

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО РАЗМОЛА ПОРОШКОВ $TiH_2$ -BN В АТМОСФЕРЕ АЗОТА

**Хобта И.В., Петухов А.С., Исаева Л.П., Лобунец Т.Ф., Тимофеева И.И.**

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ

ул. Кржижановского 3, 03680, Киев, Украина

*e-mail: hobta\_igor@ipms.kiev.ua*

Современный уровень развития науки и техники обуславливает необходимость разработки тугоплавкой керамики с высокими механическими свойствами для изготовления режущих инструментов, в частности материалов на основе композиции  $TiN$ - $TiB_2$ , [1, 2].

Цель данной работы – исследование процессов, а также отработка оптимальных режимов высокоэнергетического размол смеси  $TiH_2$ +BN в атмосфере азота для дальнейшего получения плотной тугоплавкой композиции  $TiN$ - $TiB_2$  с высокой твердостью и трещиностойкостью.

В исследованиях использовались два вида дигидрида титана, которые обозначаются  $TiH_2$  и  $TiH_x$ . Данные дигидриды получены на основе, соответственно, магнетермического и иодидного титана, которые отличаются по количеству примесей [3].  $TiH_2$  имеет кубическую структуру ГЦК типа  $CaF_2$ ,  $TiH_x$  – тетрагональную. Наличие тетрагональной структуры  $TiH_x$  свидетельствует о более высоком содержании водорода в нем [3].

Табл.1 Свойства исходных и размолотых порошков и смесей.

| Порошок          | Результаты РФА*                                | $S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г | $d_{ср.}$ , нм | O, %масс. | Fe, %масс. |
|------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------|------------|
| $TiH_x$          | $TiH_2$ тетр.                                  | 0,233                         | 8310           | 0,13      | 0,038      |
| $TiH_2$          | $TiH_2$ куб.                                   | 0,225                         | 7050           | 0,12      | 0,25       |
| BN               | BN+B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> с.            | 2,82                          | 930            | 5,40      | 0,034      |
| $TiH_x$ +BN (1') | $TiH_2$ +BN <sub>сл</sub>                      | 3,63                          | 580            | 1,55      | 0,48       |
| $TiH_x$ +BN (5') | $TiH_2$ +BN <sub>сл</sub> + $TiB_2$ оч.сл.     | 10,81                         | 190            | 1,6       | 1,03       |
| $TiH_x$ +BN(20') | $TiH_2$ +BN <sub>оч.сл.</sub> + $TiB_2$ сл.    | 15,00                         | 140            | 3,6       | 2,25       |
| $TiH_2$ +BN (1') | $TiH_2$ +BN <sub>слаб.</sub>                   | 3,44                          | 540            | 1,86      | 0,4        |
| $TiH_2$ +BN (5') | $TiH_2$ +BN <sub>оч.сл.</sub> + $TiB_2$ оч.сл. | 10,54                         | 173            | 2,11      | 0,76       |
| $TiH_2$ +BN(20') | $TiH_2$ + $TiB_2$ слаб.                        | 12,34                         | 150            | 4,57      | 1,37       |

\*С., сл., оч.сл. – сильная, слабая, очень слабая относительная интенсивности отражений дифрактограммы, соответственно.

Свойства исходных и размолотых порошков и смесей указаны в Табл.1. Рентгенофазовый анализ (РФА) нитрида бора показал сильную интенсивность линий  $B_2O_3$ . (Табл.1). Соотношение  $TiH_2$  ( $TiH_x$ ) : BN равно 74,9 : 25,1, что соответствует стехиометрическому составу реагентов в реакции:



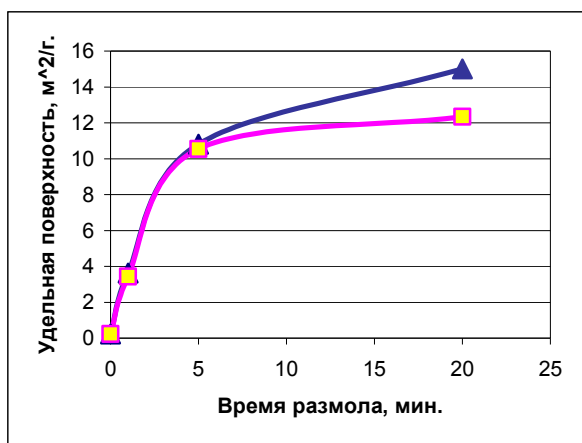
Наполнение цилиндров для размол производилось азотом под давлением  $P=0,2$ КПа на протяжении  $t=10$  мин. Размол проводился на планетарно-центробежной мельнице на протяжении 1, 5, и 20 минут. Определение удельной поверхности проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Средний размер частиц порошков рассчитывался, исходя из предположения о сферической форме частиц [4], по формуле:

$$d_{ср.}=6/(S_{уд.} \cdot \gamma), \quad (2)$$

где  $d_{ср.}$  - средний размер частичек, мкм;  $S_{уд.}$  - удельная поверхность порошка, м<sup>2</sup>/г;  $\gamma$  - плотность порошка, г/см<sup>3</sup>.

После размол в течение 1 мин. состав фаз практически соответствует исходному. При времени размол 5 – 20 минут рентгенофазовый анализ показывает изменение фазового состава. Так, интенсивность линий нитрида бора понижается вследствие аморфизации [5], и при времени размол от 5 минут и более происходит механохимический синтез с образованием  $TiB_2$ . Как видно из Табл.1, в результате размол в течение 5–20 минут происходит значительное окисление и намол железа.

Результаты исследования зависимости удельной поверхности от времени размол приведены на Рис. 1, из которого видно, что интенсивное изменение удельной поверхности происходит при размол от 1 до 5 минут. При увеличении времени размол до 20 мин. интенсивность изменения удельной поверхности существенно понижается.



▲ - смесь  $\text{TiH}_x + \text{BN}$ .

■ - смесь  $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ .

Рис.1 Зависимость удельной поверхности от времени размола.

Табл.2 Результаты исследования фракционного состава исходных и размолотых порошков.

| Порошок                          | $d_{\text{сред.}}$<br>логарифм.,<br>нм. | По интенс.        |               | По объему         |               |
|----------------------------------|-----------------------------------------|-------------------|---------------|-------------------|---------------|
|                                  |                                         | Кол.<br>пик<br>ов | Разбр.,<br>нм | Кол.<br>пик<br>ов | Разбр.,<br>нм |
| BN                               | 455                                     | 2                 | 40,5-<br>5107 | 3                 | 32,2-<br>6430 |
| $\text{TiH}_x + \text{BN}$ (1')  | 272                                     | 1                 | 38-<br>3056   | 3                 | 31-<br>3848   |
| $\text{TiH}_x + \text{BN}$ (5')  | 226                                     | 1                 | 20,1-<br>801  | 3                 | 16-<br>801    |
| $\text{TiH}_x + \text{BN}$ (20') | 192                                     | 1                 | 22-<br>541    | 3                 | 17-<br>681    |
| $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (1')  | 291                                     | 2                 | 26-<br>3264   | 4                 | 21-<br>4110   |
| $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (5')  | 233                                     | 2                 | 107-<br>494   | 2                 | 90-<br>585    |
| $\text{TiH}_2 + \text{BN}$ (20') | 181                                     | 2                 | 79-<br>279    | 2                 | 69-<br>321    |

Исследование фракционного состава проводилось методом седиментационного анализа на основе рассеяния лазерных лучей на приборе Zetasizer 1000HS. Дисперсионной средой для проведения измерений был выбран раствор 0,1% гексаметафосфата натрия в дистиллированной воде. Результаты данных исследований представлены в Табл.2, из которой видно, что даже при размолотке 1 мин. происходит диспергирование порошка BN. Увеличение времени размола приводит к уменьшению разброса частиц по размерам, то есть к сужению фракционного состава.

Величина  $d_{\text{сред.}}$  логарифм представляет собой усредненное значение диаметра частиц при логарифмически нормальном распределении. Использование распределения размеров частиц по объему вызвано необходимостью уточнения данных распределения размеров частиц по интенсивности согласно теории Mie [6]. Поэтому, как видно из Табл. 2, распределение частиц по объему, как правило, имеет более высокую модальность и более широкую область распределения по размерам.

Размер частиц исходных порошков, а также после 1 мин. размола дают разные значения после определения удельной поверхности и седиментационного анализа, что связано со сложной формой поверхности частиц данных порошков. Увеличение времени размола приводит к сфероидизации формы частиц.

Таким образом, оптимальным временем высокоэнергетического размола в данных условиях является 1 мин., в результате которого получается порошковая смесь  $\text{TiH}_2 + \text{BN}$  с удельной поверхностью 3,44-3,63 м²/г, содержанием кислорода 1,55-1,86% масс, содержанием железа 0,40-0,48% масс..

## Литература

- Shobu K, Watanabe T. Hot Pressing of  $\text{TiN-TiB}_2$  System. // *J. Powder Metall. Soc. Jpn.* - №32. – 1985 – P.215–218.
- Shobu K., Watanabe T., Enomoto Y., Umeda K. and Tsuya Y. Frictional Properties of Sintered  $\text{TiN-TiB}_2$  and  $\text{Ti(C,N)-TiB}_2$  Ceramics at High Temperature. // *J. Am. Ceram. Soc.*, - №70 – 1987 – P.103–104.
- Гидриды металлов// Под ред. Мюллера В., Блэкледжа Д., Либовица Дж. – М.: Атомиздат, - 1973. – С.283–290.
- Федорченко И.М., Андриевский Ф.А. Основы порошковой металлургии. – Киев: Издательство АН УССР, 1961.
- Du Y.J., Guo F.Q., Lu K. Grain Size Distribution and Morphologies of Nanocrystalline Boron Nitride During Milling. // *Nanostruct. Mater.*, - №5. – 1996 – p. 579-589.
- Berne B.J., Pecora R. Dynamic light scattering. – *Wiley interscience*, 1976.