

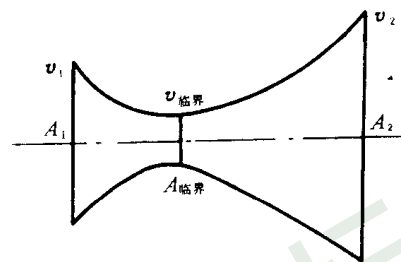


图 1-72 拉瓦尔型喷管

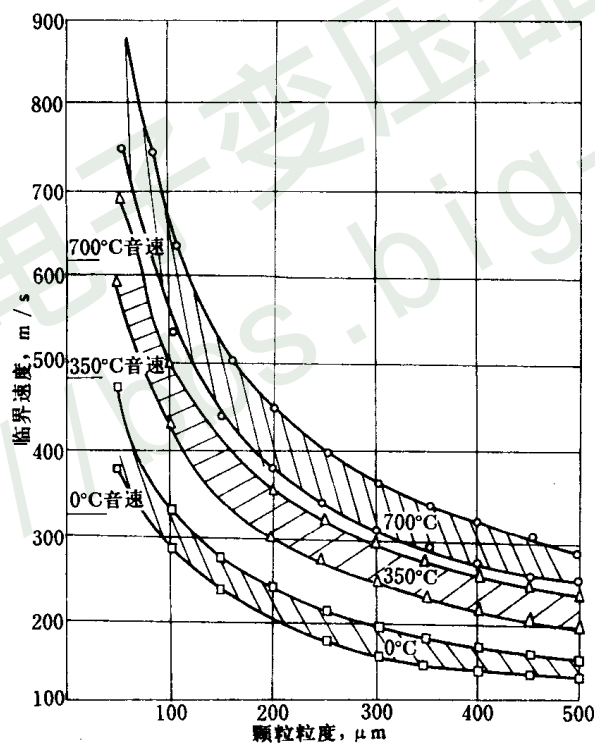


图 1-73 铜液滴破碎的临界速度与颗粒粒度的关系

温度增高，第一和第二临界速度之间的范围扩大，这有利于更准确控制雾化过程。提高进气温度，虽有利于雾化过程，但对喷嘴材料的耐高温和耐腐蚀要求高，工艺设备和操作在大规模生产时难以实现，故一般仍采用常温气体。

关于水雾化的机构，直到 1973 年还没有人提出来。目前认为气体雾化时金属液流破碎的机理应用于水雾化也是有效的。粉末颗粒平均直径与水流速度之间存在一个简单的函数

关系^[62]。

$$d_{\text{平}} = \frac{C}{v_{\text{水}} \cdot \sin \alpha}$$

式中 $d_{\text{平}}$ ——粉末颗粒平均直径；

C ——常数；

$v_{\text{水}}$ ——水流速度；

α ——金属液流轴与水流轴之间的夹角。

2. 喷嘴结构

喷嘴是雾化装置中使雾化介质获得高能量、高速度的部件，也是对雾化效率和雾化过程稳定性起重要作用的关键性部件。好的喷嘴设计要满足以下要求：（1）能使雾化介质获得尽可能大的出口速度和所需要的能量；（2）能保证雾化介质与金属液流之间形成最合理的喷射角度；（3）使金属液流产生最大的紊流；（4）工作稳定性要好，喷嘴不易堵塞；（5）加工制造简单。

喷嘴结构基本上可分为两类^[63]：

（1）自由降落式喷嘴 如图 1-74 所示，金属液流在从容器（漏包）出口到与雾化介质相遇点之间无约束地自由降落。所有水雾化的喷嘴和多数气体雾化的喷嘴都采用这种形式。

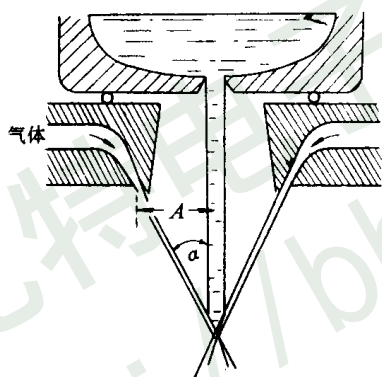


图 1-74 自由降落式喷嘴示意图

α —气流与金属液流间的夹角；

A —喷嘴口与金属液流轴线间的距离

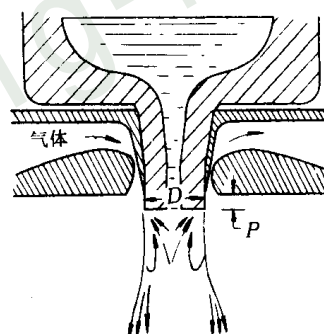


图 1-75 限制式喷嘴示意图

P —漏嘴突出喷嘴部分； D —喷射宽度

（2）限制式喷嘴 如图 1-75 所示，金属液流在喷嘴出口处即被破碎。这种形式的喷嘴传递气体到金属的能量最大，主要用于铝、锌等低熔点金属的雾化。

用于液流直下式的气体雾化法的喷嘴有环孔喷嘴和环缝喷嘴（见图 1-69 和图 1-70）

环孔喷嘴在通过金属液流的中心孔边圆周上，等距离分布互成一定角度，数目不等（12~24 个）的小圆孔，气体喷嘴的小孔常做成拉瓦尔型喷口以获得最大的气流出口速度。例如，有一种环孔喷嘴，设 20 个小孔，其最小截面处直径 1.8mm，气流形成的交角为 55°~60° 这种喷嘴可用来喷制生铁、低碳或高碳铁合金以及铜合金粉末。

由于环孔喷嘴的孔型加工困难，喷口大小不便调节，因此又研制了环缝喷嘴。环缝一般做成拉瓦尔型，可使气流出口速度超过音速，从而有效地将液滴破碎成细小颗粒。从切向进风的环缝喷嘴喷口出来的超音速气流会在风口处造成负压区（见图 1-76）。形成的旋涡

气流使金属液滴溅到喷口或喷嘴中心通道壁，可能堵塞喷口以致破坏雾化工作的正常进行。

为了减少和防止堵塞现象，设计喷嘴时，可考虑采取以下措施：

1)减小喷射顶角或气流与金属液流间的交角。因减小气流与金属液流间的交角可使雾化焦点下移，降低了液滴溅到喷口的可能性。研究^[57]指出，在气流压力为 0.4MPa 以上时 对于环孔喷嘴 喷射顶角 60°是适宜的；对环缝喷嘴，喷射顶角可降到 20°。但是，喷射顶角太小，会降低雾化效率，故一般采用 45°左右。

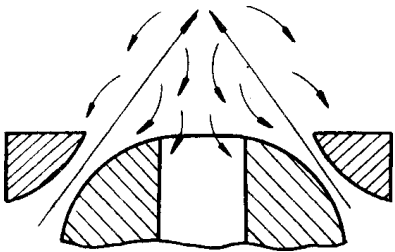


图 1-76 环缝喷嘴喷口旋涡流

2) 增加喷口与金属液流轴线间的距离。同理，增加喷口与金属液流轴线间的距离可提高雾化过程的稳定性。

3) 环缝宽度不能过小。小于 0.5mm 往往粘附严重，因此要求环缝宽度适当，环缝间隙均匀。

4) 金属液流漏嘴伸长超出喷口水平面外。此时，粉末会粗一些。

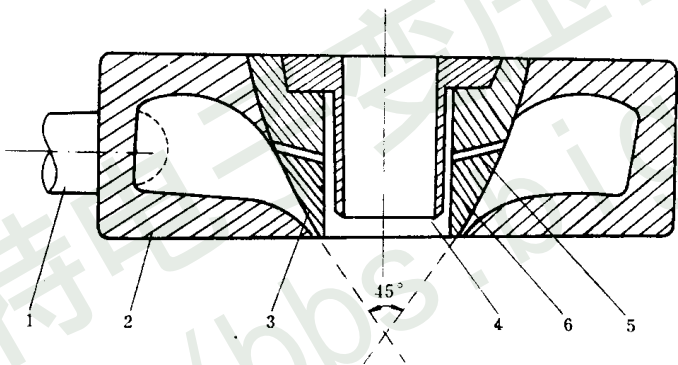


图 1-77 带辅助风孔的环缝喷嘴结构^[64]

1—进风管；2—喷嘴体；3—内环；4—导向套；5—辅助风孔；6—二次风环

5) 增加辅助风孔和二次风。采用辅助风孔和二次风的环缝喷嘴结构如图 1-77 所示。四个或八个辅助风孔将一部分气流引向顺着中心的孔壁向下形成二次风，这样可维持喷口附近气压平衡，从而尽可能不使金属液滴返回风口。

早期英国曾采用环形喷嘴，以高压水来喷制铁合金及合金钢粉，水压可达到 14~21MPa 从喷口出来的水速高达 90~150m/s^[65]。由于金属液流容易堵塞喷口，往往不能正常作业。以后研制了高压水 V 型喷射^[56] 以两股交叉的 4.5MPa 水压的水柱，使其交点处的金属液流破碎，每分钟水量达 230L 所得粉末过 100 目的实收率很高。由于水柱相交的面积很小，金属液流容易偏离雾化焦点，因此，现在又研制了两向板状流 V 型喷射^[66]，如图 1-78 所示，其效率甚高，能喷制大多数超合金与合金钢。用水雾化时能喷制铁、合金钢和不锈钢粉末，用气体雾化时能喷制镍基和钴基超合金。

为了使雾化介质的能量集中，必须防止金属液流从 V 型板状流的两侧敞开面溅出，又

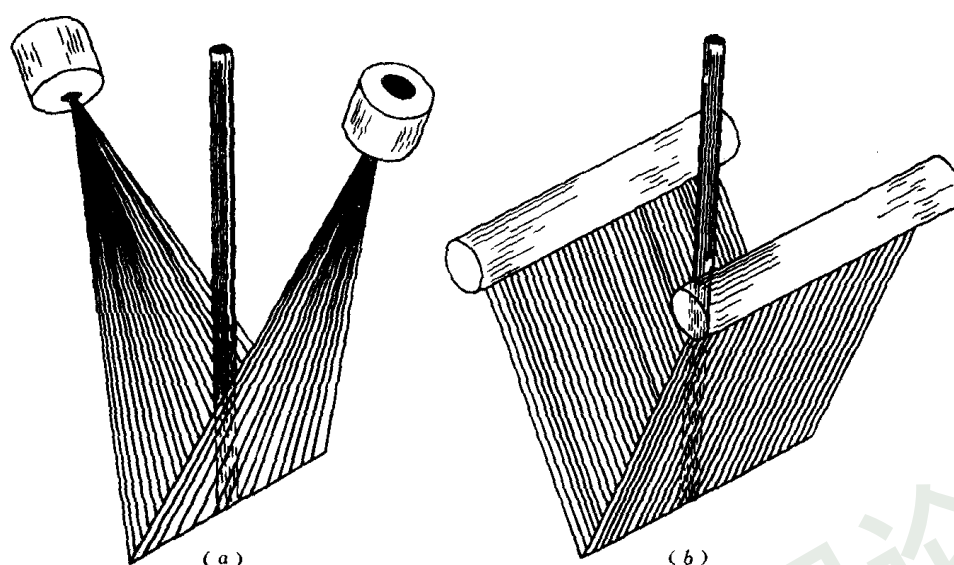


图 1-78 两向板状流 V 型喷射
(a) 两向塞式喷射；(b) 两向帘式喷射

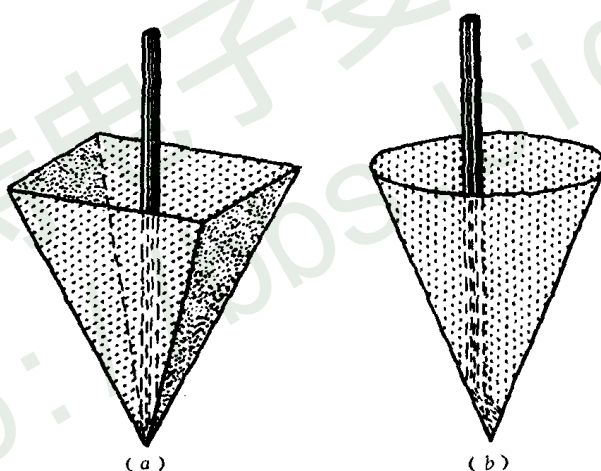


图 1-79 封闭式板状流 V 型喷射
(a) 四向塞式喷射；(b) 环形喷射

研制了所谓封闭式串联的板状流 V 型喷射，如图 1-79 所示。采用两对互成 90° 的板状流组成的一个四面锥，称为四向塞式喷射。增加板状流的数目并组成圆锥，就成为所谓环形喷射。环形喷射很少用于水雾化，多用于气体雾化，是喷制球形粉末常用的。

3. 影响雾化粉末性能的因素

在讨论雾化机构的基础上，下面分析影响粉末性能（化学成分、粒度、颗粒形状、内