

高等学校教学用书

粉末冶金原理

冶金工业出版社

高等学校教学用书

粉末冶金原理

中南矿冶学院 黄培云 主编

冶金工业出版社

高等学校教学用书
粉末冶金原理
中南矿冶学院 黄培云 主编

冶金工业出版社出版
(北京灯市口74号)
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

787×1092 1/16 印张 31 3/4 字数 762 千字
1982年11月第一版 1982年11月第一次印刷
印数00,001~4,500册
统一书号: 15062·3879 定价3.25元

前 言

粉末冶金是大有发展前途的科学技术，在国民经济和材料科学中有着重要的作用。为了材料科学人才的培养和科学技术的发展，有必要编写一些粉末冶金的教科书和参考书。本书是根据《粉末冶金原理》教学大纲编写的，可作为高等院校专业课教科书，也可供粉末冶金工程技术人员和研究人员参考。

本书共分八章，与过去国内外粉末冶金教科书相比，除了粉末的制取、粉末性能及其测定、成形、特殊成形、烧结等基本章节外，增写了粉末冶金锻造和粉末冶金材料的孔隙性能与复合强化两章；此外，编写了一章粉末冶金材料和制品，是按产品系统而写的，不计入教学时数，只作为参考资料。

本书由黄培云任主编（并编写了黄培云压制理论部分），参加编写的有徐润译（绪论、第一章、第七章第三、四、五节）、曾德麟（第二章、第五章）、姚德超（第六章、第七章第一、二节）、张齐勋（第三章）、林炳（第四章）、贾春林（第八章）等同志。

东北工学院李规华、杨宗坡，北京钢铁学院刘传习、吴成义，广东矿冶学院黄声洪、李锡豫等同志在本书审稿中提出了宝贵意见，谨在此致以谢意。

由于编写人员水平有限，书中缺点和错误在所难免，希望广大读者批评指正。

编 者
一九八一年一月

目 录

绪论.....	1
第一章 粉末的制取	7
第一节 还原或还原-化合物	7
第二节 气相沉积法	62
第三节 液相沉淀法	69
第四节 电解法	81
第五节 雾化法	95
第六节 机械粉碎法	110
第二章 粉末性能及其测定	119
第一节 粉末及粉末性能	119
第二节 粉末粒度及其测定	131
第三节 粉末的比表面及其测定	149
第三章 成形	167
第一节 成形前的原料预处理	167
第二节 金属粉末压制过程	169
第三节 压制压力与压坯密度的关系	172
第四节 压制过程中力的分析	189
第五节 压坯密度的分布	197
第六节 影响压制过程的因素	200
第四章 特殊成形	211
第一节 等静压成形	211
第二节 粉末的连续成形	226
第三节 粉浆浇注成形	253
第四节 爆炸成形	257
第五章 烧结	261
第一节 概述	261
第二节 烧结过程的热力学基础	263
第三节 烧结机构	269
第四节 单元系烧结	284
第五节 多元系固相烧结	294
第六节 液相烧结	304
第七节 烧结气氛	317
第八节 活化烧结	326
第九节 热压	334
第六章 粉末冶金锻造	341
第一节 粉末冶金锻造工艺	341
第二节 粉末冶金锻造过程的塑性理论	346
第三节 粉末冶金锻造过程的断裂极限	361

第四节	粉末冶金锻造过程的微观理论	368
第七章	粉末冶金材料的孔隙性能与复合强化	373
第一节	粉末冶金材料的孔隙度特性	373
第二节	孔隙度对粉末冶金材料性能的影响	379
第三节	弥散强化	401
第四节	颗粒强化	412
第五节	纤维强化	432
第八章	粉末冶金材料和制品	446
第一节	机械零件和结构材料	446
第二节	工具材料	458
第三节	磁性材料和电工材料	469
第四节	耐热材料	478
第五节	原子能工程材料	487
参考文献	490

绪 论

粉末冶金是制取金属粉末或用金属粉末（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 1 所示。

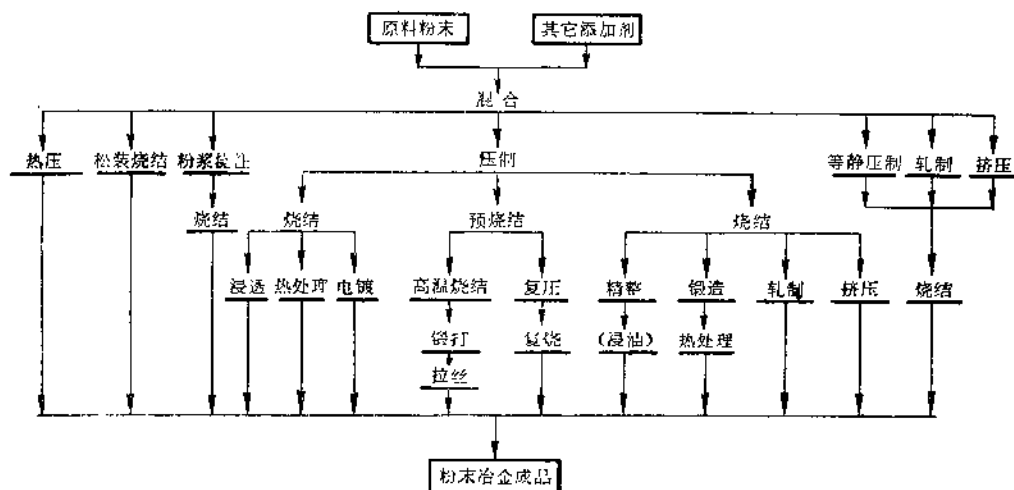


图 1 粉末冶金材料和制品的工艺流程举例

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；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。

烧结是粉末冶金工艺中的关键工序。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浸透法、压制和烧结结合在一起进行的热压等。

烧结后的处理，根据产品的不同要求，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，远在公元前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。三世纪时，印度的铁匠用此种方法制造了“德里柱”，重达6.5吨。19世纪初，相继在俄罗斯和英国，将铂粉经冷压、烧结，再进行热锻得致密铂，并加工成铂制品。1850年代出现了铂的熔炼法后，这种粉末冶金工艺便停止应用于工业，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。下面列出一表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削、少切削工艺的作用。

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，在党的独立自主、自力更生方针指引下，解放后特别是从1958年以来，发展迅速，日新月异。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，粉末冶金在我国社会主义农业、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削、无切削的新工艺，可以大量减少机加工量而节省机床，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少切削、无切削的加工工艺。

事物都是一分为二的。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. 粉末冶金的作用

大力发展材料科学技术，对全面实现农业、工业、国防和科学技术现代化具有极其重要的作用。粉末冶金从学科来说属于材料科学的范畴。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，在国民经济中起的作用愈来愈大。可以说，现在没有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1中。金属粉末和粉末冶金材料及制品的应用列于表2中。

表1只是列出了粉末冶金的主要材料和制品。表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

表 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	含钴硬质合金	WC-Co 硬质合金 WC TiC Co 硬质合金
		无钴硬质合金	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		
	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		粉末铁基超合金 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

续表 1

类别	材料和制品名称		
耐热材料	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、钷合金核元件 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 屏蔽材料等	

表 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, 油漆用钨粉
冶金矿山机械	多孔含油轴承, 机械零件
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, 电真空电极材料
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, 炮弹筒, 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

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。

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, 解决新兴技术所需的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，粉末冶金在应用、改进、发现各种特殊的结构材料、功能材料和复合材料问题上将发挥其特有的作用。粉末冶金在八十年代将大有发展。随着粉末冶金领域新工艺、新技术、新材料的发展和基础理论研究的深入，材料科学的发展，将呈现出一个崭新的局面。

第一章 粉末的制取

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,粗粉末粒度有500~1000微米,超细粉末粒度小于0.5微米等等。

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呈固态、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。

呈固态使金属与合金或者金属化合物转变成粉末的方法包括:(1)从固态金属与合金制取金属与合金粉末的有机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。

呈液态使金属与合金或者金属化合物转变成粉末的方法包括:(1)从液态金属与合金制取金属与合金粉末的有雾化法;(2)从金属盐溶液置换和还原制取金属、合金以及包覆粉末的有置换法、溶液氢还原法;从金属熔盐中沉淀制取金属粉末的有熔盐沉淀法;从辅助金属浴中析出制取金属化合物粉末的有金属浴法;(3)从金属盐溶液电解制取金属与合金粉末的有水溶液电解法;从金属熔盐电解制取金属和金属化合物粉末的有熔盐电解法。

呈气态使金属或者金属化合物转变成粉末的方法包括:(1)从金属蒸气冷凝制取金属粉末的有蒸气冷凝法;(2)从气态金属羰基物离解制取金属、合金以及包覆粉末的有羰基物热离解法;(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、合金涂层的有气相氢还原法;从气态金属卤化物沉积制取金属化合物粉末以及涂层的有化学气相沉积法。

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的工艺过程;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工艺过程。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;有些方法如气相沉积法和液相沉淀法在特殊应用时亦很重要。

第一节 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、钍、铀等稀有金属粉末。归纳起来,不但还原剂可呈固态、

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	还原	碳还原 气体还原 金属热还原	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	金属粉末或金属氧化物	—	—	碳化物	—	
		硼化或碳化硼法	金属粉末或金属氧化物	—	—	硼化物	—	
		硅化或硅与金属氧化物作用	金属粉末或金属氧化物	—	—	硅化物	—	
氮化或氮与金属氧化物作用		金属粉末或金属氧化物	—	—	氮化物	—		
理	气相还原	气相金属热还原	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/VO ₂ —	
	化学 气相 沉积		气态金属卤化物	— — — —	— — — —	碳化物或 碳化物涂层 硼化物或 硼化物涂层 硅化物或 硅化钼丝 氮化物或 氮化物涂层	— — — —	
学		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
		法	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 —	— — —
电 解			从 辅助 浴 析 出		金属和金属熔体	— — — —	— — — —	碳化物 硼化物 硅化物 氮化物
	电 化 腐 蚀	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	— —	
机 械 法	机 械 粉 碎	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	— —	— —	
		机械研磨	脆性金属和合金 人工增加脆性的 金属和合金	Sb, Cr, Mn, 高碳铁 Sn, Pb, Ti	Fe-Al, Fe-Si, Fe-Cr 等铁合金 —	— —	— —	
		旋涡研磨 冷气流粉碎	金属和合金 金属和合金	Fe, Al Fe	Fe-Ni, 钢 不锈钢, 超合金	— —	— —	
	雾 化	气体雾化	液态金属和合金	Sn, Pb, Al, Cu, Fe	黄铜, 青铜, 合 金钢, 不锈钢	—	—	
水雾化 旋转圆盘雾化 旋转电极雾化		液态金属和合金	Cu, Fe	黄铜, 青铜, 合金钢	—	—		
		液态金属和合金	Cu, Fe	黄铜, 青铜, 合金钢	—	—		
		液态金属和合金	难熔金属, 无氧铜	钨合金, 钛合金, 不锈钢, 超合金	—	—		

气态以至液态使用，而且对被还原物料来说，除了固态外，还可以从气相和液相还原。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二节和第三节讨论。用还原-化合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 1-2 还原法广义的使用范围

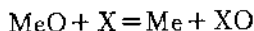
被还原物料	还原剂	举 例	备 注
固 体	固 体	$\text{FeO} + \text{C} \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}$	固体碳还原
固 体	气 体	$\text{WO}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	气体还原
固 体	熔 体	$\text{ThO}_2 + 2\text{Ca} \rightarrow \text{Th} + 2\text{CaO}$	金属热还原
气 体	固 体	—	—
气 体	气 体	$\text{WCl}_6 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{W} + 6\text{HCl}$	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 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：

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

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 $\Delta Z^\circ < 0$ 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：

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

反应(1-2)的标准等压位变化为：

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

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：

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

即

$$\Delta Z^{\circ}_{(2)} < \Delta Z^{\circ}_{(1)}$$

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，凡是对氧的亲合力比被还原的金属对氧的亲合力大的物质，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 $\Delta Z^{\circ}-T$ 图 [1] (见图 1-1) 得到说明。氧化物的 $\Delta Z^{\circ}-T$ 图是以含一克分子氧的金属氧化物的生成反应的 ΔZ° 作纵坐标，以温度 $t^{\circ}C$ 作横坐标，将各金属氧化物生成的 $\Delta Z^{\circ} = a + bT$ 关系在图上作直线而绘成的。由于各种金属对氧的亲合力大小不同，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° 增大，各种金属的氧化反应愈难进行。因为 $\Delta Z^{\circ} = RT \ln P_{O_2(MeO)}$ ，也就是温度升高，金属氧化物的离解压 $P_{O_2(MeO)}$ 将增大，金属对氧的亲合力将减小，因此还原金属氧化物通常要在高温下进行。

(2) $\Delta Z^{\circ}-T$ 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 $\Delta Z^{\circ}-T$ 关系的走向是向下的，即 CO 的 ΔZ° 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，即该元素对氧的亲合力愈大。

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

(1) $2C + O_2 = 2CO$ 的 $\Delta Z^{\circ}-T$ 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 $\Delta Z^{\circ}-T$ 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、镁等与氧的亲合力最大。所以，钛、锆、钍、铀等氧化物要用钙、镁等作还原剂，即所谓金属热还原。

但是，必须指出： $\Delta Z^{\circ}-T$ 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？是无法从 $\Delta Z^{\circ}-T$ 图上直接看出的。虽然 $\Delta Z^{\circ}-T$ 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，温度愈高愈有利，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/CO₂ 或 H₂/H₂O 的比值。

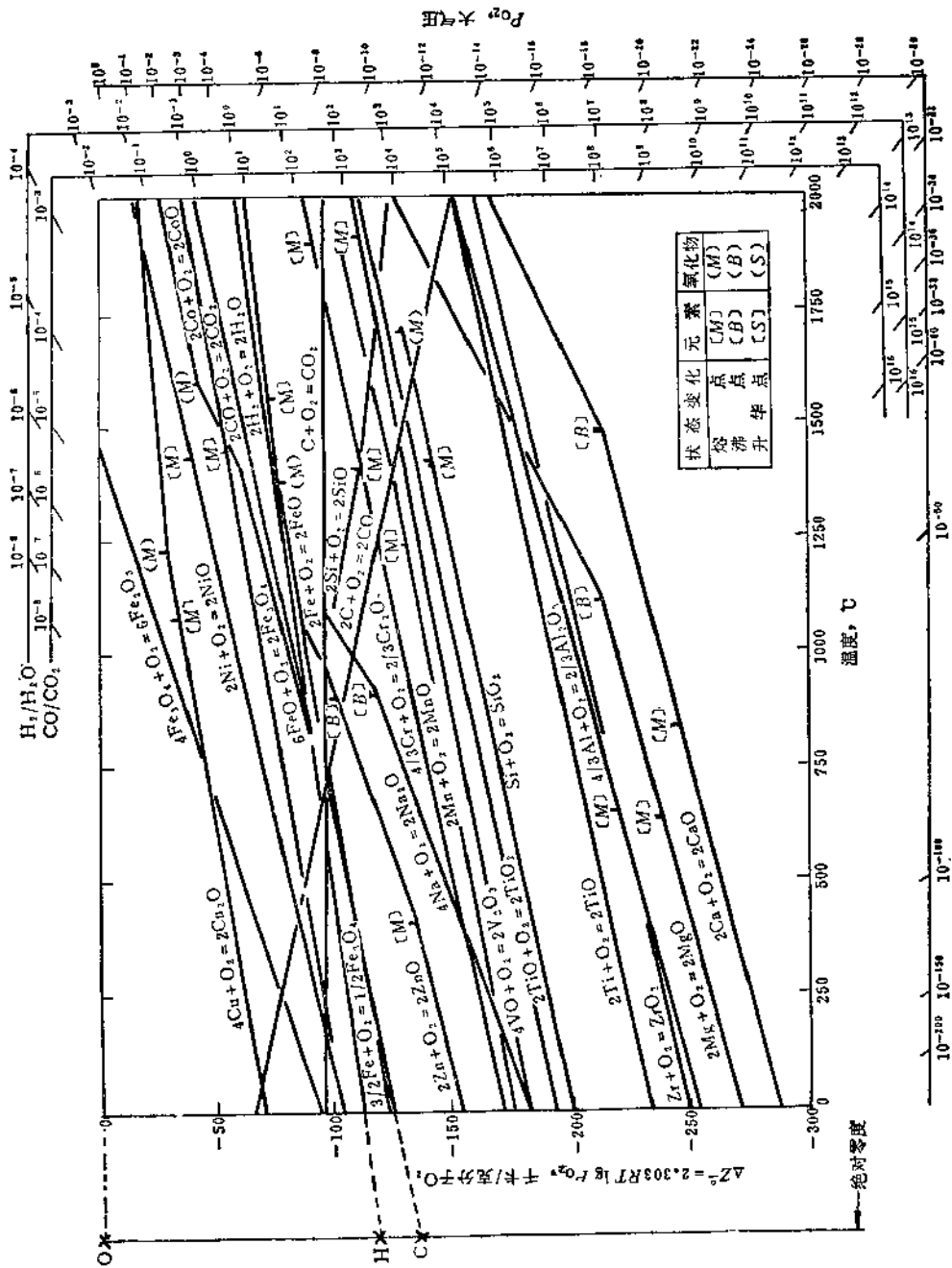


图 1-1 氧化物的 $\Delta Z^\circ - T$ 图