

О. К. Радченко, Л. О. Радченко, М. В. Лучка

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

ОТРИМАННЯ ПОРОШКІВ НІКЕЛЬ-ФОСФОРНОГО СПЛАВУ

У роботі розкритий механізм утворення фосфіду нікелю (сплаву нікель-фосфор) при прямому пічному синтезі з вихідних порошкових компонентів електролітичного нікелю і фосфору червоного технічного аморфного. При синтезі через сильне тепловиділення утворився поруватий продукт. Хімічний склад продукту близький до евтектичного Ni-Ni₃P. Подальше подрібнення одержаного продукту дозволило отримати порошок сплаву нікель-фосфор. Наведені приклади застосування одержаного порошку.

Ключові слова: порошок, сплав нікель-фосфор, пічний синтез, захисне покриття.

Табл. 1 Рис. 2. Літ. 15

А. К. Радченко, Л. А. Радченко, М. В. Лучка

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНОГО СПЛАВА

В работе раскрыт механизм образования фосфида никеля (никель-фосфорного сплава) при прямом печном синтезе из исходных порошковых компонентов электролитического никеля и фосфора красного технического аморфного. Из-за сильного тепловыделения во время синтеза образовался пористый продукт. Химический состав продукта близок к эвтектическому (эвтектика Ni-Ni₃P). Дальнейшее измельчение полученного продукта позволило получить порошок никель-фосфорного сплава. Приведены примеры применения полученного порошка.

Ключевые слова: порошок, сплав никель-фосфор, печной синтез, защитное покрытие.

O. K. Radchenko, L. O. Radchenko, M. V. Luchka

OBTAINING OF POWDERS OF NICKEL-PHOSPHORUS ALLOY

The paper revealed the mechanism of nickel phosphide (nickel-phosphorus alloy) by direct synthesis of a typical output of electrolytic nickel powder components of amorphous technical red phosphorus. As a result of a strong heat during the synthesis of a porous product was formed. The chemical composition of the product close to the eutectic Ni-Ni₃P. Further grinding the resulting product possible to obtain a powder alloy nickel-phosphorus. Examples of application of the resulting powder was demonstrated.

Keywords: powder, nickel-phosphorus alloy, furnacesynthesis, protectivecoating.

Постановка проблеми. Інтерес до сплавів системи нікель-фосфор зріс з отриманням аморфних сплавів на їх основі [1], застосуванням фосфоровмісних припоїв [2], нанесенням корозійностійких покриттів [3]. Крім того порошки нікель-фосфорних сплавів можуть бути використані для виробництва фосфоровмісних спечених сплавів, огляд методів отримання та прикладів застосування яких наведений у роботі [4]. Існують різні методи одержання фосфідів [5]. Основним методом одержання нікель-фосфорних сплавів є метод бестокового хімічного відновлення гіпофосфітом водних розчинів солей нікелю [6]. Одержані порошки - забруднені оксидами і фосфідами. Метод високотемпературного синтезу фосфідів [7, 8] позбавлений цих недоліків, але вимагає відповідного обладнання та кваліфікованого персоналу. Одержання фосфідів нікелю електролізом розплавлених солей [9] пов'язане з великою витратою енергії, необхідністю стабілізації температури, параметрів електричного струму, труднощами відмивання одержаних фосфідів від вихідних солей. Раніше нами [10] був розроблений спосіб одержання сплаву мідь-фосфор, заснований на дифузії фосфору в порошок міді при 200-250 °С з наступною витримкою за температури 550-650 °С. Цей же прийом був застосований для одержання сплавів системи нікель-фосфор [11]. Система Ni-P детально досліджена [12, 13]. Температура плавлення найближчої до кута нікелю рівноважної евтектики Ni-Ni₃P дорівнює 870 °С. Раніше [14] на термограмах нагрівання порошків червоного фосфору і електролітичного нікелю був виявлений великий екзотермічний ефект при 420 - 500 °С і ендотермічний ефект при 855 °С. Перший приписувався реакції дифузійної взаємодії фосфору з нікелем з утворенням нижчого фосфіду Ni₃P, а другий ефект - плавленню евтектики Ni-Ni₃P. Ці дані дозволили нам підібрати оптимальні температури синтезу сплавів нікель-фосфор.

Метою роботи є одержання порошку сплаву нікель-фосфор нестехіометричного складу методом пічного синтезу з вихідних компонентів, вивчення його властивостей та можливостей застосування.

Матеріали та методики дослідження. Для синтезу використовували порошки електролітичного нікелю марки ПНЭ-1 та фосфору червоного технічного аморфного сорт 2 характеристики яких наведено в таблиці. Порошки червоного фосфору та нікелю протягом двох годин змішували у баночному змішувачі (прилад для збовтування марки ОБ-22).

Таблиця. Властивості порошків використаних для синтезу

Матеріал порошку	Марка	ГОСТ	Середній розмір часток, мкм	Форма часток	Питома поверхня, м ² /г
Нікель	ПНЭ-1	9722-79	71	дендритна	0,15
Фосфор	Сорт 2	3655-75	101	округла	0,005

Вивантажували суміш в середовищі аргону. Гомогенізовану суміш пресували під тиском 2,0 МПа в заготовки по 0,5 кг. Останні вносили в піч розігріту до 500 °С і витримували в атмосфері водню протягом двох годин. Цього часу було достатньо для дифузії фосфору в частки нікелю. При цьому спостерігали лише незначну втрату фосфору. Потім при швидкості нагрівання печі 15 град/хв підвищували температуру до 800 °С і витримували 1 годину. Насипну щільність визначали за ДСТУ 2495-94. Розмір часток визначали методом сухого просіювання за ДСТУ 2640-94. Текучість порошку визначали за ДСТУ 3795-98.

Результати дослідження та їх обговорення. Охолоджений разом з піччю, продукт, мав пористість 77,5%, Загальні втрати фосфору за рахунок його сублимації склали 3-4% від початкової маси фосфору. За даними X-фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-2,0, одержаний продукт представлений двома фазами - Ni і Ni₃P. Аналіз за допомогою растрового електронного мікроскопа (Stereoskan S4 з приставкою для рентгеноспектрального аналізу з енергетичних дисперсій) проведений по перетину синтезованого продукту підтвердив наявність двох фаз - чистого нікелю і Ni₃P. Хімічний аналіз 8 проб взятих з різних точок одного зразка розміром 100x60x50 мм показав рівномірність розподілу фосфору. Це підтверджує факт незначних втрат фосфору. Металографічне дослідження шліфів, одержаних злитків показало їх евтектичну структуру. Проведене дослідження підтверджує механізм взаємодії нікелю з фосфором, висловлений раніше [14,15], який полягає в тому, що при первісному нагріванні фосфор дифундує в частинки нікелю з утворенням Ni₃P, а потім відбувається контактне плавлення з частинками нікелю з утворенням евтектики нікель-фосфід нікелю. Як показали досліди по синтезу сплаву нікель-фосфор найбільш доцільно готувати шихту з розрахунку складу близького до евтектичного, тобто 11-12 мас.% фосфору. Синтезований продукт піддавали подрібненню на пресі тарозмелу валках прокатного стану при м'яких режимах навантаження. Одержані порошки просіювали через сито з розміром чарунки 630 мкм. Порошок мав насипну щільність 3,26 г/см³, а щільність утрашки 3,98 г/см³. Коефіцієнт Хаузнера становив 1,17. Текучість порошку становила 37,0 с/50г. На рисунку 1 наведена гістограма гранулометричного розподілу розмірів часток. Порошок має схильність до бімодального розподілу розмірів часток з максимумами 257,5 та 130 мкм. Форма часток порошку (рис. 2) вирізняється поліморфізмом. Є частки як округлої форми (переважно малих розмірів) так і частки неправильної форми (переважно більших розмірів).

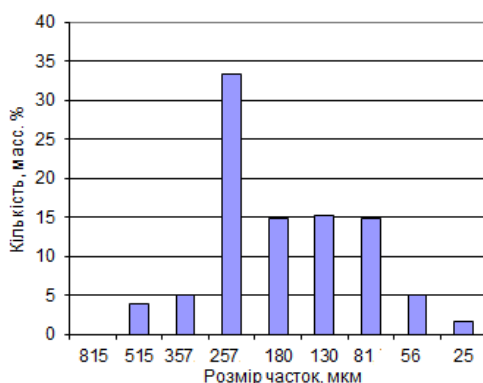
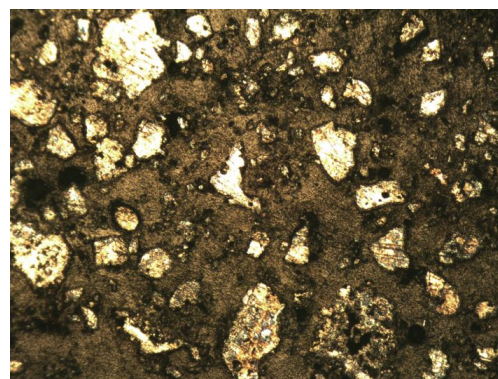


Рис. 1. Розмір часток порошку

Рис. 2. Форма часток $\times 50$

Порошки розміром менше 100 мкм і відносною насипною щільністю 0,40 без добавок наносили плазмовим методом на поверхню виробів з залізохромонікелевих сплавів. У тих випадках коли плазмовий метод не дозволяв наносити покриття (недоступні для плазмового потоку місця), наприклад, внутрішня частина труби малого діаметру, то наносили пасту з порошку нікель-фосфорного сплаву і 1% -ного крохмального клею і нагрівали виріб в захисному середовищі до повного розплавлення порошку.

Висновок. При синтезі через сильне тепловиділення утворився поруватий продукт. Хімічний склад продукту близький до евтектичного Ni-Ni₃P. Подальше подрібнення одержаного продукту дозволило отримати порошок сплаву нікель-фосфор.

1. Ковнеристый Ю. К., Осипов Э. К., Трофимова Е. А. Физико-химические основы создания аморфных металлических сплавов. – М.: Наука, 1983 – 144 с.
2. Справочник по пайке. / Под. Ред. С.Н. Лоцманова, И. Е. Петрунина, В. П. Фролова. – М.: Машиностроение, 1975 – 407 с.
3. Борисов Ю. С., Борисова А. Л. Плазменные порошковые покрытия. – Киев: Техніка, 1986 – 223 с.
4. Мучник С. В. Фосфорсодержащие спеченные сплавы. (Обзор) // Порошковая металлургия. – 1984, №12, С. 20–27.
5. Черногоренко В. Б., Мучник С. В. Методы получения фосфидов // Сб. Тугоплавкие соединения. Получение, структура, свойства и применение. Киев. ИПМ АН УССР, 1991. – С. 122–126.
6. Горбунова К. М., Никифорова А. А. Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: Изд. АН СССР, 1960 – 260 с.
7. Chernogorenko V. B., Muchnik S. V., Lynchak K. A et al. Preparation of phosphides in the combustion regime // Materials Research Bulletin. – 1981, V.16, N1, P. 1–6.
8. Черногоренко В. Б., Мучник С. В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез фосфидов металлов // Журнал прикладной химии. 1996. Т.69, № 12. – С. 1937–1945.
9. Препаративные методы в химии твердого тела. Под редакцией П. Хагенмюлера. – М.: Мир, 1976 – 616 с.
10. А.с. СССР 1372756 МКИ В22F 9/16. Способ получения порошка сплава медь-фосфор // Катрус О. А., Радченко А. К., Алешина А. В., Черногоренко В. Б., Мучник С. В., Лыначак К. А. Опубл. 07.89. Б.И. № 28, 1989.
11. Радченко А. К., Черногоренко В. Б. Диффузионный среднетемпературный синтез никель-фосфорных сплавов // Тез. докл. Межд. конф. “Перспективные материалы”, Украина, Киев, 4-7 окт. 1999г – С. 48.
12. Элиот Р. П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970. Т. 2. – 472 с.
13. Юпко Л. М., Свирид А. А., Мучник С. В. Фазовые равновесия в системах никель-фосфор и никель-фосфор-углерод // Порошковая металлургия, 1986, №9. – С. 78–82.
14. Шурин А. К., Разумнова Н. А. Взаимодействие фосфора с железом, кобальтом, никелем и марганцем при нагревании // Там же, 1993, №11/12. С. 70–72.
15. Мучник С. В., Иванченко В. Г., Черногоренко В. Б., Лыначак К. А. Взаимодействие порошков никеля и фосфора в режиме горения // Там же, 1979, №6. – С. 7–12.

Стаття прийнята до редакції 21.04.2015.