

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА  
ім. І. М. Францевича

**ЗГАЛАТ-ЛОЗИНСЬКИЙ ОСТАП БРОНІСЛАВОВИЧ**

УДК 621.762.01

**СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ  
ЗНОСОСТІЙКИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ  
НІТРИДНИХ ФАЗ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ТЕХНОЛОГІЙ  
ЕЛЕКТРОСПІКАННЯ**

Спеціальність 05.16.06 – порошкова металургія і композиційні матеріали

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
доктора технічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України

**Науковий консультант:**

член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор

**Рагуля Андрій Володимирович,**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, завідувач відділу фізико-хімічних основ технології порошкових матеріалів

**Офіційні опоненти:**

член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор

**Лобода Петро Іванович,**

Національний технічний університет України „КПІ”, МОН України, декан інженерно-фізичного факультету, професор кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії;

член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор

**Коваль Юрій Миколайович,**

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, завідувач відділу фазових перетворень;

доктор технічних наук,

**Фесенко Ігор Павлович,**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, провідний науковий співробітник відділу технологій високих тисків, функціональних керамічних композитів і дисперсних надтвердих матеріалів;

Захист відбудеться “9” жовтня 2017 р. о 14.00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ-142, вул. Кржижанівського, 3.

Автореферат розісланий “ 6 ” вересня 2017 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.03,  
кандидат технічних наук



О.В. Хоменко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Одним з сегментів ринку технічної кераміки, який активно розвивається, є виробництво зносостійкої кераміки для роботи в екстремальних умовах. Для такої кераміки, окрім складу матеріалу, визначальним також є структурний фактор, який суттєво впливає на можливість досягнення високих механічних та триботехнічних властивостей матеріалів. Відомо, що зі зниженням розміру зерен у матеріалі спостерігається поліпшення його функціональних характеристик (механічних, трибологічних та інших). Отже, нанокристалічні матеріали є гарною альтернативою для використання їх в якості зносостійкої кераміки.

Проведені упродовж останніх десятиліть дослідження показали, що нанокристалічні матеріали мають комплекс корисних фізико-механічних, електричних і трибологічних властивостей, які іноді в рази перевищують аналогічні параметри для кераміки з мікронним розміром зерен. Значний внесок в дослідження екстремальних властивостей нанокристалічних матеріалів зробили В.В. Скороход, Р.А. Андрієвський, П.С. Кислий, А.В. Рагуля, А.М. Глезер, Н. Gleiter, D.A. Konstantinidis, E.C. Aifantis, S. Veprek та інші.

Розмір зерен матеріалів, які утворюють пари тертя, є достатньо впливовим фактором, що визначає подальші властивості зносостійкої кераміки та робить наноконпозиційні матеріали найбільш перспективними для застосування. Проте суттєвим обмеженням у використанні зносостійких матеріалів з розміром зерен менш ніж 100 нм є їх обмежена доступність на ринку технічної кераміки, що пов'язано як з проблемами синтезу нанопорошків, так і з розвитком методів їхньої консолідації. У цьому аспекті суттєвою інноваційною та наукоємною складовою отримання зносостійких наноматеріалів (наприклад, керамічних чи гібридних підшипників) є розробка нових підходів до повного циклу їх виробництва – від формування наноконпозиційних сумішей порошків та їхньої попередньої обробки і до вибору найприйнятніших методів консолідації таких матеріалів з метою отримання на їх основі однорідної об'ємної нанокераміки.

Навіть за наявності нанокристалічних порошків з дисперсністю менш ніж 20-30 нм отримання однорідних об'ємних наноструктурних композиційних матеріалів усе ще залишається актуальним. Застосування традиційних методів консолідації порошкових матеріалів, наприклад таких, як гаряче пресування та спікання без тиску, не завжди завершується отриманням однорідної наноструктури в спеченому матеріалі. В даному випадку найбільш перспективними для отримання наноструктурних матеріалів зарекомендували себе такі сучасні енергоефективні технології консолідації наноконполитів, як іскро-плазмове спікання (ІПС), мікрохвильове спікання (МХС), а також спікання без тиску з контрольованою швидкістю ущільнення (СКШУ). На сьогоднішній час ці технології перебувають на стадії активних досліджень із перспективою їх впровадження в крупносерійне виробництво.

Незважаючи на велику кількість теоретичних і прикладних досліджень,

присвячених консолідації наноматеріалів, на сьогодні все ще не напрацьовано єдиної гіпотези відносно формування зв'язку між методом отримання керамічних матеріалів, їх структурою та властивостями, яка б дозволила сформулювати підходи до «інженерії» наноматеріалів з метою досягнення максимуму їх корисних властивостей. Одні і ті ж наноматеріали з однаковим розміром структурних елементів, але отримані різними методами, демонструють істотну відмінність у величинах вимірюваних властивостей. Це передусім пов'язано з «структурним фактором», наприклад з відмінностями у формуванні границь зерен при використанні різних методів консолідації наноматеріалів. Ще одним фактором, що може суттєво вплинути на властивості наноматеріалів є «інженерія» композиційних наночастинок, яка задається на початкових етапах формування порошків та їхніх сумішей і тісно пов'язана з вибором методу їх консолідації.

З огляду на вищевикладене, **актуальність роботи** полягає в розробці науково-технологічних основ формування зносостійкої нанокристалічної тугоплавкої кераміки шляхом *структурної інженерії* порошкових наночастинок, зміцнення одержаних композитів видовженими наноструктурами (нановолокна, нановуса, нанодроти тощо) і формулювання принципів компонування наноконпозиційних порошкових матеріалів та їх подальшої консолідації методами іскро-плазмового спікання, мікрохвильового спікання та спікання з контрольованою швидкістю ущільнення – з кінцевою метою, яка полягає в отриманні зносостійких наноконпозиційних матеріалів для роботи в екстремальних умовах лугів, кислот та високих температур.

**Мета і завдання дослідження.** Метою цієї роботи є розробка науково-практичних основ формування зносостійкої нанокристалічної кераміки на основі тугоплавких сполук для функціонування в екстремальних умовах та застосування, задля досягнення високих триботехнічних характеристик матеріалів, принципів мікроструктурного проектування до процесів синтезу та консолідації.

Для досягнення поставленої мети потрібно було вирішити такі завдання за основними напрямками досліджень:

1. Розробити принципи формування вихідних наноконпозиційних сумішей залежно від застосовуваних у подальшому методів консолідації, які передбачають:

- виявлення впливу первинної обробки нанопорошків та нанопорошкових сумішей на підготовку порошкових матеріалів до консолідації;
- розробку нових підходів до синтезу композиційних порошкових наноматеріалів із застосуванням принципів структурного проектування.

2. Формулювання нових підходів до консолідації нанокристалічних порошків із використанням принципів структурної інженерії, а також впровадження нелінійних підходів до проведення технологічних процесів, які передбачають:

- встановлення закономірностей формування структури та властивостей зносостійких композиційних наноматеріалів на основі TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> під час процесів мікрохвильового спікання;
- розробку основ структурно-орієнтованого нелінійного підходу до консолідації композиційних наноматеріалів на основі нітридних фаз методом іскро-плазмового

спікання.

3. Дослідження впливу «розмірного ефекту» на трибологічні властивості зносостійкої нанокераміки на основі нітриду кремнію, яке передбачає:

- розробку технології виготовлення зносостійких композиційних наноматеріалів із використанням сучасних структурно-орієнтованих методів консолідації;

- проведення комплексного дослідження трибологічних характеристик зносостійких композиційних наноматеріалів на основі нітриду кремнію та визначення оптимальних пар тертя для роботи в екстремальних умовах кислот і лугів при підвищених температурах.

**Об'єкти дослідження** – процеси формування структури зносостійкої нанокристалічної тугоплавкої кераміки; явище впливу НВЧ-поля і деформаційної обробки на структуроутворення композиційних наноматеріалів.

**Предмет дослідження** – закономірності структуроутворення композиційних наноматеріалів на основі тугоплавких сполук ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{AlN}$  та  $\text{TiB}_2$ ) під час їх синтезу та консолідації методами іскро-плазмового спікання, мікрохвильового спікання та спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, а також зміцнення наноконпозиційних матеріалів видовженими наноструктурами (нановолокна, нанодропи, нановуса та інше).

**Методи дослідження** високотемпературна дилатометрія, термомеханічний аналіз, аналіз мікроструктури матеріалів із використанням просвічуючої і скануючої електронних мікроскопій та подальшого енергодисперсійного хімічного аналізу; визначення питомої поверхні вихідних порошків та одержаних пористих зразків методом теплової десорбції азоту; рентгенофазовий та рентгеноструктурний аналізи; визначення твердості за Віккерсом, критичного коефіцієнта інтенсивності напружень (тріщиностійкості) та нанотвердості матеріалів; тестування матеріалів на зносостійкість та стійкість в агресивних середовищах.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у наступному.

*Вперше запропоновано* концепцію формування композиційних нанопорошків з орієнтуванням на обраний подальший метод консолідації, який базується на технології отримання композиційних порошкових наноматеріалів із середнім розміром частинок  $\sim 50$  нм у системі  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$  і нанесенням покриття з нітриду титану товщиною до 20 нм на нановолокно нітриду кремнію для консолідації методами іскро-плазмового спікання (ІПС), мікрохвильового спікання (МХС) та спікання з контрольованою швидкістю ущільнення (СКШУ).

*Вперше розроблено* метод низькотемпературної (до  $300^\circ\text{C}$ ) термохімічної обробки в мікрохвильовому полі з метою уніфікації нанокристалічних порошків тугоплавких сполук до консолідації шляхом їх деагломерації, очищення від небажаних домішок та азотування. Виявлено, що проведення мікрохвильової термообробки тугоплавких нітридів титану та кремнію сприяє проходженню відновлювальних реакцій та азотуванню матеріалу, при цьому вміст кисню, залежно від складу суміші цих порошків, зменшується порівняно з вмістом у первинних нанопорошках на 30–60%.

*Вперше сформульовані* технологічні принципи мікроструктурного проектування композиційних наноматеріалів для мікрохвильового спікання, що

полягають в формуванні комбінованої мікроструктури композиційних наночастинок з компонентів, що суттєво відрізняються глибиною проникнення мікрохвиль в об'єм, підтверджені отриманням об'ємних однорідних наноструктурних матеріалів та композитів, зміцнених видовженими наноструктурами на основі нанокристалічного нітриду титану та нітриду кремнію.

Розроблено наукові принципи оптимізації режиму ПС та вдосконалено технологію іскро-плазмового спікання за рахунок застосування нелінійних режимів консолідації, що підтверджено отриманням щільних однорідних наноструктурних матеріалів на основі TiCN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-TiN, TiB<sub>2</sub>-TiN та нанокераміки, зміцненої видовженими наноструктурами (наволоками) на основі нітриду кремнію.

*Вперше запропоновано* використання видовжених наноструктур (нановолокна, нанодропи тощо) на основі нітриду кремнію для отримання зносостійкої кераміки методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення в присутності рідкої фази. Отримані наноконкомпозити характеризуються високими механічними та трибологічними властивостями і стійкістю в агресивному середовищі кислот і лугів при помірних температурах.

*Вперше доведено* можливість отримання зносостійких виробів з нанокристалічною та текстурованою структурами методом деформування нанокристалічної кераміки, зміцненої нановолоками на основі нітриду кремнію в ПС-обладнанні.

Вивчено особливості мікрохвильового спікання композиційних наноматеріалів на основі нітридних фаз Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN та TiN з співвідношенням довжини до висоти зразків більше 5, що полягають в формуванні градієнтних структур у їхніх об'ємах та ефекті утворення плазмового НВЧ-розряду і росту монокристалів оксиду титану на поверхні зразка на основі нанокристалічного TiN.

**Особистий внесок здобувача.** Є автором низки патентів України. Автором роботи створено новий метод низькотемпературної термохімічної обробки нанопорошків безкисневих тугоплавких сполук в мікрохвильовій печі, розроблено новий спосіб багатостадійного спікання в іскро-плазмовому обладнанні та отримано основні експериментальні дані, представлені в дисертації. Є автором ідеї створення композиційних нанооб'єктів на основі подовжених наноструктур (нановуса, нанодропи, нановолокна) тугоплавких сполук, синтез яких провів разом із *Н.І. Тищенко*. Дослідження мікроструктури і складу композиційних матеріалів та нанопорошків провів разом із *М.І. Даниленко*, *Н.В. Дубовицькою*, *Л.О. Клочковим*, а також *М. Херрманном* (Фраунгоферівський Інститут керамічних технологій і систем (ІКТС), Дрезден, Федеративна Республіка Німеччини) та *М. Анджейчуком* (Варшавський технологічний університет, Республіка Польща) під час виконання спільних міжнародних проектів. Розробку та конструювання мікрохвильового обладнання провів разом із *Л.І. Соляником* та *В.Г. Колесніченком*. Аналіз питомої поверхні, розподілу частинок за розмірами та вмісту кисню і азоту для нанопорошків та їхніх сумішей провів разом із *Т.Ф. Лобунець*, *В.Г. Колесніченком* та *В.В. Гарбузом*. Аналіз сучасного стану ринку зносостійкої кераміки провів разом із *В.М. Крячком*. Самостійно розробив режими надпластичної деформації, зміцненої нановолоками наноконкомпозиційної кераміки, методом іскро-плазмового спікання та розрахував оптимальні режими спікання з контрольованою швидкістю ущільнення. Дослідження

трибологічних властивостей зносостійких наноккомпозитів та їхніх властивостей в екстремальних умовах провів разом із *В.Т. Варченко, О.Д. Костенко, Н.І. Тищенко, С.І. Чугуновою, С.М. Дубом та С.О. Умеровою*. Підготував основні публікації, що містять найважливіші результати роботи. Автор висловлює глибоку вдячність науковому консультанту роботи, члену-кореспонденту НАН України *А.В. Рагулі*, який допомагав у постановці задач наукових досліджень, виявляв постійну увагу до отриманих результатів та здійснював їх критичне обговорення.

**Апробація результатів дисертації.** Результати роботи доповідалися на таких наукових конференціях: International Conference «Sintering–2003» (State College, USA, 2003); Tenth World Round Table Conference on Sintering (Belgrad, Republic of Serbia, 2003); International Powder Metallurgy Conference (Київ, Україна, 2003); School of Ceramics. Fifth Students Meeting (Novi Sad, Serbia, 2003); 7th International Conference on Nanostructured Materials (Wiesbaden, Germany, 2004); Global watch mission. Nanoparticle Technology: production and application development – a mission to Russia and Ukraine (Kyiv, Ukraine, 2005); International Meeting on Clusters and Nanostructured Materials (Ужгород, Україна, 2006); Ukraine–United Kingdom Young Scientists Workshop «Novel Structural and Functional Materials and Methods of their Application» (Київ, Україна, 2006); FITEM (Їсаак, Republic of Serbia, 2007); HighMatTech (Київ, Україна, 2008); International Conference on Sintering (Київ, Україна, 2008); ISNTIT (Mons, Belgium, 2009); Sintering (Київ, Україна, 2009); II Міжнародна Самсонівська конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук» (Київ, Україна, 2010); Summer School (Warsaw, Poland, 2011); EMRS–2012 (Warsaw, Poland, 2012); International Conference on Nanomaterials: applications and properties (Алушта, Україна, 2012); EMRS–2013 (Warsaw, Poland, 2013); EMRS–2014 (Warsaw, Poland, 2013); Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали (НАНО–2015)» (Львів, Україна, 2015); Міжнародна конференція HighMatTech-2015 (Київ, Україна, 2015); International Conference «Electric Field Assisted Sintering and Related Phenomena Far from Equilibrium» (Tomar, Portugal, 2016); Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали (НАНО–2016)» (Львів, Україна, 2016).

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертація відповідає основним науковим напрямкам роботи Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України і виконана в рамках планових держбюджетних, цільових тем, проектів ДФФД України і міжнародних грантів: Державні бюджетні теми: 0107U007170 «Дослідження умов формування наноструктурної кераміки на основі тугоплавких сполук під дією зовнішніх полів та активація нанопорошків мікрохвильовою термообробкою», де автор був науковим керівником; 0107U002935 «Синтез композиційних порошків системи Ti-N-B-C-Si і вивчення закономірностей процесів електророзрядного спікання в поєднанні зі спіканням ковкою, формування границь зерен, міжфазних границь та створення кераміки з високими механічними властивостями»; 0103U006241 «Консолідовані наноструктурні матеріали на основі тугоплавких карбідів, нітридів і боридів»; 0110U005582 «Розроблення дослідно-промислових технологій виготовлення

наноструктурних інструментальних та зносостійких керамічних матеріалів на основі нітридних фаз», де автор був науковим керівником; 0116U005020 «Інженерія наноструктурних матеріалів: енергоефективні технології для отримання новітньої кераміки»; Міжнародні проекти: НАТО «Наука заради миру», SfP 973529 «Тугоплавкі нанокристалічні композити: матеріали нового тисячоліття»; УНТЦ №1836 «Градiєнтні нанозеренні композити, отримані гарячим пресуванням, лазерним та контрольованим спіканням»; ЦРДФ UE2-2434-KV-02 «Ключові процеси консолідації для отримання щільної нанозеренної кераміки та інженерії поверхні розділу»; УНТЦ №4259 «Керамічні нанокompозити в системі Ti - Si - N - B, зміцнені видовженими наноструктурами»; Українсько - Польський проект по міжакадемічному співробітництву «Ceramic Nanocomposites based on high melting point compounds Consolidated Microwave and Spark Plasma Sintering technology» 2012-2014 pp., де автор був науковим керівником з української сторони.

Автор дисертації брав безпосередню участь у виконанні вказаних тем і проектів як керівник проектів чи відповідальний виконавець.

### **Практичне значення отриманих результатів.**

Отримані результати є основою технології синтезу нанокompозиційних порошків і видовжених структур (нановолокна, нановуса, нанодропи) для системи TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, за якої матеріал покриття (TiN) виявляє кращі показники ущільнення під час консолідації в умовах мікрохвильового нагрівання, іскро-плазмового спікання, а також спіканням у режимі контролю швидкості ущільнення. За рахунок «розумного дизайну» частинок змінюються режими консолідації, а це дозволяє уникнути введення додаткових компонентів, які інтенсифікують ущільнення, але суттєво знижують властивості композитів. Крім того, ця технологія дозволяє з'єднувати речовини, які раніше консолідували виключно зі спеціальними добавками, та перспективна для впровадження в серійне виробництво, що підтверджено актом про використання результатів дисертаційної роботи ТОВ «НАНОТЕХЦЕНТР».

Також розроблені автором технологічні нелінійні режими консолідації методом іскро-плазмового спікання, спікання з контрольованою швидкістю ущільнення і мікрохвильового спікання можуть бути використані для отримання зносостійкої нанокераміки на основі тугоплавких сполук. Ці технологічні режими характеризуються високою енергоефективністю порівняно з традиційно використовуваними методами консолідації і дозволяють гарантовано отримувати щільну нанокераміку з високими показниками механічних властивостей, зносостійкості та стійкості в агресивних середовищах концентрованих кислот і лугів. Отримані нанокompозити перспективні для виробництва гібридних і керамічних підшипників, а також таких керамічних виробів, як вентилі, вставки, сопла тощо, що підтверджено актом випробовувань ТОВ «Матіріалз Лаб». Крім того, запропоновані автором режими деформації в ПС апаратах та отримані матеріали з анізотропією структури і властивостей можуть бути використані для виготовлення зносостійких виробів різної форми.

Розроблена автором технологія низькотемпературної термохімічної обробки в мікрохвильових печах може бути використана до початку процесу консолідації як для зниження кількості домішок (кисень, волога), так і азотування та деагломерації



нанокристалічних порошків безкисневих тугоплавких сполук після їх тривалого зберігання й транспортування.

Результати досліджень автора включені до університетських курсів лекцій «Введення в нанокompозити і нанотехнології» та «Основи нанотехнологій», які на сьогодні викладаються в НТУУ «КПІ» ім. Ігоря Сікорського.

**Публікації.** Матеріали дисертації повною мірою викладено в **52 наукових працях**, із них 1 – колективна **монографія**, **23 статті** у наукових фахових виданнях України та інших держав, що входять до міжнародних наукометричних баз даних (SCOPUS, EBSCO, Ulrich's International Periodicals Directory, Thomson Reuters, Google Scholar, ResearchGate та ін.), **2 патенти** України та **26 публікацій за матеріалами доповідей** на міжнародних конференціях.

**Структура і обсяг роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних літературних джерел із 234 найменувань і додатків. Обсяг основного тексту дисертації складає 12,76 авторських аркушів, вона містить 129 рисунків, 21 таблицю і 6 додатків.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

**У вступі** обґрунтовано актуальність розробки нових підходів до формування композиційних наноматеріалів на основі тугоплавких сполук та методів отримання зносостійких нанокompозитів для роботи в екстремальних умовах. Поставлено мету і завдання дослідження, визначено об'єкт і предмет дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості щодо апробації результатів дослідження, окреслено особистий внесок автора.

**У першому розділі роботи** здійснено аналіз наукових праць, що дають уявлення про сучасний рівень технологій та матеріалів для виготовлення композиційних зносостійких виробів з високими триботехнічними характеристиками. Розглянуто основні технологічні аспекти отримання зносостійких керамічних матеріалів, що базуються на принципах *структурної інженерії* порошкових матеріалів та застосуванні сучасних структурно-орієнтованих методів консолідації композиційних наноматеріалів. На основі проведеного аналізу визначено мету і завдання дисертаційної роботи.

**Другий розділ роботи** присвячено методикам формування і основним методам дослідження нанокompозиційних зносостійких матеріалів на основі тугоплавких сполук, отриманих з застосуванням принципів структурної інженерії.

У дослідженнях використовувалися нанопорошки  $\beta$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiN,  $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$ , і суміші  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (6мас.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ - 5вес%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 80мас.% TiN - 20 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і 60 мас.% TiN - 40 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , отримані *in situ* плазмохімічним синтезом (Plasma Ceramics Technologies Inc., Латвія),  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  нановолокна (Nanostructure and amorphous Materials Inc., США), нанопорошок TiN (H C Stark GmbH, Німеччина). Всі нанопорошки та видовжені наноструктури комерційно виробляються та можуть бути поставлені замовнику в партіях більш ніж 1 тона/місяць.

В розділі приведено загальну методологію проведення досліджень з формування зносостійких наноконпозиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук. Виходячи з того, що властивості кінцевого продукту задаються на перших етапах його створення, актуальним стає питання *інженерії композиційних наноматеріалів* для досягнення максимуму корисних властивостей. На етапі синтезу наночастинок і їх передпроцесової обробки можна закласти умови для мінімізації росту зерен і формування однорідної нанозеренної структури в усьому об'ємі матеріалу, а також отримання «міцних» границь розділу, що надалі відобразиться на зростанні корисних властивостей консолідованих наноконполітів. Одним з найбільш перспективних підходів до досягнення однорідного розподілу частинок в наноматеріалах є формування сумішей з композиційних наночастинок. Для підвищення комплексу фізичних властивостей композиційних порошкових наноматеріалів на основі тугоплавких сполук запропоновано проводити їх формування з орієнтуванням на обраний подальший метод консолідації. Даний підхід полягає в тому, що композиційні наночастинок отримуються хімічним синтезом компонента з необхідними властивостями (висока електрична провідність, схильність до спікання, мала глибина проникнення мікрохвиль і т.п.) шляхом його нанесення на матеріал основи (нанопорошок, нанопроволоки, нановуса і т.п.). Реалізація принципу синтезу композиційних нанопорошків дозволить істотно оптимізувати процес консолідації наноконполітів, використовуючи такі сучасні методи спікання, як СКШУ, ІПС і МХС.

У нашій роботі були використані нановолокна нітриду кремнію ( $d = 50\text{-}100$  нм,  $l = 300\text{-}500$  нм) для проведення експериментів по хімічному синтезу на їх поверхні покриття з нітриду титану. Встановлено, що при хімічному синтезі вся поверхня нановолокна рівномірно вкрита зародками нітриду титану (рис. 1), які в залежності від умов проведення синтезу можуть формувати суцільне покриття з нітриду титану розміром до 20 нм (рис. 2).

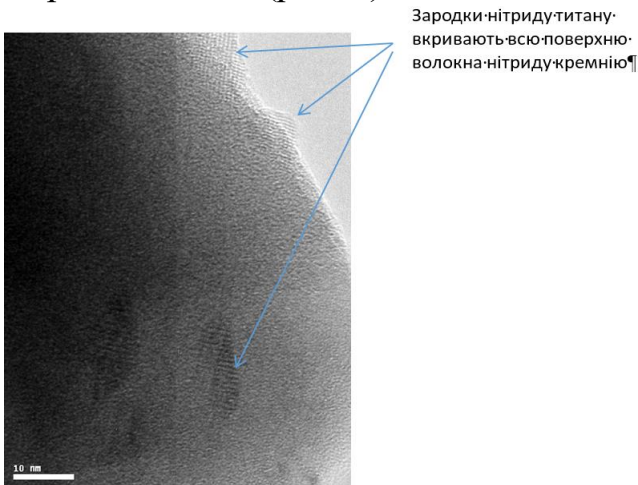


Рис. 1 - Мікроструктура нановолокна нітриду кремнію з нанесеними частками нітриду титану

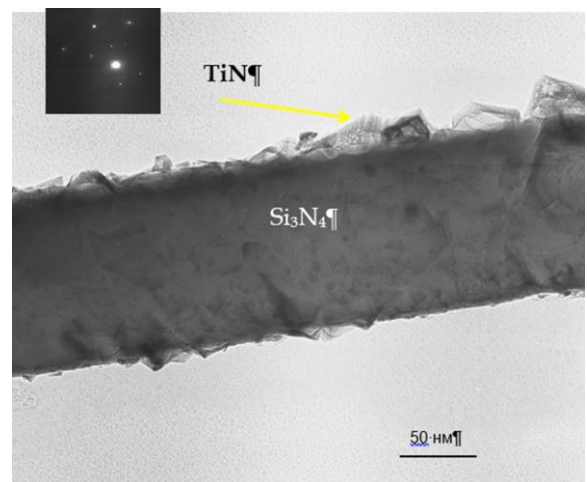


Рис. 2 - ПЕМ зображення поверхні нановолокна Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> з нанесеним покриттям TiN

На прикладі синтезованих *in situ* нанокристалічних порошкових композицій в

системі TiN - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> показано можливість застосування *структурної інженерії* порошкових наночастинок для отримання композиційних матеріалів. Замінивши операцію механічного змішування, в порошкову суміш TiN - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> для активації процесу спікання були введені хімічним методом наночастинок оксидів ітрію і алюмінію (рис.3, 4).

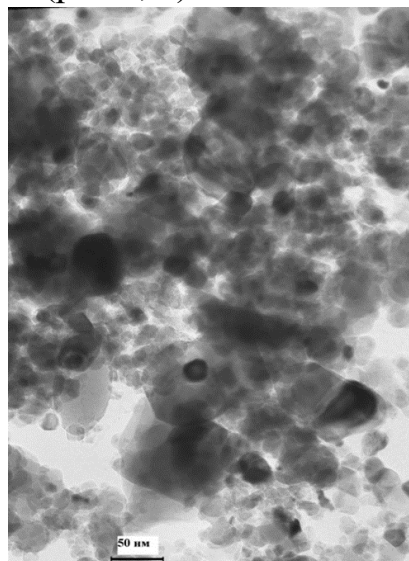


Рис. 3 – Структура композиційних нанопорошків TiN - 40 мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

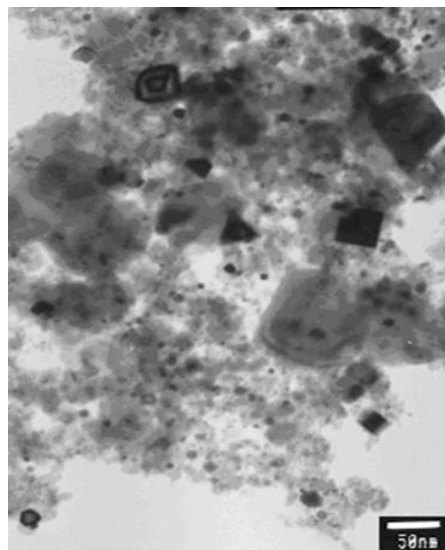


Рис. 4 - Композиційний нанопорошок TiN - 40 мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> з введеними добавками Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Для проведення експериментів по термохімічній обробці та консолідації в НВЧ полі була спроектована і зібрана лабораторна мікрохвильова піч 2,45 ГГц для роботи в різних реактивних/інертних середовищах до температури 1550°C. Традиційне спікання без тиску проводили у високотемпературній газо-вакуумній печі "Centorr VI Series 15" (Centorr Vacuum Industries, США), газове-вакуумному дилатометрі ДАСЕ1400 та напівпромисловій газове-вакуумній печі СНВЄ 1.3.

ІПС експерименти були проведені на обладнанні HD25 виробництва FCT Systems GmbH (Німеччина) (максимальна температура = 2400°C, прикладений тиск до 250 кН, максимальний струм = 8000 А, максимальна напруга = 10 В, середовище: вакуум - 5 · 10<sup>-2</sup> mbar, азот).

Консолідацію композиційних матеріалів на основі нітриду кремнію проводили в графітовій матриці з внутрішнім діаметром 30 мм з графітовими пуансонами. Експерименти по деформації наноматеріалів були організовані за наступною схемою: суміші нанопорошків були заздалегідь консолідовані методом ІПС на устаткуванні HD 25 з параметрами процесу тиск 70 МПа, швидкість нагріву 200°C/хв., кінцева температура консолідації залежно від типу нанокомпозиту і знаходилась в діапазоні від 1550°C до 1680°C з метою досягнення максимально можливої щільності. Експерименти проводилися в середовищі азоту (газ).

Після попередньої стадії консолідації зразки були поміщені в графітову пресформу діаметром 40 мм для проведення тестів по деформації наноматеріалів. В деформаційних тестах, зразки нанокераміки початково були нагріті в тому ж обладнанні до температури 1500-1600°C з подальшим прикладанням навантаження 52 кН (рис.5).



Рис. 5 - Схема проведення експерименту по деформації зразків на основі тугоплавких наноконсолідованих ІПС.

Описано методи дослідження структури, фазових перетворень та механічних і триботехнічних властивостей зносостійких керамічних наноматеріалів, а також стійкості нанокераміки на основі нітриду кремнію в агресивному середовищі (луги, кислоти).

**Третій розділ роботи** присвячено дослідженню особливостей термохімічної обробки та консолідації нанокристалічних порошків тугоплавких сполук в НВЧ полі (2,45 ГГц).

При термохімічній обробці матеріалів в НВЧ полі 2,45 ГГц основні акценти були поставлені на деагломерації і очищенні нанокристалічних порошків тугоплавких сполук. Як відомо, нанопорошки тугоплавких нітридів, боридів і карбідів мають високу схильність до окислення в період їх зберігання і попередньої обробки до консолідації. На поверхні частинок при експозиції їх на повітрі навіть за звичайних умов ( $T=18-25^{\circ}\text{C}$ ) формується шар оксидів. Більшість з порошкових матеріалів на основі тугоплавких сполук здатні добре абсорбувати електромагнітну енергію мікрохвильового діапазону. Отже, застосування мікрохвильової обробки тугоплавких нанопорошків в газовому середовищі перспективне з точки зору видалення вологи з порошку, а також можливості проходження реакцій відновлення поверхневого шару (очищення нанопорошку від небажаних домішок) за короткий проміжок часу та його деагломерації.

Для проведення експериментів по термообробці в мікрохвильовому полі була використана лабораторна мікрохвильова піч 2,45 ГГц. Основними характеристиками експериментів по термообробці нанопорошків є: робочий тиск газу (азот)-1,5 атм., максимальна потужність-0,9 кВт, інтервал робочих температур термообробки до  $350^{\circ}\text{C}$ .

У нашому дослідженні були використані нанопорошки нітриду титану (TiN), нітриду кремнію ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) і їх суміші 80мас.% TiN - 20 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і 60 мас.% TiN - 40 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , отримані *in situ* плазмохімічним синтезом. Нанокристалічні порошки до і після МХ термохімічної обробки були досліджені на стабільність фазового складу, вміст кисню і азоту, а також на розподіл частинок за розмірами. Для атестації нанопорошків і їх сумішей використовували рентгенофазовий аналіз, хімічний аналіз,

проводили визначення розподілу частинок за розмірами, а також трансмісійну електронну мікроскопію.

Проведені дослідження виявили, що в нанопорошках, після МХ - термообробки вміст кисню на 60 - 30% нижче порівняно з його вмістом в вихідних нанопорошках. Також спостерігається ріст вмісту азоту в порошках на основі нітриду кремнію (табл. 1).

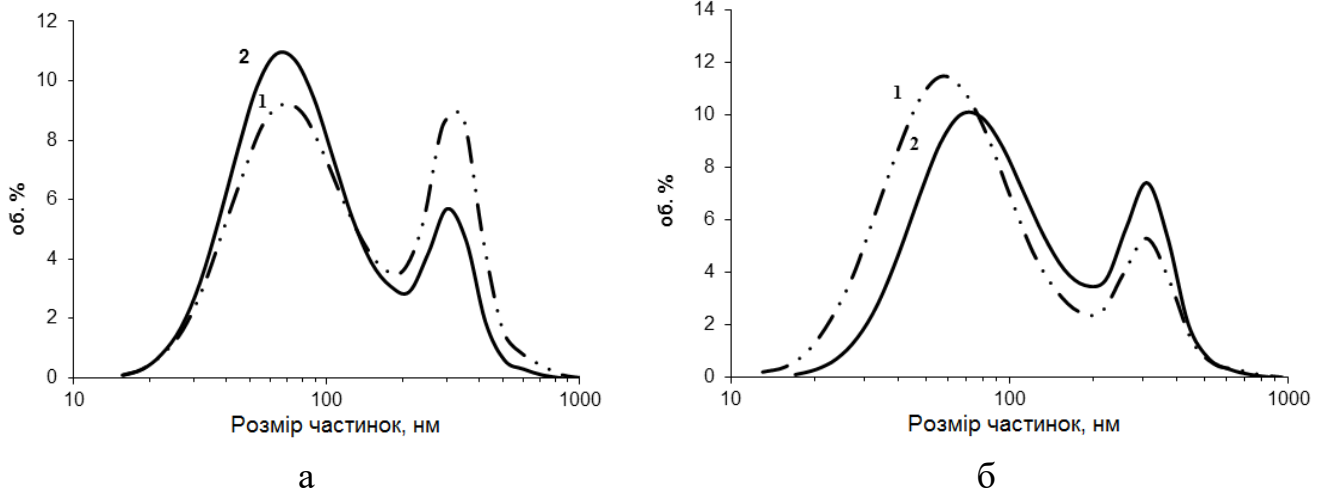
Таблиця 1 -Вміст кисню й азоту в вихідних і термооброблених порошках в протоці N<sub>2</sub>

№	Назва зразка	Кисень	Азот
1	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (вих.)	4,6	35,8
2	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (МХ термообробка 300 °С, 3 хв.)	2,1	37,5
3	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> (традиційна термообробка 600 °С, 6 год.)	4,2	35,8
4	20мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 80мас.% TiN (вих.)	8,3	20,0
5	20мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 80мас.%TiN (МХ термообробка300 °С, 3хв.)	5,3	22,2
6	20мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 80мас.% TiN (традиційна термообробка 600 °С, 6 год.)	-	-
7	40мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 60мас.% TiN (вих.)	6,7	24,6
8	40мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 60мас.%TiN (МХ термообробка 300°С,3хв.)	4,5	26,3
9	40мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 60мас.% TiN (традиційна термообробка 600 °С, 6 год.)	5,2	24,3
10	TiN (вих.)	5,8	19,3
11	TiN (МХ термообробка 300 °С, 3 хв.)	4,0	19,3
12	TiN (традиційна термообробка 600 °С, 6 год.)	4,2	19,2

Для порівняння термообробку нанокристалічних порошків тугоплавких сполук в печах опору проводили при швидкості нагрівання 120°С/год. до температури 600°С з витримкою 1 год. в протоці азоту.

Для нанопорошку нітриду кремнію одночасно зі зменшенням кількості кисню більш ніж в 2 рази відбувається збільшення кількості азоту в матеріалі на 1,7 мас.%, що свідчить про проходження процесу азотування матеріалу. Проходить локальне розігрівання порошкового матеріалу з проходженням реакцій відновлення і азотування поверхневого шару та доведення вмісту азоту в матеріалі близько до стехіометричного, що пов'язано з наявністю до 1 мас.% елементарного кремнію в вихідних нанопорошках .

При МХ-опроміненні сумішей нанопорошків повнота проходження термохімічної обробки і розподіл частинок за розмірами змінюється залежно від кількості фази, яка поглинає мікрохвильову енергію, а також гомогенності розподілу компонентів в суміші. Для суміші нанопорошків 40 мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>- 60 мас. % TiN проходить подрібнення агломератів розміром ~ 350 нм і росте об'єм частинок з розміром ~ 60 нм (рис.6а). В той же час для суміші порошків з великим вмістом нітриду титану (80 мас.% TiN ) спостерігається припікання частинок і незначний ріст об'єму агломератів в суміші (рис.6б).



а- 40 мас.% $\text{Si}_3\text{N}_4$ - 60 мас.% $\text{TiN}$ , б- 20 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - 80 мас.%  $\text{TiN}$

Рис. 6 - Розподіл частинок за розмірами для сумішей нанопорошків (1 - вихідний нанопорошок, 2 - МХ- термооброблений нанопорошок)

В роботі було досліджено особливості консолідації, формування структури і властивостей нанокристалічних порошків нітридів при мікрохвильовому спіканні. Головною метою на даному етапі роботи є дослідження можливості отримати щільний матеріал з розміром зерен менш ніж 100 нм, а також визначити вплив фазового складу і розмірів зразку (відношенням довжини до висоти чи ширини) на структуру і властивості кінцевого продукту. Як об'єкт дослідження, були вибрані композити на основі тугоплавких нітридних фаз ( $\text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{AlN}$ ), які по-різному поведуться під час дії на них мікрохвильового поля (2,45 ГГц).

Порівняльний аналіз кінетики ущільнення матеріалу в мікрохвильовому полі (2,45 ГГц) та традиційним спіканням без тиску, проведений для нанопорошку нітриду титану, показав, що в області температур 1350-1400°C при МХ спіканні спостерігається інтенсивне ущільнення матеріалу при мінімальному рості зерен (рис.7).

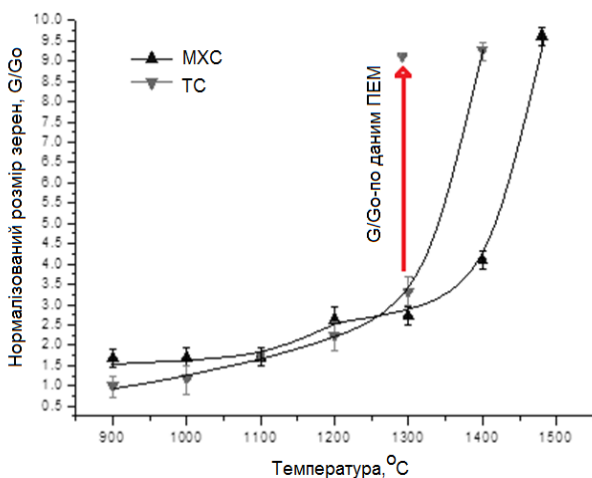


Рис. 7 - Залежність нормалізованого розміру зерен від температури

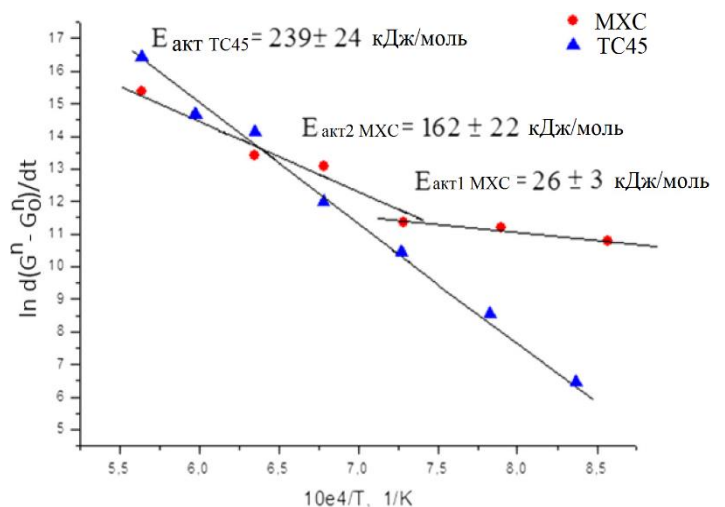


Рис. 8 - Визначення енергії активації з рівняння Арреніуса в графічній формі для нано- $\text{TiN}$

Виявлено, що на початковій стадії спікання, нижче  $1200^{\circ}\text{C}$ , основним механізмом ущільнення є зернограничне проковзування. Оцінка енергії активації, проведена для нано TiN, консолідованого в мікрохвилях, показала, що на початковій стадії вона склала  $26 \pm 3$  кДж/моль (рис.8). Такий низький рівень енергії активації може бути пояснений формуванням рідкої фази на контактах частинок, що істотно стимулює процес ущільнення за рахунок проковзування частинок без їх росту. Дослідження мікроструктури спечених зразків показало, що найменший розмір зерен ( $d \sim 80$  нм) спостерігався для зразків TiN, консолідованих методом МХС при температурі  $1400^{\circ}\text{C}$  (рис. 9а).

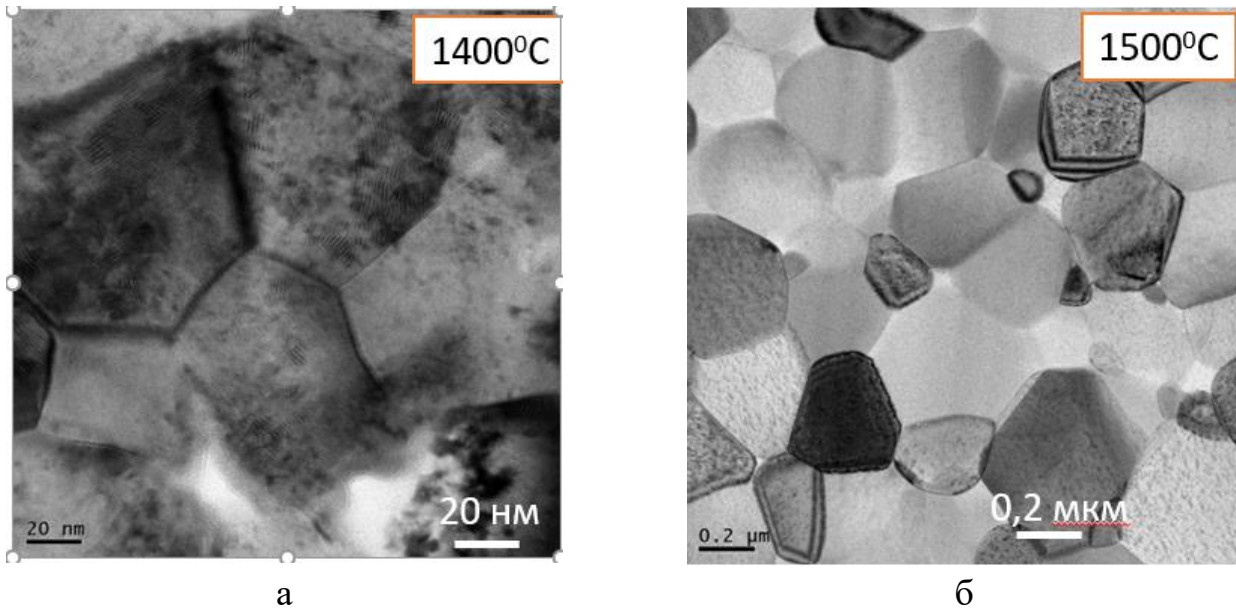


Рис. - 9 ПЕМ мікрофотографії нано-TiN кераміки, консолідованої методом МХС при температурах: а -  $1400^{\circ}\text{C}$ , б -  $1500^{\circ}\text{C}$ .

Мікроструктура консолідованого МХС нано-TiN при температурі  $1500^{\circ}\text{C}$  демонструє широкий розподіл зерен по розмірах від 150 нм до 400 нм, що викликано неоднорідністю розподілу електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону в об'ємі зразка (рис. 9б). Для порівняння зразок, консолідований традиційним спіканням без тиску ( $45^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$ ) при температурі  $1400^{\circ}\text{C}$ , показав однорідну мікроструктуру з середнім розміром зерен  $\sim 155 \pm 40$  нм, що в два рази вище ніж для подібного зразка, спеченого методом МХС при цій температурі.

Дослідження по консолідації МХС нітридної кераміки з різним типом провідності і співвідношенням довжини до висоти (ширини) зразка показали, що композити на основі нітриду титану здатні добре поглинати електромагнітну енергію і саморозігріватися в НВЧ-полі (2,45 ГГц), тоді як кераміка на основі нітриду кремнію вимагає додаткових «поглиначів» для розігрівання.

Розглянуто особливості процесу консолідації МХС нанокомпозитів на основі нітриду титану з різним відношенням довжини до висоти зразків  $D \times Ш \times В$  ( $15 \times 15 \times 5$  мм та  $45 \times 7 \times 5$  мм). Виявлено утворення плазмового НВЧ-розряду в області температур  $800 - 1300^{\circ}\text{C}$ , а також ріст монокристалів оксиду титану на поверхні розлому спеченого матеріалу при мікрохвильовому спіканні зразка з нанокристалічного нітриду титану розміром  $45 \times 7 \times 5$  мм (рис. 10). Це може бути

обумовлене як наявністю дефектів початкової поверхні зразка (тріщини), а також пов'язано з особливостями МХС матеріалу з співвідношенням довжини до висоти (ширини) зразка  $\gg 5$  з низьким питомим опором. Дослідження структури спеченого зразка виявили області щільного матеріалу переважно сферичної форми ( $D \sim 5-15$  мкм) в об'ємі зразка, що свідчить про неоднорідність температурного поля в об'ємі нітриду титану (рис.11).

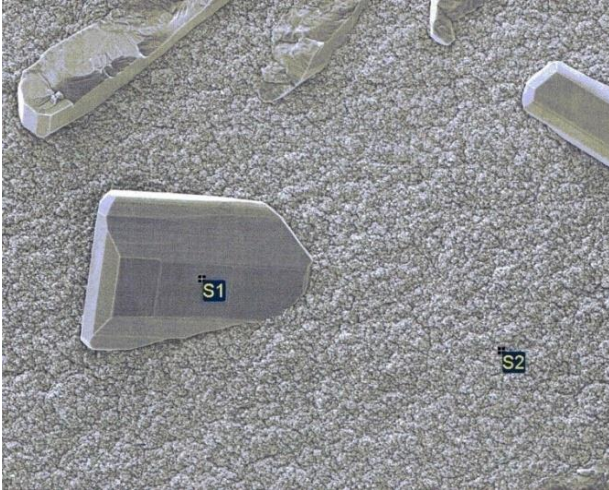


Рис. 10 - Мікроструктура поверхні розколу з монокристалом  $TiO_2$

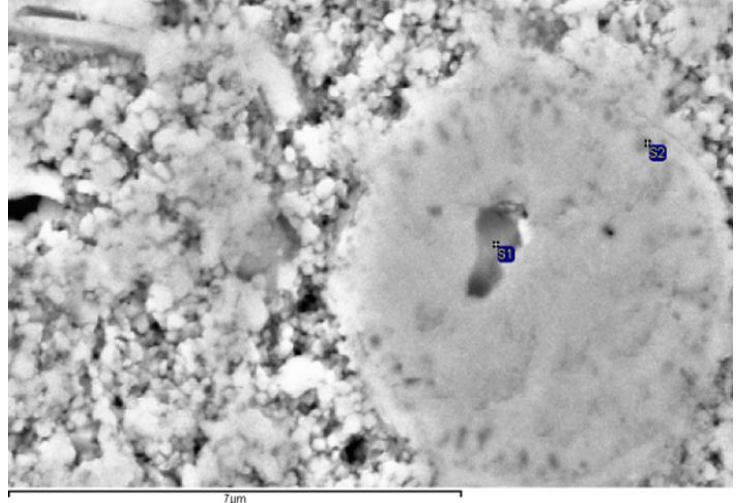


Рис. 11 - Мікроструктура області, що містить сферичні зерна

МХС консолідований зразок складу  $Si_3N_4$  - 6мас.%  $Y_2O_3$ - 8мас.%  $Al_2O_3$  розмірами 60x10x10 мм демонстрував неоднорідність структури навіть за умови використання карбідкремнієвої підкладки для його розігрівання на початковому етапі. Аналіз мікроструктури показав, що у центрі зразка близько 70% складають зерна розміром  $\sim 300-500$  нм і тільки 20-25% області дослідження займають зерна розміром  $\sim 100$  нм. Дослідження краю зразка виявило структуру із заповненням нанозерна/субмікронні зерна 50/50. Це свідчить про перегрівання зразка в центральній області вище зафіксованої в ході експерименту температури.

Показано можливість отримання щільних наноконпозиційних матеріалів за рахунок формування структури початкової композиції за типом «шахівниці» (рис.12).

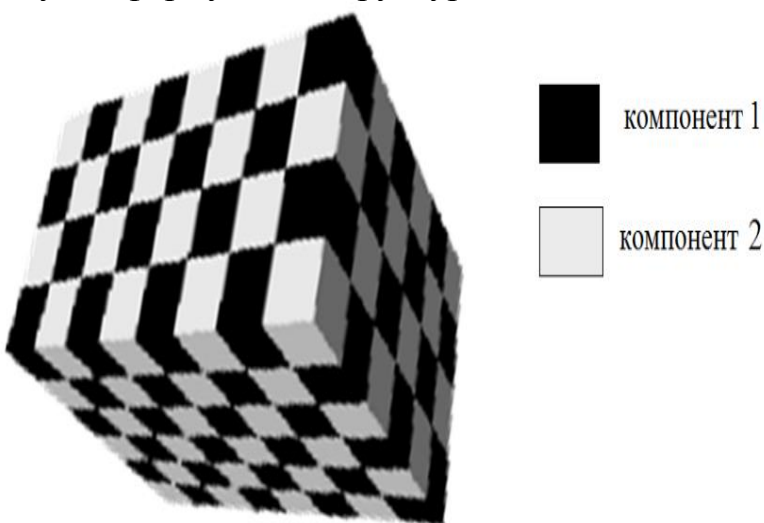


Рис. 12 - Модель «шахівниці» компонування композитів для мікрохвильового спікання.

Для зразка з переважаючим в композиції компонентом (1) з високою електричною провідністю (наприклад, нітрид титану, диборид титану, карбонітрид титану) можливість об'ємного нагрівання найбільш критична на фінальній стадії ущільнення, коли поруватість мала і велика частина електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону поглинається поверхнею.



Вибір другого компонента (2) дозволяє «контролювати» процес нагрівання за допомогою різниці в ступенях поглинання різних компонентів суміші.

Наприклад, виберемо суміш, де компонент 1 - матеріал з малими діелектричними втратами ( $\text{AlN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), а компонент 2 - має високу електропровідність ( $\text{TiN}$ ,  $\text{TiCN}$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{TiB}_2$ ). На першому етапі консолідації в мікрохвильовій печі компонент 1 практично не поглинає електромагнітну енергію, а частинки компонента 2 виконують роль мікронагрівачів в об'ємі пресовки. З ростом температури можливі декілька варіантів розподілу температурного поля в об'ємі матеріалу. Якщо електричні властивості компонента 1 слабо змінюються з температурою, він залишається «прозорим» при високих температурах ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) і не взаємодіє з компонентом 2, утворюючи проміжні сполуки, то на фінальній стадії спікання компонент 1 виконує роль пор, стимулюючи об'ємний перерозподіл електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону ( $T_1 < T_2$ ).

Для мінімізації росту зерен (отримання композиційних наноматеріалів) варіант конструювання, коли компонент (1) на фінальній стадії спікання залишається «прозорим» для мікрохвиль і його температура нижче температури компонента (2), переважний. Також, при цьому конструюванні, коли  $T_1 < T_2$ , мінімізується взаємодія між компонентами, що дозволяє консолідувати матеріали, які за звичайних умов спікання активно взаємодіють, утворюючи нові фази.

Досягнення максимального ступеню ущільнення композиту за короткий період обробки в мікрохвилях дозволяє реалізація варіанту з використанням компонента (1), інтенсивно поглинаючого електромагнітну енергію при високих температурах. В даному випадку мінімізація росту зерен можлива за рахунок швидкого циклу ущільнення матеріалу (рис.13).

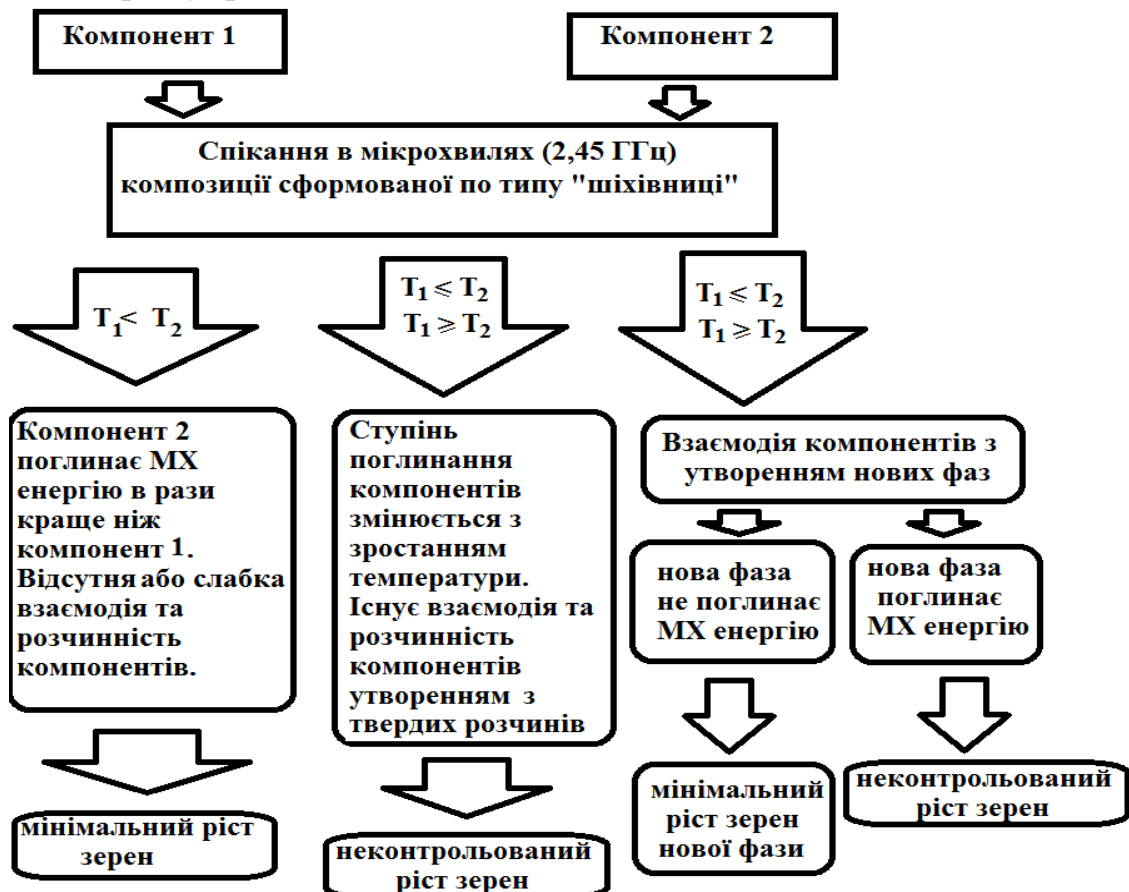


Рис. 13 – Особливості формування композицій для мікрохвильового спікання та управління структурою.

Мікрохвильове спікання композитів в системі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{TiN}$ , сформованих за типом «шахівниці», було проведено в мікрохвильовій печі 2,45ГГц до  $T=1500$  °C в протоці азоту. У дослідженні використовували плазмохімічні суміші порошків  $\text{TiN}$  - 40 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і  $\text{TiN}$  - 20 мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$  з добавками нановолокон нітриду кремнію ( $\alpha$ -фаза) 7мас.% і 20 мас.% нв- $\text{Si}_3\text{N}_4$ , заздалегідь покритих нітридом титану для запобігання контакту між частинками  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Нанокompозити  $\text{TiN}$  -  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , сформовані за принципом «шахівниці», коли два компоненти рівномірно розподілено в об'ємі матеріалу, і консолідовані в мікрохвилях демонстрували відносну густину  $\sim 0,99$  від теоретичної і дрібнозеренну структуру з розміром зерен  $\sim 30$  нм для  $\text{Si}_3\text{N}_4$  і  $\sim 100$  нм для  $\text{TiN}$ . Мікрохвильовим спіканням композитів, зміцнених нановолокнами, була отримана щільна наноструктурна кераміка з розміром зерен 50-100 нм (рис. 14, 15).

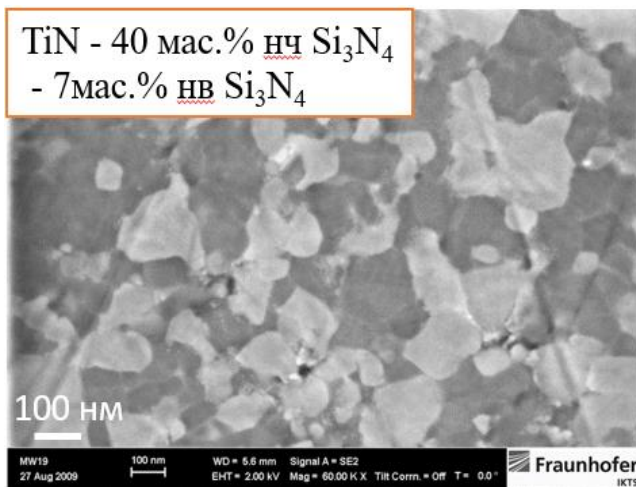


Рис. 14 - Мікроструктура консолідованого МХС зразка складу 40мас.%  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -60мас.%  $\text{TiN}$ -7мас.% нановолокон  $\text{Si}_3\text{N}_4$

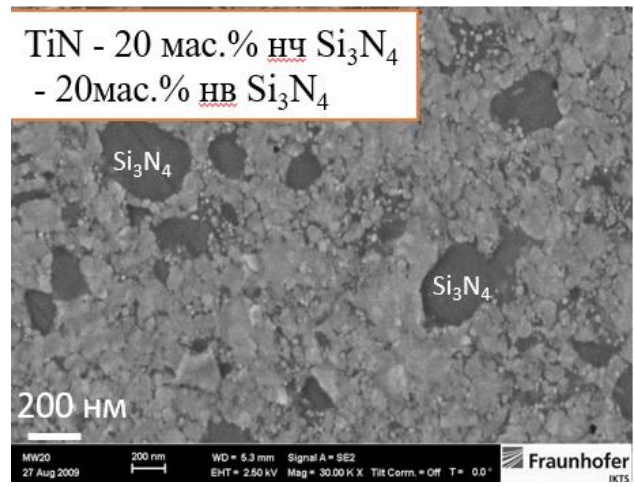


Рис. 15 - Мікроструктура консолідованого МХС зразка складу  $\text{TiN}$  - 20 мас.% $\text{Si}_3\text{N}_4$  - 20мас.% нановолокон  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Як і очікувалося, зміцнення волокнами композитів призводить до росту тріщиностійкості до рівня  $5,2-5,5$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$  при вимірній твердості  $\sim 20$  ГПа.

**Четвертий розділ роботи** присвячений консолідації наноструктурних матеріалів методом іскро-плазмового спікання.

В основу нашого дослідження було покладено гіпотезу щодо можливості контролю структуроутворення через досягнення та утримання максимальної швидкості ущільнення під час консолідації, використовуючи технологію контролю швидкості ущільнення матеріалу. На прикладі консолідації ІПС нанокристалічного порошку ( $d_{\text{TiCN}}=70$  нм) карбонітриду титану було досліджено вплив нелінійних режимів нагрівання і навантаження на формування структури і властивостей консолідованого матеріалу. ІПС експерименти були проведені на обладнанні HD25.

Був розроблений нелінійний режим ІПС, що складається з декількох стадій, на яких тиск ( $P$ ) і швидкість нагріву ( $V$ ) змінюються в залежності від швидкості ущільнення матеріалу (рис.16).

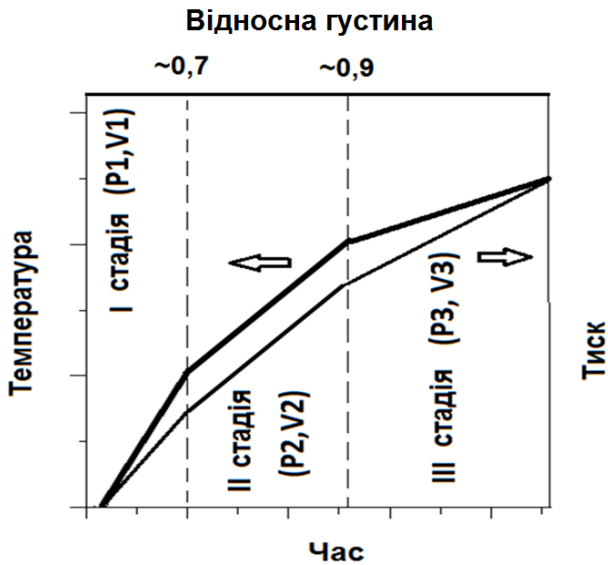


Рис. 16 – Нелінійний режим консолідації нанокompозитів на основі тугоплавких сполук.

У процесі ІПС консолідації тиск постійно (плавно) зростає і контролюється в точках перемикання швидкості нагрівання, що дозволяє підтримувати високу швидкість ущільнення і досягти високої щільності спеченого матеріалу.

На першій стадії нелінійного режиму до оброблюваного нанопорошку прикладається відносно низький тиск ( $P_1$ ), який вибирається після декількох експериментів по ІПС досліджуваного матеріалу в режимах зі сталими показниками тиску і швидкості нагрівання. Тиск зростає поступово між точками перемикання режимів. Взаємодія між частинками оброблюваного матеріалу на цій стадії вносить найбільший вклад в досягнення максимально можливої швидкості ущільнення композиції при нелінійному режимі ІПС. Наприклад, для матеріалів з високою електричною провідністю ріст міжчасткових контактів призводить до росту вірогідності мікро-електричних розрядів і сприяє прискореному перенесенню маси речовини порівняно зі звичайним гарячим пресуванням. При використанні суміші матеріалів з різним електроопором процес ущільнення контролюється електронагрівом композиції на основі ефекту Джоуля. Співвідношення компонентів з різним типом провідності в композиції, а також метод її приготування може істотно впливати на стадійність нелінійного режиму.

При ІПС процесі на першій стадії консолідації ущільнення переважно проходить за рахунок перегрупування частинок. Подальші стадії ущільнення характеризуються дифузійними процесами. Поступово збільшуючи тиск і знижуючи швидкість нагрівання під час процесу консолідації матеріалу, ми пролонгуємо період перегрупування частинок, що дає можливість досягти вищої швидкості ущільнення при мінімальному рості зерен. На фінальній стадії ІПС, домінує зерногранична дифузія, формуючи однорідну пористу і зеренну структуру. Слід зазначити, що прискорене перенесення маси в нелінійному ІПС процесі призводить до зниження часу і температури спікання, що, у свою чергу, запобігає неконтрольованому росту зерен і дозволяє отримати наноструктурний матеріал.

Запропонований режим складається з наступних стадій: перша стадія з високою швидкістю нагрівання ( $V_1$ ) до досягнення відносної густини матеріалу  $\sim 0,7$ ; проміжна стадія характеризується зниженням швидкості нагрівання ( $V_2 < V_1$ ); та фінальна стадія (відносна густина матеріалу  $0,8-0,9$ ), що характеризується мінімально допустимою швидкістю нагрівання ( $V_3 < V_2 < V_1$ ). На початку процесу ІПС до порошкового матеріалу прикладають відносно низький тиск ( $P_1$ ), достатній для забезпечення хорошого електричного контакту.

Досліджувані в нашій роботі композити на основі нанопорошків нітриду титану, карбонітриду титану, дибориду титану і нітриду кремнію, спечені в нелінійних режимах ІПС, демонстрували дрібнозеренну структуру з розміром зерен 50 - 150 нм і залишкову поруватість менше 2 % (рис.17-20).

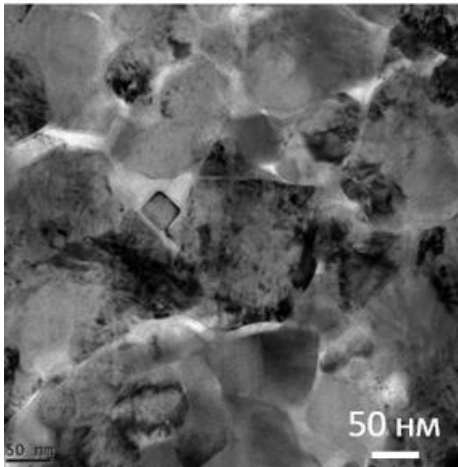


Рис. 17 - Мікроструктура наноTiCN, ІПС до 1400°C

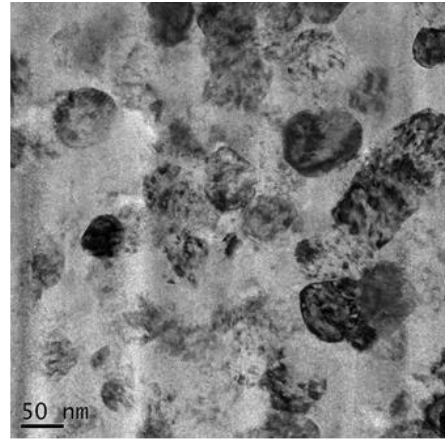


Рис. 18 - ПЕМ наноструктурного нітриду титану, ІПС до 1200°C

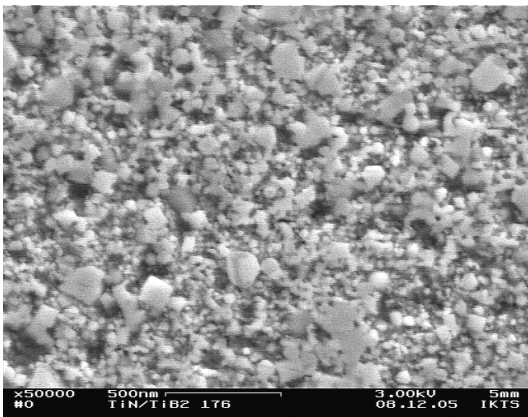


Рис. 19 - Мікроструктура нанокompозиту TiN – 20 мас.% TiB<sub>2</sub>, ІПС до 1470°C

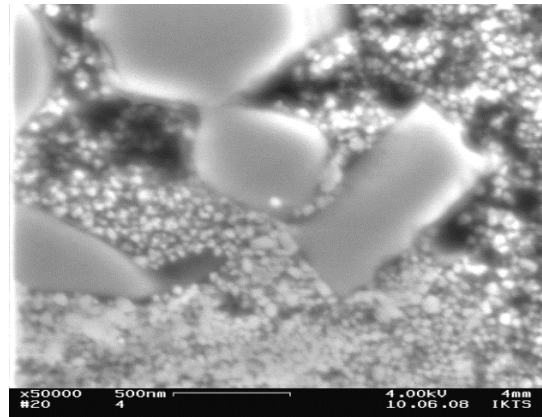


Рис. 20 - нанокompозит TiN з нановолокнами  $\alpha$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, ІПС до 1550 °C

Застосування нелінійного режиму ІПС для отримання кераміки з нановолокнами, дозволило сформувати нанозеренну структуру в композиті, а також показати можливість отримання методом ІПС нанокompозитів, зміцнених видовженими структурами (рис. 20).

Усі досліджувані композити, консолідовані в нелінійних режимах, характеризуються високою щільністю, однорідністю структури і розміром зерен менше 100 нм. Показано, що нанокompозити в системах TiN - TiB<sub>2</sub> і TiN - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при використанні нелінійних режимів можуть бути успішно консолідовані до щільної кераміки при температурах на 150-300°C нижче, ніж в одностадійних ІПС режимах.

Усі консолідовані в нелінійних режимах ІПС композити на основі нітриду титану демонстрували високі механічні властивості: нанотвердість 23-32 ГПа і тріщиностійкість 4.1-5.5 МПа·м<sup>1/2</sup> (табл.2).

Таблиця 2 - Властивості нанокompозитів, отриманих ІПС в нелінійних режимах

Композит	T, °C	Відносна густина	$k_{1c}$ , МПа · м <sup>1/2</sup>	HV, ГПа	Нанотвердість, ГПа
TiN	1200	0,98	2,6	18,6±0,9	23,2 ±0,4
TiN - 20мас.%TiB <sub>2</sub>	1470	0,99	4,1	22,5±2,1	32,1±0,8
TiN- 20мас.%Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1300	0,98	5,3	20,3±1,8	25,8±0,9
TiN - нановолокно Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1550	0,99	5,5	19,5±1,9	22,6±0,9

Досліджено умови деформації нанокompозитів на основі нітриду кремнію і композиту, зміцненого нановолокнами.

Одною з ключових проблем, що істотно звужує сферу застосування методу іскро-плазмового спікання, є обмеження у формі отримуваних виробів. Традиційно, форма виробів, що можуть бути отримані методом ІПС - це тіла обертання (кільця, циліндри, кулі і тому подібне). Отримання виробів довільної форми ускладнене як особливостями протікання електричного струму через матеріали із складним перерізом, так і складністю виготовлення форм (прес інструменту) для консолідації матеріалів з різним типом провідності. Одним з вирішень цієї проблеми може стати застосування методів деформації нанокompозитів в апаратах для ІПС.

Використання методу ІПС для проведення тестів по деформації нанокompозитів на основі нітриду кремнію дозволить вирішити цілий ряд актуальних на даний момент завдань: отримання методом ІПС зносостійкої кераміки з анізотропною структурою і властивостями та можливість в подальшому отримувати вироби довільної форми.

У наших дослідженнях використовували композиційні наноматеріали складу Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-8мас.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 5мас% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 мас.% TiN - 50 мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (8мас.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 5мас% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а також композит з нановолокон нітриду кремнію  $\alpha$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (нановолокна)-6мас.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- 8мас% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Деформація усіх зразків починалася при досягненні температури 1500 °C, коли навантаження зростало з 5 до 52 кН. Подовження зразків при стисканні проходило в напрямі, перпендикулярному прикладеній силі, і обмежувалося тільки розмірами (діаметром) матриці (рис.21). Побудовані на основі експериментальних даних криві напруга-деформація при стисканні досліджуваних нанокompозитів представлені на рис. 22.

Загальну деформацію зразків можна розділити на дві стадії: на першій стадії, в області температур 1500°C до 1575°C, рух речовини (течія нанокompозиту) стимулюється залишковою пористістю; на другій стадії, вище 1575°C, спостерігається дійсна пластична деформація щільного матеріалу (рис. 21).

Енергія активації для пластичної деформації нанокompозитів склала: 587±24 кДж/моль для нанокompозиту на основі Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 538±19 кДж/моль для нановолокон Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, і 699±43 кДж/моль для нанокompозиту TiN - 50мас.% Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

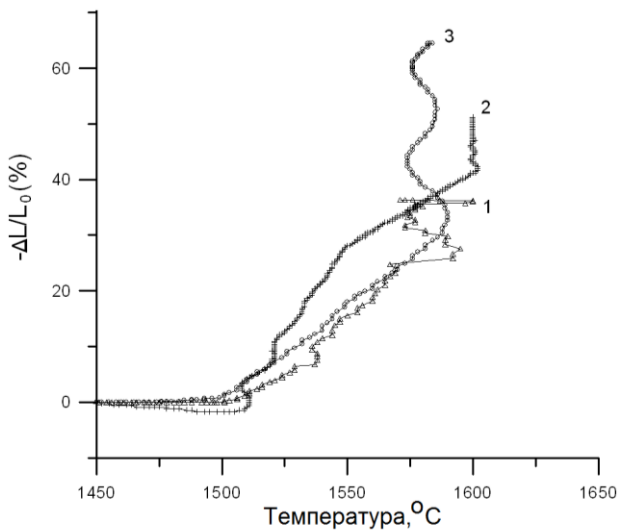


Рис. 21 - Пластична деформація ІПС наноконполітів в ІПС апараті: 1 - TiN – 50мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 2 - нановолокна Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 3 - наноконполіт на основі Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

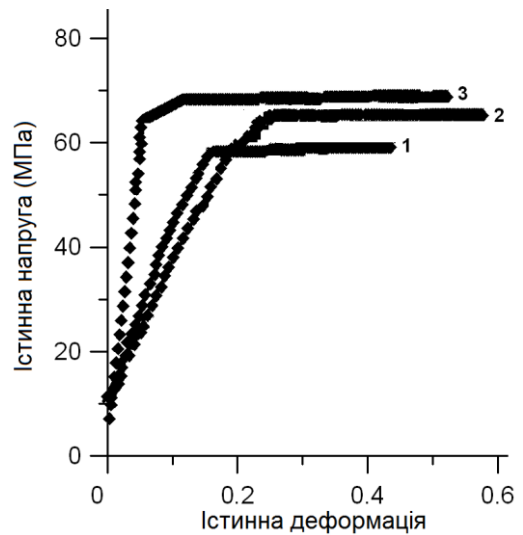


Рис.22 - Діаграма напруга-деформація при стисканні для ІПС консолідованих матеріалів : 1 - TiN-50Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $1,6 \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$ ), 2 - нановолокна-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $4,6 \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$ ), 3 - наноконполіт на основі Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( $5,4 \cdot 10^{-3} \text{c}^{-1}$ )

За даними мікроструктурного аналізу розмір зерен для компонентів наноконполіту TiN - 50мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> склав: для нітриду кремнію 30-50 нм і 50-450 нм для нітриду титану (рис.23). Після деформації наноконполіту на основі нітриду кремнію, було отримано безпористу структуру з бімодальним розподілом зерен за розмірами (рис. 24).

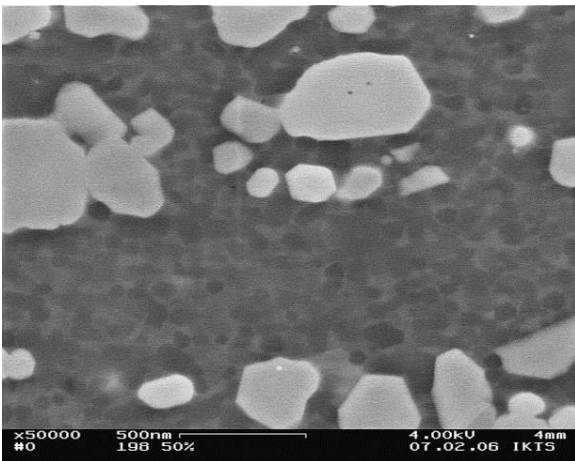


Рис. 23 - Мікроструктура наноконполіту TiN - 50мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> після деформації

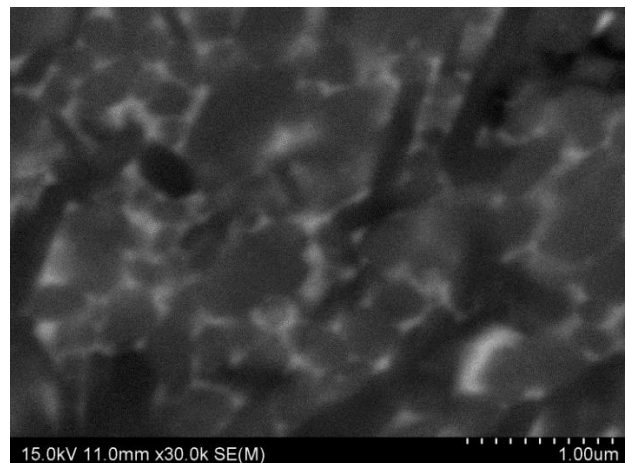


Рис.24 - Мікроструктура наноконполіту на основі нанопорошку Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> після деформації

Аналіз мікроструктури зразка з нановолокон Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> після деформації показав формування текстури з орієнтацією  $\alpha$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> волокон в об'ємі зразка (рис. 25). Орієнтація в одному напрямі волокон  $\alpha$ - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> була досліджена за допомогою рентгенівського аналізу. Були зняті дифрактограми з площин зразка, розміщених перпендикулярно і паралельно прикладеному навантаженню (рис. 26).

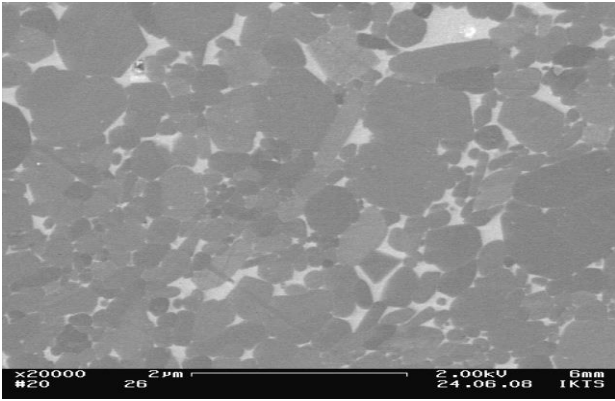


Рис.25 - Мікроструктура нанокompозиту з нановолокон  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , деформованого в ПС установці

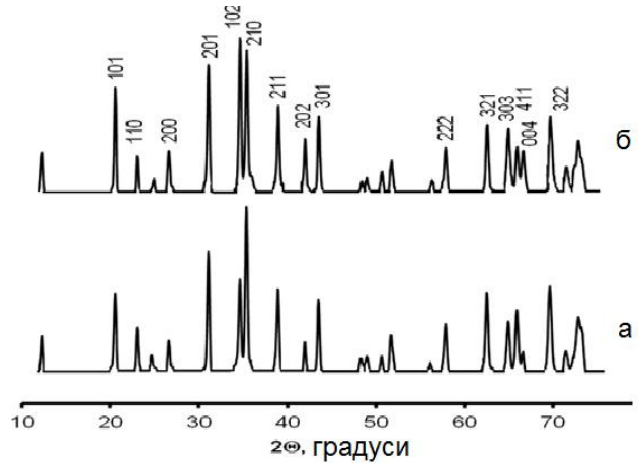


Рис.26 - Рентгенограми з площин після деформації нановолокон  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : а – паралельно; б - перпендикулярно прикладеному навантаженню.

Було визначено, що волокна  $\alpha$ -  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при пластичній течії зразка оберталися по механізму зернограничного ковзання і уклалися перпендикулярно до прикладеного навантаження. Згідно з обчисленнями, коефіцієнт текстурування для кристалографічної площини (004) був більше 2, що свідчить про спрямованість структури по напрямку течії матеріалу.

Для виявлення впливу структури на властивості композитів після деформації їх тестували на твердість, тріщиностійкість і зносостійкість (контртіло – твердий сплав ВК6, сталь ШХ15). Враховуючи високу щільність матеріалу, вплив поруватості на властивості матеріалу мінімальний, і структурні особливості, такі як розмір зерен, наявність видовжених структур, стають основним чинником, що визначає механічні та трибологічні властивості композитів (табл. 3).

Таблиця 3 - Властивості нанокompозитів після деформації

Композит	Відносна густина	Розмір зерен, нм	HV, ГПа	$k_{1c}$ МПа $\cdot$ м <sup>1/2</sup>	Коефіцієнт тертя		Середня швидкість зносу 10 <sup>-5</sup> мм <sup>3</sup> /Нм	
					ВК6	ШХ15	ВК6	ШХ15
нанокompозит $\text{Si}_3\text{N}_4$	0,99	70-120	16,4±0,9	4,9	0,51	0,6	5,58	7,7
нановолокна $\text{Si}_3\text{N}_4$	0,99	>200	16,1±1,2*	5,4*	0,53*	0,6*	4,76*	6,5*
			17,6±0,9**	5*	0,66**	0,69**	5,82**	9,82**
TiN - 50 $\text{Si}_3\text{N}_4$	0,98	~100	18,9±0,8	4,65	0,39	0,56	3,27	5,96

\*-тест, проведений на поверхні перпендикулярній прикладеному навантаженню;

\*\* - тест, проведений на поверхні паралельній прикладеному навантаженню

**П'ятий розділ роботи** присвячено розробці технології виготовлення наноструктурних зносостійких керамічних матеріалів на основі нітриду кремнію і нітриду титану. Основна увага в даному розділі була зосереджена на можливості застосування технологій ПС і СКШУ для виготовлення зносостійкої кераміки в

малих партіях з можливістю їх подальшого впровадження для виготовлення керамічних чи гібридних підшипників. Дослідження велися по наступних напрямках: застосування СКШУ і ІПС технологій для отримання композиційних наноматеріалів на основі нітриду кремнію і нітриду титану, а також нанокompозитів, зміцнених видовженими наноструктурами; дослідження трибологічних властивостей нанокompозитів на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN в умовах сухого тертя з використанням контртіл: підшипникова сталь ШХ15, твердий сплав ВК6 і нанокompозит  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN; вивчення можливості експлуатації досліджуваної зносостійкої кераміки в агресивних умовах (концентровані кислоти, луѓи) при підвищених температурах.

Було отримано малі партії зразків нанокompозитів на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN (рис. 27) та  $\text{Si}_3\text{N}_4$  методами ІПС та СКШУ у формі кілець та циліндрів як прототипів компонентів керамічних підшипників ковзання (рис.28).

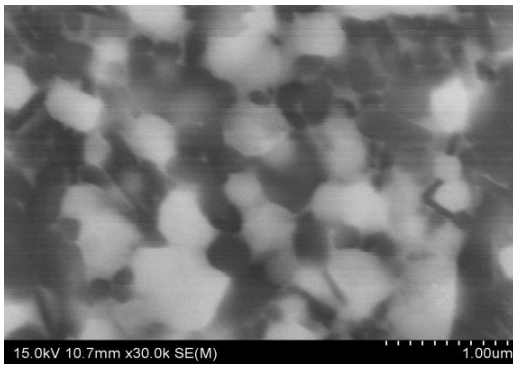


Рис. 27 – Типова структура нанокompозита  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -TiN, отриманого по технології СКШУ

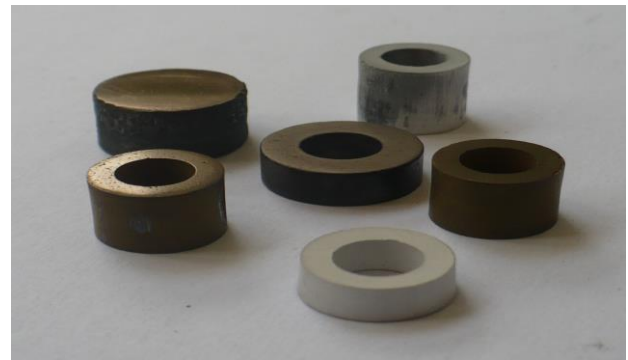


Рис. 28 – Нанокompозити, консолідовані по технології ІПС та СКШУ

Дослідження трибологічних властивостей нанокompозитів на основі нітриду кремнію було проведено на машині тертя М 22 - М за схемою вал (контртіло) - площа (зразок) під навантаженням 10 кг зі швидкістю ковзання 0,5 м/с. Загальний шлях тертя склав до 10 км. Машину тертя М 22 - М було автоматизовано, що дозволило фіксувати коефіцієнт тертя і сумарний знос пари тертя у безперервному режимі. Тести проводили в умовах сухого тертя в парах з твердим сплавом ВК6, підшипниковою сталлю ШХ15 і нанокompозитами на основі нітриду кремнію. Тестуванню підлягали зразки, отримані методом СКШУ та ІПС як в одиничних екземплярах (визначення впливу структурного фактору на трибологічні характеристики), так і в малих партіях (вибірка зразків).

Згідно проведених досліджень ефект впливу розміру зерна, формування в композиційному матеріалі однорідної нанозеренної структури, прослідковується при проведенні триботестів пар нанокompозит-твердий сплав і нанокompозит-нанокompозит (рис.29, табл.4). Найкращі трибологічні властивості були отримані при введенні нітриду титану в нанокompозицію до нітриду кремнію ( $\text{Si}_3\text{N}_4$  – 50 мас.%TiN). При тестуванні на сухе тертя в парі з аналогічним нанокompозитом вплив наночастинок нітриду титану на зносостійкість досліджуваних матеріалів стає визначальним, що дозволяє досягти питомої швидкості зносу  $5,25 \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>/Н·м та коефіцієнту тертя 0,23 (табл.4) .



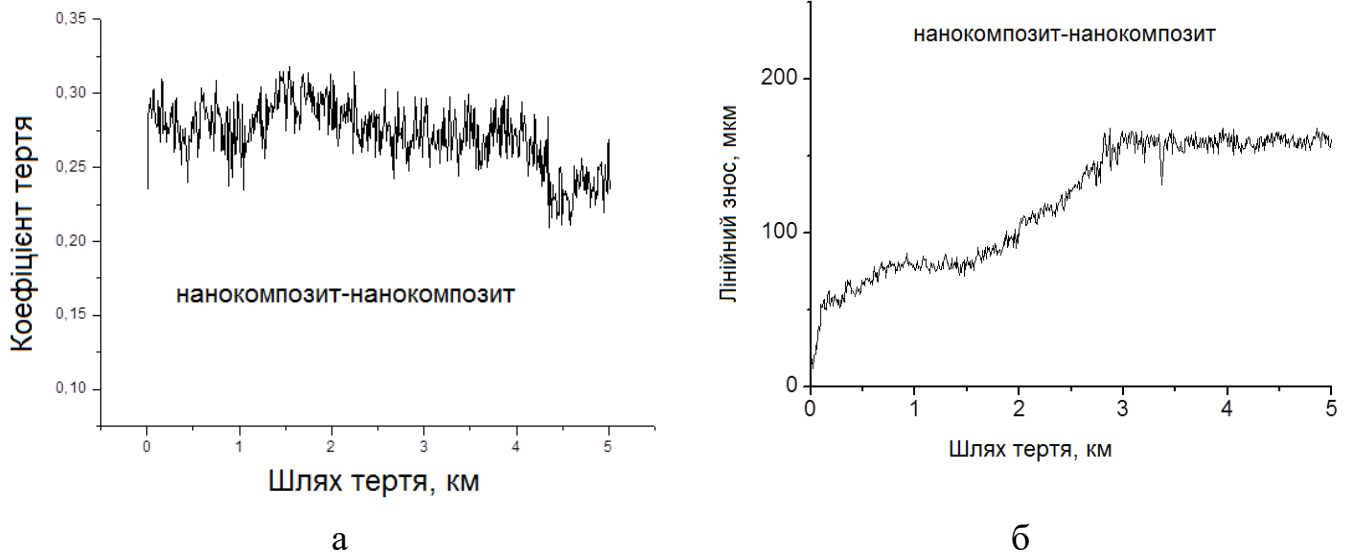


Рис. 29 - Трибологічні характеристики наноккомпозиту  $\text{Si}_3\text{N}_4 - 50 \text{ мас.}\% \text{TiN}$  в парі тертя з аналогічним наноккомпозитом: залежність (а) коефіцієнту тертя, (б) лінійного зносу від шляху тертя

Таблиця 4 - Трибологічні властивості наноккомпозитів

Наноккомпозит	Контртіло	Коеф. тертя	Середня втрата маси (мг/км)		Питома швидкість зносу наноккомпозита ( $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ )
			Ноноккомпозит	Контртіло	
$\text{Si}_3\text{N}_4$	ВК6	0,5	48	60	$1,91 \cdot 10^{-07}$
	ШХ15	0,7	56	192	$2,23 \cdot 10^{-07}$
$\text{Si}_3\text{N}_4$ , зміцнений нановолокнами	ВК6	0,42	57	72	$2,27 \cdot 10^{-7}$
	ШХ15	0,65	52	126	$2,07 \cdot 10^{-7}$
$\text{Si}_3\text{N}_4 - 50\text{TiN}$	ВК6	0,34	72	130	$2,15 \cdot 10^{-7}$
	ШХ15	0,58	24	502	$0,83 \cdot 10^{-7}$
	$\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$	0,23	11	13	$5,25 \cdot 10^{-8}$

У разі, коли наноккомпозит досліджувався на сухе тертя в парі з твердим сплавом, було відмічено, що між поверхнями наноккомпозиту і твердого сплаву формується трибошар, що складається з наночасток оксидів і нітридів - продуктів зносу (рис.30а). Формування відносно «м'якої» змащуючої плівки оксидів на поверхні твердого сплаву свідчить про трибохімічний механізм зносу. Керамічні наночастинки покривають усю поверхню контртіла (твердого сплаву) і перешкоджають формуванню металевих зв'язків між поверхнями, що труться. Це істотно знижує коефіцієнт тертя і лінійний знос пари наноккомпозит-твердий сплав.

Пара тертя наноккомпозит-наноккомпозит на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$  демонструє трибохімічний характер зносу аналогічний парі наноккомпозит-твердий сплав (рис.30б). У разі контакту поверхонь наноккомпозит-наноккомпозит шорсткість поверхні склала  $\sim 0.17$  мкм, що співрозмірно з розміром наночастинок в композиті.

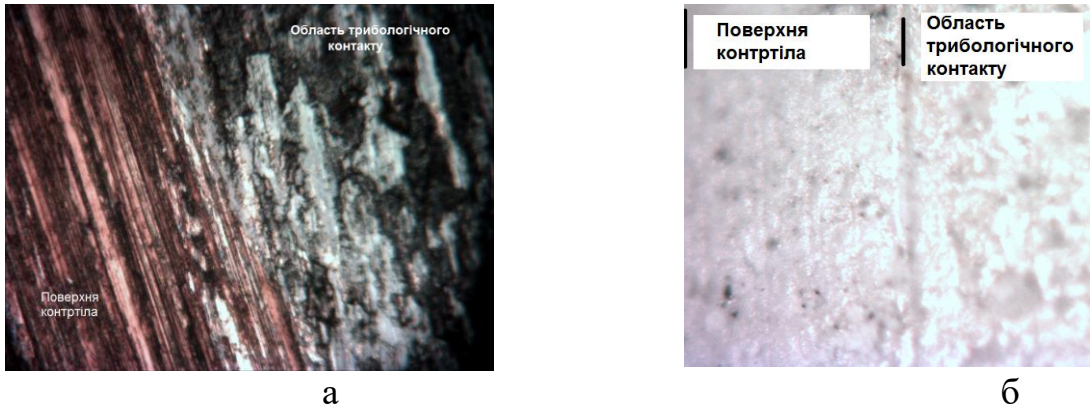


Рис. 30 - Поверхня контртіла після трибологічного контакту з наноккомпозитом  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$ : а - твердий сплав, б - наноккомпозит  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$

Аналіз вибірки зразків на зносостійкість показав хорошу повторюваність результатів, що свідчить про однорідність складу і структури зразків, отриманих методом ІПС та СКШУ в малих партіях.

В нашому дослідженні для тестування наноккомпозитів було обрано найбільш розповсюджені агресивні середовища ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ ), що можуть впливати на нітридну нанокераміку в процесі її експлуатації. Після 1608 годин експозиції в кислотах ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) і лузі ( $\text{NaOH}$ ), нагрітих до температури  $80^\circ\text{C}$ , зразки наноккомпозиту  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$  демонстрували зміну кольору (рис.31) і незначну втрату ваги (рис. 32).

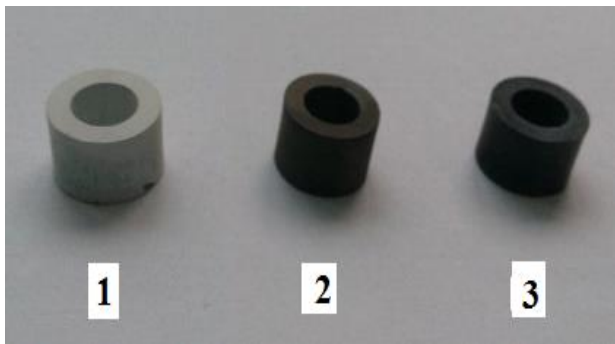


Рис.31 - Зразки наноккомпозиту  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$  після витримки впродовж 1608 годин в концентрованих кислотах і лузі при  $80^\circ\text{C}$ : 1 -  $\text{HNO}_3$ , 2 -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 -  $\text{NaOH}$ .

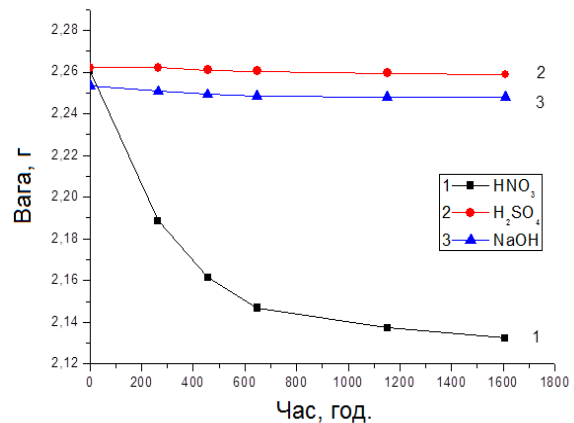


Рис. 32 - Залежність втрати маси для зразків наноккомпозиту  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$  після 1608 годин в агресивних середовищах при  $80^\circ\text{C}$ : 1 -  $\text{HNO}_3$ , 2 -  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 3 -  $\text{NaOH}$ .

Рентгенофазовий аналіз зразків показав, що істотні зміни фазового складу наноккомпозиту мали місце тільки для матеріалу, тестованого в азотній кислоті.

Було визначено трибологічні характеристики наноккомпозиту  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$  після тестів в кислотах і лузі в парі тертя з твердим сплавом ВК6. Коефіцієнт тертя зразків, витриманих в агресивному середовищі, змінювався від 0,5 до 0,95 при проведенні трибологічних тестів і залежав від складу продуктів зносу, що формували трибошар на поверхні контртіла. У режимі тертя-ковзання, що встановився, усі тестовані зразки наноккомпозиту  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$  показали коефіцієнт тертя близько 0,6-0,7, що співрозмірно з коефіцієнтом тертя наноккомпозитів на основі нітриду кремнію.

**В шостому розділі роботи** проведено узагальнення результатів дослідження зносостійких композиційних наноматеріалів та запропоновано рекомендації для їх практичного застосування.

Підсумовуючи проведені дослідження, можна стверджувати, що коефіцієнт сухого тертя нанокераміки на основі нітриду кремнію з розміром зерен  $\sim 50$  нм є майже в 2 рази нижчим, ніж для аналогічного матеріалу з мікронним чи більшим розміром зерен. Основним критерієм оцінки придатності матеріалу для використання в якості антифрикційного матеріалу є ступінь зносу. Зважаючи на залежність твердості від розміру зерен матеріалу, швидкість зносу матеріалу можна записати як:

$$\psi = k_z \frac{F_N}{H_{0g} + k_g \left[ \frac{(d - \delta)^3}{d^3} + \frac{d^3 - (d - \delta)^3}{d^3} \left( \frac{\ln \frac{\theta d}{r_0}}{\ln \frac{\theta d_c}{r_0}} \right) \right]} \cdot d^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

де  $F_N$  - прикладене навантаження;  $H$  - найменше значення твердості матеріалу в парі тертя;  $k_z$  - коефіцієнт зносу, безрозмірна величина менше 1,  $H_{0g}$  - твердість зерен,  $d$  - діаметр зерен,  $\theta$  - числовий чинник менше 1,  $\delta$  - товщина границі зерен,  $d_c$  - критичний розмір зерен для руху дислокацій,  $r_0$  - радіус ядра дислокації.

Використовуючи дані про розмір зерен і твердість нітриду титану, проведено оцінку зміни швидкості зносу такої кераміки при постійному навантаженні. Результати розрахунку, проведеного по формулі 1 представлені на рис. 33.

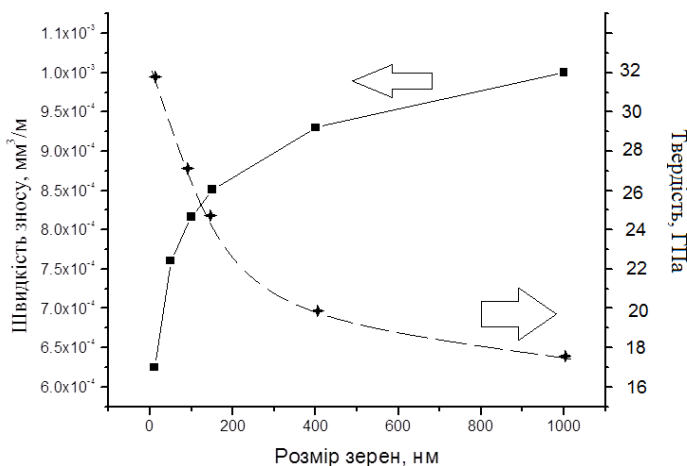


Рис. 33 – Розрахунок зміни швидкості зносу та твердості нітриду титану від розміру зерен

Згідно з проведеною оцінкою, швидкість зносу матеріалу на основі нітриду титану при зміні розміру зерен від декількох мікрон і переході до субмікронної структури змінюється несуттєво. Тільки при зниженні розміру зерен в нанодіпазон відбувається істотне зменшення швидкості зносу матеріалу. При використанні в якості пари тертя керамічних наноматеріалів з однаковою твердістю очікується, що їх зносостійкість ростиме пропорційно зміні (зменшенню) розміру зерен.

Методи спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, іскро-плазмове спікання і мікрохвильове спікання дозволяють отримати щільні наноструктурні композити на основі тугоплавких сполук. Кожен з розглянутих в роботі методів спікання має свої особливості, і якщо для СКШУ консолідації визначальним чинником для отримання однорідної дрібнозернистої структури матеріалу є необхідність визначити найбільш оптимальну швидкість нагрівання, то для МХС і ПС важливішим питанням є визначення спектру матеріалів і композицій, найбільш «придатних» для консолідації даними методами. Ці особливості, в сукупності з

доступністю на ринку порошкових матеріалів і устаткування, обумовлюють перспективи впровадження цих методів у виробництво зносостійких нанокompозитів. Для наочнішої демонстрації переваг розроблених в цій роботі методів МХС, ІПС і СКШУ перед методами консолідації порошкових матеріалів, традиційно використовуваними для спікання тугоплавких композитів, був проведений порівняльний аналіз властивостей нанокompозитів, отриманих з одних і тих же вихідних нанопорошків, використовуючи різні методи спікання. Результати консолідації нанокompозитів різними методами, а також їх характеристики представлені в таблиці 5.

Таблиця 5 - Властивості тугоплавких композитів

Композит	Режим консолідації	Параметри процесу	Розмір зерен нм	HV, ГПа	$K_{1c}$ МПа·м <sup>1/2</sup>	f	Питома швидкість зносу, мм <sup>3</sup> /Н·м
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 50мас.% TiN	СКШУ	T <sub>f</sub> =1450°C	50-70	19,9 ±1,2	4,7	0,23 <sup>1</sup> 0,34 <sup>2</sup>	5,25·10 <sup>-8</sup> 2,15·10 <sup>-7</sup>
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 50мас.% TiN	ТС	T <sub>f</sub> =1650°C, витримка 30 хв.	>500	19,8 ±1,2	-	0,78 <sup>2</sup>	~10 <sup>-5</sup>
TiN - 20 мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Нелінійний ІПС	T <sub>f</sub> =1300°C P=50-70 МПа V=100-20 К/хв.	<80	20,3 ±1,8	5,3	0,42 <sup>2</sup>	1·10 <sup>-7</sup>
TiN - зміцнений нановолокнами α- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	Нелінійний ІПС	T <sub>f</sub> =1550°C P=50-70 МПа V=100-20 К/хв.	<100	19,6 ±1,6	5	0,45 <sup>2</sup>	6·10 <sup>-7</sup>
TiN - 50 мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	ІПС	T <sub>f</sub> =1600°C P=80 МПа V=200 К/хв.	300- 500	16 ±0,6	4,8	0,67 <sup>2</sup>	9,3·10 <sup>-6</sup>
40 мас.% Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -60 мас.% TiN	МХС	T <sub>f</sub> =1500°C	<100	21,2 ±0,5	4,9	0,45 <sup>2</sup>	3,4·10 <sup>-7</sup>
TiN - 20 мас.% нч Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> - 20мас.% нв- Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	МХС	T <sub>f</sub> =1500°C	<80	20,8 ±2,1	5,2	0,4 <sup>2</sup>	2·10 <sup>-7</sup>

Примітки: ТС - традиційне спікання, T<sub>f</sub> - температура спікання; V - швидкість нагрівання, P - тиск, f - коефіцієнт тертя в парі з <sup>1</sup>керамікою чи <sup>2</sup>твердим сплавом

Розроблені режими СКШУ і нелінійного ІПС можуть бути застосовні для широкого спектру матеріалів і дозволяють гарантовано отримати щільну нанокераміку на основі нітридних фаз. Також, нанокompозити TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> у формі кілець та порожнистих циліндрів, отримані методом СКШУ, були протестовані та рекомендовані для використання в вузлах тертя (компонентів керамічних та

гібридних підшипників). При цьому, залежно від природи вихідної сировини (нанопорошок, нановолокно, нанотрубки), досягається енергоефективність в 15-20% за рахунок зниження часу обробки і температури процесу.

Аналізуючи отримані в роботі експериментальні дані, підкріплені теоретичними прогнозами по зміні механічних і триботехнічних властивостей наноструктурних матеріалів, можна констатувати актуальність комплексного підходу до отримання зносостійких керамічних матеріалів на основі нітриду кремнію від процесів синтезу композиційних наночастинок до їх консолідації. Даний «структурно орієнтований» підхід дозволяє розробити нове покоління зносостійких композиційних наноматеріалів на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  для довготривалої експлуатації в екстремальних умовах (луги, кислоти, високі температури).

Було проведено аналіз сегменту ринку керамічних підшипників в Україні та доведено економічну доцільність впровадження сучасних технологічних режимів спікання матеріалів методами СКШУ та ПС, а також отримання композиційних нанопорошків розміром  $<50$  нм, що дозволяють понизити витрати на виробництво нанокерамічних виробів на 10–20%. Впровадження розроблених зносостійких нанокомпозитів на основі тугоплавких сполук дозволить підвищити ресурс роботи вузлів тертя  $\sim 2$  рази.

## ВИСНОВКИ

Розроблено науково-практичні підходи до отримання композиційних зносостійких наноматеріалів на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$ , які полягають в реалізації принципів мікроструктурного проектування та застосуванні нелінійних режимів консолідації в умовах електроспікання.

1. Для підвищення комплексу фізичних властивостей композиційних порошкових наноматеріалів на основі тугоплавких сполук запропоновано новий підхід до їх формування з орієнтуванням на обраний подальший метод консолідації, який полягає в тому, що композиційні наночастинок отримуються хімічним синтезом компоненту з необхідними властивостями (висока електрична провідність, схильність до спікання, мала глибина проникнення мікрохвиль і т.п.) шляхом його нанесення на матеріал основи (нанопорошок, нанопроволоки, нановуса і т.п.). Ефективність запропонованого підходу підтверджено отриманням композиційних порошкових наноматеріалів із середнім розміром частинок  $\sim 50$  нм у системі  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$  і нанесення покриття з нітриду титану товщиною до 20 нм на нановолокно нітриду кремнію з подальшою консолідацією методами ПС, МХС та СКШУ та актом про використання результатів дисертаційної роботи ТОВ «НАНОТЕХЦЕНТР» від 2 березня 2017 р.

2. Розроблено технологічні принципи мікроструктурного проектування композиційних наноматеріалів для мікрохвильового спікання, що полягають: 1) в формуванні комбінованої мікроструктури композиційних наночастинок з компонентів, що суттєво відрізняються глибиною проникнення мікрохвиль в об'єм з співвідношенням компонентів  $\sim 50:50$ ; 2) в розподіленні монофазних та композиційних наночастинок за принципом «шахівниці». Ефективність вказаних принципів підтверджена отриманням високощільних (з відносною густиною  $\sim 99\%$ ) композиційних наноматеріалів у системі  $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$  та зміцнених нановолокнами композитах, що характеризуються значеннями мікротвердості  $\text{HV} \sim 21$  ГПа, коефіцієнта тріщиностійкості  $k_{1c} \sim 5,2$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ , коефіцієнта сухого тертя у парі з твердим сплавом – 0,4 та швидкістю зносу –  $2 \cdot 10^{-7}$  мм<sup>3</sup>/Нм.

3. Набули подальшого розвитку уявлення про механізми ущільнення на початковій стадії мікрохвильового спікання. Доведено, що при МХС нанокристалічного порошку TiN початкова стадія ущільнення характеризується аномально низькими значеннями енергії активації ( $26 \pm 3$  кДж/моль), що пов'язується з формуванням рідкої фази на контактах частинок, яка істотно прискорює процес ущільнення за рахунок прослизання частинок і мінімізує ріст зерен.

4. Вдосконалено технологію іскро-плазмового спікання шляхом розробки наукових принципів оптимізації режиму ПС за рахунок застосування нелінійного (багатостадійного) режиму, за якого тиск і швидкість нагрівання змінюються залежно від швидкості ущільнення матеріалу задля отримання щільної однорідної дрібнозеренної мікроструктури. Доведено, що за умов використання нелінійних режимів ПС можна отримати щільні композиційні наноматеріали на основі тугоплавких сполук (наприклад,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , TiCN, TiN,  $\text{TiB}_2$ ) з розміром зерен менш ніж 100 нм, які демонструють високі механічні (нанотвердість – 23–32 ГПа, тріщиностійкість –  $\sim 5,5$  МПа $\cdot$ м<sup>1/2</sup>) та трибологічні (коефіцієнт сухого тертя у парі з твердим сплавом – 0,42, швидкість зносу –  $5,8 \cdot 10^{-6}$  мм<sup>3</sup>/Нм) властивості.

5. Виявлено ефект утворення плазмового НВЧ-розряду і росту монокристалів оксиду титану на поверхні матеріалу на основі нанокристалічного TiN за умови проведення процесу МХС зразків з співвідношенням довжини та висоти ( $l/h$ ) більше 5. Встановлено особливості мікрохвильового спікання композиційних наноматеріалів на основі тугоплавких сполук на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , AlN та TiN з співвідношенням  $l/h > 5$ , що полягають в формуванні неоднорідного температурного поля в об'ємі зразків та градієнтної структури композитів після консолідації.

6. Розроблено метод попередньої термохімічної обробки нанопорошків тугоплавких сполук, отриманих різними методами для їх уніфікації, який дозволяє проводити низькотемпературну (250 – 300°C) термообробку порошкових матеріалів у НВЧ-устаткуванні в потоці газів, та є ефективним способом зменшення вмісту кисню для нанопорошків нітридів титану та кремнію. Встановлено, що мікрохвильова термічна обробка до 3 хвилин при помірних (до 300°C) температурах сприяє проходженню відновлювальних реакцій та азотуванню нанопорошків і сумішей на основі нітриду кремнію, за рахунок чого досягається зменшення вмісту кисню на 30–60% порівняно з його вмістом у первинних нанопорошках.

7. Встановлено особливості процесів структуроутворення композиційних наноматеріалів на основі нітриду титану при мікрохвильовому та традиційному спіканні, які полягають в пролонгуванні періоду стримування росту зерен до високих температурних значень ( $T=1400^\circ\text{C}$ ) при МХС, що дозволяє отримувати кераміку на основі нітриду титану з розміром зерен  $\sim 80$  нм, компонувати з ним різні матеріали і формувати щільні нанокомпозити на його основі.

8. Доведено, що застосування ПС-апаратів є перспективним для отримання виробів зі зміцнених нановолокнами нанокомпозитів з анізотропією структури та властивостей у режимі деформації. Керамічні нанокомпозити та композити з анізотропією структури на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , отримані деформуванням в ПС обладнанні, можуть бути використані як зносостійкі матеріали (коефіцієнт сухого тертя у парі з твердим сплавом – 0,39, швидкість зносу –  $3,27 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Нм).

9. На основі запропонованого підходу до формування композиційних нанопорошків з орієнтуванням на обраний подальший метод консолідації розроблено

технологію виготовлення зносостійких виробів на основі системи TiN–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методами спікання з контрольованою швидкістю ущільнення та іскро-плазмового спікання, які демонструють високі триботехнічні властивості у парі наноккомпозит–наноккомпозит (коефіцієнт тертя < 0,25, питомий знос ~5·10<sup>-8</sup> мм<sup>3</sup>/Нм) та стабільність механічних і триботехнічних характеристик після тривалої експозиції у кислотах та лугах за умов підвищених температур. Одержані результати підтверджені актом випробувань ТОВ «Матеріалз Лаб» від 22 грудня 2016 р.

10. Виявлено, що використання у парах тертя нанокерамічних композитів TiN–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> дозволяє швидше приробити пари тертя кераміка-кераміка та кераміка-твердий сплав (ВК6), мінімізуючи опір просуванню одного тіла поверхнею іншого за рахунок формування трибошару з наночастинок на ділянках трибоконтракту матеріалів, що підтверджено розрахунками залежності об'ємного зносу від розміру зерен матеріалу та експериментальними даними.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

### *Монографії*

1. **Згалат-Лозинский О.Б.** Износостойкие наноккомпозиты на основе нитридных фаз / О.Б. Згалат-Лозинский, В.М. Волкогон // Наноразмерные системы и наноматериалы: Исследования в Украине / НАН Украины; под ред. А.Г. Наумовца. – К.: Академперіодика, 2014. – С. 345-349 (*Особистий внесок здобувача*: сформульовано принципи отримання зносостійких наноккомпозитів методами спікання з контрольованою швидкістю ущільнення та іскро-плазмового спікання).

### *Статті у наукових фахових виданнях*

2. **Zgalat-Lozynskyy O.B.** TiN-based nanocrystalline ceramics / O.B. Zgalat-Lozynskyy, A.V. Ragulya, M. Herrmann // Key Engineering materials. – 2002. – Vol. 206-213. – P. 2181-2184 (*Особистий внесок здобувача*: розроблено режими консолідації наноструктурної кераміки на основі нітриду титану методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення).

3. **Zgalat-Lozynskyy O.B.** Nanostructured composites based on high-melting nitrides / O.B. Zgalat-Lozynskyy, A.V. Ragulya, M. Herrmann // Silicates Industries. – 2004. – Vol. 69, №7-8. – P. 147–152 (*Особистий внесок здобувача*: розроблено режими консолідації наноструктурної кераміки на основі TiN - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення).

4. Zamula M.V. Electric-discharge sintering of TiN-AlN nanocomposites / M.V. Zamula, A.V. Derevyanko, V.G. Kolesnichenko, **O.B. Zgalat-Lozinskii** // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2007. – Vol. 46, №7-8. – P. 325–331 (*Особистий внесок здобувача*: розроблено режими консолідації методом електророзрядного спікання, виконано аналіз процесів ущільнення і формування мікроструктури).

5. Замула М.В. Консолидация наноккомпозитов системы Ti-N-Al под действием электрического тока / М.В. Замула, А.В. Деревянко, В.Г. Колесниченко, **О.Б. Згалат-Лозинский**, А.В. Рагуля // Современные проблемы физического материаловедения. – 2007. – Вып.16. – С.45-51 (*Особистий внесок здобувача*: розроблено режими консолідації методом електророзрядного спікання, виконано аналіз процесів ущільнення і формування мікроструктури).

6. **Zgalat-Lozynskyy O.B.** Synthesis and consolidation in situ nanocomposites TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / O.B. Zgalat-Lozynskyy, V.G. Kolesnichenko, N.I. Tischenko, I.V. Gridneva, N.V. Dubovitskaya, A.V. Ragulya // CERAMICS. – 2008. – Vol.101. – P. 65-71 (*Особистий*

*внесок здобувача: сформульовано принципи отримання наноструктур типу «ядро-оболонка» та проведено дослідження з їх консолідації).*

**7.** Тищенко Н.И. Модификация поверхности нановолокон нитрида кремния частичками нитрида титана / Н.И. Тищенко, В.Г. Колесниченко, Н.В. Дубовицкая, **О.Б. Згалат-Лозинский** // Порошковая металлургия. – 2009. – №11-12. – С. 21–29. (*Особистий внесок здобувача: сформульовано принципи отримання структур типу «ядро-оболонка», проведення дослідження отриманих матеріалів).*

**8.** Замула М.В. Электроразрядное спекание тугоплавких композитов систем TiN-AlN, В<sub>4</sub>С-TiB<sub>2</sub> / М.В. Замула, В.Г. Колесниченко, А.В. Деревянко, А.В. Самелюк, **О.Б. Згалат-Лозинский**, А.В. Рагуля // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – №4. – С. 69-77 (*Особистий внесок здобувача: сформульовано принципи отримання багаточислової нанокераміки методом електророзрядного спікання, виконано аналіз процесів ущільнення і формування мікроструктури).*

**9.** **Згалат-Лозинский О.Б.** Свойства нанокристаллического нитрида титана / А.В. Рагуля, С.Н. Дуб, О.Б. Згалат-Лозинский // Наноструктурное материаловедение. – 2010. – №1. – С.30-39 (*Особистий внесок здобувача: отримано наноструктурні матеріали на основі нітриду титану)*

**10.** **Zgalat-Lozynskyy O.** Spark plasma sintering of TiCN nanopowders in non-linear heating and loading regimes / O. Zgalat-Lozynskyy, M. Herrmann, A. Ragulya // J. Europ. Ceram. Soc. – 2011. – Vol. 31. – P. 809 – 813 (*Особистий внесок здобувача: самостійно розроблено нелінійні режими консолідації методом іскро-плазмового спікання).*

**11.** Крячек В.М. Анализ состояния исследований, производства и рынка материалов и изделий на основе нитридной керамики / В.М. Крячек, **О.Б. Згалат-Лозинский**, Л.И. Чернышев // Вісник українського матеріалознавчого товариства. – 2011. – №4. – С. 113–124 (*Особистий внесок здобувача: перспективи отримання зносостійкої кераміки на основі нітридних фаз)*

**12.** Kolesnichenko V.G. Field assisted sintering of nanocrystalline titanium nitride powder / V.G. Kolesnichenko, V.P. Popov, **О.Б. Zgalat-Lozinskii**, L.A. Klochkov, T.F. Lobunets, A.I. Raichenko, A.V. Ragulya // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2011. – Vol.50, №3-4. – P. 44-56. (*Особистий внесок здобувача: розроблено режими консолідації методом електророзрядного спікання, виконано аналіз процесів ущільнення наноматеріалу).*

**13.** **Zgalat-Lozynskyy O.B.** Structure and mechanical properties of spark plasma sintered TiN-based nanocomposites / O.B. Zgalat-Lozynskyy, A.V. Ragulya, M. Herrmann, M. Andrzejczuk, A. Polotai // Archives of Metallurgy and Materials. – 2012. – Vol. 57, Issue 3. – P. 853–858. (*Особистий внесок здобувача: розроблено нелінійні режими консолідації методом іскро-плазмового спікання).*

**14.** **Згалат-Лозинский О.Б.** Нанокераміка на основі нітриду кремнію: розробка нового покоління ріжучого інструменту / О.Б. Згалат-Лозинский, Л.І. Соляник, А.В. Рагуля // Вісник УМТ. – 2012. – № 1. – С.43-48 (*Особистий внесок здобувача: самостійно розроблено режими консолідації наноструктурної кераміки на основі нітриду титану методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення проведено аналіз структури та властивостей).*

**15.** **Згалат-Лозинский О.Б.** Микроволновое спекание нанокристаллического порошка нитрида титана / О.Б. Згалат-Лозинский // Наноструктурное материаловедение. – 2013. – № 3-4. – С. 65-72 (*Особистий внесок здобувача:*



самостійно проведено дослідження умов консолідації наноструктурного порошку нітриду титану в мікрохвильовій печі).

**16. Zgalat-Lozinskii O. B.** Thermochemical microwave treatment of refractory nanopowders / O.B. Zgalat-Lozinskii, V.G. Kolesnichenko, M.V. Zamula, L.V. Solyanik, V.V. Garbuz, L.A. Klochkov, N.V. Dubovitskaya, A.V. Ragulya // Powder metallurgy and metal ceramics. – 2013. – Vol. 52, №3-4. – P. 137–143. (*Особистий внесок здобувача*: сформульовано принципи низькотемпературної термообробки в мікрохвильовій печі нанокристалічних порошків тугоплавких сполук, проведено експериментальну роботу).

**17. Згалат-Лозинский О.Б.** Перспективы развития рынка керамических износостойких наноконкомпозитов в Украине // Вісник УМТ. – 2014. – № 7. – С.169-176 (*Особистий внесок здобувача*: самостійно проведено аналіз сучасного стану ринку зносостійкої кераміки).

**18. Zgalat-Lozynskyy O.** Superplastic deformation of  $\text{Si}_3\text{N}_4$  based nanocomposites reinforced by nanowhiskers / O. Zgalat-Lozynskyy, M. Andrzejczuk, V. Varchenko, M. Herrmann, A. Ragulya, A. Polotai // Materials Science&Engineering. – 2014. – Vol. 606. – P.144–149 (*Особистий внесок здобувача*: самостійно розроблено режими деформації наноконкомпозитів в іскро-плазмовому обладнанні, проведено дослідження отриманих матеріалів).

**19. Згалат-Лозинский О.Б.** Наноконкомпозиты на основе тугоплавких соединений консолидированные методами электроразрядного спекания и спекания с контролируемой скоростью уплотнения (обзор) / Згалат-Лозинский О.Б. // Порошковая металлургия. – 2014. – № 1-2. – С.56–68 (*Особистий внесок здобувача*: самостійно проведено комплексне дослідження отримання композиційних матеріалів сучасними методами консолідації).

**20. Згалат-Лозинский О.Б.** Структура композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiN-AlN}$ , консолидированных в микроволнах (2,45 ГГц) / О.Б. Згалат-Лозинский // Порошковая металлургия. – 2015. – № 1-2. – С. 74-82 (*Особистий внесок здобувача*: самостійно отримано наноматеріали методом мікрохвильового спікання та проведено дослідження умов формування структури та властивостей).

**21. Zgalat-Lozynskyy O.B.** Tribological behaviour of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based nanocomposites / O.B. Zgalat-Lozynskyy, N.I. Tischenko, V.T. Varchenko, A.V. Ragulya, A. Polotai // Tribology International. – 2015. – №91. – P.85-93. (*Особистий внесок здобувача*: самостійно отримано наноконкомпозити на основі  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , проведено аналіз трибологічних характеристик наноструктурних матеріалів).

**22. Kolesnichenko V.G.** Friction and wear of  $\text{TiN-Si}_3\text{N}_4$  nanocomposites against ShKh15 steel / A.V. Ragulya, M. Herrmann, V.T. Varchenko, **O.B. Zgalat-Lozinskii** // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2015. – Vol.53, №11-12. – P.680-687 (*Особистий внесок здобувача*: проведено аналіз трибологічних характеристик наноструктурних матеріалів).

**23. Zgalat-Lozynskyy O.B.** Densification kinetics and structural evolution during microwave and pressureless sintering of 15 nm titanium nitride powder / A.V. Ragulya, O.B. Zgalat-Lozynskyy // Nanoscale Research Letters. – 2016. – №11. – P.1-9 (*Особистий внесок здобувача*: самостійно проведено порівняльне дослідження кінетики ущільнення та формування структури та властивостей під час мікрохвильового та традиційного спікання).

**24.** Замула М.В. Трение и износ композиционного материала  $TiB_2$ -30% (масс.)  $W_4C$ , консолидированного в условиях искро-плазменного спекания / М.В. Замула, В.Т. Варченко, С.О. Умерова, **О.Б. Згалат-Лозинский**, А.В. Рагуля // Порошковая металлургия. – 2016. – №9/10. – С. 80-87 (*Особистий внесок здобувача: проведено аналіз процесів ущільнення та трибологічних характеристик наноструктурних матеріалів*).

#### *Патенти України*

**25.** Патент № 80349 Україна МПК В22F 1/00, С04В 35/584 Спосіб обробки нанокристалічних порошків тугоплавких сполук в протоці газу / **Згалат-Лозинський О.Б.**, Тищенко Н.І., Колесніченко В.Г., Рагуля А.В; заявник і патентоволодар Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича. – №200512813; Заявл. 29.12.2005; опубл. 10.07.2007. Бюл. №10. (*Особистий внесок здобувача: запропоновано використовувати термохімічну обробку нанопорошків тугоплавких сполук для їх очищення від небажаних домішок*).

**26.** Патент № 111425 Україна МПК С04В 35/58, В82В 1/00 Спосіб виготовлення нанокристалічної зносостійкої нітридної кераміки / **Згалат-Лозинський О.Б.**, Тищенко Н.І., Колесніченко В.Г., Рагуля А.В; заявник і патентоволодар Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича. – №201412470; Заявл. 20.11.2014; опубл. 25.04.2016. Бюл. №8. (*Особистий внесок здобувача: запропоновано технологічні режими консолідації методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення для отримання наноструктурної зносостійкої нанокераміки*).

#### *Матеріали конференцій:*

**27. Zgalat-Lozynskyy O.B.** Nanostructured composites in  $TiN-Si_3N_4$  system / O.B. Zgalat-Lozynskyy, A.V. Ragulya, M. Herrmann // CIMTEC 2002 – Proc. of 10th International Ceramic Congress (Florence, Italy, July 14-18, 2002). - P.549-557 (*Особистий внесок здобувача: розроблено режими консолідації наноструктурної кераміки на основі  $TiN-Si_3N_4$  методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення*)

**28. Zgalat-Lozynskyy O.B.** Spark plasma and rate-controlled sintering of high melting point nanocomposites // Ukraine-United kingdom young scientists workshop “Novel structural and functional materials and methods for their characterization” (Ukraine, Kyiv, September 30 - October 5, 2006). - P. 201-215 (*Особистий внесок здобувача: самостійно проведено комплексне дослідження отримання композиційних матеріалів методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення та искро-плазмовим спіканням*).

**29.** Zamula M. Bulk nanocomposites in the system  $Ti-N-Al$  consolidated by electro-discharge sintering / A. Ragulya, **O. Zgalat-Lozynskyy**, V. Kolesnichenko, O. Derev'yanko, M. Zamula // Materials of the Intern. meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM'2006)”. - P. 296-297 (*Особистий внесок здобувача: розроблено режими консолідації наноструктурної нітридної кераміки електроспіканням*).

**30. Zgalat-Lozynskyy O.B.** Pre-treatment and consolidation of in situ titanium nitride-silicon nitride compositions / A.V. Ragulya, O.B. Zgalat-Lozynskyy, V.G. Kolesnichenko, N.I. Tischenko, N.V. Dubovitskaya, T.F. Lobunets // Materials of the Intern. meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM'2006)”. - P.174-175 (*Особистий внесок здобувача: проведення попередньої термохімічної обробки нанопорошків та їх консолідації*).

**31. Zgalat-Lozynskyy O.B.** High melting point nanocomposites / A.V. Ragulya, O.V.Zgalat-Lozynskyy // Materials of the Intern. meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM’2006)”. - P.87-88 (*Особистий внесок здобувача: розроблено режими консолідації наноструктурної кераміки на основі тугоплавких сполук, аналіз структури та властивостей*).

**32.** Замула М.В. Электроразрядное спекание тугоплавких нанокomпозитов системы TiN-AlN, TiN-TiB<sub>2</sub> / М.В. Замула, А.В. Деревянко, **О.Б. Згалат-Лозинський**, В.Г. Колесниченко, А.В. Рагуля // Тези конференції „Новітні матеріали та технології” НМТ-2006, Київ, 2006. – С.85. (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов консолідації наноструктурної кераміки на основі тугоплавких сполук електроспіканням*).

**33. Zgalat-Lozynskyy O.B.** Bulk high melting point composites consolidated by the spark plasma sintering technology / O.V. Zgalat-Lozynskyy, A.V. Ragulya, M.V. Zamula, O.V. Derevyanko, M.Herrmann // VII Scientific Meeting: Physics and Technology of Materials, FITEM’07, Serbia, Chacak, 2007. – P.17 (*Особистий внесок здобувача: розроблено режими консолідації наноструктурної нітридної кераміки електроспіканням*).

**34.** Деревянко А.В. Использование электроразрядного спекания при получении композиционных материалов на основе нитридов и боридов / А.В. Деревянко, А.В. Рагуля, А.И. Райченко, А.С. Петухов, И.В. Хобта, М. В. Замула, В.Г. Колесниченко, **О.Б. Згалат-Лозинский** // Тезисы международной конференции HighMatTech, 12-16 октяб. 2007 г., Киев, 2007. – С.363 (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов консолідації наноструктурної нітридної кераміки електроспіканням*).

**35.** Замула М.В. Электроразрядное спекание тугоплавких композитов системы В4С-TiB<sub>2</sub> / М.В. Замула, А.В. Деревянко, В.Г. Колесниченко, А.В. Рагуля, **О.Б. Згалат-Лозинский** // Тезисы международной конференции HighMatTech, 12-16 октяб. 2007 г., Киев, 2007. – С.387 (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов консолідації композитів системи В4С-TiB<sub>2</sub> електроспіканням*).

**36.** Деревянко А.В. Влияние переменной составляющей электрического тока на формирование структуры композиционных материалов при электроразрядном реакционном спекании / А.В. Деревянко, А.В. Рагуля, А.И. Райченко, И.В. Хобта, Т.И. Истомина, М.В. Замула, В.Г. Колесниченко, **О.Б. Згалат-Лозинский**, А.С. Петухов // Материалы VII международной научной школы-семинара Импульсные процессы в механике сплошных сред, 21-25 авг., 2007г., Николаев, 2007. – С.163-165 (*Особистий внесок здобувача: отримання наноструктурної нітридної кераміки електроспіканням*).

**37. Zgalat-Lozynskyy O.** Nanocomposites consolidated by SPS technology / O. Zgalat-Lozynskyy, A. Ragulya, M. Herrmann, M. Zamula, A. Deravyanko // International Conference Advanced Processing of Novel Functional Materials (APNFM), Dresden: APNFM 2008, Advanced processing for novel functional materials, 23-25 Jan. 2008, International congress center Dresden, Germany, Dresden, 2008. – P. 443-449 (*Особистий внесок здобувача: консолідація наноструктурної кераміки іскро-плазмовим спіканням, дослідження структури та властивостей*).

**38. Zgalat-Lozynskyy O.B.** Spark plasma and microwave sintering of high melting point nitrides/ O.V. Zgalat-Lozyuskyu, A.V. Ragulya, M. Hermann / Proc. Int. Conference on Sintering, Sept 15-17, Kiev, 2009. – P. 78 (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов формування структури та властивостей нанокomпозитів консолідованих мікрохвильовим та іскро-плазмовим спіканням*).

**39. Zgalat-Lozyskyu O.B.** Synthesis in situ nanocomposites nanowire-nanoparticles in the system Si-N-Ti / O.B. Zgalat-Lozyskyu, N.I. Tischenko, V.G. Kolesnichenko, A.V. Ragulya // Proc. Int. Conference on Sintering, Sept. 15-17, Kiev, 2009. – P. 158 (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов синтезу та консолідації наноструктурної кераміки мікрохвильовим спіканням*)

**40. Derv'yanko O.V.** The influence of alternating constituent on properties formation of ceramic materials on TiN basis during electro-discharge sintering / O.V.Derv'yanko, O.I. Raichenko, I.L. Shabalin, M.V. Zamula, **O.B. Zgalat-Lozyskyu**, A.V. Ragulya // Abstract of 3rd international congress on Ceramics (ICC3). – Novem. 14-18, Osaka, Japan 2010. – P. 1237 (*Особистий внесок здобувача: консолідація наноструктурної нітридної кераміки електроспіканням*).

**41. Дерев'янку А. В.** Особенности разогрева прессовки для разных условий прохождения электрического тока по пресс-форме при электроразрядном спекании / А.В. Дерев'янку, В.Г. Колесниченко, **О.Б. Згалат-Лозинский**, М.В. Замула // Тезиси міжнародної конференції HighMatTech. – Киев, 2011. – С. 302 (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов формування структури композитів консолідованих електроспіканням*).

**42. Zgalat-Lozyskyu O.** Spark plasma and rate controlled sintering of high-melting point nanocomposites / **O. Zgalat-Lozyskyu**, A. Ragulya, M. Herrmann // Proc. of the international conference nanomaterials: applications and properties. - 2012. – Vol.1, №3. – P. 485-489 (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов формування структури та властивостей нанокompозитів консолідованих мікрохвильовим та іскро-плазмовим спіканням*).

**43. Zamula M.V.** Nanocomposites TiN –TiB<sub>2</sub>, TiN – Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> consolidated by electric discharge technology / M.V. Zamula, **O.B. Zgalat-Lozyskyu**, V.G. Kolesnichenko, O.V. Deravyanko, O.O. Butenko, A.V. Ragulya // Proceedings of the international conference: nanomaterials application & properties 2012. - Alushta, the Crimea. – Vol.1, №3. – 2012. – P.03CNN06(1-3) (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов формування структури та властивостей нанокompозитів консолідованих електроспіканням*).

**44. Kolesnichenko V.G.** Wear-resistant TiN - Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposites consolidated by electric discharge sintering / V.G. Kolesnichenko, V.T. Varchenko, **O.B. Zgalat-Lozyskyu**, M. Herrmann, A.V. Ragulya // Proc. of the international conference nanomaterials: applications and properties. – 2012. – Vol.1, №3. – P. 499-500 (*Особистий внесок здобувача: проведено аналіз процесів ущільнення та трибологічних характеристик наноструктурних матеріалів*).

**45. Zgalat-Lozyskyu O.B.** Fabrication of nanosized high-melting point composites by spark plasma and rate controlled sintering (brief review) / O.B. Zgalat-Lozyskyu // Proc. of Conference EMRS 2012. September 17-21, Warsaw, Poland, 2012. – P.181-192 (*Особистий внесок здобувача: самостійно проведено комплексне дослідження отримання композиційних матеріалів сучасними методами консолідації*).

**46. Zgalat-Lozyskyu O.B.** Wear-Resistant Nanocomposites based on nitride phases // International technology meeting “Nanotechnology and nanomaterials for business and technology areas”, November 22, Kiev, 2013. – P.5 (*Особистий внесок здобувача: проведено аналіз процесів отримання зносостійких наноструктурних керамічних матеріалів на основі нітридних фаз*).

**47. Zgalat-Lozyskyu O.B.** Nanocomposites consolidated by microwave, spark plasma and rate-controlled sintering techniques // Proc. of Conference: Nanotechnology and

Nanomaterials. – Lviv, Ukraine: Eurosvit, 2015. - P. 243 (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов формування структури та властивостей нанокompозитів консолідованих мікрохвильовим та іскро-плазмовим спіканням*).

**48.** Замула М.В. Консолидація тугоплавких композитов системи TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C под действием электрического тока / М.В. Замула, А.В. Деревянко, В.Г. Колесниченко, В.Т. Варченко, С.А. Умерова, **О.Б. Згалат-Лозинский**, А.В. Рагуля // Тезиси міжнародної конференції HighMatTech-2015. – Киев, Украина, 2015. - С. 169 (*Особистий внесок здобувача: проведено аналіз умов отримання наноструктурної кераміки електроспіканням*).

**49. Zgalat-Lozynskyy O.B.** Nanocomposites consolidated by microwave, spark plasma and rate-controlled sintering techniques / O.B. Zgalat-Lozynskyy // Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”. – Lviv, Ukraine: Eurosvit, 2015. - P. 243 (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов формування структури та властивостей нанокompозитів консолідованих мікрохвильовим та іскро-плазмовим спіканням*).

**50.** Kolesnichenko V.G. Tribological behavior of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based nanocomposites / V.G. Kolesnichenko, **O.B. Zgalat-Lozynskyy**, N.I. Tischenko, A.V. Ragulya, V.T. Varchenko, M. Anderzejczuk // Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”. – Lviv, Ukraine: Eurosvit, 2016. - P. 116 (*Особистий внесок здобувача: проведено аналіз процесів ущільнення та трибологічних характеристик наноструктурних матеріалів*).

**51.** Zamula M.V. Spark plasma sintering: energy efficient technology for consolidation of novel ceramics / M.V. Zamula, V.G. Kolesnichenko, **O.B. Zgalat-Lozynskyy**, A.V. Ragulya, O.V. Derevyanko // Abstract book of International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials”. – Lviv, Ukraine: Eurosvit, 2016. - P. 283 (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов формування структури та властивостей нанокompозитів консолідованих електроспіканням*).

**52. Zgalat-Lozynskyy O.B.** Features of grain growth and grain boundary formation under microwave and spark plasma sintering conditions / O.B. Zgalat-Lozynskyy, A.V. Ragulya, M. Anderzejczuk, M. Herrmann // Abstract book of Conference: Electric field assisted sintering and related phenomena far from equilibrium, Portugal, 2016. - P. 73 (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов формування структури та властивостей нанокompозитів консолідованих мікрохвильовим та іскро-плазмовим спіканням*).

## АНОТАЦІЯ

*Згалат-Лозинський О.Б.* Структуроутворення та формування властивостей зносостійких композиційних наноматеріалів на основі нітридних фаз із застосуванням технологій електроспікання. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю спеціальністю 05.16.06 «Порошкова металургія та композиційні матеріали» (132 Матеріалознавство). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена вирішенню важливої науково-технічної проблеми отримання нанокристалічної зносостійкої кераміки на основі тугоплавких сполук для роботи в агресивних середовищах (кислоти, луги).

Вказану проблему вирішено шляхом розробки та наукового обґрунтування концепції отримання композиційних порошкових наноматеріалів з орієнтуванням на обраний подальший метод консолідації. Дана концепція базується на технології отримання сумішей композиційних нанопорошків, коли композиційні наночастинки отримуються хімічним синтезом компоненту з необхідними властивостями шляхом його нанесення на матеріал основи.

Отримані за розробленими технологіями зносостійкі наноккомпозити в системі  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{TiN}$  демонстрували високі триботехнічні властивості в парі наноккомпозит-наноккомпозит та наноккомпозит-твердий сплав (ВК6) в умовах сухого тертя ( $k_{\text{тертя}} < 0,25$ , питомий знос  $\sim 5 \cdot 10^{-8}$   $\text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ ), а також високу стабільність механічних і триботехнічних характеристик після тривалої експозиції при температурі  $80^\circ\text{C}$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  і  $\text{NaOH}$ .

**Ключові слова:** наноккомпозити, іскро-плазмове спікання, мікрохвильове спікання, синтез, зносостійкі матеріали, нітрид кремнію, нітрид титану.

## АННОТАЦІЯ

*Згалаат-Лозинский О. Б.* Структурообразование и формирование свойств износостойких композиционных наноматериалов на основе нитридных фаз с применением технологий электроспекания. - Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени доктора технических наук по специальности 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы» (132 Материаловедение). - Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена решению важной научно-технической проблемы получения нанокристаллической износостойкой керамики на основе тугоплавких соединений для работы в агрессивных средах (кислоты, щелочи).

Указанная проблема решена путем разработки и научного обоснования концепции получения композиционных порошковых наноматериалов с ориентированием на избранный дальнейший метод консолидации. Данная концепция базируется на технологии получения смесей композиционных нанопорошков, когда композиционные наночастицы получают химическим синтезом компонента с необходимыми свойствами (высокая электрическая проводимость, склонность к спеканию, малая глубина проникновения микроволн и тому подобное) путем его нанесения на материал основы (нанопорошок, нановолокна, наносуи и тому подобное).

Разработаны технологические принципы микроструктурного проектирования композиционных наноматериалов для микроволнового спекания, которые заключаются в формировании комбинированной микроструктуры композиционных наночастиц из компонентов, которые существенно отличаются глубиной проникновения микроволн в объем с соотношением компонентов 50:50 и в распределении монофазных и композиционных наночастиц по принципу «шахматной доски».

Разработан метод начальной термохимической обработки порошковых материалов в микроволновой печи, который позволяет проводить низкотемпературную (до 300°C) обработку нанопорошков в СВЧ-поле в протоке газов. Метод был апробирован на нанопорошках TiN и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, что позволило уменьшить содержание кислорода на 30 - 60% в обрабатываемом материале.

Усовершенствована технология искро-плазменного спекания путем разработки научных принципов оптимизации режима ИПС за счет применения нелинейного (многостадийного) режима, при котором давление и скорость нагревания изменяются в зависимости от скорости уплотнения материала. Доказано, что применение ИПС-аппаратов является перспективным для получения изделий из армированных нановолокнами нанокompозитов с анизотропией структуры и свойств в режиме деформации. Полученные по разработанным технологиям износостойкие нанокompозиты в системе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - TiN, демонстрировали высокие триботехнические свойства в паре нанокompозит-нанокompозит и нанокompозит-твердый сплав (ВК6) в условиях сухого трения ( $k_{\text{тр}} < 0,25$ , удельный износ  $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>/Н·м), а также высокую стабильность механических и триботехнических характеристик после длительной экспозиции при температуре 80 °С в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> и NaOH.

**Ключевые слова:** нанокompозиты, искро-плазменное спекание, микроволновое спекание, синтез, износостойкие материалы, нитрид кремния, нитрид титана.

## ANNOTATION

*Zgalat-Lozynskyi O.B.* Formation of structure and properties of wearproof composite nanomaterials based on nitride phases applying technologies of electric sintering. Manuscript.

Thesis for Doctor Degree in Technical Sciences on Specialty 05.16.06 «Powder Metallurgy and Composite Materials» (132 – Materials science). – Frantsevich Institute for Problems of Materials Science National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2017.

This thesis is devoted to the solution of an important scientific and technical problem of production of nanocrystalline wearproof ceramics based on high melting point compounds for work in aggressive environments (acids, alkali). The indicated problem is solved by development and scientific foundation of conception of powder composite nanomaterials production with an orientation on the select further method of consolidation. This conception is based on technology of mixtures of powder composite nanomaterials production when composite nanoparticles obtained via chemical synthesis of component with necessary properties by covering of the basic material. Wearproof nanocompos in the system Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> - TiN manufactured on by the worked out technologies, demonstrated high tribotechnical properties in the pairs of nanocomposite-nanocomposite and nanocomposite-hard alloy (W-6Co) under conditions of dry friction ( $k < 0,25$ , specific wear  $\sim 5 \cdot 10^{-8}$  мм<sup>3</sup>/N·m). In addition, high stability of mechanical and tribotechnical properties after the long-term exposition at the temperature of 80°C in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> and NaOH has been observed.

**Keywords:** nanocomposites, Spark Plasma Sintering, microwave sintering, synthesis, wearproof materials, silicon nitride, titanium nitride.