

## Морфология, микроструктура и фазовый состав мелкодисперсных порошковых сплавов никель-фосфор-углерод, полученных электроэрозионным способом

Виноградов Виктор Владимирович - кандидат химических наук, с.н.с.  
 Институт химии и фитотехнологии НАН КР (Кыргызстан, Бишкек);

Виноградов Николай Викторович - с.н.с.

Тузова Ольга Леонидовна – кандидат физико-математических наук, с.н.с.  
 Институт фундаментальных наук при КНУ им. Ж. Баласагына (Кыргызстан, Бишкек).

**Аннотация.** Исследована морфология, фазовый состав и микроструктура каталитически активного порошкового аморфного сплава Ni-P-C. Образование Ni<sub>3</sub>P-эвтектики позволяет использовать его в качестве высокотемпературного припоя.

**Ключевые слова:** Ni-P-C сплав, углерод, фазовый состав.

Предполагалось, что порошковые сплавы Ni-P-C, полученные методом электроискровой эрозии никеля в трибутилфосфатных средах, наиболее эффективны в качестве катализаторов в процессах гидрирования. Полученные таким способом Ni-P-C сплавы, имеют аморфную структуру. Известно, что сера является каталитическим ядом. В связи с этим особенно ценно свойство устойчивости Ni-P-C сплавов к загрязнённым серой исходному сырью. Ещё одно наиболее перспективное практическое применение аморфных никель-фосфорных сплавов – использование в качестве высоко-температурных припоев с однородным плавлением в узком диапазоне температур ниже 1000°C.

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 жидких средах различного состава [1] были изготовлены порошки Ni-P-C сплавов. Исследование химического состава получаемых порошков от соотношения смеси (рис. 1) показало эффективность добавки ортофосфорной кислоты – происходит заметное уменьшение содержания углерода в сплаве, причем свободного углерода и существенное увеличение степени фосфидизации продуктов эрозии никеля. Существенным отличием применения в качестве жидкой реакционной среды смеси трибутилфосфата и ортофосфорной кислоты с содержанием последней 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. Согласно дериватографическому [2] и фазовому анализу порошковый сплав даёт преимущественно легкоплавкую эвтектику Ni-Ni<sub>3</sub>P (880°C), а содержащийся в виде твердого раствора углерод не мешает в процессе пайки.

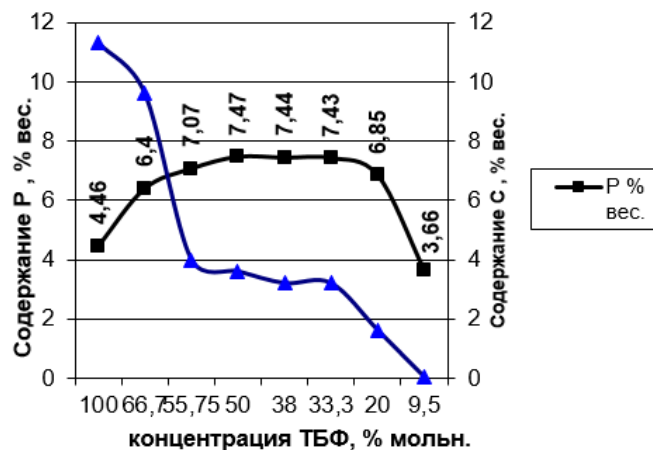


Рис. 1. Зависимость степени фосфидизации и науглероживания никеля от соотношения трибутилфосфата и фосфорной кислоты

При меньшем содержании ортофосфорной кислоты (<44%) явление неполного смачивания паяного шва оказывает влияние на однородность плавления в связи с наличием свободного углерода. При содер-

жании фосфорной кислоты более 62% падает эффективность и производительность электроэрозионного процесса вследствие повышения электропроводно-

сти жидкой среды и возможности протекания нежелательных электрохимических процессов растворения металла и пассивации получаемых порошков.

Оптической и электронной микроскопией микропорошков Ni-P-C сплавов доэвтектических составов установлено, что все частицы имеют характерную

сферическую форму, однородную внутреннюю структуру и образованы из расплава. Дисперсность частиц составляет преимущественно 2-7 мкм для тонкодисперсных фракций и до 25 мкм для грубодисперсных фракций, максимальный разброс 0,6 - 40 мкм (рис. 2).

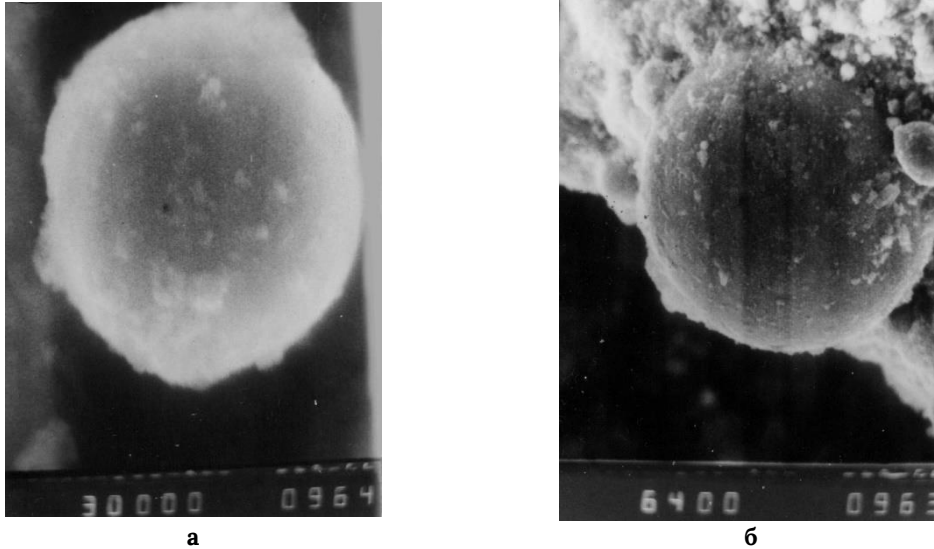


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия частиц Ni-P-C сплава:  
а - частица тонкодисперсной фракции 5 мкм; б - частица грубодисперсной фракции 22 мкм

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  $\sim 860 \pm 10^\circ\text{C}$ ) в течение не менее 30 минут с последующей закалкой, показало образование тонкой пластинчатой дендритной структуры эвтектики (рис. 3.а). При большом увеличении выявляются мелкодисперсные глобулярные включения свободного углерода (шариковый графит) размерами 1-2 мкм, образующиеся в результате разложения пересыщенного метастабильного твердого раствора углерода в никеле (рис. 3.б). Подобные структуры с графитом в

такой сферической мелкодисперсной форме образуются в специальных высокопрочных чугунах в результате модификации магнием и другими легирующими присадками. В Fe-P-C сплавах, полученных электроэрозионным методом, таких включений углерода обнаружено не было. Объясняется это тем, что карбид никеля термодинамически неустойчив и при данных условиях не может образоваться при кристаллизации из аморфного сплава. Поэтому происходит выделение углерода в свободном виде. Поскольку распределение углерода довольно равномерно по частицам эрозионного порошка, то при плавлении, вследствие ограниченности его диффузии и вытеснения его фосфором из сплава с никелем, происходит образование мелкодисперсных глобулярных форм микронных размеров.

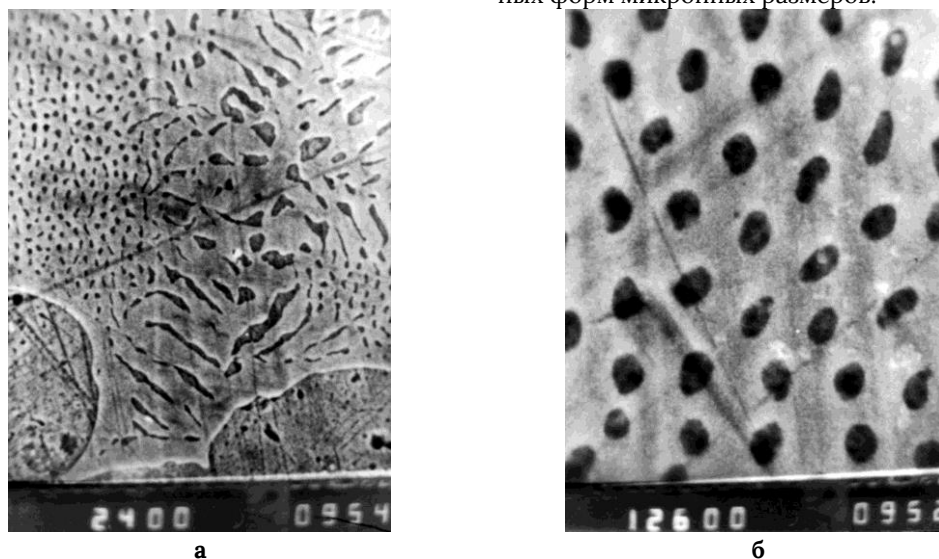


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия шлифов слитков Ni-P-C:  
а - дендритная эвтектическая структура; б - включения глобулярного графита 1-2 мкм

Для определения фазового состава аморфных порошков применён метод частичной кристаллизации при температурах близких к плавлению самой низкоплавкой фазы. Рентгеноструктурным исследованием Ni-P-C сплавов, полученных при содержании ортофосфорной кислоты 44-62% и закристаллизованных

термообработкой в инертной среде при ~800°C по схеме, исключающей процессы гомогенизации и перекристаллизации (разогрев образца за ~15 мин., выдержка ~10 мин., закалка вне печи при н.у.), установлено образование эвтектики  $\alpha$ -Ni-Ni<sub>3</sub>P (таблица 1).

Таблица 1. Данные рентгенофазового анализа Ni-P-C сплава (излучение CuK $\alpha$ )

2ТЕТНА	I/I <sub>0</sub> , %	d	Ni	Ni <sub>3</sub> P	c(calc)	a_calc_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 Ni<sub>3</sub>P (c/a=0,507) и камаситом (Ni<sub>1,7</sub>Fe<sub>1,3</sub>)P (c/a=0,48898). Структура камасита (обнаруженная в метеоритах), 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 Ni<sub>3</sub>P. Не исключено влияние на параметры кристаллической решетки частичного изоморфного 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 Ni<sub>3</sub>P с параметрами решетки близкими к классическому триникель фосфиду (таблица 2).

Карбидов никеля и свободного графита рентгенографически не обнаруживается вследствие низкого содержания и аморфности углерода.

#### Литература:

1. Виноградов В.В., Ближнюк С.П., Виноградов Н.В., Тузова О.Л. Оптимальный способ анализа фосфидизирующих сред, применяемых для синтеза каталитически активных никель-фосфор-углеродных порошков методом электроискровой эрозии никеля - Москва : «Евразийское Научное Объединение», № 4 (62), ч.1, апрель, 2020. - С.62-66.
2. Виноградов В.В., Акунова Д.А., Виноградов Н.В., Тузова О.Л. Термографическое исследование особенностей поведения порошков Ni-P-C сплавов в различных газовых средах с точки зрения применения их в качестве катализаторов - Москва : «Евразийское Научное Объединение», № 2 (60), февраль, 2020. - С.8-11.

Таблица 2. Данные дифрактограмм плавленных продуктов эрозии никеля

Никель в ТБФ			
№ пика	I, %	d	Фаза
1	9	2,158	Ni <sub>3</sub> P(400)
2	100	2,038	Ni
3	6	1,944	Ni <sub>3</sub> P (202)
4	8	1,854	Ni <sub>7</sub> P <sub>3</sub> (332)
5	4	1,668	Ni <sub>7</sub> P <sub>3</sub> (510)
6	19	1,247	Ni

В результате проведённых экспериментов и расчётов выяснено, что порошковые сплавы Ni-P-C, полученные методом электроискровой эрозии никеля в трибутилфосфатных средах, эффективны не только в качестве катализаторов, но могут применяться в качестве высокотемпературных твёрдых припоев. Сами порошки имеют аморфную структуру, а закристаллизованные при температурах, близких к температуре плавления эвтектики, по морфологии и структуре близки к камаситу. Основной выявленной фазой является триникельфосфат.