

Научная статья

УДК 621.762

DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29308>



*М.В. Троцкий¹ , А.А. Попович¹,
В.В. Каминский², С.Ю. Петрович¹*

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия;

² Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

m_trotsky.ru@mail.ru

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИТРОБОРИДОВ ТИТАНА (Ti3B2N) МЕТОДАМИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И ИПС

Аннотация. Данная работа посвящена синтезу нитроборидов титана методом механохимического синтеза с последующим искровым плазменным спеканием (SPS) и плазменной сфероидизацией. Полученные материалы не отвечали требованиям грансостава для дальнейшего плазменного напыления и применения в качестве износостойких напыляемых покрытий. Для консолидации частиц была произведена спрейная сушка материала. Отсутствие стехиометрического состава Ti3B2N после 20 часов механической обработки смеси TiN – TiB2 свидетельствует о том, недостаточности либо времени, либо энергонасыщенности процесса для синтеза. Однако, если в качестве исходных компонентов использовать не вышеуказанные бинарные соединения, а металлический титан (Ti), нитрид бора (BN) и диборид титана (TiB2) – время обработки можно уменьшить до 5 часов, по истечении которых уже образуется соединение, близкое по стехиометрии к искомому. Диапазон значений твёрдости у полученных соединений после SPS составляет от 16800 до 22560 МПа, а в среднем – 19570 МПа.

Ключевые слова: механосинтез, изностойкие покрытия, коррозионностойкие покрытия, керамические материалы, нитроборид титана, SPS, плазменная сфероидизация, спрейная сушка.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90103.

Для цитирования:

Троцкий М.В., Попович А.А., Каминский В.В., Петрович С.Ю. Разработка технологических основ получения многокомпонентных соединений на основе нитроборидов титана (Ti3B2N) методами механохимического синтеза и ИПС // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 3. С. 111–123. DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29308>



*M.V. Trotsky¹✉, A.A. Popovich¹,
V.V. Kaminskii², S.Yu. Petrovich¹*

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St. Petersburg, Russia;

² ITMO University, St. Petersburg, Russia

✉ m_trotsky.ru@mail.ru

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGICAL FUNDAMENTALS FOR PRODUCTION OF MULTICOMPONENT COMPOUNDS BASED ON TITANIUM NITROBORIDES (Ti₃B₂N) BY MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS AND SPS

Abstract. This work is devoted to the synthesis of titanium nitroborides by mechanochemical synthesis followed by spark plasma sintering (SPS) and plasma spheroidization. The obtained materials did not meet the requirements of the grain size composition for further plasma spraying and use as wear-resistant sprayed coatings. To consolidate the particles, spray drying of the material was carried out. The absence of the stoichiometric composition of Ti₃B₂N after 20 hours of mechanical treatment of the TiN – TiB₂ mixture indicates that either the time or the energy saturation of the process for synthesis is insufficient. However, if we use metallic titanium (Ti), boron nitride (BN) and titanium diboride (TiB₂) instead of the above binary compounds as initial components, the processing time can be reduced to 5 hours: this period already produces a compound with the stoichiometry close to the required one. The range of hardness values for the obtained compounds after SPS is from 16800 to 22560 MPa, 19570 MPa on average.

Keywords: mechanosynthesis, wear-resistant coatings, corrosion-resistant coatings, ceramic materials, titanium nitrobide, SPS, plasma spheroidization, spray drying.

Acknowledgements: The study was carried out with financial support from the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 20-33-90103.

Citation:

M.V. Trotsky, A.A. Popovich, V.V. Kaminskii, S.Yu. Petrovich, Development of technological fundamentals for production of multicomponent compounds based on titanium nitroborides (Ti₃B₂N) by mechanochemical synthesis and SPS, Global Energy, 29 (03) (2023) 111–123, DOI: <https://doi.org/10.18721/JEST.29308>

Введение. В последние годы наблюдается повышенный интерес к технологиям производства керамических материалов на основе титана, обладающих свойствами, уровень которых по соотношению «цена-качество» превосходит уровень аналогичных материалов на основе других металлов. Прочность соединения с металлом у современных титановых керамических изделий соответствует уровню металлокерамических систем на основе благородных металлов или сплавов из них.

Керамические соединения системы Ti-B-N обладают высокой твердостью, что обусловлено их кристаллической структурой. Например, титан-нитрид (TiN) обладает твердостью 22–24 ГПа, борид титана (TiB₂) – 25–30 ГПа, а борид-нитрид титана (TiBN) – 28–35 ГПа [1]. В работе [2] была измерена твердость TiB₂N методом микроиндейтования. Было показано, что твердость TiB₂N составляет около 31 ГПа. В работе [3] была измерена твердость TiBN методом наноиндейтирования. Было показано, что твердость TiBN составляет около 27 ГПа. В другой работе [4] было показано, что твердость Ti₂BN и Ti₃BN составляет соответственно 22,6 ГПа и 21,2 ГПа. Также



эти соединения обладают высокой прочностью, что делает их перспективными материалами для изготовления режущих инструментов, абразивных материалов и других приложений, требующих высокой износостойкости.

Керамические соединения системы Ti-B-N обладают высокой термостойкостью, что делает их перспективными для применения в условиях высоких температур. Например, титан-нитрид (TiN) и борид-нитрид титана (TiBN) могут выдерживать температуры до 1200 °C, а борид титана (TiB₂) – до 1700 °C [5]. Это делает эти соединения полезными для изготовления компонентов турбин, газовых турбин, высокотемпературных печей и других приложений, где требуется стойкость к высоким температурам [6].

Керамические соединения системы Ti-B-N также обладают высокой стойкостью к химической коррозии. Например, титан-нитрид (TiN) и борид-нитрид титана (TiBN) обладают высокой стойкостью к окислению и коррозии в агрессивных средах, таких как кислоты и щелочи. Это делает эти соединения полезными для применения в условиях химической атаки [7].

В настоящее время диборид титана (TiB₂) занял прочное место в промышленности благодаря своим уникальным механическим и физическим характеристикам – повышенной температуре плавления (3225 °C), низкому ТКЛР ($4,6 \times 10^{-6}$ K), высокой твердости, повышенному значению модуля упругости (более 500 ГПа), высокой стойкости к окислению, химической стабильности и высокой электропроводности. Спекание этого вещества затруднено, особенно в нелегированных видах, за счет прочной ковалентной связи, наличия оксидных слоев на его частицах и очень низкого коэффициента самодиффузии [8]. С одной стороны, достижение полностью плотного монолитного TiB₂ требует высоких внешних давления и температуры спекания (> 2500 °C) [9], с другой стороны, выполнение таких условий спекания может привести к чрезмерному росту зерна и как следствие этого – к низким механическим свойствам компакта [10]. В последние годы многие исследователи пытались преодолеть вышеупомянутые ограничения следующими способами: 1) оптимизация методов обработки; 2) введение различных добавок для спекания керамических материалов, включая нитриды (BN, AlN и Si₃N₄), карбиды (TaC, B₄C, WC, TiC, NbC и SiC), силициды (MoSi₂), оксиды (Al₂O₃), бориды (ZrB₂) [11]. Также для получения тонкой микроструктуры может быть полезным искровое плазменное спекание (SPS) [12] благодаря относительно низкой температуре процесса по сравнению с альтернативными технологиями – горячим прессованием, спеканием без давления и т. д. – и короткому времени выдержки совместно с высоким давлением при спекании.

В работе [13] были изучены влияние размера частиц и условий спекания в ходе проведения SPS на свойства спечённых композитов на основе TiB₂. При компактировании по режиму: температура – 1800 °C, давление 30 МПа, время выдержки – 15 мин образца, армированного частицами SiC 200 нм, была достигнута плотность компакта 99,5%. Аналогичная работа проводилась по изучению влияния температуры SPS и времени выдержки на уплотнение TiB₂ – SiC [14]. Этим исследованием были определены оптимальные условия SPS, которые обеспечивают относительную плотность выше 99% – температура спекания 1900 °C и время выдержки 10 минут.

Также были выполнены некоторые ценные исследования о влиянии некоторых нитридных добавок на развитие микроструктуры и уплотнение керамики TiB₂ – SiC. В работе [15] к композиту TiB₂ – 20 об. % SiC, спеченному при 1900 °C с помощью SPS добавили 5 мас. % TiN, что позволило получить почти полностью плотный компакт.

В исследовании [16] оценивалось влияние добавки BN на консолидацию и микроструктурные аспекты композиционного материала TiB₂ – SiC. Для этого методом искрового плазменного спекания при 1900 °C были изготовлены два образца на основе TiB₂-20 об. % SiC – с 5 мас. % BN и без него. Внешнее давление и время выдержки в обоих случаях составили 40 МПа и 7 минут соответственно. Введение BN в матрицу TiB₂ привело к получению более тонкой микроструктуры, чем у спеченного монолитного TiB₂ – SiC без BN.



Обычно пленки Ti-B-N получают химическим осаждением из паровой фазы (CVD), плазменным CVD, дуговым физическим осаждением из паровой фазы (PVD) и магнетронным распылением. Однако все перечисленные способы подвержены следующим существенным недостаткам: высокая стоимость необходимого для реализации процесса оборудования, сложность получения больших объемов вследствие долгого процесса наслаждания.

Целью работы является разработка технологических основ получения многокомпонентных соединений на основе нитроборида титана (Ti_3B_2N) методами механохимического синтеза и СВС, пригодных для последующего применения в качестве напыляемых покрытий.

Материалы и методы

Методы

Механохимический синтез

Механохимический синтез проводилось на аттиторе марки Union Process SD-5 (США). Он предназначен для измельчения, механического легирования и реакционного размола порошковых смесей с целью формирования ультрадисперсной однородной структуры материала.

Аппарат состоит из размольной емкости, заполненной мелющими телами, и вращающегося вала (ворошилья), размещенного по оси размольной емкости, снабженного радиально расположенным стержнями, погруженными в шаровую загрузку. При вращении ворошилья радиальные стержни вовлекают в движение мелющие тела. Движение мелющих тел в аттиторе происходит по довольно сложным траекториям. Шары в аттиторе двигаются не только в горизонтальной плоскости, также в объеме размольной камеры наблюдается интенсивное вертикальное перемещение («конвективные» потоки), способствующие перемешиванию обрабатываемого материала. В ходе обработки частицы материала испытывают ударное и истирающее (сдвиговое) воздействие. Движение мелющих тел в аттиторе можно сравнить с перемешиванием вязкой жидкости в резервуаре.

Механохимический синтез порошковых смесей системы $TiB_2 - TiN$ производили в аттиторе при частоте вращения импеллера 272 об/мин. Загрузка размольных тел – 30 кг. Масса шихты – 1 кг. Химический состав исходных шихт представлен в табл. 2. Через каждые 2000 секунд аттитор останавливали для охлаждения реакционной смеси и отбора проб. Общее время обработки материала составило 20 часов.

Плазменная сфероидизация

Экспериментальные исследования плазменной сфероидизации порошков проводились на установке Tek-15 производства Tekna Plasma Systems Inc. (Канада). Установка плазменной сфероидизации TekSphero 15 оснащена высокочастотным генератором максимальной мощностью 15 кВт. Рабочая частота находится в диапазоне от 2 до 4 МГц.

В общем виде процесс сфероидизации материалов можно представить состоящим из трех стадий: нагрев и плавление порошка, пролёт капель по траектории → от → плазмотрона → в → реактор, и наконец, кристаллизация → и → охлаждение. При этом воздействие плазмы может приводить к перегреву и испарению частиц порошка с последующей конденсацией в виде субмикронных частиц. Тепловая мощность, отбираемая от плазмы при вводе в нее частиц порошка, является наиболее важной характеристикой процесса. Именно эта величина лежит в основе анализа эффективности, совершенствования и оптимизации режимов обработки порошков в высокочастотных плазменных установках. Технологические параметры плазменной сфероидизации нитроборидов титана представлена в табл. 1.

Искровое плазменное спекание

В работе использовалась установка искрового-плазменного спекания HPD 25 FCT Systeme GmbH. В процессе спекания образец разогревается прямым пропусканием коротких импульсов постоянного тока при наружном механическом давлении, в результате чего время цикла нагрева



сокращается до нескольких минут. Агломерационная активность материалов возрастает за счет процессов, протекающих в точках соприкосновения частиц порошка, и при этом не происходит роста размера зерна. Процесс спекания проводят в вакууме, аргоне, азоте или гелии, что позволяет избежать окисления.

Искровое плазменное спекание (SPS) проводили в следующем режиме: прессование с давлением 44,2 МПа без нагрева; нагрев прессовки до 1800 °С при одновременном нагружении давлением 132,6 МПа; выдержка прессовки 5 минут.

Таблица 1
Технологические параметры плазменной сфероидизации Ti_3B_2N

Table 1

Technological parameters of Ti_3B_2N plasma spheroidization

| Хими-ческий состав порошка, г/мин | Мощность установки, кВт | Давление в реакторе, атм | Плазмообразующий газ, л/мин | Расход плазмообразующего газа, л/мин | Расход центрального газа, л/мин | Расход несущего газа, л/мин | Скорость подачи порошка, |
|-----------------------------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Ti_3B_2N | 15 | 1 | Ar + He | 30(Ar) + 5(He) | 15 | 2 | 8 |

Спрейная сушка

Высокоскоростная центробежная распылительная сушилка серии LPG- 5 представляет собой специальное оборудование, подходящее для сушки эмульсионных и суспензированных жидкостей. При распылении материала со связующим происходит уменьшение удельной площади поверхности. В процессе распыления происходит испарение около 65–98 % жидкости. Время высыхания 5–10 секунд.

Спрейную сушку порошка Ti_3B_2N проводил при температуре 95 °С в течение 30 минут, скорость подачи порошка 42,5 г / мин. Частота распылителя 200 Гц. Частота вентилятора 50 Гц. Концентрация связующего поливинилового спирта (ПВС) в воде – 2%. Соотношение связующего с порошком: 650 мл ПВС / 1280 г Ti_3B_2N + 650 мл изопропилового спирта.

Материалы

Две шихты, химический состав которых приведён в табл. 2, были подвергнуты механохимическому синтезу, плазменной сфероидизации и искровому плазменному спеканию.

Таблица 2
Химический состав исходных шихт

Table 2

Chemical composition of initial mixtures

| Шихта | Содержание, мас. % | | | |
|-------|--------------------|--------------------------|----------|------------|
| | TiN (99, 9%) | TiB ₂ (99,9%) | BN (99%) | Ti (99,8%) |
| № 1 | 25 | 75 | — | — |
| № 2 | — | 47,8 | 22,4 | 29,8 |

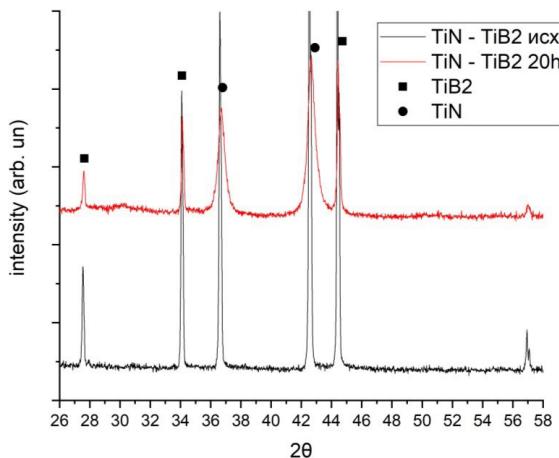


Рис. 1. Дифрактограммы TiN-TiB₂ (шихта №1) до и после механохимической обработки в течение 20 ч
Fig. 1. X-ray diffraction patterns of TiN-TiB₂ (mix. No. 1) before and after mechanochemical processing for 20 hours

Экспериментальная часть

После проведения полного механосинтеза в течение 20 ч был проведен РФА полученного продукта и сравнение его с РФА исходной смеси (рис. 1).

Дифрактограмма исходной смеси представляет собой строго сформированные пики, присущие кристаллическим веществам. Можно отметить, что они имеют высокое значение интенсивности и острую форму самого пика, что свидетельствует о бездефектной кристаллической структуре.

Дифрактограмма продукта 20 часов обработки демонстрирует незначительное уширение пиков из-за увеличения дефектности кристаллической решетки вследствие высокоэнергетической обработки, при этом интенсивность всех пиков снизилась, а их полуширина увеличилась. Незначительное уширение пиков свидетельствует о недостаточности приложенной энергии во время механической обработки. Практически не наблюдается растворение исходных элементов, синтез если и протекает, то очень медленно.

Значения микротвердости фрагментов прессовки SPS представлено в табл. 3.

Таблица 3
Значения микротвердости фрагментов прессовки SPS продукта обработки шихты № 1

Table 3

Microhardness of the SPS product compact fragments mixture No. 1 after treatment

| № фрагмента | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-----------------------------|-------|-----|-------|-------|-------|-----|
| Значение микротвердости, HV | 580 | 586 | 590 | 601 | 588 | 603 |
| | 565 | 602 | 620 | 596 | 605 | 595 |
| | 570 | 580 | 613 | 580 | 612 | 581 |
| В среднем, HV | 571.6 | 575 | 607.6 | 592.3 | 601.6 | 593 |

Низкие значения твердости полученных материалов после механохимического синтеза также свидетельствуют о недостаточности энергетики процесса. Продолжение механохимического нецелесообразно.

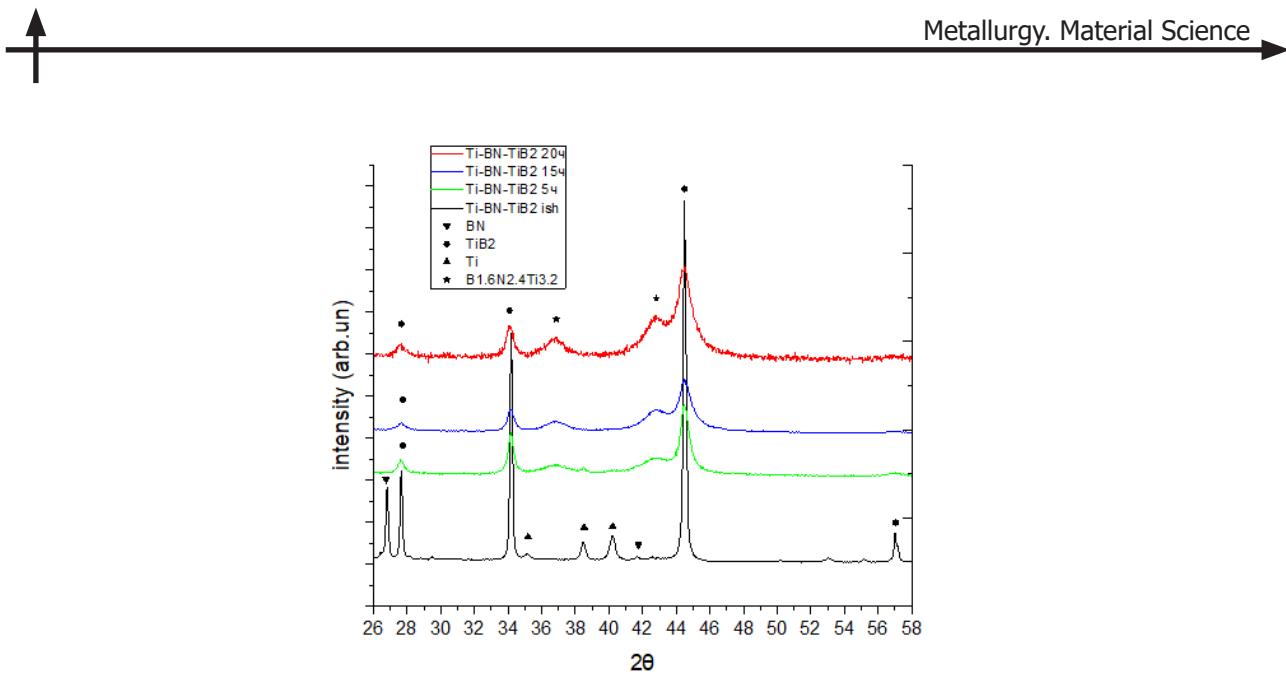


Рис. 2. Дифрактограммы смеси Ti – BN – TiB₂ (шихта №2) до и после механохимического синтеза (5 ч – зелёная, 15 ч – синяя, 20 ч – красная кривые)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the Ti – BN – TiB₂ mixture (mix. No. 2) before and after mechanochemical synthesis (5 h – green, 15 h – blue, 20 h – red curves)

Серия экспериментов с шихтой № 2

Чтобы искоренить проблему с «недостатком» энергоёмкости процесса и для снижения длительности его проведения было решено провести синтез на «стыке» механики и химии. Исходными элементами было решено выбрать не нитрид титана и диборид титана, а металлический титан, нитрид бора и диборид титана в пропорциях, необходимых для синтеза соединения Ti₃B₂N (шихта № 2).

Механохимический синтез шихты №2

Как можно заметить, после 5 часов (рис. 2) механохимического синтеза Ti – BN – TiB₂ уже начинается частичное растворение Ti и BN между собой с образованием твердого раствора. Уширение пиков и уменьшение интенсивности является следствием одновременного протекания трёх процессов разной сущности:

а) химической реакции Ti с BN с образованием неравновесного соединения с общей формулой TiaB_bN_c;

б) механическим (сугубо физическим) эффектом проникновения атомов вновь образованного соединения TiaB_bN_c в решётку TiB₂ за счёт высокоэнергетического воздействия стальных шаров на частицы; в) химической реакции соединения TiaB_bN_c и TiB₂ с образованием нового финишного соединения с общей формулой TidBeNf.

Также можно заметить, что после 5 часов механического легирования полностью исчезает пик металлического титана $2\theta = 40^\circ$. Существенного изменения рефлексов после 15 и 20 часов не обнаружено, что свидетельствует об окончании синтеза и нецелесообразности дальнейшей обработки с точки зрения химического синтеза, но не с точки зрения механической активации поверхности вновь образованных частиц.

После механического синтеза полученные материалы были спрессованы методом искрового плазменного спекания и определена твердость образцов. Материал, полученный в результате механохимического синтеза шихты №2, был подвергнут искровому плазменному спеканию.

В результате проведения sps дефектность кристаллической решетки заметно снизилась, о чем свидетельствует понижение значений полуширины всех пиков.

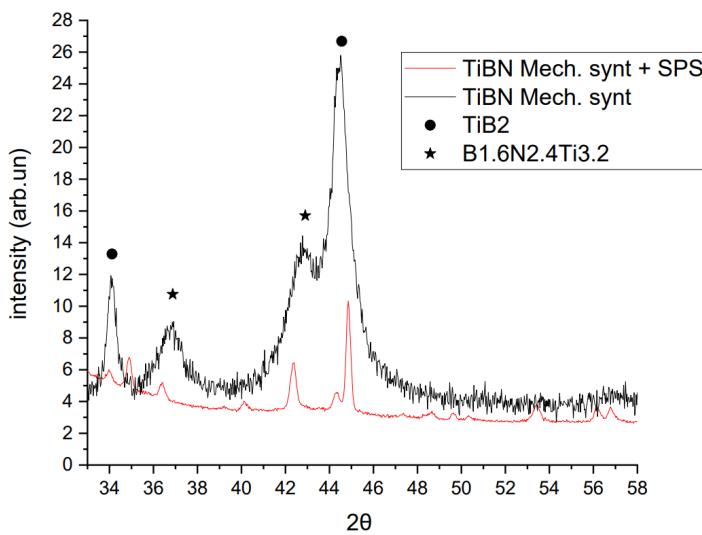


Рис. 3. Дифрактограммы смеси Ti – BN – TiB₂ (шихта №2) после механохимического синтеза (черная кривая) и после искрового плазменного спекания (красная кривая)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the Ti – BN – TiB₂ mixture (mix. No. 2) after mechanochemical synthesis (black curve) and after spark plasma sintering (red curve)

Значения микротвердости фрагментов прессовки SPS представлено в табл. 4.

Таблица 4
Значения микротвердости фрагментов прессовки SPS продукта обработки шихты № 2
Table 4
Microhardness of the SPS product compact fragments mixture No. 1 after treatment

| № фрагмента | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----------------------------|--------|------|------|--------|--------|
| Значение микротвердости, HV | 1724 | 2256 | 1980 | 1753 | 2085 |
| | 1815 | 1914 | 1850 | 1680 | 1873 |
| | 1941 | 2040 | 2056 | 1696 | 1987 |
| В среднем, HV | 1826,6 | 2070 | 1962 | 1709,6 | 2221,6 |

Измерение проводили 5 раз для каждого фрагмента разрезанной прессовки после sps, после чего максимальные и минимальные значения отбрасывали, а из оставшихся вычисляли среднее арифметическое. Диапазон значений составляет от 1680 до 2256 МПа, а в среднем – 1957 МПа.

Сопоставляя полученные значения твердости материала Ti-BN-TiB₂ со значениями, которые были получены при испытаниях материала TiN-TiB₂, можно констатировать, что при равных режимах механической обработки наиболее целесообразно синтез проводить через реакцию Ti – BN – TiB₂.

Спрейная сушка и плазменная сфеороидизация продукта, полученного в результате проведения механохимического синтеза шихты №2

Основная проблема применения полученных соединений в качестве покрытий заключается в том, что размер их частиц недостаточно удобен для проведения плазменной сфеороидизации и дальнейшего плазменного напыления. Вдобавок к этому, в процессе механического легирования происходит также и измельчение и без того хрупких материалов.

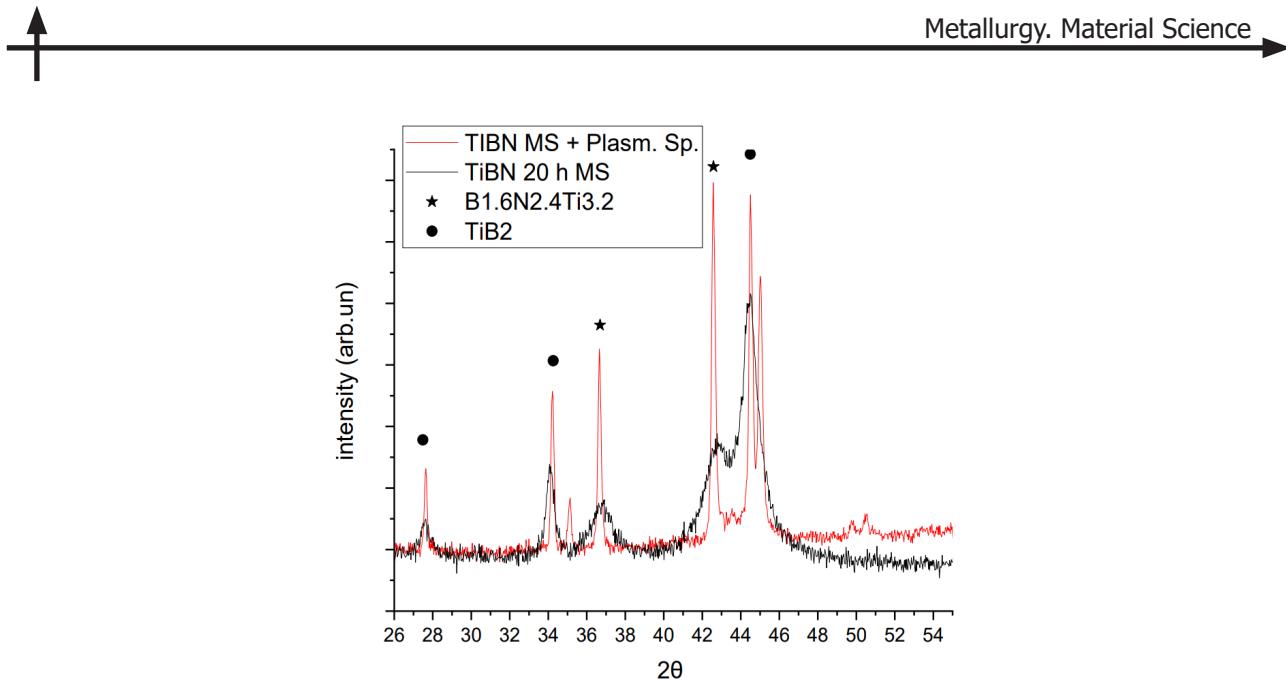


Рис. 4. Дифрактограммы смеси Ti – BN – TiB₂ (шихта №2) после механохимического синтеза (черная кривая) и после плазменной сфероидизации (красная кривая)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the Ti – BN – TiB₂ mixture (mix. No. 2) after mechanochemical synthesis (black curve) and after plasma spheroidization (red curve)

Чтобы решить проблему неподходящего грансостава для дальнейшей плазменной сфероидизации и последующего напыления, было решено провести эксперимент по спрейной сушке материала.

Таблица 5
Гранулометрический состав и технологические параметры полученных материалов

Table 5

Granulometric composition and technological parameters of the obtained materials

| Обработка шихты № 2 | Характеристические значения гранулометрического состава, мкм | | | Технологические параметры порошков | | |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------|-----|------|---------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------------|
| | d10 | d50 | d90 | Насыпная плотность, г/см ³ | Плотность утряски, г/см ³ | Удельная поверхность, см ² /г |
| Механохимический синтез | 0,6 | 7,5 | 26,9 | 1,29 | 1,72 | 5688 |
| Спрейная сушка | 20 | 40 | 55 | 1,22 | 1,49 | 2658 |
| Плазменная сфероидизация | 20 | 42 | 76 | 1,64 | 2,15 | 1003 |

Вследствие приложения больших энергий в ходе механохимического синтеза происходит искажение кристаллической решетки, результатом чего является изменение межатомного расстояния и накопление внутренних дефектов.

В процессе сфероидизации происходит термообработка частиц в плазме, следствием чего является рекристаллизация материала. Из дифрактограммы материала после сфероидизации мож-

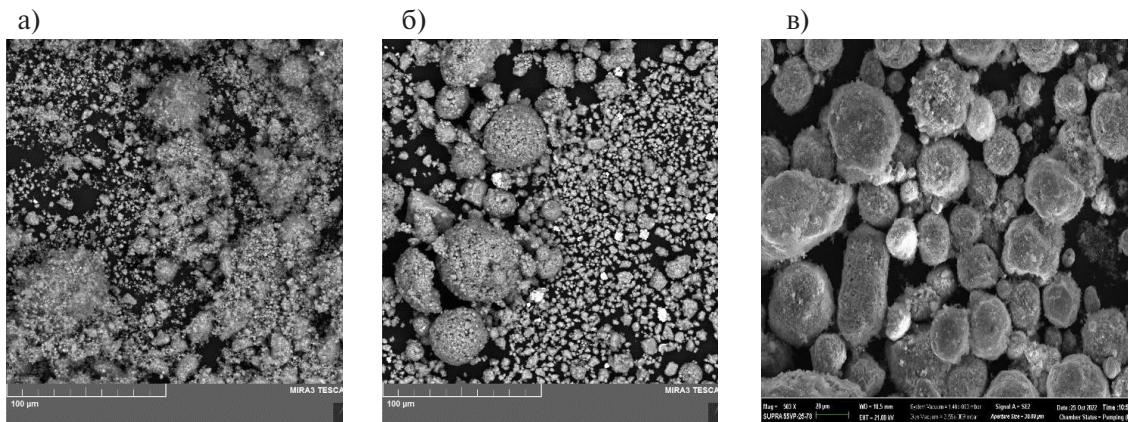


Рис. 5. Морфология поверхности полученных материалов, а – морфология поверхности $\text{Ti}_3\text{B}_2\text{N}$ после МС, б – морфология поверхности $\text{Ti}_3\text{B}_2\text{N}$ после механохимического синтеза и спрейной сушки, в – морфология поверхности $\text{Ti}_3\text{B}_2\text{N}$ после механохимического синтеза, спрейной сушки и плазменной сфероидизации

Fig. 5. Surface morphology of the obtained materials, a – $\text{Ti}_3\text{B}_2\text{N}$ surface morphology after MA, b – $\text{Ti}_3\text{B}_2\text{N}$ surface morphology after mechanochemical synthesis and spray drying, c – $\text{Ti}_3\text{B}_2\text{N}$ surface morphology after mechanochemical synthesis, spray drying and plasma spheroidization

но заметить, что происходит восстановление параметров кристаллической решетки и уменьшение полуширины пиков, отчего дифракционные рефлексы детектируют уменьшение количества ее дефектов.

Как видно из табл. 5, рис. 5, увеличение значений d_{10} , d_{50} , d_{90} , насыпной плотности, плотности утряски и удельной поверхности связано с эффектом консолидации частиц в процессе спрейной сушки. Полученный порошок подходит для дальнейшей плазменной сфероидизации.

На рис. 5 представлена морфология материала $\text{Ti}_3\text{B}_2\text{N}$ после механохимического синтеза, последующей спрейной сушки и дальнейшей плазменной сфероидизации. Можно заметить изменение форм частиц от оскольчатой до практически сферической.

Заключение

Проведённые исследования подтвердили принципиальную возможность получения соединений нитроборидов титана, а именно соединения $\text{B}_{1,6}\text{N}_{2,4}\text{Ti}_{3,2}$ методом механохимического синтеза.

Отсутствие стехиометрического состава $\text{Ti}_3\text{B}_2\text{N}$ после 20 часов механической обработки смеси $\text{TiN} - \text{TiB}_2$ свидетельствует о том, недостаточности либо времени, либо энергонасыщенности процесса для синтеза. Однако, если в качестве исходных компонентов использовать не вышеуказанные бинарные соединения, а металлический титан, нитрид бора и диборид титана – время обработки можно уменьшить до 5 часов, по истечении которых уже образуется соединение, близкое по стехиометрии к искомому.

Диапазон значений твёрдости у полученных соединений после SPS составляет от 16800 до 22560 МПа, а в среднем – 19570 МПа.

Уникальность примененной технологии состоит в том, что, невзирая на отсутствие литературных источников по получению кем-либо ранее указанных соединений способами механохимического синтеза через реакцию $\text{Ti} + \text{BN} + \text{TiB}_2$ с последующим SPS, плазменной сфероидизацией и спрейной сушкой, в результате настоящего исследования произведен синтез материала, пригодного для дальнейшего применения в качестве напыляемых покрытий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Иванова Н.М. ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДОВ ТИТАНА, ОСАЖДЕННЫЕ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ: МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ / Н.М. Иванова [и др.] // XX Международная научно-практическая конференция «СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ» Секция 12: Наноматериалы, нанотехнологии и новая энергетика – Томск, 2011. – С. 327–328.
- [2] Kovarik O. Mechanical properties and fatigue crack growth in tungsten deposited by RF-plasma // Surface and Coatings Technology – 2021 – P. 410.
- [3] Tian J.J. Effect of coating composition on the micro-galvanic dissolution behavior and antifouling performance of plasma-sprayed laminated-structured CuTi composite coating / Tian J.J. [and oth.] // Surface and Coatings Technology – 2021 – P. 410.
- [4] Luo X.Y. In vitro analysis of cell compatibility of TiCuN films with different Cu contents / Luo, X. Y. [and oth.] // Surface and Coatings Technology – 2021 – P. 408.
- [5] Rahmati Z. Effects of pre-heat treatment of the consumable rod on the microstructural and mechanical properties of the friction surfaced Al-Cu-Mg alloy over pure aluminum / Rahmati Z. [and oth.] // Surface and Coatings Technology – 2021 – P. 410.
- [6] Shahedi Asl M. Reactive spark plasma sintering of TiB_2 –SiC–TiN novel composite / M. Shahedi Asl. [and oth.] // Int. J. Refract. Metals Hard Mater. – 2019 – P. 119–126.
- [7] Ghafuri F. Effects of SPS parameters on the densification and mechanical properties of TiB_2 -SiC composite / F. Ghafuri. [and oth.] // Ceram. Int. 45 – 2019 – P. 10550–10557.
- [8] Gissler W. Structure and properties of Ti-B-N coatings // Surface and Coatings Technology, 68–69(C) – 1994 – P. 556–563.
- [9] Hammer P. Titanium boron nitride coatings of very high hardness // Surface and Coatings Technology. – 1994 – P. 194–198.
- [10] Mollart T.P. Tribological behaviour of homogeneous Ti-B-N, Ti-B-N-C and TiN/h-BN/ TiB_2 multi-layer coatings // Surface and Coatings Technology, 86–87 (PART 1). – 1996 – P. 231–236.
- [11] Nguyen V.H. Role of co-addition of BN and SiC on microstructure of TiB_2 -based composites densified by SPS method // Ceramics International, 46 (16). – 2020 – P. 25341–25350.
- [12] Ahmadi B. Densification improvement of spark plasma sintered TiB_2 -based composites with micron-, submicron- and nano-sized SiC particulates // Ceram. Int. – 2018 – P. 11431.
- [13] Zhou S.Y., Pelenovich V.O., Han B., Yousaf M.I., Yan S.J., Tian C.X., Fu D.J. Effects of modulation period on microstructure, mechanical properties of TiBN/TiN nanomultilayered films deposited by multi arc ion plating. Vacuum 2016, 126, 34–40.
- [14] Lin J., Moore J.J., Mishra B., Pinkas M., Sproul W.D. The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings. Acta Mater. 2010, 58, 1554–1564.
- [15] Kurooka S., Ikeda T., Kohama K., Tanaka T., Tanaka A. Formation and characterization of BN films with Ti added. Surf. Coat. Technol. 2003, 166, 111–116.
- [16] Holzschuh H. Deposition of Ti-B-N (single and multilayer) and Zr-B-N coatings by chemical vapor deposition techniques on cutting tools. Thin Solid Films 2004, 469–470, 92–98.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ТРОЦКИЙ Михаил Вадимович – инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.
 E-mail: m_trotsky.ru@mail.ru
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9178-2807>



ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич – директор ИММиТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.
E-mail: popovicha@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5974-6654>

КАМИНСКИЙ Владимир Владимирович – заведующий лабораторией, Университет ИТМО, канд. физ.-мат. наук.
E-mail: vvkaminskii@itmo.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4388-2459>

ПЕТРОВИЧ Сергей Юрьевич – заведующий лабораторией, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.
E-mail: lmpa2010-new@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5391-9024>

REFERENCES

- [1] N.M. Ivanova, COATINGS BASED ON TITANIUM OXYNITRIDES DEPOSITIONED BY THE METHOD OF REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING: SURFACE MORPHOLOGY AND CHEMICAL COMPOSITION / N.M. Ivanova [and others] // XX International Scientific and Practical Conference "MODERN TECHNOLOGY AND TECHNOLOGIES" Section 12: Nanomaterials, nanotechnologies and new energy – Tomsk, 2011. – P. 327–328.
- [2] O. Kovarik, Mechanical properties and fatigue crack growth in tungsten deposited by RF-plasma // Surface and Coatings Technology – 2021 – P. 410.
- [3] J.J. Tian, Effect of coating composition on the micro-galvanic dissolution behavior and antifouling performance of plasma-sprayed laminated-structured CuTi composite coating / Tian J.J. [and oth.] // Surface and Coatings Technology – 2021 – P. 410.
- [4] X.Y. Luo, In vitro analysis of cell compatibility of TiCuN films with different Cu contents / Luo X.Y. [and oth.] // Surface and Coatings Technology – 2021 – P. 408.
- [5] Z. Rahmati, Effects of pre-heat treatment of the consumable rod on the microstructural and mechanical properties of the friction surfaced Al-Cu-Mg alloy over pure aluminum / Rahmati Z. [and oth.] // Surface and Coatings Technology – 2021 – P. 410.
- [6] M. Shahedi Asl., Reactive spark plasma sintering of TiB_2 –SiC–TiN novel composite / M. Shahedi Asl. [and oth.] // Int. J. Refract. Metals Hard Mater. – 2019 – P. 119–126,
- [7] F. Ghafuri, Effects of SPS parameters on the densification and mechanical properties of TiB_2 -SiC composite / F. Ghafuri. [and oth.] // Ceram. Int. 45 – 2019 – P. 10550–10557.
- [8] W. Gissler, Structure and properties of Ti-B-N coatings // Surface and Coatings Technology, 68–69 (C) – 1994 – P. 556–563.
- [9] P. Hammer, Titanium boron nitride coatings of very high hardness // Surface and Coatings Technology. – 1994 – P. 194–198.
- [10] T.P. Mollart, Tribological behaviour of homogeneous Ti-B-N, Ti-B-N-C and TiN/h-BN/ TiB_2 multi-layer coatings // Surface and Coatings Technology, 86–87(PART 1). – 1996 – P. 231–236.
- [11] V.H. Nguyen, Role of co-addition of BN and SiC on microstructure of TiB_2 -based composites densified by SPS method // Ceramics International, 46 (16). – 2020 – P. 25341–25350.
- [12] B. Ahmadi, Densification improvement of spark plasma sintered TiB_2 -based composites with micron-, submicron- and nano-sized SiC particulates // Ceram. Int.– 2018 – P. 11431.
- [13] S.Y. Zhou, V.O. Pelenovich, B. Han, M.I. Yousaf, S.J. Yan, C.X. Tian, D.J. Fu, Effects of modulation period on microstructure, mechanical properties of TiBN/TiN nanomultilayered films deposited by multi arc ion plating. Vacuum 2016, 126, 34–40.



- [14] J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul, The structure and mechanical and tribological properties of TiBCN nanocomposite coatings. *Acta Mater.* 2010, 58, 1554–1564.
- [15] S. Kurooka, T. Ikeda, K. Kohama, T. Tanaka, A. Tanaka, Formation and characterization of BN films with Ti added. *Surf. Coat. Technol.* 2003, 166, 111–116.
- [16] H. Holzschuh, Deposition of Ti-B-N (single and multilayer) and Zr-B-N coatings by chemical vapor deposition techniques on cutting tools. *Thin Solid Films* 2004, 469–470, 92–98.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Mikhail V. TROTSKY – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: m_trotsky.ru@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9178-2807>

Anatoliy A. POPOVICH – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: popovicha@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5974-6654>

Vladimir V. KAMINSKII – *ITMO University.*
E-mail: vvkaminskii@itmo.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4388-2459>

Sergey Yu. PETROVICH – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.*
E-mail: lmpa2010-new@mail.ru
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5391-9024>

Поступила: 07.08.2023; Одобрена: 07.09.2023; Принята: 10.09.2023.
Submitted: 07.08.2023; Approved: 07.09.2023; Accepted: 10.09.2023.