

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ДИБОРИДОВ ТИТАНА, НИОБИЯ И ХРОМА

**Макаренко Г.Н., Крушинская Л.А., Тимофеева И.И., Мацера В.Е., Васильковская М.А.**

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,  
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина, E-mail: nано@iprms.kiev.ua

Дибориды титана, ниобия и хрома обладают рядом ценных физико-химических и механических свойств, позволяющих использовать их как самостоятельно, так и в составе твердых, износостойких, жаростойких и жаропрочных композиционных материалов.

Целью работы является получение высокодисперсных порошков  $TiB_2$ ,  $NbB_2$  и  $CrB_2$  методом механохимического синтеза и объяснение различий в процессах их формирования.

В качестве исходных веществ использовали промышленные порошки металлов и аморфный В чистотой 99,8%. Механообработку (МО) проводили в планетарной мельнице типа АИР с центробежным ускорением 25g в стальных барабанах в среде аргона. Суммарное время обработки составляло 5, 10, 15, 30 и 60 мин.

Результаты рентгенофазового анализа представлены в таблице, из которой следует, что  $TiB_2$  образуется достаточно быстро – после 10 мин механосинтеза. Для получения однофазного порошка  $NbB_2$  необходимо более длительное время – 15 мин. Однофазный порошок  $CrB_2$  не был получен даже после МО в течение 1 ч, и, согласно результатам рентгенофазового анализа, основной фазой продукта МО является Cr.

Практически однофазный порошок  $CrB_2$  получен только после дополнительной низкотемпературной термообработки в вакууме при 1000 °C в течение 1 ч предварительно механоактивированной смеси Cr–В, что на 500 °C ниже температуры традиционного синтеза. Это обеспечило высокую дисперсность синтезированного порошка  $CrB_2$ , который, согласно данным электронной микроскопии, имеет размер частиц  $\geq 1$  мкм.

Отмеченные различия в процессах формирования диборидов можно объяснить с точки зрения донорно-акцепторной способности атомов металлов и В. Бор, имея на внешней электронной оболочке  $p^1$  неспаренный электрон стремится к созданию стабильных  $sp$ -конфигураций, привлекая для этого как свои валентные электроны, так и электроны партнера. В диборидах бор образует графитоподобные сетки с жесткой ковалентной связью между

атомами, и при образовании диборидов он выступает как акцептор электронов.

Переходные металлы Ti, Nb и Cr передают свои валентные электроны на образование связи Me–В и на усиление связи В–В. Но донорная способность металлов при переходе от IV к VI группе уменьшается с повышением энергетической стабильности  $d$ -орбиталей вследствие увеличения количества электронов и их главного квантового числа.

Таблица

Исходная смесь порошков	Время МО, мин	Удельная поверхность, $m^2/g$	Фазовый состав
Ti + 2B	5	4,8	$\alpha$ -Ti
	10	2,7	$TiB_2$
Ni + 2B	10	2,7	Nb
	15	2,2	$NbB_2$
Cr + 2B	60	3,1	Cr, $CrB_2$ (следы)
Cr + 2B*	30	2,2	$CrB_2$ , $Cr_3B_4$ (следы)

\*Образец после дополнительной термообработки в вакууме при температуре 1000 °C в течение 1 ч.

Таким образом, Ti, имея 2 электрона на  $d$ -оболочке и стремясь к созданию устойчивой  $d^0$  конфигурации, легко передает их бору, что выражается в высокой степени взаимодействия между атомами титана и бора в процессе механохимического синтеза. Получение однофазного порошка  $NbB_2$  требует более длительного времени механосинтеза для накопления достаточной механической энергии активации, а  $CrB_2$  (хром имеет стабильную  $d^5$  конфигурацию и следовательно низкую донорную способность) образуется только после дополнительной термообработки предварительно механоактивированной исходной смеси.