

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

На правах рукописи

Подпись аспиранта

Троцкий Михаил Вадимович

ФИО аспиранта

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОСНОВ
ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ НИТРОБОРИДОВ И
ОКСИКАРБОНИТРИДОВ ТИТАНА (Ti_3B_2N и $TiC_xN_{(1-x)}O$)
МЕТОДАМИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА И СВС

*наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными
буквами)*

22.06.01 05 «Порошковая металлургия и композиционные материалы»
отрасль науки (шифр и наименование научной специальности)

22.06.01 Технологии материалов

наименование направленности (шифр и наименование направления)

Академическая степень

**Исследователь. Преподаватель-
исследователь**

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

Научный руководитель:

Д.т.н., Проф., директор ИММиТ,
Попович Анатолий Анатольевич

*ученая степень, ученое звание, должность,
ФИО полностью*

Санкт-Петербург, 2022

Научный доклад выполнен в Институте машиностроения, материалов и транспорта федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Научный руководитель,
д.т.н., Проф., директор ИММиТ

(подпись) Попович А.А.

Рецензент, к.т.н.,
Директор ООО «Шпинель»

(подпись) Галимов Г.Г

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>.

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 карбидов, нитридов и боридов титана – сами по себе имеют высокий комплекс свойств, но их производные – карбонитрид, нитроборид, карбооксинитрид – зачастую не только наследуют все ценные и зачастую уникальные свойства своих предшественников, но и приобретают новый уровень прежних свойств (например, прочностных или электрических) или всплеск других свойств, которыми их предшественники не обладали. Достаточно привести пример оксинитрида титана, который уже успешно проходит испытания в качестве имплантатов органов сердечно-сосудистой системы, хотя его «составляющие» - нитрид и оксид – в этой области не могли быть использованы [1].

Композиционные материалы, в качестве упрочняющей среды которых использованы карбиды, нитриды, карбонитриды, бориды титана, являются дисперсно-упрочнёнными (ДУКМ). Как сами ДУКМ, так и покрытия из них, нанесённые на другие материалы, могут быть применены в условиях высоких механических нагрузок, повышенных температур, в агрессивных средах. Покрытия из ДУКМ системы Me/TiX наиболее востребованы для конструктивных применений с энергонапряженными условиями эксплуатации.

Повышение требований к эксплуатационным свойствам покрытий требует изыскания в качестве износостойкой составляющей новых видов твердой фазы, не уступающих по твердости и жаростойкости карбидам, но обладающих более высокой температурой плавления и пластичностью.

Среди таких соединений особое место занимают бескислородные тугоплавкие соединения, в том числе нитриды титана, применение которых в качестве наплавляемых или напылённых материалов в настоящее время все более расширяется.

Актуальность работы.

В современной литературе, посвященной керамическим соединениям Ti - B - N и Ti-O-C-N, авторы редко используют принцип механолегирования, уделяя большее внимание классическим методам. В изученной литературе авторы используют установки механосинтеза преимущественно для механического перемешивания смеси, а не для синтеза.

Настоящий проект нацелен на изучение особенностей синтеза керметов ~~именно~~ в результате приложения высоких удельных энергий.

В данном проекте изучено развитие фаз при механолегировании систем TiN – TiC – TiB₂ – TiO₂ в зависимости от следующих энергетических параметров: время синтеза, соотношение массы шаров / масса шихты, частота вращения импеллера. Проведено сравнение способов получения керметов через исходные бинарные соединения (TiN, TiB₂, TiO₂) классическим механолегированием (физический процесс) и через механохимический синтез, осуществляемый за счёт взаимного растворения исходных веществ с образованием сначала твердого раствора, а затем с превращением его в новые тройные соединения.

Цели и задачи исследования.

Цель проекта

Разработка технологических основ получения многокомпонентных соединений на основе нитроборидов и оксикарбонитридов титана (Ti_3B_2N и $TiOCN$) методами механосинтеза и СВС, пригодных для последующего применения в качестве напыленных покрытий.

Задачи проекта:

1. Исследование влияния параметров процесса механосинтеза на фазовый состав и кинетику образования соединений Ti_3B_2N и $TiOCN$;
2. Исследование влияния химического состава мелющих тел и кессона на фазовый состав и кинетику образования соединений Ti_3B_2N и $TiOCN$;
3. Исследование влияния спекания в свободной засыпке и в ходе искрового плазменного спекания (SPS) при температурах 1200-1800 °C на получение материалов в компактной форме с целью их детального анализа и для повышения твердости материала.
4. Исследование влияния методов спекания на твердость полученных керамических соединений.
5. Исследование влияния методов получения соединений Ti_3B_2N :
 - А) механосинтез смеси бинарных соединений нитрида титана и бориды титана
 - Б) механосинтез смеси металлического титана, нитрида бора и бориды титана на значение микротвердости готовых полуфабрикатов.

Апробация работы

Результаты работы доложены и обсуждены на российских и международных конференциях: Международная научная конференция Современные материалы и передовые производственные технологии (СМППТ-2021), «Material Science: Composites, Alloys and Materials Chemistry», (MS-CAMC-2019)

Характеристики основных источников и научной литературы

В настоящее время диборид титана (TiB_2) занял прочное место в промышленности благодаря своим уникальным механическим и физическим характеристикам – повышенной температуре плавления ($3225\text{ }^\circ\text{C}$), низкому ТКЛР ($4,6 \times 10^{-6}\text{ K}$), 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 [2]. С одной стороны, достижение полностью плотного монолитного TiB_2 требует высоких внешних давления и температуры спекания ($> 2500\text{ }^\circ\text{C}$) [3], с другой стороны, выполнение таких условий спекания может привести к чрезмерному росту зерна и как следствие этого – к низким механическим свойствам компакта [4]. В последние годы многие исследователи пытались преодолеть вышеупомянутые ограничения следующими способами: 1) оптимизация методов обработки [5]; 2) введение различных добавок для спекания керамических материалов, включая нитриды (BN , AlN и Si_3N_4), карбиды (TaC , B_4C , WC , TiC , NbC и SiC), силициды (MoSi_2), оксиды (Al_2O_3), бориды (ZrB_2). Также для получения тонкой микроструктуры может быть полезным искровое плазменное спекание (SPS) [5] 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 [6] были изучены влияние размера частиц и условий спекания в ходе проведения SPS на свойства спечённых композитов на основе TiB_2 . При компактировании по режиму: температура – $1800\text{ }^\circ\text{C}$, 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 $TiB_2 - SiC$ [6]. Этим исследованием были определены оптимальные условия SPS, которые обеспечивают относительную плотность выше 99% – температура спекания $1900\text{ }^\circ\text{C}$ и время выдержки 10 минут.

Также были выполнены некоторые ценные исследования о влиянии некоторых нитридных добавок на развитие микроструктуры и уплотнение керамики $TiB_2 - SiC$. В работе [6] к композиту $TiB_2 - 20\text{ об. \% SiC}$, спеченному при $1900\text{ }^\circ\text{C}$ с помощью SPS добавили 5 мас. % TiN, что позволило получить почти полностью плотный компакт.

В исследовании [7] оценивалось влияние добавки BN на консолидацию и микроструктурные аспекты композиционного материала $TiB_2 - SiC$. Для этого методом искрового плазменного спекания при $1900\text{ }^\circ\text{C}$ были изготовлены два образца на основе $TiB_2-20\text{ об. \% SiC}$ – с 5 мас. % BN и без него. Внешнее давление и время выдержки в обоих случаях составили 40 МПа и 7 мин соответственно. Введение BN в матрицу TiB_2 привело к получению более тонкой микроструктуры, чем у спеченного монолитного TiB_2-SiC без BN.

Тройные покрытия нитроборида титана обычно используются для защиты инструмента во время резки металла, так как они обладают высокой твердостью и высокой вязкостью в сочетании с отличной износостойкостью и стойкостью к окислению [2, 3].

Обычно пленки Ti-B-N получают химическим осаждением из паровой фазы (CVI), 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 наслаивания.

На рис. 1 представлена упрощенная схема фазовой диаграммы (рассчитанная Новотным) для $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ [8]. Она разделена на пять зон, обозначенных от 1 до 5, что соответствует различным комбинациям сосуществующих фаз. Следует отметить две интересные особенности: (а) тройные фазы отсутствуют, и (б) существует лишь малая растворимость бора в нитридах титана и пренебрежимо малая растворимость азота в фазах боридов титана (соответствующие черные зоны на рис. 1)

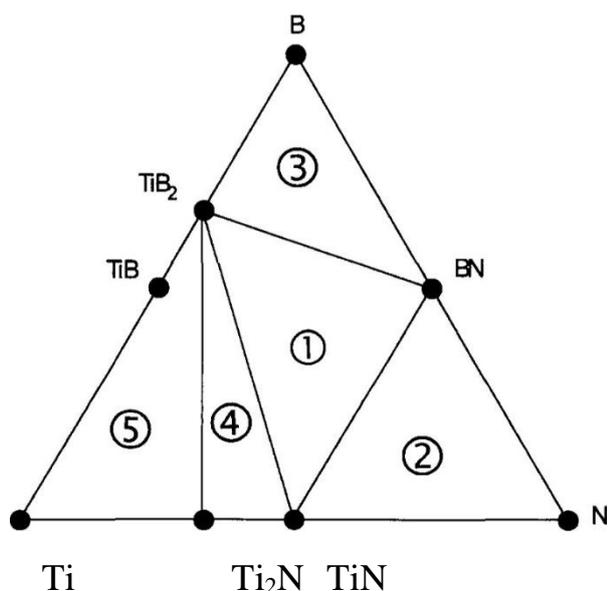


Рис. 1. Упрощенная фазовая диаграмма для Ti-B-N. 1) $\text{TiB}_2 + \text{TiN} + \text{BN}$. 2) $\text{TiN} + \text{BN} + \text{N}_2$; 3) $\text{TiB}_2 + \text{B} + \text{N}$; 4) $\text{Ti}(\text{N,B})_{1-k} + \text{TiB}_2$ 5) $\text{Ti} + \text{TiB}_2$

Кристаллические структуры фаз - гексагональный тип AlB_2 для фазы TiB_2 , тип NaCl для фаз TiN и $\text{TiN}_{(1-x)}$, орторомбический тип FeV для фазы TiB и тип Mg для фаз Ti и B и их твердые растворы. Стабильная фаза нитрида бора кристаллизуется в гексагональной структуре типа графита.

Фаза с наивысшей твердостью - TiB_2 (HV4000), за ней следуют TiN (HV 3000) и TiB (HV 2000). Однако многофазные системы обладают потенциалом в достижении значительных преимуществ по сравнению с однофазными системами, поскольку они часто показывают более высокие значения твердости и вязкости, чем самая твердая однофазная система, если согласованность между фазами возможна. Диборид титана и нитридная фаза существуют в зоне 4 фазовой диаграммы на рис.1. Следовательно, в этой зоне может быть обнаружена фаза, имеющая высокую твердость в сочетании с высокой ударной вязкостью. Получения комбинированного эффекта и улучшения рабочих характеристик покрытия можно ожидать при применении состава $TiBN_{0,5}$, для синтеза которого нужно использовать фазы TiB_2 и TiN , взятые в равных массовых долях. Покрытия с составами, расположенными в других зонах фазовой диаграммы, могут иметь более низкие значения твердости, поскольку здесь присутствует по крайней мере одна мягкая фаза (Ti или BN).

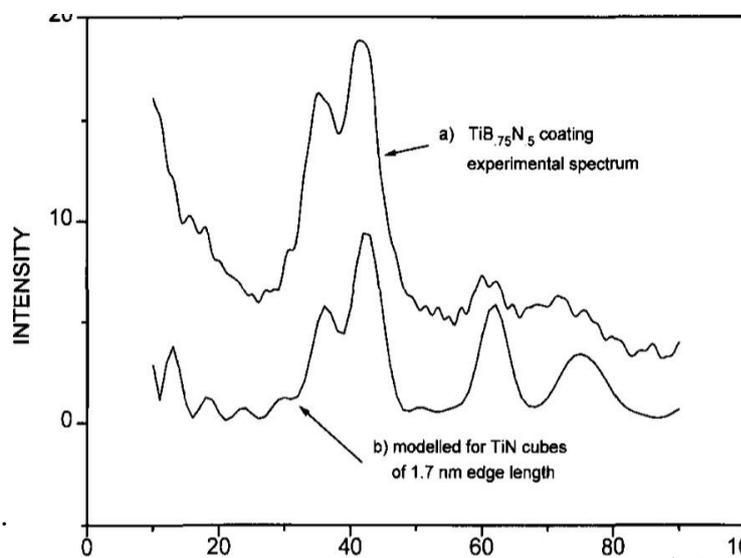


Рис. 2. Дифракционный спектр пленки $TiN_{0.5}B_{0.75}$, осажденной распылением из гетерогенной мишени Ti-BN. Пленка демонстрирует структуру TiN; по ширине основных пиков оценивается средний размер зерна 2 нм. (b) Смоделированный на компьютере дифракционный спектр пленок TiN со средним размером зерна 1,7 нм.

Известно о расширении пика дифракции рентгеновских лучей или электронов до аморфоподобных дифракционных спектров при увеличении содержания азота или бора в покрытиях. На рис. 2 (а) в качестве примера показан дифракционный спектр пленки $\text{TiN}_{0,5}\text{B}_{0,75}$, демонстрирующей структуру TiN и полученной распылением из гетерогенной мишени при напряжении смещения -150 В.

Полная ширина на полувысоте двух основных пиков составляет около $6,5^\circ$. Это уширение линий вызвано очень мелкими зернами со средним диаметром всего 20 \AA , как было оценено с помощью формулы Шеррера [11]. Вклад деформации в уширение имеет второстепенное значение: даже очень высокое значение деформации 5% (предел стабильности решетки) вносит вклад только около 2° в уширение пика.

Многие авторы классифицируют этот тип дифракционного спектра как результат реальной аморфной структуры, что означает, что межатомные расстояния не фиксированы, а имеют некоторый разброс значений. Такое предположение необоснованно для описания эффектов в этих спектрах. Для сравнения на рис. 2 (b) показан смоделированный на компьютере дифракционный спектр структуры TiN, предполагающей случайную ориентацию кристаллитов со средним размером зерна 17 \AA . Этот спектр подобен на экспериментально полученный (кривая (а)), невзирая на соотношение интенсивностей дифракционных пиков.

Влияние размера зерна на характеристики пленки хорошо известно [9], и для синтеза пленок с мелкими зернами были разработаны современные методы осаждения пленок. Связь между пределом текучести и средним размером зерна d выражается уравнением Холла-Петча. Даже если интерпретация этого уравнения является предметом некоторого обсуждения, зависимость $I / N / d$ была экспериментально подтверждена для многих материалов в широком диапазоне размеров зерен от микрометров до примерно 10 нм .

Если размер зерна дополнительно уменьшить до нанометрового диапазона, как в случае некоторых покрытий Ti-B-N, появляются новые эффекты, которые нельзя объяснить с помощью теории дислокаций. В этом диапазоне свойства все больше и больше зависят от материала границ зерен, который начинает составлять значительную часть от общего объема материала. Было высказано предположение [9], что ниже определенного среднего размера зерна межчастичное скольжение становится наиболее эффективным механизмом релаксации напряжений. Это приводит к размягчению материала и может объяснить отрицательный знак в формуле Холла-Петча. Если предположить, что предел текучести и упругие постоянные границ раздела ниже, чем у кристаллического материала, увеличение объемной доли границ зерен приведет к снижению твердости пленок, что соответствует обратной зависимости Холла-Петча. Аномальное соотношение Холла-Петча было установлено экспериментально с несколькими объемными нанокристаллическими материалами [10]. Hammer и др. [8] обнаружили признаки того, что такой эффект существует и в тонкопленочных материалах: при отжиге пленки Ti-B-N в течение различных периодов времени при 800 °C размер ее зерна непрерывно увеличивался примерно с 1 до 3 нм, тогда как ее твердость увеличивалась от 27 до 40 ГПа.

В свете этих суждений представляется целесообразным рассматривать так называемый рентгеноаморфный материал как нанокристаллический материал и анализировать его свойства с помощью недавно разработанных концепций нанокристаллических материалов.

Обширные трибологические эксперименты были выполнены [8] на покрытиях Ti-B-N с соотношением элементов Ti:B:N ~ 0,4:0,15:0,45, полученных реактивным магнетронным распылением из мишени TiB₂. Во всех испытаниях характеристики покрытий Ti-B-N сравнивали с покрытием TiN и/или Ti(Al, N). Испытания на износ дали сопоставимые значения когезионной прочности $L_{c1} \sim 40$ Н и заметно более низкие значения адгезионной прочности $L_{c2} \sim 45$ Н по сравнению со значением 75 Н для

покрытий из TiN. Эксплуатационные испытания покрытий Ti-B-N в условиях формирования листового металла показали меньший срок службы, чем полученные с покрытиями TiN, но испытания на боковой износ показали небольшое преимущество перед покрытиями TiN. Следует помнить, что эти результаты были получены на покрытиях Ti-B-N, полученных в тех же условиях и с одинаковым составом (символ Δ на рис. 2).

Как указано выше, этот состав находится в относительно неблагоприятной зоне 1. Hammer и др. [9] провели испытания царапанием и

штифтом на диске с покрытиями, расположенными по составу в благоприятной зоне 4 на рис. 11 (соотношение Ti:B:N=2:2:1 и твердость ~ 60 ГПа). Однако эти покрытия также в целом показали несколько худшие характеристики, чем покрытия TiN.

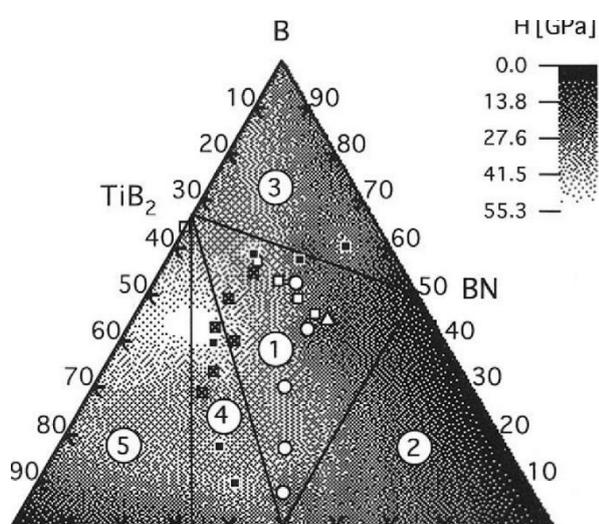


Рис.2 Распределение твердости в тройной диаграмме Ti-B-N нескольких покрытий TiBN подготовленными различными авторами: □ Knotek и др. ; ○Tamura и Kubo ; Δ Matthes и др.; ■ Gissler и др.; ● Hammer и др.

Было обнаружено, что в среднем адгезионная прочность в 2 раза ниже, чем у покрытий из TiN, нанесенных на тот же материал подложки. Для прочности сцепления и скорости износа были обнаружены сопоставимые, а в некоторых случаях даже более высокие значения, чем для покрытий TiN. Как хорошо известно, трибологические свойства очень сложны и, среди прочего, сильно зависят от условий нанесения покрытий [11]. Пока что было проведено лишь небольшое исследование технологии осаждения Ti - B - N, и реальный потенциал этих покрытий еще не может быть оценен. Поэтому дальнейшие исследования этого типа покрытий кажутся оправданными.

Методика и материалы

Материалы

- для синтеза Ti_3B_2N – Диборид титана (TiB_2) и нитрид титана (TiN) 25 и 75 мас. % соответственно.

- для синтеза Ti_3B_2N : металлический 25 мас. % Ti , 25 мас.% BN 50 мас. % TiB_2

- для синтеза $TiCNO$ – $TiC_{0,7}N_{0,3}$ и TiO_2 в соотношении 66 и 34 мас. % соответственно.

Методики

* Методики обработки материала

А – механосинтез порошковой смеси в аттриторе марки Union Process SD-5 при частоте вращения импеллера 272 об/мин. Загрузка размольных тел – 40 кг. Масса шихты – 2 кг. Через каждые 2000 секунд аттритор останавливали для охлаждения реакционной смеси и отбора проб. Общее время обработки материала составило 10 часов.

Б – термопластическая обработка методом искрового плазменного спекания (SPS) 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 в таких условиях в течение 5 минут.

В – термическая обработка в печи в атмосфере аргона при температуре 1600 °С в течение 2 часов в атмосфере аргона.

* Методики анализа результата

Г - Рентгенофазовый анализ на оборудовании SPECS (Германия). Шкала энергии откалибрована по линии золота $Au4f7 / 2$, которая равна 84,00 эВ, и с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на D8 Advance от Bruker (Германия) с использованием монохроматического излучения $CuK\alpha$ ($\lambda =$

1,54178 Å), с шагом сканирования 0,02 ° и экспозицией 11 с помощью сканирующей электронной микроскопии.

База данных порошков ICDD (PDF-2) использовалась для фазового анализа. Структуру полученных фаз уточняли методом Ритвельда при программном внедрении DIFFRACplus Topas с использованием данных структурной базы данных ICSD.

Д - Микротвердость измеряли на твердомере Buehler Micromet с наконечником Виккерса при нагрузке 1000 г (HV1) в соответствии с ISO 6507-1:2018. Перед анализом прессовку разделили на несколько фрагментов разного размера (рис. 3). Каждый фрагмент отдельно был залит акриловой смолой. Перед испытанием поверхности фрагментов шлифовали абразивной бумагой из SiC (зернистость от 400 до 1200) с последующей полировкой алмазной суспензией (от 9 до 3 мкм).

Е – спрейная сушка порошка Ti_3B_2N 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 ПВС в воде - 2%. Соотношение связующего с порошком: 650 мл / 1280 г + 650 мл спирт.

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.

Для синтеза соединения Ti_3B_2N использовалась последовательность методик $A \rightarrow B \rightarrow G \rightarrow D \rightarrow E$, для синтеза $TiCNO$ – $A \rightarrow B \rightarrow G \rightarrow D$.

Получение соединения Ti_3B_2N методом механохимического легирования и искрового плазменного спекания.

Проведение реакции в адиабатических условиях позволяет получать соединения с вышеуказанной стехиометрией при высокотемпературном спекании. Последним методом была получена новая кристаллическая структура близкая по стехиометрии к Ti_3B_2N , материал которой имеет повышенную твердость по Виккерсу (≥ 28 ГПа), согласно литературным данным, которая выше, чем у кристаллического диборида титана (TiB_2), карбида циркония ZrC , нитрида титана TiN .

Дифрактограмма исходной смеси $TiB-TiN$ показана на рис. 4, дифрактограмма смеси после первой стадии эксперимента – на рис. 5.

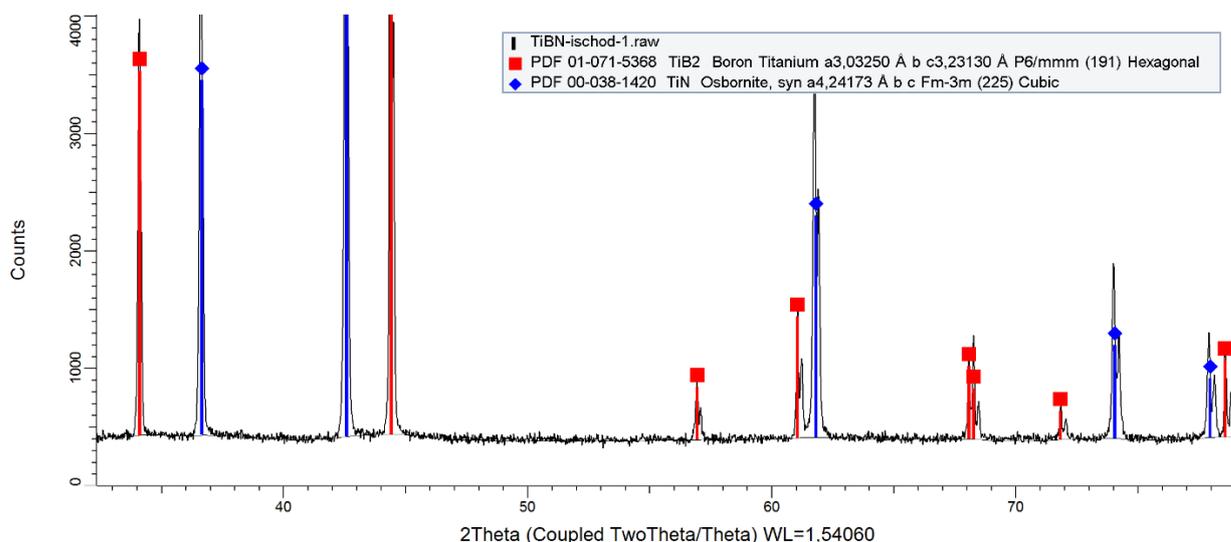


Рис. 4. Дифрактограмма исходной смеси $TiB-TiN$

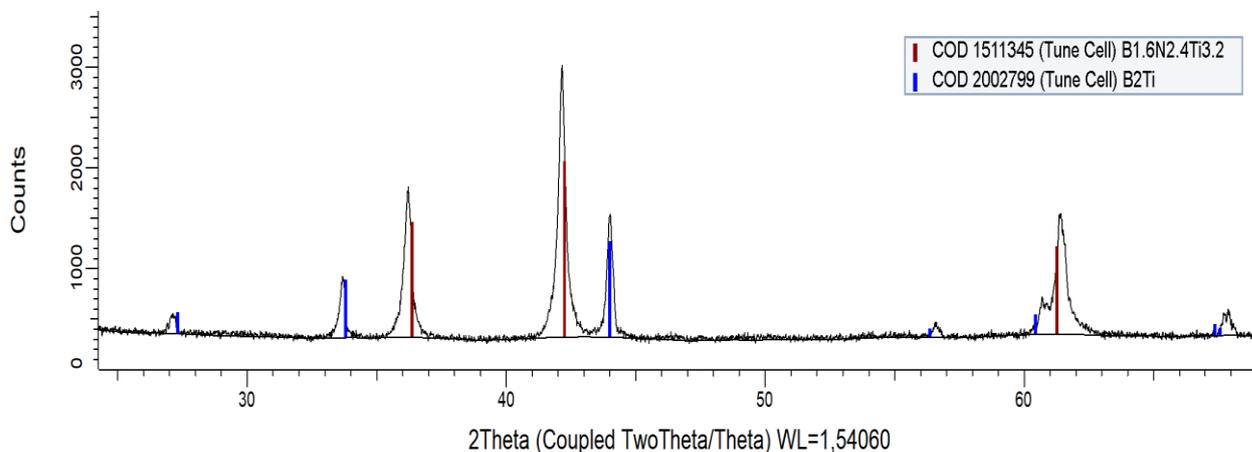


Рис. 5. Дифрактограмма смеси Ti_3B_2N после 20 часов механосинтеза

На дифрактограммах (рис. 4 и рис.5):

- исходной смеси до обработки – видны заметные пики, характерные для исходных компонентов; можно отметить, что они имеют высокое значение интенсивности и острую форму самого пика, что свидетельствует о бездефектной кристаллической структуре;

- продукта первой стадии эксперимента – зарегистрировано близкое к целевому соединению Ti_3B_2N соединение $Ti_{3,2}B_{1,6}N_{2,4}$; установлено незначительное уширение пиков из-за увеличения количества дефектов кристаллической решетки вследствие высокоэнергетической обработки.

После механической обработки материал был спечен методом SPS и была определена твердость полученных образцов.

Значения микротвердости фрагментов прессовки SPS представлено в таблице 1.

Таблица 1. Значения микротвердости фрагментов прессовки SPS (полученных на второй «А» стадии эксперимента), HV

№ фрагмента	1	2	4	5	6	7
Значение	580	586	590	601	588	603
микротвер	565	602	620	596	605	595
дости, HV	570	580	613	580	612	581
В среднем, HV	571.6	575	607.6	592.3	601.6	593

Как можно заметить по данным РФА – синтез если и протекает, то очень медленно. Практически не наблюдается растворение исходных элементов. Также можно наблюдать лишь незначительное уширение пиков, что свидетельствует о недостаточности приложенной энергии во время

механической обработки. Чтобы искоренить проблему с «нехваткой» энергетики процесса и с достаточно большой длительностью процесса 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 Ti_3B_2N . Режим механолегирования системы $Ti - BN - TiB_2$ полностью соответствует режиму получения $TiN - TiB_2$.

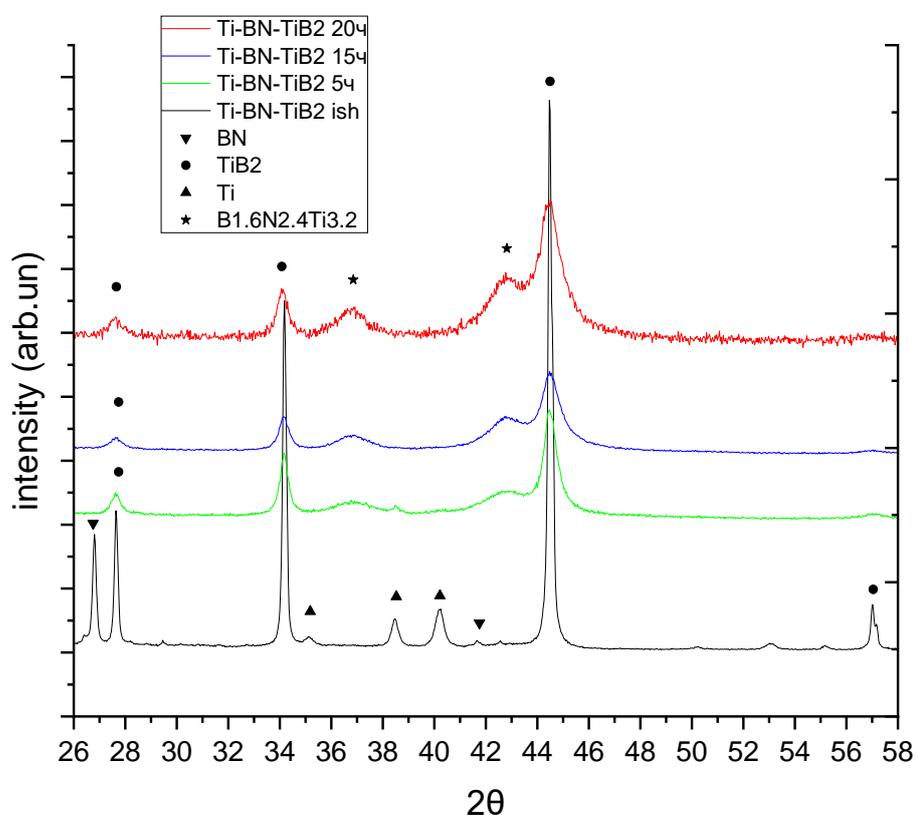


Рис. 6. Дифрактограммы смеси $Ti - BN - TiB_2$ после различных стадий механосинтеза

Как можно заметить после 5 часов (рис. 6а) механосинтеза $Ti - BN - TiB_2$ 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 $Ti_aV_bN_c$;

б) механическим (сугубо физическим) эффектом проникновения атомов вновь образованного соединения $Ti_aV_bN_c$ в решётку TiV_2 за счёт высокоэнергетического воздействия стальных шаров на частицы;

в) химической реакции соединения $Ti_aV_bN_c$ и TiV_2 с образованием нового финишного соединения с общей формулой $Ti_dV_eN_f$.

Также можно заметить, что после 10 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.

Значения микротвердости фрагментов прессовки SPS представлено в таблице 2.

Таблица 2. Значения микротвердости фрагментов прессовки SPS (полученных на второй «А» стадии эксперимента), HV

№ фрагмента	1	2	4	5	6	7
Значение	1656	1622	2195	1775	2079	1512
микротвер	1514	1785	1776	1789	1641	1848
дости, HV	1463	1632	1649	1906	1696	2165
В среднем, HV	1544.3	1679.7	1873.3	1823.3	1805.3	1841.7

Измерение проводили 5 раз для каждого фрагмента, после чего максимальные и минимальные значения отбрасывали, а из оставшихся вычисляли среднее арифметическое. Диапазон значений составляет от 1463 до 2195 МПа, а в среднем – 1761 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.

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

Таблица 3. Гранулометрический состав порошка Ti_3B_2N до спрейной сушки (А) и после (Б).

% объемные	А) До спрейной сушки	Б) После спрейной сушки
	< мкм	
d10	0,6	20
d50	7,5	40
d90	26,9	55

Чтобы решить проблему неподходящего грансостава было решено провести эксперимент по спрейной сушке материала. Как видно из таблицы 3 увеличение значений d10, d50, d90, связано с эффектом консолидации частиц в процессе спрейной сушки. Полученный порошок подходит для дальнейшего плазменного напыления.

Синтез соединения $TiCN-TiO_2$ методом механосинтеза и термообработки

На дифрактограмме исходной смеси до обработки (рис. 7) можно заметить характерные для исходных компонентов пики, которые имеют высокое значение интенсивности и острую форму самого пика, что свидетельствует о бездефектной кристаллической структуре.

Как видно из дифрактограммы полученного образца после 20 часов механосинтеза и последующего искрового плазменного спекания (рис. 8) образуется соединение $TiO_{0,19}C_{0,53}N_{0,32}$.

Наличие таких фаз, как $TiC_{0,7}N_{0,3}$ и Ti_3O_5 свидетельствуют о незаконченности синтеза. Частичное обеднение оксида титана по кислороду ($3TiO_2 (Ti_3O_6) \rightarrow Ti_3O_5 + [O]$) и возникновение новой кислородсодержащей фазы $TiO_{0,19}C_{0,53}N_{0,32}$ позволяет предположить, что атомы кислорода диффундировали в решетку $TiC_{0,7}N_{0,3}$, что свидетельствует о достаточной интенсивности, но недостаточности длительности механосинтеза.

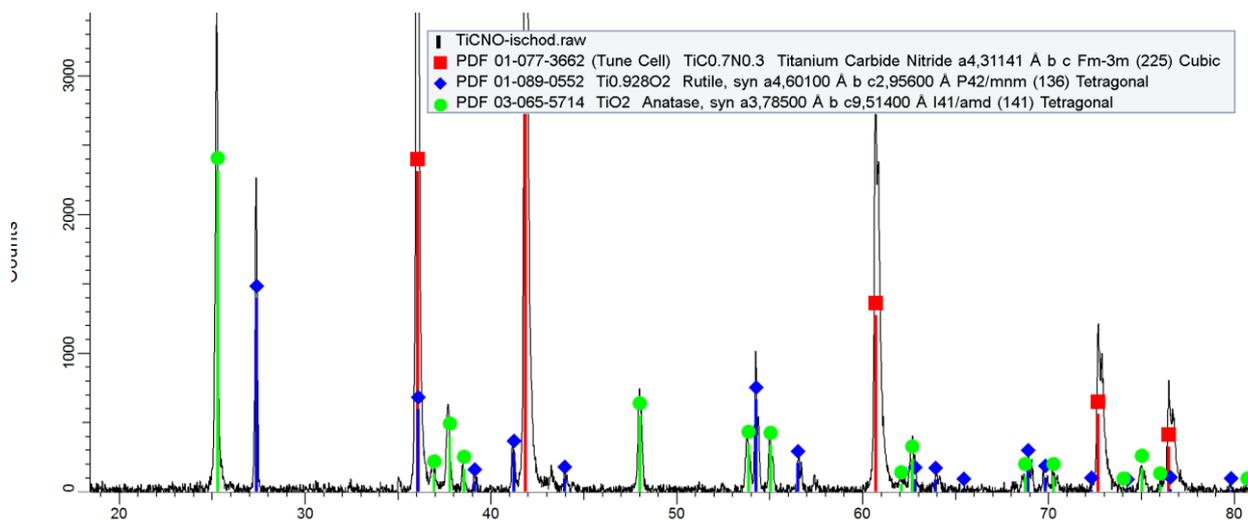


Рис. 7. Дифрактограмма исходной смеси TiOCN

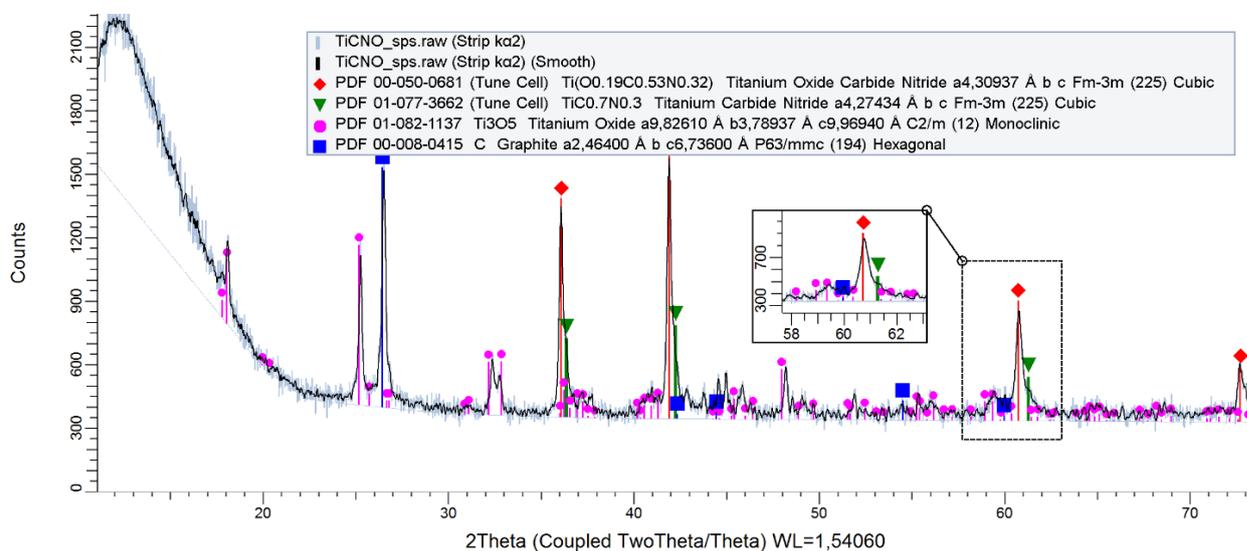


Рис. 8. Дифрактограмма смеси TiOCN после 10 часов механосинтеза и после искрового плазменного спекания

После проведения термообработки спек материала был измельчен на различные по крупности фрагменты (рис. 9) – а) крупные, б) крошка, в) порошок. Результаты определения значений микротвердости этих фрагментов приведены в таблице 4.



Рис. 9. Изображение спека после второй «Б» стадии эксперимента (термообработки).

Таблица 4. Значения микротвердости фрагментов прессовки, после термообработки, HV

Фрагменты (→) и зона анализа (↓)	Крупный	Крошка			Порошок		
Центр	119,5	89,7			-		
Оболочка	238,3	185,8	927,8	372,5	119,6	1525,0	307,0

Из данных таблицы 4 можно заметить высокую нестабильность результатов. Наличие значений аномальной твердости свидетельствует о возникновении соединений с повышенной твердостью в локальных зонах. Наличие подобных зон, нераспространенных по всему объему, свидетельствует о том, что процесс механо- и термосинтеза протекли не в полной мере. Достижение высоких значений твердости во всем объеме требует повышения энергетических параметров всех стадий технологического режима.

Заключение

В работе описаны некоторые свойства керамических соединений на основе титана – Ti-B-N и Ti-O-C-N – и способ их получения путём механического и механохимического легирования с последующими термической обработкой и искровым плазменным спеканием.

На основании этой работы можно сделать вывод о принципиальной возможности получения соединений нитроборидов титана, а именно соединения $B_{1.6}N_{2.4}Ti_{3.2}$, стехиометрически близкого к соединению Ti_3B_2N .

Наличие такой стехиометрии свидетельствует о том, что 20 часов механической обработки недостаточно для синтеза Ti_3B_2N . Однако, если в качестве исходных компонентов использовать не бинарные соединения титана с бором и азотом, а металлический титан, нитрид бора и диборид титана – время обработки можно уменьшить до 15 часов.

Определена твердость материала после искрового плазменного спекания. Диапазон значений твердости от 1463 HV до 2195 HV и в среднем составляет 1761 HV.

В результате проведенных настоящих исследований было установлено, что синтез фазы $TiO_{0.19}C_{0.53}N_{0.32}$ возможен в результате проведения следующей технологической обработки: механохимический синтез смеси $TiC_{0.7}N-TiO_2$ в течение не менее 20 часов с последующим спеканием методом SPS при следующих условиях:

- прессование с давлением 44,2 МПа без нагрева;
- нагрев прессовки до 1800 °С при одновременном нагружении давлением 132,6 МПа;
- выдержка прессовки в таких условиях в течение 5 минут.

Уникальность примененной технологии состоит в том, что, исходя из отсутствия литературных источников по получению кем-либо ранее указанных соединений способами механохимии с последующим SPS, синтез этого материала по этой технологии никогда ранее не был произведен.

Библиографический список:

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. M. Shahedi Asl. Reactive spark plasma sintering of TiB₂-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 TiB₂-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/TiB₂ multilayer 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 TiB₂-based composites densified by SPS method.// *Ceramics International*, 46(16). – 2020 – P. 25341–25350.
12. Ahmadi, B. Densification improvement of spark plasma sintered TiB₂-based composites with micron-, submicron- and nano-sized SiC particulates// *Ceram. Int.*– 2018 – P. 11431