

УДК 621.926.086

UDC 621.762.5:620.187.3

05.00.00 Технические науки

Technical sciences

**МЕХАНИЧЕСКОЕ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ
ТВЕРДЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ¹****MECHANICAL GRINDING OF SOLID
POWDER MATERIALS**

Дмитренко Дмитрий Валерьевич
к.т.н., SPIN 9629-8060
ddv-kk@yandex.ru

Dmitrenko Dmitry Valerievich
Candidate of Technical Sciences, SPIN 9629-8060
ddv-kk@yandex.ru

Бледнова Жесфина Михайловна
д.т.н., профессор
blednova@mail.ru

Blednova Zhesfina Mikhailovna
Doctor of Technical Sciences, professor
blednova@mail.ru

Русинов Петр Олегович
к.т.н.
ФГБОУ ВПО Кубанский государственный
технологический университет, Краснодар, Россия
ruspiter5@mail.ru

Rusinov Peter Olegovich
Candidate of Technical Sciences
Kuban State Technological University, Krasnodar,
Russia
ruspiter5@mail.ru

Статья посвящена установлению условий измельчения твердых тел, обеспечивающих минимальный размер частиц, путем их механического диспергирования на примере порошков карбида титана (TiC), кубического нитрида бора (КНБ) и карбида бора (B4C). В статье рассмотрены теоретические и практические аспекты процесса механического разрушения частиц твердых порошковых материалов в шаровой мельнице для последующего их использования в шихте для высокоскоростного газопламенного напыления износостойких композиционных материалов. Предложена и теоретически обоснована методика предварительного расчета минимально достижимого при механическом измельчении размера частиц твердых порошковых материалов, основанная на механической теории разрушения Гриффитса с использованием экспериментальных данных по твердости материала и его коэффициенту вязкости разрушения. Представлены результаты экспериментов по механическому измельчению карбида титана в атриторе, карбида бора и кубического нитрида бора в центробежной планетарной мельнице, подтверждающие правильность теоретических суждений и расчетов. Сформулированы рекомендации по механическому измельчению твердых порошковых материалов в шаровых мельницах

The article is dedicated to the determination of conditions for solid bodies' fragmentation, providing minimal size of particles by means of their mechanical dispersion through the example of powders of titanium carbide (TiC), cubic boron nitride – borazon (CBN) and boron carbide (B4C). The theoretical and practical aspects of the process of mechanical fragmentation of particles of solid powder materials in ball mill for their further utilization in furnace charge for high-speed gas-flame sputtering of wear-resistant composite materials are examined in the article. Methods of preliminary calculation of minimum allowable size of solid particles of powder materials during mechanical fragmentation, based upon Griffiths' mechanical theory of rupture using experimental data for hardness of material and its yield are proposed and theoretically substantiated. There we have the results of experiments on mechanical fragmentation of titanium carbide in attritor, boron carbide and cubic boron nitride in centrifugal planetary mill, confirming correctness of theoretical propositions and calculations are set out. Recommendations on mechanical fragmentation of solid powder materials in ball mills are formulated as well

Ключевые слова: МЕХАНИЧЕСКОЕ
ДИСПЕРГИРОВАНИЕ, КАРБИД ТИТАНА,
КУБИЧЕСКИЙ НИТРИД БОРА, КАРБИД БОРА,
ШАРОВАЯ МЕЛЬНИЦА, ПОРОШКОВЫЕ
МАТЕРИАЛЫ, ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ
ГАЗОПЛАМЕННОЕ НАПЫЛЕНИЕ

Keywords: MECHANICAL DISPERSION,
TITANIUM CARBIDE, CUBIC BORON NITRIDE,
BORON CARBIDE, BALL MILL, POWDER
MATERIALS, HIGH-SPEED FLAME SPRAYING

¹ Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (Соглашение № 15-19-00202)

Современное машиностроение предъявляет все более серьезные требования к конструкционным и функциональным материалам, потенциал которых на сегодняшний день исчерпан. В связи с этим, создание новых композиционных материалов, сочетающих в себе свойства различных материалов, является актуальной научно-технической задачей [1, 2]. Большинство композиционных функциональных материалов получают из порошковых компонентов методами порошковой металлургии, химическими методами осаждения, различными методами нанесения функциональных покрытий и др. Термобарьерные, износостойкие, коррозионностойкие и другие покрытия предназначены для восстановления и продления сроков службы изделий различного назначения. Наноструктурированные покрытия - следующий шаг в развитии функциональных покрытий [3, 4].

Перспективным методом формирования композиционных наноструктурированных функциональных покрытий является высокоскоростное газопламенное напыление (ВГН), по существу представляющее собой комбинированный высокоэнергетический процесс, совмещающий напыление и пластическое деформирование напыляемого материала [5]. Главными условиями создания наноструктурированных покрытий является применение порошковых материалов микро- и наноразмера и их механическая активация. Для получения порошков необходимого размерного состава частиц производят предварительное их измельчение.

Целью настоящей работы является установление условий измельчения твердых тел, обеспечивающих минимальный размер частиц, путем их механического диспергирования на примере порошков карбида титана (TiC), кубического нитрида бора (KNB) и карбида бора (B_4C).

Процесс измельчения частиц включает в себя две стадии: механическое деформирование и релаксацию. На атомно-молекулярном

уровне выделяются три основных этапа деформации [6]. Первый этап заключается в разупорядочение структуры кристаллов вещества (изменяется межатомное расстояние, деформируется кристаллическая решетка, появляются новые структурные дефекты). Результатом подобной деформации и разупорядочения структуры становится переход вещества в аморфное состояние без разрушения кристалла. На втором этапе возникает особая подвижность структуры вещества, которая характеризуется ослаблением внутренних напряжений, что приводит к увеличению количества дислокаций и их движению. Третий этап сопровождается структурной релаксацией вещества, связанной с появлением и исчезновением дислокаций (дефектов), и стремлением системы вернуться в равновесное состояние. Как правило, эти процессы экзотермические. Выделяющаяся при исчезновении дефектов энергия достаточно велика и может достигать значений, достаточных для распада межатомных связей, электронного возбуждения и ионизации атомов.

Характеристиками любого материала, которыми характеризуется его способность к разрушению, независимо от типа оборудования, являются такие параметры, как упругость, пластичность и прочность. Взаимосвязь этих параметров, их изменение при приложении нагрузки и определяет способность вещества разрушаться. Появление локальных перенапряжений в результате приложения к веществу внешних нагрузок приводит к разрыву межатомных связей и появлению микротрещин. В свою очередь, в результате роста и слияния микротрещин формируются крупные трещины, разрушающие материал.

Как известно, в механике существует два подхода к проблеме прочности твердых тел – механический и кинетический. Механическая теория прочности рассматривает разрушение материала как потерю устойчивости твердого тела под воздействием внешних и внутренних напряжений при достижении порогового значения, характерного для

каждого твердого тела, и не изучает особенности прохождения стадий, предшествующих разрушению. Механическая теория позволяет провести количественную оценку минимального размера частиц при механическом диспергировании. Для этого рассматривается баланс упругой энергии, накапливающейся в каждой частице при измельчении, и дополнительной свободной энергии, создаваемой образованием новой поверхности. На этом принципе построена теория прочности хрупких тел Гриффитса [7].

Для оценки степени измельчения твердых частиц порошковых материалов, следует рассмотреть условие разрушения индивидуальной частицы, которая подвергается интенсивному сжатию между двумя телами. Таким условием является неравенство:

$$W_{\text{упр}} \gg g_0 \cdot \Delta S \quad (1)$$

где $W_{\text{упр}}$ – энергия упругой деформации частицы;

g_0 - удельная свободная поверхностная энергия;

ΔS - прирост площади поверхности в результате разрушения.

Энергия упругой деформаций частицы $W_{\text{упр}}$ рассчитывается по формуле:

$$W_{\text{упр}} = \frac{1}{2} \sigma_{\text{ср}} \cdot \varepsilon_{\text{ср}} \cdot V, \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{ср}}$ – среднее напряжение деформации;

$\varepsilon_{\text{ср}}$ – упругая деформация частицы;

V – объем частицы.

В работе [8] приведено решение Гриффитса для случая частицы кубической формы, у которой размер ребра равен a :

$$W_{\text{упр}} = \frac{1}{2} \sigma_{\text{ср}} \cdot \varepsilon_{\text{ср}} \cdot a^3. \quad (3)$$

Учитывая, что в результате разрушения кубической частицы с ребром a образуются новые частицы с суммарной поверхностью площадью $2 a^2$. Получаем, что:

$$W_{\text{упр}} = \frac{1}{2} \sigma_{\text{ср}} \cdot \varepsilon_{\text{ср}} \cdot a^3 \gg g_{\text{эф}} \cdot 2 \cdot a^3 \quad (4)$$

где $g_{\text{эф}}$ – эффективная свободная поверхностная энергия с учетом энергии пластически деформированного поверхностного слоя. Для случая идеально хрупкого твердого тела $g_{\text{эф}} = s$, где s – равновесное значение удельной поверхностной энергии.

Порошковые частицы различных твердых материалов (карбидов, нитридов и др.) имеют не только кубическую, но и шаровидную форму (см. рисунок 1).

Рассмотрим решение уравнения Гриффитса для случая сферической частицы радиусом r и объемом $\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3$.

В результате разрушения сферической частицы образуется комплекс частиц с поверхностью площадью $2 \cdot \pi \cdot r^2$. Учитывая (1) и (2), получаем:

$$W_{\text{упр}} = \frac{1}{2} \sigma_{\text{ср}} \cdot \varepsilon_{\text{ср}} \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \gg \sigma_{\text{эф}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot r^2,$$

упрощая, получаем:

$$\frac{1}{3} \sigma_{\text{ср}} \cdot \varepsilon_{\text{ср}} \cdot r^3 \gg \sigma_{\text{эф}} \cdot r^2. \quad (5)$$

По закону Гука среднее напряжение в частице пропорционально средней деформации

$$\sigma_{\text{ср}} = E \cdot \varepsilon_{\text{ср}}, \quad (6)$$

где E – модуль упругости.

С другой стороны, по данным [9], это среднее напряжение приблизительно равно твердости материала HV частицы т.е.

$$\sigma_{\text{ср}} = HV. \quad (7)$$

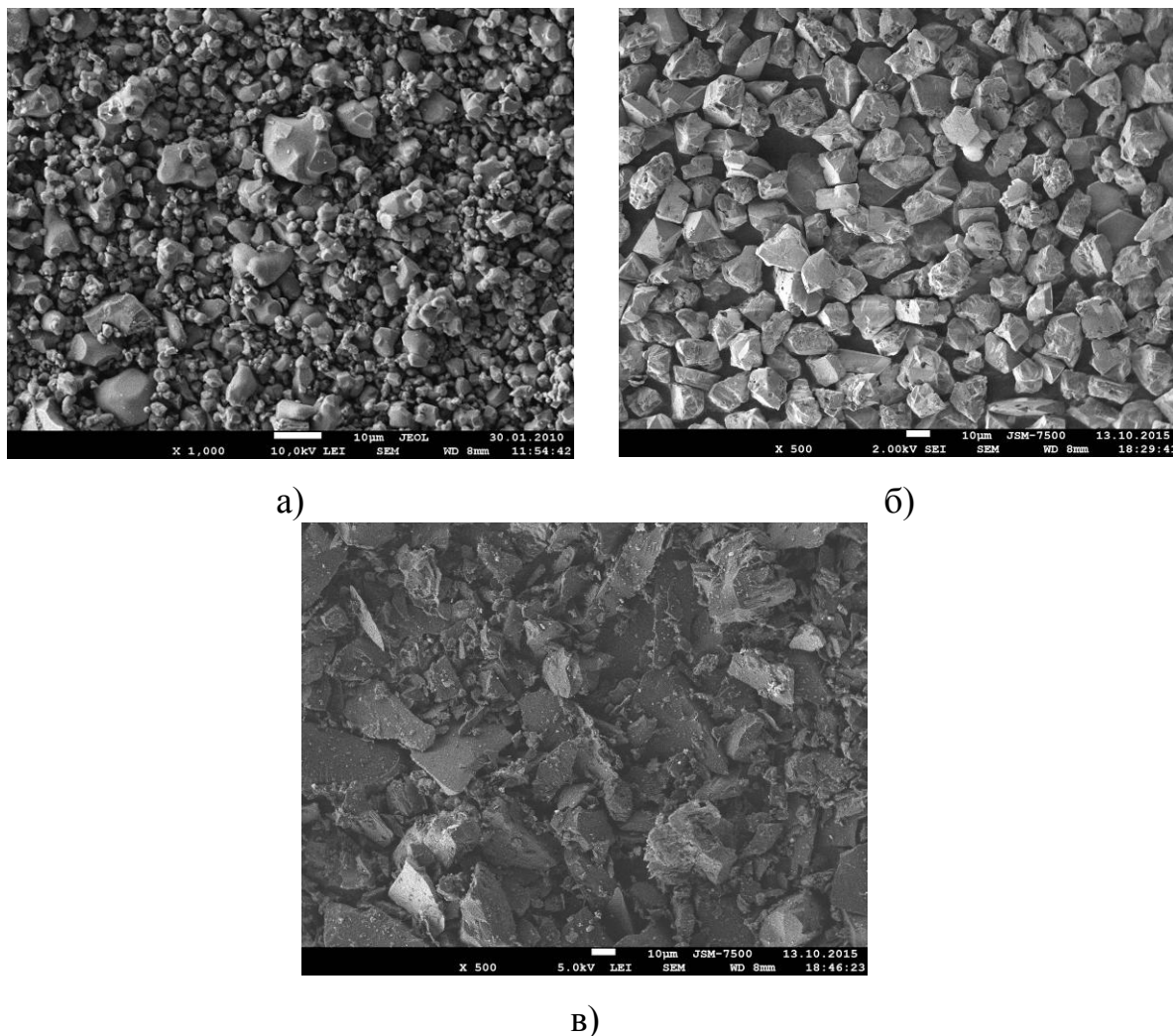


Рисунок 1 – Порошки твердых материалов:
 а – порошок карбида титана; б – порошок кубического нитрида бора;
 в – порошок карбида бора;

Используя выражения (4 - 7), получаем:

- для кубической частицы:

$$\frac{1}{2} \sigma_{\text{макс}}^2 \cdot \frac{1}{E} \cdot a^3 \gg \sigma_{\text{эф}} \cdot 2 \cdot a^2, \quad (8)$$

- для шаровой частицы:

$$\frac{1}{3} \sigma_{\text{макс}}^2 \cdot \frac{1}{E} \cdot r^3 \gg \sigma_{\text{эф}} \cdot r^2, \quad (9)$$

где $\sigma_{\text{макс}}$ – наибольшее среднее напряжение в частице.

Решая неравенства относительно a и r получаем:

$$a_{мин} \gg 4 \cdot E \cdot \sigma_{эф} \cdot \frac{1}{(HV)^2}, \quad (10)$$

$$r_{мин} \gg 3 \cdot E \cdot \sigma_{эф} \cdot \frac{1}{(HV)^2}, \quad (11)$$

где $a_{мин}$ и $r_{мин}$ – минимальный размер ребра кубической частицы и минимальный радиус сферической частицы соответственно.

Из [10] известно, что величина $(E \cdot \sigma_{эф})^{1/2}$ приравнивается к коэффициенту вязкости разрушения K_{Ic} . Учитывая данное утверждение, получаем окончательные формулы:

для кубической частицы [8]:

$$a_{мин} \gg 4 \cdot \left(\frac{K_{Ic}}{HV} \right)^2, \quad (12)$$

для шаровой частицы:

$$r_{мин} \gg 3 \cdot \left(\frac{K_{Ic}}{HV} \right)^2. \quad (13)$$

Для оценки правильности изложенных подходов необходимо выполнить экспериментальную проверку. Как сказано выше, в нашей работе использовались порошки карбида титана, кубического нитрида бора и карбида бора. Результаты обработки экспериментальных данных приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Расчет степени измельчения твердых материалов

Материал	Коэффициент вязкости разрушения (K_{Ic}), МПа м ^{1/2}	Твердость (HV), ГПа	$a_{мин}$, м	$r_{мин}$, м	Среднее значение размера частицы, нм
Карбид титана [11]	2 - 3	20	(4-10) 10 ⁻⁸	(3-7,7) 10 ⁻⁸	30-100
Кубический нитрид бора [12]	9 - 11	50	(13-19) 10 ⁻⁸	(9-15) 10 ⁻⁸	90-200
Карбид бора [13]	3 - 4	30	(4-7) 10 ⁻⁸	(3-5) 10 ⁻⁸	30-50

Учитывая, что формулы (12) и (13) дают оценку с точностью до числовых коэффициентов, такое совпадение расчетных и экспериментальных значений можно считать удовлетворительным.

Результаты исследования процесса измельчения порошка карбида титана представлены на рисунке 2, *а*. Помол порошка проводили в лабораторном атриторе емкостью 500 см³ и частотой вращения мешалки 2000 мин⁻¹. Исходное состояние порошка TiC следующие: средний размер 5-8 мкм. Порошок карбида титана хорошо размалывается, так, через 30 мин средний размер частиц снижается до 2-3 мкм. Для получения среднего размера частиц карбида титана меньше 1 мкм, необходимо увеличить время его измельчения.

Результаты исследования процесса измельчения порошка кубического нитрида бора представлены на рисунке 2, *б*. Измельчение порошка КНБ проводили в лабораторной планетарной шаровой мельнице с объемом загрузки барабанов 100 см³ и частотой вращения ротора 800 мин⁻¹. Исходное состояние порошка КНБ следующие: средний размер 14-20 мкм. Порошок КНБ удовлетворительно размалывается, так, через 120 мин средний размер частиц снижается до 4-6 мкм. Для получения среднего размера частиц КНБ меньше 1 мкм, необходимо применять дополнительные способы активации разрушения и борьбы с агломерацией частиц.

Результаты исследования процесса измельчения порошка карбида бора представлены на рисунке 2, *в*. Измельчение порошка В₄С проводили в лабораторной планетарной шаровой мельнице с объемом загрузки барабанов 100 см³ и частотой вращения ротора 800 мин⁻¹. Исходное состояние порошка В₄С следующие: средний размер 40-80 мкм. Порошок В₄С хорошо размалывается, так, через 90 мин средний размер частиц снижается до 3-4 мкм. В результате размола порошка карбида бора в течении 120 минут удалось получить частицы размером меньше 1 мкм.

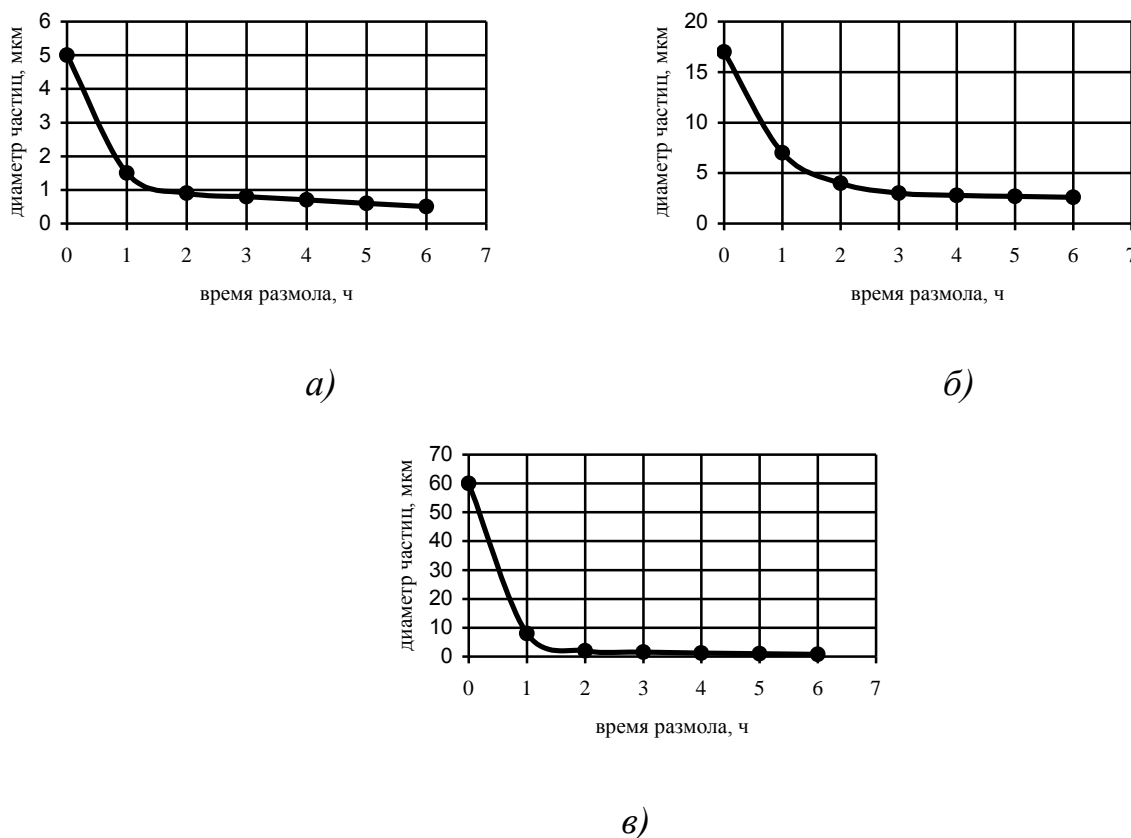


Рисунок 2 – Кинетические зависимости измельчения порошков:
 а - карбида титана; б – кубического нитрида бора; в – карбида бора.

Механическое измельчение размольными телами не позволяет добиться размера частиц порошка менее 0,2...0,3 мкм. Это объясняется условиями протекания процесса измельчения. Частицы коалесцируют между собой, образуя крупные агломераты, препятствующие плотному соприкосновению мелющих тел и, следовательно, более мелкие частицы не попадают в зону контакта размольных шаров вследствие малого размера. Кроме того, длительный размол твердых порошковых материалов в шаровой мельнице приводит к образованию значительного количества примеси – намолы от износа мелющих тел (шаров из закаленной стали ШХ15) и стенок размольной камеры. Чтобы уменьшить в шихте намол, время размолла необходимо ограничивать.

Результаты измельчения твердых порошковых материалов представлены на рисунке 3.

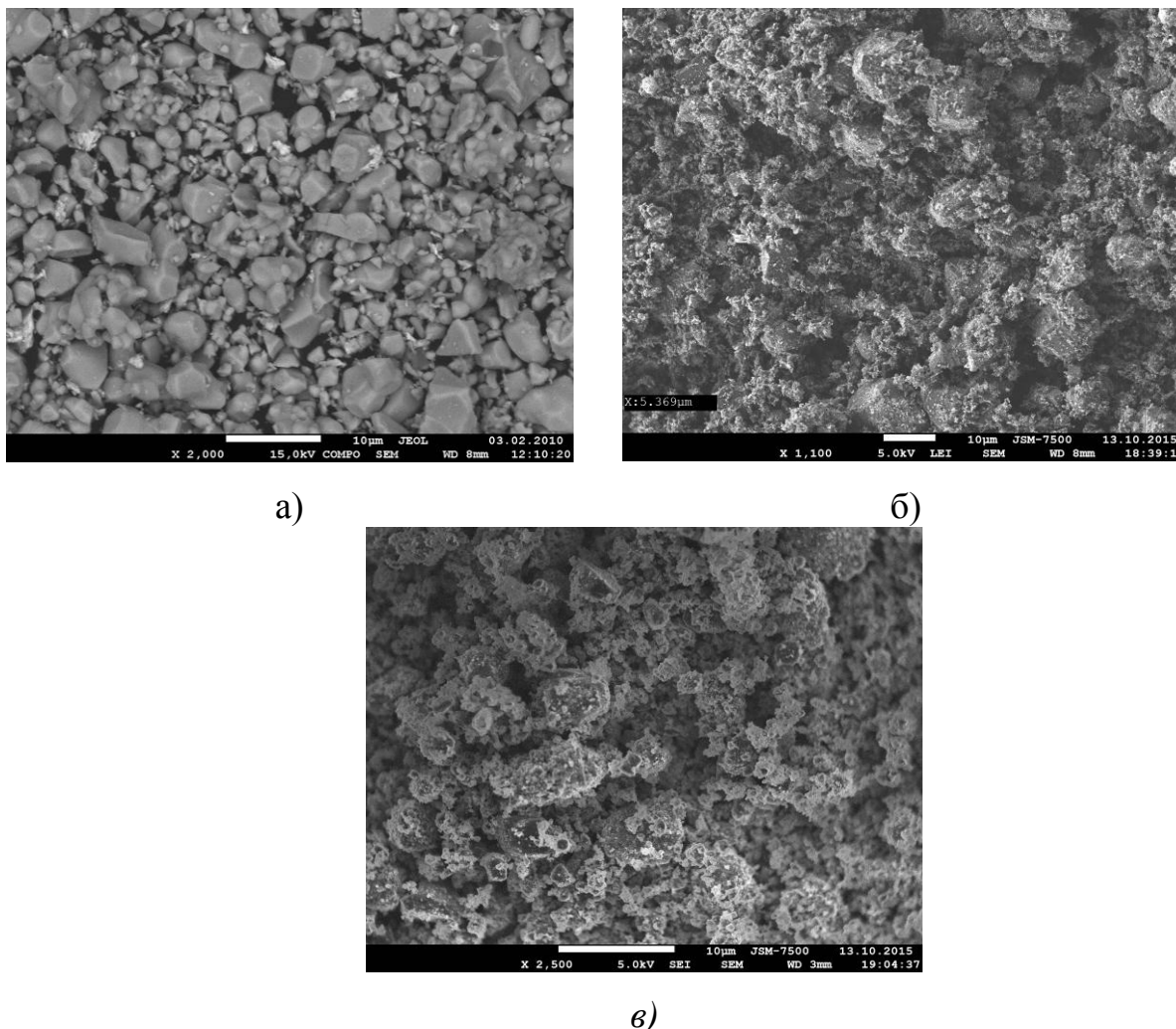


Рисунок 3 – Порошки твердых материалов после измельчения:
 а – карбид титана после 2 ч измельчения;
 б – кубический нитрид бора после 2 часов измельчения;
 в – карбид бора после 2 часов измельчения.

Одним из главных условий создания равномерной структуры композиционных покрытий при ВГН является однородность порошковой шихты напыляемого материала. На микрофотографиях (рисунок 3) видно, что в размолотой шихте присутствует некоторое количество фракции частиц значительно большей средней. Следовательно, при приготовлении порошковой шихты необходимо предусмотреть операцию контроля

гранулометрического состава размолотых порошков. Наиболее простым способом этого контроля является просев размолотого порошка через сита требуемого размера. Крупные частицы, оставшиеся на сите, подлежат повторному измельчению.

Выводы:

1. Предложенный способ предварительного расчета минимально возможного размера частиц при механическом измельчении твердых порошковых материалов, основанный на подходах линейной механики разрушения с использованием экспериментальных данных, позволил оценить предел измельчения материала с приемлемой для практического использования точностью.

2. Механическое измельчение в планетарных мельницах или атриторах с применением шаровидных размольных тел не позволяет добиться размера частиц твердого порошкового материала менее 20-30 нм.

3. Длительность измельчения твердых порошковых материалов в планетарных мельницах или атриторах необходимо ограничивать по причине образования значительного количества примесей. Для обеспечения стабильности гранулометрического состава порошкового материала после размола его необходимо просеивать через сито соответствующего размера с отсевом крупных частиц.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 7-17.
2. Гращенков Д.В., Чурсова Л.В. Стратегия развития композиционных и функциональных материалов /В сб.: Авиационные материалы и технологии: Юбилейный науч.-технич. сб. (приложение к журналу «Авиационные материалы и технологии»). М.: ВИАМ. 2012. С. 231-242.

3. Югай С.С., Каменева А.Л. Объемные наноструктурные материалы и наноструктурированные покрытия Научно-популярное пособие [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
http://pstu.ru/files/file/adm/abiturientu/obemnye_nanostrukturnye_materialy_i_nanostrukturirovannye_pokrytiya.pdf
4. С.В. Матренин, Б.Б. Овечкин. Наноструктурные материалы в машиностроении: учебное пособие /Томский политехнический университет. Томск.: Из-во Томского политехнического университета. 2009. 186 с.
5. Русинов П.О., Бледнова Ж.М., Балаев Э.Ю. Методические подходы и технические решения по формированию наноструктурированных слоев TiNi высокоскоростным газопламенным напылением // Известия Самарского научного центра РАН. 2013.Т.15. № 4(2). - С. 484-488.
6. Бутягин П.Ю. Успехи химии. 1984. №53. С. 1796-1777.
7. Пестриков В.М., Морозов Е.М. Механика разрушения. Курс лекций. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2012. – 552 с.
8. Скороход В. В. Фізико-хімічна кінетика в наноструктурних системах // В.В. Скороход, І.В. Уварова, А.В. Рагуля // Київ: Академперіодика, 2001. – 179 с.
9. Зуев Л.Б., Данилов В.И. Физические основы прочности материалов. /Долгопрудный: Изд-во Интеллект, 2013. – 376 с.
10. Биргер И.А., Мавлютов Р.Р. Сопротивление материалов: Учебное пособие. / М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1986.— 560 с.
11. С.С. Кипарисов, Ю.В. Левинский, А.П. Петров. Карбид титана. Получение, свойства, применение. / М.: Металлургия, 1989.
12. Звонарев Е.В., Кузей А.М., Шипило В.Б. Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора. / Республика Беларусь. Из-во Беларуская навука, 2003. – 335 с.
13. Кислый П.С., Кузенкова М.А., Бондарчук Н.И. Карбид бора. / Киев: Наукова думка, 1988. – 215 с.

References

1. Kablov E.N. Strategicheskie napravlenija razvitija materialov i tehnologij ih pererabotki na period do 2030 goda /V sb.: Aviacionnye materialy i tehnologii: Jubilejnyj nauch.-tehnič. sb. (prilozhenie k zhurnalу «Aviacionnye materialy i tehnologii»). М.: VIAM. 2012. S. 7-17.

2. Grashhenkov D.V., Chursova L.V. Strategija razvitija kompozicionnyh i funkcional'nyh materialov /V sb.: Aviacionnye materialy i tehnologii: Jubilejnyj nauch.-tehnič. sb. (prilozhenie k zhurnalу «Aviacionnye materialy i tehnologii»). М.: VIAM. 2012. S. 231-242.

3. Jugaj S.S., Kameneva A.L. Ob#emnye nanostrukturnye materialy i nanostrukturirovannye pokrytija Nauchno-populjarnoe posobie [Jelektronnyj resurs]. – Rezhim dostupa:

http://pstu.ru/files/file/adm/abiturientu/obemnye_nanostrukturnye_materialy_i_nanostrukturirovannye_pokrytiya.pdf

4. S.V. Matrenin, B.B. Ovechkin. Nanostrukturnye materialy v mashinostroenii: uchebnoe posobie /Tomskij politehnicheskij universitet. Tomsk.: Iz-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta. 2009. 186 s.
5. Rusinov P.O., Blednova Zh.M., Balaev Je.Ju. Metodicheskie podhody i tehnicheckie reshenija po formirovaniju nanostrukturirovannyh sloev TiNi vysokoskorostnym gazoplammennym napyleniem // Izvestija Samarskogo nauchnogo centra RAN. 2013.T.15. № 4(2). - S. 484-488.
6. Butjagin P.Ju. Uspehi himii. 1984. №53. S. 1796-1777.
7. Pestrikov V.M., Morozov E.M. Mehanika razrushenija. Kurs lekcij. – SPb. : COP «Professija», 2012. – 552 s.
8. Skorohod V. V. Fiziko-himichna kinetika v nanostrukturnih sistemah // V.V. Skorohod, I.V. Uvarova, A.V. Ragulja // Kiïv: Akademperiodika, 2001. – 179 s.
9. Zuev L.B., Danilov V.I. Fizicheskie osnovy prochnosti materialov. /Dolgoprudnyj: Izd-vo Intellekt, 2013. – 376 s.
10. Birger I.A., Mavljutov R.R. Soprotivlenie materialov: Uchebnoe posobie. / M.: Nauka. Gl. red. fiz.-mat. lit., 1986.— 560 s.
11. S.S. Kiparisov, Ju.V. Levinskij, A.P. Petrov. Karbid titana. Poluchenie, svojstva, primenenie. / M.: Metallurgija, 1989.
12. Zvonarev E.V., Kuzej A.M., Shipilo V.B. Poluchenie, svojstva i primenenie poroshkov almaza i kubicheskogo nitrida bora. / Respublika Belarus'. Iz-vo Belaruskaja navuka, 2003. – 335 s.
13. Kislyj P.S., Kuzenkova M.A., Bondarchuk N.I. Karbid bora. / Kiev: Naukova dumka, 1988. – 215 s.