

2008-357

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
ОШСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ Д.02.07.359

На правах рукописи
УДК 546.181.1; 56;74 (575.2)(043.3)

ВИНОГРАДОВ ВИКТОР ВЛАДИМИРОВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОПОРОШКОВЫХ
СПЛАВОВ Ni-P ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ**

Специальность 02.00.01 – неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Бишкек – 2008

Работа выполнена в лаборатории материаловедения Института химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
академик НАН КР
Жоробекова Шарипа Жоробековна

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Астахов Михаил Васильевич

доктор химических наук, профессор
Джунушалиева Тамара Шаршенкуловна

Ведущая организация:

Кыргызско-Российский (Славянский)
университет им.Б.Н.Ельцина

Защита состоится « 31 » октября 2008 г. в 10.00 часов на заседании межведомственного диссертационного совета Д.02.07.359 при Институте химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики (соучредитель: Ошский государственный университет МОН Кыргызской Республики) по адресу: 720071, г.Бишкек, проспект Чуй, 267.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке НАН Кыргызской Республики по адресу: 720071, г.Бишкек, проспект Чуй, 265 а.

Автореферат разослан « 26 » сентября 2008 г.

Учёный секретарь межведомственного диссертационного совета,
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник

Ахматова Ж.Т.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние десятилетия интерес к методам получения сверхмелкозернистых объёмных и дисперсных материалов существенно вырос. Прикладной интерес к аморфным порошковым сплавам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в аморфное состояние, новыми возможностями, которые открываются в создании материалов и изделий из них. В настоящее время в области электрофизических технологий получило развитие новое перспективное направление – метод искровой эрозии металлов в жидких диэлектриках (А.с. SU №1765988, кл. В 22 F 9/14, 1990). Основные преимущества метода это: простота аппаратного оформления и экономичность, сочетание синтеза сплава, диспергирования в порошок и аморфизации в одном процессе.

Настоящая работа является логическим продолжением исследований по электроискровому получению микропорошковых сплавов Ni-P в фосфидизирующих сложноконтрагентных окислительно-восстановительных средах (Дильдаев Н.С. Фосфидизация переходных металлов в условиях искровой эрозии. Автореф. канд. дисс., Бишкек, ИХиХТ НАН КР, 1995.- 23 с.). Порошковые Ni-P сплавы, имеющие состав близкий к эвтектическому, будут обладать целым рядом ценных свойств, необходимых для их применения в технике и промышленности, например, в качестве высокотемпературных припоев и матричных связующих для порошковой металлургии твёрдых и тугоплавких соединений. Аморфная структура порошков увеличивает скорость их плавления, наличие фосфора повышает растекаемость в момент плавления и снимает оксидные плёнки с паяемых поверхностей (свойство самофлюсуемости). Полученные сплавы обладают высокой коррозионной стойкостью. Такие порошки необходимы для систем автоматической пайки в паяльных машинах, для изготовления паяльных паст и таблеток. В настоящее время Кыргызстану необходимо выходить на мировые рынки с наукоёмкими технологиями. Наладив производство паяльных порошков, отечественные производители найдут серьёзного потребителя своей продукции и таким образом сумеют интегрироваться в мировую экономику. Работа выполнена согласно плану научных исследований Института химии и химической технологии НАН КР в рамках проекта «Разработка технических способов переработки металлических руд, минерального и органического сырья КР с целью создания новых материалов» №0003939 раздела «Создание новых материалов на основе высоких технологий».

Цель и задачи исследования. Целью работы являлось исследование процесса получения микропорошковых Ni-P сплавов в системе фосфорная кислота (H_3PO_4) - трибутилфосфат (ТБФ*) в условиях искровой эрозии и изучение свойств получаемых эвтектических сплавов. Для реализации поставленной цели решались следующие задачи:

1. отработка технологии изготовления смесей фосфорная кислота-трибутилфосфат, определение химического состава и области однородности реакционной среды;

2. исследование влияния соотношения реакционных компонентов на химический состав полученных микропорошковых сплавов;

3. определение фазового состава полученных порошков;

4. установление общих закономерностей и механизмов реакций, происходящих в процессе фосфидизации никеля, на основе анализа побочных продуктов взаимодействия в газовой, жидкой и твердой фазах;

5. определение оптимальных условий проведения искрового синтеза, при которых получаемые порошковые сплавы имеют состав, близкий к эвтектическому, и могут применяться в качестве основы для порошковых припоев;

6. проведение апробации плавления Ni-P порошков и взаимодействия расплава с подложками из различных металлов;

7. проверка возможности получения сложных припоев на основе порошковых систем аморфный сплав Ni-P – порошки Cu, Ag.

Научная новизна:

- впервые осуществлён процесс фосфидизации никеля в смеси H_3PO_4 и ТБФ в условиях искровой эрозии. Получены аморфные микропорошковые Ni-P сплавы, кристаллизующиеся с образованием Ni_3P фазы;

- изучена возможность управления химическим составом Ni-P-C порошковых сплавов, содержанием в них фосфора и углерода, путём изменения соотношения компонентов эрозионной среды;

- впервые определена область получения однородных смесей ТБФ-фосфорная кислота, разработана методика изготовления смесей, определён их химический состав;

- методами оптической и электронной микроскопии исследована структура полученных сплавов, а также диффузионное воздействие их расплава на нержавеющую сталь, W, V, Fe;

- в плане изготовления сложных порошковых припоев разработана методика выжигания избыточного углерода добавлением оксида меди. Выяснена возможность применения полученных Ni-P-C микропорошковых сплавов эвтектических составов для изготовления медьсодержащих самофлюсующихся припоев;

- исследована относительная (по Ni) магнитная восприимчивость сплавов перспективных для получения коррозионностойких припоев, изготовленных на основе Ni-P-C порошкового сплава и порошков Cu, Ag. На основе полученных данных сделаны выводы о внутренней структуре сплавленных порошков и физико-химических процессах, сопровождающих плавление исследованных порошковых сплавов;

- предложен новый способ получения микропорошковых Ni-P сплавов, отличающихся пожаро- и взрывобезопасностью, нетоксичностью реагентов и побочных продуктов реакции, простотой аппаратного оформления, доступностью реакционных сред, технологической гибкостью производства.

Практическая ценность. В результате исследования взаимодействия металлического никеля с реакционной средой, составленной из смеси ТБФ – фосфорная кислота, получены металлические порошки сплава никеля с фосфором, которые могут применяться в качестве высокотемпературных припоев, матричных связующих для порошковой металлургии твёрдых и тугоплавких металлов и керамик, а также для получения сложных многокомпонентных паяльных паст и таблеток для машинной автоматической пайки (Патент №760 КР 28.02.2005. С приоритетом 26.11.2003).

Потенциальные потребители – это предприятия машиностроения, приборостроения, порошковой металлургии, химической промышленности, ремонтные мастерские и т.д.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечиваются использованием метрологически поверенного оборудования и стандартными методиками исследования. Аттестация полученных образцов была проведена с использованием методов рентгеноструктурного, термографического, химического, хромато-графического анализов, а также с использованием методов оптической и электронной микроскопии.

Автор защищает:

- методики синтеза микропорошковых сплавов Ni-P эвтектических составов методом искровой эрозии никеля в специально разработанных средах ТБФ – H_3PO_4 ;

- результаты изучения структуры полученных порошковых сплавов и продуктов их плавления в различных условиях;

- экспериментально обнаруженные закономерности внедрения фосфора и углерода в зависимости от состава исходных жидких сред;

- результаты научно-прикладных разработок по созданию на основе микропорошковых Ni-P сплавов фосфорсодержащих высоко-температурных припоев.

Личный вклад автора. Диссертационная работа является результатом работы, проводимой автором с 1989 года в лаборатории материаловедения Института химии и химической технологии НАН КР. На различных этапах работы исследования выполнялись совместно с коллегами, что отражено в соответствующих публикациях. Личный вклад автора является определяющим и состоит в планировании и проведении основных экспериментальных исследований, связанных с получением образцов, изучением их свойств, химического и фазового состава, анализе и интерпретации полученных данных.

Публикации и апробация. По теме диссертации опубликовано 6 статей и получен патент КР на изобретение. Материалы работы докладывались на научных семинарах, отражены в экспозиции выставки достижений НАН КР. Представлены на Международной конференции «Модернизация высшей школы в переходный период: состояние и перспективы» (Бишкек, 2002, КГПУ им. Арабаева), доложены на Республиканской научно-практической конференции «Физика в

Кыргызстане: прошлое, настоящее и прогнозы» (21-22 ноября 2005 года). Материалы по работе обсуждались на семинарах «Летней школы по радиационной физике и информационным технологиям» (SCORPh-2006), организованной НАН КР и Институтом Фраунхофера (Германия).

Структура и объём работы. Диссертация включает в себя введение, литературный обзор, методы исследования, практическую часть, теоретическую часть, прикладное значение (всего 6 глав), заключение и приложения. Объём диссертации 124 страницы. Содержит 14 таблиц, 25 рисунков, 7 приложений. В приложениях приведены фотографии и графические данные. Список использованной литературы включает 188 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении изложена актуальность поставленной проблемы, сформулированы цели и задачи. В обзоре литературы (глава 1) рассмотрены методы синтеза фосфидов никеля и других металлов, а также их применимость для получения сплава никель-фосфор. Дана классификация новейших и классических способов порошковых материалов. Таким образом определено место электроэрозионного получения порошков Ni-P в данной области неорганического синтеза. В главах 2, 3, 4 приведена методика электроискровой обработки, методика синтеза фосфидизирующих сред, результаты исследования химического и фазового состава микропорошковых сплавов. В главе 5 рассмотрены химические реакции, сопровождающие процесс синтеза порошковых сплавов. Глава 6 посвящена исследованию продуктов синтеза в плоскости реализации их практического применения.

Методика электроэрозионного синтеза и изготовление жидких фосфидизирующих сред

Для проведения экспериментов по фосфидизации никеля в условиях искровой эрозии применялась лабораторная установка гранульного типа малой мощности, аналогичная по принципу действия и производимому эффекту промышленным устройствам. Установка состоит из реактора электроэрозионного диспергирования (рис.1.а) и генератора электрических импульсов (рис.1.б).

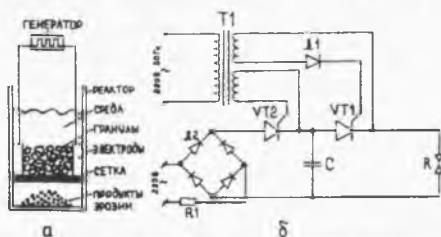


Рис.1 Схема эрозионной установки

а) реактор б) принципиальная схема генератора импульсов

Генератор электрических импульсов был выполнен по схеме последовательного инвертора на базе высокочастотного тиристора ТЧ-100. Рабочие характеристики генератора таковы: питающее напряжение 220 В, напряжение на электродах 350-400 В, частота следования импульсов 50 Гц, длительность импульса 40-60 мкс, ёмкость разрядного контура 10 мкф.

Пробные эксперименты показали, что в продуктах эрозии никеля содержится большое количество углерода за счёт реакций термодеструкции и сажеобразования. Для уменьшения этих побочных процессов было решено увеличить кислородный баланс и приготовить смеси ТБФ с фосфорной кислотой. Фосфорная кислота не только изменит соотношение углерод-кислород, но и увеличит содержание фосфора в смеси, так как количество фосфора в ней составляет 31,6%, что улучшает фосфидирующее свойство среды.

Исходя из того, что ТБФ не растворяет фосфорную кислоту и сам в ней не растворяется, было решено прогреть смесь для удаления воды, всегда содержащейся в продажной фосфорной кислоте. В результате при определённых соотношениях ТБФ-Н₃Р₄ образуются однородные смеси, обладающие умеренной электропроводностью, невысокой вязкостью и хорошо работающие в качестве среды для электроэрозии никеля.

С этой целью исследовались смеси ТБФ с добавками ортофосфорной кислоты в диапазоне концентраций 0 – 80 % (мольн.). При более высоких концентрациях фосфорной кислоты гомогенной смеси получить не удастся вследствие расслоения жидкости.

Для определения качественного состава смесей на основе ТБФ-Н₃Р₄ был применен анализ методом тонкослойной хроматографии с использованием хроматографических пластин Silufol (150x150 мм) с сорбентом Silpearl (широкопористый силикагель по Питри) с крахмалом в качестве связующего вещества.

Наилучшее разделение компонентов анализируемой смеси было достигнуто при применении элюента состава: 75 мл хлороформа, 6,2 мл абсолютного метанола, 0,2 мл ледяной уксусной кислоты.

Таблица 1

Данные тонкослойной хроматографии смесей ТБФ-Н₃Р₄

Анализируемые смеси	Обнаруженное соединение			
	ТБФ*	ДБФ**	МБФ***	Н ₃ Р ₄
ТБФ	0,875	-	-	-
ДБФ (техн.)	0,875	0,433	0,200	-
ТБФ-Н ₃ Р ₄ = 2 : 1	0,875	0,433	0,200	0
ТБФ-Н ₃ Р ₄ = 1 : 1	0,875	0,433	0,200	0
ТБФ-Н ₃ Р ₄ = 0,5 : 1	0,875	0,433	0,200	0
ТБФ-Н ₃ Р ₄ = 0,25 : 1	0,875	0,433	0,200	0
Н ₃ Р ₄	-	-	-	0

Реакции, сопровождающие процесс:

$2(C_4H_9O)_3PO + H_3PO_4 \rightarrow 3(C_4H_9O)_2HOPO$ дибутилфосфорная кислота (ДБФ**).

$(C_4H_9O)_3PO + 2H_3PO_4 \rightarrow 3(C_4H_9O)(HO)_2PO$ монобутилфосфорная кислота (МБФ***).

Для проверки на возможное присутствие пиродифосфатных групп были сняты ИК-спектры фосфидирующих смесей с различным соотношением исходных компонентов, а также сравнительные спектры трибутилфосфата, дибутилфосфата и фосфорной кислоты. Отсутствие пиков в области 700 см^{-1} (сим.) и 900 см^{-1} (асим.), 953 см^{-1} (асим.) говорит об отсутствии пиродифосфатов во всех смесях или об очень малом их содержании, которое не фиксируется. Проведено определение ряда физико-химических характеристик таких, как электропроводность, плотность и вязкость, они могут оказывать существенное влияние, как на саму возможность осуществления электроэрозионных процессов, так и на удельные показатели процесса обработки, уровень потерь энергии на электролизные процессы, стабилизацию тонкодисперсных продуктов эрозии.

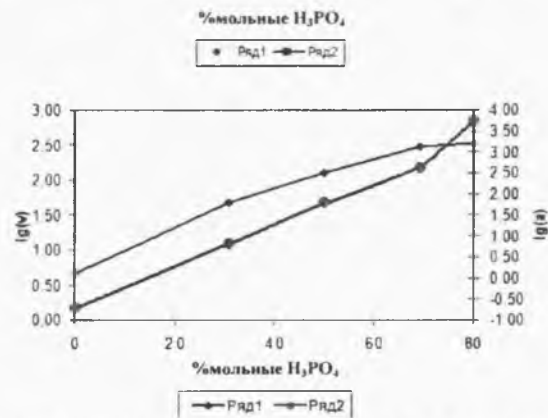
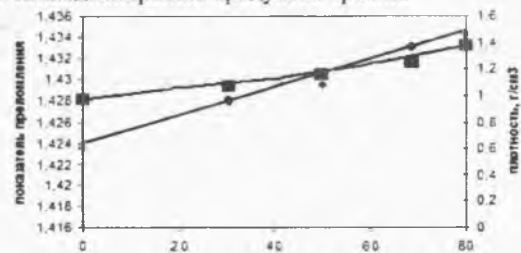


Рис. 2. Зависимость показателя преломления (ряд 1) и плотности (ряд 2) от состава смеси и логарифмические зависимости кинематической вязкости ($\lg(v)$, ряд 1) и электропроводности ($\lg(a)$, ряд 2)

На основании полученных экспериментальных данных можно однозначно утверждать, что физико-химические характеристики смесей ТБФ- H_3PO_4 приемлемы для применения данных смесей в качестве рабочих электроэрозионных сред при использовании тиристорных генераторов электрических импульсов.

Состав смеси, полученной прогревом ТБФ и фосфорной кислоты при $160-180^\circ\text{C}$, определялся путём рН-метрического титрования.

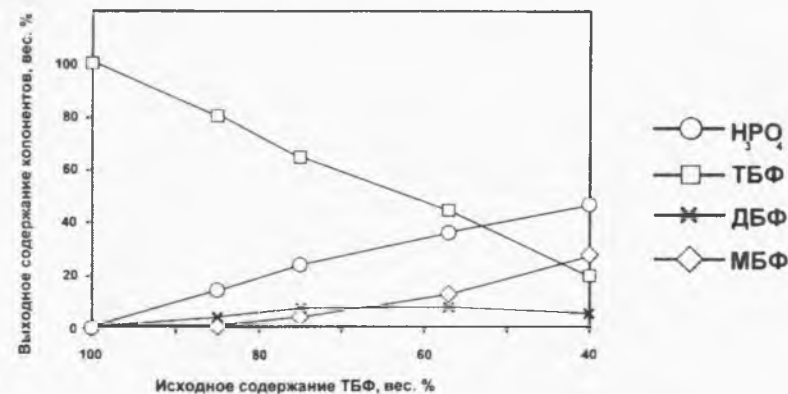


Рис. 4. Зависимость состава смесей от соотношения введённых компонентов

Полученные данные методом титрования и методом расчётов коррелируют между собой в пределах 1%. Это объясняется частичным гидролизом ТБФ.

Конечные результаты отображены на графике (рис. 4). При увеличении доли фосфорной кислоты увеличивается доля преобразования ТБФ в МБФ. Получение ДБФ и МБФ идёт за счёт реакции переэтерификации, реакция гидролиза ТБФ незначительна, а в конце приготовления смесей, ввиду отсутствия воды, невозможна.

Получение и исследование морфологии, микроструктуры, химического и фазового составов аморфных сплавов никеля

Так как аморфные никель-фосфорные сплавы наиболее перспективны для практического применения в качестве высоко-температурных припоев, задачей являлось нахождение подходящего жидкого нетоксичного и взрывобезопасного реагента для получения электроэрозионным способом микропорошковых аморфизированных сплавов никеля с однородным плавлением в узком диапазоне температур ниже 1000°C .

Проведенное исследование показало, что применение чистого трибутилфосфата для электроэрозионной обработки никеля, несмотря на образование легкоплавкой эвтектики в получаемом Ni-P-C сплаве, не дало желаемого результата вследствие образования достаточно высокого

количества свободного углерода (сажи) вызывающего явление обособления в расплаве отдельных частиц и конгломератов, приводящее к неоднородному плавлению и плохой смачиваемости.

В приготовленных жидких средах различного состава были изготовлены порошки Ni-P сплавов. Исследование химического состава получаемых порошков от соотношения смеси (рис.5.) показало эффективную допирующую способность добавок ортофосфорной кислоты - происходит заметное уменьшение содержания углерода в сплаве, причем свободного углерода (сажи), и существенное увеличение степени фосфидизации продуктов эрозии никеля. Существенным отличием применения в качестве жидкой реакционной среды смеси трибутилфосфата и ортофосфорной кислоты с содержанием последней в диапазоне 44-62 мольных %, является то, что получаемый аморфизированный Ni-P-C сплав с содержанием фосфора 7-7.5% вес. и углерода 3.2-4% вес. характеризуется однородным плавлением при 880°C и согласно дериватографическому и фазовому анализу содержит преимущественно легкоплавкую эвтектику Ni-Ni₃P (880°C), а содержащийся в виде твердого раствора углерод не мешает в процессе пайки.

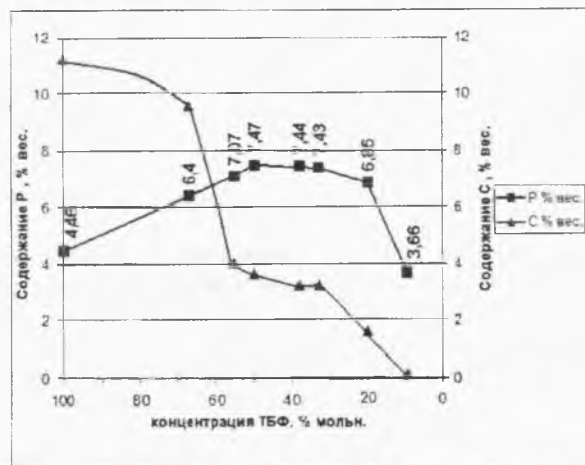


Рис.5. Зависимость степени фосфидизации и науглероживания никеля от соотношения трибутилфосфата и фосфорной кислоты.

При меньшем содержании ортофосфорной кислоты (<44%) явление неполного смачивания и обособления еще оказывает влияние на однородность плавления вследствие наличия свободного углерода, при содержании же фосфорной кислоты более 62% падает эффективность самого электроэрозионного процесса вследствие повышения электропроводности жидкой среды и возможности протекания нежелательных электрохимических процессов растворения металла и пассивации получаемых порошков.

Исследование методами оптической и электронной микроскопии быстрозакаленных микропорошков Ni-P-C сплавов доэвтектических составов установлено, что все частицы имеют характерную сферическую форму, однородную внутреннюю структуру и образованы из расплава, дисперсность частиц - преимущественно 2-7 мкм для тонкодисперсных фракций и до 25 мкм для грубодисперсных фракций, максимальный разброс 0,6 - 40 мкм (рис.6.).

Металлографическое исследование структур травленных 2% ниталом микрошлифов Ni-P-C сплавов переплавленных и далее закристаллизованных термообработкой в инертной среде ниже экспериментально установленной температуры плавления эвтектики (вблизи области предплавления -860_10 С) в течение не менее 30 мин с последующей закалкой показало образование тонкой пластинчатой дендритной структуры эвтектики (рис.7.а). Кроме того, при большом увеличении выявляются мелкодисперсные глобулярные включения свободного углерода (шариковый графит) размерами 1-2 мкм, образующийся очевидно в результате разложения



Рис.6. Частицы Ni-P-C сплава (сканирующая электронная микроскопия): а) - частица тонкодисперсной фракции 5 мкм; б) - частица грубодисперсной фракции 22 мкм

пересыщенного метастабильного твердого раствора углерода в никеле (рис.7.б). Интерес представляет то, что графит в такой сферической мелкодисперсной форме образуется в специальных высокопрочных чугунах в результате модификации магнием и другими легирующими присадками.

Объясняется это тем, что карбид никеля термодинамически неустойчив и при данных условиях не может образоваться при кристаллизации из аморфного сплава и поэтому происходит выделение углерода в свободном виде. Поскольку распределение углерода довольно равномерно по частицам эрозии, то при плавлении вследствие ограниченности его диффузии и вытеснении его флюором из сплава с никелем и происходит образование мелкодисперсных глобулярных форм микронных размеров.

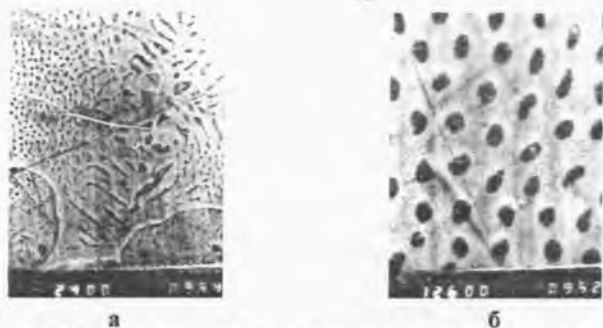


Рис.7. Шлифы слитков Ni-P-C (сканирующая электронная микроскопия); а) - дендритная эвтектическая структура; б) - включения глобулярного графита 1-2 мкм

Рентгеноструктурным исследованием Ni-P-C сплавов, полученных при содержании ортофосфорной кислоты 44-62% и закристаллизованных термообработкой в инертной среде при ~ 800 С по схеме исключаяющей процессы гомогенизации и перекристаллизации (разогрев образца за ~ 15 мин., выдержка ~ 10 мин., закалка вне печи при н.у.), установлено образование эвтектики -Ni-Ni₃P (табл.2).

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа Ni-P-C сплава (излучение CuK)

2 θ	I/I ₀ , %	d	Ni	Ni ₃ P	c(расч)	a(расч) c(004)
36,42	32	2,47		301		8,94
41,83	47	2,16		321(400)		8,94
42,916	11	2,11		330		8,94
43,708	21	2,07		112		8,84
44,583	100	2,03	Ni(111)			
45,34	16	2,00		420		8,94
46,666	42	1,95		411		8,95
50,666	11	1,80		222		8,92
51,96	53	1,76	Ni(200)			
52,83	16	1,73		312		8,93
55,5	5	1,66		501		8,93
76,42	42	1,25	Ni(220)			
79	11	1,21		413		8,91
89,25	16	1,10		004	4,39	
92,66	53	1,07	Ni(311)			
98,5	17	1,02	Ni(222)			
106,333	8	0,96		424		8,98

При этом субфосфид никеля имеет тетрагональную структуру отличную от классического триникель фосфида и по параметрам решетки ($c/a=0,4908$) занимает промежуточное положение между Ni₃P ($c/a=0,507$) и камаситом (Ni_{1,7}Fe_{1,3})P ($c/a=0,48898$). Эти данные подразумевают, что структура камасита возможно обусловлена не столько образованием твердого раствора изоморфных субфосфидов никеля и железа, сколько условиями его синтеза - действием сверхвысоких температур и давлений. Таким образом, синтезируемый в данном случае триникельфосфид является высокотемпературной модификацией Ni₃P. Но не исключено и влияние на параметры кристаллической решетки частичного изморфного замещения фосфора углеродом. В пользу этого свидетельствует тот факт, что при переплавке и кристаллизации Ni-P-C сплавов в инертной среде происходит в конечном итоге образование Ni₃P с параметрами решетки близкими к классическому триникель фосфиду. Карбидов никеля и свободного графита рентгенографически не обнаруживается (последний - вследствие низкого содержания).

Термографическое исследование особенностей поведения порошков Ni-P-C сплавов в различных газовых средах

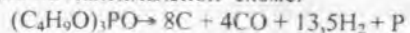
Для практического применения полученных Ni-P-C сплавов в качестве высокотемпературных припоев представляет значительный интерес исследование особенностей их поведения в различных газовых средах. Образцы прогревались в дериватографе до 1000 °С, скорость нагрева - 20 °С в минуту, навеска - 200 мг, чувствительность - 100 мг. Фиксировались: температура (Т), весовая характеристика (ТG), дифференциальная кривая изменения температуры (DTA), дифференциальная весовая характеристика (DTG). Определено, что никель-фосфорные порошковые сплавы могут проплавляться в различных средах (аргон, углекислота, воздух), давая эвтектику с температурой плавления 880 °С, что открывает перспективы практического применения данных сплавов в различных контролируемых газовых средах для нужд порошковой металлургии в качестве связующих и т.д. Полученные эвтектики имеют свойство переохлаждаться до 840-780 °С. Порошки, полученные в ТБФ без добавки фосфорной кислоты, с большим содержанием углерода в аргоне не проплавляются, но могут давать эвтектические расплавы в углекислоте или на воздухе при выгорании части углерода, что позволяет использовать их в реакционноспособных газовых средах.

Химические процессы в жидкой, твердой и газовой фазах

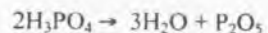
При электроэрозии металлов в диэлектрических средах образуются различные продукты взаимодействия металла со средой. Обнаружено, что продукты электронской обработки никеля в бутиловых эфирах фосфорной кислоты являются сплавами никеля с фосфором. Металлический никель не может сам превращать пентавалентный фосфор в фосфор элементарный и в дальнейшем в его сплав с никелем. Объяснение необходимо искать в процессах, происходящих при эрозии.

Реакцию термодеструкции ТБФ можно представить следующим образом, учитывая, что практически весь фосфор связывается металлом.

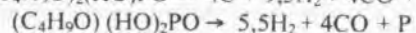
Полная деструкция по максимальной схеме:



Каждая из приведённых реакций имеет своё соотношение между фосфором и углеродом – твёрдыми продуктами реакций, а также количеством и составом газов на единицу выделившегося в металлическую фазу фосфора. Введение в состав фосфорной кислоты вызывает увеличение содержания угарного газа по отношению к водороду. Фактически идёт восстановление фосфорной кислоты углеродом через стадию образования фосфорного ангидрида.



Присутствующие в смесях ДБФ и МБФ разлагаются в высокотемпературной зоне подобно ТБФ.



Фактически термодеструкция идёт с уменьшением количества углерода в продуктах, а количество фосфора увеличивается.

Результаты исследования смесей после процесса искровой эрозии указывают на приблизительно пропорциональное, с разбросом 1-4%, изменение состава рабочей среды по каждому из компонентов – ТБФ, ДБФ, МБФ, H_3PO_4 , согласно их исходному содержанию в смеси. Это закономерно, потому как в момент искрового разряда все компоненты разогреваются до высоких температур одновременно, а затем быстро остывают. Вклад дополнительных реакций, идущих за пределами искровой зоны, даёт разброс значений в эксперименте.

Итак, механизмом реакции являются процессы жёсткой термодеструкции эрозионной среды, с выделением фосфора непосредственно в сплав с никелем. Предварительно идёт активация фосфорных эфиров электронным потоком и УФ-излучением, с последующим восстановлением фосфора углеродом и закалкой продуктов реакции холодной жидкой средой. Основным фактором, определяющим содержание фосфора и углерода в сплаве служит соотношение углерод-кислород или, что то же самое, восстановитель-окислитель в эрозионной среде, что в свою очередь определяется составом смеси ТБФ - H_3PO_4 .

Применение микропорошковых эвтектических сплавов,

исследование припойных свойств аморфных порошков Ni-P-C сплавов

Для определения припойных свойств Ni-P-C сплавов были проведены эксперименты по тестовой пайке порошками в инертной среде. Данные по составу полученных порошков при различных соотношениях компонентов рабочей реакционной среды и поведение их при пайке нержавеющей стали в инертной среде в электрической печи и электроконтактным способом приведены в (табл. 3). Полученные данные показывают, что при содержании

в смеси ортофосфорной кислоты 44-62 мольных % достигается наибольший положительный эффект. При этом наблюдается полное однородное плавление порошкового сплава в узком интервале температур, высокая смачиваемость поверхностей паемых изделий, самофлюсуемость и высокое качество пропайки.

При содержании ортофосфорной кислоты менее 44 мольных % качество пайки ухудшается, наблюдается неоднородность плавления, вызванная выделением свободного углерода, ухудшается смачиваемость и растекаемость порошков при плавлении. При применении чистого трибутилфосфата получаемые порошки совсем не проявляют припойных свойств и пайка ими невозможна в данных условиях.

Таблица 3

Результат пайки порошками Ni-P-C сплавов в аргоне

№	ТБФ, % мольные	H_3PO_4 , % мольные	P % вес.	C % вес.	Пайка в печи	Пайка электроконтактная
1	100	0	4,46	11,3	не паяется	не паяется
2	66,7	33,3	6,4	9,6	паяется	паяется
3	55,75	44,25	7,07	4	очень хорошо паяется	очень хорошо паяется
4	50	50	7,47	3,6	очень хорошо паяется	очень хорошо паяется
5	38	62	7,44	3,2	очень хорошо паяется	очень хорошо паяется
6	33,3	66,7	7,43	3,2	паяется	паяется
7	20	80	6,85	1,62	паяется	паяется
8	9,5	90,5	3,66	0,04	неоднородная пайка	неоднородная пайка

При содержании ортофосфорной кислоты более 62 мольных % качество пайки также несколько ухудшается с выявлением некоторой неоднородности плавления вследствие появления примеси высших фосфидных фаз. Кроме того, ухудшается электроэрозионная обработка металла из-за увеличения электропроводности смесей и их неустойчивости – наблюдается расслоение жидкости при хранении. Для определения возможности применения исследуемых порошковых сплавов в электроконтактной пайке-сварке изделий промышленными методами были исследованы электрические свойства Ni-P порошковых сплавов. Выяснено, что сплавы, синтезированные при соотношении ТБФ/ H_3PO_4 от 2:1 до 0,5:1, пригодны для пайки током на стандартных электропаяльных и сварочных агрегатах.

По данным электронномикроскопических и металлографических исследований микрошлифов паяных швов с различными подложками однозначно выявляется диффузионный механизм пайки исследуемыми сплавами. Причем в случае пайки по стали 3 (рис.8.а) и нержавеющей стали

(рис.8.б) шов практически исчезающий, т.е. происходит как растворение припоя в основе, так и растворение подложки в припое.

В случае тугоплавких металлов - вольфрама и ванадия (рис.8.в-г) наблюдается более отчетливый шов с некоторым взрыхлением основы, очевидно, за счет кристаллизации тройных фосфидных фаз.

Дополнительно была проведена проверка на пригодность получаемых порошков сплавов для фабрикации паяльных паст, применение которых наиболее перспективно для автоматизации процессов пайки, пайки сложнопрофильных изделий, пайки без применения инертной среды и получения паянных швов с минимальным зазором.

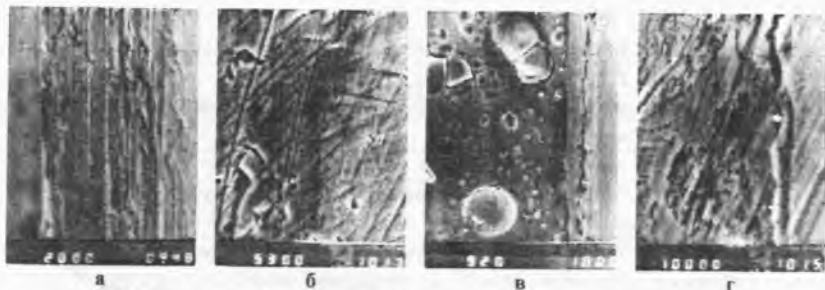


Рис.8. Микрошлифы паянных швов на различных подложках (сканирующая электронная микроскопия): а - сталь 3; б - нержавеющая сталь; в - вольфрам; г- ванадий.

Металлографическое исследование микрошлифа паянного шва по стали 3 травленного 2% ниталом (рис.9), а также другими реагентами, показало, что слой Ni-P-C сохраняет высоко однородную, практически аморфную, структуру в условиях быстрой пайки, что демонстрирует преимущество аморфных сплавов для применения в качестве припоев.



Рис.9. Микрошлиф паянного шва Ni-P-C сплавом по стали 3. Травление 2% ниталом. В верхней части выявляется мелкозернистая (размер зерен < 10 мкм) структура стали (оптическая микроскопия, светлое поле, x 500).

Согласно литературным данным, для пайки часто применяют сложные многокомпонентные припои для улучшения паяемости и придания им определённых свойств. Например, сплавы Ni-Cu-P применяют в электротехнической промышленности для пайки токопроводящих жил. Добавка порошков металлической меди и их механическое перемешивание

позволяют получить ряд составов Cu-P-Ni-C. В чистом трибутилфосфате при эрозии никеля получают аморфные сплавы с большим содержанием углерода, который мешает их применению для пайки. Поэтому была проведена работа по изучению возможности удаления части углерода в момент пайки путём его выжигания с помощью химических соединений.

Проверка показала, что смесь из 60 % Ni-P-C и 40 % CuO хорошо отплавляется и даёт одну большую каплю. Полученный порошковый припой содержит 52,92% Ni, 7,08% C, 31,95 % Cu (в виде CuO) и 2,67% P. Используемые в промышленности Cu-Ni-P – припои содержат от 1 до 6% фосфора. Металлографическое исследование припоя даёт структуру характерную для подобных сплавов. Фосфор концентрируется на границах зёрен, зоны с повышенным содержанием меди дают характерные округлые очертания без резких изломов (рис.10).

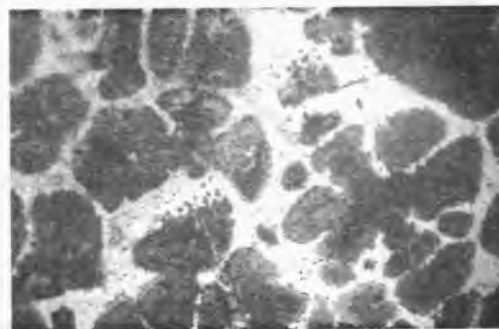


Рис.10. Структура сплава Ni-P-C-Cu (оптическая микроскопия, светлое поле, x 500).

Дополнительная модификация полученного припоя возможна допированием порошковых металлов, так как резерв выжигаемого углерода исчерпан. Дополнительная добавка меди возможна до общего содержания фосфора в отпаве минимально 1%, чтобы не выходить за рамки применяемых в промышленности припоев. Таким образом, полученные припои могут иметь составы варьируемые в пределах 59,5% Ni, 35,9% Cu, 1,6% C, 3,0% P до 19,8% Ni, 78,6% Cu, 0,5% C, 1,0% P. Такие припои хорошо растекаются, проникают в малейшие щели и зазоры. Эти припои за счёт наличия фосфора относятся к классу самофлюсующихся.

Проверена возможность введения фосфора в виде Ni-P-C для получения припоев системы Cu-Ag-Ni-P. Припой не собирался в монолитную каплю, а давал мелкие шарики. Исследование капель показало, что внутри шариков находятся мелкие частички никеля, обеднённого фосфором, а фосфор переместился в медно-серебряную основу наружной оболочки капелек. Оказалось, что ферромагнитными свойствами обладает центральная часть шариков отпавы, которая состоит из никеля, обеднённого фосфором.

Это говорит о том, что фосфор из Ni-P-C – порошка диффундировал в расплав Ag-Cu, и так как никель достаточно тугоплавок, он не растворится в сплаве, а остался в виде компактных частичек. Именно он обеспечил магнитные свойства полученных шариков. Таким образом, вместо припоя получился армированный порошковый материал, состоящий из тугоплавкой порошковой никелевой матрицы и легкоплавкого Cu-Ag-P пропиточного состава.

Для определения количества магнитных образований в немагнитной матрице была определена магнитная восприимчивость отплавленных шариков. В качестве эталона использовался порошок карбонильного никеля.

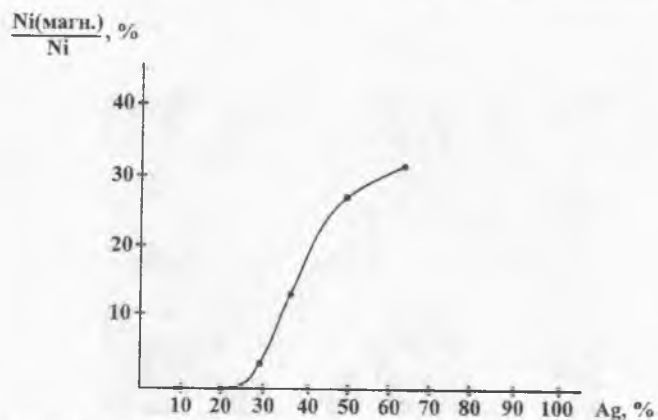


Рис.11. Относительная магнитная восприимчивость в сплавах Ni-P-C-Cu-Ag, содержащих неоднородные магнитные включения.

На графике (рис.11) видно, что при достижении содержания серебра в сплаве более 20% появляются ферромагнитные свойства. Очевидно, появляется магнитная фаза никеля, которая концентрируется в шарообразных включениях.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый простой и эффективный способ получения аморфных микропорошковых сплавов Ni-P-C. Изучено поведение металлического никеля в фосфидизирующей реакционной среде, составленной из смеси ТБФ-Н₃Р₀₄ различных соотношений в условиях искрового разрушения электродов. Получены металлические микропорошки сплава никеля с фосфором эвтектических составов. Определён фазовый состав полученных микропорошков.

2. Предложена новая методика получения смесей ТБФ-Н₃Р₀₄ и определены области устойчивости и химический состав, физико-химические

характеристики, применимость для электроэрозионного синтеза. Выявлены закономерности, возникающие в процессе получения реакционных сред.

3. Выяснено, что микропорошковые сплавы, полученные искровым методом, содержат в своём составе никель, фосфор и углерод. Количество углерода и фосфора определяется условиями синтеза и составом эрозионной среды. Наличие свободного углерода сильно влияет на свойства микропорошковых Ni-P сплавов. Определены условия и подведена научная база под закономерности синтеза, позволяющие управлять составом и свойствами получаемых сплавов.

4. Доказано, что сплавы синтезированные при определённых соотношениях ТБФ-Н₃Р₀₄ пригодны для пайки током на стандартных электропаяльных и сварочных агрегатах.

5. Доказана возможность использования порошкового аморфного сплава Ni-P-C с большим содержанием углерода для получения высокотемпературных припоев, содержащих не менее 35% меди. Разработан метод химического выжигания углерода оксидом меди непосредственно в момент пайки. На основе полученного Ni-P-C-Cu сплава и серебра получены порошки, обладающие ферромагнитными свойствами.

Основные результаты диссертации представлены в следующих публикациях:

1. Исследование продуктов фосфидизации нихрома в условиях электрической искровой эрозии / Н.С.Дильдаев, В.В.Виноградов, Ю.С.Рысмагамбетов, М.Медетбеков, У.Исаева // Проблемы и перспективы развития химии и химической технологии в Кыргызстане. – Бишкек: Илим, 2001. – С.226-232 (Соавт. Н.С.Дильдаев, Ю.С.Рысмагамбетов, М.Медетбеков, У.Исаева).
2. Исследование состава и физико-химических характеристик фосфидизирующих смесей на основе трибутилфосфата // Материалы международной конференции «Модернизация высшей школы в переходный период: состояние и перспективы». Т.1. - Бишкек: КГПУ, 2002. – С.55-60 (Соавт. Н.С.Дильдаев).
3. Исследование смесей трибутилфосфата и фосфорной кислоты, применяемых для электроэрозионных процессов // Проблемы и перспективы развития химии и химической технологии в Кыргызстане. – Бишкек: Илим, 2002. – С.14-18 (Соавт. Ш.Ж.Жоробекова, Н.С.Дильдаев, З.К.Губайдуллин).
4. Термографическое исследование фосфорно-никелевых порошков, полученных методом электроэрозии // Проблемы и перспективы развития химии и химической технологии в Кыргызстане. Сб. научн. трудов, Вып. 7, Ч.1. -Бишкек: Илим, 2003. – С.128-134 (Соавт. Н.С.Дильдаев, Ш.Ж.Жоробекова).

5. Способ получения порошков фосфористых сплавов никеля. Кыргызпатент. – Патент №760. – Заявка № 20030141. 1. – 28 февраля 2005 г. (Соавт. Н.С.Дильдаев).
6. Возможные механизмы превращений соединений пятивалентного фосфора в плазме искрового разряда // Вестник КНУ им.Ж.Баласагына. Серия 3. Естественные и технические науки. – Вып.3. Физика и техника. – Бишкек: 2005. – С.67-72.
7. Применение аморфных Ni-P-C сплавов для получения многокомпонентных медьсодержащих высокотемпературных припоев // Поиск. – Серия естественных и технических наук. Научное приложение международного журнала «Высшая школа Казахстана» Мин.обр. и науки РК. - №3/3, Алматы: 2007. – С.35-38.

КОРТУНДУ

Виноградов Виктор Владимировичтин «Ni-P эвтектикалык составдагы микропорошоктуу эритиндиси алуу жана изилдөө» деген темадагы 02.00.01 - органикалык эмес химия адистиги боюнча химия илимдеринин кандидаты окумуштуулук даражасына көрсөтүлгөн диссертациясына берилди

Негизги сөздөр: үчбутилфосфат – фосфор кислотасы, порошоктор, никель-фосфордук эритиндилер, электрэррозиялык синтездөө, жогорку температурадагы припойлор, эрозиялык чөйрө.

Изилдөөнүн объектери: никель-фосфордук эритиндилер, жогорку температурадагы припойлор, микропорошоктуу эритиндилер.

Жумуштун максаты: микропорошоктуу никель-фосфор эритиндилерин электрчүндө синтездөө схемасы иштетип чыгуу, порошоктуу эритиндилердин физикалык-химиялык касиеттери изилденүү.

Изилдөөлөрдүн ыкмалары: элементтүү анализ, ИК-спектроскопия, рН-метрия, хроматография, оптикалык жана электрондук микроскопия, рентгенофазалык анализ.

Илимий жаңылык: үчбутилфосфат жана анын фосфор кислотасы менен болгон аралашмасындагы чөйрөсүндө никель электроду бузуу ыкмасы менен микропорошоктуу никель-фосфор эритиндилерин электрчүндө синтездөө схемасы биринчи жолу иштетилип чыккан. Эвтектикалык составка жакын жана 4,4-7,5% - теги фосфорду камтыган порошок түрүндөгү аморфтуну никель-фосфор-углерод эритиндиси алынган. Электрэррозиялык синтез жүргүзүү үчүн үчбутилфосфат жана фосфор кислотасынан суюк чөйрөнү даярдоо ыкмасы иштетилип чыккан. Суюк чөйрөнүн составы жана андагы химиялык процесстердин заңомердүүлүгү аныкталган. Порошоктуу эритиндилердин физикалык-химиялык касиеттери, кристаллдашкан порошоктордун фазалык составы, электр өткөргүчтүгү, порошоктордун химиялык касиети эрозиялык чөйрөнүн составына көз

карандылыгы изилденген. Синтездөө механизми негизделген. Төмөнкү вольттуу учкун разряддагы плазмада үчбутилфосфаттын жана анын фосфор кислотасы менен болгон аралашмасынын жогорку температурадагы деструкциясынын теоретикалык түшүндүрмөсү берилген.

Синтезделген никель-фосфор порошокторун эрүү температурасы 880 – 1000 °С-ка чейин болгон жогорку температурадагы припойлорду алууда колдонуу тургандыгы сунушталган.

Колдонуу облусу: химия, металлургия, машина куруучу жай.

РЕЗЮМЕ

диссертация Виноградова Виктора Владимировича на тему: «Получение и исследование микропорошковых сплавов Ni-P эвтектических составов» на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01 - неорганическая химия

Ключевые слова: смеси трибутилфосфат - фосфорная кислота, порошки, никель-фосфорные сплавы, электроэрозиялык синтез, высокотемпературные припой, эрозиялык среда.

Объект исследования: никель-фосфорные сплавы, высокотемпературные припой, микропорошковые сплавы.

Цель работы: разработать схему синтеза микропорошковых сплавов никель-фосфор, исследовать физико-химические характеристики порошковых сплавов.

Методы исследования: элементный анализ, ИК-спектроскопия, рН-метрия, хроматография, оптическая и электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

Научная новизна: впервые разработана схема электроискрового синтеза микропорошковых сплавов никель-фосфор методом разрушения никелевых электродов в среде трибутилфосфата и его смеси с фосфорной кислотой. Получены порошковые аморфные сплавы никель-фосфор-углерод с составом, близким к эвтектическому и с содержанием фосфора от 4,4 до 7,5 %. Разработан метод приготовления жидкой среды для проведения электроэрозиялык синтез из трибутилфосфата и фосфорной кислоты. Определён её состав и основные закономерности химических процессов.

Исследованы физико-химические характеристики порошковых сплавов, фазовый состав кристаллизованных порошков, электропроводность, зависимость химического состава порошков от соотношения компонентов эрозиялык среды. Изучен механизм синтеза. Приведено теоретическое обоснование высокотемпературной деструкции трибутилфосфата и его смесей с фосфорной кислотой в плазме низковольтного искрового разряда.

Предложено применение синтезированных никель-фосфорных порошков для получения высокотемпературных припоев с температурой плавления от 880 до 1000 °С.

Область применения: химия, металлургия, машиностроение.

RESUME

of the dissertation of Vinogradov Victor Vladimirovich on the theme
«Production and investigation of micropowder nickel-phosphorus alloys of
eutectic composition» presented for candidate of chemical science degree on
specialty 02.00.01 - inorganic chemistry

Key words: tributyl phosphate - phosphoric acid mixtures, powders, nickel-phosphorus alloys, electroerosion synthesis, high-temperature brazing alloys, erosive medium.

Object of research: nickel-phosphorus alloys, high-temperature brazing alloys, micropowder alloys.

Work purpose: developing of electric-spark scheme of electroerosion synthesis for micro-powder nickel-phosphorus alloys, studying of physico-chemical characteristics of powder alloys.

Investigation methods: elemental analysis, IR-spectroscopy, pH metry, chromatography, optical and electron microscopy, roentgen phase analysis.

Scientific novelty: electric-spark scheme of electroerosion synthesis for micro-powder nickel-phosphorus alloys using the method of nickel electrodes dispergation in the tributylphosphate medium and in the tributyl phosphate - phosphoric acid mixture was developed in the first time. Powders of amorphous nickel-phosphorus-carbon alloys with composition approximately close to eutectic were obtained, the content of phosphorus is from 4,4 to 7,5%. The production method of liquid medium for preparation of electroerosion synthesis realization from tributyl phosphate and phosphoric acid was developed. Physico-chemical characteristics of powder alloys, the phase composition of crystallized alloys, electroconductivity, dependence of chemical composition of powders on erosive medium components ratio were investigated. Synthesis mechanism was studied. The theoretical basis of high-temperature destruction of tributyl phosphate and it's compositions with phosphoric acid in low-voltage discharge plasma was presented. The application of synthetic nickel-phosphorus powders for production of high-temperature brazing alloys with melting temperature from 880 to 1000 °C was offered.

Field of using: chemistry, metallurgy, machine-building industry.

Объем 1,4 п.л.
Тираж 100 экз. Заказ № 133

Типография ОсОО «Алтын тамга»
720000, г. Бишкек, ул. Орозбекова, 44
Тел.: (+996 312) 62-13-10
e-mail: romass@front.ru