

УДК 544.65

Є.В. Павленко, магістрант

С.Г. Єгоров, доцент, к.т.н.

## СУЧАСНІ МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ МІДНОГО ПОРОШКУ, ЩО МІСТИТЬ НАНОФРАКЦІЇ

*Запорізька державна інженерна академія*

Выполнен анализ метода распыления, а также физико-химических и электролитического методов получения медного порошка. Приведены технологические схемы указанных методов и дано их краткое описание. Установлено, что для получения медного порошка, содержащего нанодисперсии, наиболее приемлемым является электролитический метод, позволяющий управлять свойствами порошка и количественным выходом нанодисперсий. Добавки к сульфатному электролиту желатина и полиэтиленгликоля повышают выход нанодисперсий соответственно в 6 и 10 раз.

Ключевые слова: метод распыления, автоклавный метод, цементация, электролиз, медный порошок, нанодисперсия, поверхностно-активные вещества

Виконано аналіз методу розпорошення, а також фізико-хімічних та електролітичних методів одержання мідного порошку. Наведено технологічні схеми зазначених та подано їх скорочений опис. Встановлено, що для одержання мідного порошку, що містить нанодисперсії, найбільш прийнятним є електролітичний метод, який дозволяє управляти властивостями порошку та кількісним виходом нанодисперсій. Додавання до сульфатного електроліту желатину та поліетиленгліколю підвищують вихід нанодисперсій відповідно у 6 і 10 разів.

Ключові слова: метод розпорошення, автоклавний метод, цементация, електроліз, мідний порошок, нанодисперсія, поверхнево-активні речовини

The analysis of spraying method, physical-chemical and electrolytic methods for a copper powder production has been carried out. The technological schemes of mentioned methods have been offered and its short description was given. It is determined that for the production of the copper powder containing nanodispersion, the electrolytic method is the most admissible, allowing to control by properties and by quantitative exit nanodispersion. Additions to a sulphate electrolyte of gelatin and polyethyleneglycol raises an exit nanodispersion properly in 6 and 10 times.

Key words: spraying method, method of autoclave treatment, cementation, an electrolysis, a copper powder, nanodispersion, surfactants

*Вступ.* Для створення нових багатофункціональних матеріалів в останній час застосовують мідний нанопорошок [1,2]. Його використання покращує процес спікання у порошковій металургії, підвищує якість порошкових сталей, забезпечує електропровідність та високі механічні властивості полімерів тощо. Введення зазначеного нанопорошку до пластичних змащувальних матеріалів підвищує їх антифрикційні та триботехнічні характеристики. Завдяки здатності удержувати високу та стійку електропровідність мідні нанопорошки використовують в електроніці, а також як каталізатори у хімічній промисловості [3].

Для виробництва нанопорошків міді як правило застосовують електролітичний метод, проте існують інші методи: метод електричного вибуху провідника, технологія випаровування-конденсації, золь-метод, хімічне відновлення тощо. Електролітичний метод є більш коштовним методом, проте дозволяє одержувати хімічно чисті порошки міді, які мають унікальні, стабільні властивості (дендритна форма, щільна текстура часточок). Також цей

метод забезпечує регулювання властивостей порошку шляхом варіювання параметрів електролітичного осадження та складу електроліту [4,5]. Введення до складу електроліту хімічно-активних сполук дозволяє одержувати більш стабільні порошки із підвищеними технологічними властивостями та потрібним розміром часточок [6,7]. Недоліком мідних порошків, отриманих електролітичним методом, є відносно великий розмір часток порошку (50...200 мкм), тоді як сучасні промислові технології потребують використання мікропорошків (розміром до 10 мкм) і нанопорошків.

*Постановка завдання.* Порівняти існуючі методи виробництва мідного порошку з метою визначення найбільш відповідного методу отримання мідного порошку, що містить нанодисперсії, а також визначити технологічні параметри процесу, які найбільше впливають на вихід нанодисперсій та морфологію частинок порошку.

*Головна частина досліджень.* Для виробництва мідних порошків, як правило, використовують метод розпорошення, а також фізико-хімічні та електролітичні методи.

Метод розпорошення полягає у дробленні струменя розплаву газом або водою. Таким способом одержують порошки високої чистоти й однорі-

дного складу із заданим набором часточок за розмірами та необхідної форми. Технологічну схему зазначеного методу подано на рис. 1.

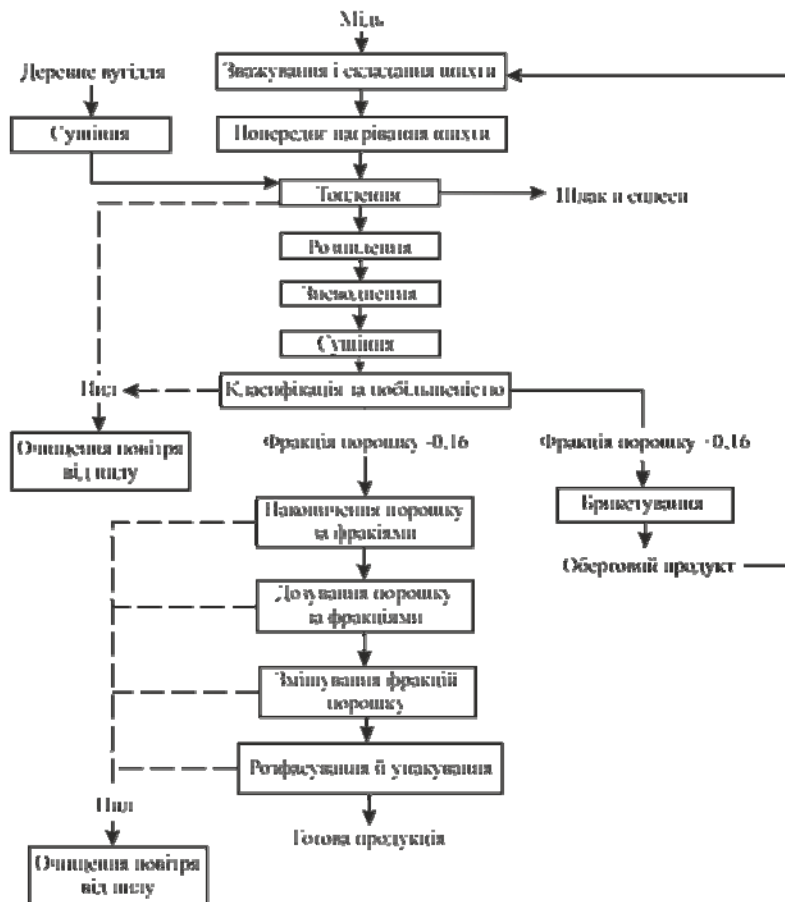


Рисунок 1 – Схема виробництва мідних порошоків розпорошенням розплаву водою високого тиску [3]

На ділянці підготовки шихти листи катодної міді (марок М0, М1) розрізають ножицями на шматки, які є зручними для завантаження у піч. Компоненти шихти зважують на терезах, підігрівають до температури 420 К для видалення вологи й укладають у короби, які подають до плавильного відділення. Плавку виконують в індукційних печах, які, за необхідності, застосовують як міксери для перегрівання та доведення розплавів, приготвлених в інших печах. Підігрітий розплав міді (на 270 градусів вище за температуру плавлення) зливають до металоприймача, попередньо розігрітого до температури 1100...1150 К, де його поверхню покривають деревним вугіллям. З металоприймача розплав надходить струменем до зони розпилення, де його диспергують струменями води високого тиску. Створену пульпу порошоків міді подають до вакуумованих фільтрів періодичної дії, де одержують порошок з вологістю до 5 %, який далі піддають сушінню у конвективній трубці-сушарці висхідним потоком нагрітих газів.

Способом розпилення зручно одержувати порошки легкоплавких металів і сплавів з температурою плавлення нижче 1800 К. Розпилення є особ-

ливо ефективним при виробництві порошоків багатоконпонентних сплавів (бронзи і латуні). Форма часточок порошоків є сферичною або краплеподібною. До недоліків методу слід віднести необхідність роботи з розплавами за високої температури та високого тиску, що потребує наявності спеціального обладнання та високої кваліфікації операторів. До того ж, порошки, що одержують даним методом, мають насипну щільність 2,0...4,5 г/см<sup>3</sup>, у той час як електролітичні порошки міді мають насипну щільність 1,25...2,70 г/см<sup>3</sup>, що дозволяє одержувати більш якісні деталі із цих порошоків.

Фізико-хімічні методи одержання мідного порошку пов'язані із змінюванням хімічного складу сировини у результаті глибоких фізико-хімічних перетворень: цементації (хімічне розчинення з подальшим відновленням) та автоклавного методу.

Під час цементації мідний порошок осаджують з розчину менш благородними металами – цинковим пилом (з розміром частинок 0,1...0,4 мм), витрату якого визначають з урахуванням залишкового вмісту міді у розчині за стехіометрії реакції  $Cu^{2+} + Zn = Zn^{2+} + Cu$ . Сульфатний розчин містить 50 кг/м<sup>3</sup> міді та 5...20 кг/м<sup>3</sup> сірчаної кислоти, що

перешкоджає гідролізу домішок. Додатковим фактором, який забезпечує чистоту мідного порошку (97,0...98,5 %  $Cu$ ), є високий залишковий вміст міді в розчині (1...2  $кг/м^3$ ). Процес здійснюють за температури 323 К в агітаторах з механічними мішалками; кінцеву пульпу фільтрують, порошок промивають водою, стабілізують 0,05 %-им розчином мила та піддають сушінню [3].

У автоклавному методі мідь відновлюють воднем із розчинів її солей за підвищеної температури та тиску. Схему виробництва мідного порошку автоклавним методом із вторинної сировини, цементаційної міді та мідних концентратів, штейнів, розчинів, що надходять із суміжного виробництва, подано на рис. 2. Найбільш простою є схема переробки металізованої вторинної сировини та різних кеїв цементаційної міді.

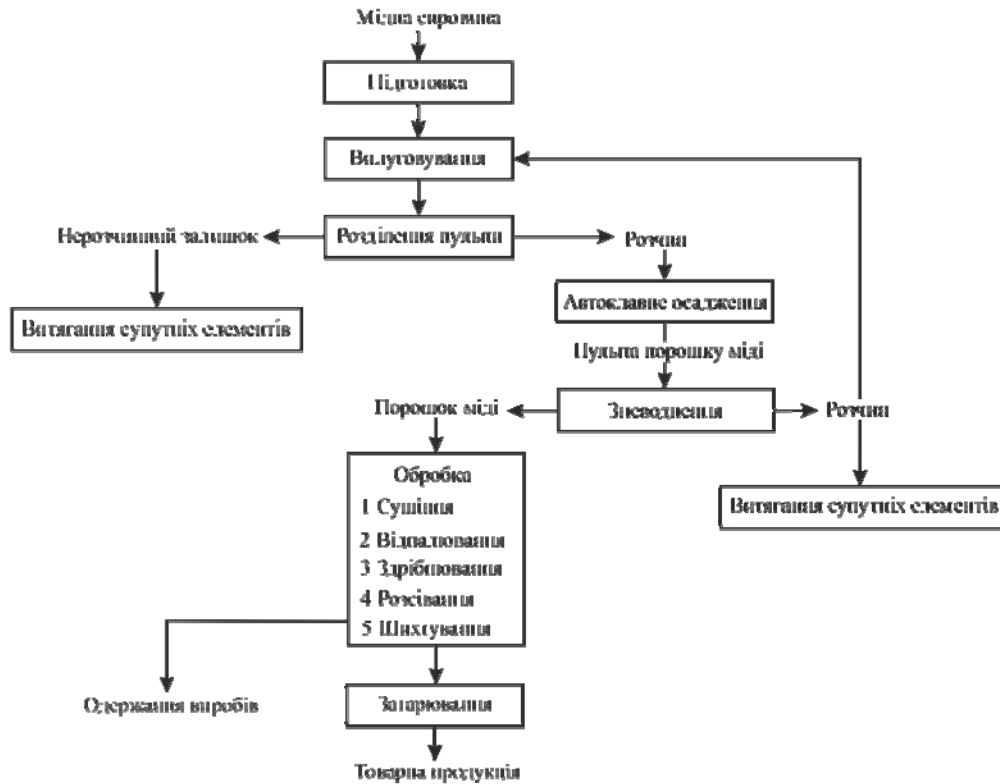


Рисунок 2 – Схема автоклавного методу одержання мідного порошку [3]

Використання сульфідної сировини суттєво поширює сировинну базу виробництва мідного порошку, проте воно ускладнюється громіздкою схемою вилуговування та обробки пульпи, а також проблемою вилучення благородних металів. Переваги схеми – використання різноманітної дешевої сировини, незначні експлуатаційні витрати, рентабельність виробництва навіть за невеликих масштабів.

Електролітичний метод полягає у електролізі водних сірчаноокислих розчинів міді з розчинними анодами за певних умов. Принципіальну схему одержання мідного порошку таким методом наведено на рис. 3.

Електроліз виконують у ваннах бункерного типу з нижнім розвантаженням мідного порошку, де аноди (мідь марки М-0) є литими, а катоди – стри-

жневими. Електроліт із напірних баків самопливом надходить у електролізні ванни; після проходження через ванни його збирають у приймальні баки, а потім перекачують через теплообмінники, де здійснюють підігрівання до температури 368 К у напірні баки. Швидкість циркуляції становить 45...60 л/хв на одну ванну.

Для підтримання сталості складу електроліту його частину виводять на регенерацію. Коригування складу електроліту виконують постійно промивною водою та сірчаною кислотою. Вивантаження порошку здійснюють один раз на п'ять діб. Анодні залишки промивають і відправляють на переплавку та лиття анодів. Порошок у вигляді пульпи із співвідношенням  $T : P = 1 : 7$  надходить на стадію мокрого відстоювання.

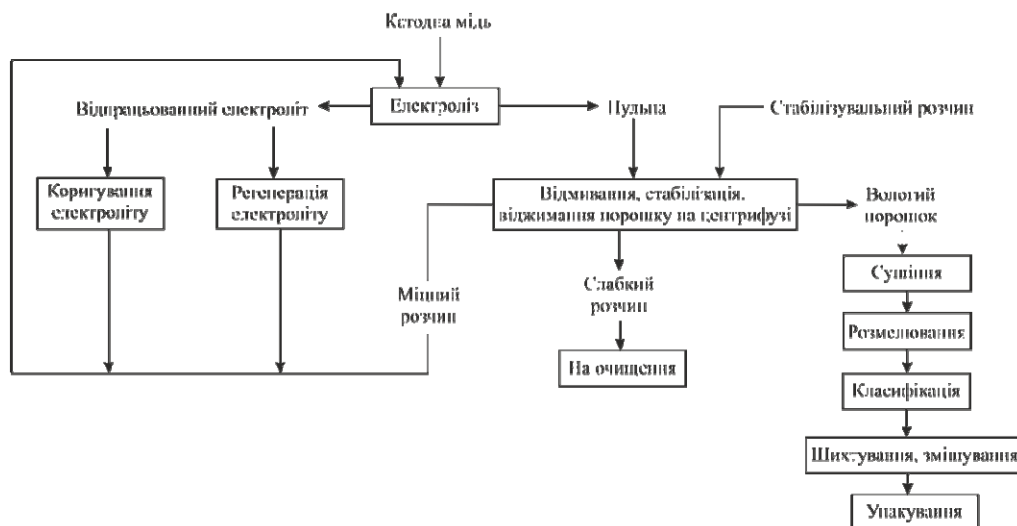


Рисунок 3 – Схема електролітичного методу одержання мідного порошку [3]

Далі порошок зневоднюють на центрифугах, підігрівають до температури 343 К для видалення залишків електроліту та промивають гарячою водою. Операцію стабілізації здійснюють для запобігання окислення порошку. Стабілізатором служить розчин милонафти (суміші нерозчинних у воді органічних кислот та їх натрієвих солей) з концентрацією 700...800 г/л. Сушіння порошку виконують за температури не вище ніж 973 К (для запобігання окислення порошку). Висушений порошок піддають розмелюванню, який здійснюють у кульових млинах; потім під час проходження в класифікаторі через набір сит, порошок розділяють на сім марок залежно від розмірів часточок. Різні марки порошку змішують для одержання товарного порошку однорідного за складом і завантажують у металеві барабани, запаюють і відправляють на склад або відвантажують споживачеві.

За електролітичним одержанням мідного порошку суттєву роль відіграють поверхнево-активні речовини (ПАР), що додають до електроліту [4-10]. Дослідження, що виконано з використанням оцтової, саліцилової, лимонної сульфамінової та сульфосаліцилової кислот [5] показали, що під час введення до електроліту лимонної кислоти осаджувався зернистий дисперсний порошок. Додавання оцтової кислоти призводить до укрупнення зерен осаду з більш вираженою кристалічною структурою, що пов'язано із зменшенням в оцтовій кислоті  $COOH$ -груп порівняно із трьома групами  $COOH$  у лимонній кислоті. Додавання сульфосаліцилової кислоти до сульфатного електроліту сприяє осадженню порошку із глобулярною структурою зерен через наявність  $-CH_3$ ,  $-COOH$ ,  $-SO_3H$  та ароматичних груп у кислоті.

Встановлено [4], що на якість мідного порошку, одержаного електролітичним методом, впливає додавання до електроліту желатину (Ж) та поліети-

ленгліколю (ПЕГ) як ПАР за відносно низької концентрації мідного купоросу в електроліті. Властивості одержаних мідних порошоків та склади електролітів подано у табл. 1.

Таблиця 1 – Властивості одержаних мідних порошоків [4]

Вміст компонентів розчину, г/л				Середній розмір часточок, мкм	Вміст нанодисперсій, %
$H_2SO_4$	$CuSO_4$	Ж	ПЕГ		
130	10	-	-	3...5	3...5
130	10	-	1,0	1...2	25...30
130	10	5,0	-	0,9...1	50...55

Найбільш ефективним функціональним доданням для зменшення розмірів часточок порошку є желатин. У разі його додавання до електроліту кількість часточок нанорозмірів значно збільшується, а їх середній розмір зміщується до нанодисперсії. Це пов'язано з тим, що желатин відноситься до групи доданків, які впливають на швидкість дифузії розряджених іонів, при цьому відбувається диспергування частинок порошку та підвищується його дендритність. Дія додавання поліетиленгліколю є аналогічною, проте ефект збільшення дисперсності частинок порошку в цьому разі є значно меншим. Слід відмітити також, що за даної концентрації основних елементів електроліту, додавання желатину призводить до згладжування гілок дендритів. Така глобулярна форма дендритів дозволила після розмелення одержати порошок, який володіє плинністю.

Додавання до електроліту гліцерину спричинює збільшення його в'язкості, сприяє деякому підвищенню витрати електроенергії, але при цьому призводить до зменшення крупності порошку з одночасним зростанням дендритності та зменшенням окислювання порошку [9]. Додавання етиленгліколю призводить до укрупнення зерен порошку, зменшення виходу за струмом, різкому збільшенню

дендритності порошку при осадженні на мідному катоді, а також сприяє появі мікрокристалів кубічної форми при осадженні на сталевому катоді.

На якість мідного порошку, що осаджують, впливає матеріал і форма катода [9]. Дисперсність мідних порошоків, залежно від матеріалу катода, знижується у ряду  $Al-Ti-X18Ni10T-Cu$ . Питома поверхня порошоків, що одержано на алюмінієвому та титановому електродах, є більшою, ніж на мідному. На алюмінієвому та титановому катодах утворюються більш дендритні порошки, ніж на катоді з нержавіючої сталі. Таке явище обумовлено особливостями кристалізації катодного осаду на чужорідній поверхні.

Середній розмір часточок порошку, осадженого на катодах циліндричної форми, більше, ніж на пластинах, при цьому часточки, що осаджено на

пластині, мають більш розгалужену поверхню дендритів.

*Висновки.* Для одержання мідного порошку, що містить нанофракції, найбільш доцільно застосовувати електролітичний метод, за яким можна відносно легко регулювати вихід порошку із заданими властивостями, варіюючи щільність струму, склад електроліту, форму та матеріал катода, введення в електроліт ПАР.

Додавання до електроліту таких ПАР як желатин або поліетиленгліколь збільшує вихід нанофракцій мідного порошку відповідно у 10 і 6 разів. Використання одночасно двох добавок, одне з яких володіє інгібуючою дією (наприклад, желатин та бензотриазол) дозволяє одержувати хімічно більш стабільні мідні нанопорошки.

### Бібліографічний список

1. **Тесакова, М. В.** Влияние добавок ультрадисперсных (наноразмерных) медьсодержащих порошков на трибологические свойства промышленных смазок [Текст] / М. В. Тесакова, В. И. Парфенюк, В. А. Годлевский // Электронная обработка материалов. – 2008. – № 6. – С. 56-62. – Библиошр.: с. 62.
2. **Волобуев, Н. К.** Влияние ультрадисперсных порошков металлов на свойства смазочных материалов [Текст] / Н. К. Волобуев, В. Д. Данилов, А. А. Кузнецов. – Трение и износ. – 1994. – Т. 15, № 5. – С. 871-876. – Библиогр.: с. 876.
3. **Набойченко, С. С.** Порошки цветных металлов [Текст] : Справочное издание / С. С. Набойченко, О. С. Ничипоренко, И. Б. Мурашова и др. – М.: Металлургия, 1997. – 542 с. – Библиография в конце каждой главы. – 1000 экз. – ISBN 5-229-01002-3.
4. **Внуков, А. А.** Особенности получения медных электролитических порошков с повышенным содержанием в них нанофракций [Электронный ресурс] / А. А. Внуков, Е. И. Демченко. – Режим доступа: <http://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-polucheniya-mednyh-elektroliticheskikh-poroshkov-s-povyshennym-soderzhaniem-v-nih-nanofraktsiy> (дата обращения: 07.09.2015).
5. **Внуков, А. А.** Оптимизация факторов процесса электролиза с целью получения ультрадисперсного медного электролитического порошка [Электронный ресурс] / А. А. Внуков, И. Г. Рослик, Е. Э. Чигиринец. – Режим доступа: <http://science.by/upload/iblock/a16/a1621a1731feb18bd7250602a2fed70b.pdf> (дата обращения: 07.09.2015).
6. **Демеев, Б. Б.** Получение ультрадисперсных порошков меди электролизом в присутствии пав в электролите [Электронный ресурс] / Б. Б. Демеев, Р. А. Нурманова, Н. А. Калтаев, М. К. Наурызбаев. – Режим доступа: <http://bulletin.chemistry.kz/index.php/kaznu/article/view/199/140> (дата обращения: 08.09.2015).
7. **Кабацкая, В. В.** Оптимизация режима электролиза и состава электролита с целью получения медных порошков с повышенным содержанием в них нанофракций [Электронный ресурс] / В. В. Кабацкая, А. А. Внуков, Е. Э. Чигиринец, И. Г. Рослик. – Режим доступа: [http://www.kpi.kharkov.ua/archive/Наукова\\_періодика/vestnik\\_Ximiyaximichna\\_tekhnologiya\\_ekologiya/2010/47/21.pdf](http://www.kpi.kharkov.ua/archive/Наукова_періодика/vestnik_Ximiyaximichna_tekhnologiya_ekologiya/2010/47/21.pdf) (дата обращения: 08.09.2015).
8. **Чигиринец, Е. Э.** Влияние режима электролиза и функциональных добавок в электролит на свойства и морфологию поверхности частиц медных электролитических порошков [Текст] / Е. Э. Чигиринец, И. Г. Рослик, А. А. Внуков // Вісник НТУ «ХП». – 2009. – № 21. – С. 15-20. – Библиогр.: с. 20.
9. **Байконурова, А. О.** Влияние добавок органических веществ на качество электролитического медного порошка [Текст] / А. О. Байконурова, Г. А. Усольцева, Р. С. Акпанбаев, О. Абушахман // Известия научно-технического общества «КАХАК». – 2011. – № 1 (31). – С. 35-39. – Библиогр.: с. 39.
10. **Fabricius, G.** The effect of additives on the electrodeposition of copper studied by the impedance technique [Текст] / G. Fabricius, G. Sundholm // J. Appl. Electrochem. – 1985. – №15. – P.797-801. – Bibliog.: p. 801.

Стаття надійшла до редакції 09.09.2015 р.  
Рецензент, проф. І.Ф. Червоний