

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

ЗГАЛАТ-ЛОЗИНСЬКИЙ ОСТАП БРОНІСЛАВОВИЧ

УДК 621.762.01

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 05.16.06 – Порошкова металургія та композиційні матеріали

13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О.Б. Згалат-Лозинський

(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий консультант Рагуля Андрій Володимирович

чл.-кор. НАН України,

доктор технічних наук, професор

КИЇВ 2017

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 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 (висока електрична провідність, схильність до спікання, мала глибина проникнення мікрохвиль і т.п.) шляхом його нанесення на матеріал основи (нанопорошок, нановолокна, нановуса і т.п.).

Розроблено 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 з співвідношенням компонентів ~ 50:50 та в розподіленні монофазних та композиційних наночастинок за принципом «шахівниці».

Розроблено метод попередньої термохімічної обробки порошкових матеріалів в мікрохвильовій печі, що дозволяє проводити низькотемпературну (до 300 °С) обробку нанопорошків в НВЧ-полі в потоці газів. Метод був

апробований на нанопорошках TiN та Si₃N₄, що дозволило зменшити вміст кисню на 30 - 60% в оброблюваному матеріалі.

Вдосконалено технологію іскро-плазмового спікання шляхом розробки наукових принципів оптимізації режиму ППС за рахунок застосування нелінійного (багатостадійного) режиму, за якого тиск і швидкість нагрівання змінюються залежно від швидкості ущільнення матеріалу. Доведено, що застосування ППС-апаратів є перспективним для отримання виробів зі зміцнених нановолокнами нанокompозитів з анізотропією структури та властивостей у режимі деформації.

Отримані за розробленими технологіями зносостійкі нанокompозити в системі Si₃N₄ - TiN демонстрували високі триботехнічні властивості в парі нанокompозит-нанокompозит та нанокompозит-твердий сплав (ВК6) в умовах сухого тертя ($k_{\text{тертя}} < 0,25$, питомий знос $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ мм³/Н·м), а також високу стабільність механічних і триботехнічних характеристик після тривалої експозиції при температурі 80°C в H₂SO₄, HNO₃ і NaOH.

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

ANNOTATION

Zgalat-Lozynskyy 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 (high electric conductivity, sinterability, low penetration depth of microwaves etc.) by covering of the basic material (nanopowder, nanofibres, nanowhiskers etc.).

Developed of technological principles of the microstructure design of composite nanomaterials for microwave sintering, which consist in forming of the combined microstructure of composite nanoparticles from components, which substantially differ in penetration depth of microwaves in a volume with correlation of components of $\sim 50:50$ and in distribution of monophase and composite nanoparticles on principle of «chess-board».

Developed method of initial thermo-chemical treatment of powder materials in a microwave furnace, that allows to conduct low temperature (to $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) treatment of nanopowders in microwave field in the gases flow. A method was tested on nanopowders of TiN and Si_3N_4 , what allowed to decrease content of oxygen on 30 - 60% in the processed material.

Improved the technology of Spark Plasma Sintering by development of scientific principles of SPS schedule optimization due to application of the nonlinear (multistage) mode at which pressure and heating rate changed depending on densification rate of densified material. Established that application of SPS-equipment is perspective for article manufacturing from the nanocomposites reinforced by nanowhiskers with the anisotropy of structure and properties in the mode of deformation.

Wearproof nanocompos in the system Si_3N_4 - TiN manufacturedon 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 $\sim 5 \cdot 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{N} \cdot \text{m}$). In addition, high stability of mechanical and tribotechnocal properties after the long-term exposition at the temperature of 80°C in H_2SO_4 , HNO_3 and NaOH has been observed.

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

Список публікацій здобувача

в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

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 іскроплазмового спікання).

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 - Si₃N₄ 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 нанокompозитов 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-Lozynskyu O.B. Synthesis and consolidation in situ nanocomposites TiN-Si₃N₄ / O.B. Zgalat-Lozynskyu, 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, В₄С-TiВ₂ / 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 багаточарової 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-Lozynskyu O. Spark plasma sintering of TiCN nanopowders in non-linear heating and loading regimes / O. Zgalat-Lozynskyu, 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, O.B. 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. 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 порошоків тугоплавких сполук, проведено експериментальну роботу*).

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. 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).

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

18. Zgalat-Lozynskyu O. Superplastic deformation of Si_3N_4 based nanocomposites reinforced by nanowhiskers / O. Zgalat-Lozynskyu, 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 наноккомпозитів в іскроплазмовому обладнанні, проведено дослідження отриманих матеріалів).

19. Згалат-Лозинский О.Б. Наноккомпозиты 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 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-Lozynskyu O.B. Tribological behaviour of Si_3N_4 -based nanocomposites / O.B. Zgalat-Lozynskyu, N.I. Tischenko, V.T. Varchenko, A.V. Ragulya, A. Polotai // Tribology International. – 2015. – №91. – P.85-93. (*Особистий внесок здобувача*: самостійно отримано нанокompозити на основі Si_3N_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-Lozynskyu O.B. Densification kinetics and structural evolution during microwave and pressureless sintering of 15 nm titanium nitride powder / A.V. Ragulya, O.B. Zgalat-Lozynskyu // 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).

які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

25. Патент № 80349 Україна МПК В22F 1/00, С04В 35/584 Спосіб обробки нанокристалічних порошків тугоплавких сполук в потоці 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).

27. Zgalat-Lozynskyy O.B. Nanostructured composites in TiN-Si₃N₄ 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- Si₃N₄ 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 іскро-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-Lozynskyu O.B. Pre-treatment and consolidation of in situ titanium nitride-silicon nitride compositions / A.V. Ragulya, O.B. Zgalat-Lozynskyu, 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-Lozynskyu O.B. High melting point nanocomposites / A.V. Ragulya, O.B.Zgalat-Lozynskyu // 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 наноконкомпозитов системы TiN-AlN, TiN-TiB₂ / М.В. Замула, А.В. Деревянко, В.Г. Колесниченко, О.Б. Згалат-Лозинський, 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-Lozynskyu O.B. Bulk high melting point composites consolidated by the spark plasma sintering technology / O.B. Zgalat-Lozynskyu, 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 V_4C-TiB_2 / 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 V_4C-TiB_2 електроспінанням*).

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 електроспінанням*).

37. Zgalat-Lozynskyu O. Nanocomposites consolidated by SPS technology / O. Zgalat-Lozynskyu, 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-Lozynskyu O.B. Spark plasma and microwave sintering of high melting point nitrides/ O.B. 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 нанокompозитів консолідованих мікрохвильовим та іскро-плазмовим спіканням*).

39. Zgalat-Lozynskyu O.B., Synthesis in situ nanocomposites nanowire-nanoparticles in the system Si-N-Ti / N.I. Tischenko, V.G. Kolesnichenko, O.B. Zgalat-Lozyuskyu, 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.Derev'yanko, O.I. Raichenko, I.L. Shabalin, M.V. Zamula, O.B. Zgalat-Lozynskyy, 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-Lozynskyy O. Spark plasma and rate controlled sintering of high-melting point nanocomposites / O. Zgalat-Lozynskyy, 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 –TiB₂, TiN – Si₃N₄ consolidated by electric discharge technology / M.V. Zamula, O.B. Zgalat-Lozynskyy, 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 - Si₃N₄ nanocomposites consolidated by electric discharge sintering / V.G. Kolesnichenko, V.T. Varchenko, O.B. Zgalat-Lozynskyy, 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-Lozynskyy O.B. Fabrication of nanosized high-melting point composites by spark plasma and rate controlled sintering (brief review) / O.B. Zgalat-Lozynskyy // 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-Lozynskyy 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-Lozynskyy 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 нанокомпозитів консолідованих мікрохвильовим та іскроплазмовим спіканням).

48. Замула М.В. Консолидация тугоплавких композитов системы TiB_2-V_4C 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 // Тезисы международной конференции 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 Si₃N₄-based nanocomposites / V.G. Kolesnichenko, O.B. Zgalat-Lozynskyu, 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-Lozynskyu, 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-Lozynskyu O.B. Features of grain growth and grain boundary formation under microwave and spark plasma sintering conditions / O.B. Zgalat-Lozynskyu, 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*).

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	21
ВСТУП.....	23
РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ.....	33
1.1. Особливості вибору та функціонування зносостійких керамічних матеріалів в екстремальних умовах.....	34
1.2. Методи отримання наноконпозиційних матеріалів на основі нітриду кремнію.....	43
1.3. Сучасні технології виготовлення зносостійких наноконпозиційних матеріалів.....	49
1.3.1. Іскро-плазмове спікання керамічних наноматеріалів на основі тугоплавких сполук.....	51
1.3.2. Спікання з контрольованою швидкістю ущільнення.....	56
1.3.3. Мікрохвильова обробка наноструктурних матеріалів.....	58
Висновки до розділу та постановка задачі.....	61
РОЗДІЛ 2. ЗАГАЛЬНА МЕТОДИКА І ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ	64
2.1. Загальна методологія проведення досліджень з формування зносостійких наноконпозиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук.....	64
2.2. Методи дослідження вихідних нанопорошків, наноконпозиційних сумішей і мікроструктури зразків.....	64
2.3. Методика формування композиційних нанопорошків та видовжених наноструктур в системі нітрид кремнію - нітрид титану.....	67
2.4. Метод введення вторинних фаз (Y_2O_3 , Al_2O_3) в in - situ композиційні нанопорошки TiN - Si_3N_4	74
2.5. Методологія проведення експериментів в умовах НВЧ (2,45ГГц) та спіканням без тиску.....	78
2.6. Методологія проведення експериментів на іскро-плазмовому обладнанні..	82
2.6.1. Консолідація композиційних наноматеріалів методом ППС.....	83

2.6.2. Методологія проведення деформації нанокompозитів на основі нітриду кремнію і композиту, зміцненого нановолокнами.....	84
2.7. Дослідження механічних та триботехнічних властивостей композиційних матеріалів.....	87
2.7.1. Дослідження механічних властивостей композиційних матеріалів.....	87
2.7.2. Дослідження трибологічних властивостей композиційних матеріалів....	89
2.8. Методика виготовлення наноструктурних зносостійких керамічних матеріалів методом СКШУ.....	91
2.8.1. Виготовлення композитів з in - situ композиційних нанопорошків TiN - Si ₃ N ₄ з хімічно введеними добавками (Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃).....	92
2.8.2. Виготовлення зносостійких керамічних матеріалів з композиційних нанопорошків на основі нітриду кремнію та матеріалів, зміцнених видовженими структурами.....	93
2.9. Аналіз стійкості нанокераміки на основі нітриду кремнію в агресивному середовищі (луги, кислоти).....	97
РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ТА КОНСОЛІДАЦІЇ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК В НВЧ ПОЛІ (2,45 ГГц).....	98
3.1. Загальний аналіз МХ - термооброблених нанокристалічних порошків тугоплавких сполук	98
3.1.1. Дослідження мікроструктури і гранулометричний аналіз нанопорошків.....	101
3.2. Особливості мікрохвильового спікання тугоплавких сполук у НВЧ-установках 2,45 ГГц.....	109
3.2.1. Консолідація нанокристалічного порошку нітриду титану в мікрохвилях 2,45 ГГц.....	109
3.2.2. Нестационарні ефекти при мікрохвильовому спіканні нанокристалічного порошку нітриду титану у НВЧ-установках 2.45 ГГц	122
3.2.3. Дослідження мікроструктури зразка, обробленого в НВЧ полі.....	126

3.2.4. Властивості консолідованих МХС нанопорошків нітриду титану.....	131
3.3. Вплив масштабного чинника (розміру виробу) на формування структури і властивостей при консолідації МВС композиційних матеріалів.....	132
3.3.1. Консолідація в мікрохвилях композитів Si_3N_4 – 6 мас.% Y_2O_3 - 8 мас.% Al_2O_3 і TiN – 5 мас.% AlN	132
3.3.2. Дослідження структури консолідованої методом МХС нанокераміки складу Si_3N_4 –6 мас.% Y_2O_3 –8 мас.% Al_2O_3	135
3.3.3. Дослідження структури консолідованої методом МХС нанокераміки складу TiN – 5 мас.% AlN	139
3.3.4. Дослідження властивостей консолідованої методом МХС нанокераміки.	141
3.4. Формування структури композитів типу «шахівниці» для мікрохвильової обробки.....	142
3.5. Консолідація в мікрохвилях композитів Si_3N_4 - TiN , зміцнених нановолокнами	145
Висновки до розділу.....	151
РОЗДІЛ 4. КОНСОЛІДАЦІЯ НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ІСКРО-ПЛАЗМОВОГО СПІКАННЯ В РЕЖИМІ НЕЛІНІЙНОГО НАГРІВУ І НАВАНТАЖЕННЯ.....	154
4.1. Особливості ущільнення нанопорошків карбонітриду титану методом ІПС.....	154
4.2. ІПС тугоплавких нанокомпозитів в нелінійних режимах.....	166
4.3. Дослідження умов консолідації нанокомпозиційних сумішей методом іско-плазмовеого спікання.....	179
4.4. Деформація нанокомпозитів на основі нітриду кремнію і композиту, зміцненого нановолокнами.....	187
4.4.1. Аналіз умов деформування наноматеріалів на основі нітриду кремнію в ІПС обладнанні.....	187
4.4.2. Дослідження мікроструктури зразків після деформації.....	191
4.4.3. Властивості нанокомпозитів після деформації.....	195

Висновки до розділу.....	198
РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ ЗНОСОСТІЙКИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НІТРИДУ КРЕМНІЮ І НІТРИДУ ТИТАНУ	200
5.1. Аналіз особливостей структуроутворення при консолідації in - situ композиційних нанопорошків TiN - Si ₃ N ₄	200
5.2. Зносостійкі нанокompозити на основі Si ₃ N ₄ , отримані методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення.....	205
5.2.1. Виготовлення пілотної партії зразків нанокераміки на основі нанокристалічного порошку нітриду кремнію методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення	206
5.2.2. Тертя і знос нанокompозитів.....	211
5.2.3. Аналіз поверхні нанокompозитів в області трибоконтакту.....	219
5.2.4. Трибологічні властивості наноструктурного композиту Si ₃ N ₄ - TiN після експозиції в агресивних середовищах.....	224
5.2.5. Властивості наноструктурних композитів на основі Si ₃ N ₄ , зміцненого видовженими наноструктурами після експозиції в агресивних середовищах..	229
5.3. Дослідження нанокераміки на основі нанопорошку нітриду кремнію і матеріалів, армованих нановолокнами, методом ІПС.....	234
5.3.1. Виготовлення малої партії зразків нанокераміки на основі нанокристалічного порошку нітриду кремнію методом ІПС.....	234
5.3.2. Трибологічні властивості наноструктурних композитів на основі Si ₃ N ₄ , отриманих методом ІПС.....	236
Висновки до розділу.....	240
РОЗДІЛ 6. УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ НАНОКОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ ДЛЯ ЇХ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ	242
6.1. Вплив «розмірного ефекту» на трибологічні властивості композиційних наноматеріалів	242

6.2. Узагальнення результатів дослідження по отриманню зносостійких композиційних наноматеріалів методами МХС, ІПС та СКШУ.....	245
Висновки до розділу.....	255
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	257
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	261
Додаток А.....	287
Додаток Б.....	289
Додаток В.....	292
Додаток Г.....	293
Додаток Д.....	294
Додаток Е.....	295

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

ε – істинна деформація

δ – товщина границь зерен

ϑ – числовий чинник, менший за одиницю

μ_{ef} – модуль зсуву матеріалу

A_0 – початкова площа перерізу зразка

d – середній розмір кристалів (зерен)

d_c – критичний розмір зерен для руху дислокацій

D – відносна густина

f – коефіцієнт тертя

G – середній розмір зерен

H_{0g} – твердість зерен

HV – твердість за Віккерсом

I_{hkl} – інтенсивності рефлексів (hkl)

$I_{0(\text{hkl})}$ – інтенсивності згідно з JCPDS-картами

k_{1c} – тріщиностійкість

k_i – коефіцієнт швидкості зносу

$K_{\text{ч}}$ – безрозмірний коефіцієнт форми частинок (постійна Шеррера)

l_0 – початкова висота зразка

Q – енергія активації

R – газова постійна

r_0 – радіус ядра дислокації

R_z – висота нерівностей профілю

T_{hkl} – коефіцієнт текстурування

V – швидкість нагрівання

V_i – швидкість зносу

$V_{\text{фр}}$ – об'єм фракції

β – ширина рефлексу на напіввисоті (у радіанах)

Δl – зміна висоти під час експерименту

$\dot{\varepsilon}_0$ – швидкість високотемпературної повзучості матриці

θ – кут дифракції (бреггівський кут)

λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання

μ – магнітна проникність

ξ – електричний опір матеріалу

ρ – густина

σ – істинна напруга

σ_{ef} – ефективний тиск, прикладений до порошкового матеріалу

Φ – коефіцієнт дифузії

ψ – ступінь зносу матеріалу

ω – кутова частота

e – діелектрична постійна

ЕРС – електророзрядне спікання

ПС – іскро-плазмове спікання

КПВ – кінетичне поле відгуку

л/год – літрів на годину

M – витрати на матеріали

МП – мікрохвильова піч

МХ – мікрохвилі

МХС – мікрохвильове спікання

МХТО - мікрохвильова термообробка

НВ Si_3N_4 – нановолокна нітриду кремнію

НВЧ – надвисокочастотний

НП Si_3N_4 – нанопорошок нітриду кремнію

НЧ Si_3N_4 – наночастинки нітриду кремнію

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія

P – тиск

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

СКШУ – спікання з контрольованою швидкістю ущільнення

T – температура

ТС – традиційне спікання (без тиску в печах опору)

ВСТУП

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 чинник, який суттєво впливає на можливість досягнення високих механічних та триботехнічних характеристик матеріалів. Відомо, що зі зменшенням розмірів зерен у матеріалі спостерігається поліпшення його функціональних характеристик (механічних, трибологічних тощо), а, отже, нанокристалічні матеріали є гарною альтернативою використанню саме їх як зносостійкої кераміки.

Проведені упродовж останніх десятиліть дослідження показали, що нанокристалічним матеріалам притаманний комплекс корисних фізико-механічних, електричних і трибологічних властивостей, які подекуди в рази перевищують аналогічні параметри кераміки з мікронними розмірами зерен. Так, значний внесок у дослідження екстремальних властивостей нанокристалічних матеріалів зробили *В.В. Скороход, Р.А. Андрієвський, П.С. Кислий, А.В. Рагуля, А.М. Глезер, Х. Глейтер, Д.А. Константінідіс, Е.Ц. Аіфантіс, С. Венрек* та ін.

Зокрема, низка теоретичних досліджень із моделювання залежності властивостей матеріалу від розмірності його структурних елементів продемонструвала, що при зменшенні розміру зерен до <100 нм (нанообласть) матеріал демонструє такі екстремальні властивості, як твердість, міцність, зносостійкість тощо.

Розміри зерен матеріалів, які утворюють пари тертя, є достатньо впливовим чинником, що визначає подальші властивості зносостійкої кераміки та робить наноконпозиційні матеріали найбільш перспективними для застосування. Водночас, суттєвим обмеженням при використанні зносостійких матеріалів із розмірами зерен <100 нм є їх обмежена доступність на ринку технічної кераміки, пов'язана як із проблемами синтезу нанопорошків, так і з розвитком методів їхньої консолідації. У цьому контексті 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.

При цьому слід зазначити, що навіть за наявності нанокристалічних порошків із дисперсністю менш як 20–30 нм отримання однорідних об'ємних наноструктурних композиційних матеріалів усе ще залишається актуальним. Разом з тим, застосування традиційних методів консолідації порошкових матеріалів (наприклад, гарячого пресування та спікання без тиску) не завжди завершується отриманням однорідної наноструктури в спеченому зразку, тому найпридатнішими для одержання саме наноструктурних матеріалів зарекомендували себе такі сучасні енергоефективні технології консолідації наноконполітів, як іскро-плазмове спікання (ІПС), мікрохвильове спікання (МХС), а також спікання без тиску з контрольованою швидкістю ущільнення (СКШУ). На сьогодні ці технології перебувають на стадії їх активних досліджень із перспективою впровадження у крупносерійне виробництво.

Водночас, незважаючи на велику кількість теоретичних і прикладних досліджень, присвячених консолідації наноматеріалів, на сьогодні усе ще не напрацьовано таку єдину гіпотезу про механізми формування взаємозв'язку між методом отримання керамічних матеріалів та їх структурою і властивостями, яка б дозволила сформулювати підходи до «інженерії» наноматеріалів з метою забезпечення їм максимуму корисних властивостей.

Одні й ті самі наноматеріали з однаковим розміром структурних елементів, але отримані різними методами, демонструють істотну відмінність у величинах вимірюваних властивостей. Це передусім пов'язано зі *структурним чинником* (наприклад, із відмінностями у формуванні границь зерен при використанні різних методів консолідації наноматеріалів, розподілом зерен компонентів в матеріалі за розміром і т.п.). Також суттєвим фактором впливу 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 нанокомпозиційних 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 нанокомпозиційних 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 нанокомпозиційних 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-Si₃N₄ 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 (Si₃N₄, TiN, TiCN, AlN та TiB₂) 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, нанодроти, 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 отриманих результатів

– *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 ~ 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°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, підтвержені отриманням об'ємних однорідних наноструктурних матеріалів та композитів, зміцнених видовженими наноструктурами на основі нанокристалічного нітриду титану та нітриду кремнію.

– Розроблено наукові принципи оптимізації режиму ІПС та вдосконалено технологію іскро-плазмового спікання за рахунок застосування нелінійних

режимів консолідації, що підтверджено отриманням щільних однорідних наноструктурних матеріалів на основі TiCN, Si₃N₄-TiN, TiB₂-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 нанокомпозити 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 нановолокнами на основі нітриду кремнію в ІПС-обладнанні.

– Вивчено особливості мікрохвильового спікання композиційних наноматеріалів на основі нітридних фаз Si₃N₄, 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 рості монокристалів оксиду титану на поверхні зразка на основі нанокристалічного TiN.

Персональний вклад 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 (нелінійні режими) в іскроплазмовому обладнанні та отримано основні експериментальні дані, представлені в дисертації. Є автором ідеї створення композиційних нанооб'єктів на основі видовжених 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 вмістом 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 нановолокнами наноконпозиційної кераміки, методом іскро-плазмового спікання та розрахував оптимальні режими спікання з контрольованою швидкістю ущільнення. Дослідження трибологічних властивостей зносостійких наноконполітів та їхніх властивостей в екстремальних умовах провів разом із *В.Т. Варченко*, *О.Д. Костенко*, *Н.І. Тищенко*, *С.І. Чугуною*, *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 роботи. 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 (Їааak, 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 і темами. Дисертація відповідає основним науковим напрямам роботи Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, а відображені в ній результати одержано у рамках планових держбюджетних та цільових тем, а також проектів Державного фонду фундаментальних досліджень (ДФФД) України: 0107U007170 «Дослідження умов формування наноструктурної кераміки на основі тугоплавких сполук під дією зовнішніх полів та активація нанопорошків мікрохвильовою термообробкою» (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» (автор був науковим

керівником); 0116U005020 «Інженерія наноструктурних матеріалів: енергоефективні технології для отримання новітньої кераміки».

Також у дисертації відображені роботи, що здійснювалися у рамках міжнародних проектів: Програми НАТО «Наука заради миру», SfP 973529 «Тугоплавкі нанокристалічні композити: матеріали нового тисячоліття»; Українського науково-технологічного центру (УНТЦ), № 1836 «Гradientні нанозеренні композити, отримані гарячим пресуванням, лазерним та контрольованим спіканням»; Фонду цивільних досліджень і розвитку США (CRDF), 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 із міжакадемічного співробітництва «Ceramic Nanocomposites based on high melting point compounds Consolidated Microwave and Spark Plasma Sintering technology» (2012–2014 pp., де автор був науковим керівником від української сторони).

Практична цінність отриманих результатів. Отримані результати є основою технології синтезу нанокompозиційних порошків і видовжених структур (нановолокна, нановуса, нанодропи) для системи TiN–Si₃N₄, 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 наноккомпозити 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 наноккомпозити 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.

РОЗДІЛ 1. ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ОТРИМАННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Розробка нових технологій виготовлення композиційних зносостійких матеріалів з високими триботехнічними характеристиками є актуальною проблемою сучасної порошкової металургії, вирішення якої необхідне для підвищення ресурсу роботи машин і механізмів, та необхідною передумовою для забезпечення високих показників енергоефективності і захисту від забруднення навколишнього середовища.

При конструюванні вузлів тертя на основі керамічних матеріалів (наприклад гібридних чи керамічних підшипників) найбільш актуальними питанням є вибір матеріалів для пари тертя, виходячи з умов їх функціонування, для досягнення оптимального співвідношення експлуатаційних характеристик та економічної доцільності його виробництва. В залежності від подальших умов експлуатації, до пар тертя застосовують ряд вимог, які можна вирішити ще на стадії формування зносостійкого матеріалу, шляхом вибору оптимальної композиції та застосування принципів структурної інженерії. Наприклад, для ряду механізмів, що використовуються в медичній та харчовій промисловості, вузли тертя потрібно виготовляти з нетоксичних матеріалів, які зможуть функціонувати безвідмовно впродовж довгого часу без мастила з мінімально можливим зносом [1-3]. Зносостійкі матеріали для нафтопереробної, хімічної, авіакосмічної галузей в основному функціонують в екстремальних умовах за високих або наднизьких температур. Згідно з областю використання до зносостійких матеріалів висувують вимоги по можливості роботи в умовах сухого тертя, самозмащування, хімічній стійкості, стабільності механічних і триботехнічних властивостей за екстремальних температур та можливості функціонування в умовах обмеженого змащування [4, 5]. Отже, перспективним напрямком є розробка технології виготовлення новітніх композиційних зносостійких матеріалів з

подовженим строком експлуатації, що зможуть функціонувати в екстремальних умовах без мастила.

1.1. Особливості вибору та функціонування зносостійких керамічних матеріалів в екстремальних умовах

Керамічні композити є найбільш придатними для виготовлення зносостійких виробів для роботи в екстремальних умовах з обмеженим (або без) доступом мастила. Серед керамічних матеріалів саме Si_3N_4 виявився матеріалом з ідеальною комбінацією властивостей, щоб досягти найвищих характеристик зносостійких матеріалів і розширювати нові області використання [2-5].

Вироби з Si_3N_4 зберігають стабільність розмірів при дуже високих температурах. В порівнянні з широко поширеними матеріалами на основі SiC , ZrO_2 , Al_2O_3 , нітрид кремнію має вищий опір термоудару, міцність на згин (1100 МПа при 20 °С і 900 МПа при 1000 °С), практично не поступаючись вказаним матеріалам по твердості (табл.1.1).

Таблиця 1.1. - Характеристики монолітних керамічних матеріалів [3,6-8]

Кераміка	Густина, г/см ³	Границя міцності на згин, МПа	Твердість, ГПа	Метод виготовлення
Si_3N_4	3,2	900	-	Гаряче пресування
Si_3N_4	3,23	>920	15,5	Спікання під тиском
Si_3N_4	3,23	-	16	Іскро-плазмове спікання
SiC	3,15	-	20,1	Іскро-плазмове спікання
Al_2O_3	3,83	342	16,1	Іскро-плазмове спікання

Продовження таблиці 1.1.

Al_2O_3	3,88	-	16	Мікрохвильове спікання
ZrO_2	6,10	780	12,8	Іскро-плазмове спікання

Кераміка на основі нітриду кремнію також характеризується підвищеною термостійкістю, високою стійкістю до різних агресивних середовищ, наприклад кислот (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4) і лугів (NaOH) [3, 8-11]. До переваг цього матеріалу відноситься високий модуль пружності, повна відсутність магнетизму, електроізолююча здатність [3, 12].

Кераміка з нітриду кремнію знайшла широке застосування в області зносостійкої кераміки як матеріал компонентів підшипників [13, 14]. Матеріал підшипників вибирають залежно від розмірів, робочої температури, відмінностей теплового розширення колій і кульок, термічного градієнта, жорсткості і пружності, від необхідної точності, шорсткості поверхні кульок і канавки кочення та необхідності роботи в режимах обмеженого змащування [14].

В порівнянні з традиційними сталевими підшипниками компоненти підшипників, виготовлені з Si_3N_4 , характеризуються великими перевагами по термінах довговічності і втомного руйнування кульок або роликів. Нижча густина кераміки в порівнянні із сталлю істотно зменшує динамічне навантаження на контакти “кулька-обойма” у високошвидкісних підшипниках, наприклад, в шпинделях металообробних верстатів і газових турбінах. Дослідження показали, що особливо вигідно використовувати підшипники з тілами кочення з Si_3N_4 в умовах обмеженого змащування, за екстремальних температур, високих швидкостей обертання, в ультрависокому вакуумі і критичних ситуацій, наприклад, при короткочасному припиненні подачі мастила в авіадвигунах. Важливе значення має високий корозійний опір

і толерантність до добавок в мастилах. Численні дослідження і випробування підтверджують переконання, що гібридні підшипники з Si_3N_4 продовжуватимуть тенденцію до постійного розширення сфер їх застосування [13, 14].

Традиційно при виробництві гібридних підшипників на основі кераміки як другий матеріал пари тертя використовують компоненти на основі сталі [13-15]. На жаль, в більшості випадків експлуатація пари кераміка-сталь в екстремальних умовах (агресивні середовища, високі температури) досить обмежена. Отже, актуальним є пошук нових пар тертя для керамічних матеріалів на основі нітриду кремнію, та дослідження триботехнічних і механічних характеристик цих матеріалів при формуванні їх в наноструктурному стані.

Кераміка з Si_3N_4 зберігає високі механічні характеристики до температури 800 °C [3,12]. Таким чином тіла кочення в підшипниках можуть працювати при температурах до 1100 °C. Висока корозійна стійкість кераміки на основі нітриду кремнію дозволяє використовувати такі керамічні та гібридні підшипники в хімії, медицині, харчовій промисловості. Завдяки високому модулю пружності ролики з Si_3N_4 мають високу радіальну жорсткість і низький коефіцієнт тертя, тому вони можуть працювати при більшій частоті обертів, ніж сталеві шарикопідшипники шпинделів [14].

Низький коефіцієнт теплового розширення матеріалу Si_3N_4 зберігає точність і зусилля попереднього натягу підшипників. Різна хімічна природа матеріалів кілець і тіл кочення виключає їх заїдання, тому гібридні підшипники можуть працювати в глибокому вакуумі при екстремальній температурі з мінімальною кількістю мастила [3-5, 13, 14].

Гібридні підшипники із застосуванням деталей з Si_3N_4 володіють і іншими цінними перевагами. Так, внаслідок малої маси керамічні кульки в швидкохідному підшипнику менше прослизують щодо внутрішнього кільця, а також чинять менший тиск на перемички сепаратора, що значно знижує втрати

на тертя і зменшує розігрівання підшипника в умовах граничного тертя. Стосовно суцільно керамічних підшипників, то їх переваги перед гібридними виявляються при температурі 300 °С і вище, тому вони можуть працювати при температурах до 1000 °С, у високошвидкісному режимі, при великому навантаженні. Особлива перевага таких підшипників – вища надійність в роботі внаслідок оптимального захисту від електрокорозії. Також довговічність керамічних та гібридних підшипників на основі нітриду кремнію вища за аналогічні сталеві підшипники в 2-3 рази, що істотно знижує витрати на управління і обслуговування [13, 14, 17].

Гібридні підшипники складаються, як відомо, з металевого корпусу, що традиційно виготовляється з високолегованої підшипникової сталі, і керамічних тіл кочення (кульки, циліндри різної геометричної форми). Також підшипники можуть повністю виготовлятися з керамічного матеріалу. Такі підшипники називають керамічними і в порівнянні із сталевими їх зносостійкість в 10 разів вище, а термін служби в 3–10 разів більше, при масі на 40% менше. Їх використання дозволяє значно підвищити частоту обертання валу, у декілька разів понизити витрату мастила і рідини, що охолоджує. Керамічні підшипники з Si_3N_4 корозійностійкі, не мають магнітних властивостей і, як вже наголошувалося, є хорошими ізоляторами [13, 14].

Незважаючи на значно вищу в порівнянні з металевими підшипниками вартість, керамічні і гібридні підшипники, деталі яких виготовлено з нітриду кремнію, більш економічно доцільні в експлуатації і окупаються за рахунок меншої маси, підвищеної довговічності та за рахунок економії мастила [17,18].

Висока довговічність і надійність роботи гібридних підшипників залежить від якості керамічних тіл кочення, які виготовляються методами порошкової металургії. Якість виробів в цьому випадку залежить від дисперсності і чистоти порошків, способу і режимів їх виготовлення (попередньої обробки, консолідації і т.п.), методів остаточної обробки і контролю властивостей отриманої продукції.

Як наголошувалося вище, в гібридних підшипниках як основний матеріал для виготовлення тіл кочення (кульок і роликів), а в керамічних підшипниках – всіх деталей, найбільш перспективним матеріалом є нітрид кремнію.

Як вихідна сировина для виготовлення виробів з цього матеріалу використовують дрібнодисперсний порошок Si_3N_4 . Порошок отримується, наприклад, розмолотом в органічній рідині кулями з Si_3N_4 , плазмохімічним або іншим способом [8, 16, 19, 20]. Переважно сильні ковалентні зв'язки Si–N і висока твердість порошоків ускладнюють процес спікання. Повне ущільнення матеріалу можливе лише при високих температурах і високому тиску. Для полегшення процесу консолідації в порошок Si_3N_4 вводять оксидні добавки, які виступають активаторами спікання, а також компоненти, які призначаються для підвищення міцності і поліпшення інших характеристик.

Так, в роботах [5, 21] дисперсний порошок Si_3N_4 , модифікований оксидами ітрію та алюмінію, був спечений в середовищі азоту при температурі 1750 °С, що дозволило отримати щільний матеріал, який володіє високими трибологічними властивостями та, як позиціонують його автори, придатний для виготовлення деталей двигунів, підшипників кочення, прокатних валків. Але консолідовані матеріали на основі нітриду кремнію не повинні мати залишкової поруватості більше 2%, у них мають бути відсутні включення розміром більше 10 мкм, які утворюються за рахунок компонентів, активних добавок і домішок в порошок Si_3N_4 та суттєво зменшують ресурс роботи такого матеріалу.

Мікроструктура керамічних матеріалів на основі нітриду кремнію є переважно полікристалічною зі зв'язуючою аморфною фазою. Аморфна фаза складається з активаторів спікання, а розмір сегрегації її складає менше 100 мкм. Як активатори, окрім вже згаданих, використовують 0,1–5,0% (мас.) Y_2O_3 , Al_2O_3 , а також деякі сполуки TiO_2 , HfO_2 , AlN [3, 4, 12, 19].

Композити на основі безкисневих тугоплавких сполук мають надзвичайно високу твердість і зносостійкість, малу питому вагу і відрізняються високою стабільністю механічних властивостей при високих температурах [16, 20]. Такий набір властивостей дозволяє прогнозувати істотне поліпшення характеристик композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук при формуванні в них нанокристалічної структури [22-28]. Одним з перспективних напрямів використання наноконпозиційних матеріалів є зносостійка кераміка.

Для зносостійкої кераміки одним з найбільш важливих питань при конструюванні вузлів ковзання є вибір матеріалів для пар тертя. Використання керамічних матеріалів дозволяє швидше «притерти» різні матеріали, мінімізувати опір просування одного тіла по поверхні іншого за рахунок утворення прошарку (трибошару) керамічних частинок в області контакту, які, в деяких випадках, можуть бути заміником лубриканта [14, 30, 31]. Для композиційних матеріалів на основі нітриду кремнію, що використовуються як трибокераміка, зниження розміру зерна в нанообласть призводить не лише до підвищення трибологічних властивостей, але й дозволяє експлуатувати такі вузли тертя при високих температурах (понад 1000 °C) та в агресивних середовищах без введення додаткового мастила [2, 4, 31, 32].

В залежності від структурних особливостей зносостійких композитів на основі нітриду кремнію та складу композиції суттєво різняться трибологічні та механічні властивості таких матеріалів. Структурний фактор (розмір зерен та поруватість), як правило, залежить від обраного методу консолідації зносостійкого композиту. Для визначення впливу складу композиції та розміру структурних елементів проведемо порівняльний аналіз зносостійких наноконкомпозитів, на основі нітриду кремнію, отриманих методом ІПС і гарячого пресування (табл.1.2) [33-35]. Тести проведено по схемі «кулька на диску» в умовах обмеженого змащування та без мастила, контртіло - комерційний нітрид кремнію з розміром зерен понад 1 мкм.

Таблиця 1.2 – Композиційні зносостійкі матеріали на основі Si_3N_4 [33-35]

№	Композит	Середній розмір зерен, нм	Твердість, ГПа	Тріщиностійкість, МПа·м ^{1/2}	Коефіцієнт тертя	Питома швидкість зносу, мм ³ /Н·м
1	Si_3N_4	65	17,6	3,4	-	$6 \cdot 10^{-5}$
2	Si_3N_4	52	18,7	2,9	-	$2 \cdot 10^{-5}$
3	Si_3N_4 -TiN	<100 (Si_3N_4), >100 (TiN)	-	-	0,65	$5 \cdot 10^{-5}$
4	Si_3N_4 -TiN ¹	<100 (Si_3N_4), >100 (TiN)	-	-	0,34	$2 \cdot 10^{-5}$
5	Si_3N_4 текстурована	>500		~5	0,8	$10^{-4} - 10^{-5}$
6	Si_3N_4 текстурована ²	>500		~5	0,15	$1 \cdot 10^{-8}$

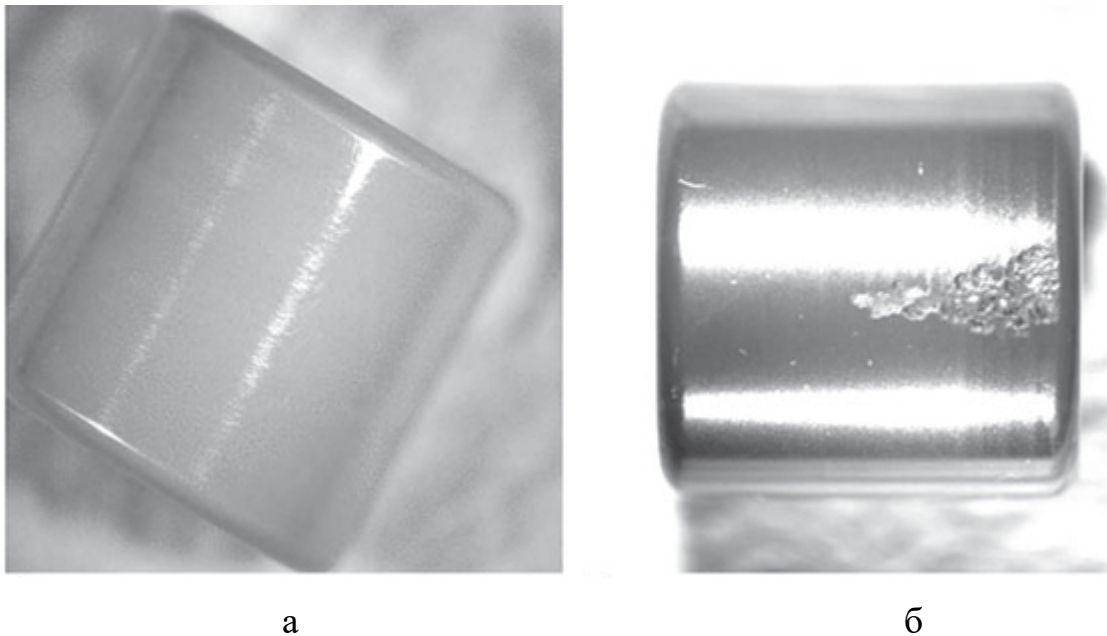
Примітки: ¹ на поверхні матеріалу сформовано шар TiS_2 ;

² тестування проведено в умовах додавання мастила Mobil 10W30.

Аналіз даних, представлених в табл.1.2, показує, що трибологічні властивості нітриду кремнію суттєво зростають при наданні йому наноструктурованості (№1,2). Але в той же час суттєво знижується тріщиностійкість такої кераміки, що обмежує сферу використання нанокристалічної зносостійкої кераміки на основі нітриду кремнію. Підвищити трибологічні властивості можна також шляхом введення в композицію нітриду титану. Даний композит демонстрував кращі показники зносостійкості та малий коефіцієнт тертя. Також автори [33, 34] відмічають

ефект самозмащування для нанокompозитів на основі нітриду кремнію, що тестувалися в умовах сухого тертя. Як зауважують автори [33], додатково знизити коефіцієнт тертя майже в 2 рази дозволить формування на його поверхні шару TiS_2 , але після зношування цього покриття знизяться і триботехнічні характеристики даного матеріалу.

В роботі [33] на прикладі такого компоненту керамічного підшипника як ролик показано, що в умовах обмеженого змащування нанокompозити на основі нітриду кремнію з додаванням нітриду титану більш стійкі та демонструють кращі показники зносостійкості та подовжений в 1,5–2 рази термін експлуатації (рис. 1.1).



а – нанокераміка на основі Si_3N_4 , б – кераміка на основі Si_3N_4 з розміром зерен >1 мкм

Рис. 1.1 – Тестування на зносостійкість впродовж 145 годин роликів на основі нітриду кремнію в умовах обмеженого змащування (контртіло – комерційний нітрид кремнію) [83]

Як можна побачити (див. табл.1.2), нанокompозити на основі нітриду кремнію і нітриду титану є найбільш перспективними для виготовлення зносостійких виробів методами порошкової металургії для їх подальшої

експлуатації в умовах сухого тертя при високих температурах і в агресивних середовищах (гази, кислоти, луги). Такі нанокompозити виявляють досить високі трибологічні властивості, стабільність механічних властивостей при високих температурах та добре піддаються обробці, що дозволяє досягти високого класу шорсткості поверхні [20, 36-40].

Традиційним методом підвищення механічних властивостей композитів на основі нітриду кремнію, в першу чергу його тріщиностійкості, є формування текстурованої структури в спеченому матеріалі. Але зі збільшенням розмірів структурних елементів, зменшуються трибологічні характеристики такої кераміки, що потребує введення додаткового мастила в область трибоконтакту (табл.2, №5,6).

Проблему низьких значень тріщиностійкості зносостійких нанокompозитів на основі нітриду кремнію можна також вирішити шляхом армування нанокompозитів видовженими наноструктурами (нановуса, нанотрубки, нановолокна), що подібно до текстурування структури за рахунок росту голковидних зерен, але не знижує трибологічні властивості композиту [41-45].

Як вже було відмічено, наноструктурні матеріали, в порівнянні з грубозеренною (субмікронний та мікронний розмір зерен) керамікою, виграють в твердості та міцності на згин (розмірний ефект), проте суттєво втрачають в тріщиностійкості [20, 23, 27, 46]. Багато нанокompозитів демонструють симбатні зміни тріщиностійкості та міцності при зміні компонентів чи розміру зерен. Оптимальна комбінація цих властивостей може бути досягнута не тільки шляхом зміцнення видовженими структурами або текстуруванням кераміки Si_3N_4 , але й визначенням кращого співвідношення між розміром зерен для компонентів композиції [47-50].

Головним трендом досліджень по підвищенню триботехнічних характеристик в останні десятиліття стало нанесення зносостійких покриттів на матеріал [51-56]. Увага дослідників в основному зосереджена на модифікації поверхні, що пояснюється екстремальними властивостями, які

були отримані для плівок в останні роки. Наприклад, багатошарові наноструктурні плівки з тугоплавких сполук демонструють ультра тверду поведінку ($H_v=40-80$ ГПа), яка може бути пояснена обмеженням руху дислокацій в шарах чи критичним розміром зерна, та високі трибологічні характеристики [53, 55, 56]. Але матеріали з нанесеними тонкими плівками та модифікованою поверхнею мають досить обмежену сферу використання. Вузли механізмів, що працюють в умовах високих навантажень при екстремальних температурах та в агресивних середовищах повинні бути зроблені з однорідного матеріалу по всьому об'єму і використання покриттів в даному випадку досить обмежене. Вимоги, що висуває промисловість до таких матеріалів, в повному обсязі зможуть задовольнити тільки об'ємні керамічні наноккомпозити. Однорідна мікроструктура та властивості таких об'єктів є екстремально стабільні при високих температурах. Малі рушійні сили росту зерен нітриду кремнію та мала дифузійна активність через аморфну фазу в керамічній матриці є виявом високотемпературної стабільності.

Проте проблеми структурної однорідності та стабільності є найбільш важливими для наноккомпозитів. І однорідність, і стабільність мікроструктури визначається методом виробництва від синтезу частинок до контролю поверхонь розділу в консолідованій кераміці. Застосовуючи сучасні методи консолідації наноккомпозитів, ми можемо сформувані однорідну структуру в усьому об'ємі наноккомпозиту. А недавні досягнення в синтезі видовжених наноструктур тугоплавких сполук відкривають нові можливості для підвищення тріщиностійкості таких наноккомпозитів [57-61].

1.2. Методи отримання наноккомпозиційних матеріалів на основі нітриду кремнію

Дослідження по отриманню щільних керамічних наноккомпозитів виявило ряд проблем, які істотно впливають на подальші перспективи розробки і впровадження композиційних наноматеріалів різного функціонального призначення [62, 63]. Однією з таких проблем є отримання

однорідної суміші вихідних матеріалів (нанопорошки, нановолокна, нанотрубки, нановуса).

Традиційно для отримання суміші наноматеріалів використовують методи механічного змішування. Але зі зменшенням розміру частинок порошоків менше 50 нм виникають труднощі з отриманням однорідної суміші і, як наслідок, з формуванням однорідної структури і властивостей в консолідованому матеріалі. Крім того, з розвитком методів консолідації наноматеріалів з'явилася можливість отримати щільний нанокомпозит, виключивши з його складу ряд компонентів, використовуваних раніше як добавки, які, з одного боку, сприяли ущільненню композиції, а з іншого, істотно впливали на властивості кінцевого продукту (у більшості випадків погіршували його властивості). Наприклад, використовуючи метод ПС, можна отримати щільні нанокомпозити в системі Si_3N_4 - TiN , виключивши добавки оксидів Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , які традиційно вводили до складу композиції для проведення спікання з утворенням рідкої фази [64-66].

З впровадженням нових технологій отримання нанокомпозитів разом з пошуком оптимальних режимів спікання виникає проблема початкового компонування (структурної інженерії) нанокомпозиційних частинок в процесі їх синтезу з метою приготування сумішей нанопорошків, найбільш прийнятних для вибраного методу консолідації. Виходячи з того, що властивості кінцевого продукту задаються на перших етапах його створення, актуальним стає питання інженерії нанокомпозиційних порошкових матеріалів для досягнення максимуму корисних властивостей [64,67,68]. 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 вплине на зростання корисних властивостей консолідованих нанокомпозитів.

Реалізація принципу синтезу нанокомпозиційних порошоків з орієнтацією на подальший метод консолідації дозволить істотно оптимізувати

процес спікання нанокompозитів, використовуючи такі сучасні методи, як СКШУ, ІПС і МХС. Наприклад, можна наночастинки (нановолокна, нановуса або нанотрубки) компонента, який не проводить електричний струм (основа) та без спеціальних добавок не спікається, покрити компонентом з високою провідністю (покриття), що забезпечить високу швидкість ущільнення при консолідації [64, 65].

Нанокompозиційні частинки в умовах ІПС поводитимуться як провідник, а в умовах мікрохвильового спікання сприятимуть рівномірному розподілу енергії мікрохвильових коливань в об'ємі, що сприятиме рівномірному нагріванню матеріалу. Це істотно інтенсифікує процес консолідації і забезпечить рівномірне температурне поле за усім обсягом порошкового компакту, що, у свою чергу, дозволить уникнути зонального обособлення під час спікання і структура такого матеріалу буде максимальна дрібнозеренною і однорідною.

Компонування нанокompозиційних порошків з огляду на подальший процес консолідації може бути використане також для їх структурної інженерії, коли нанопорошок компоненту, який в звичайних умовах не спікається, покривають компонентом з високою схильністю до спікання. У компактi під час консолідації цей матеріал буде поводитися як однокомпонентна система і ущільнення проходитиме з високою швидкістю зі збереженням бажаної структури композиту, що важливо при проведенні консолідації традиційними методами без прикладання тиску.

Отримання нанокompозиційних частинок частково реалізовано в методі *in situ* плазмохімічного синтезу компанією «Plasma & Ceramic Technologies» Ltd. Цим методом можна отримувати нанокompозиційні частинки на основі тугоплавких сполук, Si_3N_4 , TiN , AlN , Al_2O_3 , ZrO_2 , Si_3N_4 - SiC , Si_3N_4 - Me_2O_3 - TiCN , AlN - Y_2O_3 , ZrO_2 - Y_2O_3 , Al_2O_3 - ZrO_2 , Al_2MgO_4 [69]. Ці порошки характеризуються високою питомою поверхнею 10-90 м²/г і розміром частинок близько 20-150 нм. Але використання методу плазмохімічного синтезу має ряд обмежень. Так, складно отримати суміш з

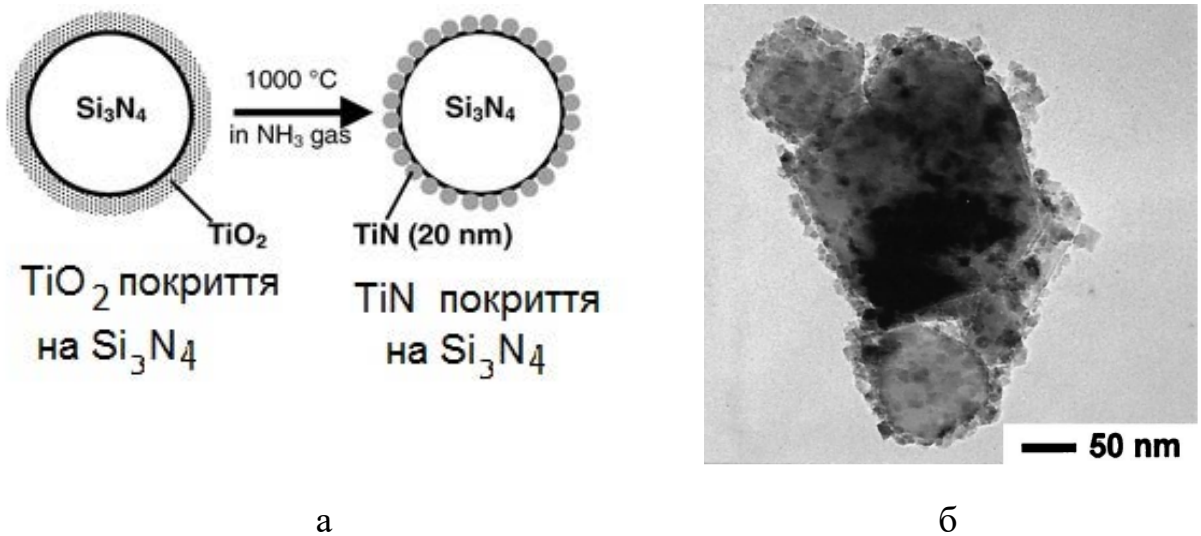
«вузьким» розподілом частинок за розміром, а також наночастинки розміром менше 20 нм. Крім того, не усі наноконпозиційні матеріали, можуть бути синтезовані за даними режимами.

Найбільш перспективним є метод хімічного синтезу наноконпозиційних частинок. Так, в роботах [64, 65, 70] було отримано порошкові суміш нітриду кремнію з розміром частинок ~ 500 нм та нітриду титану колоїдним методом, коли на частинки порошку нітриду кремнію осаджували оксид титану з подальшим синтезом при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ в протоці NH_3 (газ) до нітриду титану (табл. 1.3). При методі хімічного змішування порошків на поверхні субмікронних частинок Si_3N_4 було отримано покриття з наночастинок нітриду титану розміром менш ніж 50 нм або формувалась суміш нанопорошків з рівномірним розподілом частинок в об'ємі [70].

Таблиця 1.3 – Конпозиційні порошки Si_3N_4 –TiN, отримані методом хімічного синтезу

Композиція	Розмір частинок у синтезованій суміші, нм		Консолідація методом ІПС			Джерело
			T, $^\circ\text{C}$	П, %	G ($\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$), нм	
	Si_3N_4	TiN				
Si_3N_4 –25об.%TiN	50-500	<50	1600	9	<500	[64]
Si_3N_4 –35об.%TiN	50-500	<50	1600	6	<500	[65]
Si_3N_4 –22об.%TiN	200-500	<10	1800	5	290 \pm 90/ 200 \pm 150	[70]
Si_3N_4 –22об.%TiN (Y_2O_3 , Al_2O_3)	200-500	<10	1800	5	315 \pm 120/ 700 \pm 130	[70]

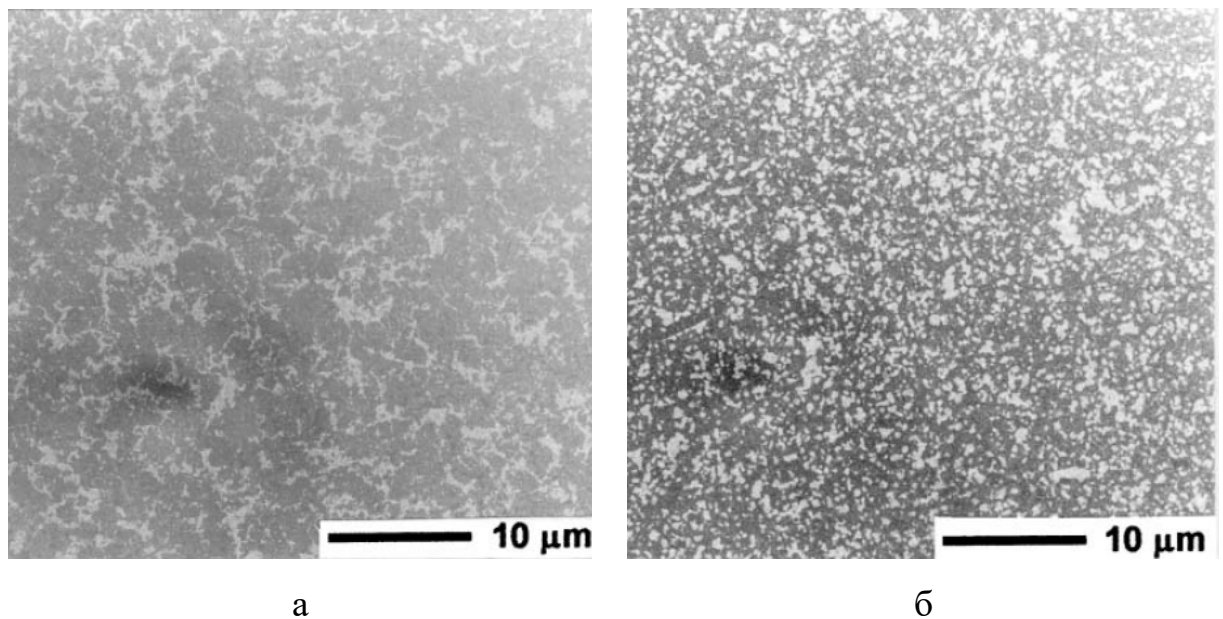
Одним з суттєвих недоліків методики синтезу, яку використовували автори [64, 65, 70] є те, що отримане покриття не завжди було суцільне (рис.1.2). Це пов'язано з вибором співвідношення компонентів в суміші та умовами проведення синтезу наночастинок нітриду титану (рис.1.2б).



а- формування частинок нітриду титану на нітриді кремнію,
 б-мікроструктура наноконпозиції Si_3N_4 –25об.%TiN

Рис.1.2 - Порошкові суміш нітриду кремнію та нітриду титану, отримані колоїдним методом [65]

Консолідація в подальшому такої порошкової суміші методом ІПС призводить до формування неоднорідної структури з мікронним розміром зерен, що суттєво не відрізняється від структури матеріалу, отриманого з механічної суміші (рис.1.3).



а – суміш, отримана хімічним синтезом, б - механічна суміш нанопорошків

Рис. 1.3 - Мікроструктура наноконпозиції Si_3N_4 – 25об.%TiN консолідованої ІПС [64, 65]

Спостерігається формування агломератів розміром більш ніж 1 мкм та суттєве зростання зерен до мікронних розмірів, таким чином неможливо отримати щільну кераміку (див. табл. 1.3).

Незважаючи на вищезазначені недоліки для отримання найбільш однорідної суміші нанопорошків та зважаючи на можливості застосування широкого спектру матеріалів, використання методу низькотемпературного хімічного синтезу для формування наноконпозиційних порошків є найбільш перспективною технологією. Перевага цієї технології полягає в тому, що можна наносити нові компоненти (сполуки) на базовий наноматеріал (нанопорошки, нановолокна і тому подібне) незалежно від його форми і розміру.

У зв'язку з бурхливим ростом досліджень по отриманню нанотрубок, нановусів і нановолокон керамічних матеріалів актуальним стає питання отримання композиційних матеріалів на їх основі [59-61]. Перспективними в даному випадку будуть дослідження по отриманню армованих волокнами нанокерамічних композитів та особливо після розробки напівпромислових і промислових методів синтезу не лише вуглецевих і металевих нановолокон, але і нановолокон оксидної і тугоплавкої кераміки [57, 58].

Робота з нанотрубками, нановусами або нановолокнами вимагає застосування нестандартних методик синтезу, зберігання, приготування сумішей і консолідації. Традиційні методи порошкової металургії, що застосовують для отримання керамічних композиційних матеріалів з різних порошків включають операцію механічного змішування. Для композитів типу нанопорошок - нановолокно (нанотрубки, нанодропи і т.п.) таке змішування іноді не здатне забезпечити однорідний розподіл компонентів в суміші, що природно позначатиметься на гомогенності властивостей в об'ємі матеріалу [61, 71]. В даному випадку одним з можливих і найбільш прийнятних методів отримання однорідної суміші компонентів є хімічне змішування при одночасному синтезі компонентів, яке було запропоноване авторами [64, 65, 70]. Але для досягнення максимуму корисних властивостей потрібно

врахувати необхідність вибору компонентів та їх компонування в суміші з орієнтацією на подальший метод консолідації.

Як уже згадувалося, покращення властивостей (механічних, триботехнічних і тому подібне) керамічних нанокомпозитів можна досягти шляхом зміцнення матеріалу видовженими структурами (нанотрубки, нановолокна, нановуса, нанопроволоки). Сучасні технології дозволяють отримувати видовжені наноструктури для більшості керамічних матеріалів з гарантованими розмірами і складом, а також проводити "нанозбірку" компонентів наночастинки-нановолокна. Актуальним і перспективним є отримання матеріалів з використанням принципів структурної інженерії, коли на матеріал, що погано піддається консолідації, наноситься матеріал, який можна консолідувати при відносно низьких температурах до щільного стану. Нітрид кремнію можна консолідувати з добавками таких оксидів, як Al_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 або MgO , які істотно стимулюють процес ущільнення композиційного матеріалу за рахунок утворення рідкої фази, але знижують механічні властивості спеченого матеріалу. Найбільш ефективним другим компонентом, що дозволяє консолідувати нітрид кремнію без добавок перерахованих оксидів та суттєво підвищити його властивості, є нітрид титану. Отже, перспективним є формування композиційних частинок та покриттів для нановолокон Si_3N_4 як основного компонента з використанням в якості покриття TiN .

1.3. Сучасні технології виготовлення зносостійких нанокомпозиційних матеріалів

Висока якість виробів з технічної кераміки, у тому числі і матеріалів на основі нітриду кремнію, залежить від способу їх виготовлення і відповідного апаратурного оформлення. Основою вибору технології отримання наноструктурних керамічних матеріалів є необхідність отримати максимально можливу густину матеріалу у виробі і зменшити обсяг необхідної механічної обробки. В умовах промислового виробництва виробів з технічної кераміки

найчастіше використовують декілька перевірених часом технологій спікання, які застосовують залежно від складу матеріалу, геометричної конфігурації, розмірів виробів і умов їх роботи.

Найпростішим і, напевно, найпоширенішим способом, є одноосне гаряче пресування в графітових прес-формах, що дозволяє отримувати деталі тільки простої форми і вимагає подальшого істотного механічного доопрацювання [39, 40]. Це обмежує можливості його використання. Досконалішим є процес гарячого ізостатичного пресування (ГІП), який виконують на спеціальному устаткуванні — газостатах, що дозволяє отримувати щільніші і складніші вироби [41-45]. Для виготовлення деталей з нітридної кераміки спікання проводять при температурі 2000 °С і тиску 190–200 МПа [3, 60, 61]. Незважаючи на складність і високу вартість такої технології, його виготовлення ефективніше, ніж гаряче пресування. Обов'язкова механічна обробка гарячепресованих виробів з великим припуском в розмірах може привести до появи поверхневих дефектів і залишкової напруги в поверхневому і підповерхневому шарі завглибшки до 100 мкм. Це може привести до зниження довговічності відповідного вузла або передчасного виходу його з ладу.

В деяких випадках використовують також технологію спікання під тиском газу (10–20 МПа). Газ сприяє ущільненню матеріалу і перешкоджає розкладанню деяких компонентів, що входять в його склад. Процес гарячого ізостатичного пресування забезпечує дещо вищу твердість матеріалу, але меншу його міцність, ніж спікання під тиском газу [3, 16, 20].

У останні декілька років активізувалися дослідження по отриманню нанокомпозитів на основі нітриду кремнію і нітриду титану методом іскроплазмового спікання та мікрохвильового спікання [72-80].

Проте ці технології мають ряд обмежень, в першу чергу це стосується форми отриманого виробу. Також використання ІПС і МХС вимагає дорогого устаткування і спеціального оснащення [81-90].

1.3.1. Іскро-плазмове спікання керамічних наноматеріалів на основі тугоплавких сполук

Сучасною технологією консолідації порошкових матеріалів, яка інтенсивно розвивається останні декілька десятиліть і дозволяє істотно прискорити процес ущільнення матеріалу, є іскро-плазмове спікання (ІПС). ІПС - один з методів гарячого пресування, в якому струм проходить через прес-форму, заповнену порошком, нагріваючи її і оброблюваний порошковий матеріал одночасно [72-76, 78-80]. Зростаючий останніми роками інтерес до ІПС пов'язаний як з випуском нового промислового устаткування такими компаніями, як FCT GmbH (Німеччина) і Sumitomo (Японія), що дозволяє автоматизувати процес консолідації матеріалу, так і можливістю застосування цієї технології для консолідації наноструктурних матеріалів. Сучасні установки ІПС дозволяють отримувати вироби більше 300 мм в діаметрі, а також використовувати високі швидкості нагріву (до 500°C/хв.) і тиск 50 - 500 МПа. У літературі ІПС (Spark Plasma Sintering - SPS) часто називають Електророзрядним спіканням (ЕРС), Плазма активованим спіканням (Plasma activated sintering - PAS), або Технологією спікання, що активується полем (Field Assisted Sintering Technique - FAST) і т.п. [73, 81-84, 91-97].

Технології ІПС успішно використовуються для отримання нанокерамічних виробів на основі різних матеріалів, в тому числі і на основі тугоплавких сполук (табл.1.4). Основою даної технології є те, що можна проводити швидке нагрівання нанопорошків прикладаючи високий тиск і тим самим зменшуючи ріст зерен. Метод позиціонується більшістю дослідників як структурно-орієнтований та найбільш придатний для отримання керамічних нанокомпозитів [84, 90, 97-101]. На прикладі консолідації методом ІПС нанопорошків тугоплавких сполук, що можуть входити до складу зносостійких нанокомпозитів, розглянемо можливості даного методу по отриманню щільної нанокераміки (табл.1.4).

Таблиця 1.4 – Наноматеріали, отримані методом ІПС

Матеріал	Параметри ІПС	G_0 , нм	П, %	$G_{f,H}$ м	G_f / G_0	HV, ГПа	Джерело
β - Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3	T=1450°C P=50 МПа V=100°C /хв.	50	<1	52	1,1	-	98
Si_3N_4 (аморфний) - 6мас.% Y_2O_3	T=1650 °C P=25 МПа V=100°C /хв. твитр=3 хв.	20	<1	100 - 300	5-15	14	50
30мас.%TiN- 70мас.% Si_3N_4 (Al_2O_3 , Y_2O_3)	T=1600 °C P=50 МПа V=200°C/хв. твитр=3 хв.	30 (TiN) 70 (Si_3N_4)	<1	100 - 200	~2,7 (Si_3N_4)	11- 13	75
TiCN	T=1600°C P=20–30 МПа V=100 °C /хв. твитр=1 хв.	25-100	~6	205	5,4	-	103
TiN	T=1380 °C P=60 МПа V= 100 – 400 °C /хв. твитр=1 хв.	19	>2	150	7,8	-	104
TiN частинки на поверхні Si_3N_4	T=1600 °C P=39 МПа V= 25 °C /хв.	20 (TiN) 500 (Si_3N_4)	~4	<500	1 (Si_3N_4)	11,3	64.65

G_0 - розмір частинок порошку, G_f - розмір зерен після ІПС, твитр-час витримки при максимальній температурі, P – тиск, V – швидкість нагрівання, П-поруватість

Досить успішними були експерименти по ІПС кераміки на основі нітриду кремнію, коли фактор росту зерен близько ~ 1 [98]. Проте подібний результат (розмір зерен Si_3N_4 30-50 нм) можна отримати при застосуванні методу спікання без тиску, враховуючи що спікання проходить в присутності великої кількості рідкої фази [102].

Властивості (механічні, триботехнічні) такої кераміки безпосередньо залежать від кількості додаткових компонентів, що вводяться в композицію та при спіканні утворюють рідку фазу [38-40,70,78-80]. Повне ущільнення ІПС кераміки на основі Si_3N_4 з малою кількістю добавок досягається при більш високих температурах, що призводить до неконтрольованого росту зерен [78, 80].

Більш перспективними в плані консолідації методом ІПС є композити, в яких змішуються компоненти з різною електричною провідністю. Так, композиційну суміш нанопорошків 30мас.%TiN-70мас.% Si_3N_4 (Al_2O_3 , Y_2O_3) можна успішно консолідувати методом ІПС в нанокераміку з розміром зерен ~ 100 нм [75]. Але механічні властивості такого композиту досить посередні ($\text{HV}=11-13$ ГПа) (див. табл. 1.4).

Метод ІПС дозволяє консолідувати кераміку, яку важко ущільнювати традиційним спіканням без тиску. Наприклад, композит TiN- Si_3N_4 можна консолідувати методом ІПС без додавання компонентів, що утворюють рідку фазу при спіканні [64, 65]. Але найбільш перспективним метод ІПС є для швидкого ущільнення наноматеріалів на основі тугоплавких сполук з високою електропровідністю [103, 104]. Однак, відносно висока залишкова поруватість (4-6%) та відносно високий коефіцієнт росту зерен ($D_f/D_i = 5-8$) суттєво обмежує можливості використання таких композитів, отриманих ІПС (див. табл. 1.4).

Незважаючи на той факт, що методом ІПС були отримані матеріали з розміром зерен менш ніж 100 нм, не вирішеними залишаються задачі отримання щільних наноструктурних виробів складної форми, формування однорідної зеренної і пористої структури з метою досягнення максимуму

технологічних властивостей матеріалу. Отже, оптимізація режимів консолідації та пошук композицій найбільш прийнятних для ІПС все ще лишаються найбільш актуальними проблемами [105-109].

Попри наявність великої кількості робіт по іскро-плазмовому спіканню різних порошкових матеріалів, єдиної концепції по визначенню впливу технологічних параметрів (тиск, швидкість нагрівання та інше) на формування структури консолідованого матеріалу немає. Так, в роботах [110, 111] досліджено поведінку порошкових матеріалів в умовах ступеневого навантаження при іскро-плазмовому спіканні. В той же час автори [104] відмічають позитивний вплив багатомодового режиму нагрівання при ІПС на формування кінцевої структури матеріалу. Можливість контролю процесу консолідації матеріалів ІПС через варіювання технологічними параметрами досліджується в роботах [112-118].

Традиційно режими для ІПС організовані за схемою швидкий розігрів прес-форми з порошком до високих температур (близько $0,7-0,8 T_{\text{плавлення}}$) і витримка при цій температурі 5-15 хв. При цьому швидкість нагрівання залежить від природи оброблюваного матеріалу і розмірів прес-інструменту, та вибирається в діапазоні від 100 до 500 °C/хв. при навантаженні від 100 до 200 МПа. Приведені режими дозволяють консолідувати композити на основі тугоплавких сполук за досить короткий проміжок технологічного циклу (2-15 хв.) і отримувати зразки з щільністю на рівні 95-99% від теоретичної [78-81, 83, 84, 91-94, 100-101, 103-105]. Ще однією перевагою цього методу є можливість отримати щільну кераміку при температурах процесу на 150-200°C нижче ніж при гарячому пресуванні [40, 76, 79]. Досить висока швидкість нагрівання і порівняно високі рівні навантаження роблять цей метод придатним для отримання нанокерамічних композитів на основі тугоплавких сполук. Але, незважаючи на представлені переваги цього методу, основною проблемою при отриманні нанокомпозитів є пошук оптимального режиму швидкість нагрівання - тиск - витримка, який дозволить отримати однорідний по пористій і зеренній структурі матеріал з зерном меншим ніж

100 нм, а також буде універсальний для широкого спектру матеріалів. Основна увага дослідників зосереджена на варіюванні такими параметрами, як швидкість нагрівання і робочий тиск пресування [110-117]. При цьому, підходи до формування режиму консолідації залишаються незмінними: нагрів- витримка. При використанні високої швидкості нагрівання ми можемо стримати ріст зерен та отримати ПС наноматеріал при досить помірній температурі, але відносна густина такого матеріалу буде на рівні 0,92-0,97. Використовуючи ж витримку при максимальній температурі, ми стимулюємо як ущільнення, так і ріст зерен, а використання відносно високих тисків призводить до зниження властивостей матеріалів внаслідок формування «слабких» границь зерен [111, 115, 116]. Отже, виникає необхідність пошуку компромісного рішення між досягненням максимально однорідного по пористості матеріалу за рахунок збільшення витримки чи робочого тиску, але при цьому істотно зростає розмір зерен в матеріалі, або отримання дрібноозеренної кераміки, але з відносно високим рівнем пористості.

У цьому аспекті, пошук нестандартного рішення, що дозволяє отримати максимально однорідний наноконпозиційний матеріал з мінімальним рівнем пористості є актуальним завданням сучасних досліджень в області ПС тугоплавких композитів. Доцільно використовувати основні переваги процесу ПС, якими є комбінація високої швидкості нагріву з прикладеним тиском до оброблюваного матеріалу. Варіювання цими параметрами дозволить провести процес ущільнення матеріалу швидко та без істотного росту зерен [102].

Однією 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 ПС, - це тіла обертання (кільця, циліндри, кулі і тому подібне). Отримання виробів більш складної 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 є застосування методу

деформації наноконпозиційних матеріалів в апаратах для ІПС. Можливість деформації кераміки на основі нітриду кремнію досить широко досліджувалася за останні десятиліття [119-124]. Порівняно високі механічні властивості кераміки на основі нітриду кремнію, а також можливість отримання виробів складної форми зробило метод надпластичної деформації перспективним для промислового виробництва наноконполітів [119, 122, 123]. Крім того, порівняно з іншими матеріалами на основі тугоплавких сполук, наноструктурні композити на основі нітриду кремнію можуть бути успішно деформовані при відносно низьких температурах 1450-1550 °С з високою швидкістю деформації $\sim 10^{-4}$ - 10^{-3} с⁻¹, що суттєво обмежує ріст зерен і фазові перетворення під час обробки [119-124].

Контрольована зміна тиску в сукупності з можливістю регулювання температури процесу при ІПС дозволяє використовувати дане устаткування для проведення досліджень по надпластичній деформації. Наприклад, автори [119] у своїх дослідженнях використовували ІПС устаткування для вивчення надпластичної деформації на стискання кераміки на основі нітриду кремнію з розміром зерен ~ 500 нм. Авторами [119, 122, 123] при дослідженні надпластичної деформації композитів на основі нітриду кремнію було отримано досить високі швидкості деформації при стисканні, близько $1 \cdot 10^{-3}$ 1/с в діапазоні температур 1450 - 1600°С. Формування анізотропної текстури при деформації кераміки β - Si₃N₄ було досліджене в роботі [119]. Приведені результати свідчать про актуальність використання методики надпластичної деформації для отримання кераміки з анізотропною структурою та властивостями при деформації наноконполітів, зміцнених видовженими наноструктурами (нановолокна, нанотрубки і т.п.).

1.3.2. Спінання з контрольованою швидкістю ущільнення

Спінання з контрольованою швидкістю ущільнення є модернізованою технологією традиційного спінання без тиску і може бути застосоване для звичайних печей опору. При спінанні без тиску найбільш ефективним шляхом

контролю мікроструктури є контроль швидкості ущільнення шляхом варіювання швидкості нагріву. Така феноменологічна модель була впроваджена в технологію спікання з контрольованою швидкістю ущільнення і успішно апробована при консолідації різних нанокристалічних матеріалів на основі TiN, AlN, BaTiO₃, ZrO₂ та інші [125-128]. Основною умовою СКШУ є визначення максимально допустимої швидкості ущільнення, тобто вибір оптимального режиму спікання. Варіювання швидкості нагрівання від зразка до зразка дає можливість отримати велику інформацію про поведінку матеріалу в неізотермічних умовах. За отриманими даними будують поле кінетичного відгуку (КПВ), яке являє собою проекцію поверхні відгуку $D - d/dt - T$ на площину в координатах Арреніуса $\ln(T \cdot d/dt) \div 10^4/T$, на основі якого в подальшому будують температурно-часовий профіль. З одного КПВ можна побудувати декілька профілів, які відповідають вимогам СКШУ-процесу. У цьому випадку критерієм оптимальності варто вибрати розмір зерна або яку-небудь властивість матеріалу.

У роботі [102], на додаток до СКШУ режиму, було запропоновано використовувати методику різкого зниження температури спікання на фінальній стадії по типу двостадійного режиму, запропонованого авторами [129-131], з метою додаткового пригнічення росту зерен під час консолідації нанокристалічних матеріалів. Модифікований режим спікання, первинно організований по СКШУ-режиму, коли точка зниження температури і сама температура ізотермічної витримки вибирається із СКШУ-профілю, який, у свою чергу, формують на основі поля кінетичного відгуку. У даному випадку СКШУ-режим дозволяє сформувати однорідну пористу структуру в матеріалі до досягнення густини 90 - 95% теоретичної. Надалі під час зниження температури і витримки сформована однорідна структура еволюціонуватиме так само однорідно до повного ущільнення.

Використовуючи режими СКШУ можна отримувати щільну наноструктурну кераміку на основі тугоплавких сполук різної форми. На жаль, на сьогодні немає універсальної програми для розрахунку СКШУ режимів для

різних матеріалів. Класичний режим СКШУ не є універсальним, і навіть при використанні однакових (за компонентами) порошкових сумішей, але відмінних за розміром часток (наприклад, в новій партії порошку), необхідно проводити коригування режимів СКШУ для отримання щільної однорідної наноструктурної кераміки [26,62, 125-128]. Але з проміж інших структурно-орієнтованих технологій спікання наноматеріалів СКШУ є найбільш перспективною для впровадження в промисловість та дозволяє отримувати великі партії виробів з наноматеріалів.

1.3.3. Мікрохвильова обробка наноструктурних матеріалів

Відкриття «розмірного ефекту», коли властивості матеріалу екстремально зростають зі зниженням розміру зерен, стимулювало розвиток нових технологій консолідації порошкових матеріалів, придатних для отримання щільних об'ємних наноструктурних виробів [22-27]. Поміж інших методів синтезу та консолідації порошкових матеріалів, мікрохвильова обробка, зважаючи на простоту процесу та можливість енергозбереження, є одним з найбільш перспективних технологій [132-136].

Розвиток мікрохвильових технологій і їх впровадження як на побутовому, так і на промисловому рівні, призвело до росту досліджень з використанням мікрохвильового (МХ) випромінювання в хімії, біології, оброблювальній промисловості і металургії [137-146]. З'явилися нові напрямки в області синтезу і обробки матеріалів: мікрохвильова хімія, мікрохвильове спікання, мікрохвильова пробопідготовка та ін. [139-141, 144-146].

На відміну від традиційних технологій термообробки, коли нагрів оброблюваного матеріалу відбувається за рахунок конвекції, теплопровідності і радіаційного перенесення теплової енергії, при дії на зразок МХ-випромінювання нагрів обумовлено прямою дією мікрохвиль на опромінюваний об'єкт [147-152]. Ще однією перевагою мікрохвильових

технологій є те, що МХ- випромінювання здатне в десятки разів прискорювати хімічні реакції в опромінюваному матеріалі [140, 141, 150, 152].

Проте, якщо технології СКШУ і ППС вже можуть бути впроваджені для отримання наноструктурних виробів різного призначення, технології мікрохвильового синтезу та спікання, не дивлячись на інтенсивний розвиток устаткування для консолідації різних матеріалів, все ще залишаються на стадії активних досліджень щодо можливості синтезу нових матеріалів та отримання щільної однорідної об'ємної нанокераміки з гарантовано високими властивостями.

Більшість дослідників в своїх публікаціях позиціонують МХС як технологію швидкого спікання, придатну для великого класу матеріалів, включаючи наноматеріали [138, 139, 145]. МХС базується на здатності більшості порошкових матеріалів безпосередньо абсорбувати електромагнітну енергію мікрохвильового діапазону, внаслідок чого вони саморозігріваються. Вплив розміру частинок і поруватості на нагрів матеріалів (металевих порошкових пресовок), що проводять електричний струм, був раніше досліджений Д. Агравалом та А.Мондалем в 2,45 ГГц багатомодовій мікрохвильовій печі [142, 143]. Експерименти по нагріванню мідного порошку в мікрохвильовій печі показали, що зразки з більшою поруватістю і меншим розміром частинок нагріваються інтенсивніше [142] порівняно із звичайними умовами нагрівання в печі опору. Вважається, що при мікрохвильовій обробці більшості матеріалів електромагнітна енергія мікрохвильового діапазону абсорбується безпосередньо зразком, що призводить до однорідного об'ємного розігрівання матеріалу, виключаючи температурні градієнти [132]. До того ж, використання електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону дає можливість одночасно нагрівати різні за розмірами вироби, забезпечуючи однорідність температурного поля в об'ємі зразків і високу швидкість нагріву [133-136]. Ця особливість мікрохвильової технології є критично важливою при виробництві наноструктурних матеріалів, коли небажаний ріст зерен може бути мінімізований за рахунок швидкого нагріву [138, 139]. Все це свідчить

про великий потенціал мікрохвильового спікання для отримання матеріалів з розміром зерен менше 100 нм. Ряд досліджень з впровадження мікрохвильових технологій в промисловість і виробництво виробів на основі нітриду кремнію показали перспективність цього напрямку, проте питання формування властивостей кінцевого продукту через контроль структуроутворення під час МХ- обробки все ще залишається актуальним.

Нанокристалічні порошки характеризуються великою питомою поверхнею, яка при їх мікрохвильовій обробці є основним абсорбером електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону. У свою чергу спостерігається інтенсифікація процесу перенесення маси через зернограничну дифузію [137, 147]. Крім того, при рості питомої поверхні, нанокристалічні порошки взаємодіють з мікрохвилями ефективніше, що проявляється в зниженні температури плавлення оброблюваних матеріалів [138, 139]. Викладені особливості взаємодії електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону з нанорозмірними об'єктами є хорошим стимулом для інтенсифікації досліджень з мікрохвильової низькотемпературної обробки наноматеріалів, а також можливості використання методу МХС для отримання щільних наноконпозиційних матеріалів з істотно поліпшеними властивостями.

Для досягнення максимальної густини, однорідності мікроструктури і мінімізації росту зерен при мікрохвильовій обробці композиційних матеріалів треба спочатку підбирати компоненти суміші, враховуючи їх здатність поглинати електромагнітну енергію 2,45 ГГц при різних температурах. Для однорідного об'ємного нагрівання оброблюваного порошкового композиту важливим є як співвідношення компонентів в суміші, так і їх розміщення в об'ємі початкового компакту. Згідно з проведеними С.Симсом та Ф. Фуско дослідженнями періодичне чергування частинок по принципу «шахівниці» (рис.1.4), наприклад, частинок металу і діелектрика, дозволяє перерозподілити електромагнітну енергію мікрохвильового діапазону в матеріалі [153].

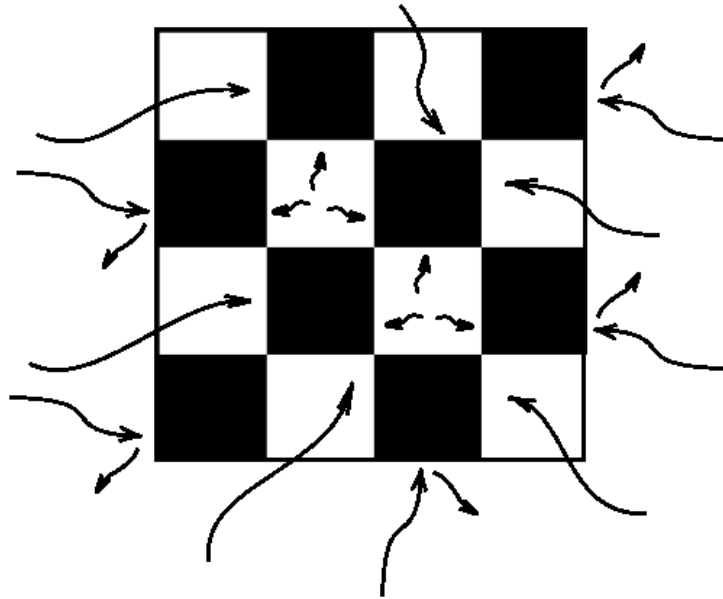


Рис. 1.4 - Модель «шахівниці» компоновання матеріалів [153]

Дане дослідження було проведене для покриттів, що використовуються для контролю сигналу мікрохвильового діапазону, але його принципи можна застосувати для консолідації об'ємних наноконпозиційних матеріалів. Аналіз літературних джерел показує, що для мікрохвильового спікання найбільш актуальним питанням є вибір матеріалів та їх компоновка в суміші для досягнення рівномірного нагрівання в усьому об'ємі матеріалу.

Висновки до розділу та постановка задачі

Наноконпозиційні матеріали на основі нітриду кремнію є найбільш перспективними для розробки нового покоління зносостійкої кераміки, що може функціонувати за екстремальних умов впродовж довгого часу без суттєвих змін своїх характеристик [8, 13, 33].

Незважаючи на той факт, що за останні десятиліття проведено багато досліджень по синтезу та консолідації нанокристалічної кераміки на основі нітриду кремнію різного функціонального призначення, впровадження розроблених технологій в промисловість все ще стримується рядом чинників. По-перше, це отримання виробів складної форми з однорідною структурою для наноконпозиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук. Огляд

літературних джерел показав, що використання таких сучасних структурно-орієнтованих технологій консолідації наноматеріалів як іскро-плазмове спікання та мікрохвильове спікання для гарантованого отримання щільної однорідної нанокераміки на основі нітриду кремнію потребує додаткових досліджень як фундаментального, так і прикладного характеру. В той же час технологія спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, яка є найбільш перспективною для отримання зносостійких нанокompозитів на основі нітриду кремнію в промислових масштабах, досить чутлива до якості вихідних нанопорошків (розмір зерен, агломерованість, наявність небажаних домішок) та потребує розробки технологічних режимів попередньої обробки нанопорошків та їх консолідації.

По-друге, для формування однорідної структури при роботі з нанорозмірними об'єктами, виникає необхідність використання принципів структурної інженерії, починаючи зі стадії формування нанокompозиційних порошкових сумішей з орієнтуванням на подальший метод консолідації для досягнення максимуму функціональних характеристик зносостійкого наноматеріалу.

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 нанокompозиційних 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 $TiN-Si_3N_4$ 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.

РОЗДІЛ 2. ЗАГАЛЬНА МЕТОДИКА І ОСНОВНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Загальна методологія проведення досліджень з формування зносостійких наноконпозиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук

В основу дослідження було покладено твердження про необхідність прогнозовано задавати властивості кінцевого продукту шляхом застосування мікроструктурного проектування ще на початковому рівні при роботі з первинними (вихідними) матеріалами, а також можливістю контрольованої зміни матеріалу) впродовж надання йому кінцевої форми та якостей для досягнення необхідної збалансованості експлуатаційних характеристик. Принципи мікроструктурного проектування були застосовані на стадії формування наноструктурних сумішей (нанопорошки, видовжені наноструктури), виходячи з подальшого методу їх консолідації. Були застосовані сучасні методи консолідації наноконпозиційних порошків, що дозволили провести контроль структуроутворення та фазових перетворень для досягнення найбільш збалансованого рівня механічних та трибологічних властивостей зносостійких матеріалів.

2.2. Методи дослідження вихідних нанопорошків, наноконпозиційних сумішей і мікроструктури зразків

У наших дослідженнях використовувалися нанопорошки β - Si_3N_4 , TiN, $\text{TiC}_{0.5}\text{N}_{0.5}$, і суміші Si_3N_4 (6мас.% Y_2O_3 - 5мас% Al_2O_3), 80мас.% TiN - 20 мас.% Si_3N_4 і 60 мас.% TiN - 40 мас.% Si_3N_4 , отримані in situ плазмохімічним синтезом (Plasma ceramics technologies Inc., Латвія), Si_3N_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. Характеристики вихідних матеріалів згідно сертифікату виробника представлено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 - Гранулометричний і хімічний склад вихідних нанокристалічних порошків та видовжених наноструктур

Матеріал (логотип виробника)	Гранулометричний склад		Хімічний склад, мас. %			
	Питома поверхня, м ² /г	Середній розмір кристалітів, нм	[Ti]	[N]	[O]	Елемен- тарний кремній і силіциди
TiN (PCT ЛТД)	25,7±1,5	~70	-	19,2± 0,3		-
TiN (HC Stark GmbH)	33±1	~15	-	19,6± 0,2	1,2	-
TiC _{0.5} N _{0.5} (Nanoamor inc.)	25±2	~70			<1	-
Si ₃ N ₄ (6мас.% Y ₂ O ₃ - 5мас% Al ₂ O ₃) (PCT ЛТД)	-	~33	-	-	-	-
80мас. % TiN - 20мас. % Si ₃ N ₄ (PCT ЛТД)	107±10	50-70	46,1± 0,4	27,9± 0,3	<2	0,5±0,1
60мас. % TiN - 40мас. % Si ₃ N ₄ (PCT ЛТД)	122±10	50-70	46,1± 0,3	57,1± 0,4	<2	1,2±0,2
80 мас.% TiN - 20 мас.% TiB ₂ (PCT ЛТД)	25±2	~35	-	-	<1	-
β-Si ₃ N ₄ (PCT ЛТД)	70	30-50	-	38,4± 0,3	<1	0,7±0,1
α- Si ₃ N ₄ нановолокно (Nanoamor inc.)	103	d =30-70 l= 300-800	-	-	<1	-
Y ₂ O ₃ (Реактив)	8,6	~200	-	-	-	-
Al ₂ O ₃ (Реактив)	6,2	~200	-	-	-	-

Методом механічного змішування суміші нанопорошків були приготовані в планетарному млині Pulverizette 6 (Fritch GmbH, Німеччина) в середовищі циклогексану, використовуючи Si_3N_4 кулі діаметром 10 мм і розмельний барабан з нітриду кремнію місткістю 250 мл.

Для атестації нанопорошків, їх сумішей та консолідованих зразків проводили рентгенофазовий і рентгеноструктурний аналізи на апаратах XRD - 7 (SEIFERT - FPM, Німеччина) та ДРОН - 3М в мідному $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ випромінюванні. Розмір кристалітів був розрахований, користуючись формулою Шеррера [164]:

$$d = \frac{K_{\text{ч}} \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.1)$$

де: d - середній розмір кристалів (зерен);

$K_{\text{ч}}$ - безрозмірний коефіцієнт форми частинок (постійна Шеррера);

λ - довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

β - ширина рефлексу на напіввисоті (у радіанах);

θ - кут дифракції (бреггівський кут).

Хімічний аналіз було проведено згідно ГОСТ 27417-87 «Визначення кисню кулонометричним вимірюванням. Визначення розподілу частинок за розмірами було проведено методом фотонної кореляційної спектроскопії на приладі "Zetasizer 1000 HS". Похибка визначення середнього розміру частинок порошку, оціненого по даним лазерної гранулометрії (d_{aver}), не перевищувала 3%. Структурні дослідження матеріалів методом електронної мікроскопії були проведені на приладах: просвічуючі електронні мікроскопи JEM 100 - CX 11 (JEOL, Японія), JEM, - 2100F (JEOL, Японія), HD 2700 (Hitachi, Японія) та скануючого електронного мікроскопа NVision 40 (CarlZeiss SMT AG, Німеччина).

Диференційний термічний аналіз проводили на дериватографі Q-1000 (МОМ, Угорщина).

2.3. Методика формування композиційних нанопорошків та видовжених наноструктур в системі нітрид кремнію - нітрид титану

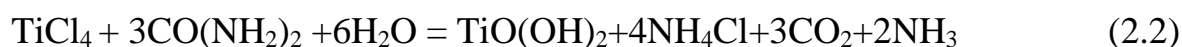
У нашому дослідженні ми використовували нанопорошки і нановолокна нітриду кремнію як базовий матеріал і наносили на нього покриття з нітриду титану методом «теплого» хімічного синтезу (табл. 2.1).

Композиція сформована таким чином: матеріал з «поганою» схильністю до консолідації - нітрид кремнію покривається нітридом титану - компонентом, який успішно консолідується як вільним спіканням, так і з прикладанням тиску. Така компоновка наноконпозиції дозволить уникнути введення додаткових компонентів, стимулюючих процес ущільнення матеріалу подібно нітриду титану наноконполиту. Також, враховуючи високу електропровідність нітриду титану - 8,7 Мсим/м, обрана композиція найбільш перспективна для консолідації методом ШС [65].

Було проведено формування наноконпозиції шляхом покриття нановолокон або наночастинок Si_3N_4 шаром з нітриду титану для подальшого їх спікання [154-156]. Пряме нанесення другої фази у вигляді TiN можливе розкладанням деяких спеціально синтезованих прекурсорів. Наприклад, можна використовувати $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHTiCl}_3$, але цей варіант досить дорогий і складно реалізовується у виробництві. Відомий спосіб отримання нанокристалічного TiN термічною реакцією TiCl_4 з NaN_3 у бензолі, проте при додаванні порошкоподібного Si_3N_4 складно отримати стійку суспензію у бензолі, водночас цей метод досить складний в технічній реалізації [157].

Найбільш прийнятні з точки зору подальшого промислового впровадження методи нанесення покриття з TiO_2 з подальшою його нітрацією в протоці аміаку. Синтез нано TiO_2 здійснюють гідротермальним способом [158,159], золь-гель методом [160], а також великою кількістю способів синтезу з титанорганічних сполук [161]. При проведенні реакції отримання оксидів титану їх осадження здійснюється безпосередньо на підкладку Si_3N_4 , прямо в реакційному середовищі. У роботі [120] використовували реакції гідролізу TiCl_4 у присутності сечовини або уротропіну як джерел аміаку при термічному розкладанні.

У нашій роботі в лабораторних умовах були проведені реакції на поверхні частинок (волокон) Si_3N_4 :

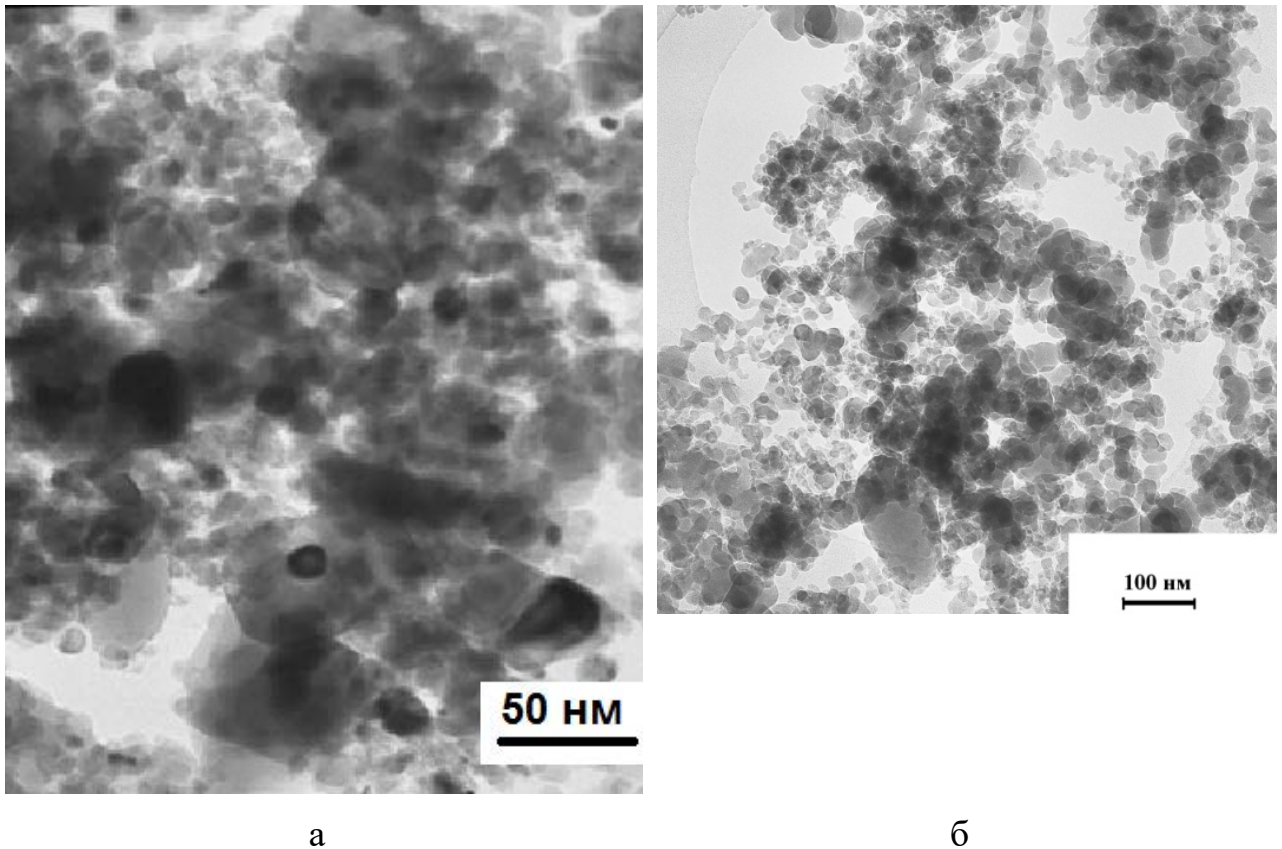


Отримані по реакціях осади $\text{TiO}(\text{OH})_2$ / Si_3N_4 були ретельно відмиті від іонів Cl^- , висушені при 70°C і азотовані в потоці аміаку при 1000°C впродовж 5 годин.

Треба відмітити, що в цих умовах синтезу можна досягти достатнього покриття частинок (волокон) Si_3N_4 оксидами титану, але технологічно важко витримувати співвідношення компонентів в вихідній суміші. Нанесення другого компонента з його розчинів дозволяє більш рівномірно нанести покриття і можливо точніше розрахувати кількість кожного компонента в початковій суміші. З даної точки зору метод отримання TiO_2 з пероксгидроксида титану $\text{Ti}(\text{O})_2(\text{OH})_2$, є найбільш прийнятним для використання в наших дослідженнях [163]. Після нанесення на наночастки (нановолокна) нітриду кремнію покриття пероксгидроксида титану отриману суміш висушували на повітрі при 70°C та піддавали азотуванню в потоці аміаку при 1000°C впродовж 5 годин. Аналогом методики азотування був узятий метод [157, 158].

Надалі використовували покриття наночастинок (нановолокон) Si_3N_4 перед азотуванням пероксгидратом титану [154].

Зображення синтезованих порошків нітриду титану, композиційних нанопорошків Si_3N_4 - TiN було отримано за допомогою електронної мікроскопії (рис.2.1). Залежно від умов проведення синтезу можна отримати наноконпозиційні порошки з різним співвідношенням фаз в композиції. Так, на рис. 2.1а ми спостерігаємо на тлі покритих нітридом титану частинок нітриду кремнію розміром ~ 50 нм дрібні частки нітриду титану.



а – температура синтезу 1000°C, б - температура синтезу 850°C

Рис. 2.1 - Структура композиційних нанопорошків нітрид кремнію-нітрид титану

Як видно при синтезі пройшло "загрублення" порошку нітриду кремнію, що пов'язано з кристалізацією аморфної фази, яка в невеликій кількості є присутньою в початковому нанопорошку нітриду кремнію.

В той же час при проведенні синтезу в інших температурно-часових умовах (зниження температури синтезу до 850-900°C, час витримки 3-5 годин) можна зберегти одноріднішу по розмірах структуру суміші нанопорошків (рис. 2.1б).

У обох випадках при синтезі ми отримуємо нанокристалічну порошкову суміш, в якій наночастки нітриду титану перемішані з композиційними наночастинками Si_3N_4 .

За даними рентгенофазового аналізу суміш композиційних нанопорошків нітриду титану - нітриду кремнію після синтезу не містила сторонніх фаз. Визначення площі питомої поверхні з використанням BET методики показало

значення $S_{\text{ВЕТ}} = 63 \pm 10 \text{ м}^2/\text{г}$. Розподіл частинок по розмірах з використанням методу лазерної гранулометрії виявив утворення агломератів з середнім розміром $\sim 300 \text{ нм}$. Ці агломерати складаються з композиційних нанопорошків і утворюються при температурах синтезу порядку $850\text{-}900^\circ\text{C}$. Цей діапазон температур відповідає початку активного ущільнення компакту нанопорошку нітриду титану з розміром частинок менше 40 нм [102, 104, 156]. Внаслідок високої схильності до спікання TiN синтезовані нанорозмірні частки починають припікатися в місцях контакту при відносно невисоких температурах. Враховуючи композиційний характер агломератів, їх наявність істотно не впливає на однорідність кінцевої структури. Більшість агломератів руйнуються на стадії пресування.

Були використані нановолокна нітриду кремнію виробництва компанії Nanostructured and amorphous materials inc. (США) для формування на них покриття з нітриду титану (табл. 2.1, рис. 2.2).

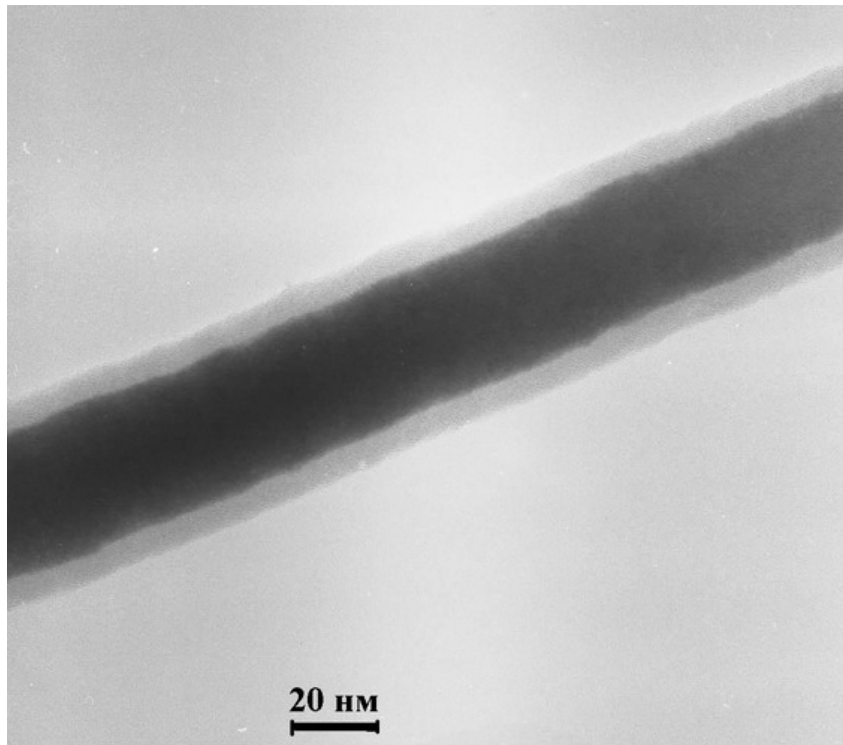
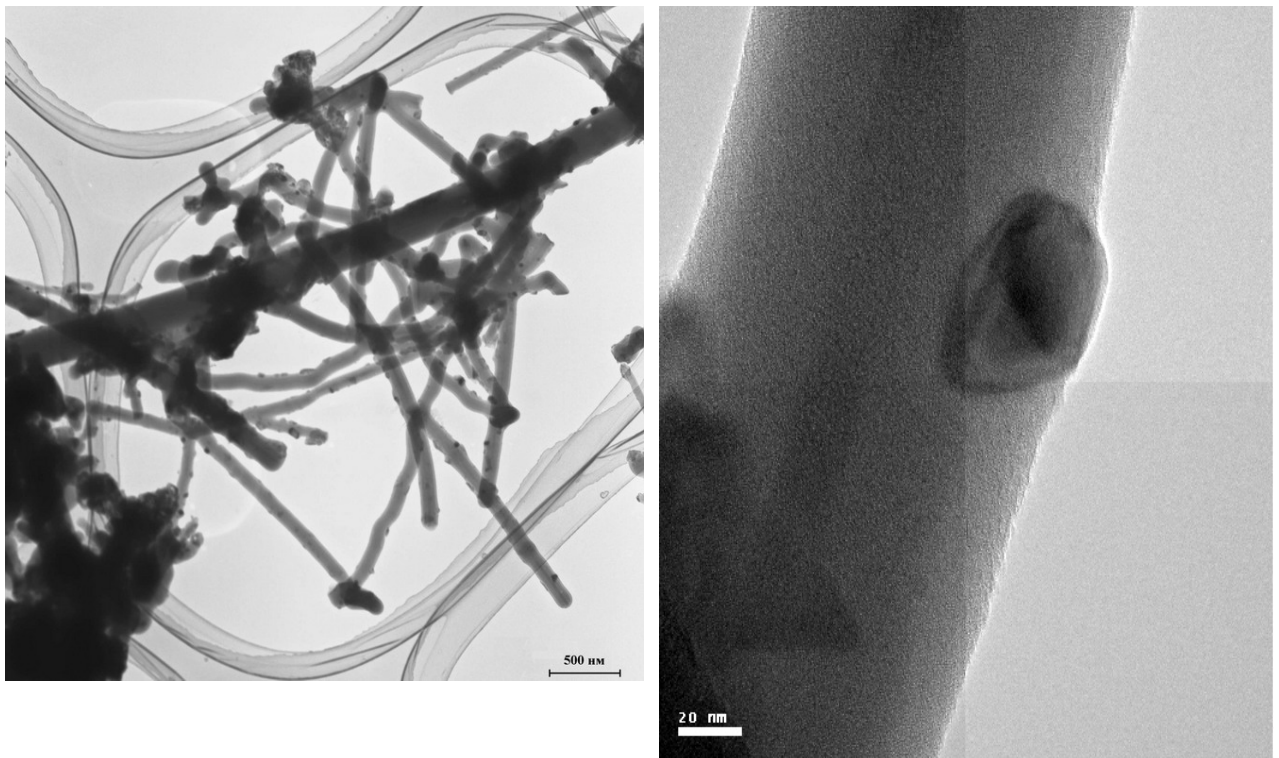


Рис. 2.2 - Нановолокно нітриду кремнію ($d = 20 - 50 \text{ нм}$, $l = 300 - 800 \text{ мкм}$)

Проби нановолокон $\alpha - \text{Si}_3\text{N}_4$ були термічно оброблені при помірній температурі ($300\text{-}500^\circ\text{C}$) в сухому газоподібному азоті для видалення домішок,

адсорбованих на поверхні. Щоб отримати кращий розподіл волокон в розчині вони були оброблені ультразвуком в неокислюючій рідині, для руйнування слабких агломератів. Великі стійкі агломерати були видалені за допомогою седиментації.

Дослідження за допомогою електронної мікроскопії (ПЕМ) показало, що в системі нановолокно - наночастинки після синтезу і азотування поверхня нановолокна нітриду кремнію покрита частинками нітриду титану (рис. 2.3-2.4).



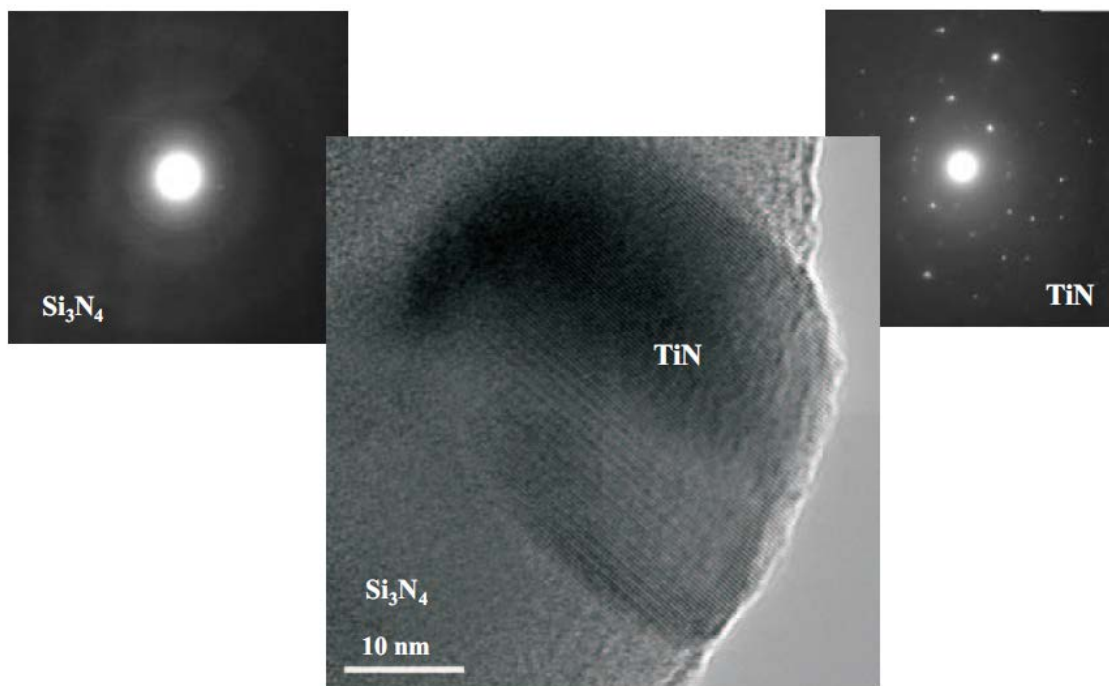
а

б

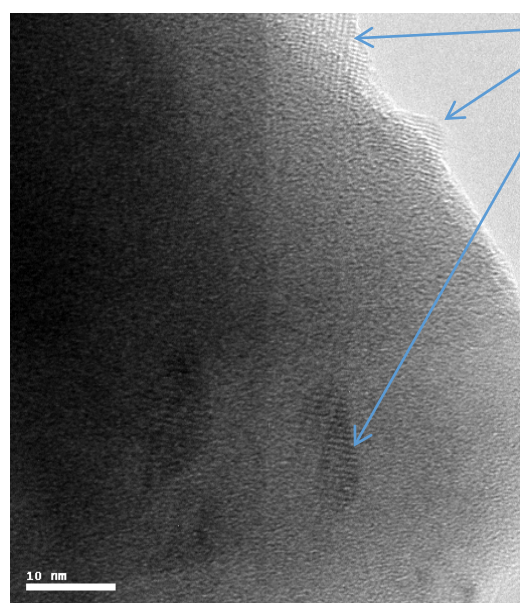
а- загальний вигляд, б-частинки нітриду титану на поверхні нітриду кремнію.

Рис. 2.3 - ПЕМ зображення нановолокна Si_3N_4 з нанесеним порошком TiN

В даних умовах не всі наночастинки змогли вирости в кристаліти з чітко вираженими границями. Але майже вся поверхня нановолокна нітриду кремнію покрита зародками нітриду титану (рис.2.4).



а



Зародки нітриду титану
вкривають всю
поверхню волокна
нітриду кремнію

б

а - границя розділу нітрид кремнію - нітрид титану, б- зародки нітриду титану на поверхні нітриду кремнію

Рис. 2.4 - ПЕМ зображення поверхні нановолокна Si_3N_4 з нанесеним покриттям TiN

Вірогідно, аморфізована поверхня волокна Si_3N_4 (рис. 2.4а) перешкоджає активному росту зародків в умовах короткого циклу синтезу.

У даному випадку при синтезі наночастинок нітриду титану не було досягнуто повного покриття волокон нітриду кремнію нітридом титану через фрагментарність осадження прекурсора на волокнах (рис. 2.3-2.4).

Це, у свою чергу, вказує на недостатність умов для росту зерен нітриду титана і формування суцільного покриття під час операції азотування.

Доцільність формування зародкової або зеренної (суцільної) структури покриття нітриду титану на поверхні Si_3N_4 нановолокна обумовлена умовами його подальшого використання. Тому, змінивши умови синтезу та забезпечивши більшу концентрацію прекурсорів, було отримано суцільне покриття нітриду титану на поверхні нановолокон нітриду кремнію (рис. 2.5).

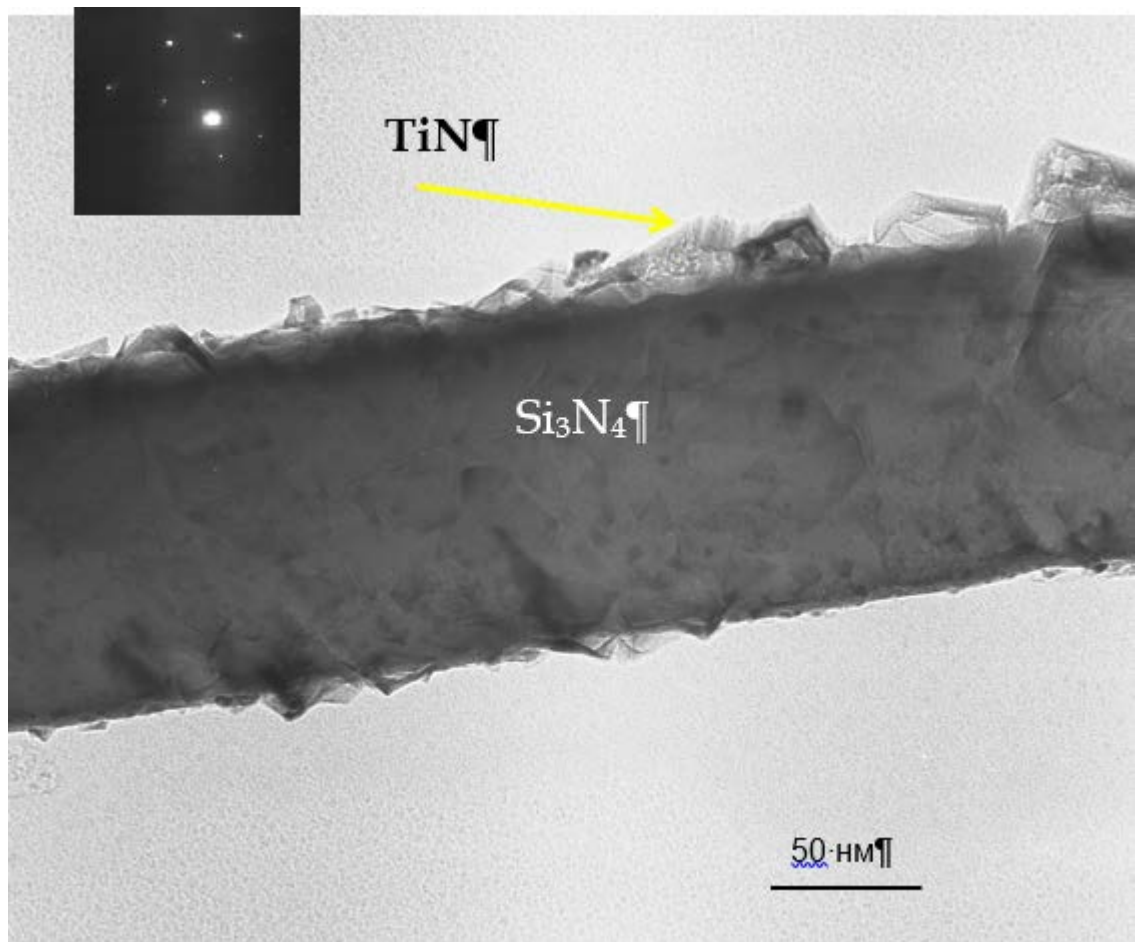


Рис. 2.5 - Мікроструктура нановолокна нітриду кремнію з нанесеним покриттям з нітриду титану

На поверхні нановолокна було отримано суцільне покриття нітридом

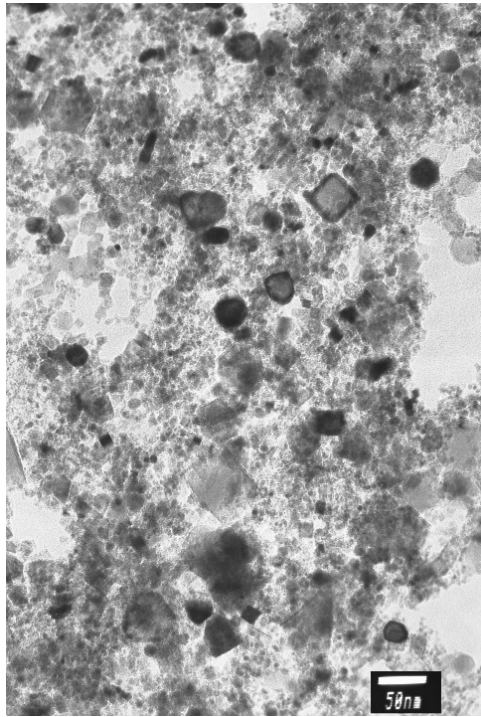
титану завтовшки ~ 20 нм. Також в загальному об'ємі синтезованого продукту відмічена наявність окремих частинок нітриду титану розміром 10-20 нм.

Очікується, що такі нановолокна з нанесеним шаром TiN будуть ущільнюватися подібно до нітриду титану. Також для повного проходження синтезу покриття з нітриду титану необхідно проводити операцію попереднього «очищення» волокон від аморфизованого шару нітриду кремнію і використовувати як основу для синтезу повністю кристалічні (α чи β) нановолокна нітриду кремнію. Ця операція дозволить використовувати нановолокна від різних виробників, і уніфікувати процес нанесення нітриду титану, коли на поверхні нановолокон утворюватимуться не окремі кристали нітриду титану, а рівномірне покриття в декілька нанометрів.

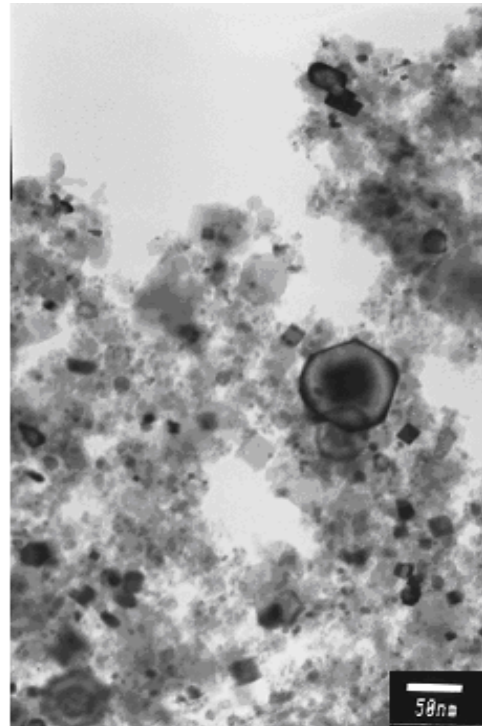
2.4. Метод введення вторинних фаз (Y_2O_3 , Al_2O_3) в *in - situ* композиційні нанопорошки TiN - Si_3N_4

Традиційно одним з методів підвищення експлуатаційних властивостей композиційних матеріалів вважається пошук оптимального співвідношення компонентів в композиції. Останніми роками окрім «компонентного» підходу, почав інтенсивно використовуватися і «структурний» підхід до створення нових композиційних матеріалів, який включає як пошук оптимального складу композиту, так і отримання композиційних матеріалів з прогнозованим розміром структурних елементів. Найбільш широке поширення цей підхід отримав в останнє десятиліття у зв'язку із стрімким розвитком нанотехнологій.

На прикладі синтезованих *in - situ* нанокристалічних порошкових композицій в системі TiN - Si_3N_4 розглянемо можливість застосування «структурного» підходу до отримання композиційних матеріалів, минуючи операцію механічного змішування. Змішування було проведене одночасно з плазмохімічним синтезом компонентів з метою більш якісного змішування наночастинок компонентів (виробництво порошкових сумішей PCT Ltd., Латвія) (рис. 2.6, 2.7).



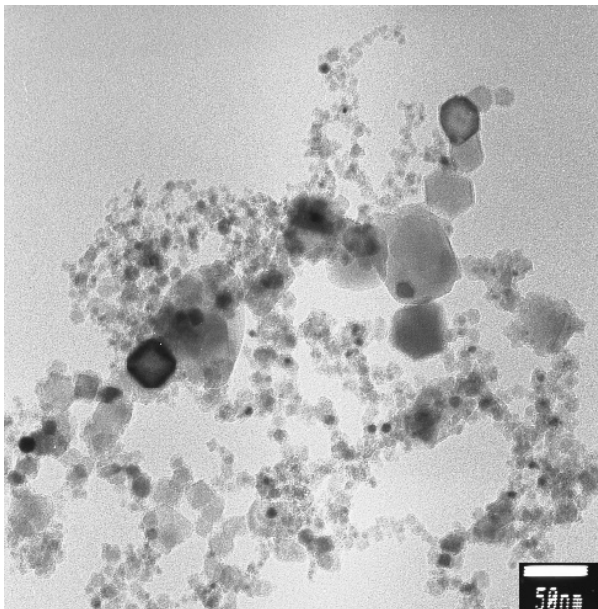
а



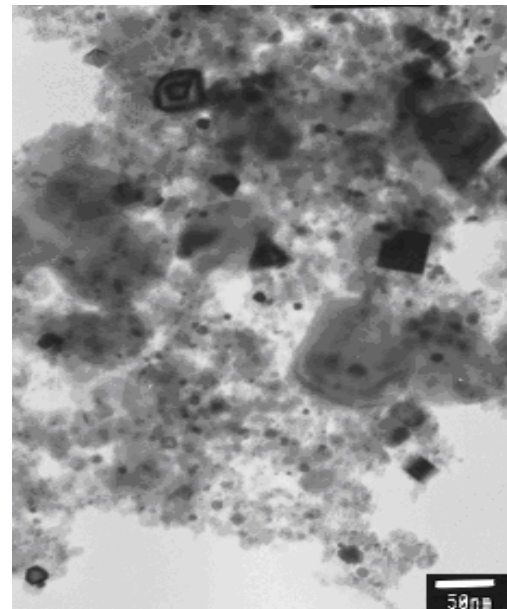
б

а - плазмохімічна суміш нанопорошків, б - суміш нанопорошків з введеними добавками Y_2O_3 , Al_2O_3 .

Рис.2.6 - Нанокристалічний композиційний порошок TiN-20мас.% Si_3N_4



а



б

а - плазмохімічна суміш нанопорошків, б - суміш нанопорошків з введеними добавками Y_2O_3 , Al_2O_3

Рис. 2.7 - Нанокристалічний композиційний порошок TiN - 40 мас. % Si_3N_4

Суміші нанокристалічних порошків нітрид титану - нітрид кремнію атестували на кисень і азот, проводили мікроструктурний аналіз, вимір розподілу частинок по розмірах і визначення питомої поверхні (табл. 2.1).

Відповідно до аналізу мікрофотографій композиційних нанопорошків відмітимо, що в сумішах присутні як частинки розміром менш ніж 20 нм, так і частинки розміром 50-70 нм. Розмір частинок 50-70 нм відповідає нітриду титану, в той час як більш дрібні частинки (~30 нм) – нітриду кремнію (див. табл. 2.1). Проведений аналіз розподілу частинок по розмірах на приладі "Zetasizer 1000 HS" виявив, що окрім частинок з середнім розміром близько 50 нм присутні агломерати розміром ~500 нм (рис. 2.8).

Стійкі агломерати, які не зруйнувалися під час обробки суміші ультразвуком при підготовці проби для аналізу на розподіл частинок, руйнуються при пресуванні і не будуть визначальними у формуванні структури спеченого композиту.

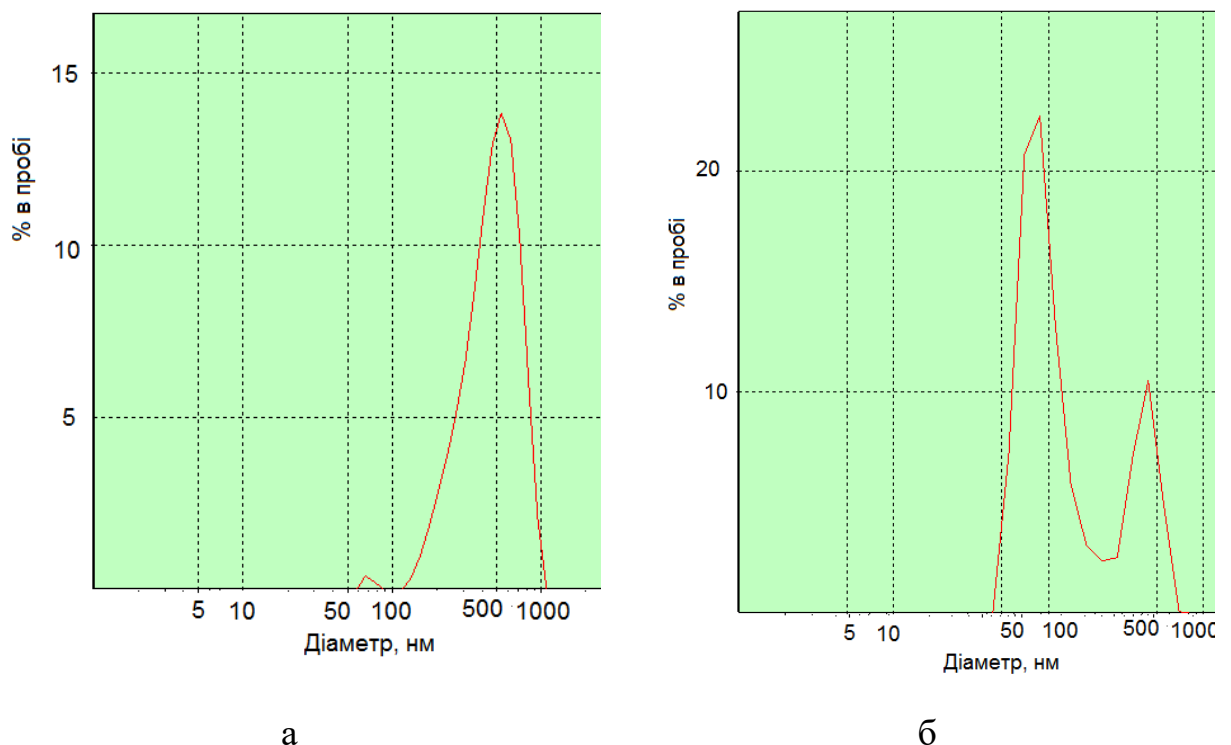


Рис. 2.8 - Розподіл частинок за розмірами для композиційних нанопорошків після введення оксидів алюмінію та ітрію: а - 80 мас.% TiN - 20 мас.% Si₃N₄; б - 60 мас.% TiN - 40мас.% Si₃N₄

Для отримання щільної кераміки спіканням з контрольованою швидкістю ущільнення в суміш нанопорошків були додані оксиди ітрію і алюмінію. Для уникнення операції механічного змішування відповідні оксиди в композиційні нанопорошки $TiN - Si_3N_4$ вводили через розчини хлориду алюмінію і нітрату ітрію з подальшим окисленням під час термообробки до відповідних оксидів (рис. 2.6б, рис.2.7б). Температурні режими термохімічної обробки суміші нанопорошків були вибрані, ґрунтуючись на даних диференціального термічного і термогравіметричного аналізів в потоці азоту (рис. 2.9).

Як видно з приведених даних, декомпозиція хлориду алюмінію проходить в дві стадії до $432^\circ C$, а утворення оксиду алюмінію проходить до $849^\circ C$, що підтверджується рентгенівськими дослідженнями проби (подібні дані були отримані і для нітрату ітрію).

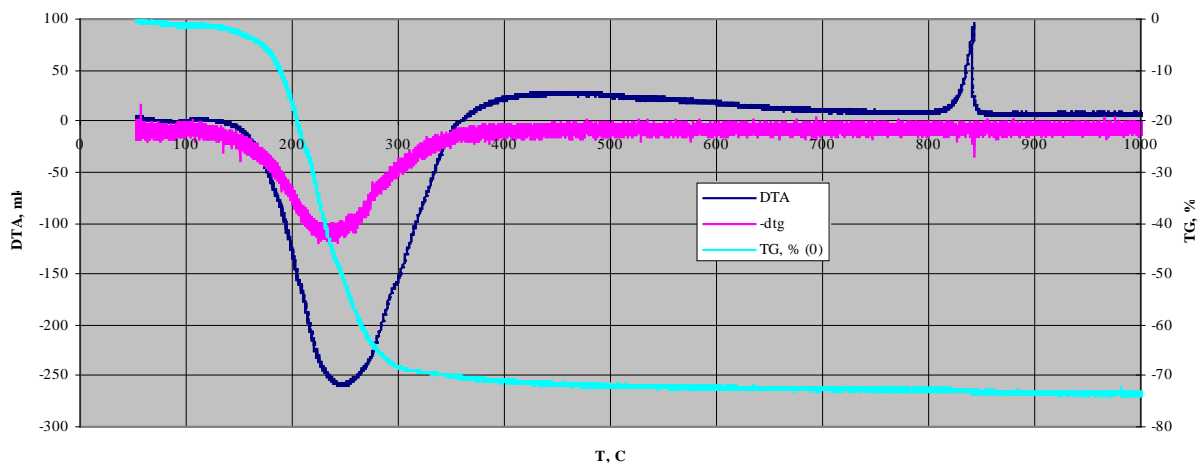
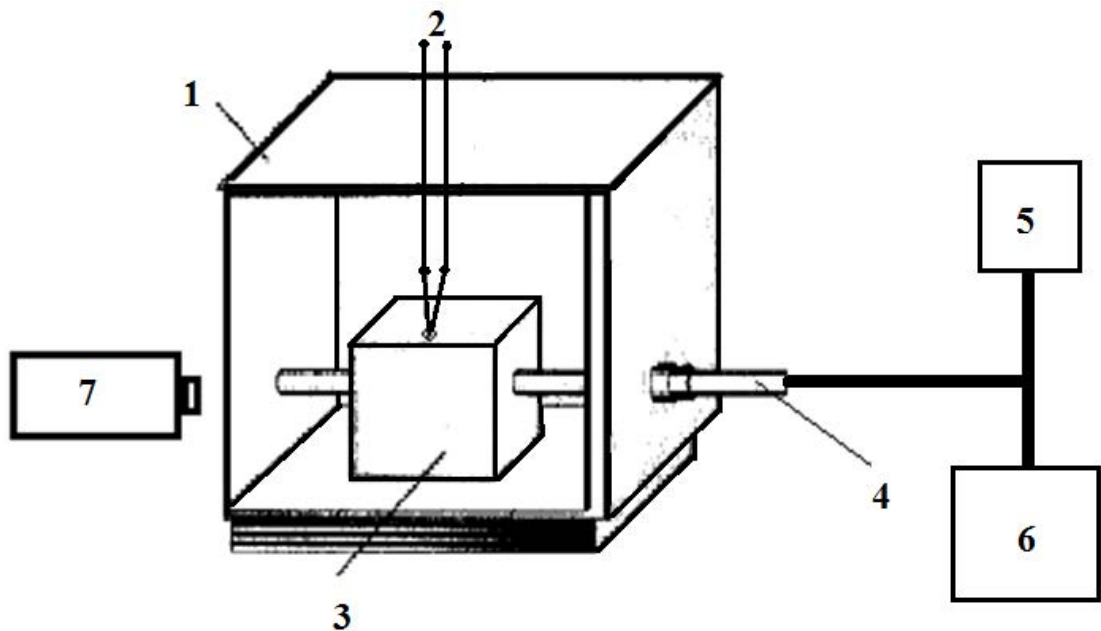


Рис. 2.9 - Диференціальний термічний і термогравіметричний аналізи декомпозиції хлориду алюмінію

Після термообробки суміші порошоків формували в компакти розміром $14 \times 14 \times 6$ мм. Далі проводили хіміко-термічну обробку в потоці азоту до $850^\circ C$ із швидкістю $80^\circ C/год$. Термооброблені пресовки евакуювали в герметичний бокс, заповнений азотом і зберігали до початку процесу спікання.

2.5. Методологія проведення експериментів в умовах НВЧ (2,45ГГц) та спіканням без тиску

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 при температурі до 1550°C (рис.2.10).



1 - мікрохвильова побутова піч (2,45ГГц, 900 Вт), 2 - термопара тип S в чохлі з нержавіючої сталі, 3 - футерувальний матеріал, 4 - мулітокремнеземна труба, 5 - форвакуумний насос із запорним клапаном, 6 - система подачі газів, 7 - цифрова відеокамера/пірометр

Рис. 2.10 – Блок-схема мікрохвильової установки для обробки порошків у вакуумі/протоці газу

Основними характеристиками установки по термообробці нанопорошків є: робочий вакуум до $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., робочий тиск газу (водень, азот, аргон), - 1,5 атм., максимальна потужність - 0,9 кВт, інтервал робочих температур термообробки до 1550 °С. Установка складається з декількох основних систем: вакуумна система, система подачі і очищення газів і мікрохвильова піч, з мулітокремнеземним реактором. Реєстрація зміни температури проводилася у безперервному режимі за даними термопари (тип S), розташованої на зовнішній

поверхні мулітокремнеземного реактора безпосередньо над оброблюваним матеріалом. Термообробка проводилася в протоці азоту (газ) 25 л/год. при потужності мікрохвильового випромінювання 900 Вт упродовж 80-90 секунд (до досягнення 350°C).

Дослідження умов термохімічної обробки в НВЧ обладнанні (рис 2.10) було проведено для нанопорошків нітриду титану (TiN), нітриду кремнію (Si₃N₄) і їх суміші 80мас.% TiN - 20 мас.% Si₃N₄ і 60 мас.% TiN - 40 мас.% Si₃N₄, отриманих *in situ* плазмохімічним синтезом (РСТ лтд., Латвія).

Нанокристалічні порошки до і після термохімічної обробки в МХ - полі були досліджені на стабільність фазового складу, вміст кисню і азоту, а також на розподіл частинок за розмірами.

Дослідження умов консолідації нанокристалічних порошків методом МХС. Для виявлення особливостей поведінки наноструктурних матеріалів в мікрохвильовому полі і порівняння з характеристиками при ТС консолідації було проведено ряд експериментів по консолідації нанокристалічних порошків нітриду титану. Нітрид титану було обрано як об'єкт досліджень, виходячи з його доступності на ринку нанопорошків, наявних даних про консолідацію цього порошку іншими методами і «придатність» (можливість абсорбувати електромагнітну енергію певної частоти) до мікрохвильового нагріву. В ході нашого дослідження було вирішено декілька завдань

- досліджено особливості процесу консолідації нанокристалічної кераміки в мікрохвильовому полі 2,45 ГГц;

- проведено порівняльний аналіз кінетики росту зерна нітриду титану в процесах мікрохвильового і традиційного спікання;

- досліджено особливості формування структури (зерна, границь зерен) при мікрохвильовому спіканні нанопорошків нітриду титану та композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук;

- вивчено структурно-чутливі властивості нанокомпозитів.

Для проведення експериментів по консолідації в мікрохвильовому полі була використана лабораторна мікрохвильова піч 2,45 ГГц (рис.2.10).

Дослідження проводили в середовищі азоту (газ) з витратою 25 л/год. В процесі мікрохвильового нагрівання проводили безперервний запис температури в зоні зразка за допомогою термодари (тип К) при постійній потужності мікрохвильового випромінювання 900 Вт. Похибка виміру температури склала $\pm 1^\circ\text{C}$.

Дослідження проводили на комерційно доступному нанокристалічному порошку нітриду титану (HC Stark GmbH, Німеччина) з середнім розміром частинок ~ 15 нм, і нанокристалічному порошку з розміром частинок 70 нм (PST лтд, Латвія). На рис 2.11 показана мікрофотографія досліджуваного порошку, отримана за допомогою електронної мікроскопії (ПЕМ).

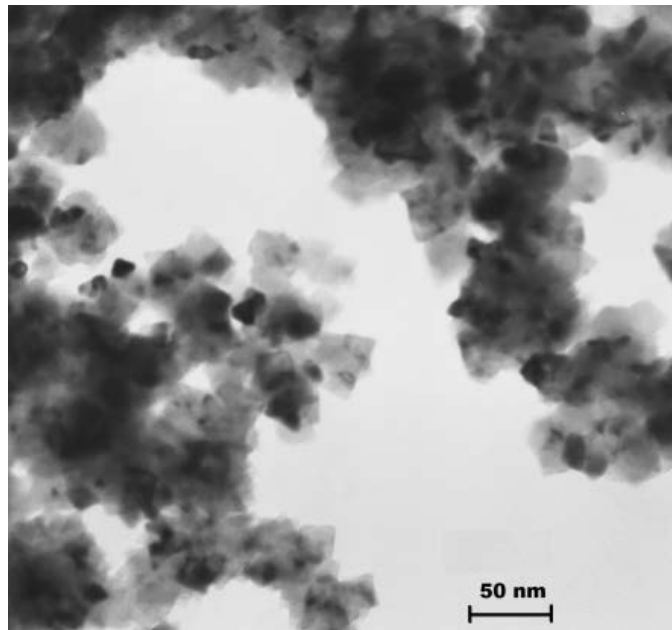


Рис. 2.11 - ПЕМ мікрофотографія нанопорошку нітриду титану з середнім розміром частинок ~ 15 нм

Традиційне спікання зразків нано TiN проводили у високотемпературній газо-вакуумній печі "Centorr VI Series 15" (Centorr vacuum industries, США). Швидкість нагрівання - $45^\circ\text{C}/\text{хв}$. була вибрана для порівняльного аналізу з МХ спіканням подібного матеріалу, температура-часовий профіль якого зображено на рис.2.12.

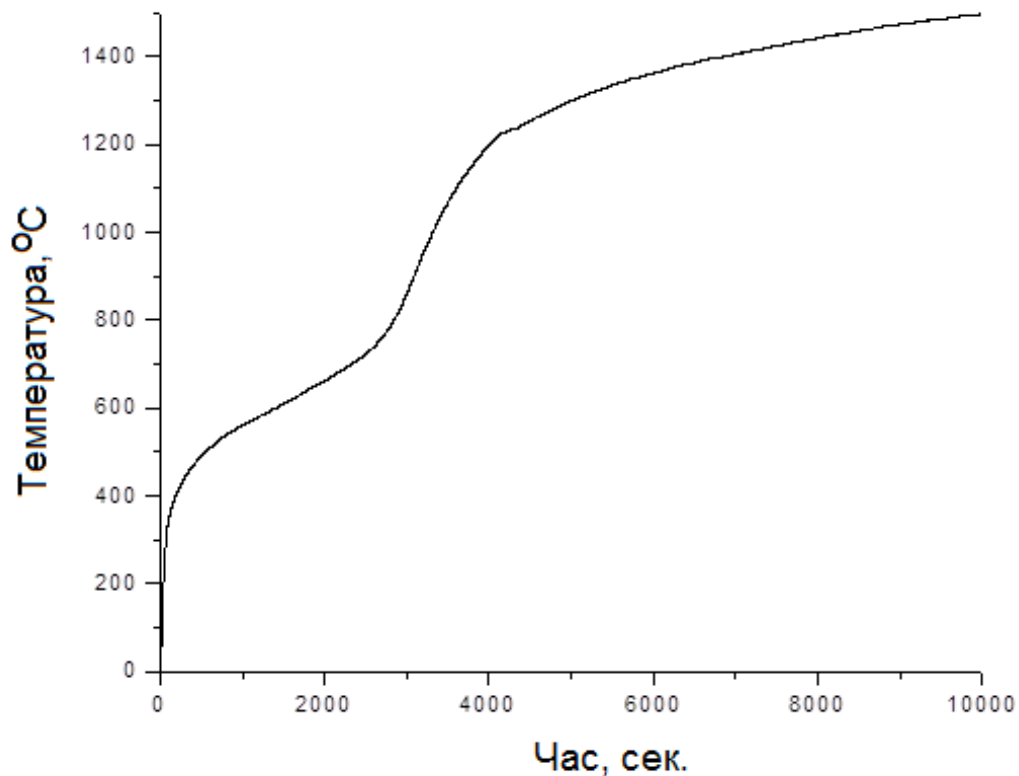


Рис. 2.12 - Температурно-часовий профіль МХС нанокристалічного порошку нітриду титану з середнім розміром частинок ~ 15 нм

Експерименти по МХС і ТС були організовані за наступною схемою: пресовки нітриду титану розміром $15 \times 15 \times 4$ мм (три пресовки в одній садці) були нагріті в атмосфері азоту до температур 900°C - 1500°C з кроком 100°C і подальшим швидким охолодженням. На зразках, спечених до різних температур, був проведений аналіз структури методами електронної мікроскопії і виміряні структурно-чутливі властивості (твердість і нанотвердість). Розмір кристалітів (у діапазоні до 100 нм співставний з розміром зерен) був розрахований по формулі Шеррера (2.1) і усереднений по трьом зразкам [164].

Середній розмір зерен був виміряний на спечених зразках при 1400°C і 1500°C , використовуючи метод пересічних ліній (область дослідження - 55 зерен). Вміст кисню, згідно з даними хімічного аналізу (ГОСТ 27417-87), склав: для вихідного нанопорошку TiN 15 нм склав 0,8 мас.%. Після консолідації спостерігалось незначне збільшення вмісту кисню до 1,4 мас.% (ТС) і 1,2 мас.%

(МХС). Згідно з рентгенофазовим аналізом формування оксидних і оксинітридних фаз в спечених зразках не зафіксовано.

Для дослідження кореляції між розмірами зразку та можливістю формування однорідної структури в матеріал було проведено МХС пресовок з нітриду титану, нітриду кремнію та композицій на їх основі з розмірами $45 \times 7 \times 5$ мм та $60 \times 10 \times 10$ мм (Д \times Ш \times В). Були використані нанопорошки нітриду титану (НС Stark, Німеччина), нітриду алюмінію (РСТ лтд., Латвія) і нітриду кремнію (РСТ лтд., Латвія), а також оксиди ітрію і алюмінію (ТОВ Реактив, Україна), характеристики яких приведені в табл 2.1. Змішування порошоків проводили в планетарному млині Pulverizette 6, використовуючи барабани і кулі з нітриду кремнію. Нанопорошок нітриду титану та суміші нанопорошків Si_3N_4 - 6мас.% Y_2O_3 - 8мас.% Al_2O_3 і TiN – 5 мас.% AlN формували двостороннім пресуванням в розбірній сталевій прес-формі в пресовки прямокутної форми розмірами $45 \times 7 \times 5$ мм та $60 \times 10 \times 10$ мм.

Консолідацію проводили в потоці азоту із швидкістю 25 л/год. при потужності мікрохвильового випромінювання 900 Вт (2,45 ГГц.)

Впродовж всіх експериментів проводилась відеофіксація зразків на камеру DX4000 (Mustek, Китай) з встановленням світофільтрів.

Поруватість консолідованих матеріалів була визначена методом Архімеда в деіонізованій воді при кімнатній температурі. Похибка вимірювання склала $\pm 1,4$ %.

Після консолідації МХС зразки були поздовжньо порізані та проведені дослідження їх структури за допомогою електронної мікроскопії та енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз.

2.6. Методологія проведення експериментів на іскро-плазмовому обладнанні

ІПС експерименти були проведені на обладнанні HD25 виробництва FCT Systems GmbH (максимальна температура = 2400°C , прикладений тиск до 250 кН, максимальний струм = 8000 А, максимальна напруга = 10 В, середовище: вакуум

- $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, азот).

Усі з перерахованих параметрів фіксувалися під час проведення експериментів для верифікації і можливості повторення на подібному промисловому устаткуванні з метою масштабування процесу. Зміна лінійного розміру зразка оцінювалася по переміщенню верхнього пуансону (нижній пуансон зафіксований) з подальшим перерахунком на швидкість ущільнення.

2.6.1. Консолідація наноконпозиційних матеріалів методом ІПС

Комерційно доступний карбонітрид титану був використаний для оцінки впливу швидкості нагрівання і тиску на швидкість ущільнення нанопорошку, а також для розробки нелінійних режимів консолідації методом ІПС. Властивості вихідного нанопорошку згідно сертифікату виробника наведено в таблиці 2.1. Мікроструктура порошку показана на рис.2.13.

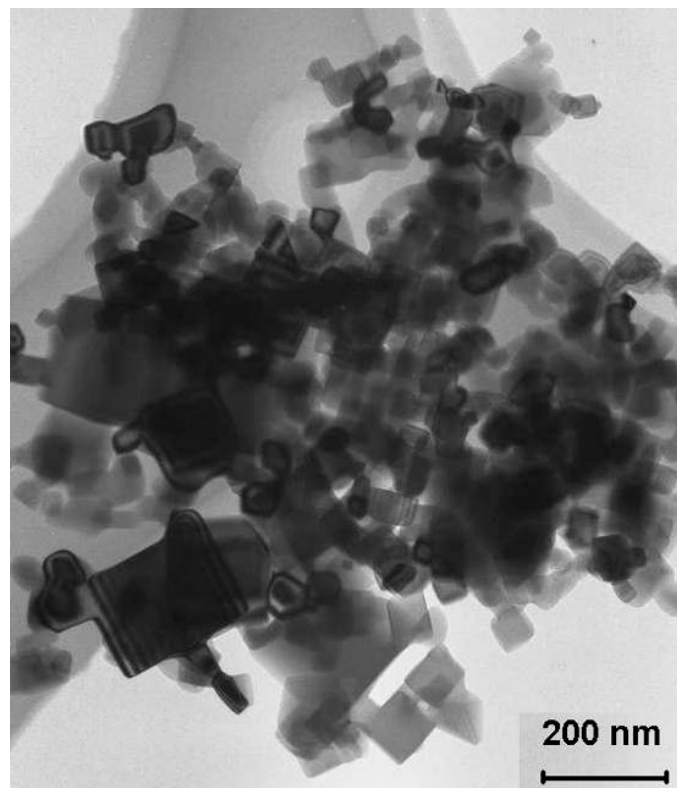


Рис. 2.13 - ПЕМ мікроструктура нанопорошку карбонітриду титану

15 грамів нанопорошку TiCN було завантажено в графітову матрицю з графітовими пуансонами. Потім було прикладено тиск підпресовування 50 МПа без нагрівання для встановлення хорошого електричного контакту між частками TiCN та між графітовим прес-інструментом і матеріалом.

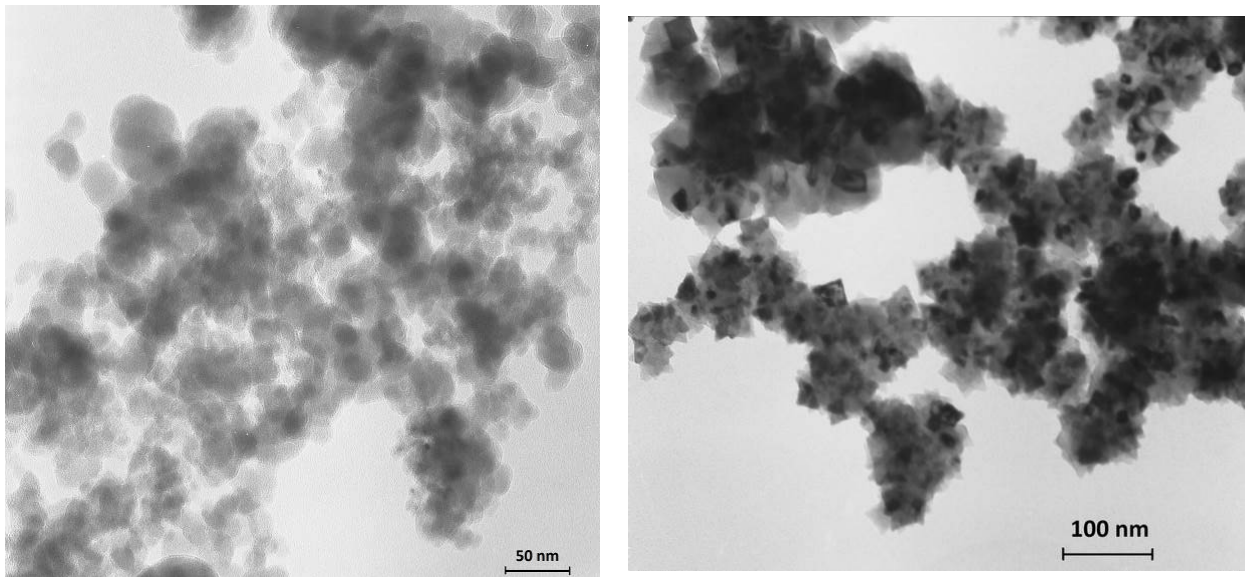
Було протестовано два типи ППС режимів: перший режим одностадійний з фіксованими параметрами (тиск $P = 50$ МПа або 70 МПа, швидкість нагрівання $200^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$, $T_{\text{max}} = 1600^{\circ}\text{C}$ без ізотермічної витримки); другий - багатостадійний нелінійний режим з поступовим зростанням тиску пресування від 50 до 70 МПа і одночасною зміною швидкості нагрівання від $100^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$ до $20^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$ Параметри постійного електричного струму при консолідації нанопорошку карбонітриду титану складали 20 мс імпульс і 1 мс пауза між імпульсами. Вимір температури під час процесу проводилося за допомогою цифрового пірометра (похибка вимірювання $\pm 1^{\circ}\text{C}$) на внутрішній поверхні верхнього графітового пуансона.

Також нелінійні ППС режими були розроблені для консолідації композиційних порошоків в системах $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$ (TiCN) і $\text{TiN} - \text{TiB}_2$. Розробка режимів базувалась на основі 3-4 експериментів по консолідації ППС композиційних порошоків в лінійних режимах зі сталою швидкістю та тиском без ізотермічної витримки при високих температурах.

Для верифікації нелінійних режимів вони були повторені для 2-3 зразків.

2.6.2. Методологія проведення деформації нанокompозитів на основі нітриду кремнію і композиту, зміцненого нановолокнами

З нанопорошків нітриду титана і нітриду кремнію була приготована суміш 50 мас.% TiN - 50 мас.% Si_3N_4 (8 мас.% Y_2O_3 - 5 мас.% Al_2O_3). Суміш із вмістом нановолокон нітриду кремнію мала наступний склад: α - Si_3N_4 (нановолокна)- 6 мас.% Y_2O_3 - 8 мас.% Al_2O_3 . ПЕМ мікроструктури досліджуваних нанопорошків представлено на рис. 2.14.



а

б

а - β - Si_3N_4 нанопорошок, б - нанопорошок TiN

Рис. 2.14 - ПЕМ мікроструктури досліджуваних нанопорошків

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 $200^\circ\text{C}/\text{хв.}$, кінцева температура консолідації залежно від типу нанокompозиту була в діапазоні від 1550°C до 1680°C та вибиралась з метою досягнення максимально можливої щільності. Експерименти проводилися в середовищі азоту (газ).

Після попередньої стадії консолідації зразки були поміщені в графітову прес-форму діаметром 40 мм для проведення тестів по деформації наноматеріалів.

В деформаційних тестах, зразки нанокераміки початково були нагріті в тому ж обладнанні до температури $1500\text{-}1600^\circ\text{C}$ з прикладанням навантаження 52 кН (рис.2.15).



Рис. 2.15 - Схема проведення експерименту по деформації зразків на основі тугоплавких нанокompозитів

Після досягнення стабільного стану течії матеріалу, була проведена витримка в 3 хвилини. Дані по дилатації записувалися в безперервному режимі та відповідали переміщенню верхнього пуансона ІПС установки.

Поруватість зразків визначали по методу Архімеда в деіонізованій воді як для зразків після попередньої стадії консолідації (потім зразки обробляли в вакуумній сушильній шафі), так і після тестів на деформацію. За даними рентгенівського дифракційного аналізу, проведеного на приладі Дрон-3М в $\text{Cu K}\alpha$ -випромінненні, визначали фазовий склад, постійну ґратки. Розмір блоків розраховували по формулі Шеррера [164]. Після тестів по деформації нанокompозитів зразки різали навпіл (по діагоналі), полірували і готували для проведення аналізу мікроструктури, а також структурно-чутливих властивостей.

Аналіз даних по деформації зразків.

Істинна напруга (σ) була визначена по формулі (2.4), припускаючи, що об'єм зразка не мінявся при його деформації:

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \exp(\varepsilon) \quad (2.4)$$

де P прикладене навантаження; A_0 початкова площа перерізу зразка; ε - істинна деформація [165].

Істинна деформація може бути визначена з наступного співвідношення:

$$\varepsilon = \ln\left(1 - \frac{\Delta l}{l}\right), \quad (2.5)$$

де l_0 початкова висота зразка; Δl - зміна висоти під час експерименту; l - середня висота зразка [165].

Енергія активації (Q) для деформації нанокомпозитів на основі нітриду кремнію була оцінена по рівнянню Арреніуса :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{k\sigma^n}{d^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2.6)$$

де k - температурно залежна константа; d - розмір зерен, нм; n і p експоненти, залежні від навантаження і розміру зерна відповідно; R - газова константа, T - абсолютна температура [165].

Розрахунок коефіцієнта текстурування був проведений по формулі [166]:

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left\{ \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right\}^{-1} \quad (2.7)$$

де $I(hkl)$ - інтенсивності рефлексів (hkl); $I_0(hkl)$ - інтенсивності згідно JCPDS картам; n - номер рефлексу, по якому проводиться розрахунок.

2.7. Дослідження механічних та триботехнічних властивостей композиційних матеріалів

2.7.1. Дослідження механічних властивостей композиційних матеріалів

Було використано стандартний метод виміру твердості по Віккерсу (ГОСТ 2999-75), коли в поверхню зразка вдавлюють алмазну чотиригранну піраміду з кутом при вершині 136° . Діагональ відбитку вимірюють після зняття навантаження. Значення твердості HV обчислюють за формулою:

$$HV = H = P/F = kP/d^2 = 1,854P/d^2, \quad (2.8)$$

де P – навантаження на індентор; F – площа поверхні відбитка;

d – діагональ відбитка, мм; k – коефіцієнт, що залежить від форми індентората для піраміди Віккерса дорівнює 1,854.

Вимірювання мікротвердості досліджуваних матеріалів проводили по 15 відбиткам та оцінювали середньоквадратичну похибку вимірювання:

$$S_n = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\langle x \rangle - x_i)^2}{n(n-1)}}, \quad (2.9)$$

де $\langle x \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$, x_i – результат і-го вимірювання, n -число спостережень.

Нанотвердість зразків була визначена за допомогою приладу Мікрон-Гамма (НАУ, Україна). Даний прилад обладнаний індентором Берковича та призначений для визначення мікро-механічних властивостей матеріалів шляхом безперервного втискування індентора. Переміщення індентора вимірюється з точністю 0,001 мкм і дозволяє проводити випробування при навантаженнях 0,01г - 500г. За результатами індентування отримується діаграма «навантаження-розвантаження», що складається з 2000 точок та після обробки спеціалізованою програмою дозволяє автоматично визначити значення твердості і модуля Юнга досліджуваного матеріалу.

Розрахунок нанотвердості та модуля пружності проводили по наступним методикам:

$$H \text{ (Мартел)} = (S_1/0,817)/ h_1, \quad (2.10)$$

$$H_n \text{ (Мейер)} = ((0,1/0,245) \cdot P) h_1 \quad (2.11)$$

$$E = \sqrt{\pi} \cdot (dP/dh) / (2 \cdot \sqrt{(24,5 \cdot h_c^2)}) \quad (2.12)$$

де P – навантаження, грами, S_1 – площа під кривою навантаження, мкм², h_1 - глибина невідновленого відбитка, мкм, $h_c = (h_1 \cdot 0,72 \cdot P) / (dP/dh)$, мкм [167-169].

Цей прилад дозволяє безперервно фіксувати в процесі вантаження силу P при цьому визначає глибину не лише відновленого h_2 , але і невідновленого h_1 відбитків, а також роботу пластичної $A_{об}$ і пружної $A_{уп}$ деформації, модуль пружності E , ГПа.

Критичний коефіцієнт інтенсивності напружень (тріщиностійкість- K_{1c}) був розрахований за методикою Еванса [170]. Для розрахунку K_{1c} брали модуль

пружності, обрахований по формулі 2.12. Як основне значення K_{1c} для кожного матеріалу було обрано найменшу обраховану величину.

2.7.2. Дослідження трибологічних властивостей композиційних матеріалів

Лінійний знос зразка і контртіла фіксували індуктивним датчиком БВ - 884, чутливість якого дорівнює 0,01 мкм. Температуру вузла тертя вимірювали на відстані 1 мм від поверхні тертя зразка хромель-копелевою термопарою ТХКП - ХУШ. Показання фіксували після встановлення незмінної температури в точці заміру приладом реєстрування ПП — 63 (ГОСТ 9245 - 68). Після кожного випробування вимірювали ширину і довжину лунки контакту зразка з контртілом під мікроскопом МБС - 1 з точністю 0,01 мм.

Масу нанокompозита і контртіла визначали до і після проведення триботесту для розрахунку середньої втрати ваги на кілометр шляху тертя.

Коефіцієнт тертя за схемою контакту вал (контртіло) - площина (зразок) визначали по формулі 2.13:

$$f = \frac{F_f}{F} \cos 45^{\circ} \quad (2.13)$$

де F_f - сила тертя, F - зовнішнє навантаження, 45° - половина кута між зразком і контртілом.

Використання методики витирання роликком контртіла лунки на плоскій поверхні зразка дозволяє цій схемі з великою точністю визначити величину зносу та можливість дослідити матеріали при високих навантаженнях в зоні тертя.

Глибину лунки (плями контакту) визначали за формулою:

$$h = R - \sqrt{R^2 - \left(\frac{a^2}{2}\right)} \quad (2.14)$$

де h - глибина плями контакту, мм; R - радіус контртіла, мм; a - ширина плями контакту, мм;

$$l = \sqrt{a^2 + \frac{16}{3}h^2}, \quad (2.15)$$

де l - довжина дуги сегменту, мм;

$$S = \frac{1}{2}((R-a)(R-h)), \quad (2.16)$$

де S - площа сегменту, мм²;

$$V = S \cdot K, \quad (2.17)$$

де V - об'єм зношеного матеріалу $\cdot 10^{-3}$, см³.

$$I_1 = \frac{V \cdot \lambda}{L}, \quad (2.18)$$

де I_1 - інтенсивність зношування матеріалу зразка, мг/км;

λ - питома вага матеріалу зразка, г/см³;

L - шлях тертя, км;

V - об'єм сегменту $\cdot 10^{-3}$, см³.

Інтенсивність зношування контртіла I_2 визначається шляхом зважування його до і після випробування за формулою:

$$I_2 = \frac{m_1 - m_2}{L}, \quad (2.19)$$

де m_1 - маса контртіла до випробування, мг; m_2 - маса контртіла після випробування, мг; L - довжина шляху тертя, км.

Головним критерієм зносостійкості матеріалу являється величина зносу, яка оцінюється шириною площини зносу після закінчення випробування.

Обчислення швидкості зносу було проведене по рівнянню Архарда [171]:

$$V_i = k_i \cdot F \cdot s, \quad (2.20)$$

де F - нормальне навантаження, s - шлях тертя, V_i - об'єм зношеного матеріалу, k_i - коефіцієнт швидкості зносу. Індекс i визначає досліджувану поверхню.

Шорсткість обробленої поверхні є одним з найважливіших чинників, які визначають якість обробки та суттєво впливають на експлуатаційні властивості

деталей і вузлів тертя. Профіль шорсткості поверхні має складну форму (структуру), яка змінюється під час контакту 2-х поверхонь при трибоконтаті та є одним з визначальних чинників, що впливають на трибологічні властивості матеріалу.

Ми досліджували поверхню нанокомпозиту по стандартних методиках для визначення впливу умов тертя на профіль поверхні. Були визначені наступні параметри, що характеризують поверхню:

Висота нерівностей профілю R_z [291]:

$$R_z = \frac{\sum_{i=1}^5 |y_{pmi}| + \sum_{i=1}^5 |y_{vmi}|}{5}, \quad (2.21)$$

Середнє арифметичне відхилення профілю в абсолютних значеннях в межах базової довжини:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|, \quad (2.22)$$

де y_i - відхилення профілю, визначальна відстань між точкою реального профілю і середньою лінією профілю; n - число вибраних точок на базовій довжині [172].

Дослідження поверхні зразків після трибологічного контакту проводили за допомогою автоматичного профілометра «Мікрон-лямбда» (НАУ, Україна).

2.8. Методика виготовлення наноструктурних зносостійких керамічних матеріалів методом СКШУ

Робота з отримання малої партії зразків нанокомпозитів на основі нітриду титану і нітриду кремнію була проведена з використанням режимів консолідації з контрольованою швидкістю ущільнення. Роботи проводилися на напівпромисловій вакуумно-газовій печі ВНВЕ-1.3.1 і на високотемпературній

вакуумно-газовій печі CENTORR – VI.

Технологія отримання нанокристалічної кераміки спіканням з контрольованою швидкістю ущільнення складається з декількох етапів:

- на першому етапі проходить підготовка нанопорошків тугоплавких сполук до консолідації. Ця операція складається з очищення і активації нанопорошків в муфельній або мікрохвильовій печі в потоці газу (азот, водень), грануляція з подальшим формуванням методом холодного двостороннього пресування;

- на другому етапі проводять консолідацію порошків в режимі з контрольованою швидкістю ущільнення для отримання щільної однорідної нанокераміки.

2.8.1. Виготовлення композитів з in - situ композиційних нанопорошків TiN - Si₃N₄ з хімічно введеними добавками (Y₂O₃, Al₂O₃)

Дослідження по консолідації синтезованих in - situ композиційних нанопорошків тугоплавких сполук і порошків з хімічно введеними фазами оксидів ітрію і алюмінію були проведені з використанням методу високотемпературної дилатометрії (у вакуумі, азоті), а також були виготовлені пресовки розмірами 14×14×6 мм для спікання в напівпромисловій вакуумно-газовій печі.

Спікання проводили по розрахованому і оптимізованому СКШУ режиму [102]. Було проведено ряд спікань з різною швидкістю нагрівання кераміки на основі нанокристалічного порошку нітриду кремнію (рис.2.16).

В результаті експериментів було накопичено базу даних щодо швидкості ущільнення нанокompозитів та обраховано оптимальні режими консолідації.

Згідно з даними дилатометричних вимірів ущільнення досліджуваних сумішей в режимі СКШУ проходить достатньо інтенсивно аж до досягнення густини в 99% від теоретичної при 1580°C.

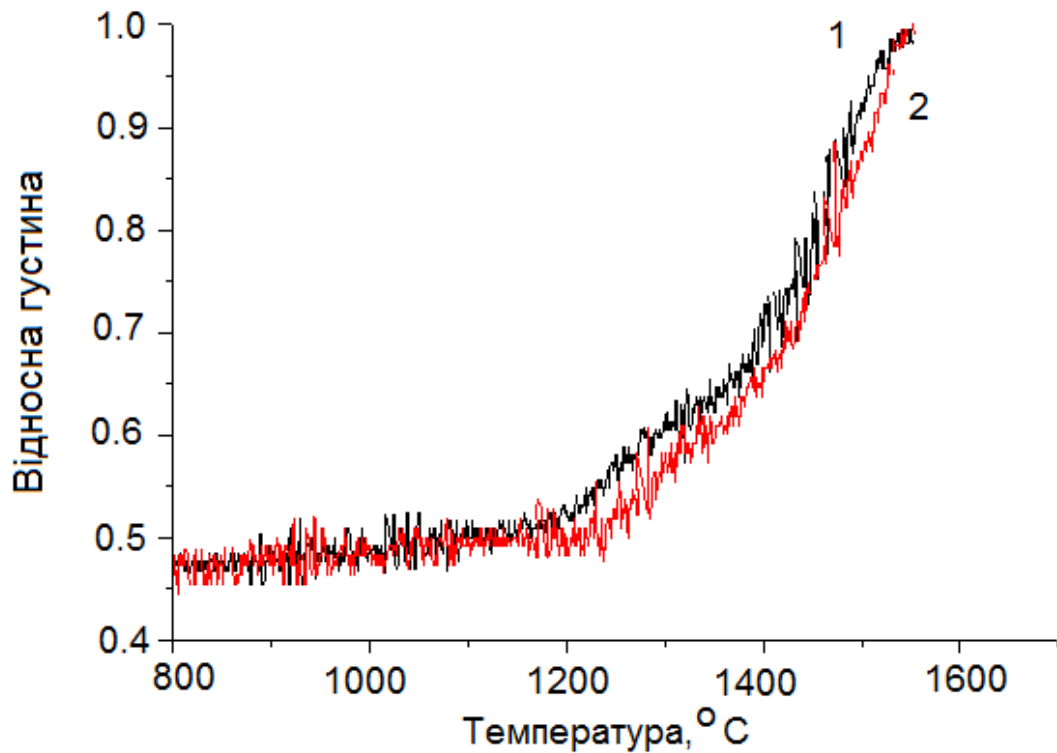


Рис. 2.16 – Крива усадки нанокompозитів з додаванням оксидів ітрію і алюмінію

В даному випадку за основними критеріями оцінки якості отриманої кераміки були щільність і однорідність мікроструктури, а також механічні характеристики.

2.8.2. Виготовлення зносостійких керамічних матеріалів з композиційних нанопорошків на основі нітриду кремнію та матеріалів, зміцнених видовженими структурами

Змішуванням в середовищі циклогексану в планетарному млині отримано суміші нанопорошків наночастинок/ нановолокон нітриду кремнію і композиції з додаванням наночастинок нітриду титану. Суміші нанопорошків в системі Si_3N_4 (наночастки/нановолокна) та $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ були приготовані механічним змішуванням в планетарному млині Pulverizette 6 при 600 об./хв. Барабан для змішування і кулі були виготовлені з нітриду кремнію. При проведенні змішування в суміші на основі нітриду кремнію були додані оксиди ітрію і

алюмінію (5 мас.% Al_2O_3 та 8 мас.% Y_2O_3) для формування рідкої фази під час спікання.

Для проведення експериментів по термообробці були використані дві установки: традиційна муфельна і мікрохвильова печі. Обробка застосовувалася на першому етапі для зниження вмісту кисню в нанопорошках, а також активації їх поверхні. Відпал в муфельній печі в потоці водню (азоту) був проведений для пресовок, що мали високий вміст нітрид титанового компоненту, зважаючи на його високу схильність до спікання під час мікрохвильової обробки. Вибір режиму ґрунтувався на аналізі дилатометричних експериментів по спіканню з постійними швидкостями нагрівання (рис.2.17).

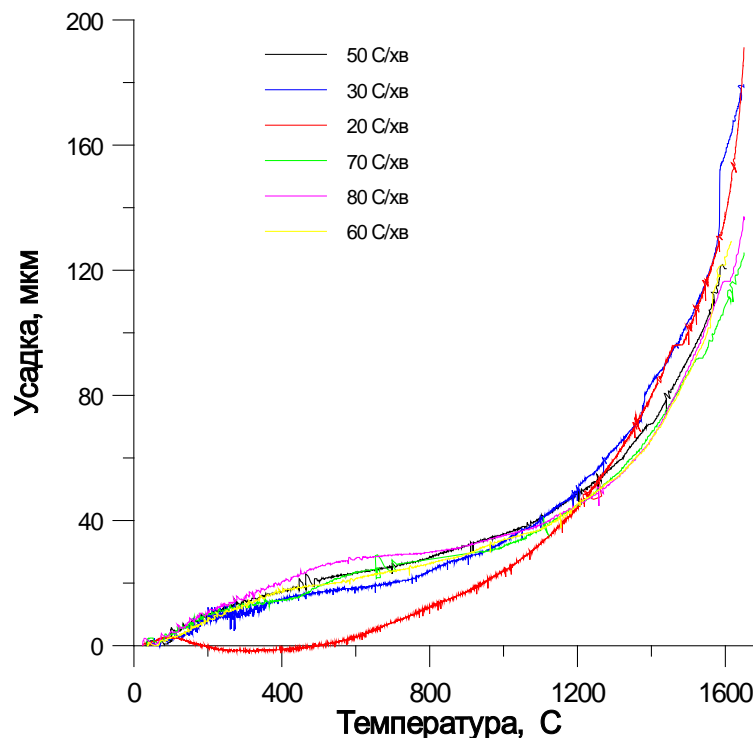


Рис. 2.17 - Ущільнення керамічних матеріалів на основі нітриду кремнію в різних режимах нагрівання

Загальний вигляд режиму консолідації наноструктурних порошків представлено на рис. 2.18. Згідно із запропонованим режимом на першій стадії консолідації, до досягнення матеріалом відносної густини 0,9 - 0,95, ми використовуємо розрахований з кінетичного поля відгуку СКШУ режим; друга стадія консолідації - це різке зниження температури спікання на 100 - 200°C і ізотермічна витримка при заданій температурі 5 - 15 хв. [102].

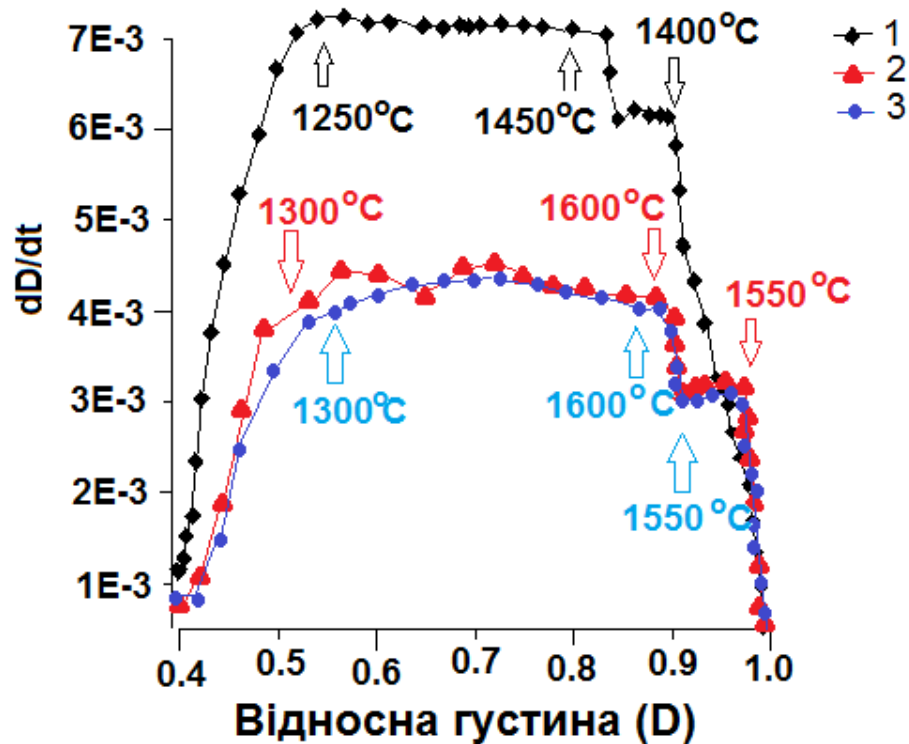


Рис. 2.18 - Модифікований СКШУ режим для наноконпозиційних сумішей (1- TiN - Si₃N₄, 2 – нп-Si₃N₄ - Y₂O₃- Al₂O₃, 3 – нп-Si₃N₄ – нв-Si₃N₄ - Y₂O₃- Al₂O₃)

Для дослідження запропонованого режиму спікання було проведено ряд дослідів для визначення оптимальних параметрів консолідації нанокристалічного порошку та побудови КПВ (рис.2.18). Оптимізацію режиму спікання проводили за наступними параметрами: максимально допустима швидкість нагрівання, поруватість і розмір зерен в спеченій в неізотермічних умовах кераміці.

Грунтуючись на отриманих даних, було апробовано декілька СКШУ - режимів і підібрано час витримки, при якому досягається оптимальне співвідношення поруватість - розмір зерен для наноконполітів. Аналіз отриманих даних про поруватість - розмір зерен - температуру показав, що під час переходу умовної температурної межі в 1200 - 1300°C, окрім істотного зменшення об'єму структурних дефектів в матеріалі, паралельно проходить зникнення площинної поруватості і відбувається формування бездефектних

границь зерен в спеченому матеріалі [25-28,62]. Температура $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ є умовно критичною для спікання нанокристалічного порошку TiN, вище цієї температури спостерігається неконтрольований ріст зерен понад 100 нм. Відповідно, для збереження наноструктурного стану при консолідації нанокомпозитів, що містять нітрид титану розміром від 15 до 50 нм, стадія нагрівання TiN має бути завершена до досягнення 1300°C . Але при цих температурах залишкова поруватість спеченої кераміки може перевищувати 5 %. Авторами [173] для консолідації нанокомпозитів на основі TiN був застосований багатостадійний СКШУ - режим зі зниженням температури і витримкою в декілька хвилин. Подібний режим, враховуючи формування рідкої фази під час спікання, був застосований для консолідації композиту TiN - Si_3N_4 (рис.6.2). Використання модифікованого СКШУ - режиму дозволило понизити температуру спікання до 1450°C і отримати нанокераміку із залишковою пористістю менше 1%. Режимми СКШУ для композитів на основі нітриду титану були розраховані за згаданою раніше методикою [26, 102]. Також, враховуючи можливість формування рідкої фази під час спікання композитів в системі TiN - Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 , режим консолідації був скоректований таким чином: СКШУ до досягнення композитом відносної густини 0,85 - 0,9 з подальшим зниженням температури на 100°C і ізотермічною витримкою до повного ущільнення матеріалу. Згідно з проведеними дослідженнями, спікання композиційних наноматеріалів у присутності рідкої фази із застосуванням СКШУ режиму зі зниженням температури на фінальній стадії ущільнення і ізотермічною витримкою 10 - 30 хвилин, дозволяє отримати дрібнозеренну кераміку з поруватістю менше 1%. Так, спіканням композитів TiN - Si_3N_4 в азотно-водневій суміші газів можна отримати щільну нанозеренну кераміку з поруватістю менш ніж 1 % при температурі $\sim 1450^{\circ}\text{C}$, тоді як спікання в азоті проходить при відносно вищих температурах для досягнення повного ущільнення композиту. Цей ефект пов'язаний з активацією поверхні порошку у водні і, відповідно, пасивацією її в азоті [174].

2.9. Аналіз стійкості нанокераміки на основі нітриду кремнію в агресивному середовищі (луги, кислоти)

Для оцінки хімічної стійкості кераміки потрібно використовувати: факти зміни структури, хімічного складу або властивостей, що змінилися в результаті корозії в кераміці, в прилеглому шарі агресивного середовища або в агресивній речовині. Для цього проводять вимірювання зміни маси кераміки, її геометричних розмірів, глибини проникнення і дії агресивної речовини в кераміку. Всі досліди проводились при безперервному струшуванні в перемішувачу пристрої LS-110 (ЛАБ-ПУ-01) (рис. 2.19) при температурі 80°C впродовж 2160 годин для нанокompозиту на основі нітриду кремнію та 1608 годин для композиційного матеріалу на основі нітриду кремнію з нітридом титану.



Рис. 2.19 – перемішувачий пристрій LS-110 (ЛАБ-ПУ-01)

Для визначення впливу концентрованих кислот (H_2SO_4 , HNO_3) та концентрованого розчину лугу (40 мас.% NaOH) на хімічну стійкість композиційних матеріалів на основі нітриду кремнію та нітриду кремнію з нітридом титану були вибрані по 3 зразки з партії, що були консолідовані методами ІПС та СКШУ. Вимірювання проводили кожні 24 години з точністю визначення зміни ваги композитів під час тестів 0,001 грам.

РОЗДІЛ 3. ОСОБЛИВОСТІ ТЕРМОХІМІЧНОЇ ОБРОБКИ ТА КОНСОЛІДАЦІЇ НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ПОРОШКІВ ТУГОПЛАВКИХ СПОЛУК В НВЧ ПОЛІ (2,45 ГГц)

3.1. Загальний аналіз МХ - термооброблених нанокристалічних порошків тугоплавких сполук

Згідно даних, отриманих в ході експерименту, нагрів до температури 350°C проходить без особливих відмінностей для нанопорошків TiN і Si₃N₄, а також сумішей на їх основі (рис. 3.1). Невелику відмінність в швидкості нагріву показала суміш нанопорошків 60мас. % TiN - 40мас. % Si₃N₄, що очевидно пов'язано з наявністю більшої кількості елементарного кремнію і силіцидів, які добре поглинають мікрохвильову енергію (див. табл. 2.1). Час, за який досягається ця температура, не перевищував 80 секунд.

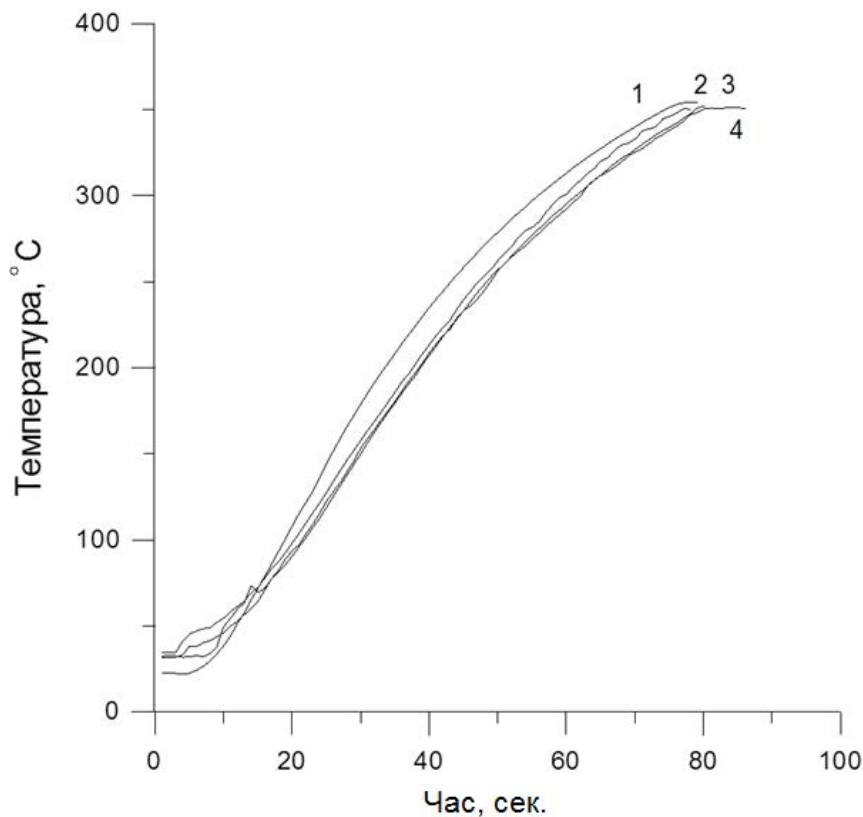


Рис. 3.1 - Режими обробки нанокристалічних порошків в мікрохвильовій печі в потоці азоту : 1- 40 Si₃N₄- 60 TiN, 2- 20 Si₃N₄- 80 TiN, 3 - - TiN, 4 - - Si₃N₄

Аналіз кривих час-температура показав, що нагрів порошків проходить в

два етапи. Перший етап - інтенсивний нагрів до температури 220-250°C проходить з середньою швидкістю $\sim 6,5$ °C/сек. Швидкість нагріву на другому етапі знижується до $\sim 3,3$ °C/сек. (рис.3.2).

Згідно проведених досліджень виявилось, що в нанопорошках після МХ - термообробки вміст кисню на 60 - 30% нижче порівняно з його вмістом в вихідних нанопорошках [175]. Також спостерігається ріст вмісту азоту в порошках на основі нітриду кремнію (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 - Вміст кисню і азоту в вихідних і термооброблених порошках в протоці N_2

№	Назва зразка	Хімічний склад, мас. %		
		Кисень	Азот	Азот (розрахунок)
1	Si_3N_4 (вих.)	4,6	35,8	39,9
2	Si_3N_4 (МХ термообробка)	2,1	37,5	
3	Si_3N_4 (традиційна термообробка 600 °C)	4,2	35,8	
4	20мас.% Si_3N_4 - 80мас.% TiN (вих.)	8,3	20,0	26,1
5	20мас.% Si_3N_4 - 80мас.% TiN (МХ термообробка)	5,3	22,2	
6	20мас.% Si_3N_4 - 80мас.% TiN (традиційна термообробка 600 °C)	-	-	
7	40мас.% Si_3N_4 - 60мас.% TiN (вих.)	6,7	24,6	29,54
8	40мас.% Si_3N_4 - 60мас.% TiN (МХ термообробка)	4,5	26,3	
9	40мас.% Si_3N_4 - 60мас.% TiN (традиційна термообробка 600 °C)	5,2	24,3	
10	TiN (вих.)	5,8	19,3	22,4
11	TiN (МХ термообробка)	4,0	19,3	
12	TiN (традиційна термообробка 600 °C)	4,2	19,2	

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

Так, при обробці в МХ-полі нанопорошку нітриду титану кількість кисню в матеріалі зменшується з 5,8 мас.% до 4 мас.%.

Часткове зменшення кількості кисню в МХ - термооброблених порошках пов'язано з видаленням сорбованої води. МХ-сушка нанопорошків, за даними [176-178], має місце до температури 300 °C, коли нагрів матеріалу проходить за рахунок тертя при обертанні молекул води (~ 2,45 ГГц). У нашому випадку первинне розігрівання матеріалів (до 220-250°C) проходило за рахунок видалення абсорбованої води (1 етап), а подальший нагрів відбувався за рахунок адсорбції МХ - випромінювання оброблюваним матеріалом (рис.3.1).

З іншого боку, спостерігається видалення кисню з ґраток нітриду кремнію і заміщення його азотом. 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. Так, в усіх нанопорошках, до складу яких входить нітрид кремнію, проходить локальне розігрівання матеріалу з проходженням реакцій відновлення і азотування поверхневого шару та доведення вмісту азоту в матеріалі близько до стехіометричного.

Як відомо, оксиди кремнію і титану, які містяться на поверхні досліджуваного нітриду, слабо поглинають мікрохвильову енергію в температурному діапазоні від кімнатної до ~ 1000 °C. Наприклад, оксид кремнію від кімнатної температури нагрівається із швидкістю 79 °C за 7 хвилин, але, досягши 800 - 1000 °C, швидкість нагріву зростає в рази [179].

За даними [179] глибина проникнення НВЧ-випромінювання (2,45 ГГц) в оброблювані матеріали при температурі 25 °C складає: для оксиду кремнію - 1,9 см, нітриду кремнію - 8,13 см, що свідчить про переважне розігрівання на першому етапі за рахунок видалення вологи з поверхні нанопорошку. Але з ростом температури оброблюваного матеріалу збільшується і ступінь поглинання НВЧ-випромінювання порошковим шаром. Роблячи поправку на

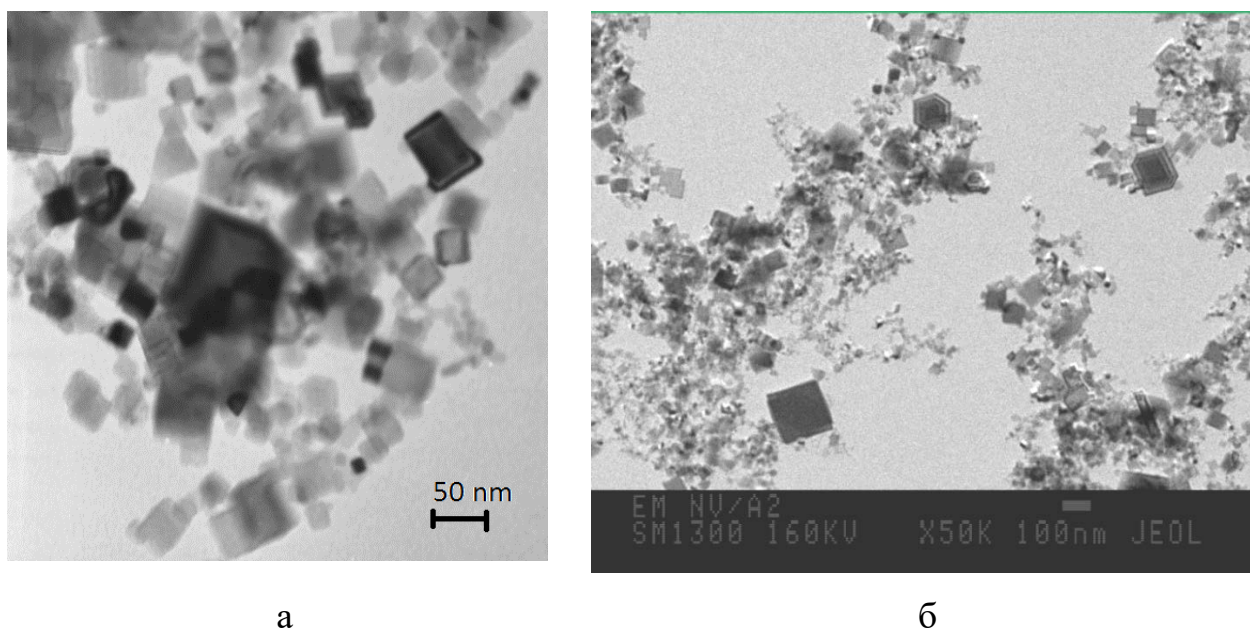
непрямий метод виміру температури оброблюваного порошку, можна припустити, що в порошковому шарі на контакті частинок досягалася температура вище реєстрованої і достатня для проходження відновлення оксидів і азотування кремнію.

У подібних умовах при термообробці в печах опору в потоці азоту спостерігається часткове окиснення поверхні при низьких температурах до 300°C, а проведення повного очищення і активації поверхні потребує температур 800-1300 °C і витримки від 0,5 до 3 годин при високих температурах [174].

Проведений рентгенофазовий аналіз порошоків не виявив істотних змін у фазовому складі до і після МХ-термообробки. Дифрактограми підтверджують відповідність піків нітриду титану (осборніт, карта 38-1420) і (Si_3N_4 , карта 82-0709), як для вихідних нанопорошків TiN і Si_3N_4 , так і для сумішей 20 мас. % Si_3N_4 - 80 мас. % TiN, 40 мас. % Si_3N_4 - 60 мас. % TiN

3.1.1. Дослідження мікроструктури і гранулометричний аналіз нанопорошків

Аналіз мікроструктур не виявив істотних змін у розмірі частинок нанопорошку нітриду титану після МХ-обробки (рис.3.2).



а

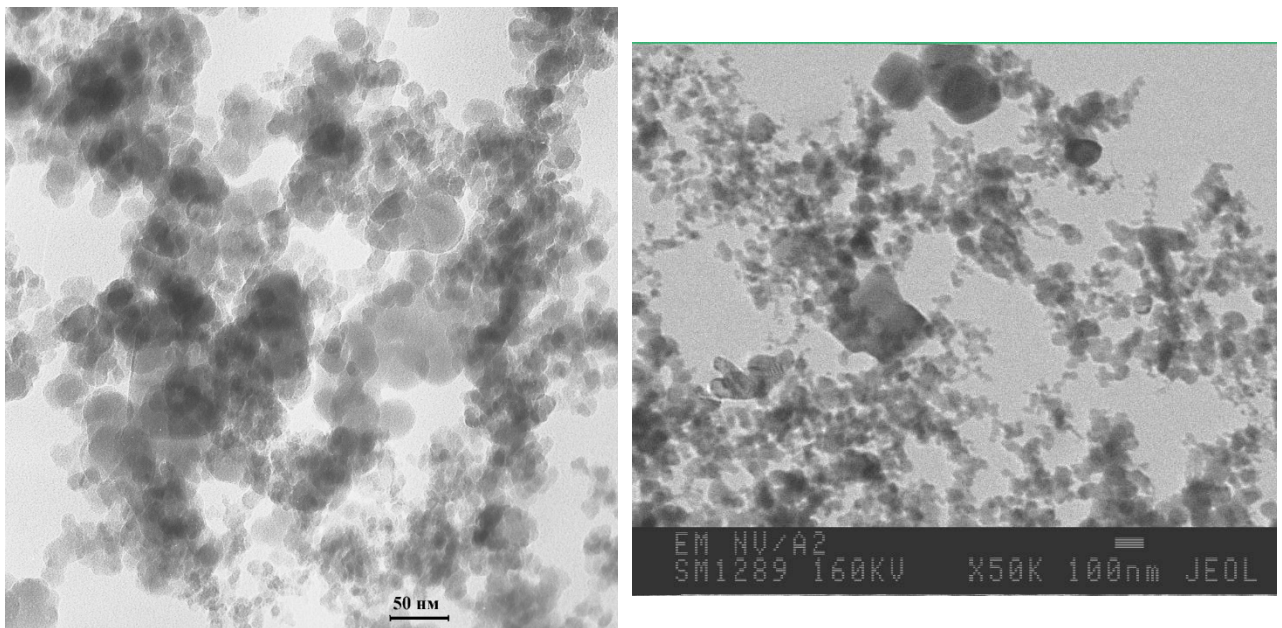
б

а- до і б - після МХ-термообробки

Рис. 3.2 - Мікроструктури нанопорошку TiN:

Аналіз зображень, представлених на рис. 3.2, показав наявність дрібних частинок 50-70 нм і великих ~ 100 -150 нм як в вихідному порошку (рис.3.2а) так і після обробки (рис.3.2б).

Після МХ-обробки в порошку нітриду кремнію з'являються великі частинки розміром 100-150 нм сферичної форми, а також нерівноосні великі частинки розміром близько 400 нм (рис. 3.3б). Аналіз початкової суміші виявив тільки частинки розміром ~ 30 нм (рис. 3.3а).



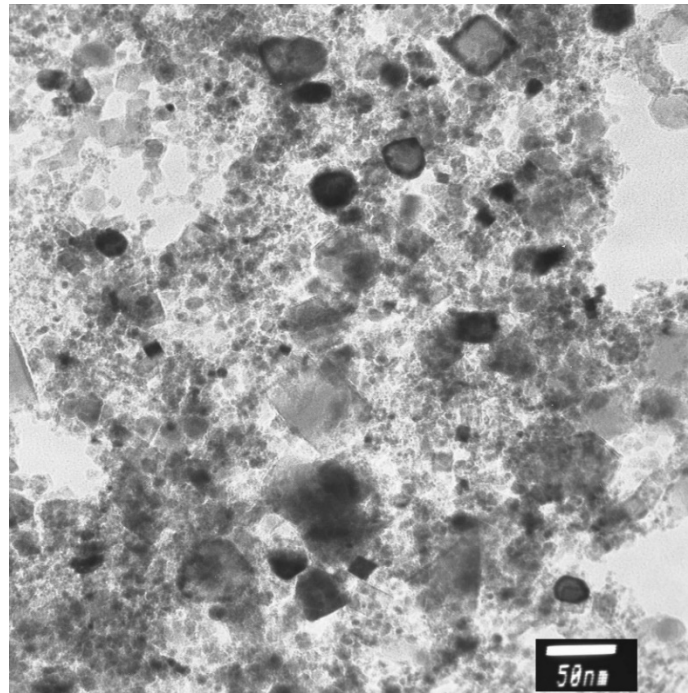
а

б

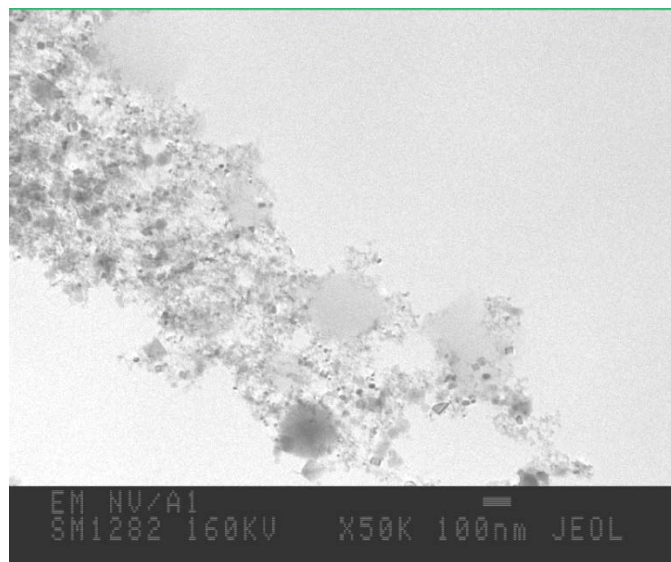
а- до і б - після МХ-термообробки

Рис. 3.3 - Мікроструктури нанопорошку Si_3N_4

У вихідній суміші нанопорошків 20мас.% Si_3N_4 - 80мас.% TiN спостерігаються дрібні частинки з середнім розміром ~ 30 нм (нітрид кремнію) і великі частинки з середнім розміром 50-70 нм (нітрид титану) (рис. 3.4а). Розподіл компонентів в суміші однорідний. Після МХ-термообробки в суміші нанопорошків з'явилися великі частинки розміром більше 200-300 нм сферичної форми (рис. 3.4б).



а



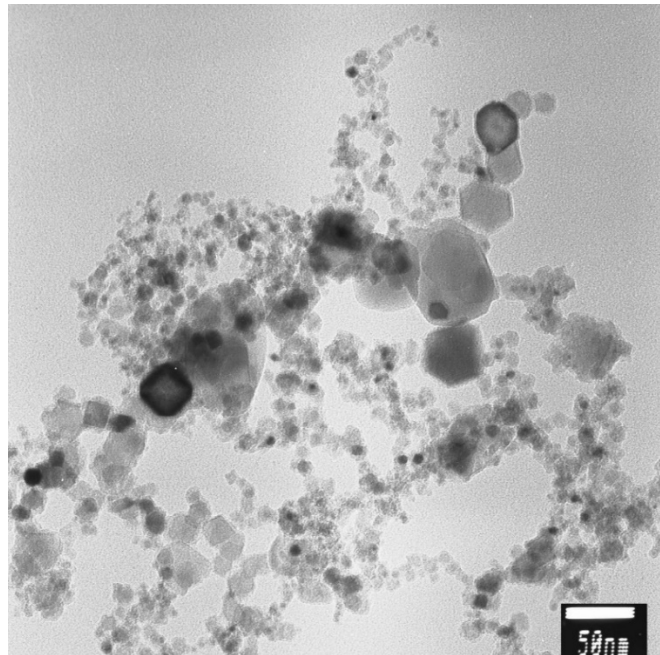
б

а- до МХ-термообробки; б - після МХ-термообробки

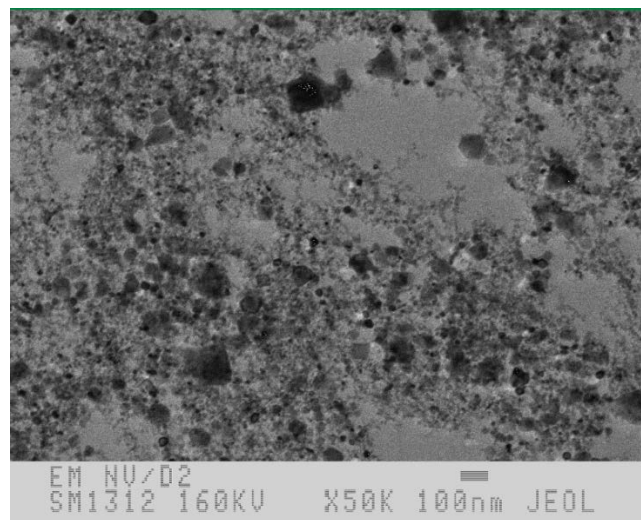
Рис. 3.4 - Мікроструктури нанопорошку 20мас.% Si_3N_4 -80мас.% TiN

Аналогічний розподіл частинок спостерігається для вихідної суміші 40мас.% Si_3N_4 - 60мас.% TiN (рис. 3.5). В області дослідження визначаються дрібні частинки Si_3N_4 розміром близько 30 нм, та частинки TiN 50-70 нм (рис. 3.5а). Після МХ- термообробки спостерігається ріст кількості частинок розміром ~200 нм (рис. 3.5б). Питомий вміст таких частинок в суміші 40мас.% Si_3N_4 - 60мас.% TiN більший порівняно з сумішшю 20мас.% Si_3N_4 -80мас.% TiN , що

пов'язано зі збільшенням вмісту нітриду кремнію і елементарного кремнію в суміші.



а



б

а- до і б - після МХ-термообробки

Рис. 3.5 - Мікроструктури нанопорошку 40мас.% Si_3N_4 - 60мас.% TiN

На (рис. 3.6) приведено розподіл частинок за розмірами згідно з гранулометричним аналізом.

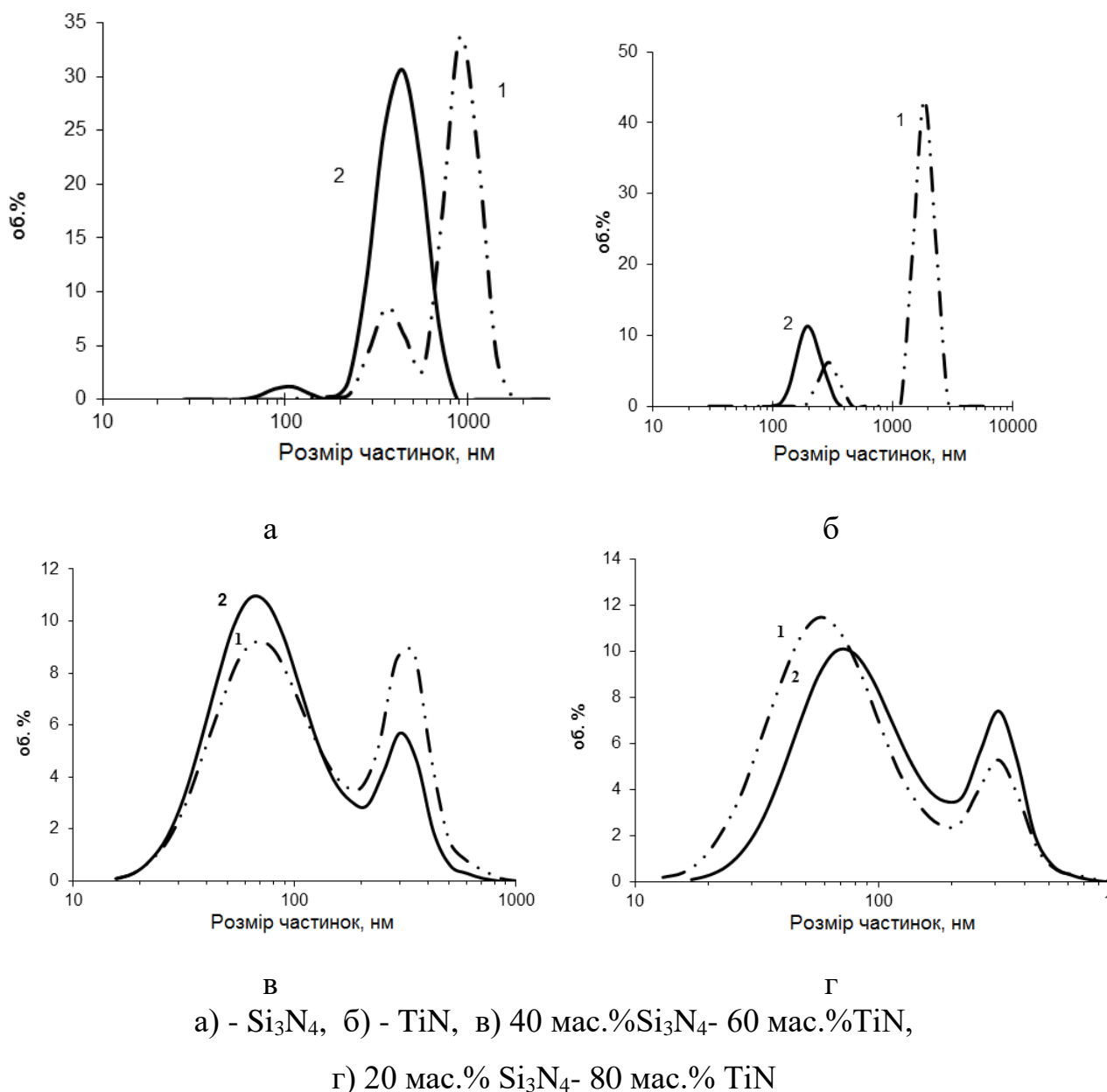


Рис. 3.6 - Розподіл частинок за розмірами для нанопорошків :

1 - вихідний нанопорошок, 2 - МХ- термооброблений нанопорошок)

Як видно, у вихідному нанопорошку нітриду титану домінують частинки двох розмірів - 300 нм і 1100 нм (рис. 3.6а). Порівнюючи приведені дані за розмірами частинок (рис. 3.6а) з отриманими результатами по мікрофотографіям (рис. 3.2а), де визначений розмір частинок складає 50-70 нм, можна допустити, що ці піки відносяться до стійких агломератів, що утворилися в порошку при його зберіганні. Після МХ - термообробки відбувається руйнування великих агломератів розміром ~ 1100 нм та з'являється пік на 40 нм, а розміри залишків незруйнованих агломератів зміщуються в область 200 нм (рис. 3.6б).

Враховуючи той факт, що кількість кисню в порошку зменшується на ~30%, руйнування агломератів пов'язане з проходженням мікрохвильової сушки нанопорошку без суттєвих змін фазового складу матеріалу.

МХ-термообробка нанопорошку нітриду кремнію також виявила можливість руйнування великих агломератів розміром близько 1 мкм, що містяться в вихідному порошку (рис. 3.6а). Після термообробки виявлено два піки: перший пік з максимумом 100 нм відповідає наночасткам і стійким агломератам нітриду кремнію, в той же час як пік з максимумом ~400 нм відповідає часткам нітриду титану, що утворилися з початкових агломератів подібного розміру (див. рис 3.6б). Слід зазначити той факт, що у вихідній суміші присутні як елементарний кремній, так і силіциди, які добре поглинають мікрохвильову енергію і можуть бути зародками центрів азотування з утворенням частинок нітриду кремнію. Подібні експерименти по мікрохвильовому синтезу нітриду кремнію при помірних температурах з початкового порошку кремнію в потоці азоту було запропоновано в роботі [180]. При проходженні мікрохвильової сушки також можливі реакції відновлення-азотування [175,181], що пов'язане з високою питомою поверхнею порошку. Одночасно з видаленням кисню і азотуванням проходить часткове припікання дрібних частинок (розмір менш ніж 30 нм) один до одного з утворенням міцних агломератів. Відмітимо, що за звичайних умов термообробки в печах опору в азоті при 300 °С проходження реакцій відновлення-азотування неможливе для цих порошоків. Отже, під впливом МХ - випромінювання проходить активація дифузійних процесів масопереносу.

МХ-термообробка сумішей нанопорошків Si_3N_4 - TiN виявила залежність розподілу частинок за розмірам від співвідношення компонентів в суміші. Так, розподіл частинок за розмірами для суміші нанопорошків 40 мас. % Si_3N_4 - 60 мас. % TiN після обробки в мікрохвилях виявляє тенденцію до руйнування агломератів розміром ~300 нм і збільшення об'єму частинок розміром ~ 60 нм (рис. 3.6в). В той же час МХ-термообробка суміші 20 мас. % Si_3N_4 - 80 мас. % TiN призводить до збільшення об'ємної долі агломератів розміром ~300 нм і зниженню об'єму дрібних частинок з середнім розміром ~ 60 нм (рис. 3.6г).

Така неоднорідність при обробці сумішей нанопорошків Si_3N_4 - TiN пов'язана в першу чергу з особливістю розподілу компонентів в суміші. У суміші нанопорошків 40 мас. % Si_3N_4 - 60 мас. % TiN усі компоненти розподілені однорідно і відповідно не виникає локальних перегрівань, відзначаються лише незначне збільшення частинок нітриду кремнію до ~ 200 нм (рис.3.5). Тоді як частинки нітриду кремнію (елементарного кремнію і силіцидів) в суміші 20 мас. % Si_3N_4 - 80 мас. % TiN розподілені неоднорідно і, відповідно, з'являється можливість локальних перегрівів в місцях контакту наночастинок нітриду титану, про що свідчить наявність великих частинок розміром ~ 350 нм після МХ-термообробки суміші (рис.3.4).

Традиційно до консолідації, проводять термохімічну обробку нанокристалічних порошоків тугоплавких сполук розміром менш ніж 100 нм шляхом нагрівання їх у потоці газу (водень, азот, аргон) при температурах від 400 до 800 °С з витримкою при максимальній температурі [174]. Швидкість нагрівання, в залежності від середовища, в якому проводять термохімічну обробку варіюється від 3 до 100 °С/год. Даний метод дозволяє проводити термообробку як нанопорошків тугоплавких сполук, так і їх пресовок, з подальшою консолідацією, або зберіганням в герметичному боксі, заповненому азотом [174].

Термохімічна обробка тугоплавких сполук в МХ-обладнанні відрізняється від термообробки в печах опору не лише малим часом (до декілької хвилин) та температурами (до 300 °С), але й технологічною схемою її організації. Доцільно проводити МХ-термообробку нанопорошків, так як термохімічна обробка в МХ-обладнанні пресовок, зважаючи на особливості процесу, призводить до зменшення кисню в матеріалі $\sim 25\%$. При МХ- термообробці пресовок нанокристалічних порошоків проходить швидкий перехід до їх консолідації, що не дає змоги досягти високих показників очищення матеріалів від небажаних домішок.

Зважаючи на дані особливості МХ-термохімічної обробки тугоплавких сполук, доцільно використовувати цю технологічну операцію тільки для засипки

нанокристалічних порошків, що містять велику кількість небажаних домішок (рис.3.7, режим 1).

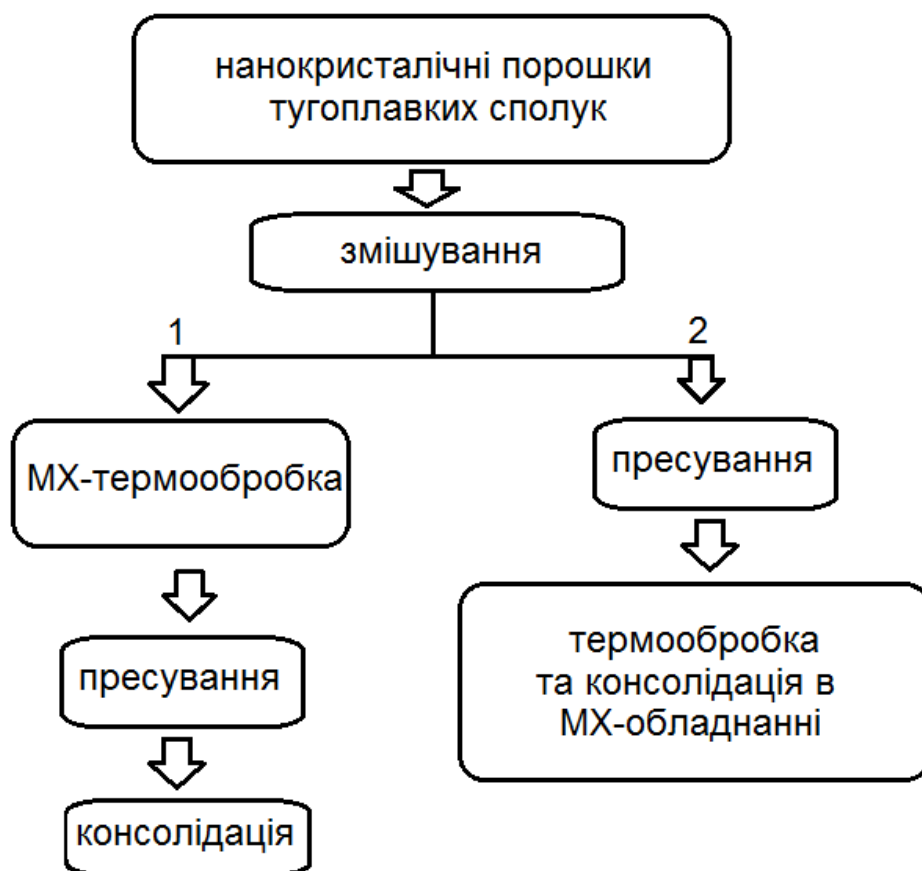


Рис. 3.7 – Технологічна схема отримання нанокристалічної кераміки

Для вихідних нанокристалічних порошків, що не містять великої кількості небажаних домішок, рекомендовано проводити комбіновану технологічну операцію термохімічної обробки та консолідації в одному МХ-обладнанні (рис.3.7, режим 2).

Проведені дослідження свідчать про перспективність методу МХ-термообробки як для нанопорошків з різним типом поглинання мікрохвильової енергії, так і для сумішей типу провідник-діелектрик, коли розігрівання об'єму йде за рахунок фази, яка добре абсорбує мікрохвильову енергію. Регулюючи вміст фази, яка поглинає МХ енергію, і рівномірно розподіляючи її за об'ємом суміші, можна успішно проводити термообробку різних видів матеріалів за рекордно короткий час, що складно провести в звичайних печах опору.

3.2. Особливості мікрохвильового спікання тугоплавких сполук у НВЧ-установках 2,45 ГГц

У нашій роботі основна увага була приділена дослідженню особливостей формування структури і властивостей наноструктурних матеріалів на основі тугоплавких сполук, що консолідуються методом МХС. 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 (TiN , Si_3N_4 , AlN), які по-різному поведуться під час дії на них мікрохвильового поля (2,45 ГГц). Так, компоненти, які входять до складу нанокompозиту TiN - 5 мас.% AlN , добре поглинають електромагнітну енергію мікрохвильового діапазону на частоті 2,45 ГГц, тоді як Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 «прозорий» на даній частоті при низьких температурах і вимагає введення додаткового «поглинача» для розігрівання матеріалу до 1000-1200°C, або використання високочастотних установок (до 30 ГГц) [134, 182].

3.2.1. Консолідація нанокристалічного порошку нітриду титану в мікрохвилях 2,45 ГГц

Лінійна усадка зразків нано- TiN , записана під час консолідації МХС і ТС, показана на рис.3.8. Зразки, отримані традиційним методом спікання з швидкістю нагрівання 45°C/хв. (ТС45) досягали максимального ступеню ущільнення (~99 % від теоретичного значення 5,43 г/см³) при температурі 1400°C. Максимум швидкості ущільнення для ТС45 консолідованого зразку в 0,075 1/сек досягнуто при 1230°C. Ущільнення нано- TiN в мікрохвилях проходило порівняно швидше. Максимум швидкості ущільнення в 0,086 1/сек був досягнутий тільки при 1242 °C, що пов'язано з нестабільним нагрівом та зміною швидкості нагрівання зразка від 30 до 45 °C/хв. Нестабільність швидкості нагрівання при МХС властива для всіх досліджуваних в роботі матеріалів і

пов'язана з особливостями поглинання електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону різними компонентами.

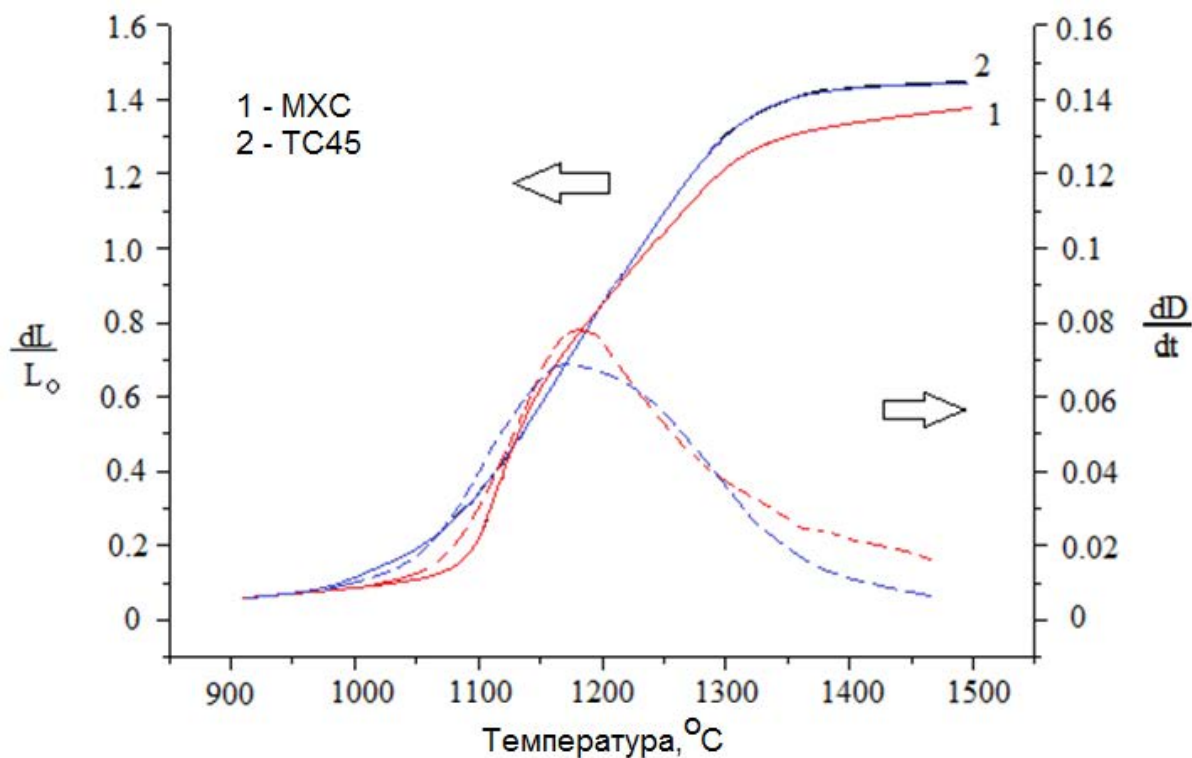


Рис. 3.8 - Залежність лінійної усадки і швидкості ущільнення від температури для нано-TiN, консолідованого МХС і ТС

У свою чергу, ступінь поглинання електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону залежить від щільності матеріалу, розміру частинок і структури пор [136-138,142,143]. Максимум щільності для консолідованих МХС зразків ~96 % від теоретичної був досягнутий при температурі ~1500 °С. Нітрид титану – це матеріал, що має високу електропровідність і, досягши щільності зразка ~80 %, його поверхня починає відбивати НВЧ хвилі, що у свою чергу призводить до зниження швидкості нагрівання і відповідно сповільнюється швидкість ущільнення зразка. З іншого боку, зберігаючи відкриту поруватість (канальна поруватість) до високих температур, можна істотно стримувати зростання зерен. Залишкова поруватість при мікрохвильовій обробці матеріалів з високою електричною провідністю є одним з основних стимулів однорідного нагрівання об'єму матеріалу. Так, вплив поруватості і розміру частинок на ущільнення порошків міді (матеріалу з високою

електричною провідністю) був раніше досліджений Монделем [142, 143]. Автори [142] відмічають, що порошкові пресовки з високою поруватістю і меншим розміром зерен взаємодіють з мікрохвилями ефективніше і їх нагрівання відбувається швидше. Зміна в швидкості нагрівання нанокристалічного нітриду титану безпосередньо пов'язана з проявом так званого «скін ефекту» в провідниках. Згідно рівнянням Максвелла (3.1) глибина проникнення електромагнітної хвилі δ в матеріал можна описати таким чином:

$$\delta = \left[\frac{\omega^2 \varepsilon \mu}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{\omega^2 \varepsilon^2 \xi^2}} - 1 \right) \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.1)$$

де ω - кутова частота ($2\pi f$), ε - діелектрична постійна, а μ -магнітна проникність.

У разі матеріалу з високою електричною провідністю його опір ξ дуже малий і $\omega^2 \varepsilon^2 \xi^2$ наближається до одиниці [183].

В даному випадку рівняння 3.2 можна представити з наступному вигляді:

$$\delta = \sqrt{\frac{2\xi}{\omega\mu}} \quad (3.2)$$

Згідно з проведеними розрахунками глибина проникнення мікрохвиль ($f=2,45$ ГГц) для нітриду титану складає ~ 5 мкм.

Ця глибина проникнення мікрохвиль достатня для успішного нагрівання нанокристалічних порошкових компактів з нітриду титану до високих температур, поки зберігається відкрита поруватість.

Зразки, консолідовані ТС зі швидкістю нагрівання 45 °C/хв., демонструють відносну густину близько $0,97$ при температурі 1400 °C. Згідно з побудованими кінетичними кривими ущільнення максимум швидкості ущільнення досягається при 1200 °C для зразків, спечених методами ТС і МХС (рис.3.8).

Кінетику росту зерен для процесів МХС і ТС залежно від температури і щільності матеріалу при неізотермічному нагріванні показано на рис. 3.9 - 3.10. Аналіз еволюції зерен нітриду титану в умовах неізотермічного нагрівання виявив прискорений ріст зерен в температурному інтервалі 1350 °C - 1500 °C [184]. Цей прискорений ріст зерен співпадає по температурному діапазону з

фінальною стадією ущільнення, що характеризується уповільненням швидкості ущільнення (рис. 3.8).

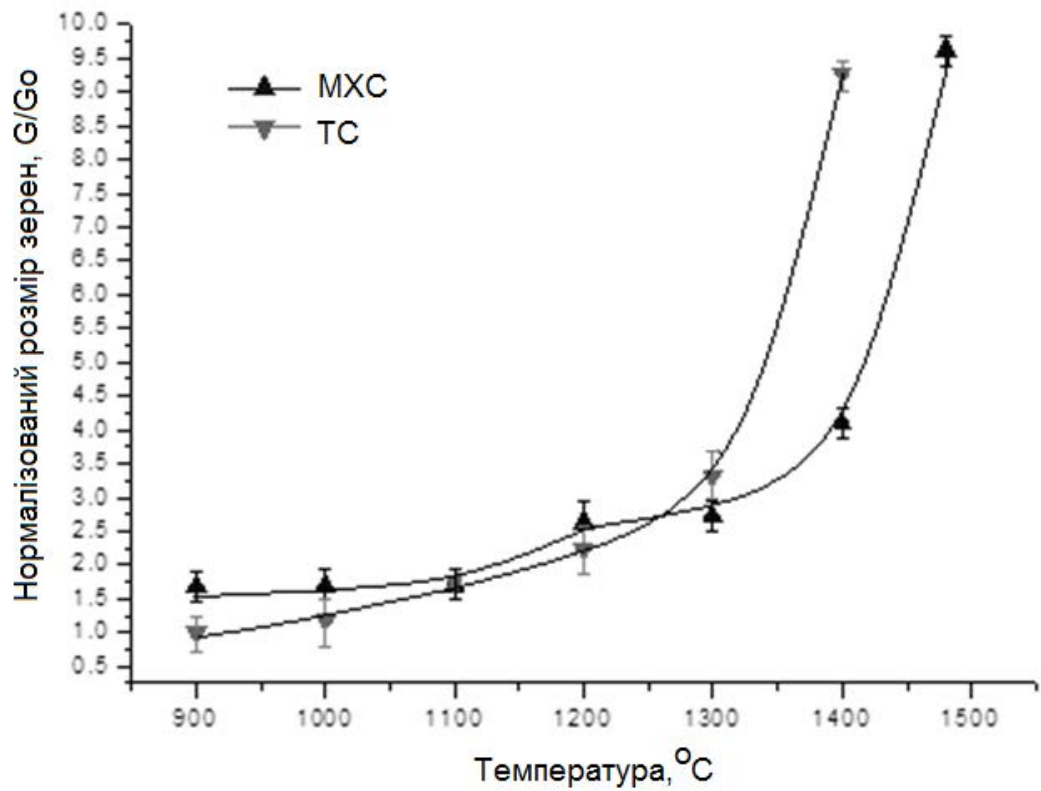


Рис. 3.9 - Залежність нормалізованого розміру зерен від температури

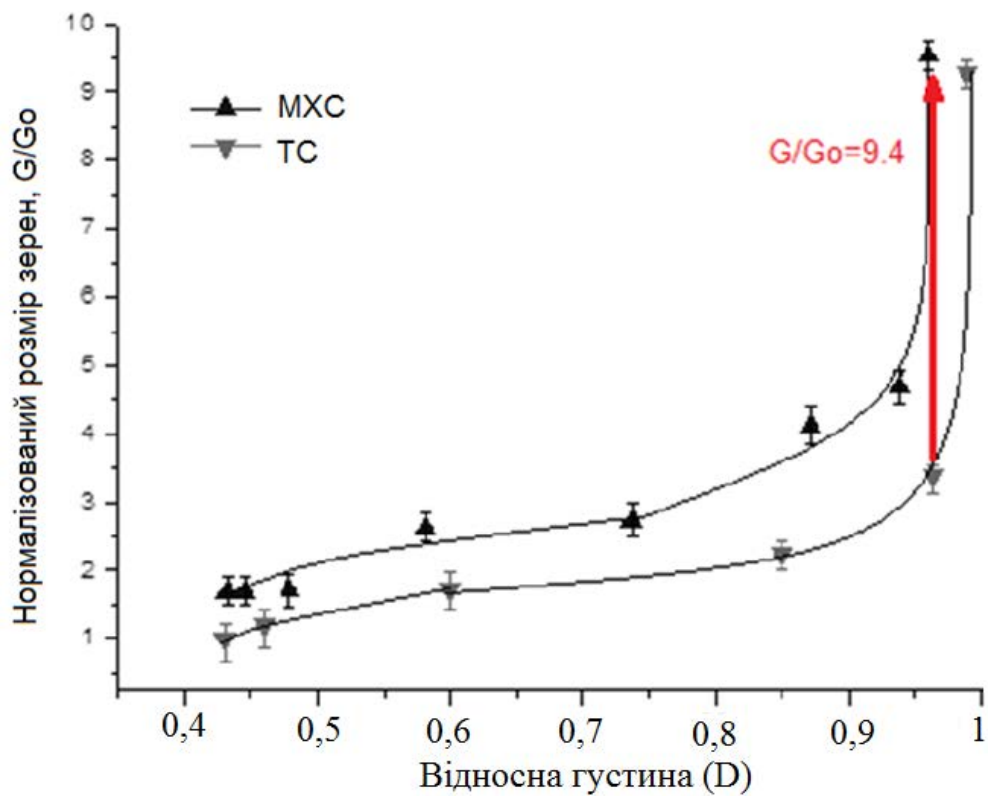


Рис.3.10 - Залежність нормалізованого розміру зерен від відносної густини

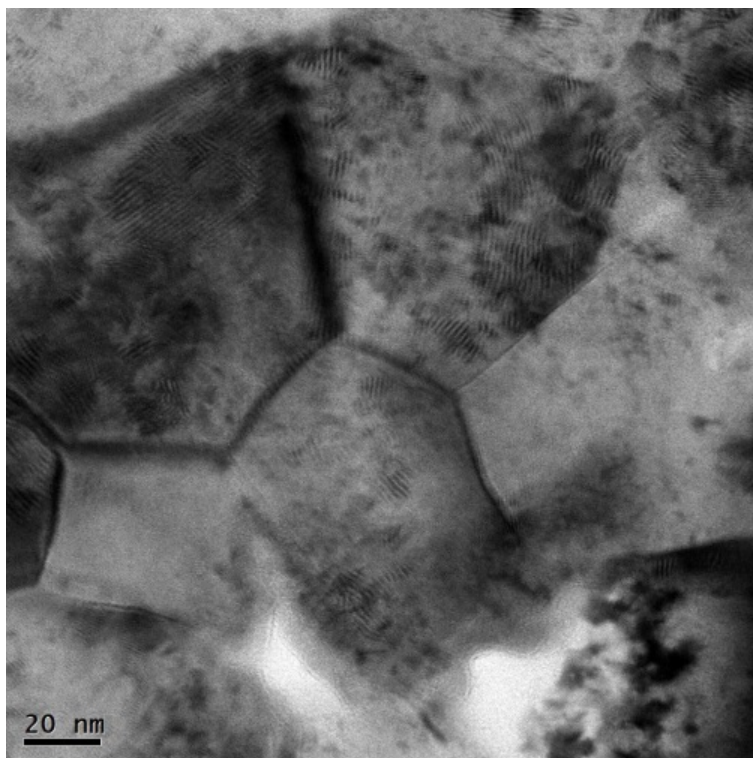
Аналіз температурної залежності нормалізованого розміру зерен (рис. 3.9) і швидкості ущільнення (рис.3.8) показує, що на початковій стадії спікання ($T < 1100-1200^{\circ}\text{C}$) найбільш вірогідним механізмом ущільнення є зернограничне просковзування. Як було раніше показано Ешбі, а потім розвинено його теорію іншими авторами, швидкість ущільнення при механізмі зернограничного просковзування в 10 разів вище, ніж при дифузійно-в'язкій течії [185]. В той же час ріст зерен при діючому механізмі зернограничного просковзування залишається найменшим (рис. 3.10).

Згідно з приведеними результатами максимальна швидкість ущільнення нанокристалічного порошку нітриду титану різними методами при мінімальному рості зерен досягається при температурі $\sim 1250^{\circ}\text{C}$ (рис.3.8).

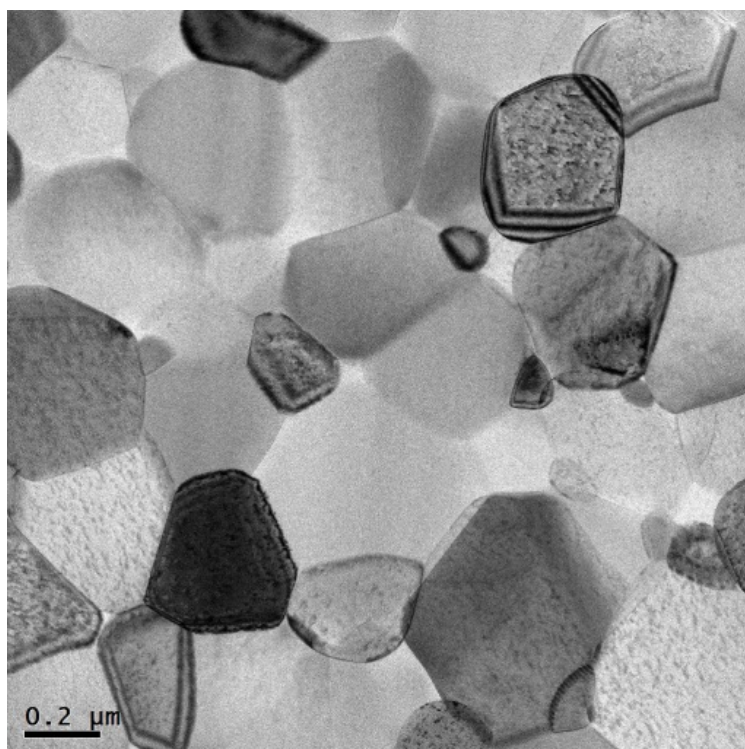
Дві стадії ущільнення були характерні для МХС і ТС: 1- нижче 1200°C - характеризується високою швидкістю ущільнення без істотного росту зерен; 2- вище 1300°C - стрімкий ріст зерен, що супроводжується зниженням швидкості ущільнення (рис. 3.9 - 3.10).

Під час спікання без тиску інтенсивна усадка зразків проходила аж до $\sim 95\%$ теоретичної густини зразків без істотного росту зерен (рис.3.10). Ці результати показують, що інтенсивний ріст зерен ($G/G_0 \geq 9$) починається тільки після завершення активної фази ущільнення, що проходить до температур $1200-1300^{\circ}\text{C}$.

Подібно до спікання без тиску динаміка росту зерен при мікрохвильовому спіканні нано-TiN характеризується майже лінійною траєкторією аж до $\sim 95\%$ теоретичної густини. Проте, при вищій густині, $>80\%$, мікроструктура зразків стає неоднорідною (бімодальною) внаслідок формування температурного градієнта всередині матеріалу (рис.3.11). Зі зменшенням поруватості оброблюваного компакту з нітриду титану зростає доля відбитої електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону, що призводить до виникнення градієнта температурного поля, як від поверхні зразка, так і його флуктуації в об'ємі матеріалу.



а



б

Рис - 3.11 ПЕМ мікрофотографії нано-TiN кераміки, консолідованої методом МХС при температурах: а - 1400°C, б - 1500°C

Як показано раніше, обидва процеси спікання МХС і ТС45 нанокристалічного порошку нітриду титану призводять до формування дрібноозеренної структури і досягнення густини ~95-97% від теоретичної при температурі 1400°C (рис. 3.8). Подальший нагрів зразків до температури 1500°C приведе до незначної зміни поруватості нітриду титану і неконтрольованого росту зерен (рис.3.10). Для характеристики структури досліджуваних матеріалів ми використовували електронну мікроскопію (ПЕМ). Досліджували зразки, спечені при температурах 1400°C і 1500°C, коли відбувається перехід до катастрофічного росту зерен зі зниженням швидкості ущільнення. Також були досліджені границі зерен нано-TiN, консолідованого різними методами. Ця інформація потрібна як для розкриття умов формування структури наноматеріалів, так і для оцінки механічних властивостей (твердість) отриманих матеріалів.

На рис. 3.11 - 3.13 показані мікроструктури зразків, спечених при температурах 1400°C і 1500°C методом МХС, досліджені за допомогою ПЕМ. Найменший розмір зерен ($d \sim 80$ нм) спостерігався для зразків, консолідованих методом МХС при температурі 1400°C (рис. 3.11 а). Підвищення температури спікання до 1500°C приводить до катастрофічного росту зерен (рис. 3.11 б). Мікроструктура МХ спечених зразків при цій температурі демонструє широкий розподіл по розмірах зерен від 150 нм до 400 нм, що викликано неоднорідністю розподілу електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону в об'ємі зразка.

Згідно з даними ПЕМ зерна TiN, консолідовані методом МХС, розміром 80 нм демонструють «чисті» границі зерен (рис. 3.12).

Зразок ТС45, спечений при температурі 1400°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 (рис. 3.13).

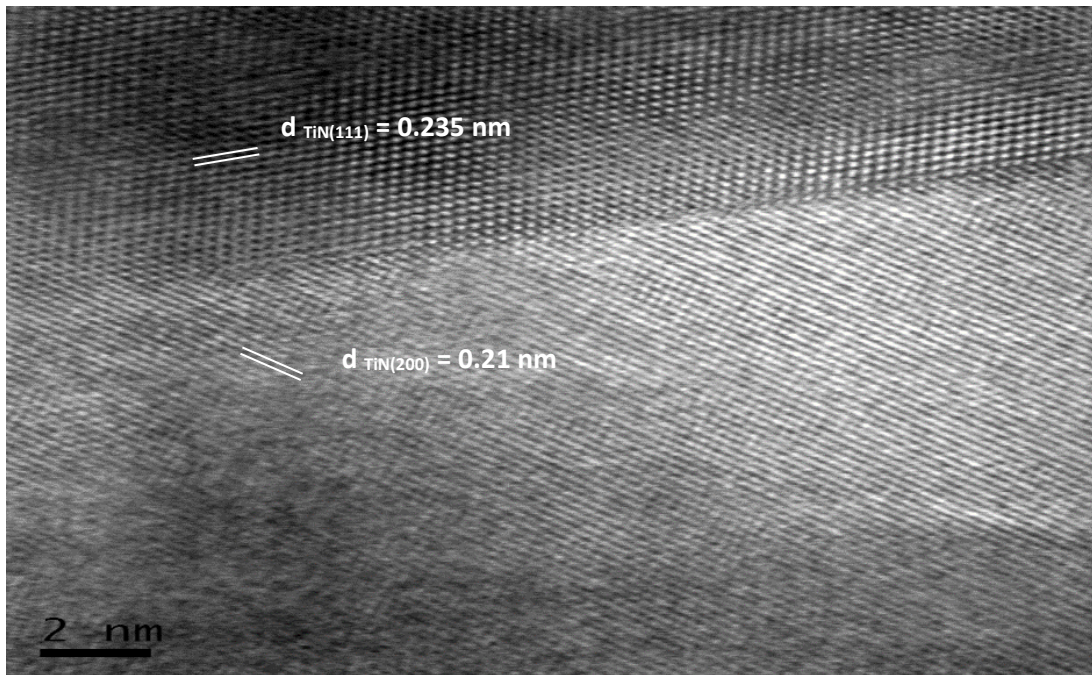


Рис. 3.12 - Границя зерен зразка нітриду титану, спеченого МХС при 1400°C

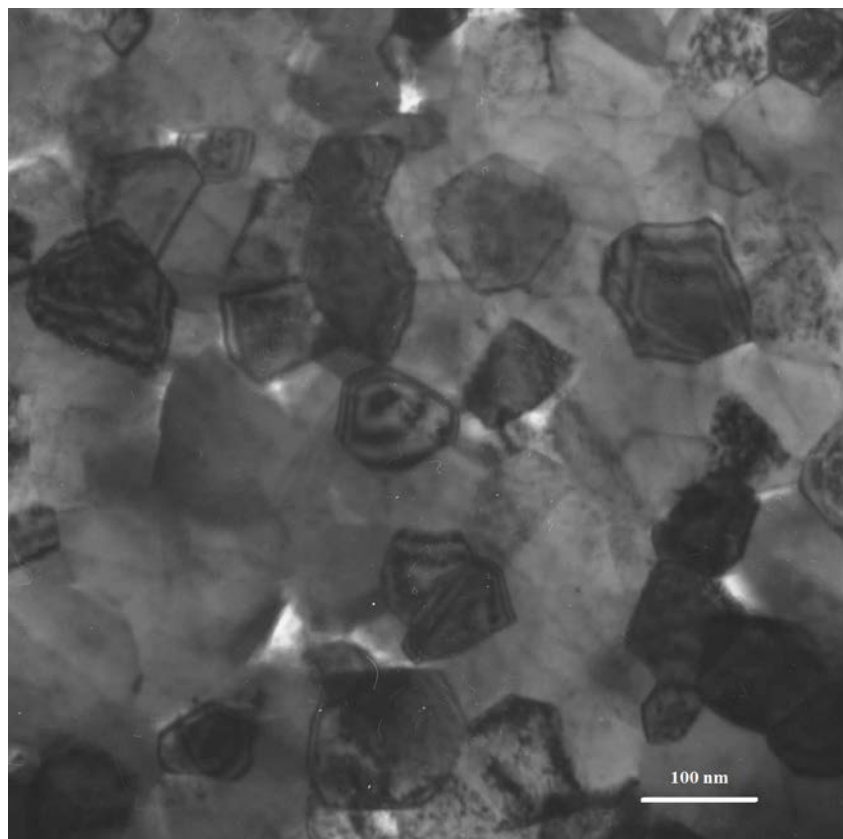


Рис. 3.13 - ПЕМ мікрофотографія нано-TiN кераміки, спеченої методом ТС45 при температурі 1400°C

Аналіз кінетики росту зерен був проведений згідно з рівнянням Арреніуса:

$$d(G^n - G_0^n)/dt = k \quad (3.3)$$

де G - середній розмір зерен при часі t , G_0 - початковий розмір зерен, n ($n \geq 2$) експонента росту зерен [186,187]. k є константою і визначається з рівняння:

$$k = k_0 \exp(-Q/RT) \quad (3.4)$$

де Q - енергія активації, T температура в градусах Кельвіна, k - константа передекспоненти, а R - газова постійна. Для неізотермічного випадку спікання $T = T_0 + ht$, де T_0 - початкова температура, T - поточна температура, а h - швидкість нагрівання.

$$d(G^n - G_0^n)/dt = k_0 \exp\left(-\frac{Q}{Rht}\right), \quad (3.5)$$

Енергія активації Q може бути визначена з рівняння Арреніуса в графічній формі як $\ln d(G^n - G_0^n)/dt$ від $1/T$.

Швидкість зростання зерен dG/dt може бути оцінена із співвідношення [188]:

$$\left(\frac{1}{G} \frac{dG}{dt}\right) = \frac{K_2}{G^{n(1-\rho)l}} \quad (3.6)$$

де ρ - густина зразка, l - лінійний розмір зразка. Після логарифмування:

$$\ln\left(\frac{1}{G} \frac{dG}{dt}\right) = \ln K_2 - n \ln G - l \ln(1 - \rho) \quad (3.7)$$

По нахилу лінії на графіку $\ln((1/G) \cdot (dG/dt))$ від $\ln G$ була визначена кінетична експонента росту зерна (n) [188]. Кінетична експонента росту зерна (n), оцінена по цьому методу в області температур від 1000°C до 1300°C, склала 3.9 і 3.1 для МХС і ТС, відповідно (рис. 3.14). Ці значення n для МХС і ТС вказують на високу ступінь гальмування росту зерен для нано-TiN до температури 1300 °C.

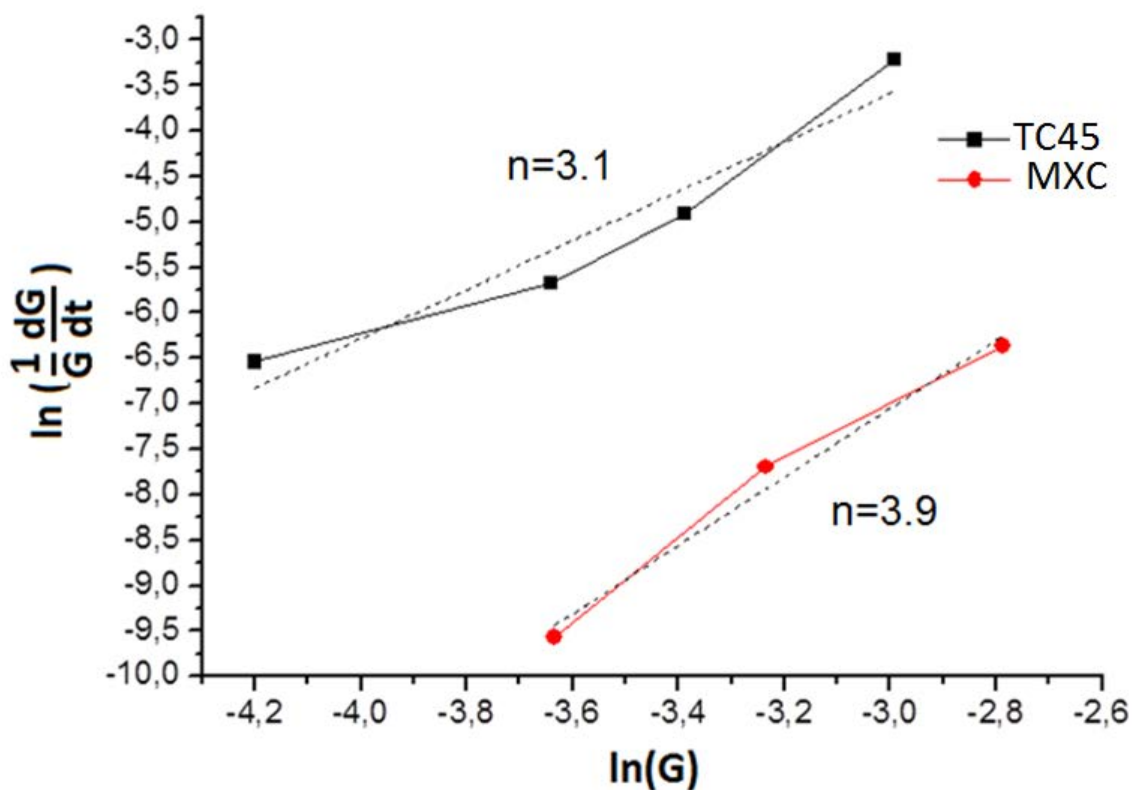


Рис. 3.14 - Залежність $\ln((1/G)(dG/dt))$ від $\ln(G)$ для нано-TiN, спеченого при температурах 1000-1300 °C

Експонента 3.1 свідчить про комбінацію двох механізмів: 2 - для рухливості чистих границь зерен і 4 - для випадку, коли пори призводять до натягнення границь зерен, перешкоджаючи їх переміщенню. В даному випадку переважає механізм пінінгування границь, поки існує відкрита пористість в матеріалі. У разі, коли $n=3,9$, домінує механізм росту зерен за рахунок стримування рухливості границь порами або включеннями.

У області температур вищих за 1300 °C переважає нормальний ріст зерен за рахунок зернограничної дифузії ($n = 2$).

Автори [189, 190] у своїх дослідженнях по консолідації нанокристалічного порошкового компакту з нітриду титана методом ТС в неізотермічному режимі (55°C/хв.) отримали подібні дані по росту зерен. Розрахована в роботі [189] експонента росту зерен і енергія активації для нанокристалічного порошку

нітриду титану 40 нм складала 3,2 і 400 кДж/моль, відповідно. В той же час при консолідації МХС нанокристалічного порошку нітриду титану, згідно авторів [190], енергія активації складала 230 кДж/моль та формувалась субмікронна структура (>220 нм). Розглядаючи той факт, що до температур близько 1300 °С зразки TiN зберігають наноструктурність і матеріал характеризується великим об'ємом границь зерен, можна допустити, що ріст зерен проходить переважно через зернограничну дифузію, ніж за допомогою дифузії в ґратках матеріалу (об'ємна дифузія).

На рис.3.15 наведено оцінку енергії активації для досліджуваних методів спікання.

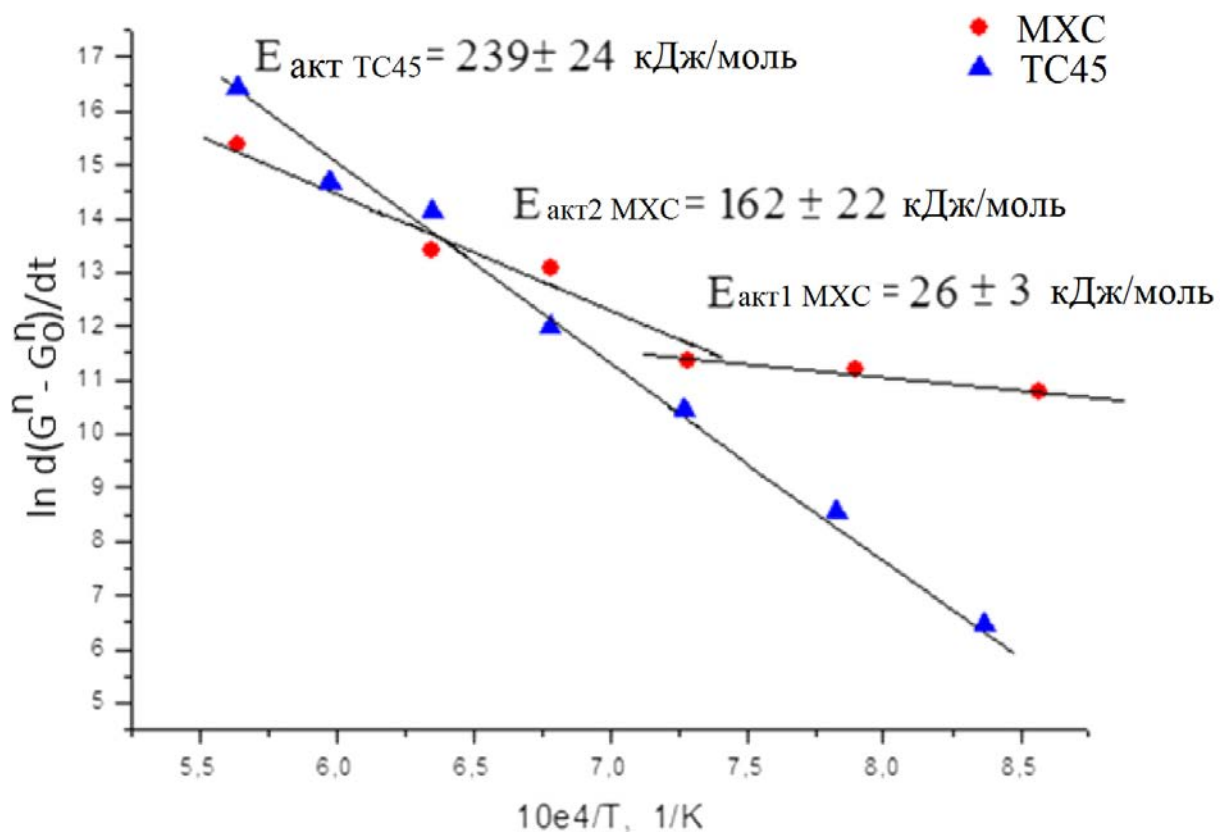


Рис. 3.15 - Визначення енергії активації Q з рівняння Арреніуса в графічній формі для нано-TiN

Ефективна енергія активації для ТС45 залишається постійною в усій області робочих температур і оцінюється на рівні $\sim 239 \pm 34$ кДж/моль. Постійність енергії активації допускає переважання одного механізму ущільнення в досліджуваному діапазоні. В той же час при МХС консолідації

нанокристалічного нітриду титану визначено дві стадії ущільнення, відмінні по енергіях активації. У низькотемпературній області 900-1100°C значення енергії активації оцінюється на рівні $\sim 26 \pm 3$ кДж/моль. Такий низький рівень енергії активації може свідчити про формування рідкої фази на контактах між частками, що призводить до їх просковзування без істотного росту. У ділянці вищих температур 1200-1500°C значення енергії активації зростає до 162 ± 22 кДж/моль, що свідчить про збільшення вкладу об'ємної дифузії ($E_v = 150-220$ кДж/моль) [190, 191]. Відмінності в значеннях ефективної енергії активації передбачають наявність різкого переходу від області, де домінує зерногранична дифузія з проходженням перегрупування частинок, до області переважання об'ємної дифузії.

Однією із структурно чутливих характеристик матеріалу є твердість. Зі зменшенням розміру зерен (особливо для матеріалів з розміром зерна менше 100 нм) на твердість починають істотно впливати границі зерен, об'єм яких зростає пропорційно зменшенню розміру зерна [192].

Для оцінки взаємозв'язку між розміром зерен спеченої кераміки і її механічних властивостей використовувалося модифіковане рівняння Петча-Хола [100]. Розрахункові значення твердості порівнювали з даними, отриманими в ході вимірювання твердості нанокристалічного нітриду титану, спеченого методами МХС і ТС45, по Віккерсу і нанотвердості.

Проведена раніше в роботі [102] оцінка залежності твердості від розміру зерен показала, що максимум твердості в 32ГПа для нанокераміки на основі нітриду титану може бути досягнутий при розмірі зерен ~ 10 нм (розмір порівняний з критичним розміром джерела дислокацій Франка-Ріда). Враховуючи той факт, що при отриманні щільної нанокераміки в умовах МХС мінімальний ступінь росту частинок нітриду титану складає $\sim 4,5$. Відповідно для формування структури з розміром зерен ~ 10 нм та досягнення максимальних значень твердості в умовах мікрохвильового спікання необхідно використовувати нанопорошок з розміром частинок 3-5 нм. Дані про властивості МХС і ТС45 спечених зразків представлені в таблиці 3.2.

Розрахована максимальна твердість в 25 ГПа може бути досягнута для зразків з розміром зерен ~ 80 нм, спечених методом МХС при температурі 1400°C .

Таблиця 3.2 - Механічні властивості нітриду титану

Метод консолидації	T, $^{\circ}\text{C}$	Відносна густина	d, нм	H_p , ГПа	HV, ГПа	Нанотвердість, ГПа	E, ГПа
МХС	1400	0,95	80	25	$20,8 \pm 2,4$	$23,09 \pm 1,56$	283 ± 21
МХС	1500	0,96	200	22	$21 \pm 2,2$	$24,09 \pm 1,6$	301 ± 18
TC45	1400	0,97	155	23	$21,9 \pm 1,9$	$25,89 \pm 3,04$	314 ± 45

d - середній розмір зерен, оцінений по ПЕМ мікроструктурам, H_p – твердість, розрахована по рівнянню 1.2

Розрахункове значення твердості добре узгоджується з даними, отриманими при вимірі нанотвердості нітриду титану для цього зразка $\sim 23,09 \pm 1,56$ ГПа, але перевищують значення твердості, виміряні по Віккерсу $\sim 20,8$ ГПа. Консолідовані МХС зразки при 1500°C і зразки TC45, оримані при 1400°C , демонструють співставні значення густини, розміру зерен та твердості по Віккерсу (~ 21 - 22 ГПа), яка співпадає з розрахунковими значеннями твердості. Проте, виміряні значення нанотвердості вище прогнозованих по рівнянню Петча-Хола.

Розбіжності в даних по твердості можна пояснити, як впливом залишкової пористості, так і відмінностями в методиках вимірів твердості [193]. Автори [193] досліджували вплив геометрії індентора Берковича і Віккерса на результати тестів по ідентуванню різних матеріалів. Вони визначили, що на значення виміряної твердості впливають не лише характеристики матеріалу (фазовий склад, структура, поруватість і так далі), але і геометрія індентора. У

разі об'ємних матеріалів максимальні значення пластичної деформації і твердості були отримані для індентера Берковича порівняно з Віккерсом.

На рис. 3.16 показана крива навантаження – розвантаження, отримана при вимірі нанотвердості зразка нано – TiN, спеченого методом МХС (1400°C).

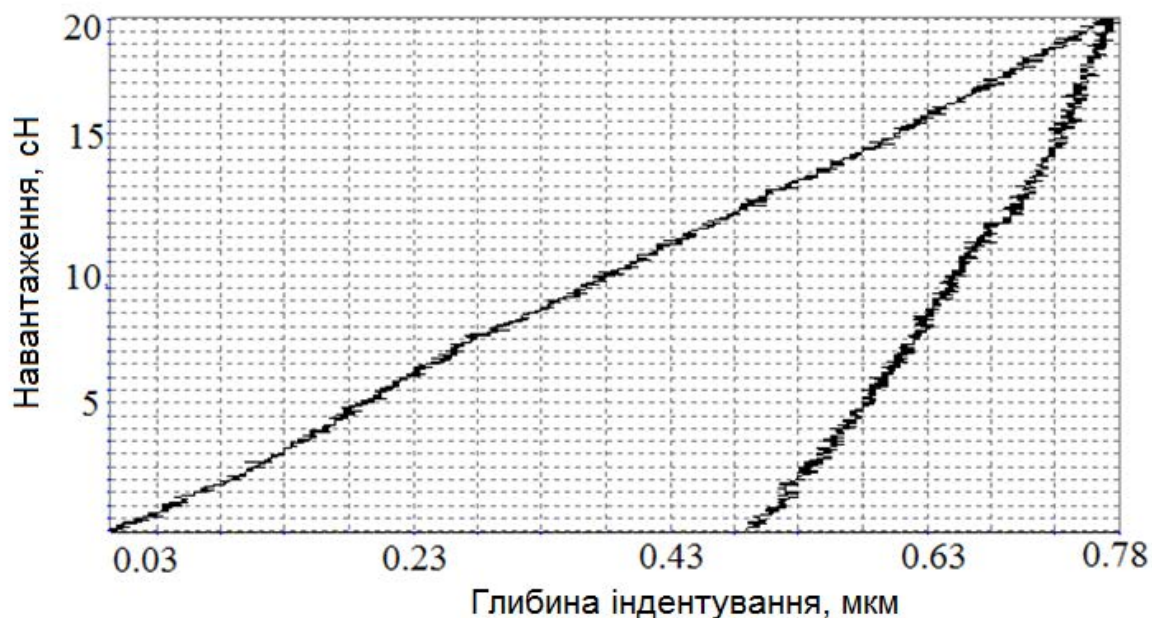


Рис. 3.16 - Крива навантаження-розвантаження для МХС консолидованого нано TiN при 1400°C.

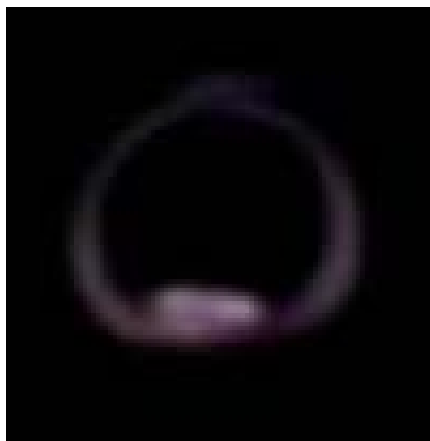
Згідно проведеної оцінки при проведенні тестів по наноіндуванню в об'ємі матеріалу під індентером знаходяться 8-10 зерен нітриду титану з середнім розміром ~80 нм (при глибині індування ~80 мкм). За даних умов вплив поруватості на точність вимірів незначна. Тести на визначення твердості по Віккерсу охоплюють більший об'єм матеріалу, отже, вплив поруватості на точність вимірів твердості і модуля Юнга стає істотнішим.

3.2.2 Нестационарні ефекти при мікрохвильовому спіканні нанокристалічного порошку нітриду титану у НВЧ-установках 2,45 ГГц

Як було показано раніше, нітрид титану, що має електропровідність, добре поглинає електромагнітну енергію на частоті 2,45 ГГц. Він широко використовується, як компонент, що входить до складу керамічних і метало - керамічних композитів перспективних для НВЧ-спікання. Раніше було

досліджено консолідацію МХС зразків нітриду титану прямокутної форми 15x15x5 мм. В цьому розділі роботи розглянуто особливості процесу консолідації МХС нанокompозитів на основі нітриду титану з різним відношенням довжини до висоти зразків.

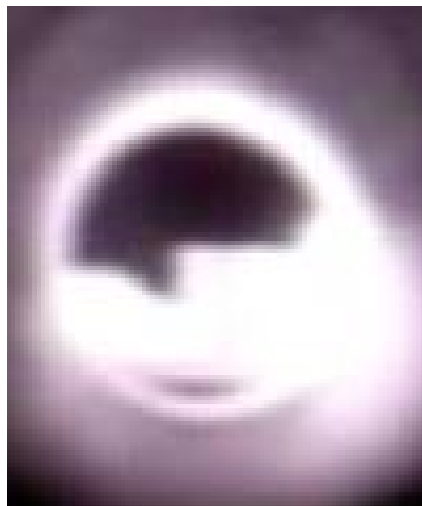
Об'єктом дослідження був нанопорошок нітриду титану (70нм), отриманий плазмохімічним синтезом РСТ лтд. (табл. 2.1), який формували двостороннім пресуванням в сталевій прес-формі в пресовки прямокутної форми розміром 45x7x5 мм (Д×Ш×В). На рис.3.17 показаний загальний вигляд зразка в камері мікрохвильової печі (за даними відеофіксації) під час його нагрівання в мікрохвильовому полі (2,45 ГГц, 900 Вт, в протоці газу - азот).



а



б



в

а - 800°C, б-1100°C (додано 1 світлофільтр), в - 1500°C (доданий 2 світлофільтри)

Рис. 3.17 - Загальний вигляд зразка з нітриду титану під час його термообробки в мікрохвильовій печі

Також потрібно відмітити різницю в нагріванні пресовок нанокристалічного порошку нітриду титану з розміром 15 нм (рис. 2.12) та 70 нм (рис. 3.18).

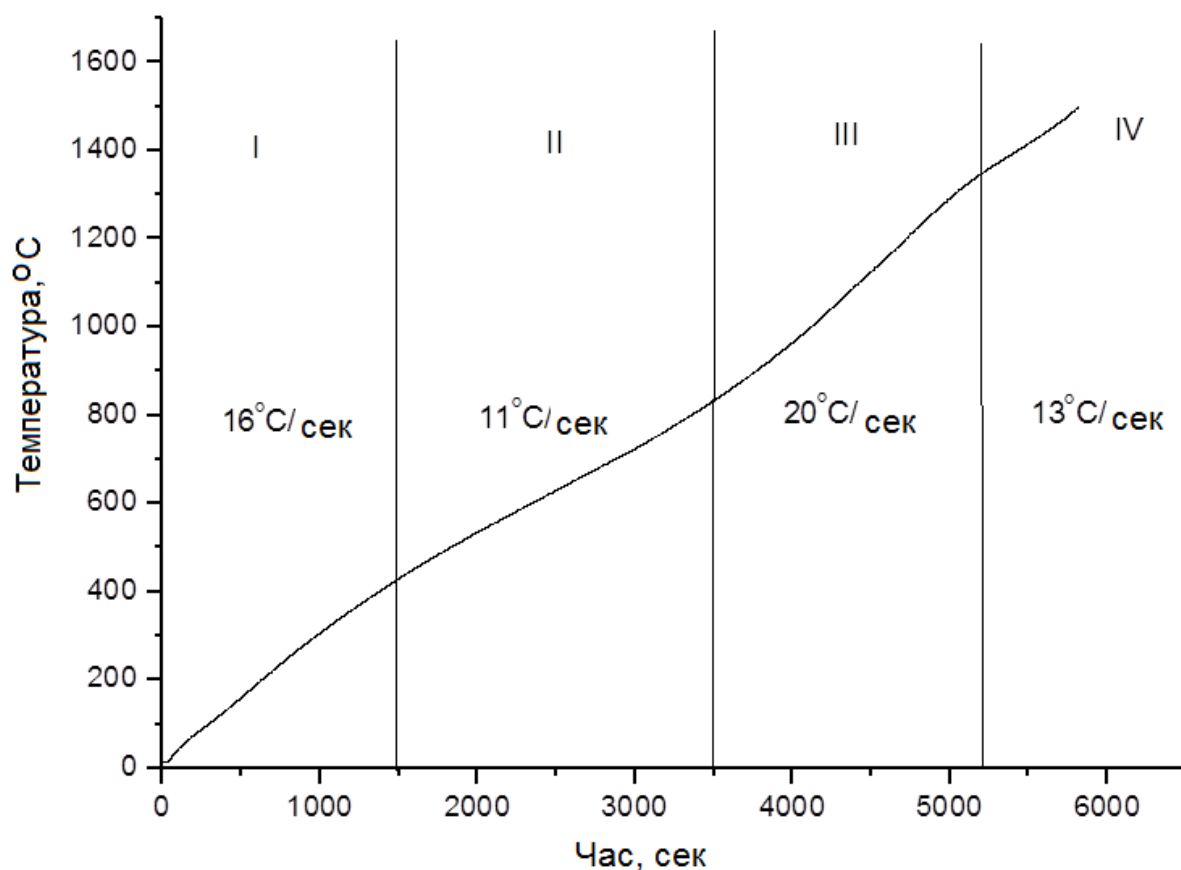


Рис. 3.18 - Режим спікання пресовки розміром 45×7×5 мм (Д×Ш×В) з нанокристалічного порошку нітриду титану в мікрохвилях

Більша питома поверхня для нанопорошку 15 нм абсорбує більшу кількість домішок та сприяє більш швидкому розігріву пресовки на початковій (до 400°C) стадії, але потрібно відмітити різницю в формі оброблюваних в мікрохвилях зразків. Обидва порошки демонструють стадійність процесу нагрівання в мікрохвильовому полі [184, 194].

Аналіз режиму нагрівання нітриду титану (70 нм) виявив «ступінчастий» вид залежності температури від часу (рис.3.18). Умовно стадії нагріву можна розділити на: I етап до ~400°C швидкість нагріву складала 16°C/хв.; II етап 400 - 800°C швидкість нагріву знижується до 11°C/хв.; III етап 800 - 1300°C

(виникнення спалахів на зразку (рис.3.17б)) швидкість нагріву зростає до $20^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$; і IV етап $T > 1300^{\circ}\text{C}$ швидкість нагріву знижується до $13^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$

Зміна швидкості нагрівання досліджуваного матеріалу обумовлена проходженням реакцій на поверхні нанопорошку: на першому етапі - саморозігрів до $\sim 400^{\circ}\text{C}$ проходив за рахунок поглинання НВЧ-енергії адсорбованою вологою і домішками на поверхні. На другому етапі ($T > 600^{\circ}\text{C}$) починається інтенсивна усадка пресовки з нітриду титану, що проявляється в зміні міри поглинання електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону внаслідок зміни поруватості зразка [142,143]. У діапазоні температур $900-1300^{\circ}\text{C}$ на поверхні зразка спостерігалися спалахи - утворення НВЧ-факела. Раніше подібні ефекти досліджувалися в роботах [195, 196]. Так в роботі [196] визначено, що розряди виникають на поверхні кристала КВг під час опромінення його НВЧ випромінюванням 75 кВт при тривалості імпульсу 20 мкс . Збільшення тривалості НВЧ імпульсу призводило до переходу повторно-емісійного електронного розряду в плазмовий контрагирований розряд - мікрохвильовий пробій (МП). При утворенні МП фіксувалося сильне поглинання НВЧ потужності ($50-100\%$) і формування каналу пробою, орієнтованого вздовж електричного поля НВЧ хвилі, що яскраво світиться. Мікроплазмові розряди локалізувалися в руслі каналу пробою і на кінцях мікротріщин в приповерхневих шарах кристала КВг. Для полікристалічного зразка нітриду титану мікроплазмові розряди фіксували (за даними відеоспостереження) в області зламу зразка упродовж $\sim 15\text{ хв.}$ (рис.3.17б).

У роботі [196] на прикладі звичайної побутової мікрохвильової печі (МП) (900 Вт , $2,45\text{ ГГц}$) був зібраний реактор, що дозволяє генерувати плазму в робочому просторі печі і одночасно проводити в ній синтез нанопорошків, використовуючи різні газові середовища. У цьому пристрої в МП було успішно синтезовано порошок нітриду титану, використовуючи оксид титану як прекурсор. Проте, можлива і зворотна реакція при певних умовах.

При температурі вище $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ (IV етап) нано-TiN досягає густини $90-95\%$ теоретичної і починає відбивати велику частину електромагнітної енергії, що проявляється в зниженні швидкості нагрівання до $13^{\circ}\text{C}/\text{хв.}$

Під час спікання зразок розколовся по довжині на 2 частини: 3 см і 1 см (рис.3.19). Візуальне дослідження розколу виявило великі включення білого кольору на його поверхні.

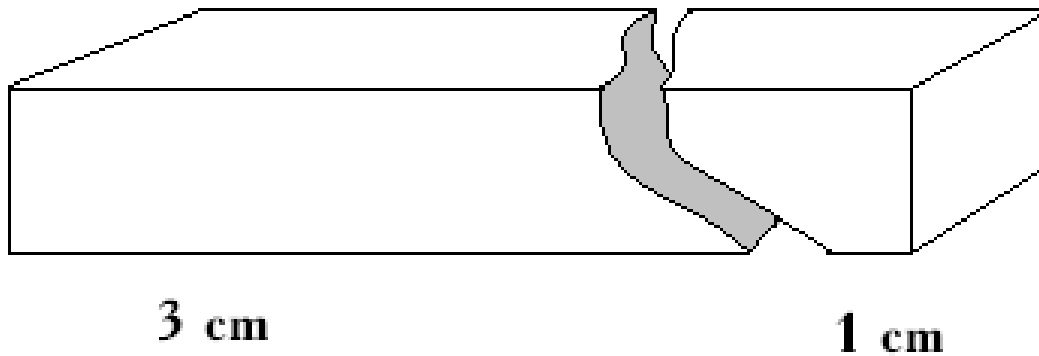
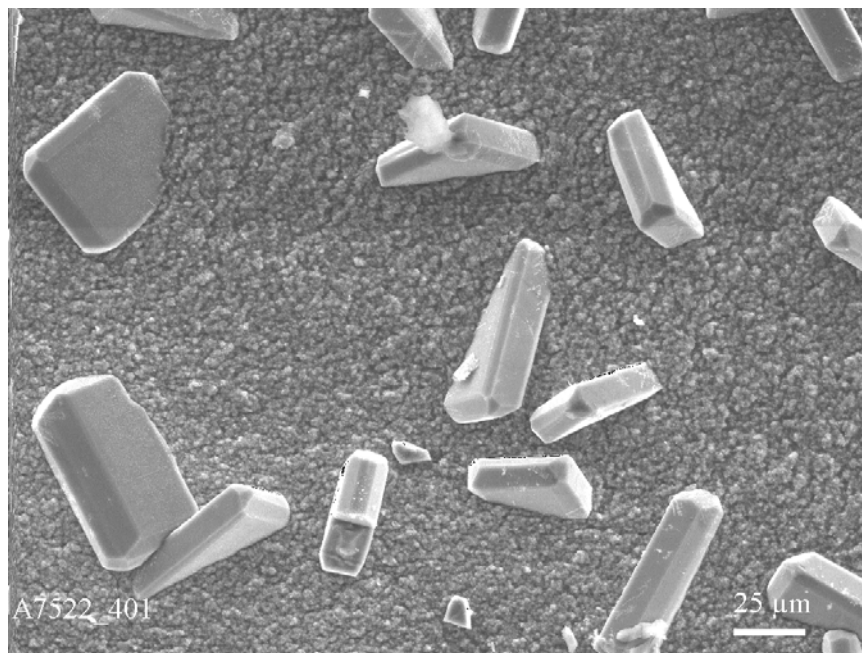


Рис. 3.19 - Загальний вигляд зразка після МХС

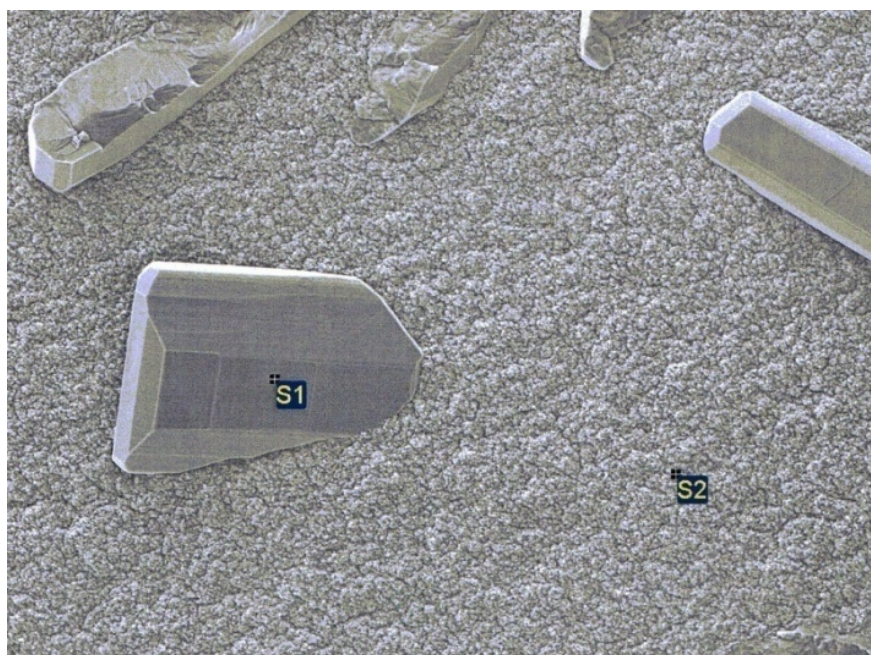
3.2.3. Дослідження мікроструктури зразка, обробленого в НВЧ полі

Як вже було відмічено, на поверхні розколу зразка, на тлі дрібнозернистої структури, були виявлені великі кристали (рис.3.20).

Дослідження поверхні спеченого матеріалу з дрібнозеренною структурою (S1) і великих кристалів (S2) на поверхні зламу за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії показало, що дрібнозеренна структура складається виключно з нітриду титану, тоді як монокристали містять Ti - O - Al (рис.3.21)



а



б

а- загальний вигляд, б - область дослідження енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії

Рис. 3.20 – Мікроструктура поверхні розколу після спікання в мікрохвилях нанокристалічного нітриду титану

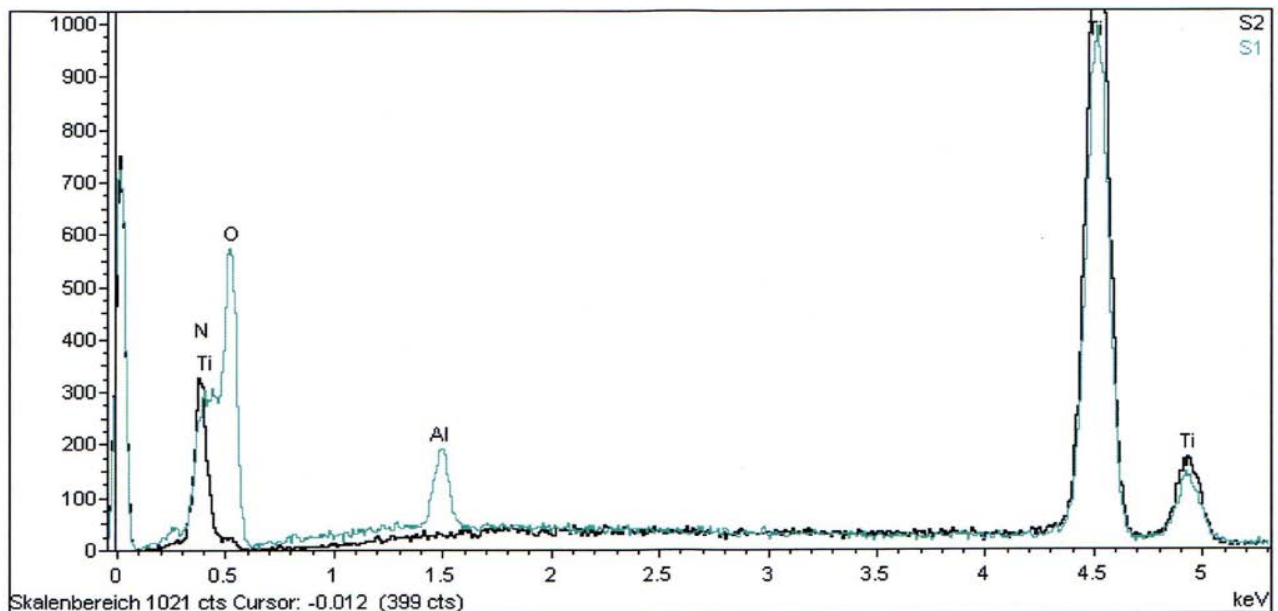


Рис. 3.21 - Енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз поверхні зразка нітриду титану, консолідованого в НВЧ полі

Згідно з даними рентгенофазового аналізу - це монокристали оксиду титану (рутил) з домішкою оксиду алюмінію. Наявність оксиду алюмінію в структурі викликана перенесенням матеріалу з муліт-кремнеземного реактора на поверхню зразку нітриду титану під час обробки в НВЧ полі при формуванні НВЧ факелу.

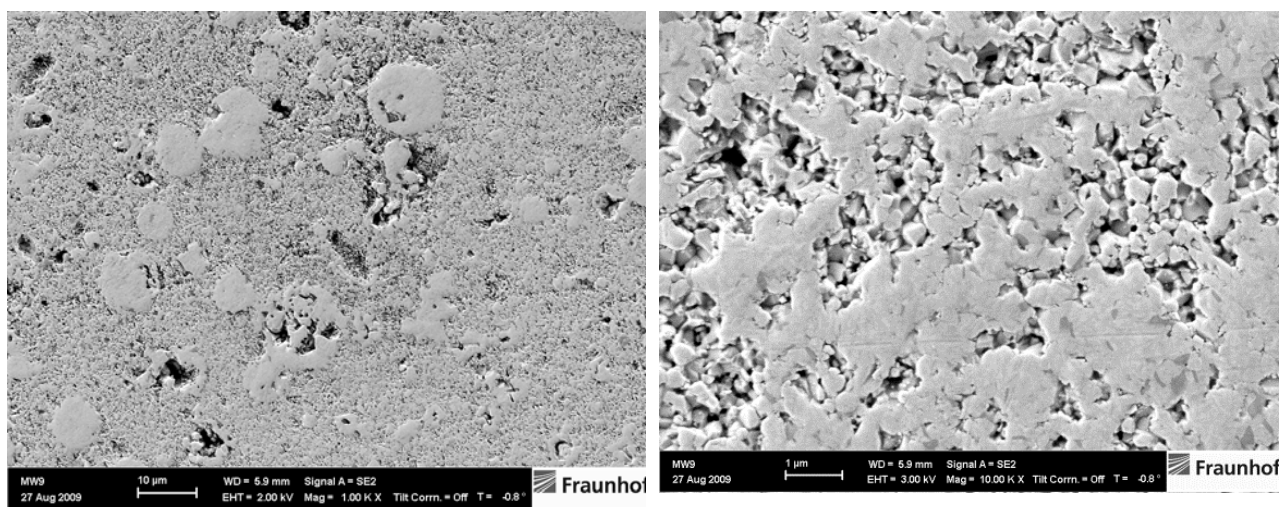
Нітрид титану має досить хорошу провідність аж до високих температур (температурний коефіцієнт електроопору при 20-1730°C дорівнює $\sim 2,48 \cdot 10^{-3}$ 1/K). При досягненні густини матеріалу в 60-80 % від теоретичної і розігріву зразка до температури $\sim 1000^\circ\text{C}$ зростає вірогідність утворення мікроплазмових розрядів НВЧ-полем, що активуються, в місцях мікротріщин і сколів на поверхні зразка [195]. Ріст монокристалів оксиду титану проходив в місці горіння НВЧ-факела на поверхні матеріалу по методу високотемпературної високоградієнтної хімічної транспортної реакції. Згідно з даними хімічного аналізу вихідного порошку нітриду титану він містить 5,8 мас.% кисню (див. табл.3.1), який локалізований в об'ємі матеріалу у вигляді оксиду і оксинітриду титану. В період горіння НВЧ-факела TiO_2 і TiON виконують роль центрів нуклеації і росту монокристалів оксиду титану (рис.3.20).

Для досліджуваного матеріалу ріст монокристалів TiO_2 відбувався в місцях перенесення кисню і алюмінію (затравка) в структуру зразка нітриду титану з муліт-кремнеземної труби (реактора) з подальшим його окисненням по реакціях:



Ріст монокристалів і епітаксialьних плівок оксиду титану (рутил) раніше був успішно реалізований на підкладці з оксиду алюмінію в роботах [197, 198]. Також, ріст епітаксialьної (100) плівки TiO_2 за рахунок окислення покриття з нітриду титану на підкладці SrTiO_3 , розігрітій до 1000°C , проводили в роботі [199].

Для дослідження структури в об'ємі зразка спечений матеріал (частина зразка довжиною ~ 3 см) був розрізаний навпіл і відполірований. Дослідження структури спеченого зразка виявили області, де переважають зерна сферичної форми розміром в 5-15 мкм (рис.3.22).



а

б

а – загальний вигляд, б – область з дрібнозеренною структурою

Рис. 3.22 - Мікроструктура МВ-консолідованого порошку TiN

Подібне зональне обособлення спікання раніше було виявлене для подібного нанопорошку нітриду титану, консолідованого електророзрядним спіканням [200].

За допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (рис. 3.23) був проведений аналіз областей з однорідною дрібнозеренною структурою (рис. 3.22б) і області сферичної форми (рис. 3.24).

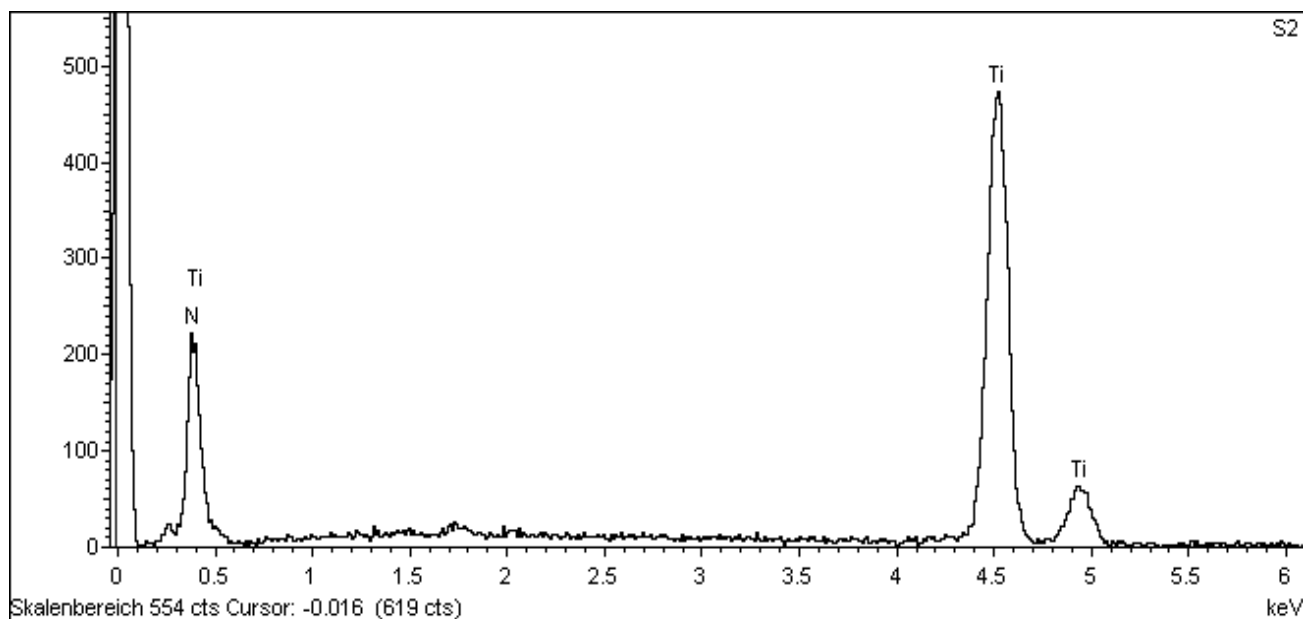


Рис. 3.23 - Енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз консолідованого МХС порошку TiN

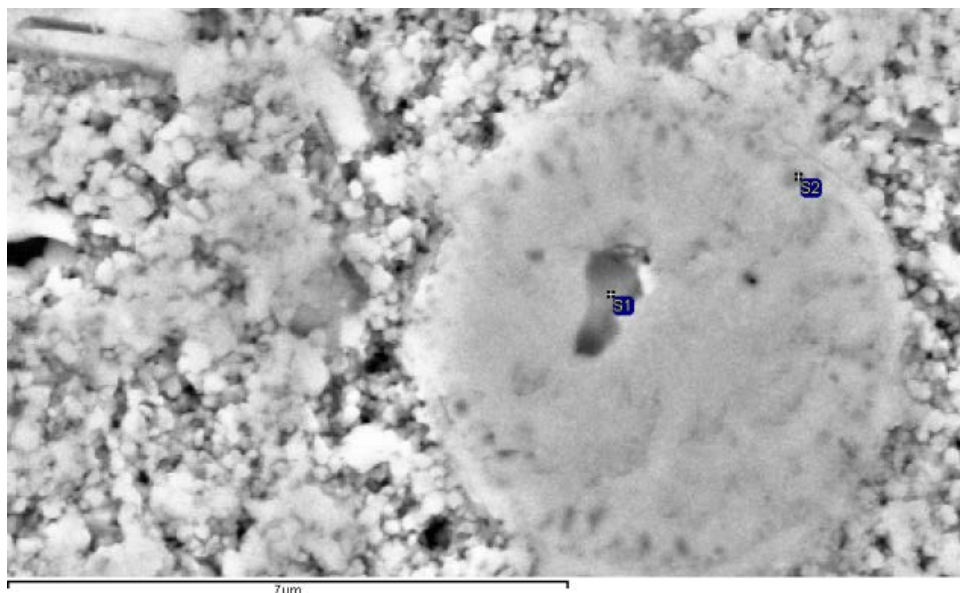


Рис. 3.24 - Мікроструктура області, що містить сферичні зерна

Аналіз показав, що в досліджуваних областях з однорідно дрібною структурою не було фазових змін (рис. 3.23), а сферичні області (рис.3.24) складаються виключно з нітриду титану (рис.3.25).

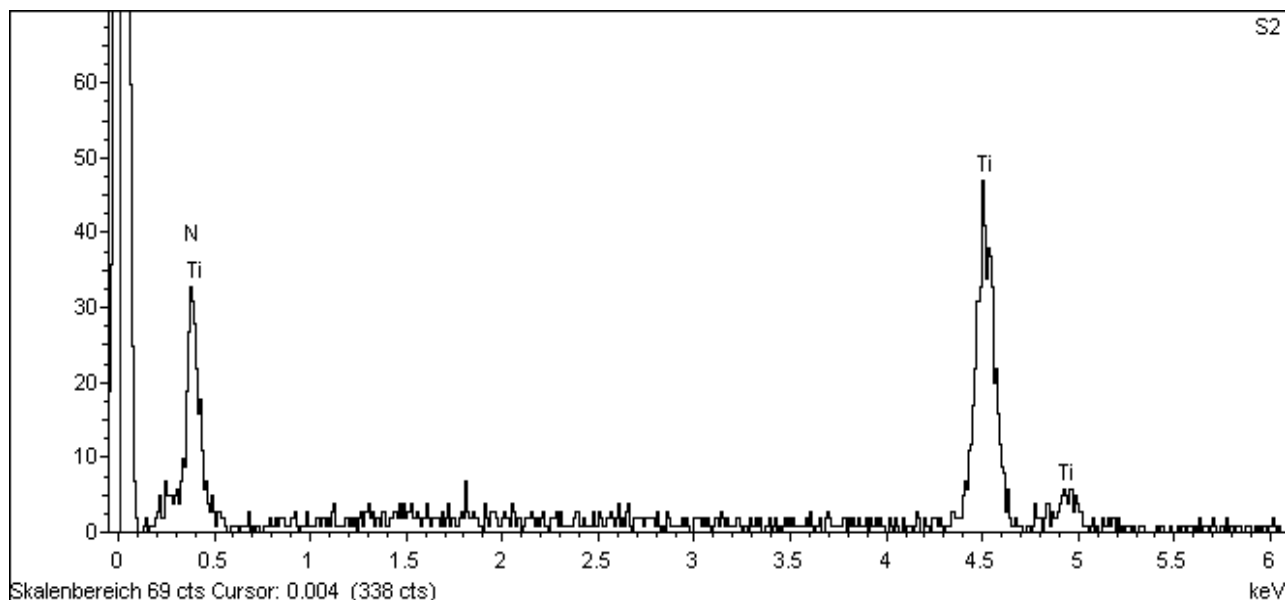


Рис. 3.25 - Енергодисперсійний рентгенівський спектральний аналіз сферичних зерен TiN

Зональне обособлення спікання і виникнення щільних структур сферичної форми в нітриді титану під час МВ-консолідації говорить про його неоднорідний нагрів.

Враховуючи неоднорідність розподілу електромагнітного поля за робочим об'ємом мультимодової НВЧ-печі, зростає вірогідність виникнення локально перегрітих областей в об'ємі оброблюваного матеріалу і зонального обособлення ущільнення з утворенням сферичних агломератів. Області сферичних агломератів утворюються переважно в об'ємі матеріалу і не спостерігаються на його поверхні, в області мікроплазмових розрядів (рис.3.20).

3.2.4. Властивості консолідованих МХС нанопорошків нітриду титану

Твердість по Віккерсу вимірювали на відполірованої поверхні зразка під навантаженням 50 грамів. Окремо була визначена мікротвердість областей зерен сферичної форми і матеріалу між ними. Виміряна твердість матеріалу в областях сферичної форми зерен складала - $20,5 \pm 1,3$ ГПа, а в областях з дрібнозеренною структурою $12,8 \pm 2,1$ ГПа. Різниця в значеннях мікротвердості для різних областей спеченого нітриду титану свідчить про температурні флуктуації, що виникають в об'ємі зразка під час його консолідації в НВЧ полі. При роботі з

матеріалами, що мають велике співвідношення лінійних розмірів, наприклад довжини до ширини (висоти), як в нашому випадку, потрібно враховувати можливість утворення температурного градієнту. А для матеріалів з високою електропровідністю – утворення НВЧ-розряду.

3.3. Вплив масштабного чинника (розміру виробу) на формування структури і властивостей при консолідації МВС композиційних матеріалів

Зважаючи на особливості формування структури та властивостей матеріалу на основі нітриду титану з різним співвідношенням лінійних розмірів, було проведено ряд досліджень по мікрохвильовому спіканню композитів на основі тугоплавких сполук [201]. Композити на основі нітриду титану та нітриду кремнію були обрані, зважаючи на їх різну поведінку в НВЧ полі 2,45 ГГц.

3.3.1. Консолідація в мікрохвилях композитів Si_3N_4 - 6мас.% Y_2O_3 - 8мас.% Al_2O_3 і TiN – 5 мас.% AlN

Режими нагрівання досліджуваних матеріалів представлені на рис. 3.26.

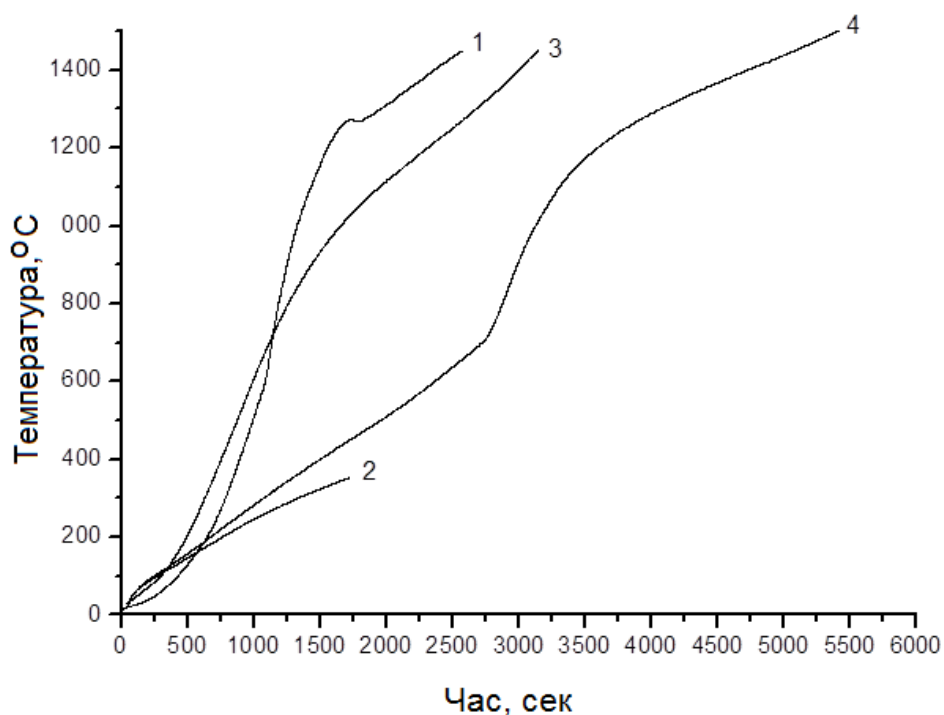


Рис. 3.26 - Режими спікання нанокристалічних порошків в мікрохвилях:
1 - TiN - 5мас.% AlN , 2 - Si_3N_4 - 6мас.% Y_2O_3 - 8мас.% Al_2O_3 , 3 - SiC , 4 - Si_3N_4 - 6мас.% Y_2O_3 - 8мас.% Al_2O_3 на підкладці SiC

Область активного розігрівання нанокompозиту з нітриду кремнію (рис.3.26) добре узгоджується з даними по зміні провідності досліджуваного матеріалу, що була досліджена в роботі [269] (рис. 3.27).

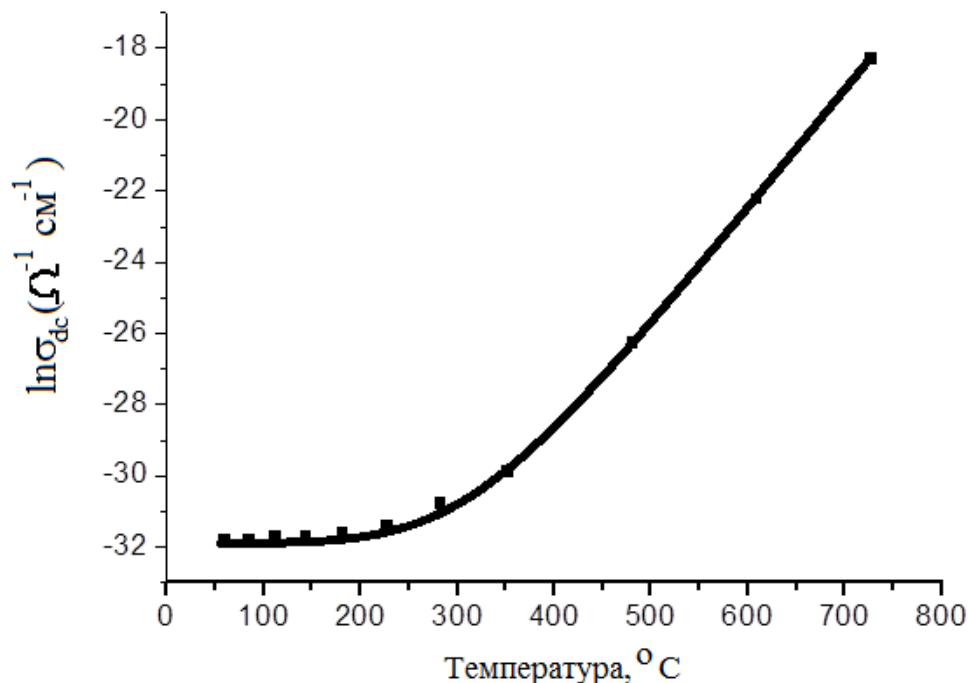


Рис. 3.27 - Температурна залежність провідності кераміки з нітриду кремнію [202].

Так, згідно з дослідженнями [202], в ділянці низьких температур ($T < 350^\circ\text{C}$) dc провідність нітриду кремнію не залежить від температури (рис.3.27). З підвищенням температури ($T > 350^\circ\text{C}$), dc провідність нітриду кремнію зростає експоненціально.

Згідно з отриманих даних компакт складу $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ нагрівається із швидкістю $6^\circ\text{C}/\text{хв.}$ (рис.3.26, крива 2), що пов'язано з низькою абсорбцією мікрохвильового випромінювання цим матеріалом. Для стимуляції процесу спікання кераміки $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ був використаний матеріал (підкладка) на основі карбиду кремнію. Карбід кремнію широко використовується в мікрохвильових печах з гібридним типом нагріву, як нагрівач, здатний швидко розігріти робочий простір печі до $1200\text{-}1300^\circ\text{C}$ [145, 151].

Режим нагрівання пластини на основі карбїду кремнію представлена на рис. 3.26, крива 3. Пресовка з нанокмпозиційного порошку розмірами $60 \times 10 \times 10$ мм складу $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ була поміщена на підкладку з карбїду кремнію розміром $80 \times 3 \times 10$ мм, що значно прискорило процес спікання нанокмполиту (крива 4). Згідно з літературними даними [144, 179, 203] глибина проникнення мікрохвильового випромінювання частотою 2,45 ГГц при температурі 25°C в карбїд і нітрид кремнію розрізняється майже в 20 разів: 0,28 см і 8,13 см відповідно. Технологічно карбїдкремнієва підкладка розміром $80 \times 3 \times 10$ мм, дозволить прискорити нагрів нанокмполиту на основі нітриду кремнію на початковому етапі до температурі $\sim 1000^\circ\text{C}$, вище за яку здатність Si_3N_4 поглинати електромагнітну енергію і саморозігріватись зростає в рази.

У композиційному матеріалі $\text{TiN} - \text{AlN}$ на початковому етапі нагріву основну долю електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону поглинає нітрид титану, що сприяє активному саморозігріву зразка до температур $1100-1200^\circ\text{C}$ (рис.3.26, крива 1). Нітрид алюмінію в композиції виконує роль добавки, стимулюючої ущільнення зразка при високих температурах, оскільки при низьких температурах глибина проникнення мікрохвильового випромінювання частотою 2,45 ГГц (25°C) в нітрид алюмінію складає 1,18 см [144, 203]. Досягнувши поруватості композиту менш ніж 10%, коли для матеріалу (нітрид титану), що проводить, зростає доля відбитої енергії, наявність такого компонента як нітрид алюмінію збільшує долю поглиненої електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону, що дозволяє консолїдувати кераміку до густини 97-98 % від теоретичної.

В процесі нагрівання матеріалу механїзм поглинання мікрохвильового випромінювання змінюється, оскільки провідність і діелектричні властивості оброблюваних речовин залежать від температури, що у свою чергу відбивається на швидкості нагріву. Зміна швидкості нагріву також може бути пов'язана з хїмічними перетвореннями в речовині при нагріванні, які також вносять свій вклад в зміну параметрів поглинання матеріалами мікрохвильового випромінювання.

Нагрів нанокompозиту на основі нітриду кремнію, розміщеного на карбідкремнієвій підкладці, проходив в три стадії. На першій стадії до 600°C нагрів проходив із швидкістю 14°C/хв., що в два рази вище, ніж без використання поглинача (SiC). На другій стадії 600 - 1100°C швидкість нагрівання нанокompозиту зростає до 65°C/хв., що пов'язано з активним поглинанням електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону підкладкою з карбиду кремнію. Вище за температуру 1200°C швидкість нагрівання знижується до 15°C/хв.

Відмінності між режимом нагрівання підкладки SiC і підкладки з композитом Si₃N₄ пов'язані з тим, що пресовки з нітриду кремнію знаходилися між термопарою і підкладкою, відповідно фіксувався нагрів тільки нітрид кремнієвого зразка.

Нанокompозит TiN - AlN також продемонстрував стадійний нагрів зі змінною швидкістю. На першому етапі (до 100-600°C) швидкість нагрівання складала 45°C/хв. На другому етапі (600 - 1300°C) швидкість нагрівання зросла до 55°C/хв. При температурі 1250-1300°C нанокompозит TiN - 5 мас.% AlN досягає густини 97,2 % від теоретичної. Враховуючи, що основна фаза - це провідник (нітрид титану), і при значеннях питомого опору менше $\sim 10^{-5}$ Ом·м оброблювана речовина починає активно відбивати мікрохвильове випромінювання. Це призводить до зниження швидкості нагріву до 12°C/хв. При температурах вище 1000-1200°C поглинання мікрохвиль (2,45 ГГц) для матеріалів з іонним і ковалентним типом зв'язку різко зростає. Різке збільшення діелектричних втрат (ріст поглиненої електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону) починається при температурах $\sim 0,4-0,5$ температури плавлення матеріалу [147, 152].

3.3.2. Дослідження структури консолідованої МХС нанокераміки складу Si₃N₄ - 6мас.% Y₂O₃- 8мас.% Al₂O₃

Дослідження структури МХС кераміки проводили на подовжньому перерізі зразка в його центрі (1) і в 30 мм від краю зразка (рис. 3.28-3.29).



Рис. 3.28 - Загальний вигляд зразків після консолідації МХС

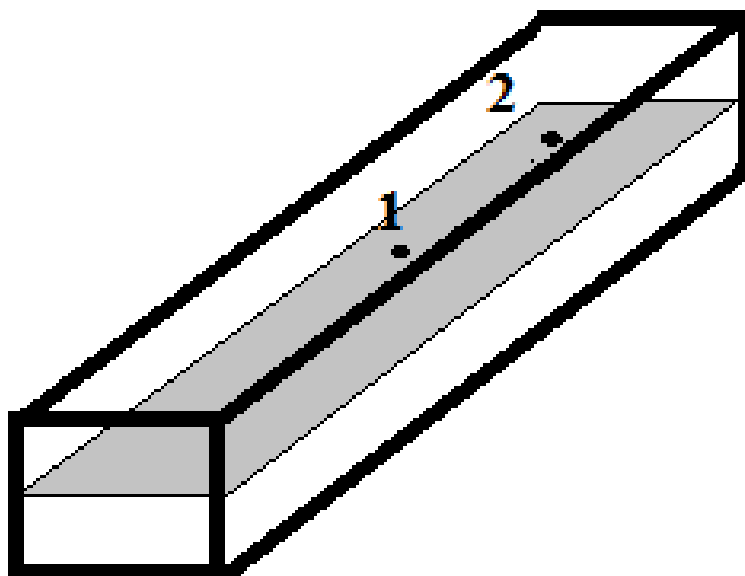
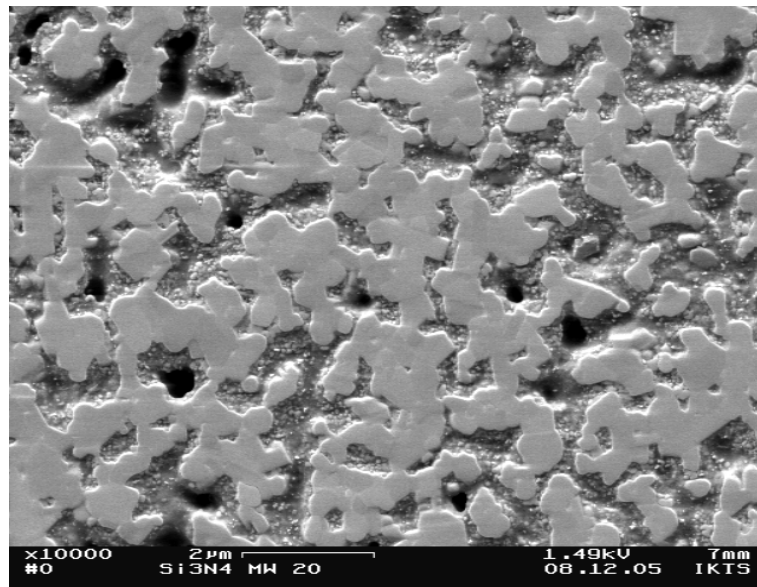
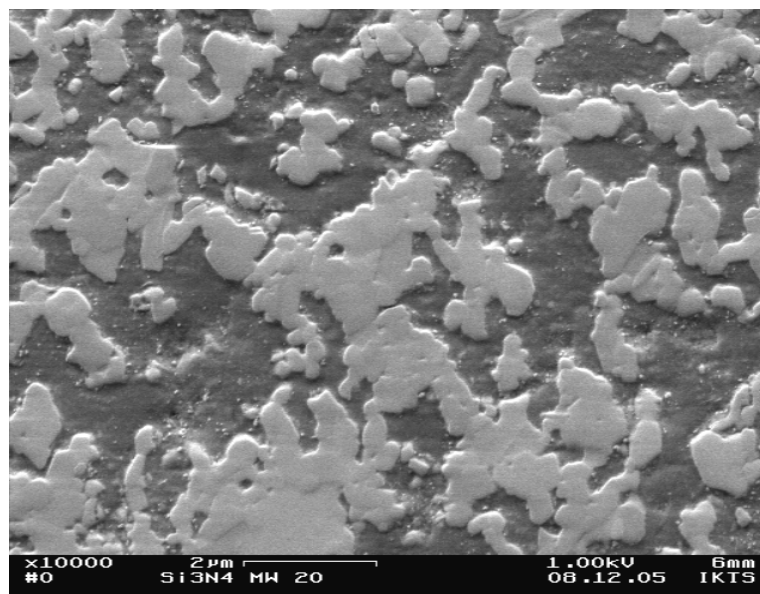


Рис. 3.29 - Области дослідження мікроструктури МХ-спеченої кераміки

Зразок з нітриду кремнію показав неоднорідність структури навіть за умови використання карбідкремнієвої підкладки (рис. 3.30). У центрі зразка (рис. 3.30а) близько 70% складають зерна розміром $\sim 300-500$ нм і тільки 20-25% області дослідження займають зерна розміром ~ 100 нм.



а

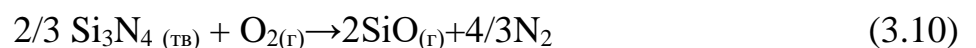


б

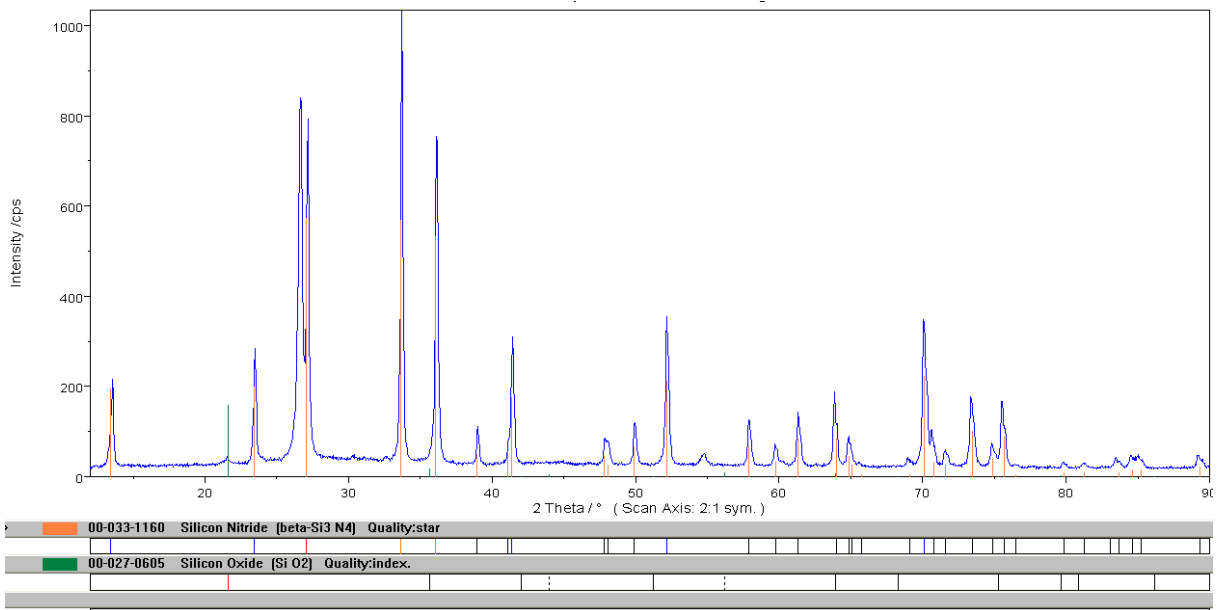
а - центр зразка, б - край зразка

Рис. 3.30 - Мікроструктура консолідованого МХС зразка складу Si_3N_4 - 6мас.% Y_2O_3 - 8мас.% Al_2O_3

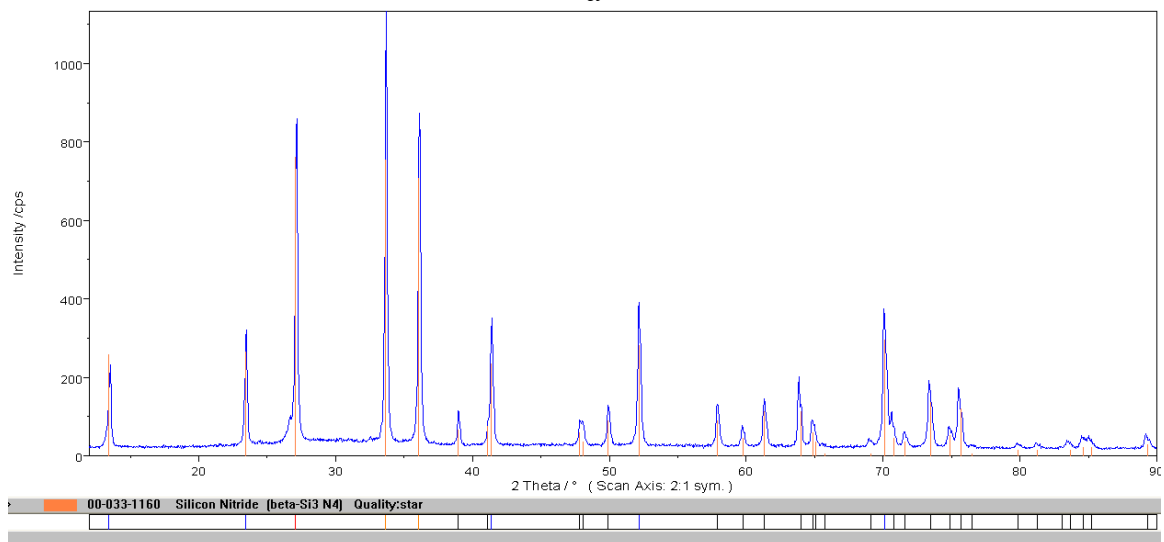
Також на шліфі виявлені сферичні пори, які свідчать про перегрівання зразка в центральній області вище зафіксованої в ході експерименту температури, що привело до неконтрольованого росту зерен і дисоціації нітриду кремнію ($T \geq 1850$ °C) з утворенням газозаповнених пор по реакції (3.10) [3]:



Дослідження краю зразка (рис.3.29, область 2) виявило структуру із заповненням нанозерна / субмікронні зерна 50/50. Матеріал в цій області безпористий. Дослідження фазового складу зразка показало, що в центрі детектується незначна кількість оксиду кремнію - свідчення про проходження реакції (3.10) і розігрівання цієї області до температур істотно вище 1500°C (рис.3.31).



а



б

а - центр зразка, б - край зразка

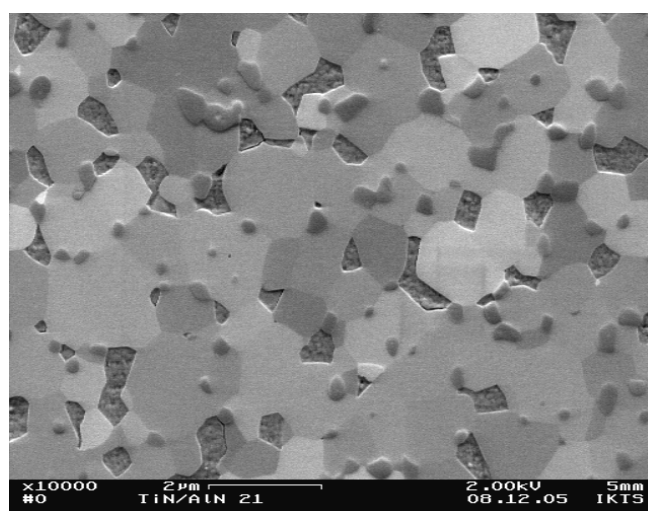
Рис. 3.31 - Рентгенограма консолідованого МХС зразка складу Si₃N₄ - Y₂O₃ - Al₂O₃.

В той же час край зразка (2) складається виключно із зерен β - Si₃N₄, що

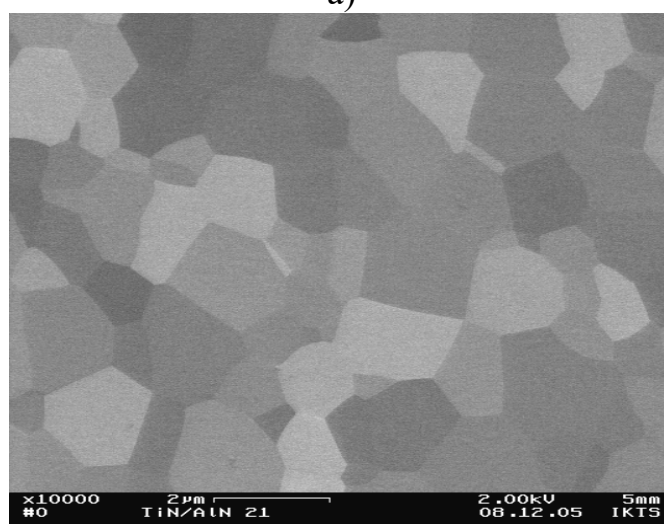
дозволяє зробити висновок про градієнт температурного поля від краю зразка $T \sim 1500^\circ\text{C}$ в центр зразка $T \sim 1600 - 1700^\circ\text{C}$.

3.3.3. Дослідження структури консолідованої МХС нанокераміки складу TiN - 5 мас.% AlN

Як вже було відмічено, матеріал TiN - 5 мас.% AlN має достатню здатність поглинати електромагнітну енергію на частоті 2,45 ГГц і проявляти здатність до саморозігріву без використання додаткових поглиначів. Матеріал демонстрував градієнтну структуру (рис.3.32). Для цього матеріалу «перегрітою» областю був край зразка, де зерна виростили до 1,5-2 мкм (рис.3.32б).



а)



б)

а - центр зразка, б - край зразка

Рис. 3.32 - Мікроструктура консолідованого МХС зразка складу TiN - 5 мас.% AlN

В той же час в центрі зразка спостерігаємо мультимодальний розподіл зерен за розмірами: зерна розміром менше 100 нм, частки нітриду алюмінію розміром 100-200 нм і зерна нітриду титану 500-1000 нм (рис.3.32а).

Як і в випадку з МХС зразків нітриду титану, при залишковій поруватості менше 10% поверхня композиту починає відбивати велику частину електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону, що призводить до перегрівання поверхневої області зразка і утворення градієнта температури за його об'ємом.

Такий же нанокompозиційний матеріал TiN - 5 мас.% AlN був спечений без тиску із швидкістю 50°C/хв. в протоці азоту до температури 1600°C в печі опору. Густина спеченого композиту досягала ~95% від теоретичної. Аналіз мікроструктури показав відсутність неоднорідності структури в об'ємі зразка, спеченого традиційним методом. Типова структура спеченого нанокompозиту представлена на рис 3.33. Оцінений розмір зерен $d_{\text{TiN}} = 360$ нм, $d_{\text{AlN}} = 140$ нм.

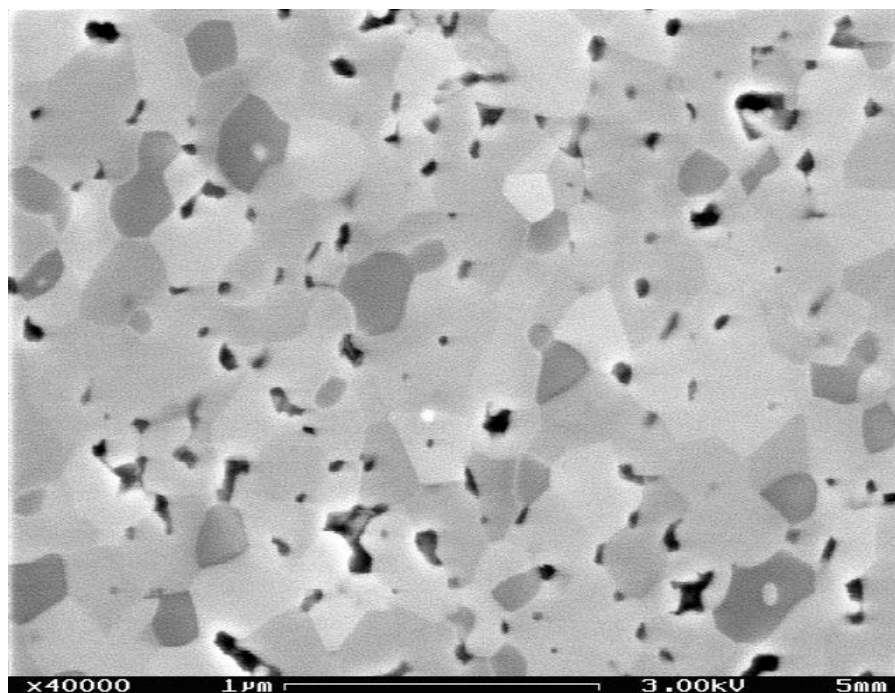


Рис. 3.33 - Композит 95 мас.% TiN - 5 мас.% AlN, консолідований спіканням без тиску 1600°C

Порівнюючи структури нанокompозиту TiN - 5 мас.% AlN, консолідованого мікрохвильовим нагрівом і традиційним методом, можна зробити висновок, що в центрі зразка, консолідованого МХС (рис.3.32а), досягається температура 1500-1600°C. Структура в цій області схожа із структурою матеріалу, отриманого традиційним методом (рис. 3.33), тоді як структура на периферії зразка (рис.3.32б) значно «грубіша», що свідчить про досягнення високої температури спікання >>1600°C.

3.3.4. Дослідження властивостей консолідованої МХС нанокераміки

Враховуючи неоднорідність структури спечених композитів, окремо була визначена мікротвердість на зразках в області 1 і 2 (рис. 3.29). Дані вимірної твердості для композитів, спечених різними методами, представлені в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3- Мікротвердість композитів TiN - 5 мас.% AlN і Si₃N₄ - 6мас.% Y₂O₃- 8мас.% Al₂O₃

Матеріал	Метод консолідації	Область дослідження	HV, ГПа
Si ₃ N ₄ - Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	мікрохвильове спікання	центр (1)	9,9±1,5 ГПа
Si ₃ N ₄ - Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	мікрохвильове спікання	край (2)	14,5±1,1 ГПа
TiN - AlN	мікрохвильове спікання	центр (1)	12,8±2,1 ГПа
TiN - AlN	мікрохвильове спікання	край (2)	18,5±1,8
Si ₃ N ₄ - Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃	спікання без тиску	-	16,8±0,9
TiN - AlN	спікання без тиску	-	20,3±1,4

Мікротвердість консолідованої МХС кераміки складу Si₃N₄ - 6мас.% Y₂O₃- 8мас.% Al₂O₃ в області 2 (рис. 3.30б), край зразка з однорідною дрібнозернистою

структурою ($T_{\max} \sim 1500^{\circ}\text{C}$), знаходиться в межах 14-16 ГПа. Ці значення співставні зі значеннями твердості подібної кераміки консолідованої МХС, ІПС, та спеченої традиційним методом [8, 38]. В області 1 (рис.3.30а), де температура була істотно вище зафіксованою термопарою в ході експерименту, і спостерігалось формування оксиду кремнію, твердість знижується до $9,9 \pm 1,5$ ГПа. Подібні властивості (твердість 11-16 ГПа) були отримані авторами [204, 205] при консолідації подібної кераміки складу $\text{Si}_3\text{N}_4 - 3\text{мас.}\% \text{Y}_2\text{O}_3 - 5\text{мас.}\% \text{Al}_2\text{O}_3$ мікрохвильовим спіканням в установці (30 ГГц). Варіації складу композиції, без додавання компонентів, що активно поглинають НВЧ хвилі, не призводять до суттєвого покращення ущільнення композитів та потребує використання обладнання з частотою 25-30 ГГц чи гібридного типу нагрівання [204].

Виміряна твердість композиту $\text{TiN} - 5 \text{ мас.}\% \text{AlN}$ змінювалася від $18,5 \pm 1,3$ ГПа в області 2 (рис. 3.32б), де переважно є присутніми великі зерна $\sim 500-1000\text{нм}$, до $12,8 \pm 2,1$ ГПа в центрі зразка з дрібнозеренною структурою (рис. 3.32а). Різниця мікротвердості в різних областях спеченого композиту свідчить про виникнення температурного градієнта в об'ємі зразка під час його НВЧ-термообробки (див. табл.3.3). Подібний матеріал з однорідною пористою і зеренною структурою, консолідований традиційним методом, демонструє твердість $\sim 20 \pm 1,4$ ГПа.

3.4. Формування структури композитів типу «шахівниці» для мікрохвильової обробки

Для композиційних матеріалів з переважаючим в композиції компонентом 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 дозволяє «контролювати» процес нагрівання за допомогою різниці в ступенях поглинання різних компонентів суміші. Отже, ґрунтуючись на дослідженнях авторів [153], можна зробити припущення, що для

сумішей з співвідношенням компонентів близьким до 50:50 найбільш оптимальним є їх розподіл в об'ємі за принципом 3D «шахівниці» (рис.3.34).

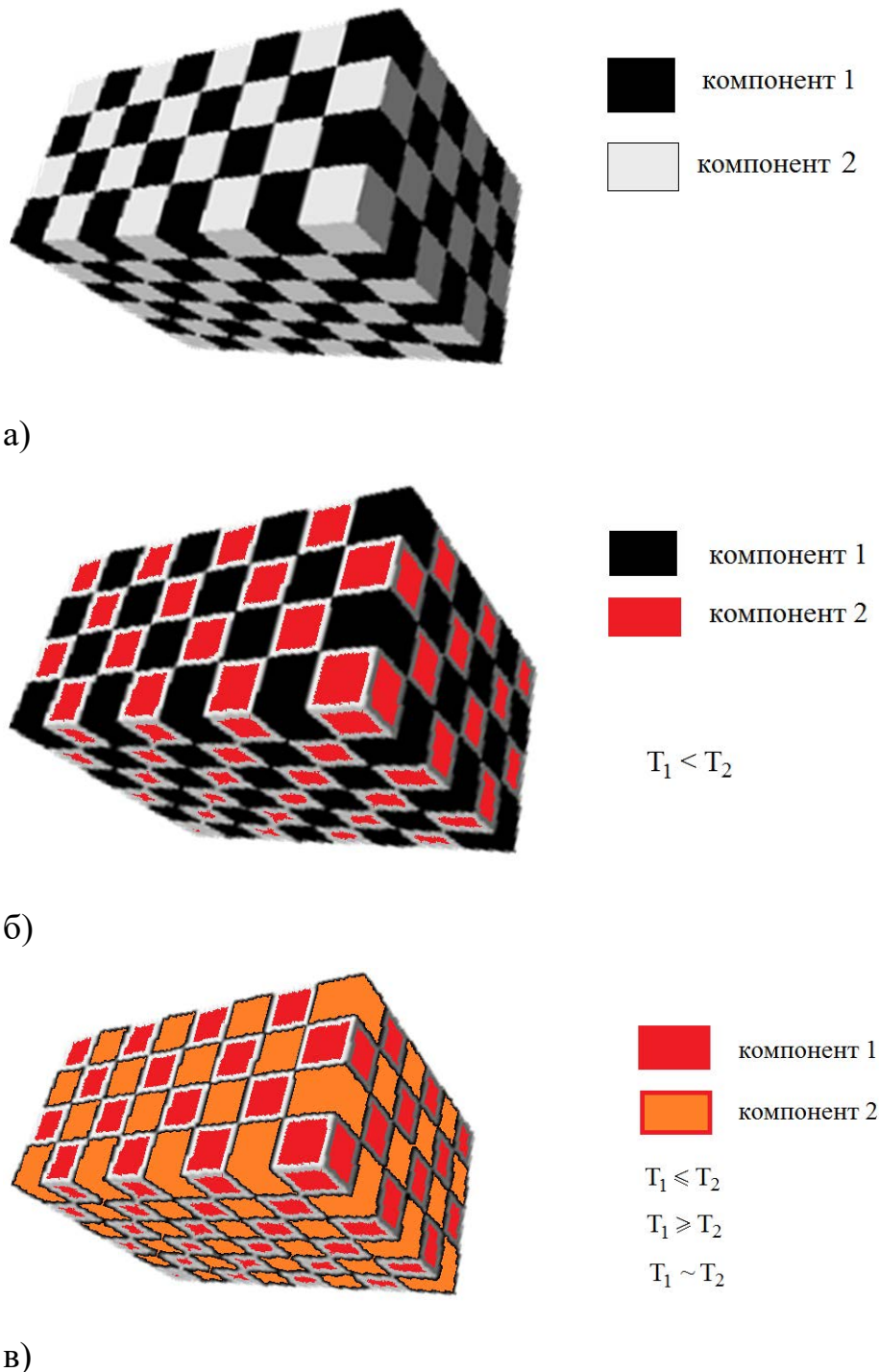


Рис. 3.34 - Етапи нагріву композиційного матеріалу, компонованого по моделі «шахівниці» в мікрохвильовому полі.

У цій моделі однорідно розподілені матеріали з різним відгуком на дію НВЧ поля, що дозволить рівномірно розподілити енергію мікрохвильового діапазону по всьому об'єму композиційного матеріалу.

Наприклад, виберемо суміш, де компонент 1 - матеріал з малими діелектричними втратами (AlN , Si_3N_4 , Al_2O_3 , ZrO_2), а компонент 2 – матеріал, що має високу електропровідність (TiN , TiCN , TiC , TiB_2) (рис. 3.34 а). 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 (рис. 3.34б). З ростом температури можливі декілька варіантів розподілу температурного поля в об'ємі матеріалу (рис.3.34в). Якщо електричні властивості компонента 1 слабо змінюються з температурою, він залишається «прозорим» при високих температурах (Si_3N_4 , Al_2O_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 ($T_1 < T_2$) (рис.3.35).

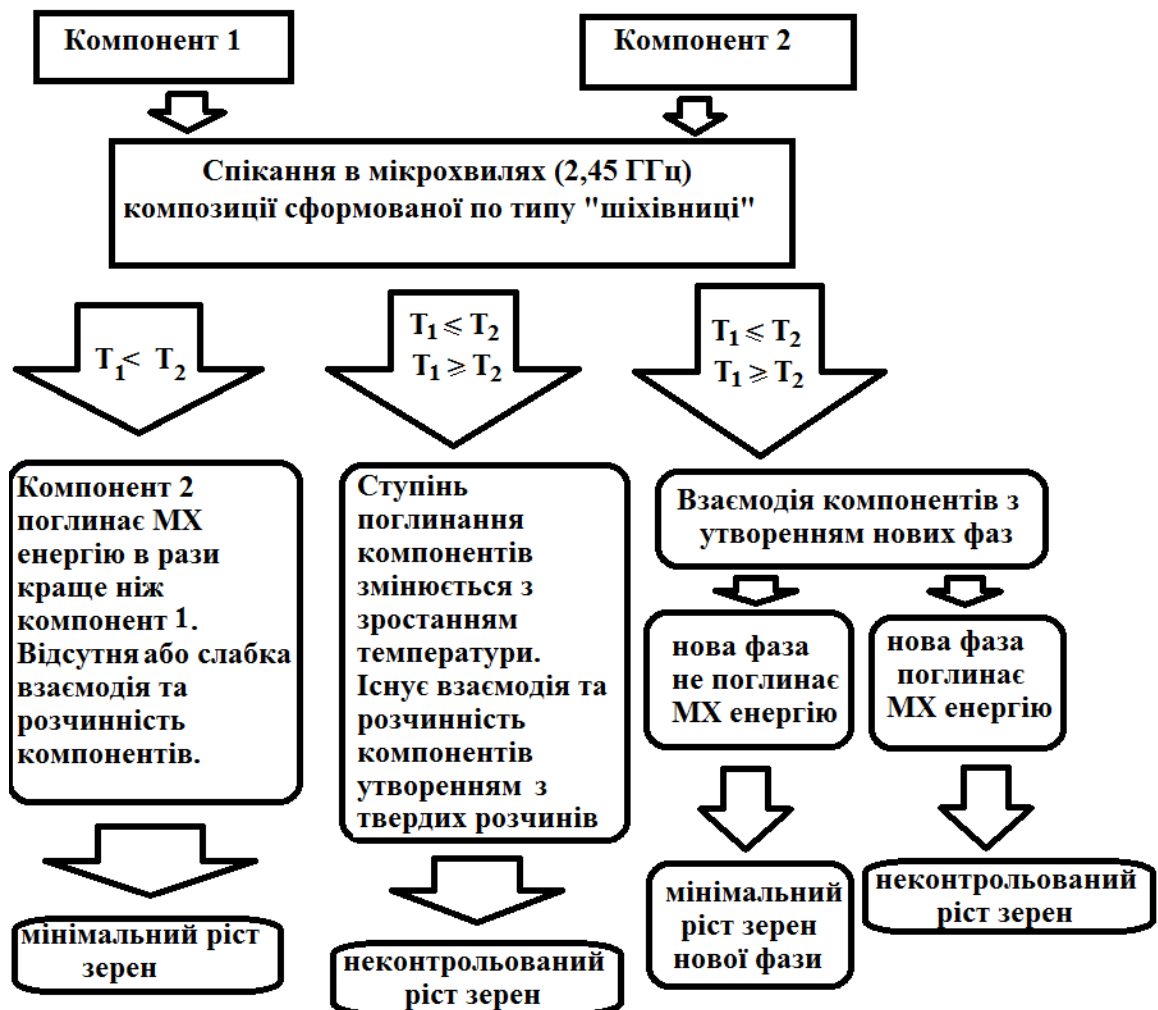


Рис. 3.35 – Особливості формування композицій для мікрохвильового спікання та управління структурою

Ряд матеріалів (наприклад, нітрид алюмінію) слабо акумулює електромагнітну енергію мікрохвильового діапазону (2,45 ГГц) при кімнатній температурі, в той же час з ростом температури його діелектричні втрати суттєво зростають. При досягненні температури, коли проходить інтенсивне ущільнення композиту, основним «об'ємним нагрівачем» будуть частки компонента 1 ($T_1 \geq T_2$). Так, швидкість нагрівання композиту TiN - 5 мас.% AlN (рис. 3.26) в рази перевищує швидкість нагрівання компакту нітриду титану, виготовленого з порошку подібної дисперсності (рис. 3.18).

Для мінімізації росту зерен та отримання щільних наноконпозиційних матеріалів з однорідною структурою найкращий варіант компоновання, коли компонент 1 на фінальній стадії спікання залишається відносно «прозорим» для мікрохвиль 2,45 ГГц і його температура нижче температури компонента 2. При суттєвій різниці в температурах компонентів в об'ємі матеріалу, коли $T_1 < T_2$, мінімізується взаємодія між ними, 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.

3.5. Консолідація в мікрохвилях композитів Si₃N₄ - TiN, зміцнених нановолокнами

Мікрохвильове спікання композитів в системі Si₃N₄ - TiN, сформованих за типом «шахівниці», було проведено в мікрохвильовій печі 2,45ГГц до $T=1500$ °C в потоці азоту. У дослідженні використовували плазмохімічні суміші порошків TiN - 40 мас.% Si₃N₄ і TiN - 20 мас.% Si₃N₄ з добавками нановолокон нітриду кремнію (α -фаза) 7мас.% і 20 мас.% нв-Si₃N₄, заздалегідь покритих нітридом титану (рис.2.5) для запобігання контакту між частинками Si₃N₄. Нановолокна були введені для збільшення тріщиностійкості композитів. Температурно-часовий профіль нагрівання композитів представлено на рис.3.36.

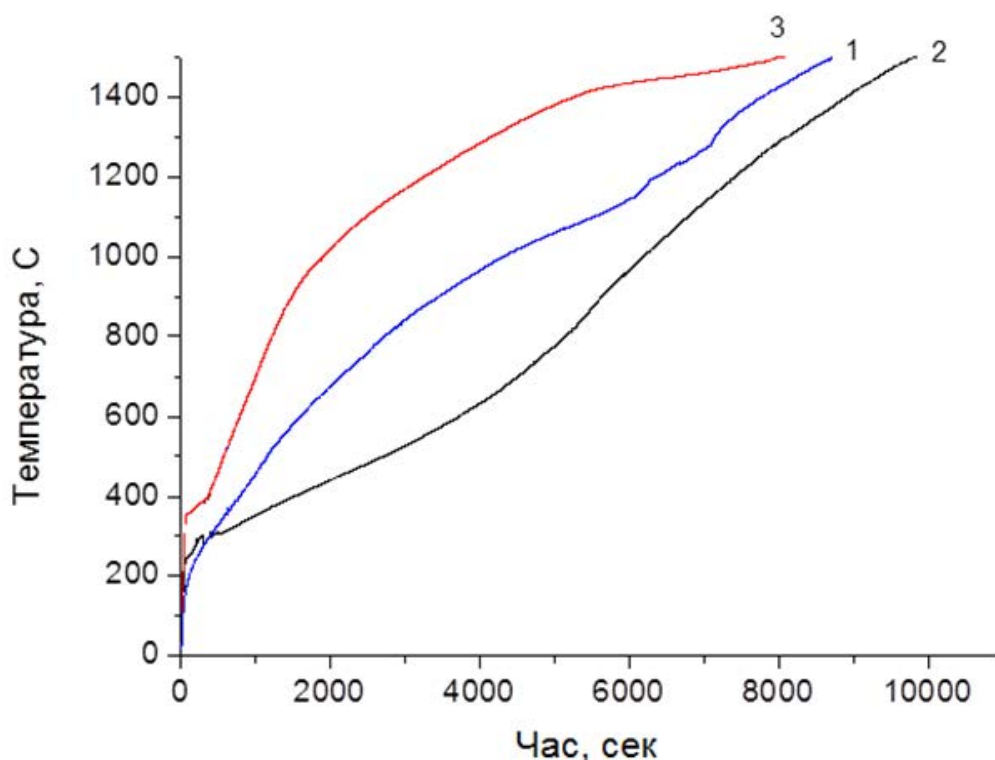


Рис. 3.36 - Режими спікання композиційних сумішей на основі TiN - Si₃N₄ в мікрохвилях 2,45 ГГц: 1-60 мас.% TiN - 40 мас.% Si₃N₄, 2 - 53 мас.% TiN - 40 мас.% Si₃N₄- 7 мас.% нвSi₃N₄, 3 - 60мас.% TiN - 20 мас.% Si₃N₄- 20 мас.% нвSi₃N₄

Композиції TiN - 40 мас.% Si₃N₄ (рис.3.36, крива 1) і TiN - 20 мас.% Si₃N₄ - 7мас.% нв Si₃N₄ (рис.3.36, крива 2) демонструють майже лінійну швидкість нагріву з середнім значенням 10 - 15°C/хв. Відмінності в швидкості нагрівання до ~800°C пов'язані з великою кількістю нітриду кремнію в композиції з 7мас.% нв Si₃N₄. Для композиції TiN - 40 мас.% Si₃N₄ розподіл частинок компонентів в об'ємі оброблюваного матеріалу близький до 50:50 (48 об.% TiN - 52 об.% Si₃N₄), що дозволило досягти практично лінійного режиму саморозігріву матеріалу.

В той же час композит TiN - 20 мас.% Si₃N₄ - 20 мас.% нв Si₃N₄ демонструє нелінійний режим саморозігріву. В даному випадку температурно-часовий профіль нагрівання умовно можна розділити на 3 стадії (рис.3.36, крива 3). Перша стадія до температури 970 °C характеризується відносно високою швидкістю нагрівання 30 °C/хв. Швидкий саморозігрів зразка пов'язаний з великим вмістом нітриду титану в композиції, враховуючи покриття на нановолокнах. Крім того, велика кількість волокон нітриду кремнію, покритих

нітридом титану, збільшувала площу адсорбції електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону, стимулюючи саморозігрів матеріалу. Ймовірно, ці волокна працювали як нанорозмірні хвилеводи, розподіляючи електромагнітну енергію (перетворену в тепло на частках нітриду титану) в об'ємі матеріалу. На другій стадії, в ділянці температур 970 - 1420°C, швидкість нагрівання зменшувалася до рівня 10°C/хв., що співпадає з іншими дослідженнями композитів TiN - Si₃N₄. На фінальній стадії спікання до 1500°C швидкість нагрівання знижувалася до 5°C/хв., що свідчить про досягнення композитом досить високої щільності (більше 95% від теоретичної) (табл. 3.4).

Таблиця 3.4 - Механічні та трибологічні властивості композитів TiN - Si₃N₄

Матеріал	Відносна густина	Середній розмір зерен, нм	HV, ГПа	K _{1с} , МПа·м ^{1/2}	f	Питома швидкість зносу, мм ³ /Н·м
40 мас.% Si ₃ N ₄ -60 мас.% TiN	0,99	30 (Si ₃ N ₄) 100 (TiN)	21,2±0, 5	4,9	0,45	3,4·10 ⁻⁷
TiN - 40 мас.% нп Si ₃ N ₄ - 7 мас.% нв Si ₃ N ₄	0,98	40 (Si ₃ N ₄) 60 (TiN)	19±1,1	5,5	-	-
TiN - 20 мас.% нп Si ₃ N ₄ - 20 мас.% нв нвSi ₃ N ₄	0,99	30 (Si ₃ N ₄) 80 (TiN)	20,8±2, 1	5,2	0,4	2·10 ⁻⁷

f - коефіцієнт тертя в парі з твердим сплавом ВК6 (сухе тертя)

Аналіз мікроструктури консолідованих МХС зразків показав, що структура композиту TiN - 40 мас.% Si₃N₄ найбільш відповідає принципу формування «шахівниці», коли два компоненти рівномірно розподілені в об'ємі матеріалу (рис. 3.37). Цей зразок показав густину ~99 % від теоретичної і дрібнозеренну структуру з розміром зерен ~ 30 нм для Si₃N₄ і ~100 нм для TiN (табл. 3.4). Механічні властивості цього нанокompозиту склали HV=21,2±0,5 ГПа і K_{1c}=4,9 МПа·м^{1/2}.

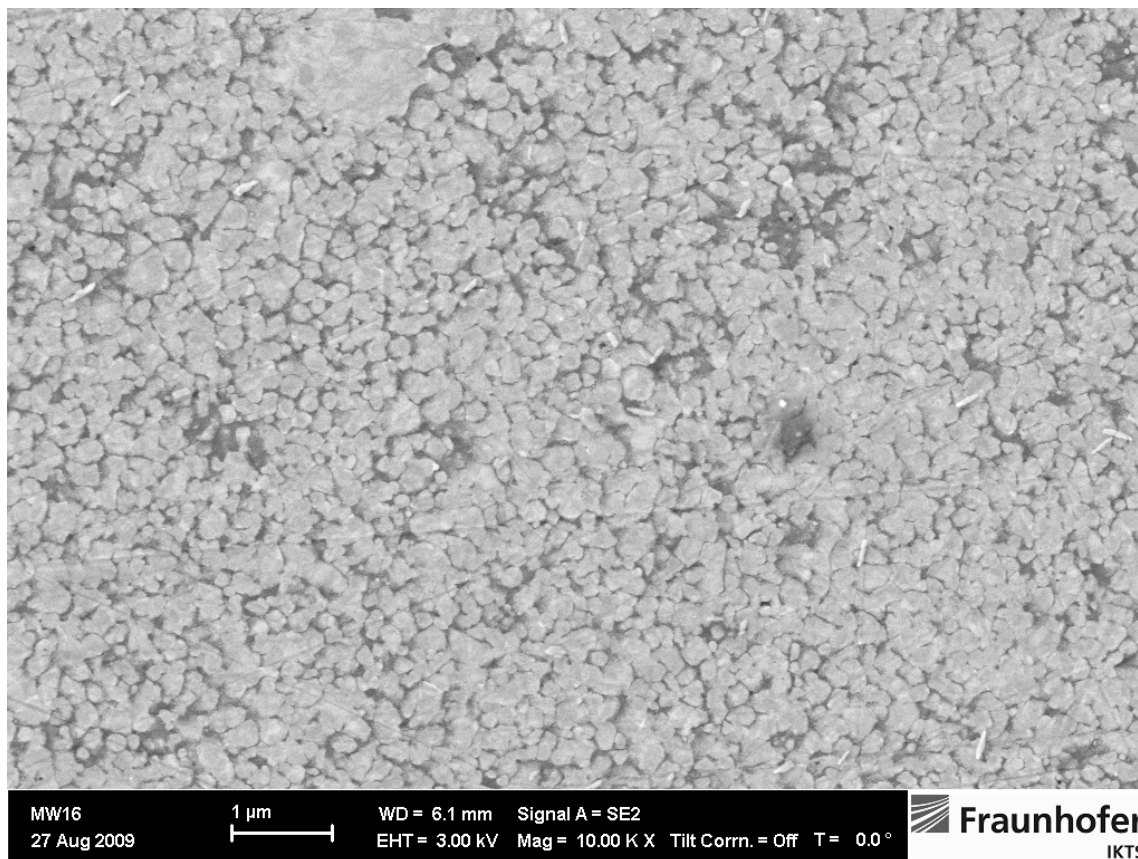


Рис. 3.37 - Мікроструктура консолідованого МХС зразка складу 40мас.%Si₃N₄-60мас.% TiN (світла фаза - нітрид титану, темна -нітрид кремнію)

Після спікання композитів, зміцнених нановолокнами нітриду кремнію, також була отримані щільна (~99 % від теоретичної) наноструктурна кераміка з розміром зерен 50-100 нм (рис. 3.38-3.39).

Рентгенофазовий аналіз показав, що волокна нітриду кремнію складаються з α - Si₃N₄ і є досить стійкі при високих (~1500°C) температурах та не переходять в β- Si₃N₄ (рис. 3.40-3.41).

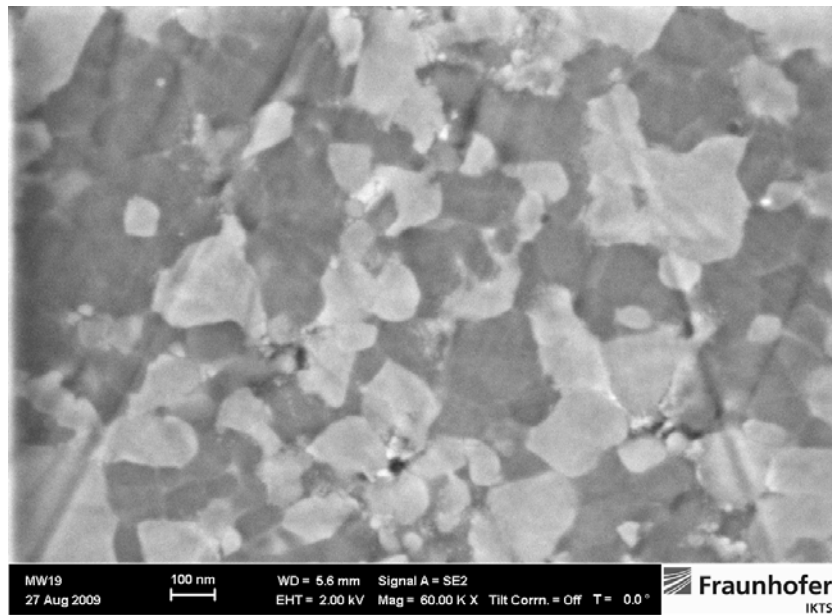


Рис. 3.38 - Мікроструктура консолідованого МХС зразка складу TiN-40 мас.% нп Si₃N₄ - 7мас.% нв Si₃N₄ (світла фаза - нітрид титану, темна - нітрид кремнію)

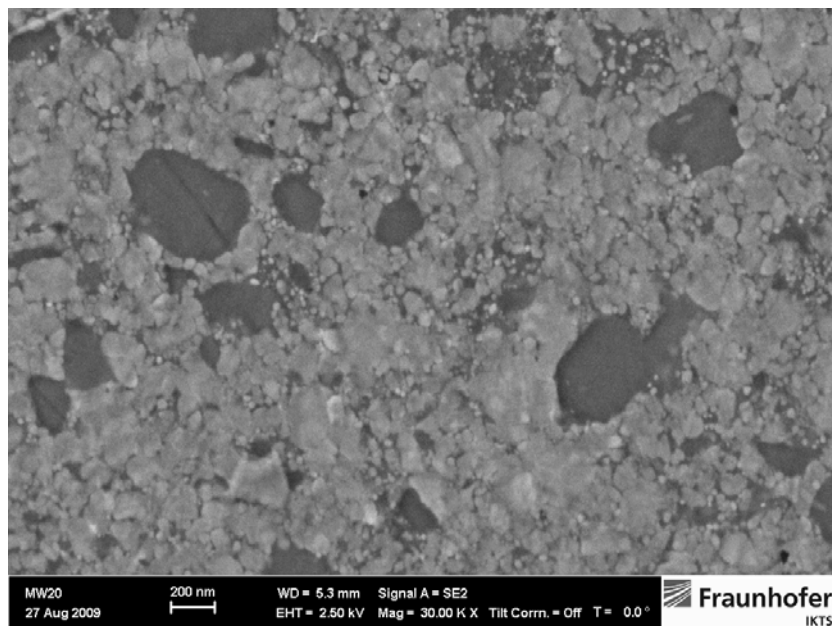


Рис. 3.39 - Мікроструктура консолідованого МХС зразка складу TiN - 20мас.% нп Si₃N₄ - 20мас.% нв Si₃N₄ (світла фаза - нітрид титану, темна - нітрид кремнію)

Виявлено, що для композиту TiN - 40 мас.% нп Si₃N₄ – 7мас.% нв Si₃N₄ характерне утворення фази Si₂N₂O (слабкі сліди), тоді як для композиту TiN - 20 мас.% нп Si₃N₄ – 20мас.% нв Si₃N₄ виявлені сліди оксиду титану (TiO₂ -рутил).

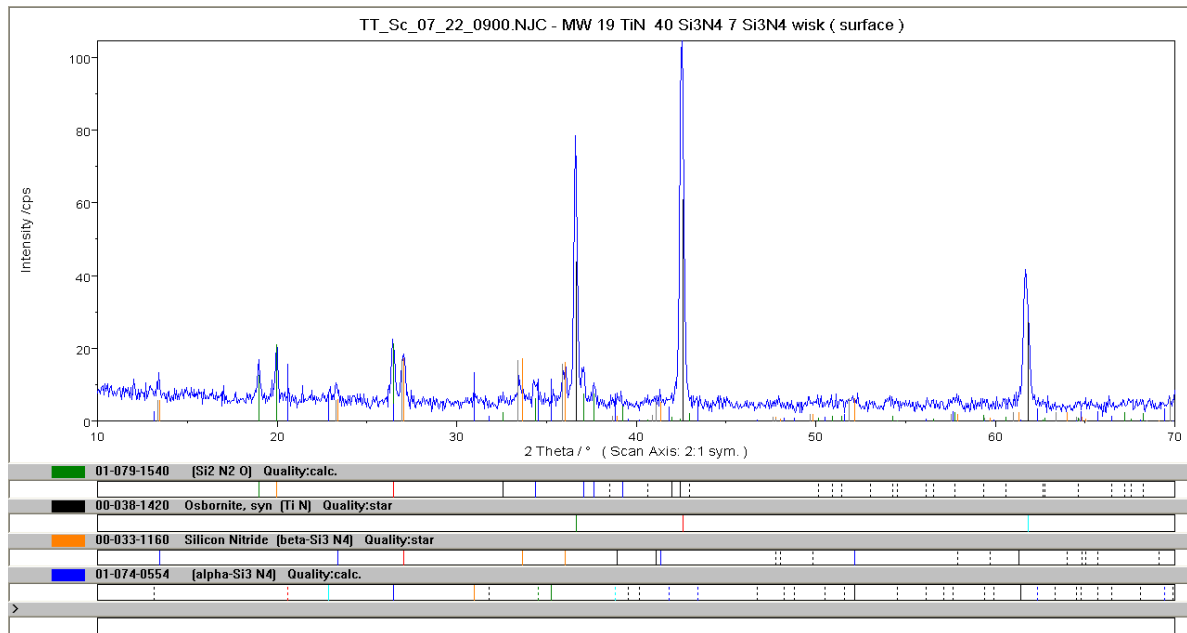


Рис. 3.40 - Рентгенограма консолідованого МХС зразка складу TiN - 40мас.% нп Si₃N₄ - 7мас.% нв Si₃N₄

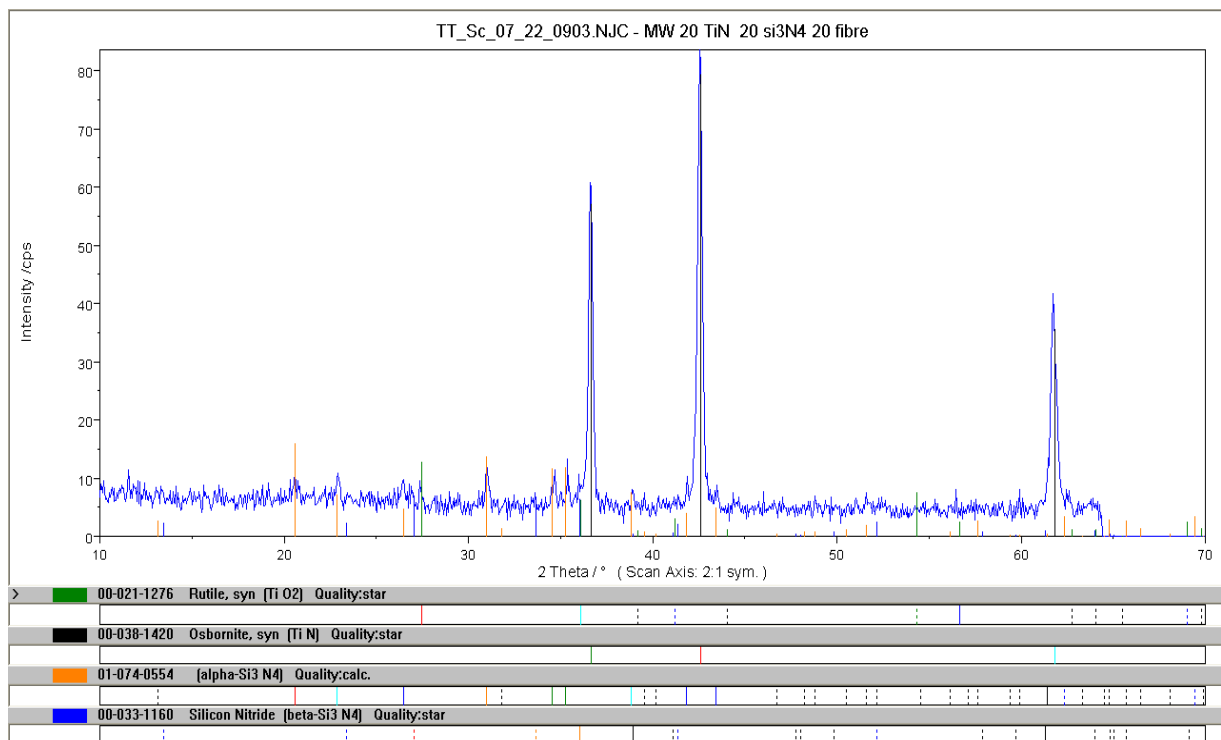


Рис. 3.41 - Рентгенограма МВ-консолідованого зразка складу TiN - 20мас.% нп Si₃N₄ - 20мас.% нв Si₃N₄

У композиті, де переважали наночастки нітриду кремнію (40 мас.% нп Si₃N₄) при консолідації сталося реакційне окислювальне рафінування з утворенням оксинітриду кремнію (рис.3.40), тоді як для композиту із вмістом 20

мас.% наночастинок Si_3N_4 активніше окислювався нітрид титану (рис.3.41).

Як і очікувалося, зміцнення волокнами композитів призводить до росту тріщиностійкості до рівня 5,2-5,5 МПа·м^{1/2} при виміряній твердості ~ 20 ГПа (табл. 3.4).

Висновки до розділу

1. Застосування мікрохвильової обробки нанопорошків нітриду титану і кремнію є досить ефективним способом зменшення кількості кисню в оброблюваному матеріалі. МХ-термообробка при помірних температурах сприяє проходженню відновних реакцій і азотуванню для нанопорошків і сумішей на основі нітриду кремнію. У нанопорошках після МХ- термообробки при 250-300°C вміст кисню зменшився на 60 - 30% порівняно зі вмістом у вихідних порошках. 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 при низьких температурах.

2. 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_3N_4 -60мас. % TiN проходить подрібнення агломератів розміром ~ 350 нм і росте об'єм частинок з розміром ~ 60 нм. В той же час для суміші порошків з великим вмістом нітриду титану (80 мас.% TiN) спостерігається припікання частинок і ріст об'єму агломератів в суміші.

3. Аналіз кінетики ущільнення матеріалу в мікрохвильовому полі (2,45 ГГц), проведений для нанопорошку нітриду титану показав, що в області температур 1350-1400 °C спостерігається інтенсивне ущільнення матеріалу при мінімальному рості зерен. Виявлено, що на початковій стадії спікання, нижче 1200 °C, основним механізмом ущільнення є зернограничне просковзування. Оцінка енергії активації, проведена для нано- TiN , консолідованого в мікрохвилях, показала, що на початковій стадії вона склала 26 ± 3 кДж/моль.

Такий низький рівень енергії активації може бути пояснений формуванням рідкої фази на контактах частинок, що істотно стимулює процес ущільнення за рахунок просковзування частинок без їх росту.

4. Порівняльний аналіз спікання нанопорошку нітриду титану (15 нм) традиційним методом і в мікрохвилях показав, що при МХС наноструктурний матеріал ($d \sim 80$ нм) можна отримати при 1400°C , тоді як при спіканні без тиску при такій же температурі матеріал демонструє «грубішу» структуру з розміром зерен ~ 155 нм. Порівняльні дослідження по консолідації МХС нітридної кераміки з різним типом провідності і співвідношенням довжини до висоти (ширини) зразка показали, що композити на основі нітриду титану з добавкою нітриду алюмінію 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.

5. Використання НВЧ-коливань (2,45 ГГц) для консолідації об'ємних виробів з великим відношенням лінійних розмірів ($D \times \Pi \times B$) виявило ряд проблем на шляху отримання однорідної нанокераміки. Структурні дослідження спечених матеріалів виявили неоднорідність в об'ємі зразків, що свідчить про неоднорідність температурного поля, що виникає при термообробці в мікрохвилях у багатомодовій печі. Досліджувана кераміка $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ має порівняно малий коефіцієнт поглинання, отже, тільки мала частина електромагнітної енергії мікрохвильового діапазону поглинатиметься в таких композитах, що вимагає використання мікрохвильових печей (2,45 ГГц) з гібридним типом нагріву. Для кераміки на основі матеріалу, що має низький питомий опір (TiN), досягши відносної густини $\sim 0,9$ зростає доля відбитої енергії і також формується градієнт температурного поля за об'ємом зразка. Крім того, при таких частотах розподіл електромагнітного поля всередині робочої камери буде неоднорідний, що призводить до неоднорідності властивостей отриманого матеріалу. З іншого сторони, даний ефект може бути використаний для формування композитів з градієнтом структури та властивостей.

6. При мікрохвильовій термообробці зразка нітриду титану розміром $45 \times 7 \times 5$ мм було виявлено утворення плазмового НВЧ-розряду, а також ріст монокристалів оксиду титану на розломі зразка. Виявлено, що ріст монокристалів проходив по методу високотемпературної високоградієнтної хімічної транспортної реакції. Дослідження структури спеченого зразка виявили області щільного матеріалу переважно сферичної форми ($D \sim 5-15$ мкм) в об'ємі матеріалу, що свідчить про неоднорідність температурного поля в об'ємі нітриду титану. Неоднорідність структури матеріалу проявляється в його властивостях. Так, виміряна твердість матеріалу в зернах сферичної форми - $20,5 \pm 1,3$ ГПа, а в області з дрібнозеренною структурою $12,8 \pm 2,1$ ГПа.

7. Показана можливість отримання щільних наноконпозиційних матеріалів за рахунок формування структури початкової композиції за типом «шахівниці». Наноконпозити $\text{TiN} - 40 \text{ Si}_3\text{N}_4$, сформовані за принципом «шахівниці», коли два компоненти рівномірно розподілені в об'ємі матеріалу, і консолідовані в мікрохвилях демонстрували густину ~ 99 % від теоретичної і дрібнозеренну структуру з розміром зерен ~ 30 нм для Si_3N_4 і ~ 100 нм для TiN . Механічні властивості цього наноконпозиту склали $\text{HV} = 21,2 \pm 0,5$ ГПа і $K_{1c} = 4,9$ МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$.

РОЗДІЛ 4. КОНСОЛІДАЦІЯ НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ІСКРО-ПЛАЗМОВОГО СПІКАННЯ В РЕЖИМІ НЕЛІНІЙНОГО НАГРІВУ І НАВАНТАЖЕННЯ

В основу нашого дослідження було покладено гіпотезу можливості контролю структуроутворення (мінімізації росту зерен) через досягнення та утримання максимальної швидкості ущільнення під час консолідації, використовуючи дослідження по контролю швидкості ущільнення матеріалу, викладені в роботах Н. Palmour, В.В. Скорохода та А.В. Рагулі [26, 62]. З огляду на вищесказане, можна допустити, що в ІПС досягнення високої швидкості ущільнення може бути реалізоване шляхом одночасного варіювання такими базовими параметрами процесу, як швидкість нагрівання та тиск.

4.1. Особливості ущільнення нанопорошків карбонітриду титану методом ІПС

Грунтуючись на роботах по СКШУ нанокераміки, був розроблений нелінійний режим консолідації тугоплавких композитів іскро-плазмовим спіканням. На прикладі консолідації ІПС нанокристалічного порошку карбонітриду титану було досліджено вплив нелінійних режимів нагрівання і навантаження на формування структури і властивостей консолідованого матеріалу. Карбонітрид титану був вибраний як об'єкт дослідження у зв'язку з доступністю нанопорошку на ринку наноматеріалів у великих кількостях, широким використанням цього композиту для виробництва зносостійких виробів, а також для подальшого отримання нових композиційних матеріалів з високими фізико-механічними властивостями на його основі методом ІПС.

Режими ІПС консолідації нанопорошку нітриду титану в різних умовах неізотермічного нагрівання приведені на рис 4.1.

Для виключення неконтрольованого росту зерен при ІПС консолідації, а також для розробки ефективного режиму спікання ізотермічна витримка, що традиційно присутня при ІПС консолідації порошкових матеріалів, не

використовувалася.

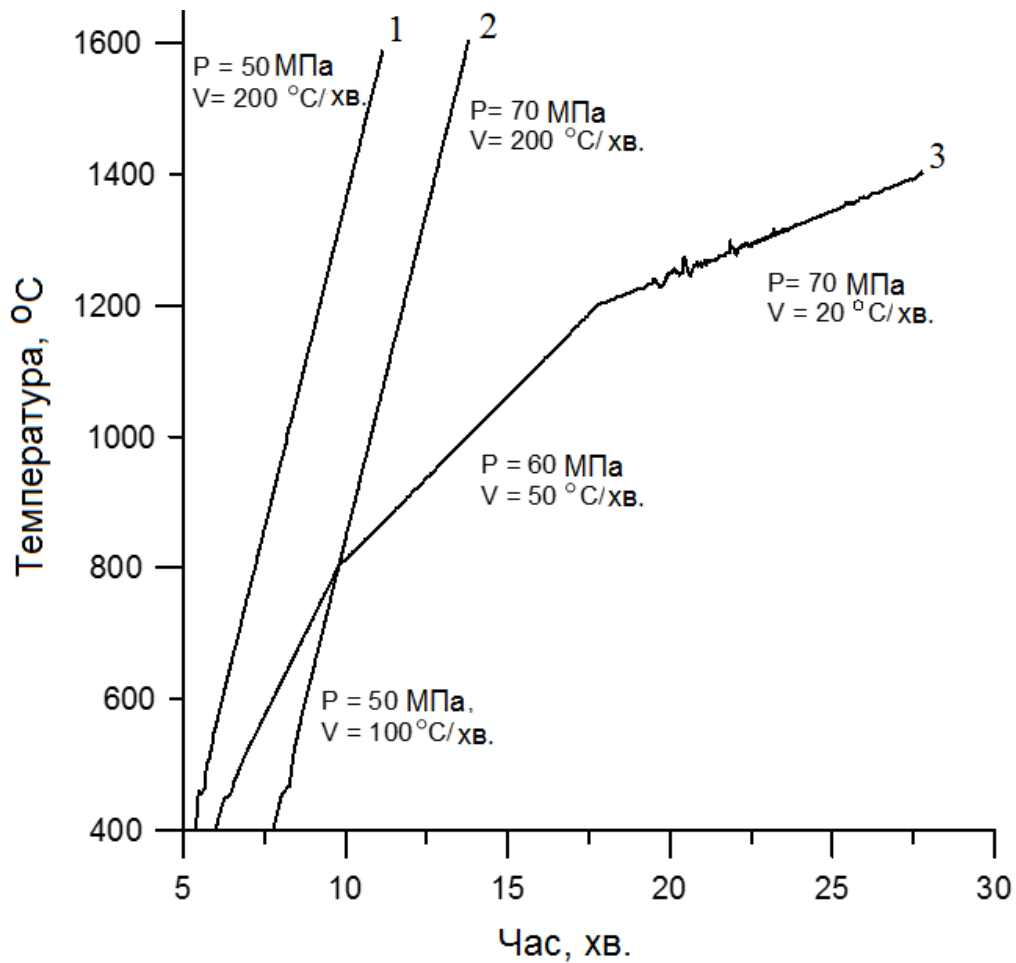


Рис. 4.1 - Режими ІПС нанопорошку TiCN в вакуумі : 1 – лінійній ІПС режим $P=50$ МПа, $V=200$ °C/хв., 2 – лінійній ІПС режим $P=70$ МПа, $V=200$ °C/хв., 3 – нелінійний ІПС режим)

Аналогічно спіканню з контрольованою швидкістю ущільнення контроль структури і щільності матеріалів під час консолідації методом іскро-плазмового спікання можна проводити шляхом визначення оптимальних параметрів процесу. Серед можливих технологічних параметрів ІПС процесу, варіювання якими дозволить впливати на процес ущільнення оброблюваного матеріалу і контролювати структурні зміни, являються задана максимальна температура спікання, витримка при максимальній температурі, швидкість нагріву і тиск. Взаємозв'язок між швидкістю нагріву і швидкістю ущільнення був викладений в теорії консолідації матеріалів з контрольованою швидкістю ущільнення [26, 62,

125, 126]. Головна складова методу СКШУ - контроль процесу консолідації матеріалів за допомогою визначення оптимальної швидкості ущільнення і проведення процесу спікання, дотримуючись певної (оптимальної) швидкості ущільнення. Контрольними параметрами в даному випадку виступають розмір зерен і щільність спеченого матеріалу. Традиційно режим СКШУ складається з 3-х стадій: початкова стадія з високою швидкістю нагрівання до досягнення щільності оброблюваного матеріалу в 75%; проміжна стадія, на якій швидкість нагрівання знижується для підтримки стабільної швидкості ущільнення; фінальна стадія характеризується найменшою швидкістю нагрівання. Методики контролю структури за допомогою контролю швидкості ущільнення можуть бути використані не лише в спіканні без тиску, але застосовні і до ряду інших методів консолідації, наприклад, до методу іскро-плазмового спікання [26, 62, 125, 126].

Традиційно ІПС режим більшості порошкових матеріалів і карбонітриду титану, зокрема, організований таким чином: швидкий нагрів ~ 200 °С/хв. при тиску ~ 200 МПа і витримка декілька хвилин при високих температурах [103]. Застосуванням такого режиму ІПС до консолідації різних керамічних матеріалів можна досягти кінцевої густини 95 - 97% від теоретичної при температурах на 150 - 300 °С нижче ніж гарячим пресуванням або спіканням без тиску. Але в даному режимі спостерігається швидкий ріст зерен, навіть при використанні вихідних нанопорошків (30 – 70 нм). Після ІПС часто відмічають «огрублення» структури до 250 - 400 нм [99, 103]. Виходячи з вищенаведеного, запропоновано новий підхід до консолідації нанопорошків тугоплавких сполук методом ІПС - через контроль швидкості ущільнення під час консолідації нанопорошку. Контроль ущільнення проводиться шляхом використання багатоступінчатих (нелінійних) режимів ІПС з варіативністю по швидкості нагрівання та тиску. Даний нелінійний режим був розроблений і апробований на нанопорошках карбонітриду титану (рис. 4.1, крива 3) [102, 109].

Формально, ІПС і гаряче пресування співставні процеси, кінетику яких в спрощеній формі можна описати наступним рівнянням [105]:

$$\frac{1}{D} \frac{dD}{dt} = \frac{B\phi\mu_{eff}b}{kT} \left(\frac{b}{G}\right)^p \left(\frac{\sigma_{eff}}{\mu_{eff}}\right)^n \quad (4.1)$$

де D - відносна густина, t - час, b - вектор Бюргерса, ϕ - коефіцієнт дифузії, B - константа, G - розмір зерен, σ_{eff} - ефективний тиск, прикладений до порошкового матеріалу, μ_{eff} - модуль зсуву матеріалу, p і n - показники ступеня, які залежні від розміру зерна і тиску.

Отже, швидкість ущільнення матеріалу при ПС є функцією тиску і температури. У даному випадку контролювати формування структури матеріалу можна за допомогою контролю швидкості ущільнення через варіювання такими технологічними параметрами, як швидкість нагріву і тиск, тобто проведенням ПС консолідації в нелінійному режимі.

Запропонований нелінійний режим ПС складається з декількох стадій, на яких тиск (P) і швидкість нагріву (V) змінюються в залежності від швидкості ущільнення матеріалу. 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 ПС до порошкового матеріалу прикладають відносно низький тиск (P_1), достатній для забезпечення хорошого електричного контакту. У процесі ПС консолідації тиск постійно (плавно) зростає і контролюється в точках перемикання швидкості нагрівання, що дозволяє підтримувати високу швидкість ущільнення і досягти високої густини спеченого матеріалу (рис.4.2).

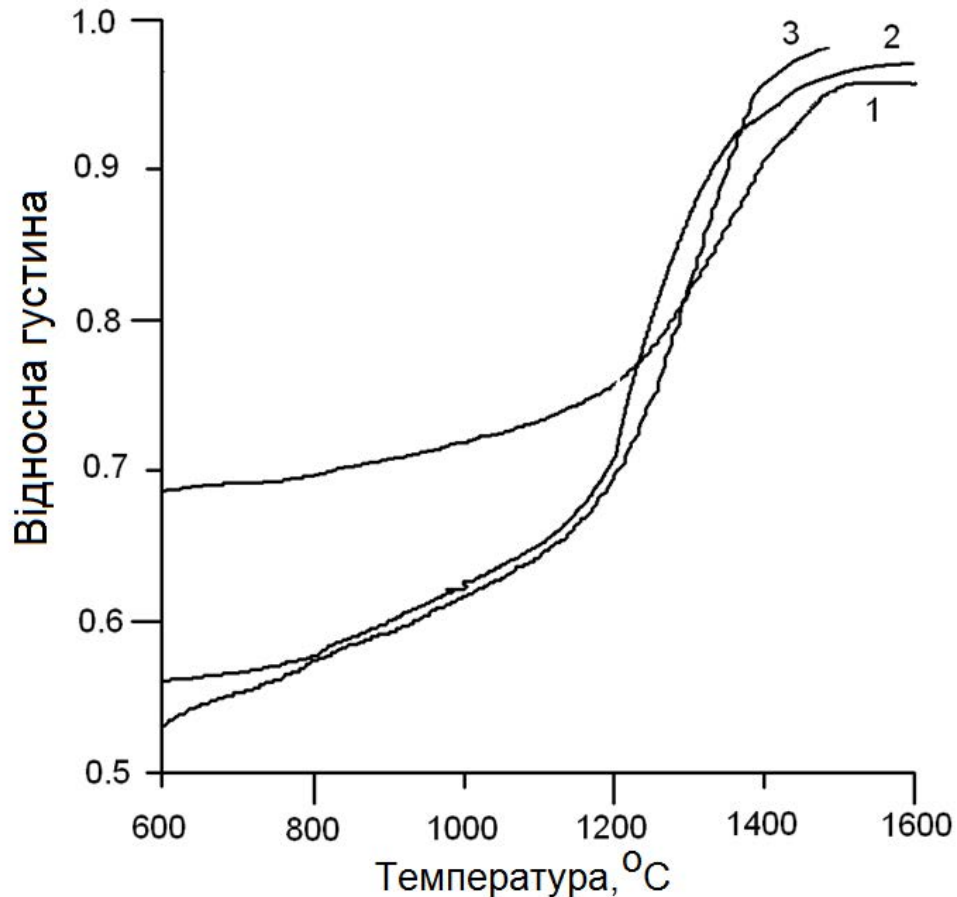


Рис. 4.2 - Залежність відносної густини від температури при ППС нанопорошку TiCN в вакуумі: 1 - одностадійне ППС $P = 70$ МПа, $V = 200$ °C/хв.; 2 - одностадійне ППС $P = 50$ МПа, $V = 200$ °C/хв.; 3 - багостадійний режим ППС

На перших стадіях ППС ущільнення матеріалу переважно стимулюється перегрупуванням частинок, в той час як на кінцевих стадіях - це дифузійно контрольований процес. Зростання тиску і одночасне зниження швидкості нагрівання при нелінійному режимі ППС призводить до пролонгації періоду перегрупування частинок, коли ріст зерен мінімальний, дає можливість сформувати однорідну дрібнозеренну структуру в оброблюваному матеріалі. У той же час зниження швидкості нагрівання на фінальній стадії ущільнення матеріалу дозволяє виключити витримку при високих температурах і отримати наноматеріал з густиною близькою до теоретичної.

За результатами проведення декількох експериментів по ІПС нанопорошку TiCN до температури 1600 °С при тиску 50 МПа і 70 МПа з постійною швидкістю нагрівання 200 °С/хв., можна зробити висновок про вплив тиску на швидкість ущільнення nano-TiCN (рис.4.3).

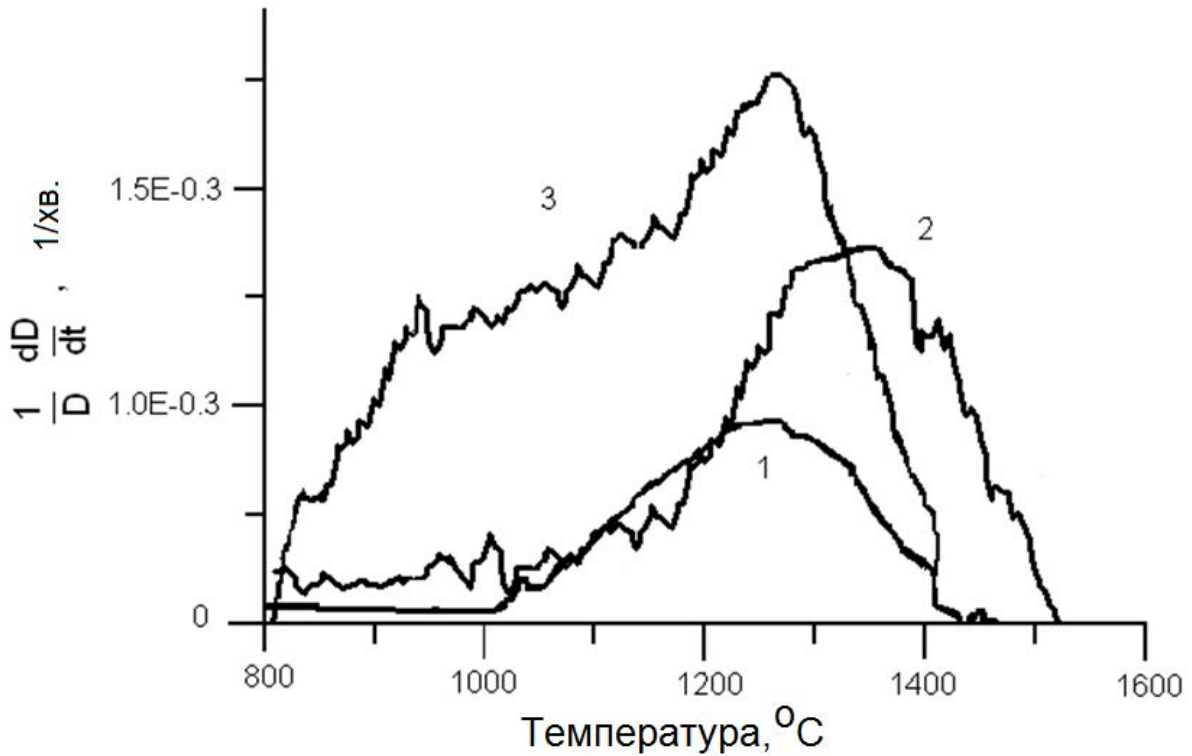


Рис. 4.3 - Швидкість ущільнення наноструктурного карбонітрида титану при ІПС в вакуумі :1 - одностадійне ІПС P = 70 МПа, V = 200 °С/хв; 2 - одностадійне ІПС P = 50 МПа, V = 200 °С/хв; 3 - багатостадійний режим ІПС)

Кінетика ущільнення нанопорошку TiCN в різних ІПС режимах показана на рис. 4.2 і 4.3. В обох випадках, при використанні одностадійних режимів зі сталими параметрами процесу ІПС ущільнення матеріалу починалося при 1000°С, тоді як максимум ущільнення досягався при 1270 °С (70 МПа) і 1380 °С (50МПа) (рис.4.3).

Ущільнення нанопорошку TiCN під тиском 70 МПа починалося з відносної густини 0,68 (рис.4.2) та завершувалося при температурі 1470 °С, коли досягалась відносна густина матеріалу ~0,94 (рис.4.2 крива 1). З іншого боку,

швидкість ущільнення нано-TiCN, спеченого під тиском 50 МПа, в два рази вища ніж при ІПС при 70 МПа. Але процес ущільнення завершується при температурі 1520 °С (рис.4.2, крива 2). В обох випадках продовження нагрівання матеріалу

вище температур 1500-1550 °С, коли $\frac{1}{D} \frac{dD}{dt} \rightarrow 0$, призводить до мінімального ущільнення, неоднорідності структури і частковому руйнуванню спеченого матеріалу (тріщини, сколи). Згідно з проведеними дослідженнями, для отримання більш однорідного наноструктурного матеріалу шляхом контролю швидкості ущільнення доцільно проводити процес консолідації зі змінним тиском, плавно змінюючи його від 50 МПа (для P=50 МПа швидкість ущільнення максимальна) до 70 МПа. Збільшення робочого тиску в інтервалі високих температур (1400-1500 °С) і густини (більше 70%) матеріалу забезпечить виникнення високотемпературної повзучості, яка у свою чергу стимулює ущільнення матеріалу з мінімізацією росту зерен.

Авторами [46] показано, що залежність швидкості високотемпературної повзучості ($\dot{\epsilon}$) для композиційних матеріалів від температури і розміру структурних елементів підкоряється наступному емпіричному закону:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(1 + \left(\frac{V_{\text{фр}}}{G} \right) k \right) \quad (4.2),$$

де $\dot{\epsilon}_0$ - швидкість високотемпературної повзучості матриці, $V_{\text{фр}}$ - об'єм фракції, G -розмір частинок (зерен), k - константа, залежна від температури.

Згідно з цим законом, матеріали з малим розміром зерен дають великі значення високотемпературної повзучості. Більшість матеріалів з наддрібною структурою, в нашому випадку це тугоплавкі сполуки в наноструктурному стані, при підвищених температурах показують високі значення пластичності або навіть структурну надпластичність [119, 120, 206]. Враховуючи великий об'єм границь зерен для наноструктурних матеріалів, їх роль в процесі високотемпературної деформації являється ключовою, коли деформація проходить по механізму дифузійно - акомодативного зернограничного ковзання [206].

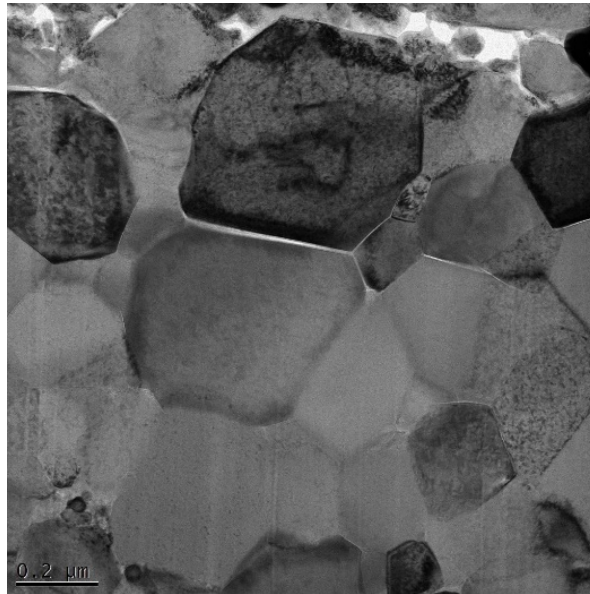
Ґрунтуючись на принципі нелінійності (стадійності) процесу ущільнення, режим ІПС також модифікувався з використанням усіх переваг режиму СКШУ. Нелінійний профіль зі змінними режимами швидкості нагріву і тиску був побудований таким чином: 100 °С/хв. - швидкість нагрівання на початку процесу консолідації, 50 °С/хв. - швидкість нагрівання на проміжній стадії і 20 °С/хв. на фінальній стадії спікання. Для першої точки перемикання швидкості нагріву (T_1) було вибрано температуру 800 °С, з якої починається активне ущільнення при прикладенні тиску 50 МПа. Другу точку перемикання швидкості нагрівання було зроблено при температурі 1250 °С (точка T_2), коли досягається максимум швидкості ущільнення нанопорошку карбонітриду титану (рис.4.3, крива 1). Показово, що повільні швидкості нагрівання на фінальній стадії консолідації сприяють ущільненню матеріалу при мінімальному рості зерен. Приведений нелінійний режим виключає стадію витримки при високих температурах, на якій відбувається неконтрольований ріст зерен.

Порівнюючи два типи ІПС режимів, одностадійний і багатостадійний, можна зробити висновок, що час, необхідний для досягнення необхідної густини матеріалу у разі багатостадійного (нелінійного) режиму, значно більший ніж для «швидкого» одностадійного (рис. 4.1). Проте, застосовуючи багатостадійний режим для ІПС нано-ТіСН можна досягти густини в 99% від теоретичної при температурі 1400 °С. Застосовуючи ж одностадійний режим, максимально досяжна густина для досліджуваного матеріалу склала ~96% від теоретичної, і досягнута при температурі 1520 °С, що на 120°С вище розробленого нелінійного режиму.

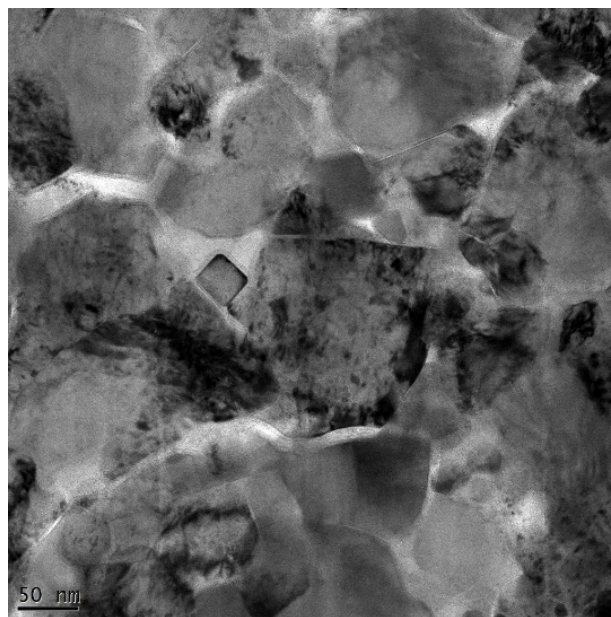
Як вже було відмічено, при ІПС процесі на першій стадії консолідації ущільнення переважно проходить за рахунок перегрупування частинок. Подальші стадії ущільнення характеризуються дифузійними процесами. Поступово збільшуючи тиск і знижуючи швидкість нагрівання під час процесу консолідації матеріалу, ми пролонгуємо період перегрупування частинок з 800°С до 1200 °С, що дає можливість досягти вищої швидкості ущільнення при мінімальному рості зерен (рис.4.3, крива 3). На фінальній стадії ІПС (вище

1200⁰C), домінує зерногранична дифузія, формуючи однорідну пористу і зеренну структуру.

Мікроструктуру консолідованих наноматеріалів досліджували на шліфах за допомогою електронної мікроскопії (рис.4.4).



а



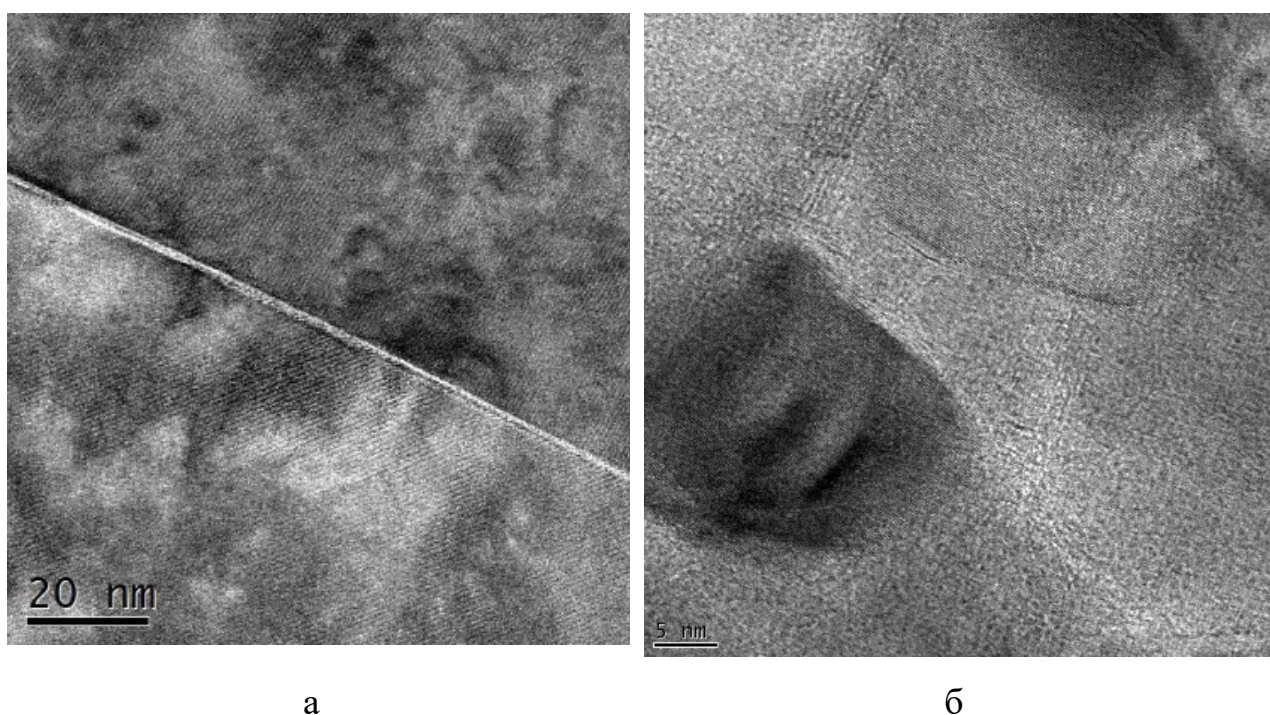
б

а - одностадійний режим ІПС до 1600 ⁰C, б - багатостадійний ІПС до 1400 ⁰C

Рис. 4.4 - Мікроструктури наноструктурного карбонітрида титану після ІПС консолідації у вакуумі

Дослідження зеренної структури нано-TiCN методами електронної мікроскопії показало, що при одностадійному режимі формується неоднорідна зеренна структура з середнім розміром зерен близько 320 нм (рис.4.4а). Тоді як при використанні нелінійного режиму ми отримуємо наноструктурний матеріал з розміром зерен менше 70 нм (рис. 4.4б).

Проведене дослідження границь зерен консолідованої кераміки показало, що границі зерна карбонітриду титану, спеченого в одностадійному режимі, містять другу фазу (рис.4.5а).



а - одностадійний режим ІПС до 1600⁰С, б - багатостадійний ІПС до 1400⁰С

Рис. 4.5 - Структура границь зерен карбонітриду титану після ІПС в вакуумі

Враховуючи високу здатність границь зерен нанокристалічних матеріалів концентрувати і розчиняти домішки, вторинною фазою, вірогідно, є фаза з високим (по відношенню до карбонітриду титану) вмістом залишкового кисню, який є присутнім в початковому нанопорошку (див. табл. 2.1).

У той же час використання нелінійного режиму ІПС дозволяє не лише зберегти нанокристалічну структуру карбонітриду титану, але і призводить до

рафінування матеріалу - очищенню від домішок, в першу чергу від кисню (рис.4.5б).

Для отриманих матеріалів були визначені структурно-чутливі механічні властивості. Твердість по Віккерсу і тріщиностійкість спеченої кераміки оцінювали при навантаженні 50 г і 10 кг. Нанотвердість консолідованого нано TiCN була визначена при навантаженні під 10г і 20г.

Згідно з проведеними дослідженнями, механічні властивості (твердість) карбонітриду титану, консолідованого методом ІПС в одностадійному режимі до температури 1600 °С без витримки, складала $11,3 \pm 2,4$ ГПа. Таке низьке значення твердості пов'язане як з високою залишковою поруватістю, так і з структурним чинником (табл.4.1).

Таблиця 4.1 - Властивості ІПС наноматеріалів

Матеріал	TiCN	TiCN
ІПС режим	Нелінійний	70 МПа, 200 °С/хв.
Температура консолідації, °С	1400	1600
Відносна густина	0,98	0,94
Середній розмір зерен, нм	150	320
D_i/D_f	2,1	4,6
Тріщиностійкість (k_{1c}), МПа \cdot м ^{1/2}	3,2	-
Твердість по Віккерсу (HV), ГПа	$21,6 \pm 0,9$	$11,3 \pm 2,4$
Нанотвердість, ГПа	$33 \pm 0,9$	-
Модуль Юнга (E), ГПа	378	-

У разі одностадійних режимів при консолідації наноматеріалів дослідники застосовують витримку при високих температурах для досягнення високих показників щільності, але відбувається «загрублення» структури і тим самим нівелюється «розмірний ефект» в матеріалі [103]. Нано-TiCN, спечений в нелінійному режимі, показав досить високі значення твердості і тріщиностійкості $21,6$ ГПа і $3,2$ МПа \cdot м^{1/2} відповідно. Значення механічних

властивостей співставні, а для деяких параметрів навіть вищі за аналогічні дані для консолідованих матеріалів на основі TiCN з субмікронною структурою [103, 207, 278].

Точніше вклад структурного чинника у формування властивостей матеріалу можна оцінити за даними наноіндентування [208]. Криві навантаження-розвантаження, отримані при індентуванні наноструктурного зразка TiCN з використанням алмазного індентора Берковича при навантаженні 10 і 20 сН, наведено на рис. 4.6.

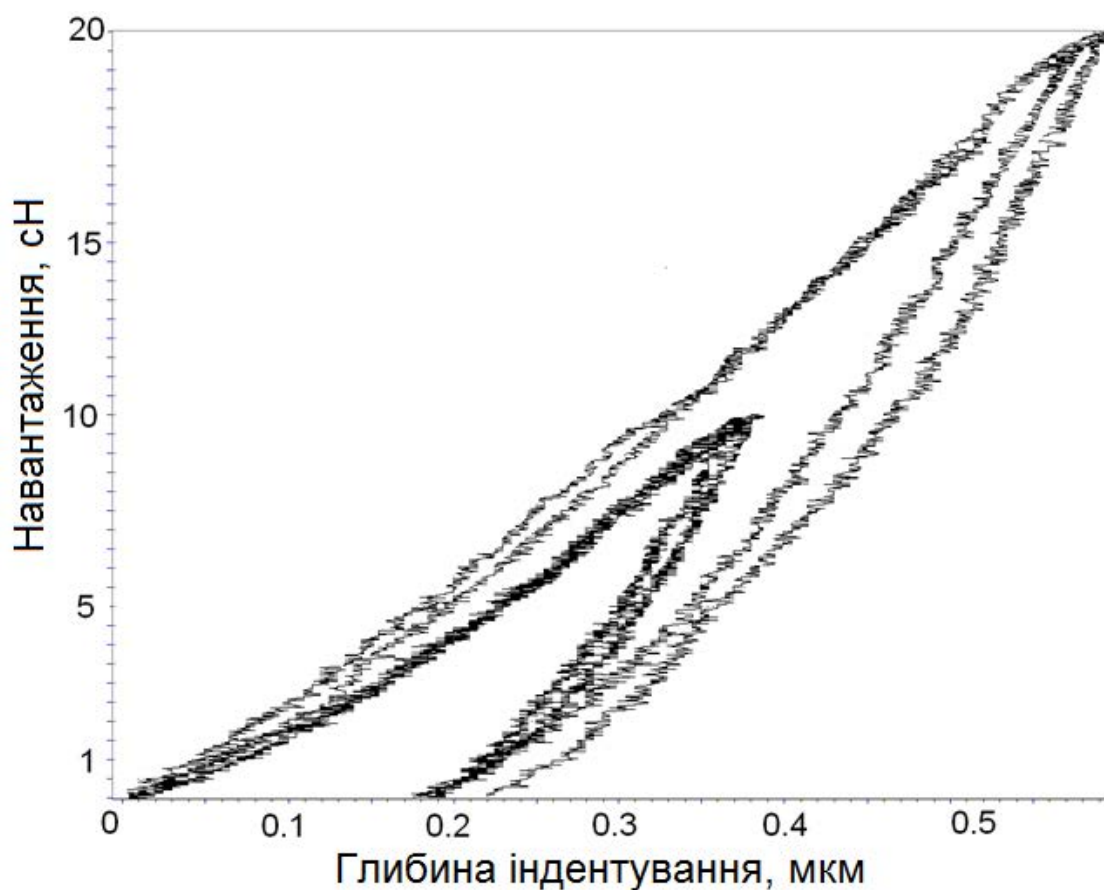


Рис. 4.6 - Криві навантаження-розвантаження при ПС для нано-TiCN.

Консолідований нано-TiCN демонстрував стабільні значення нанотвердості $\sim 33 \pm 0,9$ ГПа і модуль пружності 378 ГПа уздовж усього перерізу зразка. Отримані значення порівнянні з результатами для тонких плівок TiCN з нанокристалічною структурою [209,210].

У зв'язку з високою залишковою пористістю отримати достовірний результат по механічним властивостям для матеріалу, спеченого в одностадійному режимі, неможливо.

4.2. ІПС тугоплавких нанокompозитів в нелінійних режимах

На прикладі консолідації нанокристалічного порошку карбонітриду титану було показано перспективність застосування нелінійних режимів в процесах іскро-плазмового спікання нанопорошків тугоплавких сполук. Але однофазні матеріали рідко знаходять застосування в промисловості. У нашій подальшій роботі досліджено можливість застосування нелінійних ІПС режимів для консолідації композиційних порошків в системах Si_3N_4 - TiN (TiCN) і TiN - TiB_2 . Вибрані композиції використовуються в процесах обробки матеріалів різанням (керамічні непереточувані пластини), а також як компоненти гібридних і керамічних підшипників. Отримання нанокристалічних матеріалів на основі даних композитів дозволить істотно поліпшити експлуатаційні властивості виробів, а також сприятиме впровадженню сучасних енергоефективних методів консолідації у виробництво. Також потрібно відмітити, що застосування «швидких» нелінійних неізотермічних режимів іскро-плазмового спікання може бути успішно застосовано для більш широкого спектру композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук з застосуванням обладнання вітчизняного виробництва [94, 211-213].

Дані про поведінку нанопорошків, отримані під час дослідження по ІПС нанокристалічного порошку карбонітрида титану в різних умовах, були використані для розробки нелінійного режиму спікання нанокomпозиційних порошкових сумішей на основі тугоплавких сполук. Узагальнений профіль ІПС нанокomпозитів на основі тугоплавких сполук в нелінійному режимі представлено на рис. 4.7. Як і для карбонітриду титану, нелінійний режим ІПС складається з трьох стадій: 1) перша стадія з високою швидкістю нагрівання (V_1), до досягнення матеріалом густиною близько 75% від теоретичної (тиск поступово зростає, починаючи від P_1 , в залежності від обраної композиції);

2) перехідна стадія, коли швидкість нагріву знижується ($V_2 < V_1$), (тиск продовжує поступово наростати, починаючи з першої стадії); 3) фінальна стадія, характеризується мінімальною швидкістю нагрівання ($V_3 < V_2 < V_1$) і поступово зростаючим тиском до максимального значення P_3 (забезпечення максимального ущільнення без руйнування матеріалу).

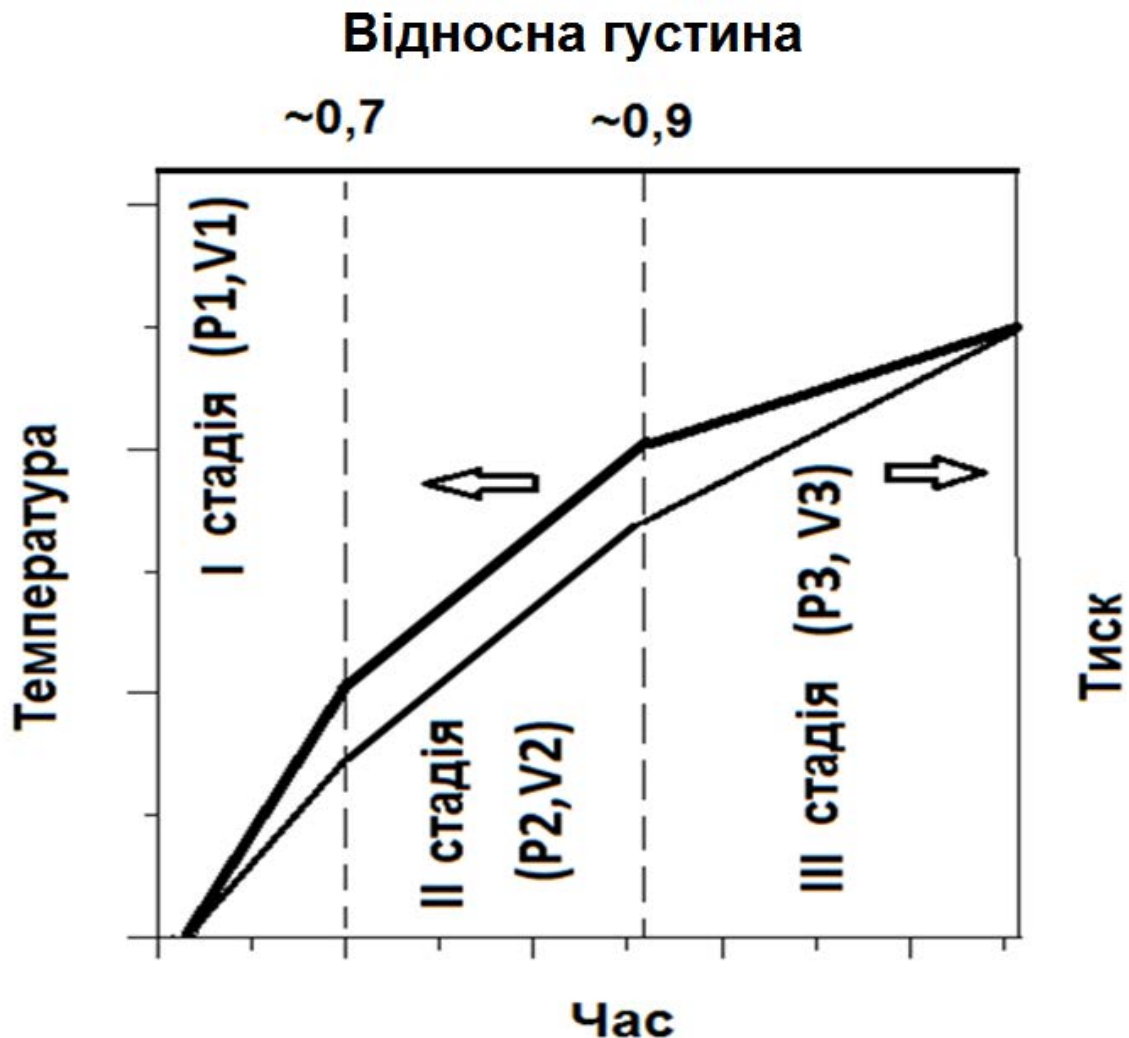


Рис. 4.7 - Нелінійний режим консолідації нанокompозитів на основі тугоплавких сполук

На першій стадії нелінійного режиму до оброблюваного нанопорошку прикладається відносно низький тиск (P_1), який вибирається після декількох експериментів по ПС досліджуваного матеріалу в лінійних режимах. 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 мікроелектричних розрядів і сприяє прискореному перенесенню маси речовини порівняно зі звичайним гарячим пресуванням [114-116,214-217]. 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.

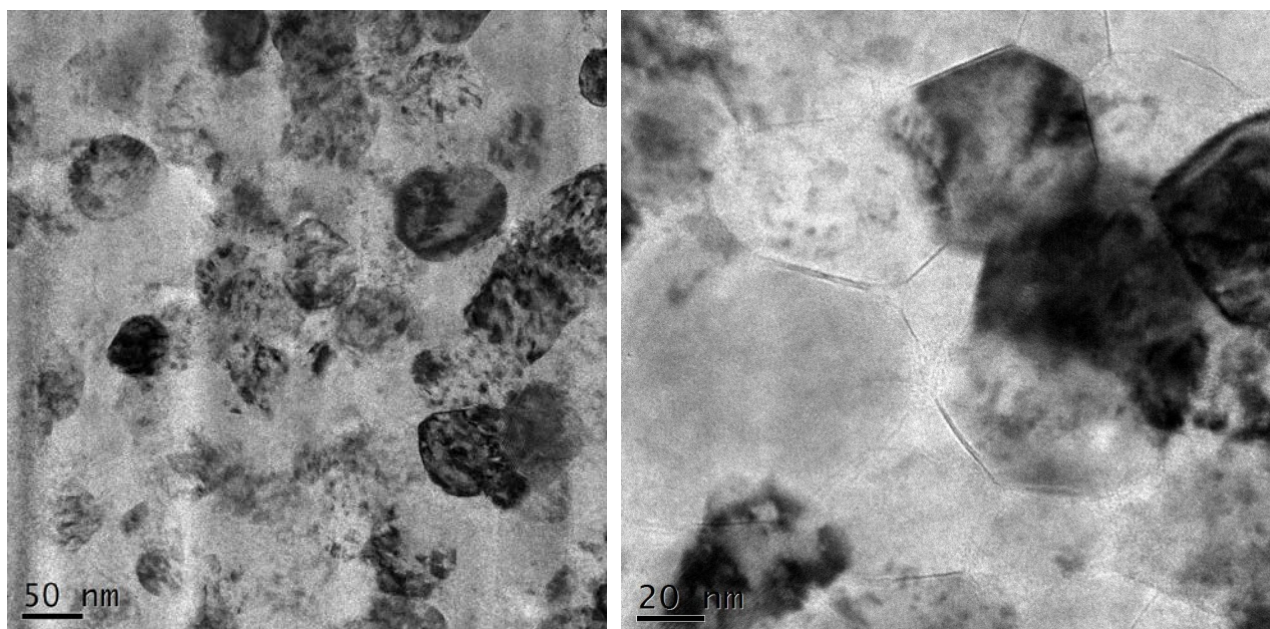
На 2 - й і 3 - й стадіях нелінійного режиму ІПС зростає роль прикладеного тиску, коли включається режим високотемпературної повзучості, що істотно стимулює подальше ущільнення матеріалу ($P_3 > P_2 > P_1$). Слід зазначити, що прискорене перенесення маси в нелінійному ІПС процесі призводить до зниження часу і температури спікання, що у свою чергу запобігає неконтрольованому росту зерен і дозволяє отримати наноструктурний матеріал.

Нанокристалічний порошок нітриду титану (15 нм) та нанопорошок нітриду кремнію (див. табл. 2.1) були використані для приготування наноконпозиційної суміші 50 мас.%TiN - 50 мас.% Si₃N₄. Нанопорошок Si₃N₄ був отриманий плазмохімічним синтезом спільно з додаванням Al₂O₃ і Y₂O₃. Дійсний склад суміші після синтезу складає 86 мас.% Si₃N₄- 8мас.% Al₂O₃ - 6мас.% Y₂O₃. Суміші TiN - Si₃N₄ (нітрид кремнію у вигляді нанопорошку та нановолокон, покритих нітридом титану) були приготовлені шляхом механічного змішування в планетарному млині із швидкістю 500 об./хв. впродовж 4 годин в середовищі циклогексану. Помел проводили з використанням куль і барабана з нітриду кремнію. Також в нашому дослідженні використовували in - situ плазмохімічно синтезовані суміші нанопорошків 80 мас.% TiN - 20 мас.% TiB₂ і 80мас.% TiN - 20мас% Si₃N₄ (див. табл.2.1).

ІПС експерименти були проведені на устаткуванні FCT – HPD25. Завантаження нанопорошкової суміші складало 15-25 грамів в залежності від

суміші та діаметру прес-форми. Консолідація була проведена в графітовій прес-формі з внутрішнім діаметром 30 мм і 70 мм. Експеримент по ІПС був організований по наступному режиму: послідовне зростання тиску від 5 МПа до 50 МПа на початковій стадії до $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$, далі зростання тиску від 50 МПа до 70-100 МПа в температурному діапазоні $200\text{ }^{\circ}\text{C} - T_{\text{макс}}$. відбувалося в нелінійному режимі з точками перемикання P_1, P_2, P_3 . Одночасно відбувалося зменшення швидкості спікання з $150\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{хв.}$ до $40\text{-}20\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{хв.}$ Точки перемикання швидкості нагрівання і тиску були вибрані для кожної композиції індивідуально на основі аналізу швидкості ущільнення композитів в режимах з постійною швидкістю нагрівання, базуючись на узагальненому режимі нелінійного ІПС для нанокompозитів представленою на рис 4.7. Ізотермічна витримка, як і в нелінійному режимі для карбонітриду титану, була виключена щоб уникнути неконтрольованого росту зерен.

Мікроструктуру спеченої нанокераміки на основі нітриду титану в нелінійних режимах ІПС представлено на рис. 4.8-4.9.



а

б

а – загальний вигляд вид, б- область дослідження границь зерен

Рис 4.8 - ПЕМ наноструктурного нітриду титану після ІПС у вакуумі до $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

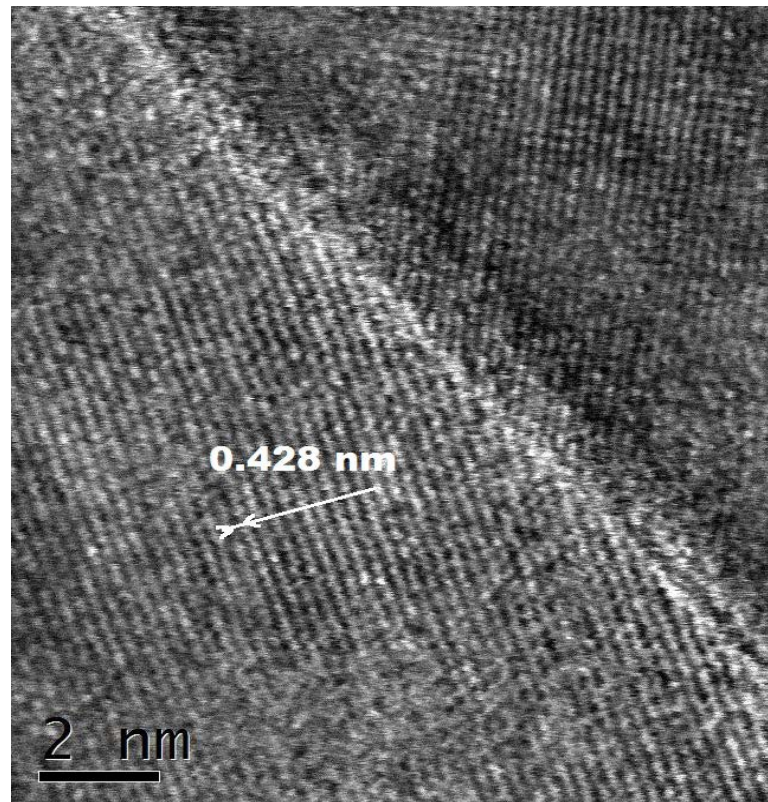


Рис. 4.9 - ПЕМ границі зерен нітриду титану після ІПС у вакуумі до 1200⁰С

Дослідження консолідації методом ІПС нанокристалічного порошку нітриду титану (15 нм), як базового матеріалу для приготування більшості досліджуваних композицій, показали, що при відносно невисоких швидкостях нагрівання (до 100 ⁰С/хв.) і тиску (до 70 МПа) можна отримати щільну кераміку (~98,9 % від теоретичної) вже при температурі 1200 ⁰С (рис. 4.8). Ця кераміка характеризується показником росту зерен ~2 (рис.4.8б) і «чистими» границями зерен (рис. 4.9).

Авторами [104] подібний нанокристалічний порошок нітриду титану (19 нм) був консолідований ІПС до температури 1380 ⁰С під тиском 60 МПа, швидкості нагрівання 100 – 400 ⁰С/хв. та витримці при максимальній температурі 1 хвилина (див. табл.1.4). В результаті автори не досягли повного ущільнення матеріалу (поруватість близько 2% від теоретичної), а розмір зерен зріс до 150нм. Як і в більшості робіт по іскро-плазмовому спіканню основний акцент зроблено на швидкому нагріванні до високих температур з метою збереження наноструктурованості матеріалу. Але для матеріалів з високою схильністю до

спікання, яким, наприклад, є нітрид титану, швидке нагрівання призводить до необхідності досягнення більш високих температур для завершення процесу ущільнення (на 180°C вище ніж при нелінійному режимі). В той же час витримка при високих температурах не завжди є ефективною для повного ущільнення матеріалу, але стимулює неконтрольний ріст зерен.

Як вже відзначалося, нелінійний режим спікання можна успішно використовувати для отримання нанокompозитів на основі матеріалів з різним типом провідності. Досліджувані в нашій роботі композити на основі нанопорошків нітриду титану, дибориду титану і нітриду кремнію, спечені в нелінійних режимах ІПС, демонстрували дрібноозеренну структуру з розміром зерен 50 - 150 нм і залишкову поруватість менше 2 % (рис. 4.10-4.13).

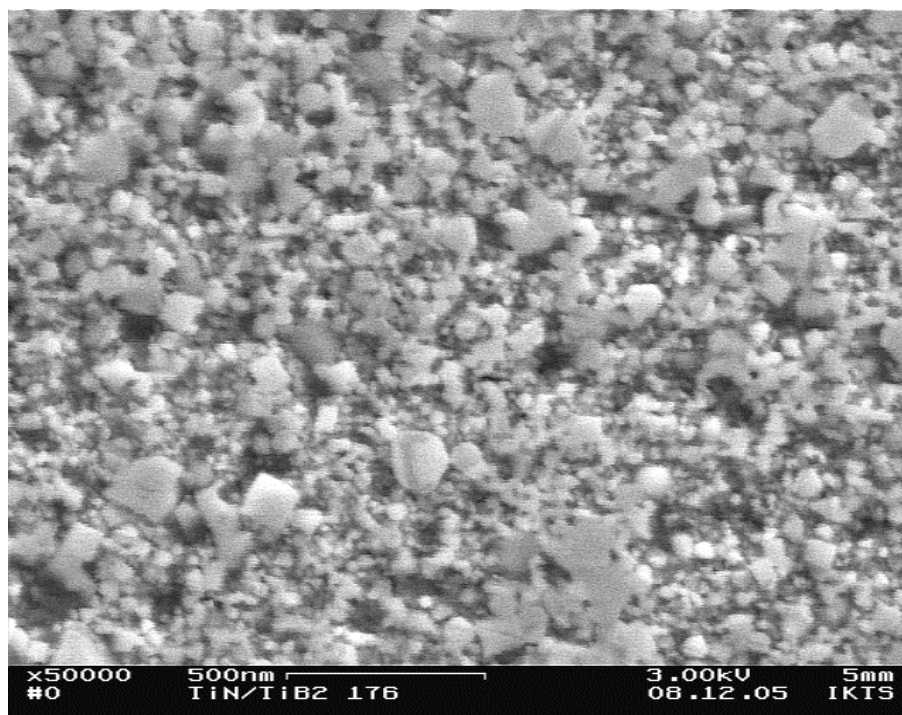


Рис 4.10 - СЕМ мікроструктура нанокompозиту TiN – 20 мас.% TiB₂, консолідованого в нелінійному ІПС режимі при 1470°C в середовищі азоту

В даному випадку ми тестували різні комбінації матеріалів з метою визначення найбільш прийнятних сумішей для ІПС. Була досліджена на ІПС суміш нанопорошків TiN – 20 мас.% TiB₂, в якій всі компоненти є гарними електричними провідниками, але диборид титану є інгібітором росту зерен нітриду титану (рис.4.10). Також були досліджені суміші нанопорошків в

системі нітрид титану-нітрид кремнію. Дані суміші були приготовані як з додаванням компонентів, що утворюють рідку фазу під час спікання (Al_2O_3 , Y_2O_3) та можуть бути консолідовані традиційним спіканням без тиску, так і суміш TiN -20 мас.% Si_3N_4 , в якій сторонні фази були відсутні (рис.4.11-4.12).

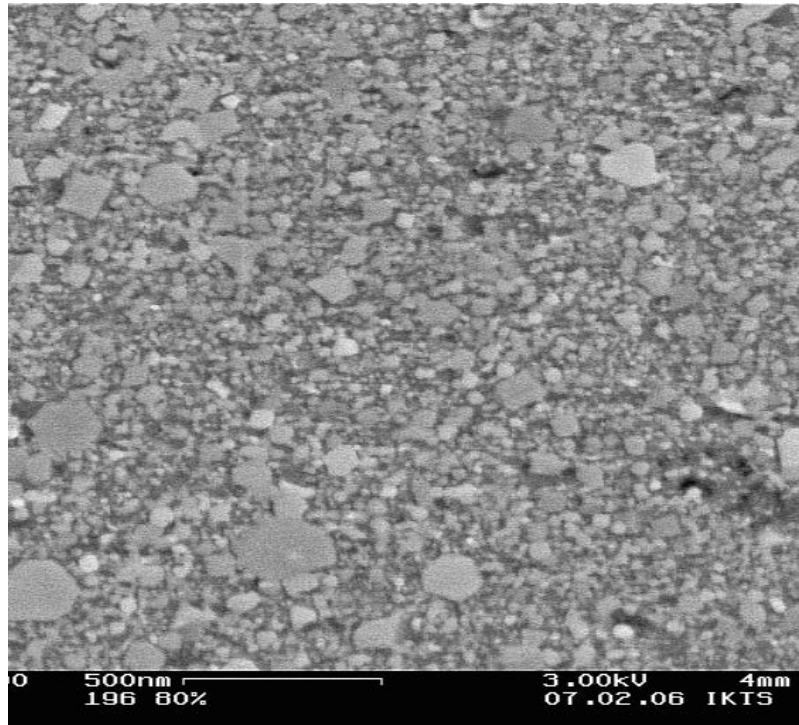


Рис. 4.11 - СЕМ мікроструктура нанокompозиту TiN - 20 мас.% Si_3N_4 , консолідованого в нелінійному ППС режимі при 1300°C в середовищі азоту

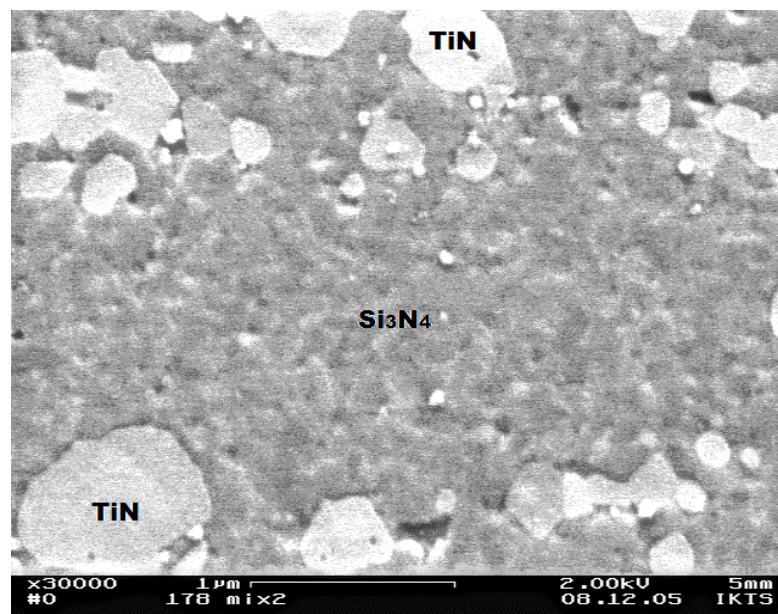


Рис. 4.12 - СЕМ мікроструктура нанокompозиту TiN -50 мас.% Si_3N_4 , консолідованого в нелінійному ППС режимі при 1600°C в середовищі азоту

Перспективним в плані зміцнення композиту зі збереженням його наноструктурованості є формування композиту з додаванням нановолокон (рис.4.13).

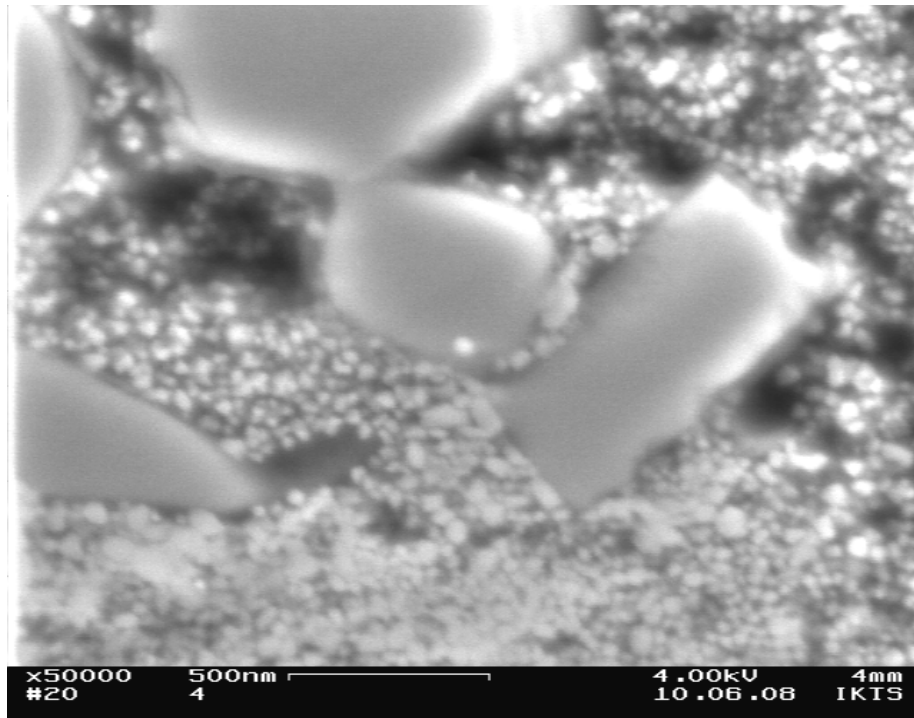


Рис. 4.13 - СЕМ мікроструктура нанокompозиту TiN - Si₃N₄, зміцненого нановолокнами α- Si₃N₄, консолідованого в нелінійному ПС режимі при 1550⁰С в середовищі азоту

Ущільнення кераміки з великою кількістю нановолокон традиційним спіканням без тиску досить проблематичне, а застосовуючи ПС та нелінійні режими консолідації ущільнення таких нанокompозитів проходить досить інтенсивно за помірних температур.

Композит TiN - 20 мас.% TiB₂, що складається з фаз з високою електропровідністю, був консолідований в нелінійному режимі в щільну однорідну нанокераміку (середній розмір зерен менше 100 нм) при температурі 1470⁰С (рис. 4.14).

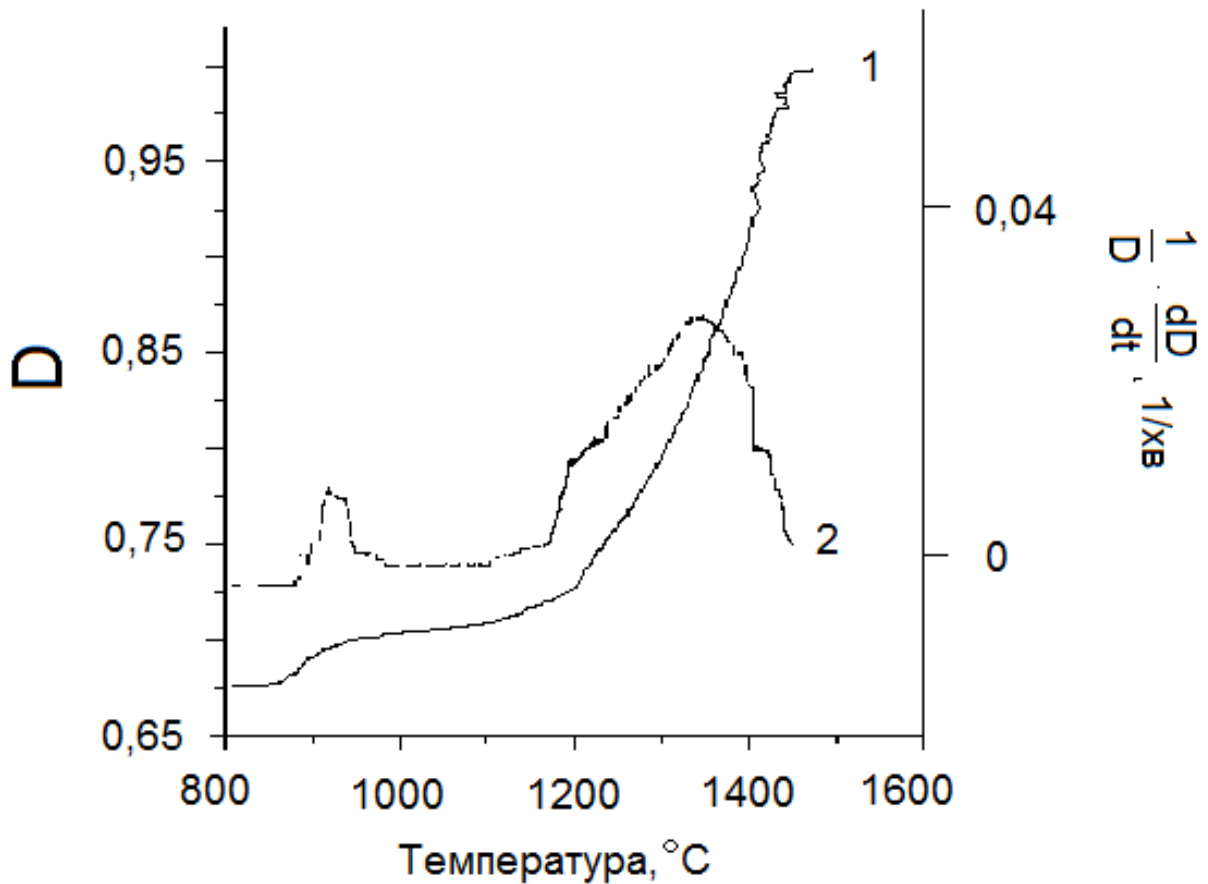


Рис. 4.14 - ІПС нанокompозиту TiN - 20мас.% TiB₂, консолідованого в середовищі азоту в нелінійному режимі: 1 – залежність відносної густини (D) від температури; 2- швидкість ущільнення

Ущільнення зразка, навіть із застосуванням нелінійного режиму, проходило в 2 стадії. На першій стадії в діапазоні температур 850-1000°C спостерігається активна усадка, що проходить за рахунок спікання в областях, де переважають наночастки нітриду титану. На цій стадії можна чекати ефекту зонального обособлення частинок нітриду титану. На другій стадії в діапазоні температур 1050 - 1450 °C відбувається спікання композиту в цілому.

Слід зазначити особливості ущільнення композитів при проведенні експериментів по ІПС сумішей з однаковим вмістом основної фази (80мас.% нітриду титану) в композиції. Так, композити зі вмістом 20 мас. % Si₃N₄ і нітриду титану показали істотні відмінності в характері ущільнення порівняно з сумішшю TiN -20мас.% TiB₂. Якщо суміш нанопорошків TiN - 20 мас.%TiB₂

може бути успішно консолідована в нелінійному режимі при максимальній температурі спікання 1470°C (рис. 4.14) та демонструє дрібнозеренну структуру з середнім розміром зерен менше 100 нм (рис. 4.10), то композиція TiN - 20мас.%Si₃N₄ може бути спечена до майже щільного стану вже при температурі 1300°C. Композит TiN - 20мас.% Si₃N₄ після ПС також демонструє дрібнозеренну структуру, але з великою кількістю великих зерен нітриду титану розміром від 100 нм до 250 нм (рис.4.11). Формуванню цих структур може сприяти як агломерація початкових порошків, так і зональне обособлення частинок нітриду титану за рахунок локального перегрівання (зварювання) на початкових стадіях спікання.

При консолідації порошкових сумішей методом ПС важливу роль має питомий електричний опір. Так, визначений при кімнатній температурі електроопір композитів TiN - 20 мас.% TiB₂, TiN -20мас.% Si₃N₄ і графітового прес-інструменту складає $\sim 10^{-8}$ - 10^{-7} Ω·м, $\sim 10^{-5}$ - 10^{-4} Ω·м і $\sim 1,1 \cdot 10^{-5}$ Ω·м відповідно. Консолідація нанокompозиту з вищим електроопором (TiN - 20мас.% Si₃N₄) проходить інтенсивніше, зважаючи на виділення більшої кількості тепла на контактах частинок і відповідно швидшого саморозігріву порошкової суміші.

Крім того, нанокompозити на основі нітриду титану, наприклад TiN - 20 мас.% Si₃N₄ (з великим змістом електропровідної фази), були успішно спечені до пористості менше 2% без використання спеціальних добавок (Y₂O₃, Al₂O₃, MgO та ін.), які сприяють процесу ущільнення. При спіканні цієї композиції в режимі з постійним тиском і швидкістю нагрівання для отримання щільного матеріалу необхідно завершити процес консолідації при температурі 1450 °C (рис.4.15, крива 1). Тоді як з використанням нелінійного режиму процес ущільнення композиції TiN - 20 мас. % Si₃N₄ починається при температурі ~ 850 °C і активно протікає до ~ 1150 °C, що відповідає області активного ущільнення нанокристалічних порошків нітриду титану (рис. 4.15, крива 3).

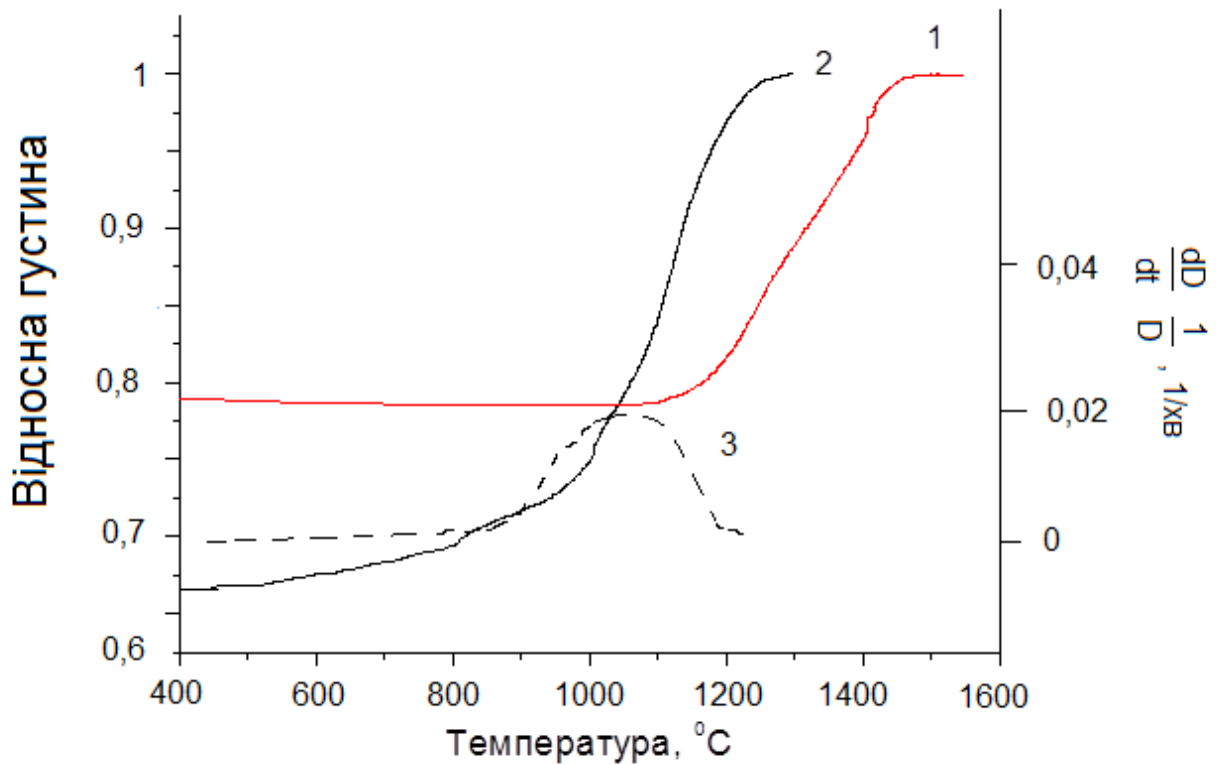


Рис. 4.15 - Криві ущільнення нанокompозиту $\text{TiN} - 20\text{мас.}\% \text{Si}_3\text{N}_4$ консолідованого в середовищі азоту: 1 - в одностадійному режимі ($P=60 \text{ МПа}$, $V= 100 \text{ }^\circ\text{C/хв.}$); 2 - в нелінійному ППС режимі; 3-швидкість ущільнення зразка, спеченого в нелінійному режимі

Композиції $\text{TiN} - 50 \text{ мас.}\% \text{Si}_3\text{N}_4$ та композит $\text{TiN} - \text{Si}_3\text{N}_4$, зміцнений нановолокнами нітриду кремнію, додатково містили оксиди ітрію і алюмінію, які при високих температурах утворюють рідку фазу. Консолідація таких композитів обумовлюється кількістю рідкої фази, що виникає при температурах $1400\text{-}1550 \text{ }^\circ\text{C}$ [70,75,76,79]. Згідно з проведеними дослідженнями формування рідкої фази евтектичного складу починається при $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, що стимулює процес усадки аж до кінцевої температури спікання $1550 \text{ }^\circ\text{C}$. Застосовуючи одностадійні режими спікання до такого ж композиту на основі нітриду кремнію, для повного ущільнення матеріалу потрібно досягти температури $\sim 1650 \text{ }^\circ\text{C}$ [70,72]. Застосовуючи нелінійні режими ППС, пролонгується процес перегрупування частинок в рідкій фазі та знижується вклад перекристалізації через рідку фазу і

коалесценції, що істотно інтенсифікує усадку матеріалу без суттєвого росту зерен. Так, композит TiN - 50 мас.% Si₃N₄ (8 мас.% Al₂O₃ – 6 мас.% Y₂O₃) може бути консолідований до густини 99 % від теоретичної при температурі 1550 °С. В результаті ми отримуємо щільну однорідну кераміку з розміром зерен близько 50 нм для нітриду кремнію і ~100 нм для TiN (рис. 4.13).

Застосування нелінійного режиму ПС для отримання кераміки, зміцненої нановолокнами, дозволило сформувати нанозеренну структуру в композиті, а також показати можливість отримання методом ПС нанокompозитів, зміцнених видовженими структурами (рис. 4.13). Враховуючи особливості ПС процесу, перспективними будуть дослідження в області формування композитів, зміцнених видовженими структурами, з можливістю формування анізотропної структури і відповідно властивостей таких нанокompозитів.

Зниження температури спікання при використанні нелінійних режимів ПС, а також можливість консолідації тугоплавких композитів без спеціальних добавок є хорошим стимулом для подальших досліджень по отриманню нанокompозитів з зерном 10 - 20 нм і, відповідно, з істотним поліпшенням властивостей таких матеріалів. Враховуючи високу щільність матеріалів консолідованих ПС, механічні властивості досліджуваних нанокompозитів, обумовлені в основному структурою і однорідністю розподілу компонентів в об'ємі матеріалу (табл. 4.2).

Як було показано раніше, твердість матеріалу безпосередньо залежить від розміру зерен і стану границь зерен. Для субмікронної кераміки (d=200-500 нм), отриманої методом ПС, істотного ефекту у збільшенні значень структурно чутливих властивостей не спостерігається, тоді як для нанокристалічної кераміки, отриманої в нелінійних режимах ПС, спостерігається збільшення твердості (табл.4.4).

Найбільшу нанотвердість (~32 ГПа) показав нанокompозит TiN - 20 мас.%TiB₂. У цьому композиті TiB₂ є фазою, що підвищує твердість (HV_{TiB2} ~ 34 ГПа) і тріщиностійкість матеріалу.

Таблиця 4.2 - Властивості нанокompозитів, отриманих ІПС в нелінійних режимах

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

Також диборид титану, враховуючи наявність сильного ковалентного зв'язку і схильності до загальмованості дифузійних процесів, працює як інгібітор росту зерен нітриду титану під час ІПС. В той же час матриця з нітриду титану проявляє високу схильність до інтенсивної усадки вже при відносно низьких температурах ~800°C. Однорідно розподілені в об'ємі матриці з нітриду титану наночастинки TiB₂ підвищують тріщиностійкість нанокompозиту TiN - 20 мас.% TiB₂ до 4.1 МПа · м^{1/2}.

Для композитів системи TiN - Si₃N₄ нітрид титану працює як компонент, що збільшує твердість матеріалу, тоді як Si₃N₄ підвищує тріщиностійкість композиту. Композит TiN - 50 мас.% Si₃N₄ демонструє відносно низьку нанотвердість (~22 ГПа), але досить високу тріщиностійкість 5.5 МПа · м^{1/2}. Для цієї композиції визначальним чинником, що впливає на властивості матеріалу, є «рідка фаза», яка формується між наночастками тугоплавкої фази під час спікання.

У разі ІПС композиції TiN - 20 мас.% Si₃N₄ і проведення твердофазного спікання спостерігається найбільш збалансовані характеристики матеріалу, що

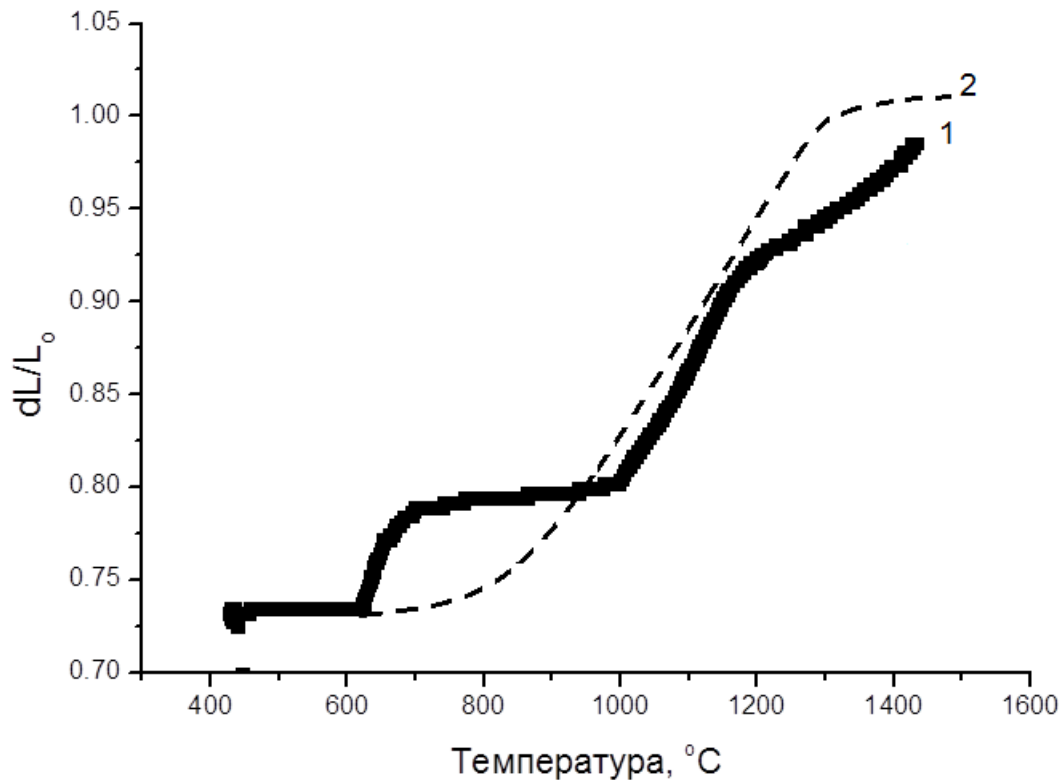
свідчить про однорідний розподіл компонентів в суміші та формуванні «міцних» інтерфейсів. Перевагою твердофазного спікання нанокompозитів в системі TiN - Si₃N₄ являється істотне зниження температури процесу, що дозволяє мінімізувати ріст зерна і отримати максимально щільні композити з високими механічними властивостями.

4.3. Дослідження умов консолідації нанокompозиційних сумішей методом іскро-плазмового спікання

Порівняльний аналіз консолідації нанокompозиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук, сформованих з нанокompозиційних порошків, отриманих хімічним синтезом, вихідних композитів, отриманих плазмохімічним синтезом та механічним змішуванням, проводили на устаткуванні для іскро-плазмового спікання HD 25. Швидке розігрівання компоненту з високою електричною провідністю (нітрид титану), а також прикладений зовнішній тиск дозволяють консолідувати нанокompозиційні порошки, отримані хімічним синтезом, а також нанокompозити, зміцнені видовженими наноструктурами з нанесеним шаром нітриду титану, виключаючи використання спеціальних добавок, що інтенсифікують процес ущільнення матеріалу.

Проведені порівняльні дослідження по консолідації нанопорошку нітриду титану і суміші нанопорошок нітриду титану - 50 мас.% нановолокно нітриду кремнію показали, що ущільнення нанопорошку нітриду титану в умовах іскро-плазмового спікання ($P = 50$ МПа, $V=70$ °С/хв.) проходить досить швидко і закінчується при температурі 1280 °С, коли залишкова поруватість складає менше ніж 3 % (рис. 4.16, крива 2). В той же час ущільнення нанокompозиційної суміші TiN - нановолокно Si₃N₄ проходить в декілька стадій. На першій стадії в діапазоні температур 600-1000 °С ущільнення зразка проходить в основному за рахунок більш щільнішого укладання волокон і їх часткового руйнування. Друга стадія ущільнення обумовлюється консолідацією нанокристалічного порошку нітриду титану і закінчується до 1250 °С. На фінальній стадії ущільнення нанокompозиту проходить за рахунок пластичної деформації, що добре

узгоджується з дослідженнями по надпластичності композиційного матеріалу, зміцненого видовженими структурними елементами (зерна голчастої форми, волокна і тому подібне) [165, 218].



1 - TiN - нановолокно Si_3N_4 ($T=1450^\circ\text{C}$, $\Pi = 6\%$), 2 – TiN ($T = 1200^\circ\text{C}$, $\Pi = 4\%$).

Рис. 4.16 - Іскро-плазмове спікання при $P = 50$ МПа, $V=70^\circ\text{C}/\text{хв}$.

Стадійність ущільнення наноконпозиційного матеріалу TiN - нановолокно Si_3N_4 однакова як для сумішей, приготованих механічним змішуванням компонентів, так і для волокон вкритих нітридом титану.

Згідно з проведеними структурними дослідженнями нанокристалічний нітрид титану після ІПС має однорідну структуру з середнім розміром зерен 70нм, при початковому розмірі частинок порошку 15 нм (рис. 4.17).

Дослідження мікроструктури консолідованого ІПС наноконпозиту TiN - нановолокно Si_3N_4 з суміші, отриманої хімічним змішуванням показало однорідну структуру в його об'ємі (рис. 4.18 а).

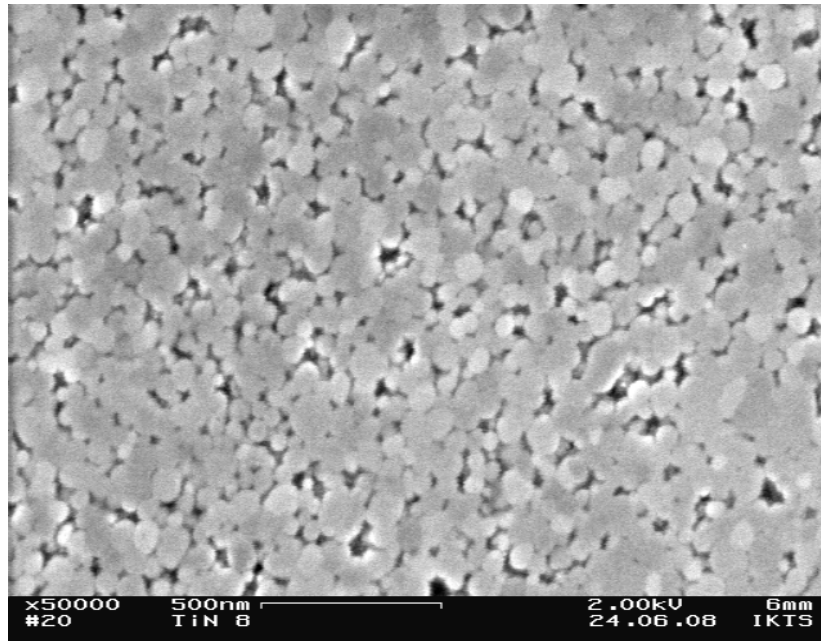
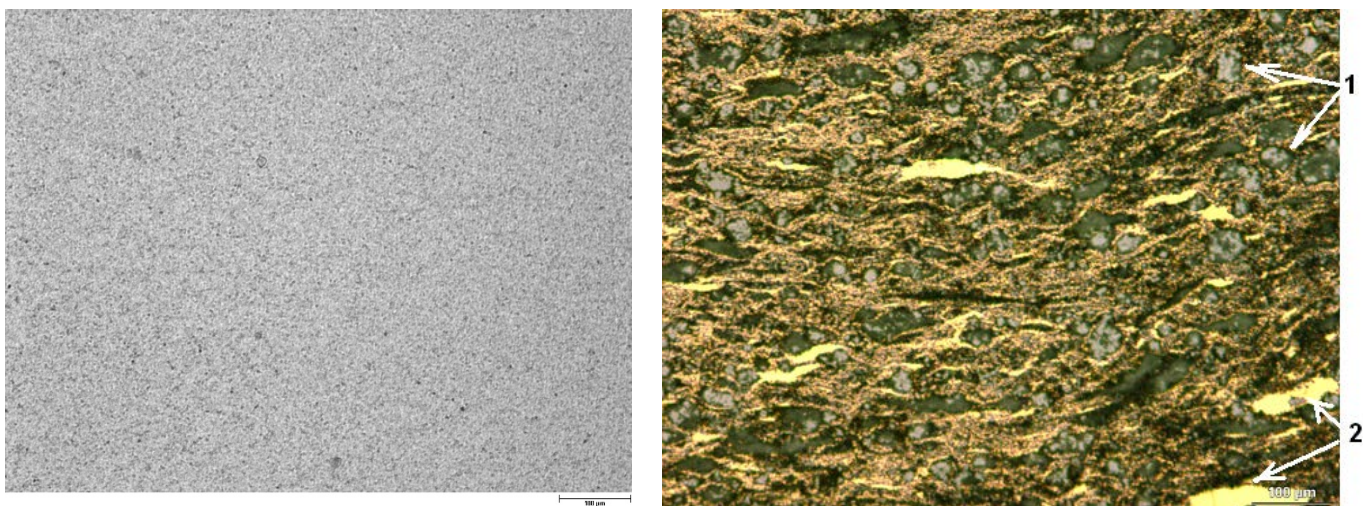


Рис. 4.17 - Мікроструктура ІПС нанокристалічного нітриду титану ($P = 50$ МПа, $T = 1200$ °С)

Дослідження мікроструктури суміші нітриду титану- нановолокно нітриду кремнію, отриманої механічним змішуванням компонентів, виявило неоднорідність розподілу компонентів в об'ємі зразка (рис. 4.18б).



а – хімічним змішуванням ($\times 100$); б - механічним змішуванням в планетарному млині ($\times 100$)

Рис. 4.18 - Мікроструктура ІПС нанокompозиту TiN - нановолокно Si_3N_4 приготованого (1-нітрид титану, 2-нітрид кремнію)

Так в «сірих зонах» (1) переважають нановолокна нітриду кремнію (рис 4.19), тоді як в зонах жовтого кольору (2) спостерігаються тільки нанокристалічні зерна нітриду титану (рис. 4.20).

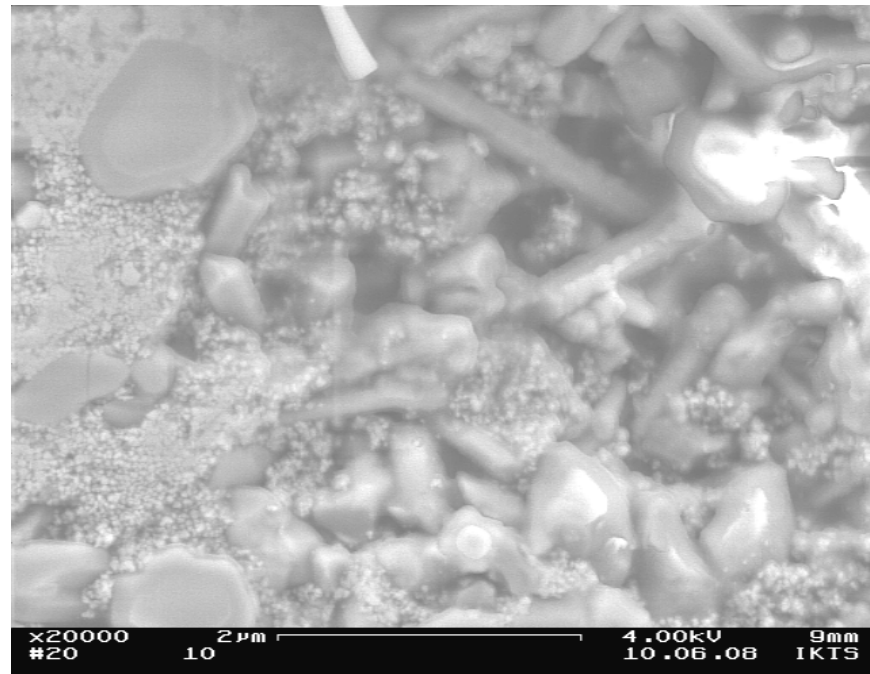


Рис. 4.19 - Область (1), де переважають нановолокна нітриду кремнію (злам)

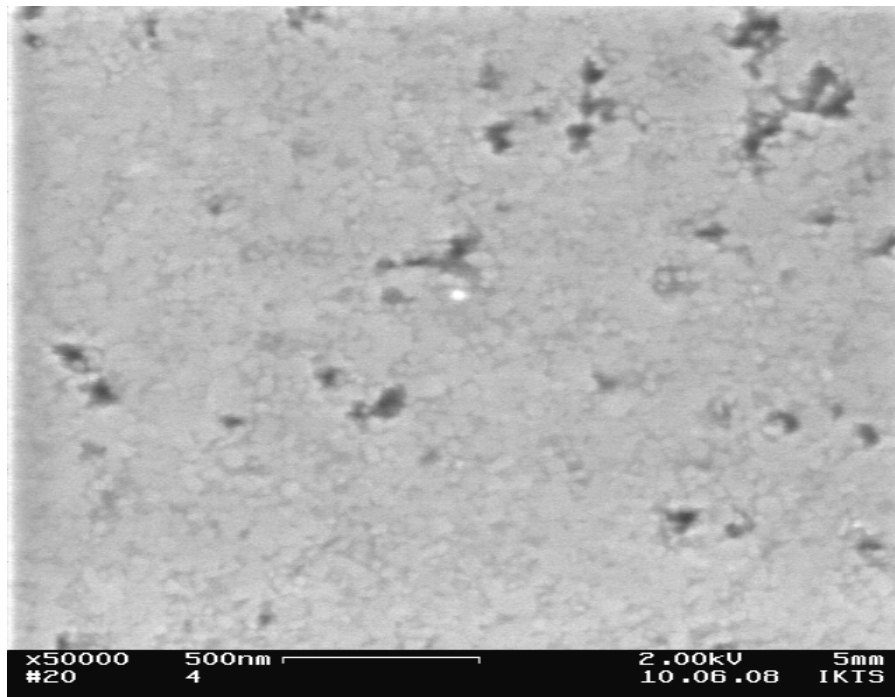


Рис. 4.20 - Область (2), де переважають наночастки нітриду титану

Нанокomпозиційний матеріал після консолідації методом ПС показав однорідну структуру (рис.4.21).

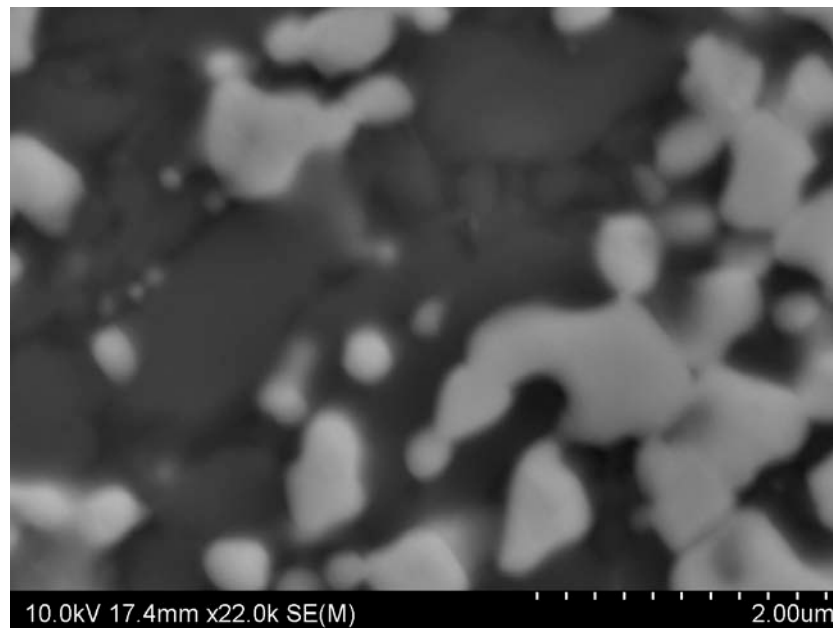


Рис. 4.21 - Мікроструктура спеченого нанокomпозиту TiN - нановолокно Si_3N_4

Якнайповніше ефект покращення схильності до спікання нановолокон нітриду кремнію з покриттям з нітриду титану розкривається при консолідації без тиску. Так, були проведені порівняльні дослідження по консолідації в автоматизованому вакуумно-газовому дилатометрі із швидкістю нагрівання $30^\circ\text{C}/\text{хв}$. нанопорошку нітриду титану і синтезованого нанокomпозиту наночастинки TiN - 50 мас.% волокно Si_3N_4 (рис. 4.22). І хоча повного ущільнення нанокomпозиційного матеріалу досягти не вдалося (загальна пористість композиту склала $\sim 20\%$), чітко простежується симбатність процесів ущільнення нанокристалічного порошку нітриду титану і нанокomпозиційного матеріалу нановолокно з покриттям з нітриду титану. Морфологічні особливості композиту (основна фаза - волокна) не дозволяють досягти повного ущільнення такого нанокomпозиту, застосовуючи традиційні методи формування і консолідації без тиску, тому даний матеріал більш придатний до консолідації методом ПС.

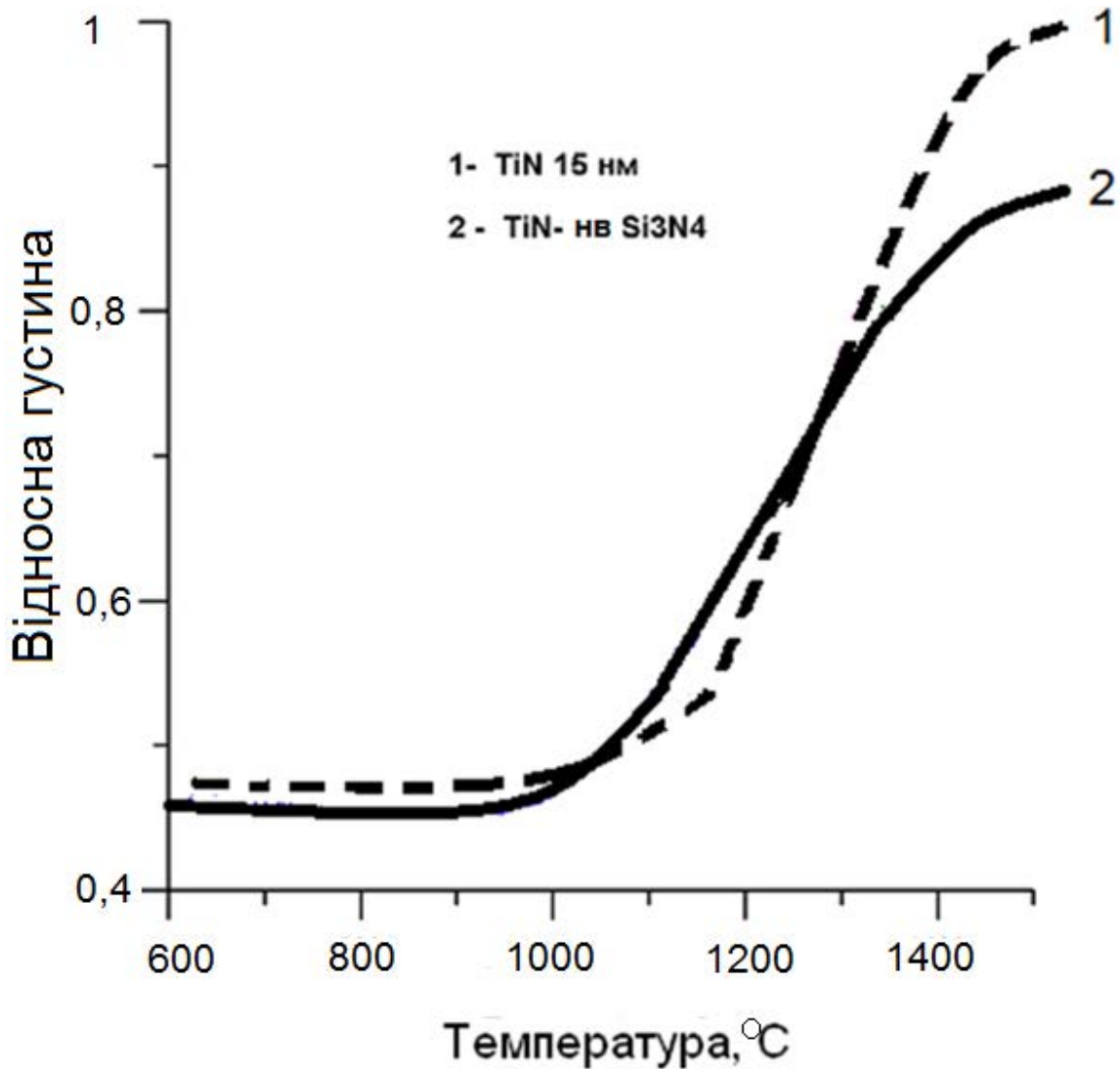


Рис. 4.22 - Спикання без тиску в середовищі азоту (газ): 1 – TiN, 2 - TiN - нановолокно Si₃N₄

Як було відмічено раніше, для досягнення максимальної щільності досліджуваних нанокомпозитів необхідно використовувати методи консолідації з прикладанням зовнішнього тиску або використовувати методи формування, які сприяють щільнішому укладанню волокон.

Рентгенівські дослідження, проведені для консолідованої кераміки, не виявили істотних змін у фазовому складі матеріалів. Так, для нанокомпозиту з нітриду титану після іскро-плазмового спикання в атмосфері азоту виявлено як основну фазу - нітрид титану, так і невелику кількість оксиду титану (рис.4.23-4.26).

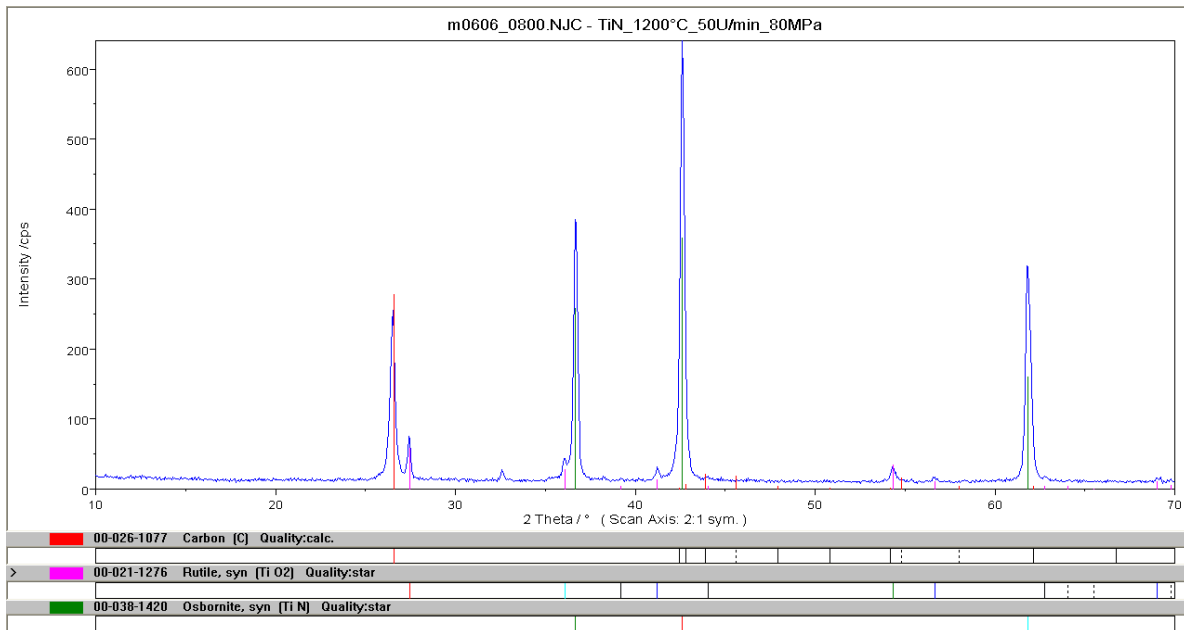


Рис. 4.23 - Рентгенограма спеченого нанопорошку нітриду титану

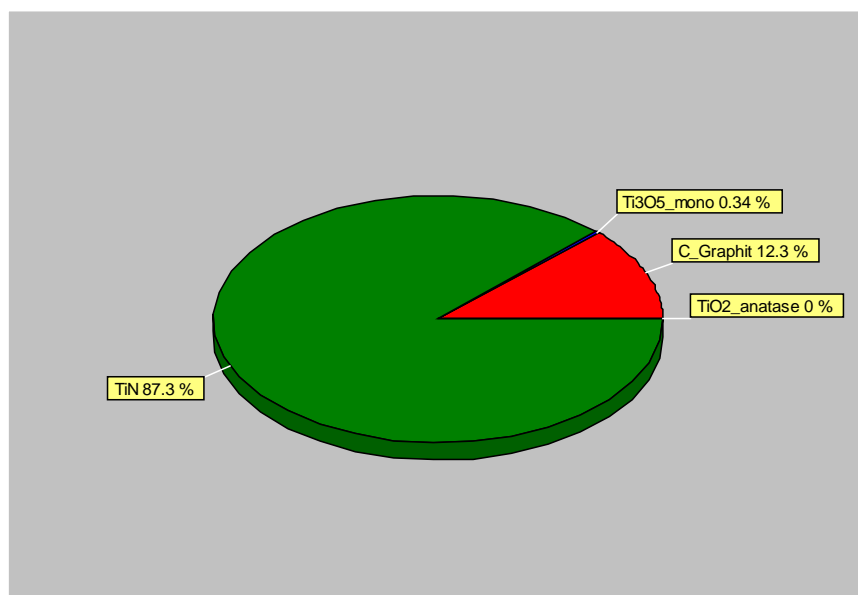


Рис. 4.24 - Кількісний фазовий аналіз спеченого нанопорошку нітриду титану

Графітом в даному випадку «забруднена» лише поверхня зразка, оскільки процес спікання проходить з використанням графітового прес-інструменту. Як показав розрахунок, розмір блоків TiN складає $87,3 \pm 0,4$ нм, що знаходиться в межах розміру зерен, оціненого за даними мікроструктурного аналізу (рис. 4.20). Аналіз спеченої композиції нітрид титану-нановолокна нітриду кремнію також не виявив істотних змін у фазовому складі компонентів композиції (рис. 4.25-4.26).

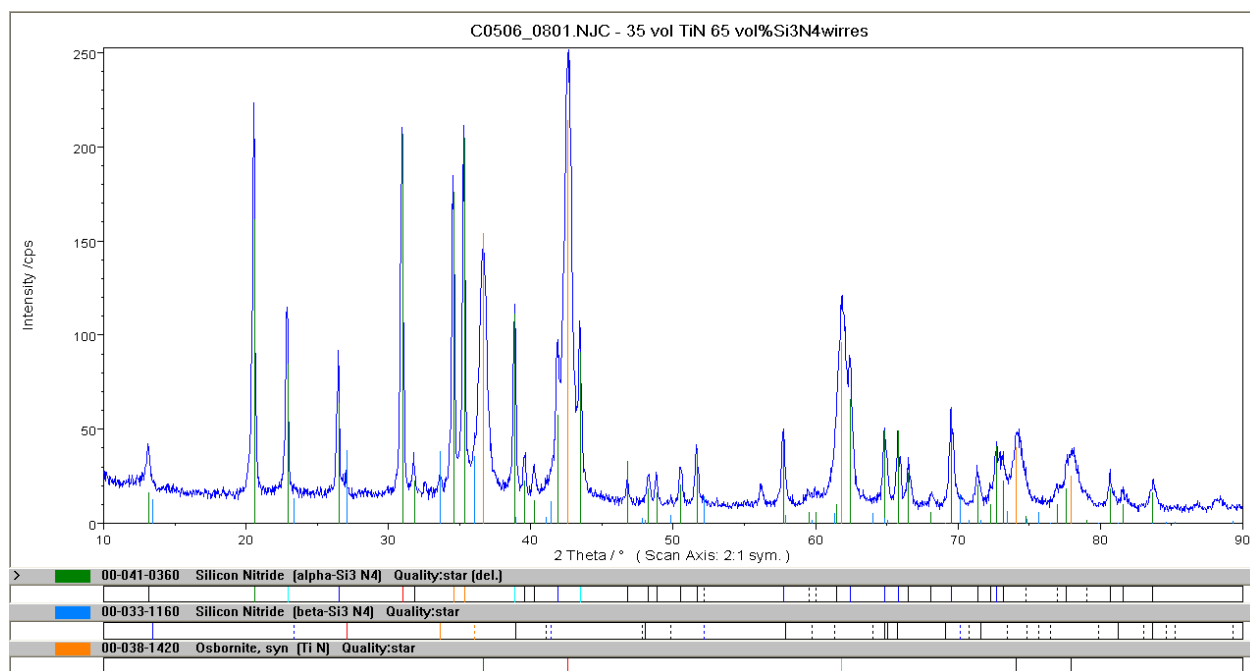


Рис. 4.25 - Рентгенограма спеченого нанокпозиційного матеріалу нітриду титану - нановолокна нітриду кремнію

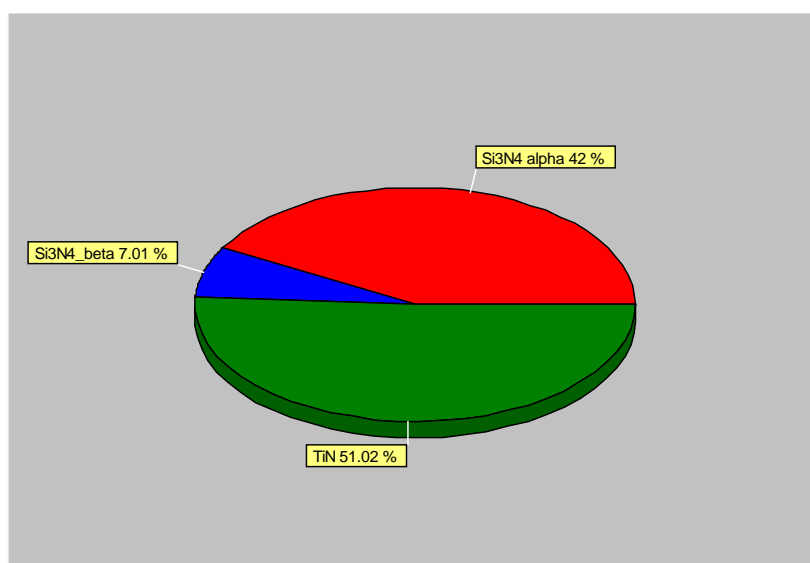


Рис. 4.26 - Кількісний фазовий аналіз спеченої нанокпозиції нітрид титану-нановолокна нітриду кремнію

Кількісний аналіз співвідношення альфа і бета фаз нітриду титану показав незначний (на 5 %) ріст бета фази, що співпадає з температурним діапазоном $\alpha - \beta$ переходу для нітриду кремнію.

В цілому при температурах вище 1400°C можна чекати фазову трансформацію в нітриді кремнію, проте, зважаючи на малий час процесу

консолідації і морфологію матеріалу (нановолокна), ми отримуємо стабільну альфа фазу нітриду кремнію навіть при високих температурах ($T > 1500^\circ\text{C}$).

4.4. Деформація нанокомпозитів на основі нітриду кремнію і композиту, зміцненого нановолокнами

4.4.1. Аналіз умов деформування наноматеріалів на основі нітриду кремнію в ІПС обладнанні

Деформація усіх зразків починалася при досягненні температури 1500°C , коли навантаження зростало з 5 до 52 кН. Подовження зразків при стисканні проходило в перпендикулярному прикладеній силі напрямі і обмежувалося тільки розмірами (діаметром) матриці. Згідно з даними, представленими на рис.4.27, загальну деформацію зразків можна розділити на дві стадії: на першій стадії, в області температур 1500°C до 1575°C , рух речовини (течія нанокомпозиту) стимулюється залишковою пористістю; на другій стадії, вище 1575°C , спостерігається дійсна пластична деформація щільного матеріалу.

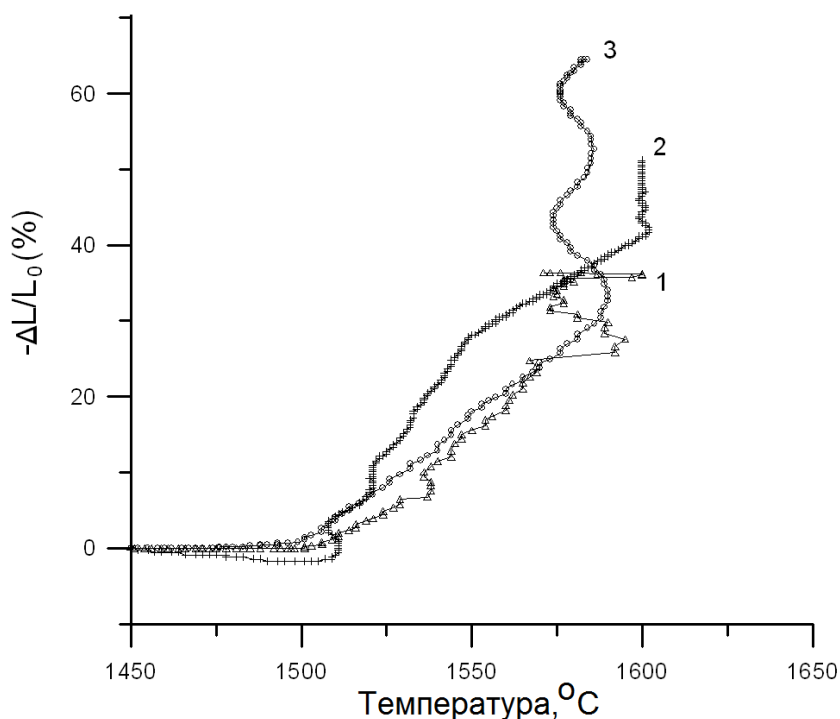


Рис. 4.27 - Пластична деформація ІПС нанокомпозитів в ІПС апараті:

1 - TiN – 50мас.% Si₃N₄, 2 - нв - Si₃N₄, 3 - нч - Si₃N₄

Найбільше подовження, більш ніж 60%, продемонстрував зразок β - Si_3N_4 з дрібнозеренною структурою. В той же час, β - Si_3N_4 нанопорошок в композиції з нанокристалічним нітридом титану показав найменшу деформацію $\sim 37\%$. Нановолокна нітриду кремнію показали стабільну деформацію, $\sim 50\%$, але досягнення сталої деформації для даного композиту проходить при більш високій температурі (рис.4.27).

В даному випадку на деформацію зразка з нановолокон істотно впливали обмеження в перегрупуванні і ковзанні волокон в рідкій фазі.

При проведенні тестів по деформації зразків, на другій стадії течії в ділянці високих температур спостерігалася осциляція вимірюваної температури (рис.4.27). Цей феномен пов'язаний з рухливістю речовини під час його деформації, що призводить до зміни електропровідності системи. Коливання температури для композиту $\text{TiN} - 50 \text{ мас.}\% \text{Si}_3\text{N}_4$ була вища ніж для кераміки на основі нітриду кремнію. Причиною є вища провідність нітриду титану ($30\text{-}70 \mu\Omega\cdot\text{см}$) як матричного матеріалу композиту. В той же час електроопір нітридкремнієвої кераміки з ростом температури змінюється несуттєво [202].

Побудовані на основі експериментальних даних криві напруга-деформація при стисканні досліджуваних нанокompозитів представлені на рис. 4.28.

Усі досліджувані зразки показали відносно високі швидкості деформації. Так, для нанокompозиту $\text{TiN} - 50 \text{ мас.}\% \text{Si}_3\text{N}_4$ вже при температурі 1570°C було досягнуто швидкість деформації матеріалу $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Швидкості деформації нанокompозицій на основі нановолокон і наночасток нітриду кремнію були близькі по значеннях $4.6 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (нв- Si_3N_4) і $5.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ (нч- Si_3N_4), але були досягнуті при різних температурах.

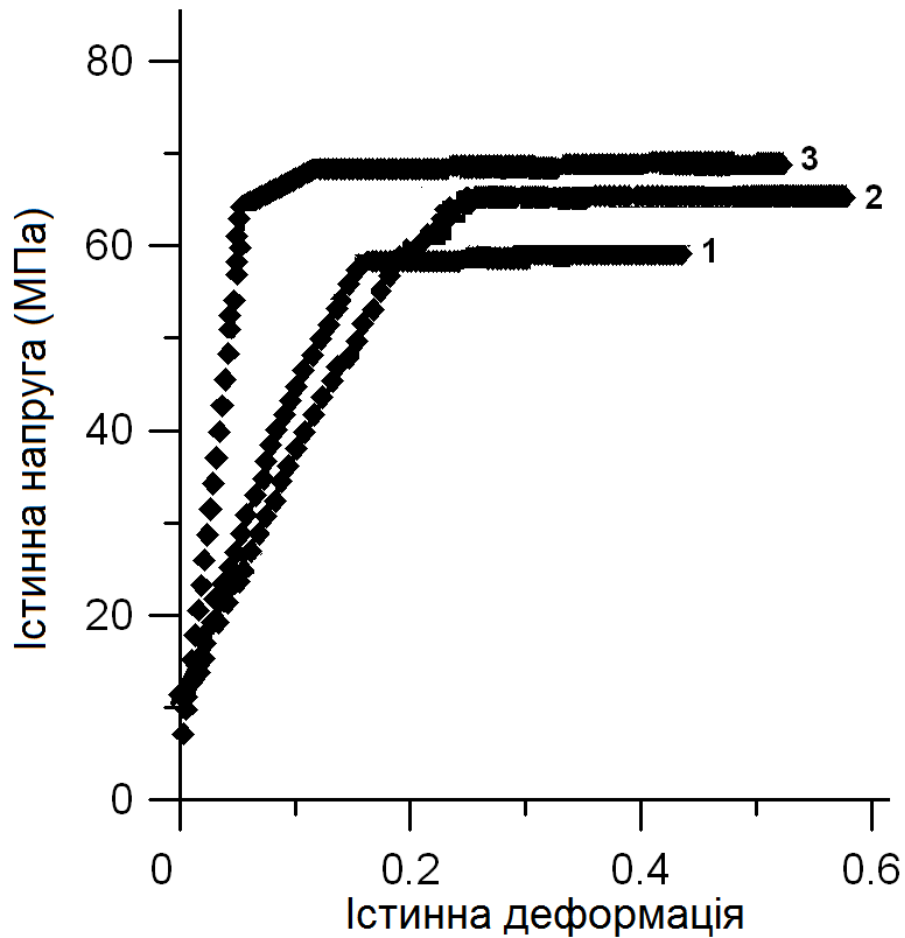


Рис. 4.28 - Діаграма напруга-деформація при стисканні для ІПС консолідованих матеріалів : 1 - TiN-50 мас.%Si₃N₄ ($1,6 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$), 2 - нв-Si₃N₄ ($4,6 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$), 3 - нч-Si₃N₄ ($5,4 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$)

Залежність швидкості деформації від температури представлена на рис. 4.29. Для оцінки енергії активації залежність швидкості деформації була побудована від зворотної температури ($1/T$). Енергія активації для деформації нанокompозитів склала: 587 ± 24 кДж/моль для нч - Si₃N₄, 538 ± 19 кДж/моль для нв-Si₃N₄, і 699 ± 43 кДж/моль для нанокompозиту TiN - 50 мас.%Si₃N₄.

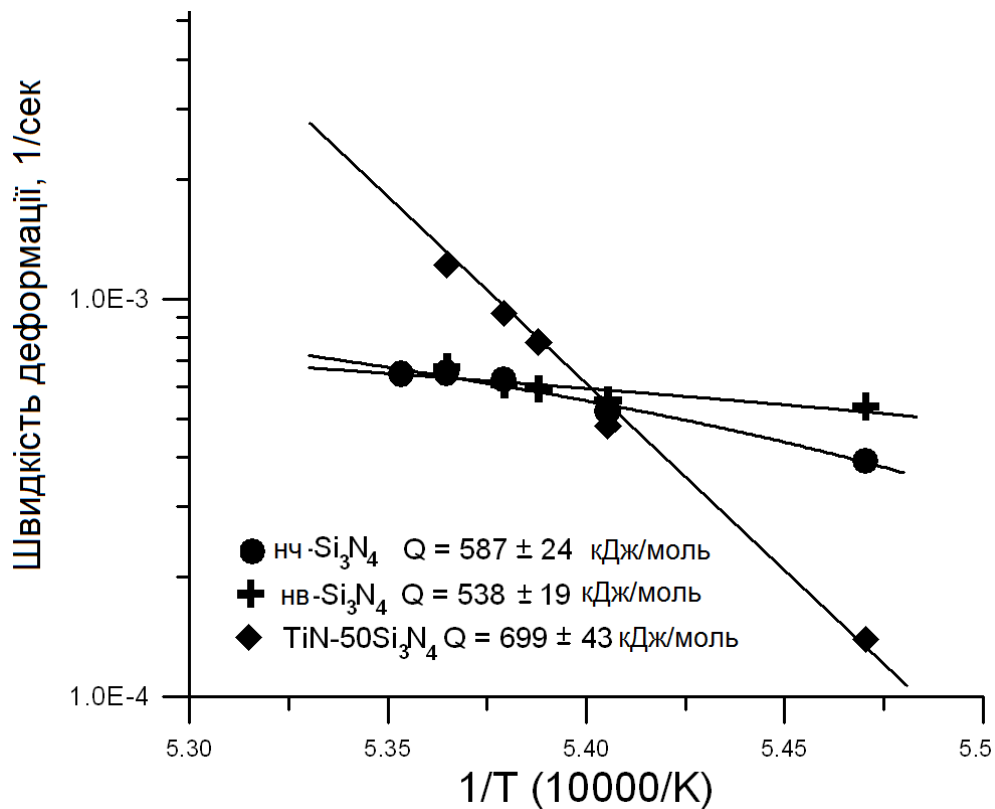


Рис. 4.29 - Визначення енергії активації для ІПС нанокерамік

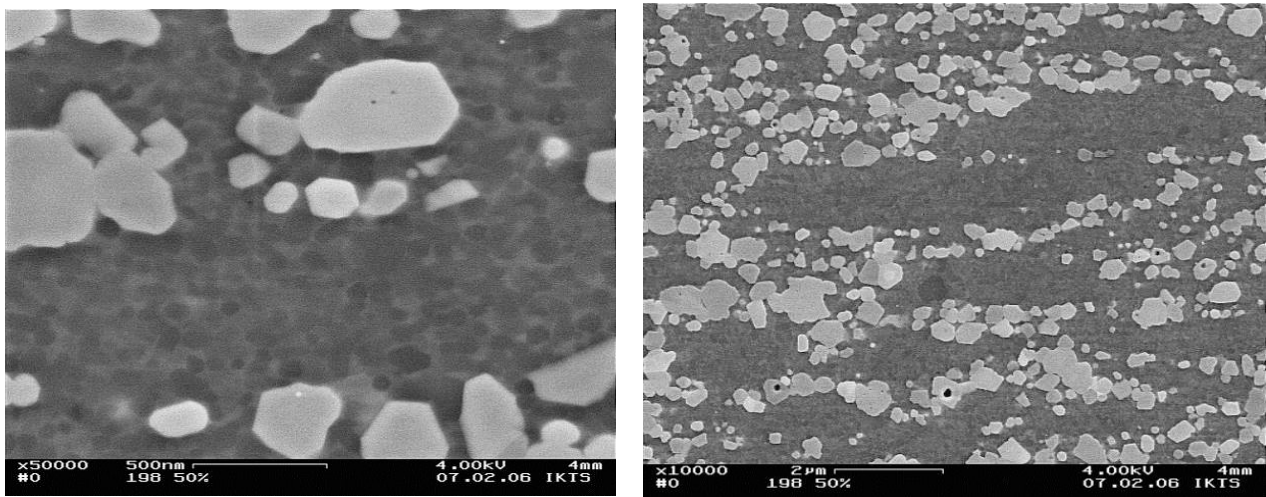
Згідно з літературними даними [165], енергія активації надпластичної деформації для кераміки на основі нітриду кремнію змінюється в межах 300 кДж/моль до 900 кДж/моль залежно від типу проведеного тесту (стискання або розтягування). Отримані енергії активації для нанокерамік з нч-Si₃N₄ і нв-Si₃N₄ близькі по абсолютним значенням і знаходяться в діапазоні значень, отриманих дослідниками при тестах на деформацію кераміки на основі нітриду кремнію [165,219]. Слід зазначити високі значення енергії активації, розраховані для нанокераміки 50мас.%TiN - 50мас.% Si₃N₄. В даному випадку свій вагомий внесок вносить висока схильність до спікання наночастинок з нітриду титану [219]. Аналогічні матеріали на основі нітриду титану можуть бути консолідовані методом ІПС в щільну нанокераміку при температурах 1250 °С - 1400 °С [102]. Потрібно зазначити, що при проведенні тестів на деформацію нанокераміки TiN - 50 мас.%Si₃N₄, процеси деформації та спікання протікають одночасно. При високих температурах (1500-1600⁰С), процес спікання переважає над процесом пластичної течії матеріалу. При одночасній дії на нанокераміку високої

температури і тиску між частинками нітриду титану постійно формуються нові контакти, що призводить до їх припікання з більшою вірогідністю ніж протікання процесів перегрупування і ковзання в рідкій фазі.

4.4.2. Дослідження мікроструктури зразків після деформації

Дослідження мікроструктури деформованих композитів показали, що після тестів на деформацію в композиті TiN - 50 мас.%Si₃N₄ формується дрібнозеренна структура (рис.4.30).

За даними мікроструктурного аналізу розмір зерен для компонентів нанокompозиту склав: для нітриду кремнію 30-50 нм і 50-450 нм для нітриду титану (рис. 4.30а). Також, на мікрофотографіях видно, що зерна нітриду титану схильні до зонального обособлення при деформації і формують пов'язані «пласти» в композиті після деформації стискуванням. «Пласти» із зерен нітриду титану розміщуються перпендикулярно до прикладеного навантаження, по напрямку течії матеріалу (рис. 4.30б).



а

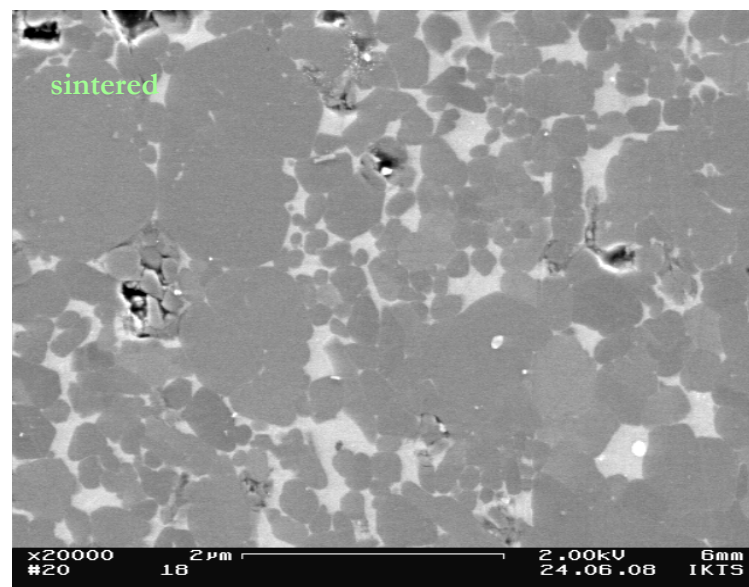
б

а – ×50000, б – ×10000

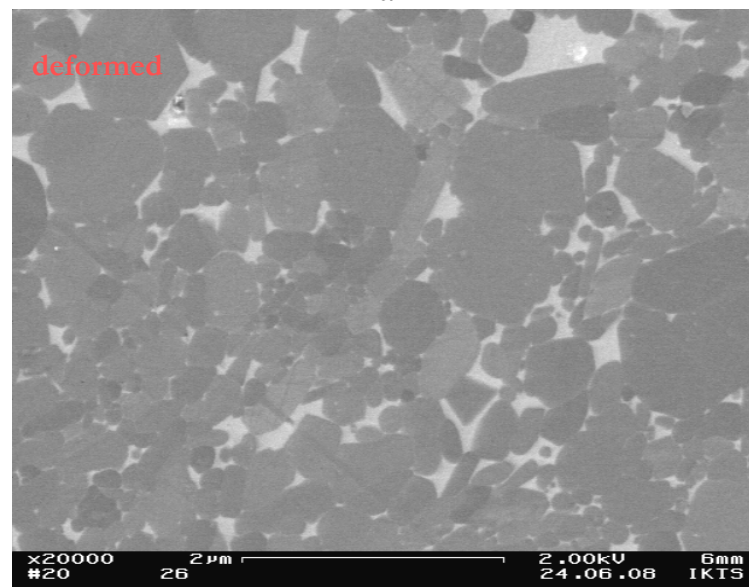
Рис. 4.30 - Мікроструктура нанокompозиту TiN - 50 мас.%Si₃N₄ після деформації

У структурі «пластів» переважають зерна (агломерати) нітриду титану розміром від 300 нм до мікрона тоді як в областях між пластами розмір зерен нітриду титану не перевищує 100 нм. Приведені структурні дослідження підтверджують гіпотезу про переважання процесу спікання частинок нітриду титану при деформації нанокompозиту TiN - 50 мас.%Si₃N₄.

Аналіз мікроструктури композиту з нановолокон нітриду кремнію був проведений до і після деформації (рис. 4.31).



а



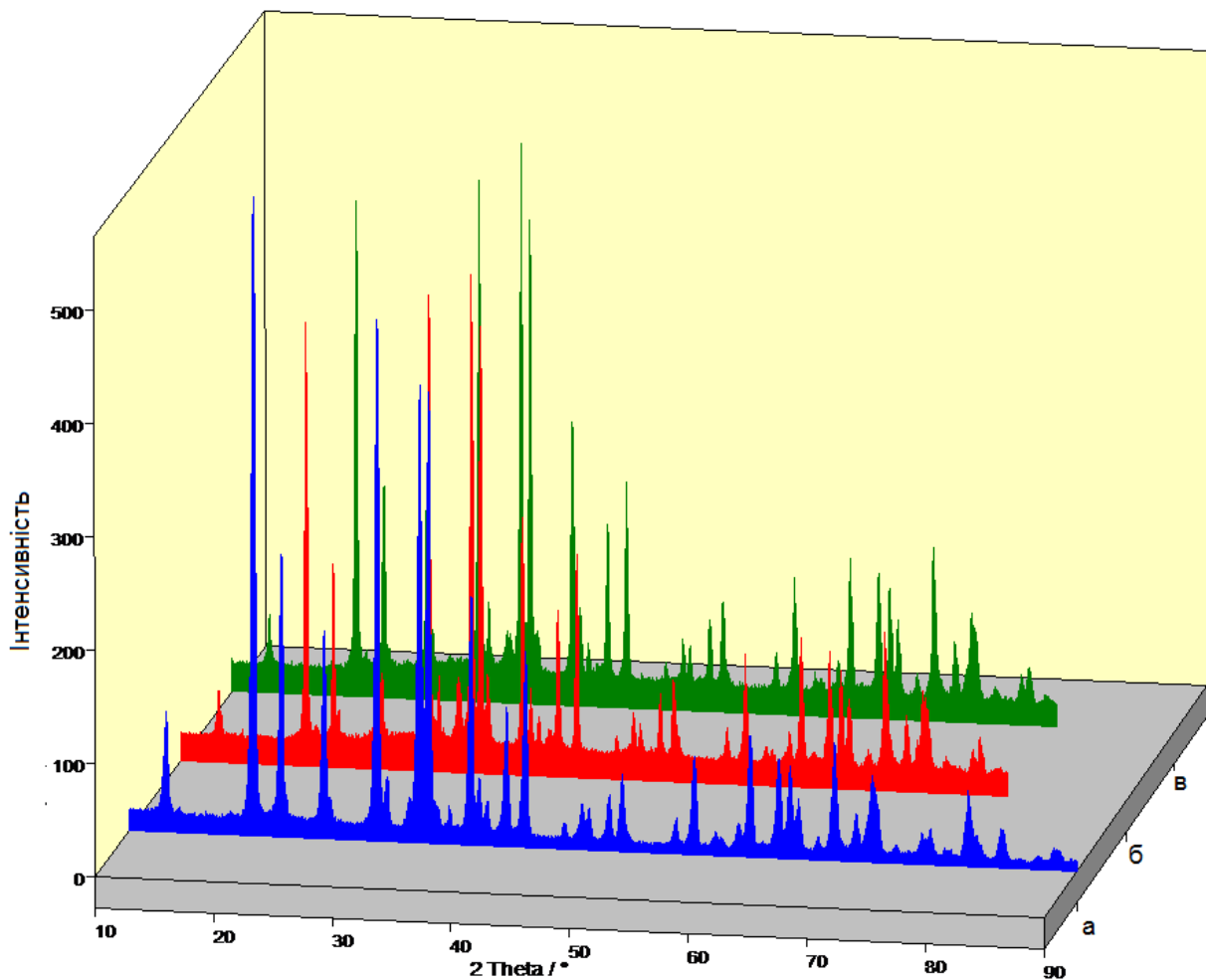
б

Рис.4.31 - Мікроструктура нанокompозиту нв- Si₃N₄ : а- консолідованого методом ІПС, б - деформованого в ІПС установці

Зразок, консолідований методом ІПС, характеризувався дрібнозеренною структурою і містив незначну кількість залишкових пор (рис.4.31а). Після тесту на деформацію зразок демонстрував структуру без видимих пор (рис. 4.31б), а загальна виміряна поруватість зменшилась з 8% до менш ніж 1%.

Аналіз мікроструктури зразка нв - Si_3N_4 після деформації показав формування текстури в об'ємі матеріалу з орієнтацією α - Si_3N_4 волокон в об'ємі зразка (рис 4.31б).

Також, варто відмітити стабільність α - Si_3N_4 фази при високих (1600 °С) температурах, що свідчить про високотемпературну стабільність волокон (рис.4.32).



а - вихідний матеріал (нановолокна) б - спечений ІПС при 1600 °С, в- після деформації

Рис. 4.32 - Рентгенограма нанокompозиту нв- Si_3N_4

Орієнтація в одному напрямі волокон α - Si_3N_4 була досліджена за допомогою рентгенівського аналізу. Були зняті дифрактограми з площин зразка розміщених перпендикулярно і паралельно прикладеному навантаженню (рис.4.33).

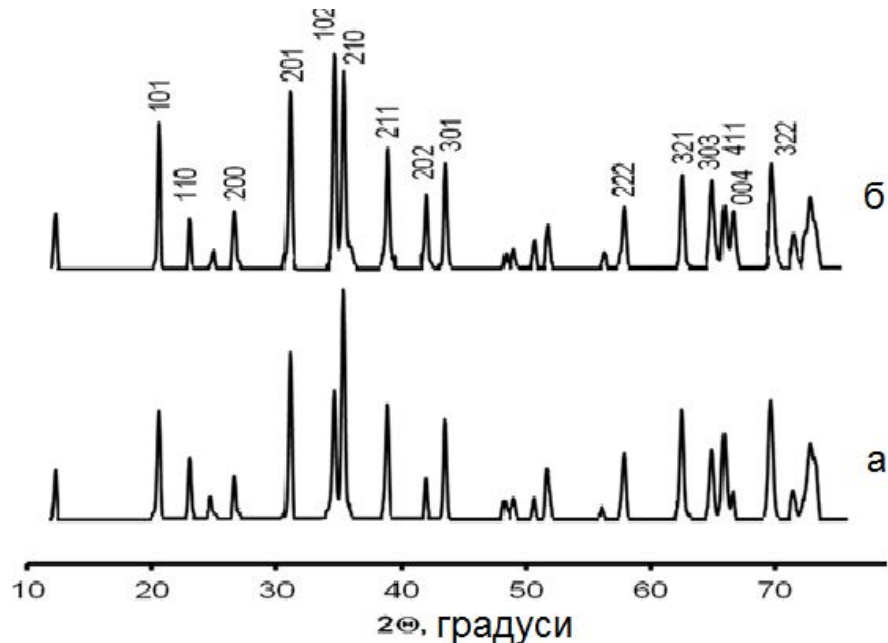


Рис. 4.33 - Рентгенограма з площин нанокompозиту нв- Si_3N_4 після деформації: а – паралельно, б -перпендикулярно прикладеному навантаженню

Відмітимо, що при дослідженні дифрактограм чітко видно зміну висоти піків (102), (210), (411) і (004) для α - Si_3N_4 . Було визначено, що волокна α - Si_3N_4 при надпластичній течії зразка оберталися по механізму зернограничного ковзання і уклалися перпендикулярно до прикладеного навантаження. Це припущення підтверджується обчисленнями коефіцієнта текстурування по рівнянню 2.7. Згідно з обчисленнями, коефіцієнт текстурування для кристалографічної площини (004) був більше 2, що свідчить про спрямованість структури по напрямку течії матеріалу.

Також проведені рентгенівські дослідження показали стабільність волокон α - Si_3N_4 після деформації на стискання при високих температурах.

Після деформації нанокompозиту нч - Si_3N_4 було отримано безпористу структуру з бімодальним розподілом зерен за розмірами (рис. 4.34).

При проведенні тесту на деформацію однорідна структура консолідованого методом ПС зразка (середній розмір зерен 30-50 нм) трансформувалася в голкоподібні зерна β - Si_3N_4 розміром в мікрон і більше шляхом дифузійно контрольованого механізму перерекристалізації через рідку фазу.

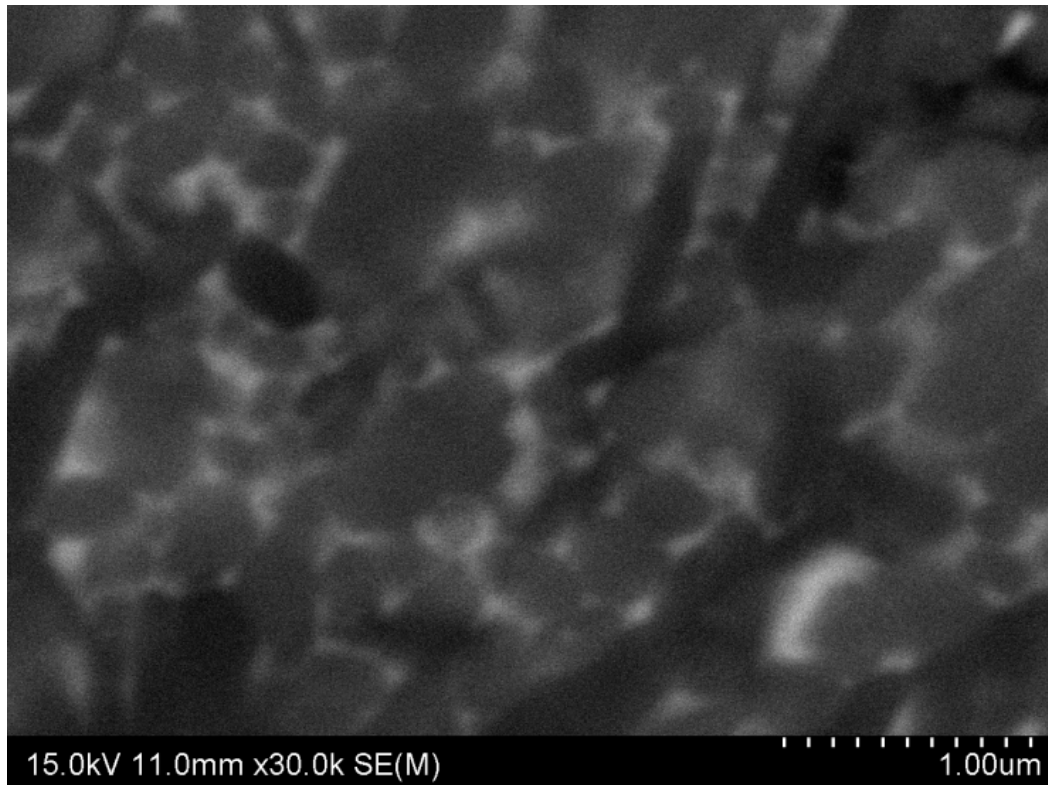


Рис. 4.34 - Мікроструктура нч- Si_3N_4 після деформації

Рентгенодифракційний аналіз зразків нч- Si_3N_4 не виявив анізотропії структури після деформації зразку. Була виявлена тільки незначна орієнтація зерен β - Si_3N_4 .

4.4.3. Властивості нанокомпозитів після деформації

Для виявлення впливу структури на властивості композитів після деформації їх тестували на твердість, тріщиностійкість і зносостійкість.

Враховуючи високу щільність матеріалу після тестів, вплив поруватості на властивості матеріалу мінімальний, і структурні особливості (розмір зерен) стає основним чинником, що визначає властивості композитів (табл. 4.3). Композити після деформації демонструють відносно високі механічні властивості ($\text{HV} \sim 16$ -

17 ГПа, $k_{Ic} \sim 4,7-5,4 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$) порівняно з аналогами або композитами, консолідованими по технологіях гарячого пресування і в традиційних режимах ІПС [3, 21, 34, 38-40].

Таблиця 4.3 - Властивості нанокompозитів після тесту на деформацію

Композит	Відносна густина	Розмір зерен, нм	HV, ГПа	k_{Ic} МПа· м ^{1/2}	Коефіцієнт тертя		Середня швидкість зносу, 10 ⁻⁵ мм ³ /Нм	
					ВК6	ШХ15	ВК6	ШХ15
нч - Si ₃ N ₄	0,99	70-120	16,4±0,9	4,9	0,51	0,6	5,58	7,7
нв - Si ₃ 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 - Si ₃ 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

Нанокompозит нв - Si₃N₄ після тестів на деформацію демонстрував анізотропію механічних і трибологічних властивостей. Твердість зразка нв -Si₃N₄ виміряна на поверхні перпендикулярній до прикладеного навантаження співпадала за значенням з твердістю нанокompозиту нч - Si₃N₄ і склала ~16 ГПа. Значення твердості, коефіцієнта тертя і середньої швидкості зносу визначені на поверхні зразка нв - Si₃N₄ паралельній прикладеному навантаженню були вищі ніж на поверхні перпендикулярній прикладеному навантаженню (див. табл.4.3).

У той же час значення тріщиностійкості зразка були вищі на поверхні паралельній прикладеному навантаженню. Анізотропія властивостей для зразка, що складається переважно з волокон нітриду кремнію, безпосередньо пов'язана

з анізотропією структури матеріалу після деформації. Волокна Si_3N_4 , укладені в напрямку перпендикулярному прикладеному навантаженню, «працюють» як зміцнюючий агент з одного боку, і як збільшуючий тріщиностійкість з іншого.

Нанокompозити на основі нітриду кремнію є перспективними матеріалами для зносостійких виробів (наприклад, керамічних і гібридних підшипників) [2-5]. Враховуючи перспективність деформованих нанокompозитів для отримання зносостійких виробів складної форми, зразки після деформації тестували в умовах сухого тертя-ковзання в парі з контртілами: твердим сплавом ВК6 і сталлю ШХ15.

Усі композити на основі нітриду кремнію показали високу зносостійкість в парі з твердим сплавом ВК6 ($f \leq 0,5$, швидкість зносу $3-5 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Нм}$). Тести, проведені в парі із сталлю ШХ15, показали вищий коефіцієнт тертя 0,7-0,8 і високу ступінь зносу контртіла. Найкращі результати в умовах сухого тертя демонстрував нанокompозит $\text{TiN} - \text{нч } \text{Si}_3\text{N}_4$ ($f = 0,39$, швидкість зносу – $3,27 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Нм}$). Подібні результати ($f \sim 0,35$) були отримані М. Херрманом і І. Шульц для кераміки на основі нітриду кремнію в парі з нанокерамікою Si_3N_4 [31, 33, 34]. Але нанокераміка, отримана в роботі [33], проходила додаткову обробку поверхні, де формувався шар TiS_2 що істотно знижувало коефіцієнт тертя. Недоліком такої кераміки є можливість зміни коефіцієнта тертя в процесі експлуатації, коли знос модифікованого шару досягне критичної величини, тоді як для отриманої деформацією нанокераміки знос не впливає істотно на коефіцієнт тертя. На поверхні композиту при терті формується шар наночастинок оксидів, який надалі виконує роль твердого лубриканту, знижуючи коефіцієнт тертя і мінімізуючи знос пари тертя.

Як і механічні властивості, трибологічні тести виявили анізотропний характер композиту на основі нановолокон нітриду кремнію. Коефіцієнт тертя і швидкість зносу для зразка нв - Si_3N_4 змінювалися від 0,53 до 0,66 залежно від площини зразка, на якій був проведений тест (див. табл. 4.3).

Висновки до розділу

1. Розроблено багатостадійний (нелінійний) режим іскро-плазмового спікання нанокристалічних порошків, що дозволяє сформувати однорідну наноструктуру в матеріалі при температурі спікання на 100-200°C нижче традиційно використовуваних ПС режимів.

2. Іскро-плазмовим спіканням нанопорошку карбонітриду титану з розміром частинок 70 нм по нелінійному режиму отримана щільна (99% від теоретичної) нанокераміка TiCN з розміром зерен менше 150 нм при температурі 1400 °C. Використання традиційних одностадійних режимів ПС консолідації призводить до істотного росту зерен і необхідності підвищення температури процесу до 1500-1550°C для досягнення густини 96-98 % від теоретичної. Нанотвердість і тріщиностійкість нано TiCN, спеченого в нелінійному режимі, складають $33 \pm 0,9$ ГПа і $3,2$ МПа \cdot м^{1/2} відповідно, що співставно з результатами для тонких плівок.

3. На прикладі консолідації нанокомпозитів на основі нанокристалічних порошків тугоплавких сполук показано переваги нелінійних режимів ПС. Композити, консолідовані в нелінійних режимах, характеризуються високою щільністю, однорідністю структури і розміром зерен менше 100 нм. Нанокомпозити в системах TiN - TiB₂ і TiN - Si₃N₄ при використанні нелінійних режимів можуть бути успішно консолідовані до щільної кераміки при температурах на 150-300°C нижче ніж в одностадійних ПС режимах. Усі консолідовані в нелінійних режимах ПС композити на основі нітриду титану демонстрували високі механічні властивості: нанотвердість 23-32 ГПа і тріщиностійкість 4,1-5,5 МПа \cdot м^{1/2}.

4. Порівняльний аналіз по консолідації нанокомпозиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук і вихідних композитів, отриманих плазмохімічним синтезом, а також композицій, отриманих механічним змішуванням, показав перевагу використання композиційних структур, отриманих хімічним змішуванням для формування щільної однорідної наноструктурної кераміки.

5. Показано, що ПС устаткування може бути успішно використане для проведення тестів на деформацію нанокompозитів на основі нітриду кремнію в умовах стискання в діапазоні температур 1500°C - 1600°C. Отримані методом ПС нанокompозити можуть бути успішно деформовані при швидкостях деформації $1,6 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$ до $5,4 \cdot 10^{-3} \text{с}^{-1}$. Енергія активації пластичної течії для нанокompозитів знаходиться в межах 538 кДж моль⁻¹ до 699 кДж моль⁻¹. Деформовані нанокompозити зберігають дрібнозеренну структуру, а в композиті з нановолокон нітриду кремнію формується текстура із спрямованістю волокон перпендикулярно прикладеному навантаженню. Композити, отримані деформацією, можуть бути успішно використані як зносостійкі вироби, оскільки демонстрували високі механічні і триботехнічні властивості (HV ~ 16-17 ГПа, $k_{1c} \sim 4,7-5,4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, $f = 0,39$, швидкість зносу - $3,27 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Нм}$).

РОЗДІЛ 5. РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ НАНОСТРУКТУРНИХ ЗНОСОСТІЙКИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НІТРИДУ КРЕМНІЮ І НІТРИДУ ТИТАНУ

Раніше ми розглядали можливості формування щільної однорідної нанокристалічної кераміки сучасними методами консолідації. Цей розділ роботи буде присвячений застосуванню цих технологій в отриманні малих партій зразків зносостійкої нанокераміки на основі нітриду кремнію і нітриду титану та вибору оптимальної пари тертя для досліджуваних нанокompatитів. На сьогодні технології мікрохвильового спікання в плані промислового устаткування слабо представлені, як на ринку України, так і на світовому ринку технологічних рішень готових до впровадження в серійне виробництво керамічних виробів. Тому основна увага буде зосереджена на можливості застосування технологій ІПС і СКШУ для виготовлення зносостійкої кераміки з можливістю їх подальшого застосування. Дослідження велися по наступних напрямках:

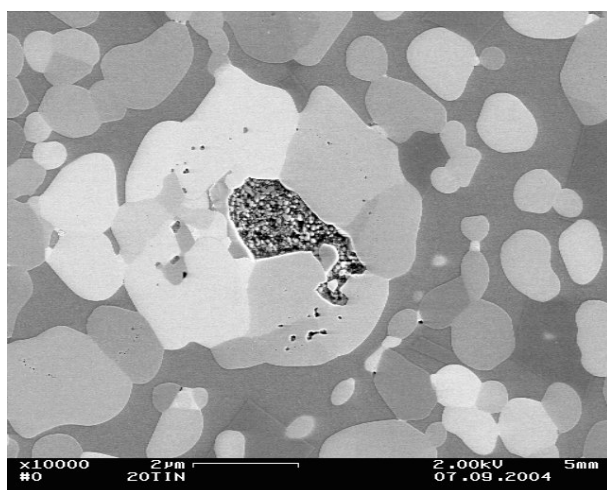
- застосування СКШУ і ІПС технологій для виробництва нанокераміки на основі нітриду кремнію і нітриду титану, а також нанокompatитів, зміцнених видовженими структурами;
- дослідження трибологічних властивостей нанокompatитів на основі Si_3N_4 - TiN в умовах сухого тертя з використанням контртіл: підшипникова сталь ШХ15, твердий сплав ВК6 і нанокompatит Si_3N_4 - TiN ;
- вивчення можливості експлуатації досліджуваної зносостійкої кераміки в агресивних умовах (концентровані кислоти, луги) при підвищених температурах.

5.1. Аналіз особливостей структуроутворення при консолідації *in situ* композиційних нанопорошків TiN - Si_3N_4

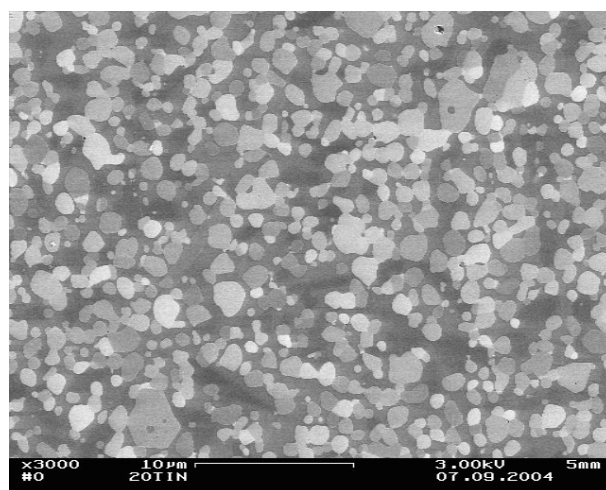
Дослідження проводили як для *in situ* композиційних нанопорошків TiN - Si_3N_4 , отриманих плазмохімічним синтезом (див. табл. 2.1), так і для сумішей

на їх основі з введеними хімічним синтезом додатковими фазами Y_2O_3 , Al_2O_3 для інтенсифікації процесу ущільнення.

При спіканні в режимі СКШУ ріст зерен в композиті 80 мас. % TiN - 20мас. % Si_3N_4 склав для нітриду титану ~10 разів, а нітриду кремнію ~5 разів, що привело до формування субмікронної структури в консолідованому матеріалі (рис.5.1). Аналіз структури спеченої наноконпозиційної суміші 80 мас. % TiN - 20мас. % Si_3N_4 виявив формування неоднорідної субмікронної структури з явними областями, де переважають наночастинки нітриду кремнію (рис.5.1а). Після введення додаткових фаз (Y_2O_3 , Al_2O_3) процес консолідації проходить з утворенням рідкої фази, що інтенсифікує ущільнення композиту та дозволяє отримати однорідний розподіл компонентів в об'ємі матеріалу (рис.5.1б).



а



б

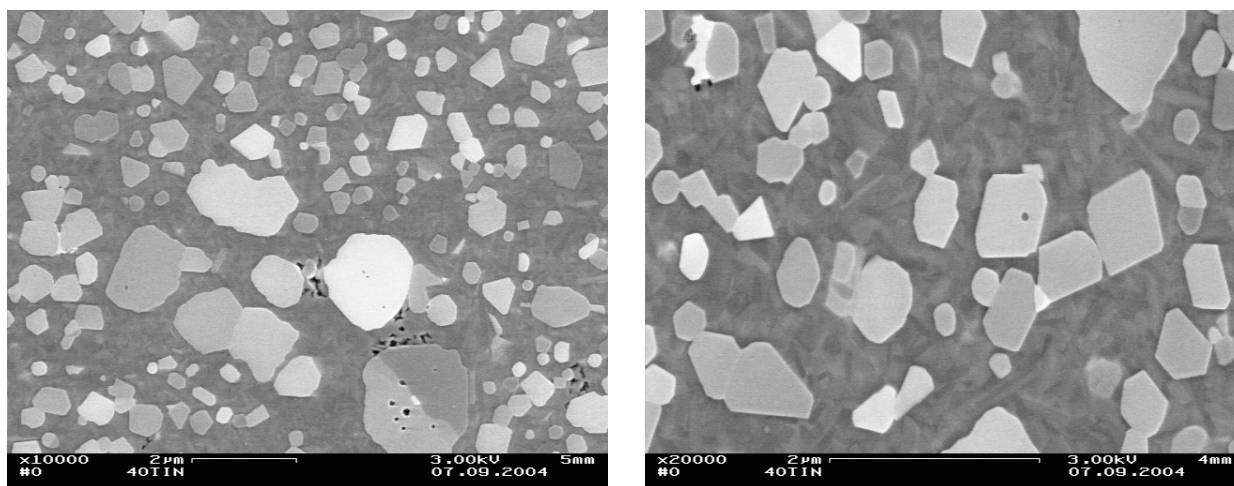
а - отримана плазмохімічним синтезом суміш нанопорошків, б - суміш нанопорошків з введеними добавками оксидів ітрію і алюмінію

Рис. 5.1 - Спечений композиційний нанопорошок 80 мас. % нітриду титану - 20 мас. % нітриду кремнію

Для кераміки з вмістом 40 мас. % Si_3N_4 спостерігається подібна закономірність (рис. 5.2). Тільки після додавання в композицію Y_2O_3 , Al_2O_3

можливо отримати щільний матеріал з однорідним розподілом компонентів (рис. 5.2).

Для *in situ* нанокompозитів, отриманих плазмохімічним синтезом, розмір зерен нітриду титану задається ще на стадії отримання суміші і безпосередньо пов'язаний з розмірами агломератів (рис. 2.8).



а

б

а - отримана плазмохімічним синтезом суміш нанопорошків, б - суміш нанопорошків з введеними добавками оксидів ітрію і алюмінію

Рис. 5.2 - Спечений композиційний нанопорошок 60 мас. % нітриду титану - 40 мас. % нітриду кремнію

Неможливість подрібнити агломерати на частинки призводить до інтенсифікації внутрішньоагломератного спікання *in situ* композиційних нанопорошків TiN - Si₃N₄. При малому вмісті нітриду кремнію в композиції, навіть при отриманні порошку спільним плазмохімічним синтезом, проявляється низька гомогенність суміші (рис. 5.1а). І тільки зі збільшенням вмісту нітриду кремнію до ~40 мас.% досягається достатній ступінь однорідності суміші (рис. 5.2). Це суттєво ускладнює процес консолідації таких композицій методами СКШУ та МХС.

Формування структури матеріалу з добавками оксидів ітрію і алюмінію під

час спікання проходить з утворенням голковидних зерен нітриду кремнію розмірами до 400 нм (рис. 5.2 б). Ріст голковидних зерен пояснюється як трансформацією α - Si_3N_4 в β - Si_3N_4 , так і активізацією транспорту через рідку фазу і дифузійно - контрольованого росту зерен β - Si_3N_4 у базовій площині (001).

Як показано авторами [3, 12, 181] сукупність цих чинників за умови проведення вільного спікання при температурах вище 1500 °С призводить до аномального (у 20-27 разів) росту зерен нітриду кремнію при неізотермічному спіканні в азоті і досягнення розмірів голковидної фази в декілька мікрон. У нашому випадку ми отримали кераміку, зміцнену голковидною β - Si_3N_4 фазою, яка дозволить істотно підвищити механічні характеристики нанокompозиту, але також буде суттєво впливати на трибологічні властивості кераміки.

Характеризували отримані матеріали як на мікрорівні (мікротвердість), так і на макрорівні (макротвердість і тріщиностійкість), а також визначили гарячу твердість (рис.5.3).

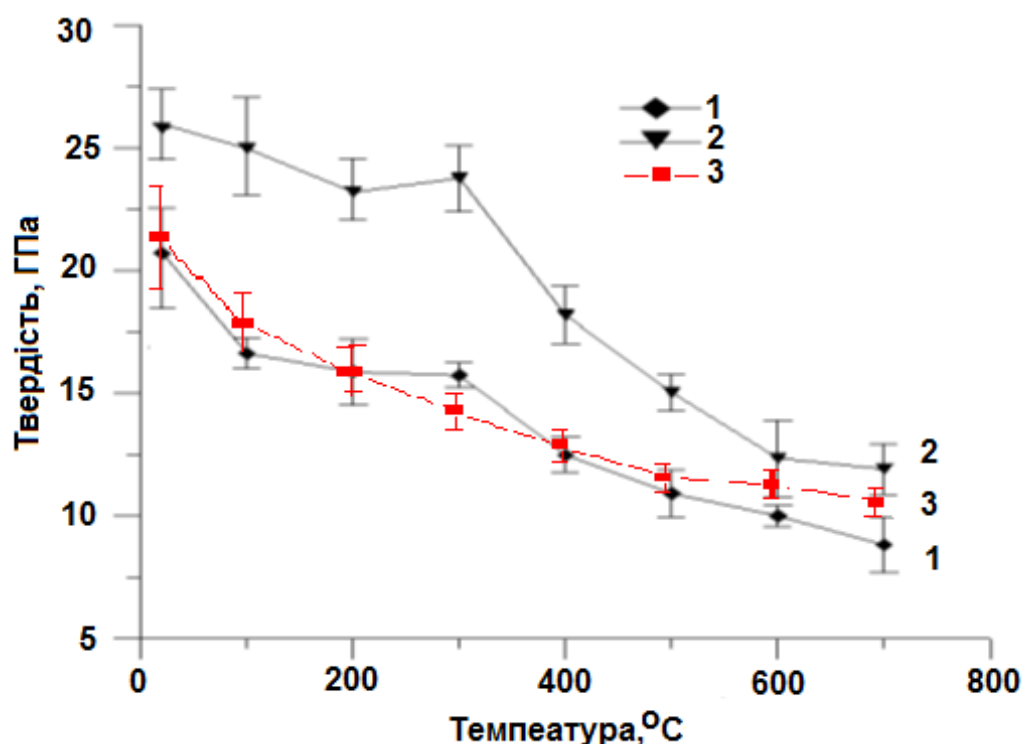


Рис. 5.3 - Залежність твердості композиційних матеріалів на основі нітриду титану від температури: 1 - TiN -20мас.% Si_3N_4 , 2 - TiN -40мас.% Si_3N_4 , 3 - TiN (dсер.=30нм).

Згідно з проведеними авторами [220] дослідженнями, зниження твердості нанокераміки на основі TiN з ростом температури починається при низьких температурах і протікає досить інтенсивно аж до 900 °С з виходом на величину твердості в 9-10 ГПа. Порівняльний аналіз консолідованої кераміки на основі нітриду титану з різним розміром зерна показав, що вона більш стійка при високих температурах, ніж матеріали з розміром зерен в декілька мікрон [221].

Для наноконпозиційної кераміки нітрид титану - нітрид кремнію величина твердості визначена при кімнатній температурі - 19,5 ГПа (TiN - 20 мас. % Si₃N₄) і 26 ГПа (TiN - 40 мас. % Si₃N₄) майже не змінюється аж до досягнення температури 300°С (рис. 5.3). При досягненні температури 700 °С значення твердості стабілізується на значенні ~12,5 ГПа.

Зміна твердості з температурою для кераміки з високим вмістом нітриду титану (рис. 5.3, крива 1) співпадає зі зміною твердості наноматеріалу на основі чистого нітриду титану з розміром зерен 30 нм (рис. 5.3, крива 3). В той же час для нанокераміки з більш однорідним розподілом компонентів в об'ємі матеріалу спостерігаємо вищі значення твердості при помірних температурах (рис. 5.3, крива 2). Це пов'язано як зі структурним фактором (більш дрібні зерна), так і з вищою стабільністю нітриду кремнію при високих температурах.

Аналізуючи прояв впливу розміру зерен на властивості отриманих композитів на основі нітриду титану, треба відмітити значне зростання твердості спечених наноконпозицій порівняно з подібними матеріалами, розмір зерен в яких більше одного мікрона [167].

Тріщиностійкість досліджуваних наноконпозицій з вмістом 20 і 40 мас. % нітриду кремнію склала 5,3 МПа·м^{1/2} і 6,4 МПа·м^{1/2} відповідно.

Було проведено тестування на зносостійкість досліджуваних наноконпозицій в парі з твердим сплавом ВК6 (сухе тертя) по схемі площина-вал. Наноконполит TiN -20мас.% Si₃N₄ (Y₂O₃, Al₂O₃) показав відносно низький коефіцієнт тертя – 0,48 та питому швидкість зносу наноконполита ~3·10⁻⁶ мм³/Н·м. В той же час наноконполит TiN - 40мас.% Si₃N₄ (Y₂O₃, Al₂O₃) демонстрував більш високе значення коефіцієнту тертя - 0,59 та питому

швидкість зносу нанокompозита $\sim 9 \cdot 10^{-6}$ мм³/Н·м. Збільшення коефіцієнту тертя та незначне зростання швидкості зносу для композиту TiN -40мас.% Si₃N₄ (Y₂O₃, Al₂O₃) пояснюється формуванням голковидних зерен β - Si₃N₄ субмікронного розміру. Нанокompозиційні матеріали на основі in - situ нанокompозиційних порошків TiN - Si₃N₄, що виробляються в промислових масштабах, демонструють високі механічні властивості, але особливості формування структури таких матеріалів суттєво знижують їх триботехнічні властивості.

5.2. Зносостійкі нанокompозити на основі Si₃N₄, отримані методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення

Можливість швидкого промислового впровадження СКШУ режимів на вже існуючому устаткуванні по консолідації керамічних виробів (печі опору) робить цей метод консолідації найцікавішим для отримання щільних наноструктурних керамічних матеріалів, а також впровадження технології їх консолідації в серійне виробництво. Основною складністю при впровадженні цієї технології у виробництво являється необхідність коригувати режим консолідації при зміні характеристик вихідних продуктів (порошків). Зазвичай, це відбувається при зміні постачальника порошків або зміні технологічного циклу отримання порошків, коли міняється відсотковий склад допустимих домішок, дисперсність порошку, морфологія і розподіл часток за розмірами. Перераховані зміни у вихідному порошку вимагають корекції технології отримання щільної нанокераміки: введення додаткових операцій по попередній термообробці, деагломерції, гомогенізації і тому подібне. У нашому дослідженні були використані нанопорошки від виробників, що поставляють їх у великих партіях (більше тонни).

5.2.1. Виготовлення пілотної партії зразків нанокераміки на основі нанокристалічного порошку нітриду кремнію методом спікання з контрольованою швидкістю ущільнення

Для приготування сумішей Si_3N_4 - 8мас. % Y_2O_3 - 5мас.% Al_2O_3 і 50 мас.% TiN - 50 мас.% Si_3N_4 (8 мас.% Y_2O_3 - 5 мас.% Al_2O_3), були використані нанопорошки нітриду титану, нітриду кремнію (порошок/волокно) та оксидів ітрію і алюмінію, характеристики яких представлені в таблиці 2.1.

Також була приготована суміш нанопорошку β - Si_3N_4 і нановолокон α - Si_3N_4 - з добавкою компонентів, що сприяють усадці - 6мас.% Y_2O_3 - 8мас% Al_2O_3 .

Режими СКШУ (рис.2.18) були застосовані при отриманні малих партій зразків на основі нітриду кремнію і нітриду титану у формі циліндрів і кілець (рис. 5.4).

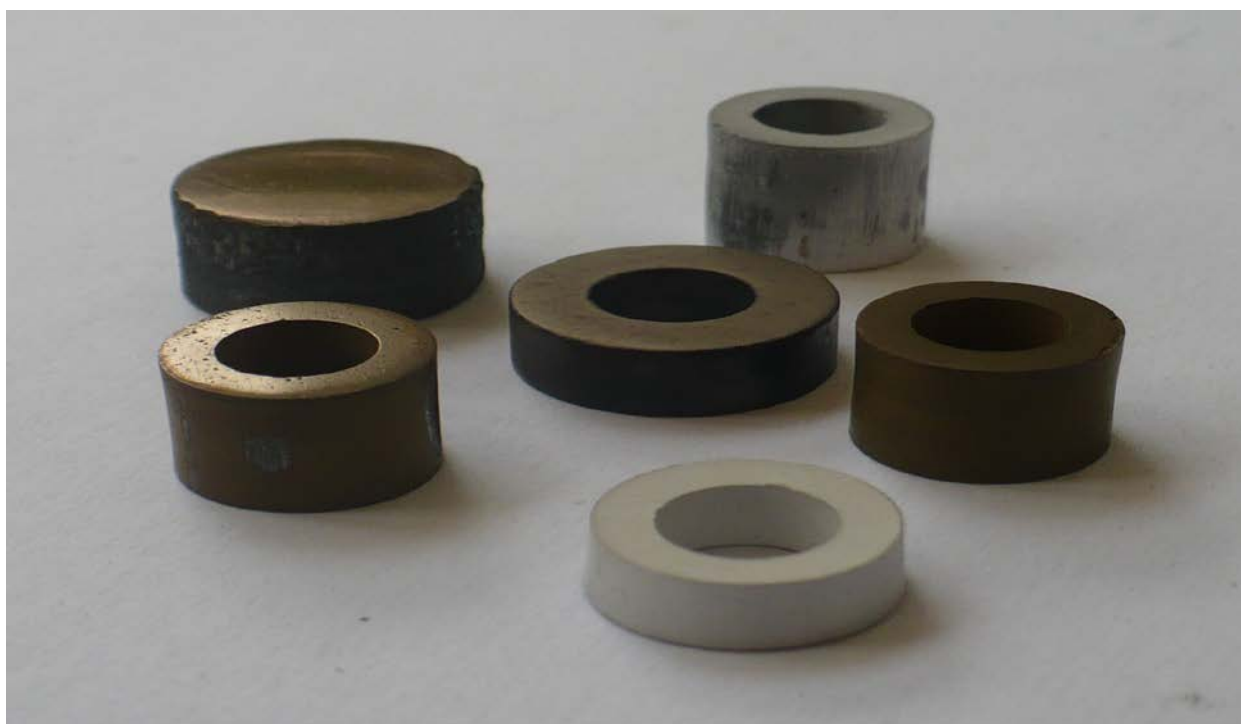


Рис. 5.4 – Наноккомпозити, консолідовані по технології СКШУ.

Отримана мала партія зразків у формі циліндрів та кілець є складовою частиною для виготовлення керамічних підшипників ковзання. Характеристики композитів, що підлягали тестуванню на зносостійкість, представлено в табл.5.1.

Таблиця 5.1- Склад та характеристики нанокompозитів в малих партіях

Назва композиту	Склад	Поруватість, %
Суміш 1, зразок 2	50 мас.% TiN - 50 мас.% Si ₃ N ₄ (Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃)	0,46
Суміш 1, зразок 3		0,48
Суміш 1, зразок 4		0,46
Суміш 1, зразок 5		0,48
Суміш 2, зразок 3		нп- Si ₃ N ₄ - 10 мас.% нв-Si ₃ N ₄ (Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃)
Суміш 2, зразок 4	0,06	
Суміш 2, зразок 6	0,03	
Суміш 2, зразок 11	0,13	
Суміш 2, зразок 12	0,06	
Суміш 3, зразок 1	нп-Si ₃ N ₄ (Y ₂ O ₃ - Al ₂ O ₃)	0,04
Суміш 3, зразок 3		0,18
Суміш 3, зразок 4		0,07
Суміш 3, зразок 5		0,08
Суміш 3, зразок 6		0,13

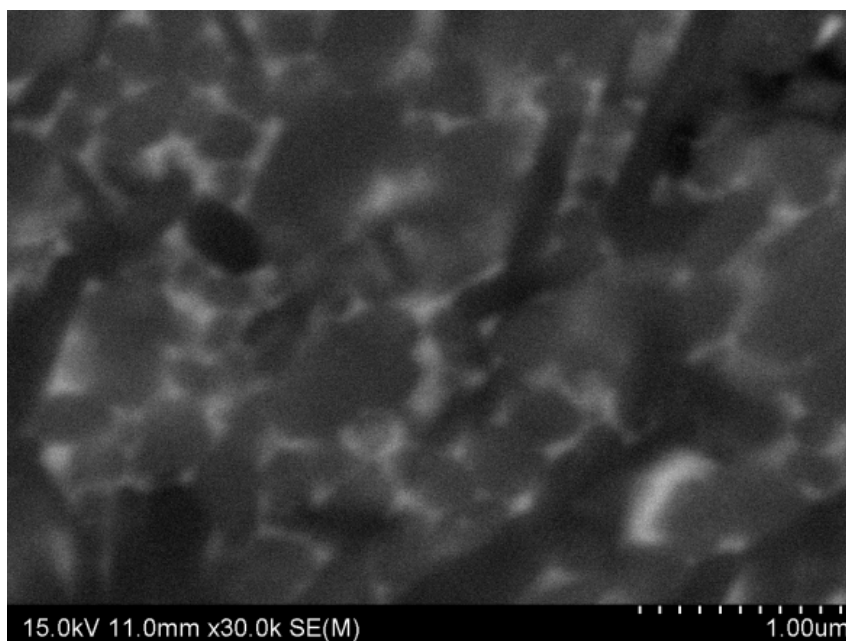
Як видно з таблиці 5.1, усі композити показали залишкову поруватість (відкрити) менш ніж 0,5%.

Загальний вигляд зразків консолідованих за СКШУ режимом на основі нітриду кремнію, зміцненого нановолокнами, представлено на рис. 5.5.

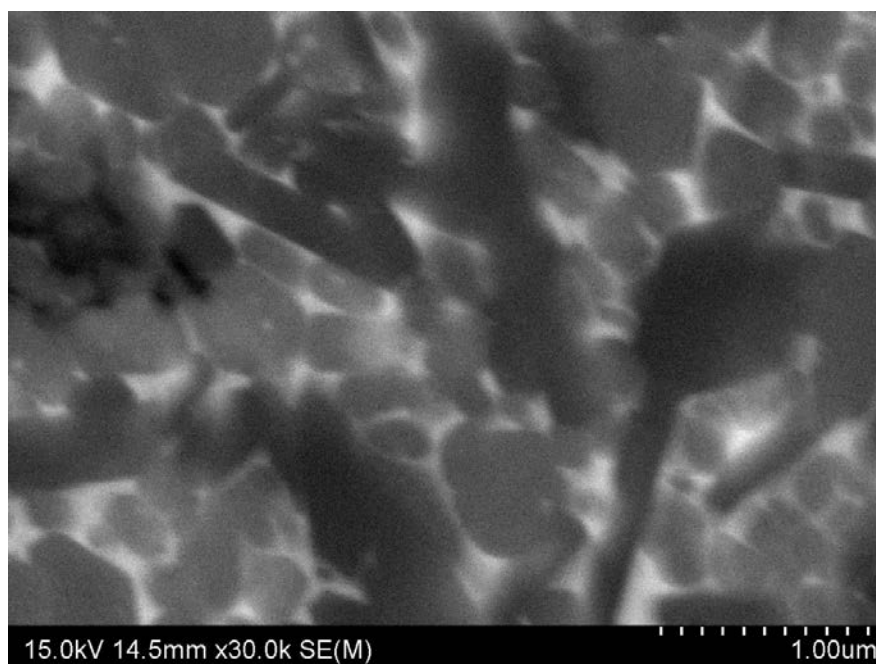


Рис. 5.5 - Загальний вигляд зразків консолідованих спіканням з контрольованою швидкістю ущільнення

Структура нанокompозитів, отриманих методом СКШУ, представлена на рис. 5.6-5.7.



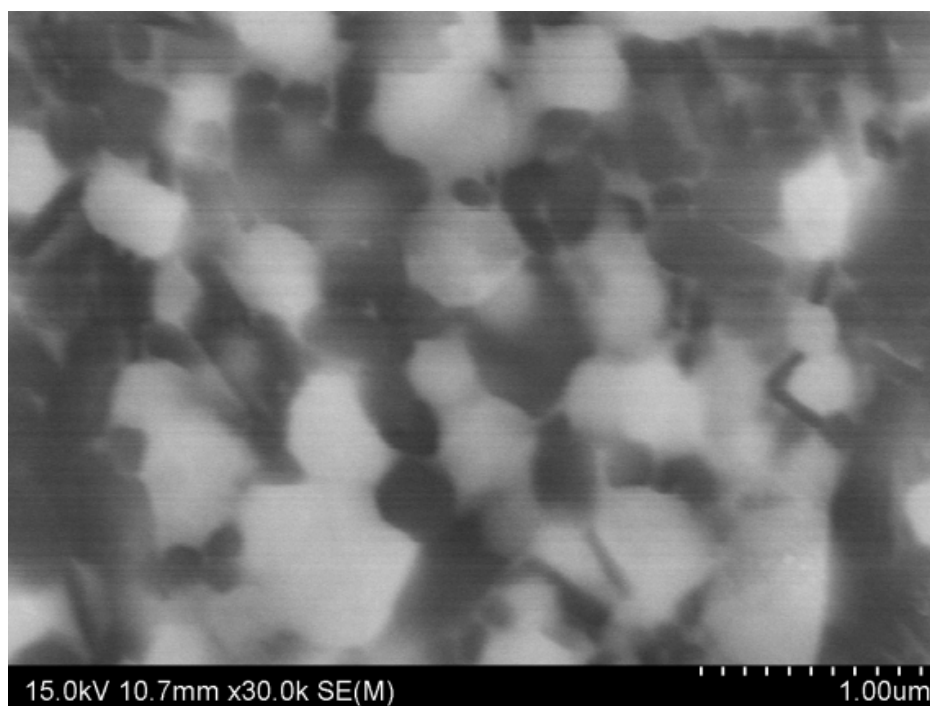
а



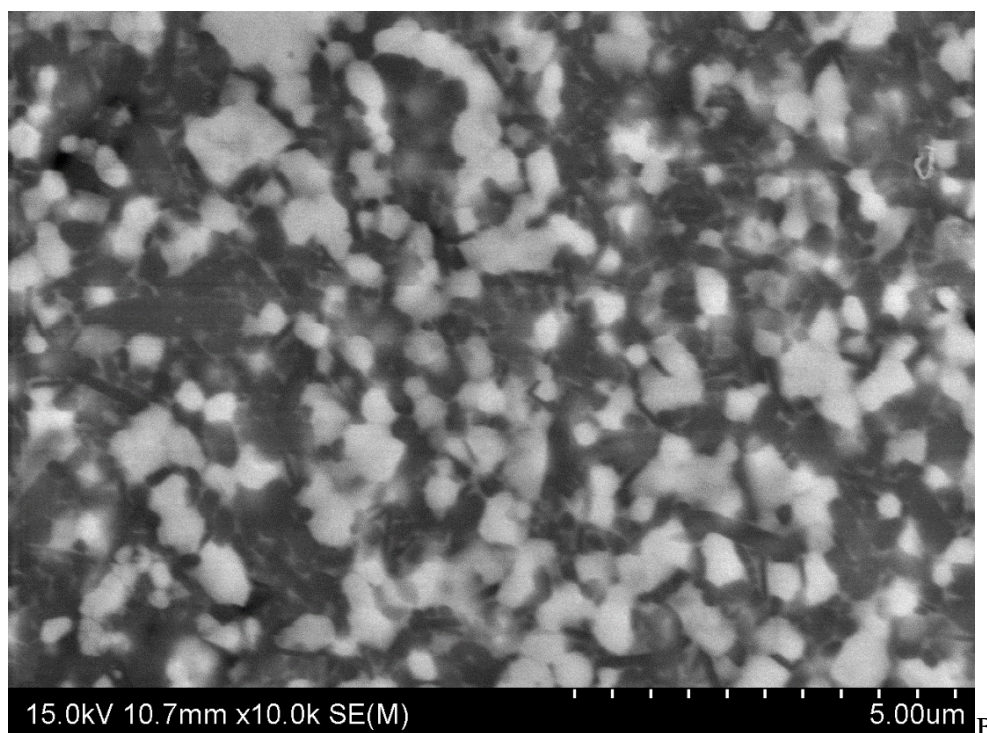
б

а - нп- Si_3N_4 , б- нп- Si_3N_4 -10мас.% нв- Si_3N_4

Рис. 5.6 - Мікроструктура консолідованих в режимі СКШУ нанокompозитів



а



б

Рис. 5.7 - Мікроструктура консолідованого в СКШУ нанокompозиту Si_3N_4 - TiN : а- $\times 30000$, б - $\times 10000$

Нанокompозит на основі нп- Si_3N_4 характеризується бімодальною структурою. Консолідація нанокompозиту протікала у присутності рідкої фази,

що сприяло росту приблизно 20% частинок нітриду кремнію у вигляді голкоподібних зерен з середнім діаметром 50-120 нм і довжиною 200-400 нм. Згідно із структурними дослідженнями в композиті переважають нанозерна нітриду кремнію з середнім розміром менше 100 нм. (рис. 5.6а)

Зразок, зміцнений 10 мас.% нановолокон α - Si_3N_4 , показав подібну до зразку нп- Si_3N_4 структуру (рис.5.6б). Згідно рентгенофазового аналізу після СКШУ консолідації зберігається фаза α - Si_3N_4 , а на мікрофотографіях спостерігаються видовжені структурні елементи з лінійним розміром $l=300-1500$ нм, які належать нановолокнам нітриду кремнію (рис. 5.6б). В цілому, структура зразка характеризується наявністю зерен β - Si_3N_4 з середнім розміром ~ 150 нм.

Композит Si_3N_4 – TiN , отриманий методом СКШУ, демонструє нанозеренну структуру з середнім розміром часток близько 50 нм (рис.5.7а). Рис. 5.7б, зроблений при збільшенні $\times 10000$, демонструє однорідний розподіл зерен нітриду титану і кремнію в структурі нанокompозиту.

Властивості досліджуваних нанокompозитів і використовуваних в нашому дослідженні контртіл представлені в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2 - Властивості досліджуваних на зносостійкість композитів

Матеріал	Відносна густина	Розмір зерен, нм	HV, ГПа	k_{1c} МПа \cdot м ^{1/2}
нч - Si_3N_4	0,99	~ 150	$16,8 \pm 0,7$	4,9
нч - Si_3N_4 – 10мас.% нв- Si_3N_4	0,99	100-200	$17,1 \pm 0,9$	5,2
Si_3N_4 - TiN	0,99	~ 100	$19,9 \pm 1,2$	4,65
твердий сплав ВК6	0,99	>1000	$15,3 \pm 0,6$	-
сталь ШХ15	0,99	>1000	$7,35 \pm 0,4$	-

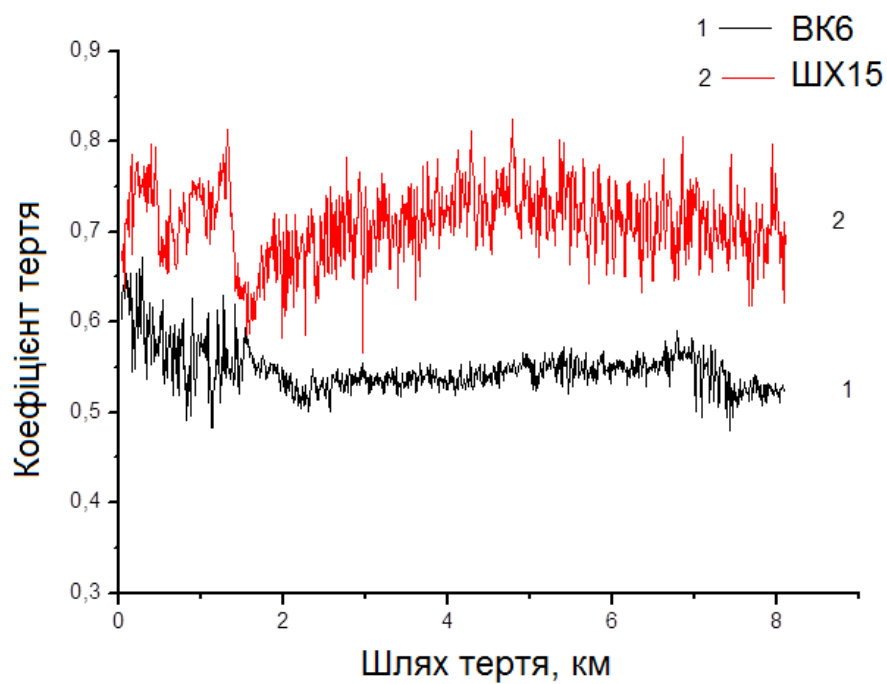
Найбільшою твердістю ~ 20 ГПа серед досліджуваних матеріалів володіє нанокompозит $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$. У той же час нанокompозит, зміцнений 10 мас.% нановолокон нітриду кремнію, демонструє найбільшу тріщиностійкість - $5,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

5.2.2. Тертя і знос нанокompозитів

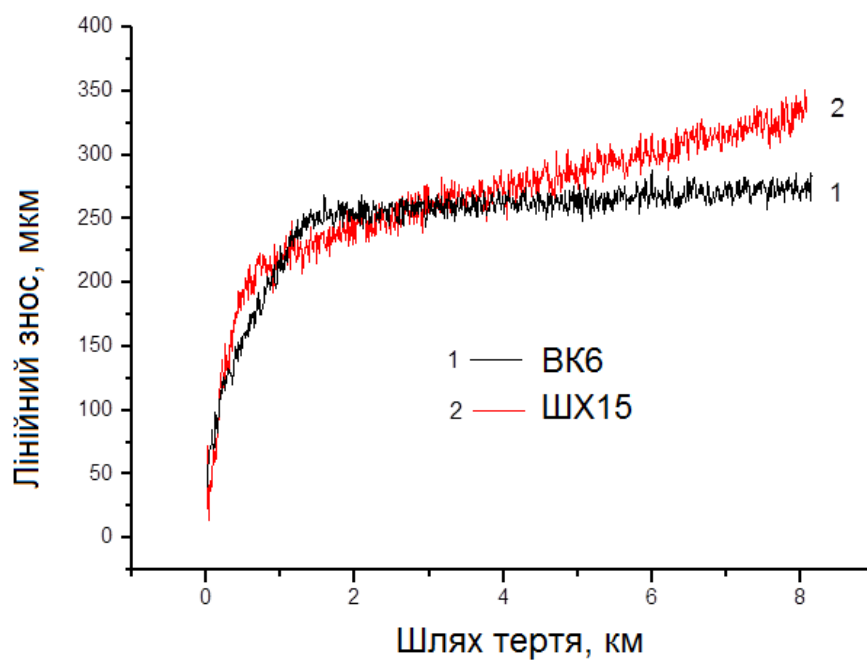
Дослідження трибологічних властивостей нанокompозитів на основі нітриду кремнію було проведено на машині тертя М 22 - М за схемою вал (контртіло) - площина (зразок) під навантаженням 10 кг зі швидкістю ковзання 0,5 м/с. Загальний шлях тертя склав 10 км. Машину тертя М 22 - М було автоматизовано, що дозволило 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 як в одиничних екземплярах (після визначення оптимального режиму спікання), так і в малих партіях (вибірка зразків).

Залежності коефіцієнта тертя і лінійного зносу від шляху тертя для досліджуваних нанокompозитів в парах тертя з твердим сплавом ВК6 та підшипниковою сталлю ШХ15 представлені на рис. 5.8-5.9.

Коефіцієнт тертя нанокompозитів на основі нітриду кремнію в парі з контртілом ВК6 після періоду притирання поверхонь встановився на рівні 0,5 для нанокompозиту нч- Si_3N_4 і 0,42 для нанокompозиту, зміцненого нановолокнами. Середнє значення швидкості зносу нанокompозитів після періоду притирання поверхонь встановилося на рівні 0,8 мкм/км (рис. 5.8-5.9).



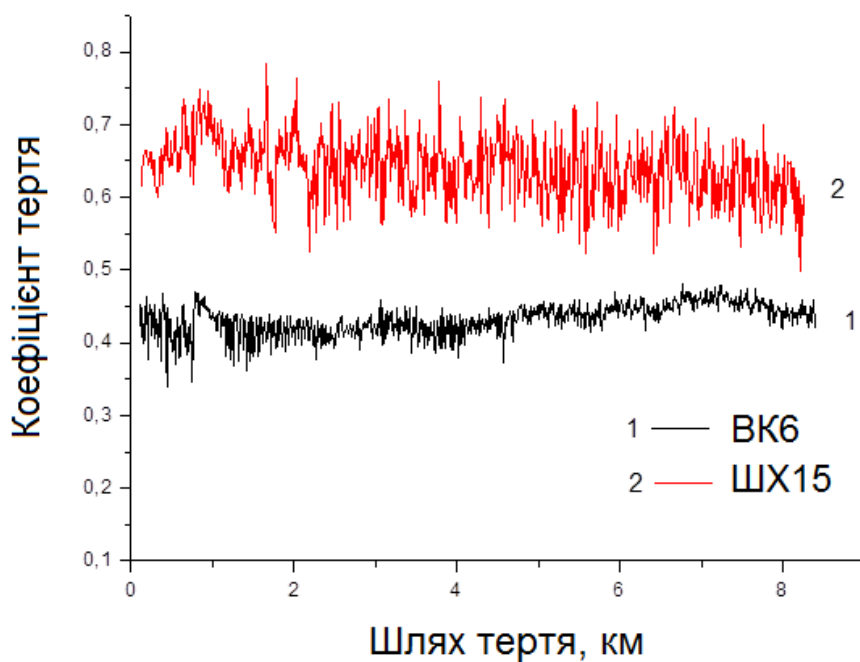
а



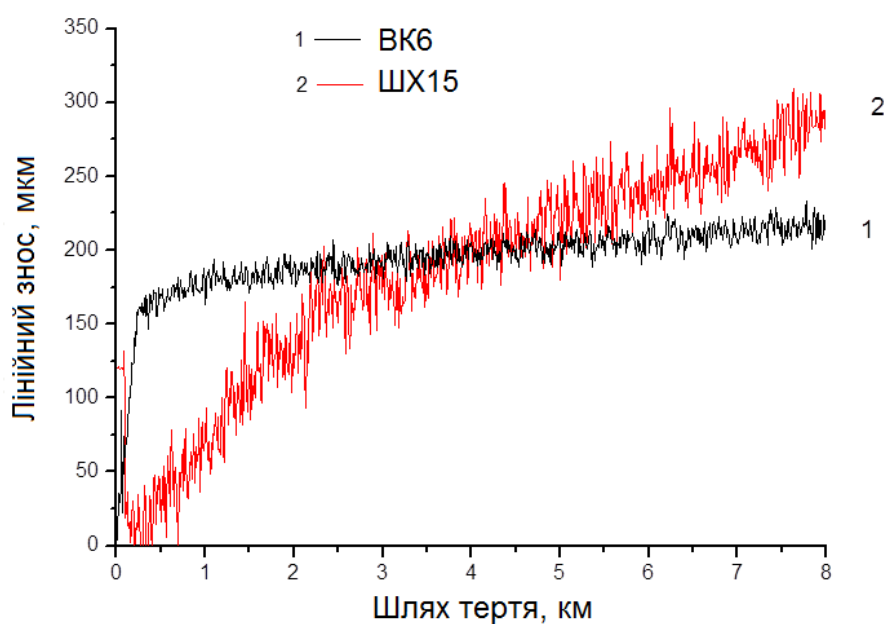
б

залежність (а) коефіцієнту тертя, (б) лінійного зносу від шляху тертя

Рис. 5.8 - Трибологічні характеристики нанокompозиту нч - Si_3N_4 в парах тертя з ВК6 і ШХ15



а



б

залежність (а) коефіцієнту тертя, (б) лінійного зносу від шляху тертя

Рис. 5.9 - Трибологічні характеристики нанокompозиту Si_3N_4 – 10мас.% нв - Si_3N_4 в парах тертя з ВК6 і ШХ15

Нанокompозити на основі нітриду кремнію в парі тертя з контргілом ШХ15 демонстрували вищі значення коефіцієнта тертя 0,7 (β - Si_3N_4) і 0,65 (10% нв-

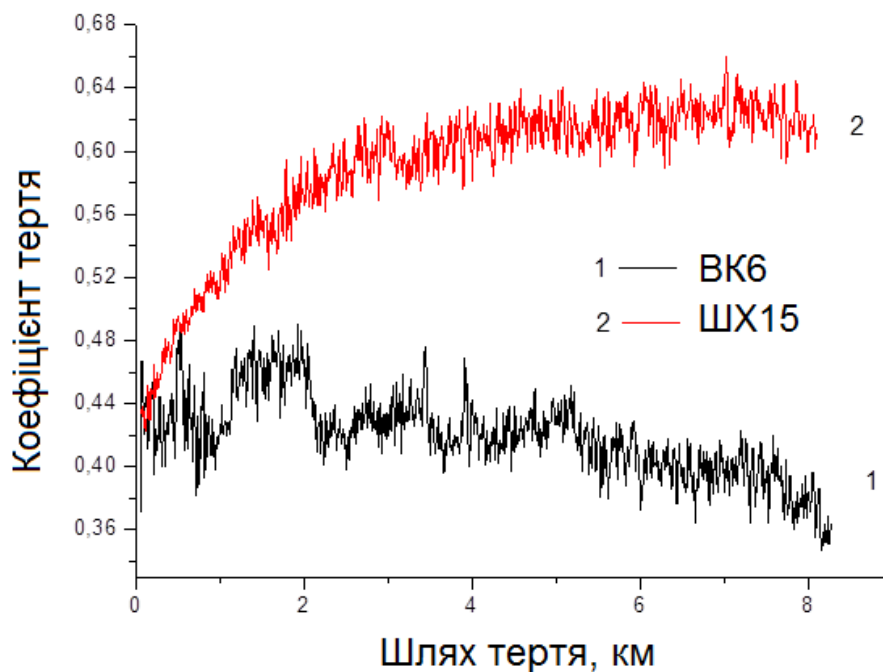
Si₃N₄). Виміряна швидкість зносу поступово зростала під час проведення тесту і перевищила 15 мкм/км (рис. 5.8-5.9).

Аналіз даних по втраті маси пар тертя показав близькі значення (48-57 мг/км) для нанокompозитів нч-Si₃N₄ і нітриду кремнію, зміцненого нановолокнами (табл. 5.3).

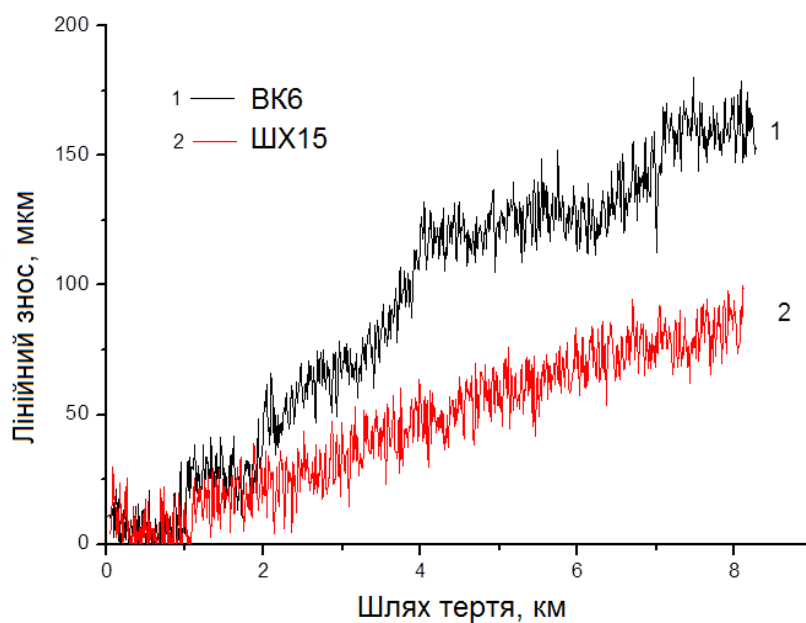
Таблиця 5.3 - Трибологічні властивості нанокompозитів

Нанокompозит	Контртіло	Коеф. тертя	Середня втрата маси (мг/км)		Питома швидкість зносу нанокompозита (мм ³ /Н·м)
			Нанокompозит	Контртіло	
нч- Si ₃ N ₄	ВК6	0,5	48	60	1,91·10 ⁻⁷
	ШХ15	0,7	56	192	2,23·10 ⁻⁷
Si ₃ N ₄ , зміцнений нановолокнами	ВК6	0,42	57	72	2,27·10 ⁻⁷
	ШХ15	0,65	52	126	2,07·10 ⁻⁷
Si ₃ N ₄ - TiN	ВК6	0,34	72	130	2,15·10 ⁻⁷
	ШХ15	0,58	24	502	0,83·10 ⁻⁷
	Si ₃ N ₄ - TiN	0,23	11	13	5,25·10 ⁻⁸

Трибологічні характеристики нанокompозиту Si₃N₄ - TiN в тестах на сухе тертя-ковзання в парі з твердим сплавом і підшипниковою сталлю характеризуються нижчими значеннями коефіцієнта тертя і лінійного зносу ніж для композицій, що складаються виключно з нітриду кремнію (рис. 5.10).



а



б

залежність (а) коефіцієнту тертя, (б) лінійного зносу від шляху тертя

Рис. 5.10 - Трибологічні характеристики нанокompозиту Si_3N_4 - TiN в парі тертя з ВК6 і ШХ15.

Оцінка співвідношення втрати маси нанокompозиту (Si_3N_4) /контртіло (ВК6) складає – 0,8, що свідчить про рівномірний знос пари тертя і безпосередньо пов'язаний з коефіцієнтом тертя, який знижується до 0,42-0,5. У тій же час втрата

маси в парі тертя нанокompозит/ підшипникова сталь складає 0,3-0,4, що вказує на знос більш «м'якого» контртіла і відповідно характеризується зростанням коефіцієнта тертя до 0,65-0,7.

Як правило, кращі триботехнічні характеристики демонструють матеріали з близькими механічними властивостями (див. табл. 5.2).

Пара тертя нанокompозит Si_3N_4 - TiN - підшипникова сталь демонструє відносно малий загальний лінійний знос - 78 мкм і коефіцієнт тертя - 0,58. Загальний знос пари тертя нанокompозит Si_3N_4 - TiN - твердий сплав склав 162 мкм, при коефіцієнті тертя – 0,34.

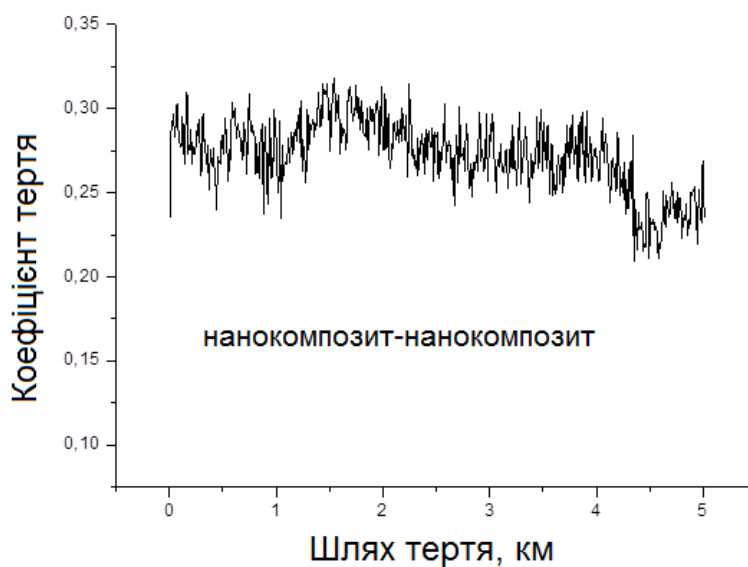
Аналіз втрати маси нанокompозиту Si_3N_4 - TiN показав подібне для нанокераміки на основі нітриду кремнію співвідношення в парі тертя композит / контртіло (табл. 5.3).

У той же час, для пари нанокompозит / підшипникова сталь спостерігається збільшення зносу контртіла до 502 мг/км з одночасним зниженням зносу композиту Si_3N_4 - TiN до 24 мг/км, що пов'язано з великою різницею механічних властивостей цієї пари тертя, в першу чергу по значеннях твердості.

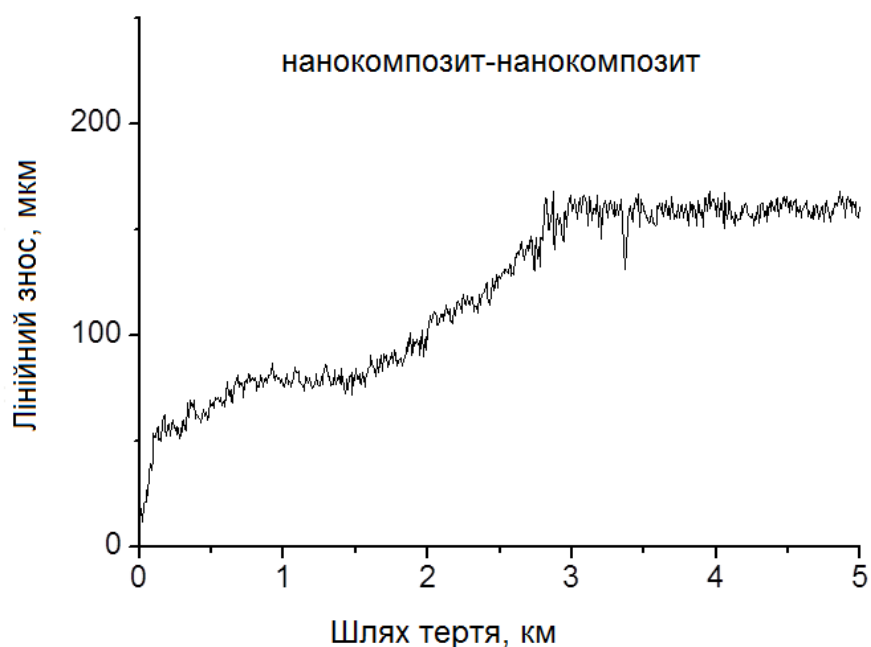
Це вказує на недоцільність використання нанокompозиту Si_3N_4 - TiN для експлуатації в парі з ШХ15.

Найчіткіше ефект впливу розміру зерна, формування однорідної нанозеренної структури, а також добавки нітриду титану в композицію до нітриду кремнію, та його вплив на зносостійкість досліджуваних матеріалів прослідковується при проведенні триботестів пар нанокompозит-твердий сплав і нанокompозит-нанокompозит (рис. 5.10-5.11).

Зниження коефіцієнту тертя до 0,4 в парі нанокompозит Si_3N_4 - TiN/ твердий сплав і до 0,23 в парі нанокompозит/нанокompозит свідчить про істотний вплив мікроструктури на трибологічні характеристики. Середня швидкість зносу в стаціонарному режимі тертя для нанокompозиту Si_3N_4 - TiN в парі з аналогічним нанокompозитом склала менше 0,5 мкм/км, при найменшому значенні середньої втрати маси – 1,1 мг/км (див. табл. 5.3).



а



залежність (а) коефіцієнту тертя, (б) лінійного зносу від шляху тертя

Рис. 5.11 - Трибологічні характеристики нанокомпозиту Si_3N_4 - TiN в парі тертя з аналогічним нанокомпозитом

Авторами [31, 33, 34] були проведені тести на зносостійкість нанокомпозитів Si_3N_4 - TiN з подібним складом та розміром зерен ~ 100 нм, але отриманих методом ІПС. Тести були проведені в умовах сухого тертя в парі з твердим сплавом і таким же нанокомпозитом. Ці нанокомпозити показали

відносно низький коефіцієнт тертя в парі з твердим сплавом $\sim 0,4$ [34], і $\sim 0,6$ в парі з керамікою з нітриду титану [33], при середній швидкості зносу $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$. В роботі [33] показано, що для цих композитів зниження коефіцієнта тертя до $\sim 0,3$ може бути досягнуто тільки після додаткової термохімічної обробки і формування на її поверхні шару TiS_2 , який виконував роль твердого лубриканту.

Як вже було відмічено, порівняно низькі трибологічні властивості нанокompозитів $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$, отриманих методом ПС, пов'язані із структурною неоднорідністю цих матеріалів [75, 222].

Згідно з проведеними розрахунками, усі нанокompозити показали високу стійкість до зносу в парах тертя з твердим сплавом і підшипниковою сталлю. Середнє значення питомої швидкості зносу оцінюється в $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ (табл.5.3). Спостерігається незначне зниження питомої швидкості зносу для нанокompозиту $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$ в парі тертя з аналогічним матеріалом до $5,25 \cdot 10^{-8}$ $\text{мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$.

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

Згідно проведених досліджень партії зразків, зразки нанокераміки $\text{TiN} - \text{Si}_3\text{N}_4$ (суміш 1) в парі з контртілом ВК6 характеризуються відносно низьким коефіцієнтом тертя $\sim 0,45$ і лінійним зносом в межах 150-200 $\mu\text{м}$ (Додаток А). При тестуванні зразків нанокераміки $\text{TiN} - \text{Si}_3\text{N}_4$ в парі із сталлю ШХ 15 коефіцієнт тертя фіксували на рівні 0,65-0,7 при зниженні лінійного зносу пари тертя до 50 $\mu\text{м}$.

У разі тестів на зносостійкість зразків з нітриду кремнію, зміцненого волокнами Si_3N_4 (суміш 2), в парі з твердим сплавом ВК6 спостерігається нетривале збільшення зносу до 200 $\mu\text{м}$ упродовж 1,0-1,5 км шляху тертя. Подальше тертя вказує на зменшення зносу до мінімального і стабілізацію коефіцієнта тертя в межах 0,5 - 0,6 (Додаток Б).

Тести на зносостійкість цих нанокompозитів в парі із сталлю ШХ15 показали нестабільність зносу пари тертя. У процесі тестуванні знос постійно ріс і досягав 200-300 мкм у кінці експерименту. Коефіцієнт тертя цієї пари склав 0,65 - 0,8 (Додаток Б). Також треба відмітити нестабільність виміру коефіцієнта тертя в процесі тесту в парі із сталлю ШХ15. Це може свідчити про формування прошарку, що складається з продуктів зносу нанокераміки і контртіла, його налипанню на поверхню кераміки та формуванню контакту метал-метал.

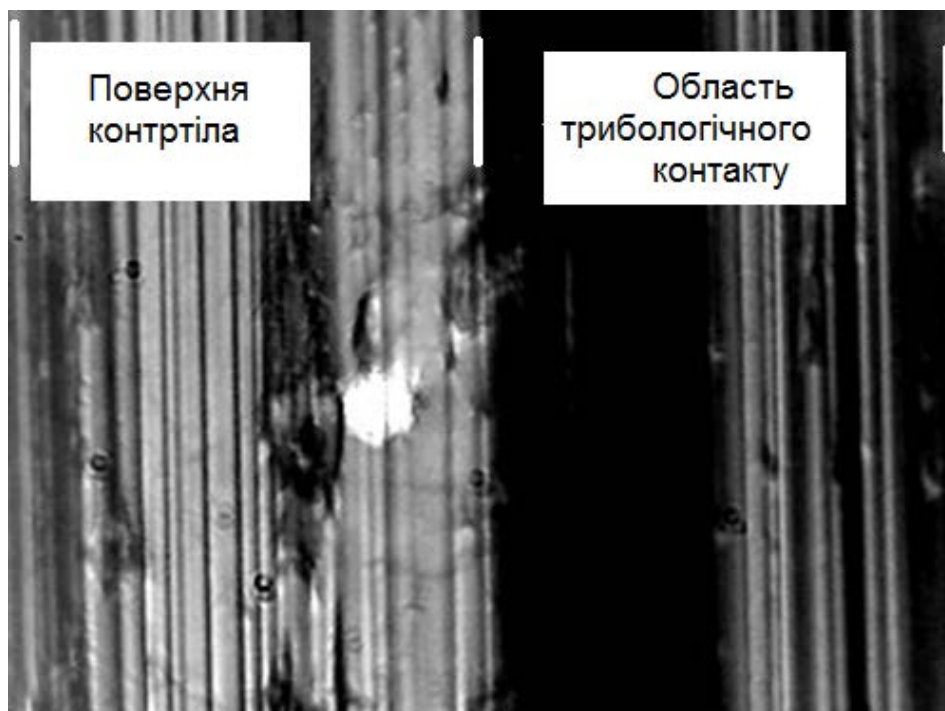
Зразки нанокераміки на основі нітриду кремнію (суміш 3) при тестуванні в парі з контртілом сталь ШХ15 демонстрували коефіцієнт тертя 0,5 - 0,6 при зносі понад 300 мкм (Додаток В). Тоді як при тестах в парі з твердим сплавом ВК6, після періоду «притирання» поверхонь спостерігається стабільно низьке зношування при коефіцієнті тертя 0,45-0,6 (Додаток В).

Приведені дані по тестуванню вибірки зразків нанокompозитів, отриманих в малих партіях, добре співпадають з даними по трибологічним властивостям нанокompозитів, отриманих при розробці режимів СКШУ.

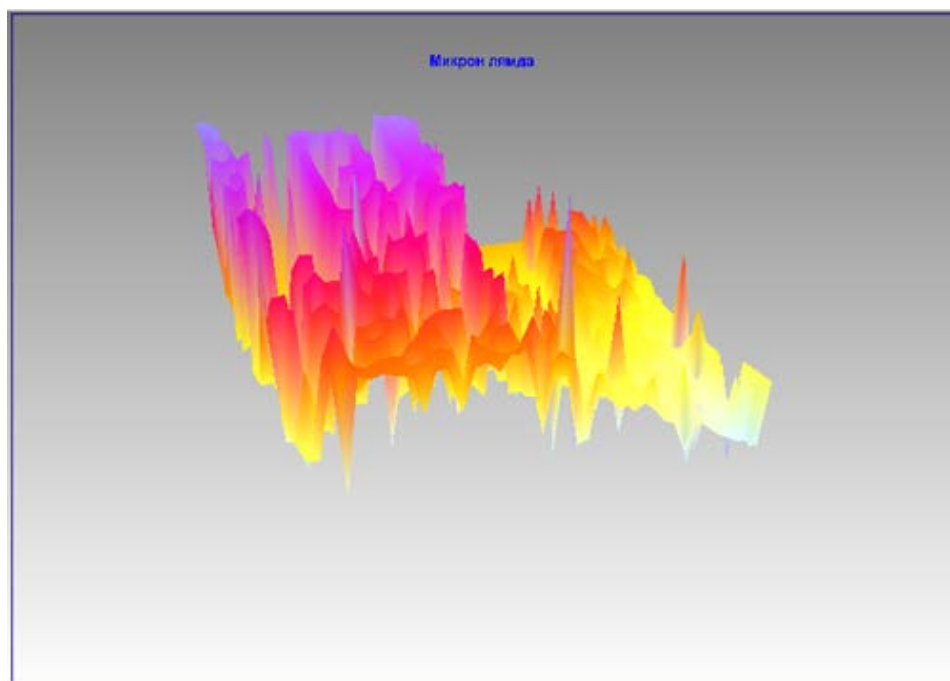
5.2.3. Аналіз поверхні нанокompозитів в області трибоконтракту

Фотографії поверхні досліджуваних матеріалів і, оброблені за допомогою програми, профілі шорсткості приведені на рис. 5.12-5.14.

На рис. 5.12 представлено дослідження поверхні контртіла після трибологічного контакту між нанокompозитом Si_3N_4 - TiN і підшипниковою сталлю. Частинки сталі, що утворюються при сухому терті-ковзанні, налипають на поверхню нанокompозиту, утворюючи металеві інтерфейси. Між поверхнями, що труться, утворюється стійкий зв'язок метал-метал, що істотно прискорює знос контртіла і збільшує коефіцієнт тертя. На поверхні контртіла чітко простежуються сліди зношування у вигляді глибоких борозен (рис. 5.12а). Шорсткість поверхні (R_a) за даними цифрового аналізу склала $\sim 4,3$ мкм (рис.5.12б). В даному випадку, проорювання поверхні контртіла свідчить про абразивний характер зносу [223] та необхідність введення мастила для зниження коефіцієнту тертя та зносу [224], або вибору іншої марки сталі як контртіла [225].

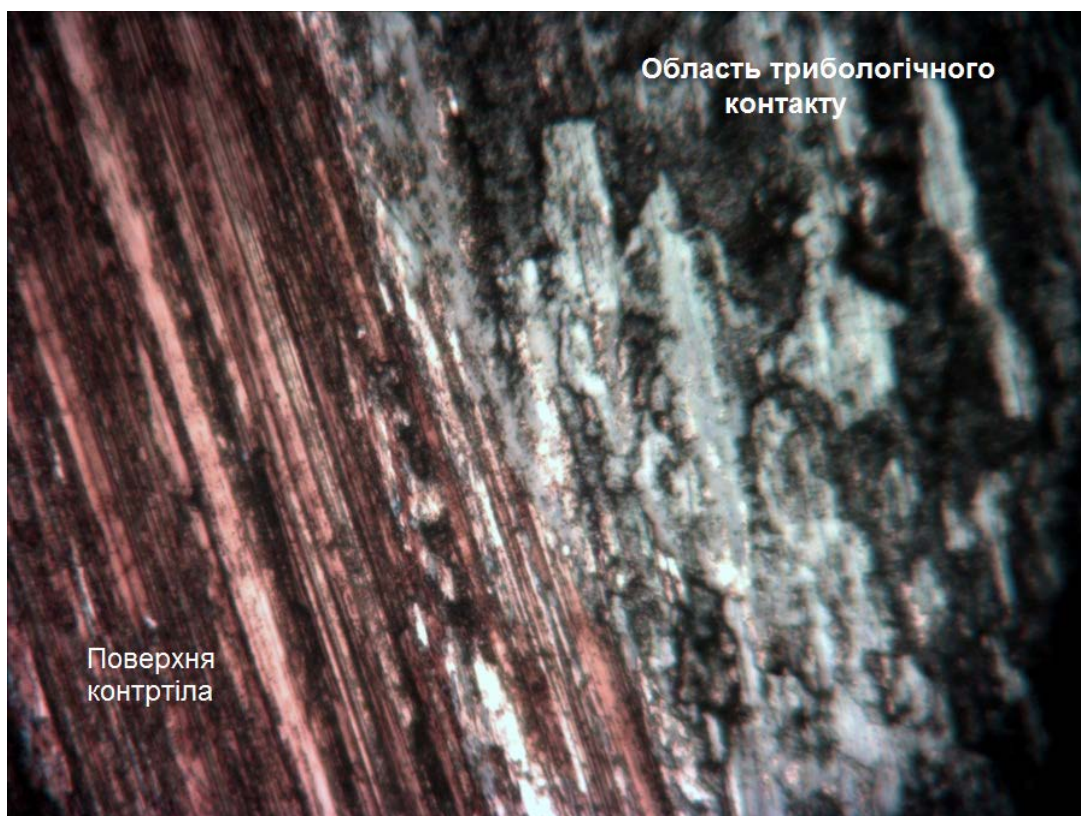


а

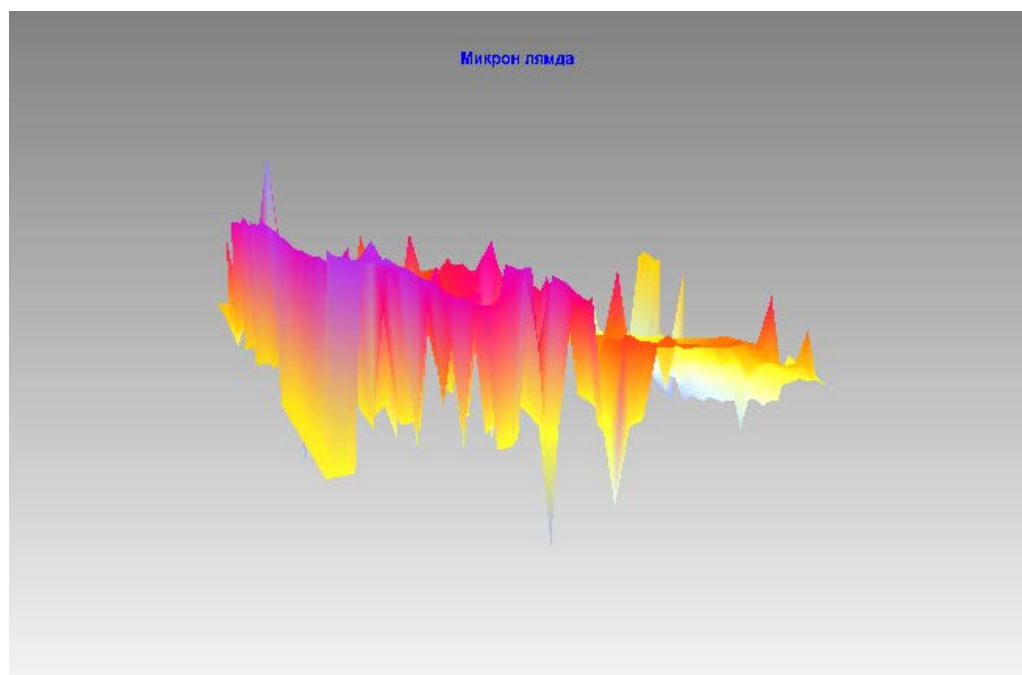


б

а - оптична мікроскопія (x400), б - цифровий аналіз шорсткості поверхні
Рис. 5.12 - Поверхня підшипникової сталі (контроліло) після трибологічного контакту з нанокompозитом Si_3N_4 - TiN

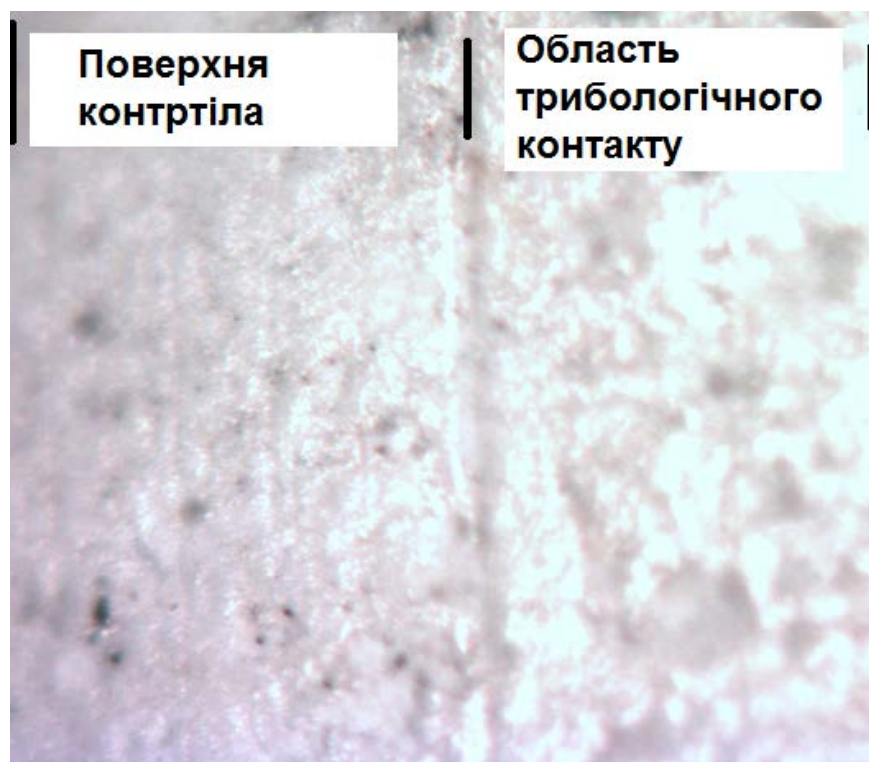


а

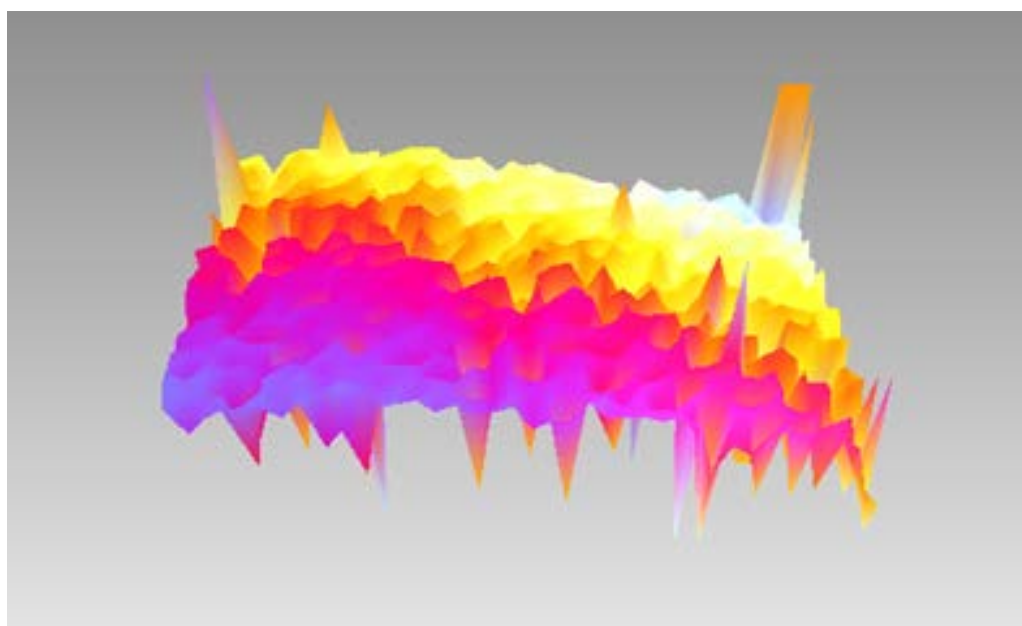


б

а - оптична мікроскопія (x400), б - цифровий аналіз шорсткості поверхні
Рис. 5.13 - Поверхня твердий сплав (контртіло) після трибологічного контакту з нанокompозитом Si_3N_4 - TiN



а



б

а - оптична мікроскопія (x400), б - цифровий аналіз шорсткості поверхні
Рис. 5.14 - Поверхня нанокompозит Si_3N_4 - TiN (контртіло) після
трибологічного контакту з аналогічним нанокompозитом

У разі, коли наноккомпозит досліджувався на сухе тертя в парі з твердим сплавом, було відмічено, що між поверхнями наноккомпозиту і твердого сплаву формується трибоплівка, що складається з наночасток оксидів і нітриду - продуктів зносу [226].

Формування відносно «м'якої» змащуючої плівки оксидів на поверхні твердого сплаву свідчить про трибохімічний механізм зносу (рис. 5.13а). 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. Проте, трибоплівка на поверхні твердого сплаву має неоднорідну структуру (темні і світлі області на фотографії) при шорсткості поверхні $\sim 1,1$ мкм (рис. 5.13б), що пов'язано з неоднорідним розподілом частинок в трибоплівці. Формування одноріднішої трибоплівки шляхом використання наноструктурного контртіла дозволить надалі понизити коефіцієнт тертя та підвищити зносостійкість пари наноккераміка-твердий сплав.

Пара тертя наноккомпозит-наноккомпозит на основі Si_3N_4 - TiN демонструє трибохімічний характер зносу аналогічний парі наноккомпозит-твердий сплав (рис 5.14а). У разі контакту поверхонь наноккомпозит-наноккомпозит шорсткість поверхні склала $\sim 0,17$ мкм (рис.5.14б), що співрозмірно з розміром наночастинок в композиті (рис.5.7).

Також вибірково були проведені дослідження поверхонь зразків наноккомпозитів на основі нітриду кремнію, отриманих в малих партіях. (табл.5.4).

Таблиця 5.4 - Аналіз поверхні зразків після тестів на зносостійкість

№ суміші	у парі з ШХ15		у парі з ВК6		Початкова поверхня	
	Ra	Rz	Ra	Rz	Ra	Rz
Суміш 2, зразок 4	3,080	15,83	2,905	21,07	4,288	25,75
Суміш 3, зразок 6	1,252	8,319	1,665	12,60	1,662	9,276

Аналіз отриманих даних по тертю нанокompозиту на основі нітриду кремнію (суміші 2 та 3) в парі із сталлю ШХ15 вказує на зниження середнього арифметичного відхилення профілю після тестів. В той же час в парі з твердим сплавом ВК6 значення шорсткості для зразків (суміші 2 та 3) різноспрямовані (табл. 5.4).

Наприклад, для зразка суміші 3 спостерігається незначне збільшення шорсткості при контакті з твердим сплавом, що пов'язано з виходом волокон на поверхню при трибоконтаті. Також простежується залежність параметрів Ra і Rz від початкової шорсткості поверхні. Як вже було відмічено, коли твердість твердого сплаву співставна з твердістю досліджуваних нанокompозитів, спостерігається рівномірний знос обох матеріалів пари тертя, продуктами якого є наночастинки та нановолокна. Поверхня нанокompозитів на основі нітриду кремнію після тестів в парі з твердим сплавом характеризується як нормально полірована із залишками продуктів зносу у вигляді наночастинок.

5.2.4. Трибологічні властивості наноструктурного композиту Si_3N_4 - TiN після експозиції в агресивних середовищах

Хімічна стійкість кераміки залежить від властивостей кородуючого середовища, хімічного складу і мікроструктури матеріалу, умов процесу корозії, а також обумовлюється процесами, що протікають на границі розділу між керамікою та агресивним середовищем. Агресивні речовини, які діють на кераміку, це найчастіше рідини: розчини кислот, лугів, солей. Безкисневі тугоплавкі сполуки характеризуються високою хімічною стійкістю. Тому для дослідження корозійної стійкості була вибрана кераміка на основі нітриду кремнію. Згідно досліджень [9-11,32] нітрид кремнію стійкий в розчинах сірчаної, соляної, азотної, мета-, орто- і пірофосфорної кислот високої концентрації, а також в «царській горілці». В нашому дослідженні для тестування нанокompозитів було обрано найбільш розповсюджені агресивні середовища (HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH), що можуть впливати на нітридну нанокераміку в процесі її експлуатації.

Після 1608 годин експозиції в кислотах (HNO_3 , H_2SO_4) і лузі (NaOH), нагрітих до температури $80\text{ }^\circ\text{C}$, зразки нанокompозиту Si_3N_4 - TiN демонстрували зміну кольору (рис.5.15) і втрату ваги (рис. 5.16).

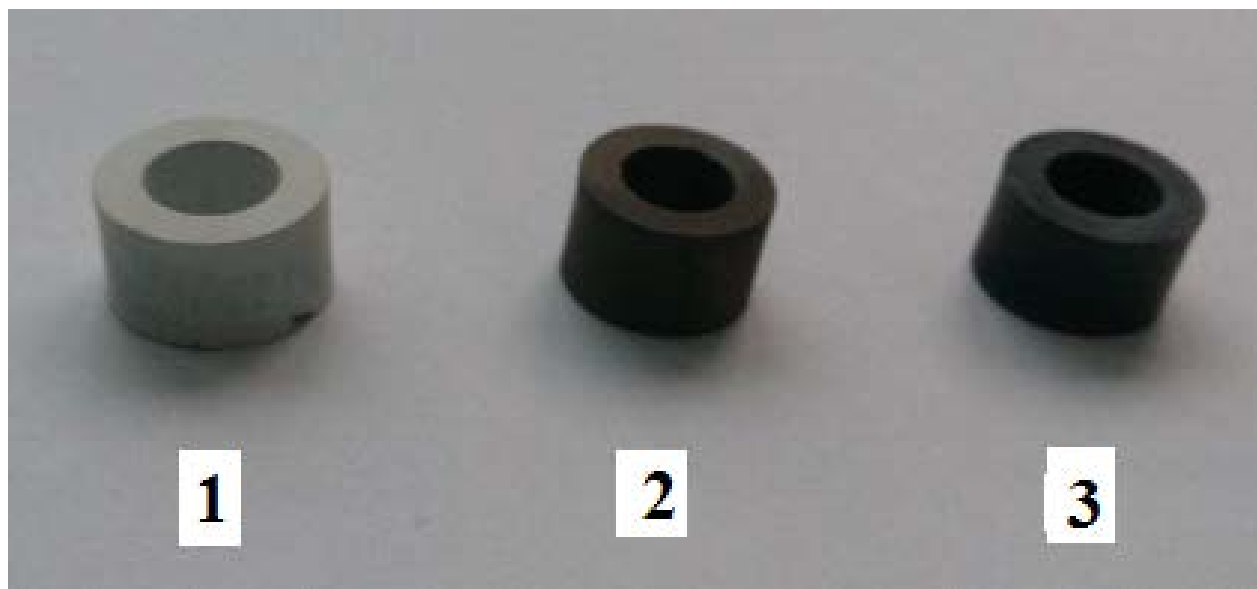


Рис. 5.15 - Зразки нанокompозиту Si_3N_4 - TiN після витримки впродовж 1608 годин в концентрованих кислотах і лузі при $80\text{ }^\circ\text{C}$:

- 1 - HNO_3 ,
- 2 - H_2SO_4 ,
- 3 - NaOH .

Зразок нанокompозиту, тестований в азотній кислоті, змінив колір на білий і показав найбільшу втрату маси. Впродовж перших 800 годин витримки в HNO_3 нанокompозит Si_3N_4 - TiN показав найбільш інтенсивну втрату ваги і спостерігали виділення газу (можливо NO_2) з поверхні зразка. На фінальній стадії тесту фіксували стабілізацію ваги зразка і припинення газовиділення з поверхні нанокompозиту (рис. 5.16).

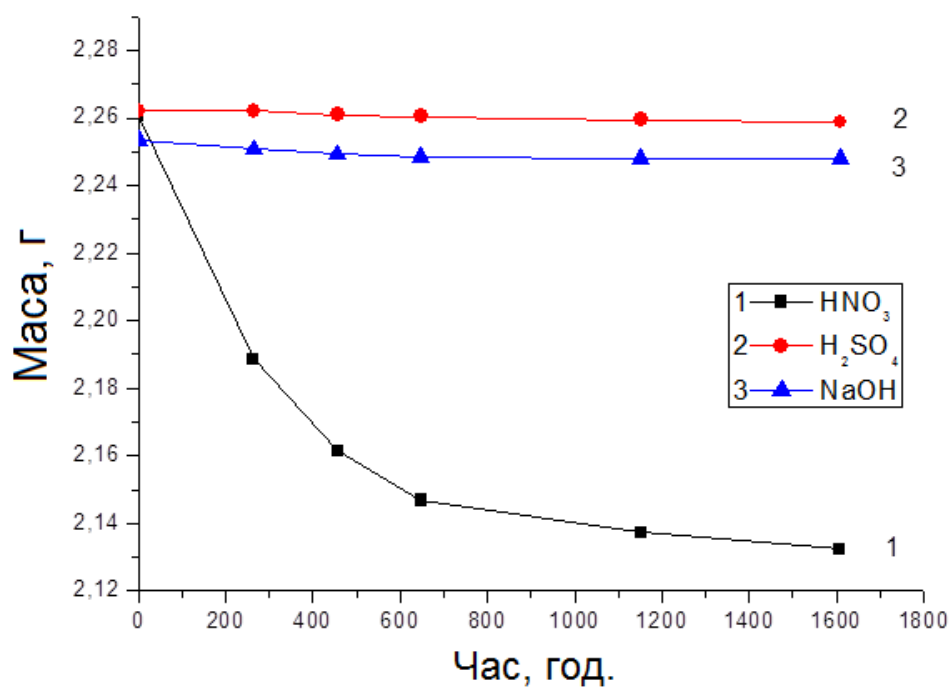


Рис.5.16 - Залежність втрати маси для зразків нанокompозиту Si₃N₄ - TiN після 1608 годин в агресивних середовищах при 80°C: 1 - HNO₃, 2 - H₂SO₄, 3 - NaOH

Рентгенівський аналіз зразків показав, що істотні зміни фазового складу нанокompозиту мали місце тільки для матеріалу, тестованого в азотній кислоті (рис. 5.17).

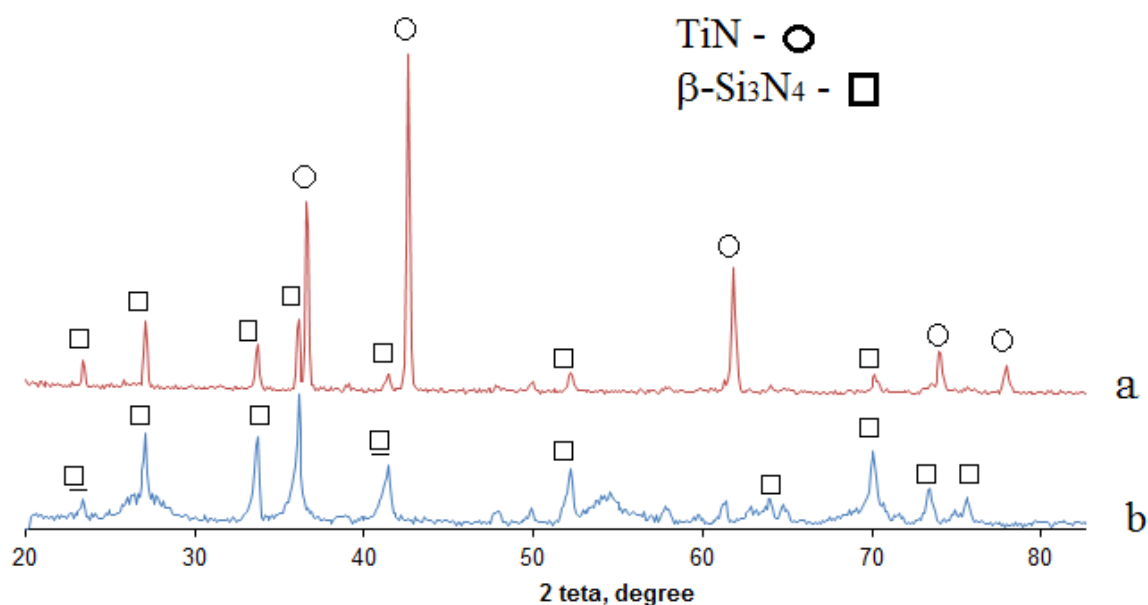
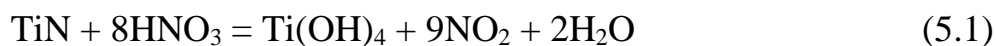
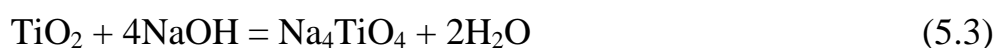
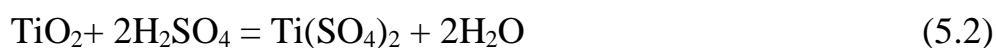


Рис. 5.17 - Рентгенограма нанокompозиту Si₃N₄ - TiN: а - спечений, б - після витримки в HNO₃.

По даним рентгенофазового аналізу поверхня нанокompозиту $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$, тестованого в HNO_3 (білого кольору), являється фазою β - Si_3N_4 без слідів нітриду титану (рис. 5.17). Згідно з проведеними дослідженнями, з композитом, тестованим в азотній кислоті, протікала наступна хімічна реакція (5.1) :



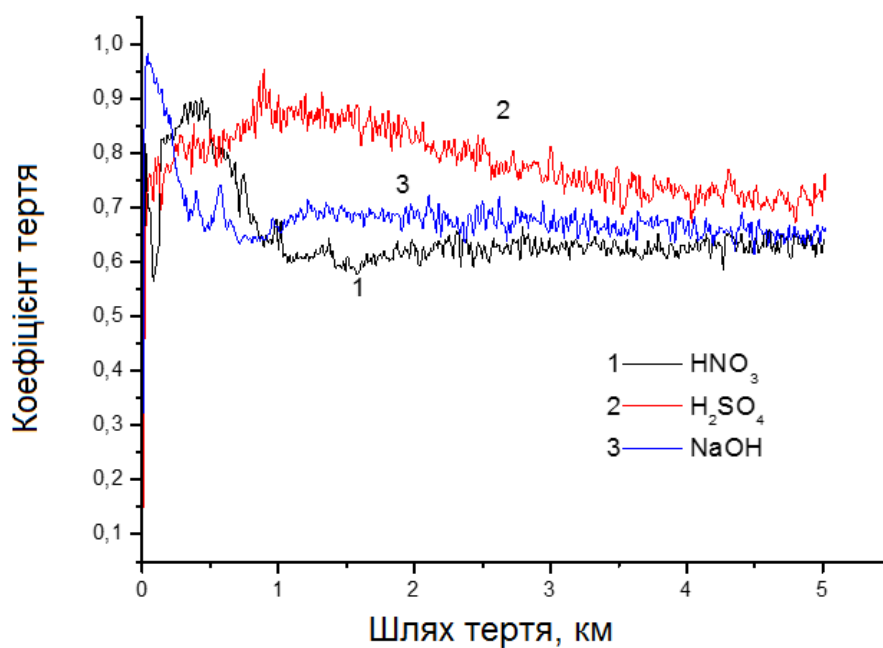
Як результат реакції на поверхні з'являється $\text{Ti}(\text{OH})_4$, що приводить до зміни кольору на білий. Нанокompозити, тестовані в сірчаній кислоті і NaOH , демонстрували слабе потемніння поверхні. Невелика кількість оксидів титану, присутня на поверхні частинок нітриду титану, розчинилася в сірчаній кислоті (5.2) і їдкому натрі (5.3). Сталося формування тонкого шару титанатів і солей титану, які не визначалися на рентгенограмі, через їх малу концентрацію. Подібний ефект був описаний авторами [227] після дії на нітрид титана сірчаною кислотою.



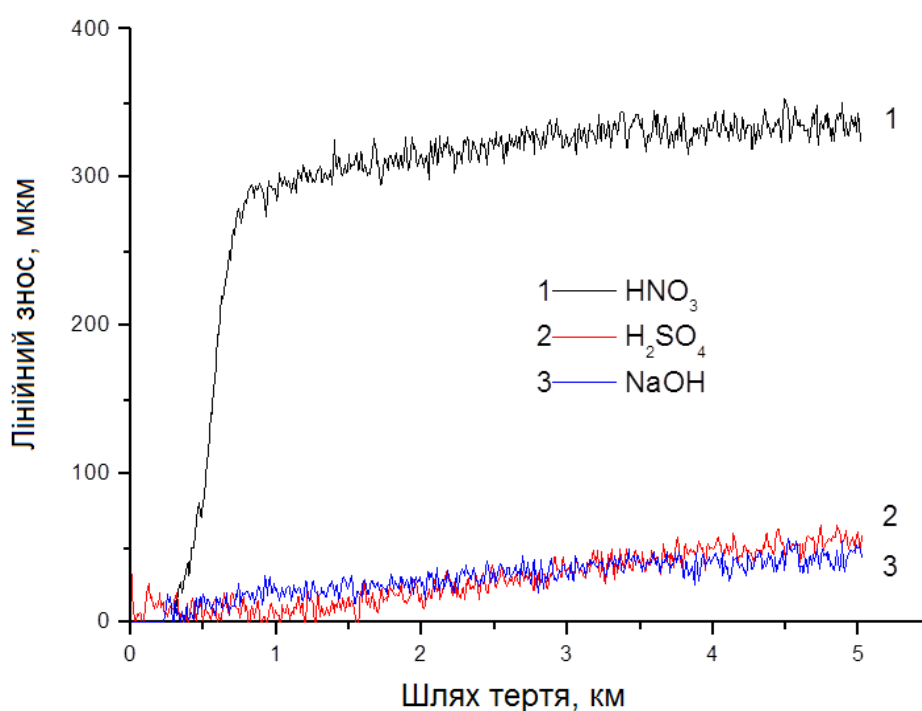
На рис. 5.18 представлені трибологічні характеристики нанокompозиту $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{TiN}$ після тестів в кислотах і лузі в парі тертя з твердим сплавом ВК6.

Зразок нанокompозиту після витримки в HNO_3 демонстрував високий рівень лінійного зносу упродовж перших 700 метрів ковзання (рис. 5.18б). Після вироблення білого шару швидкість зносу стабілізувалася на рівні 5 мкм/км. Оцінка товщини шару (білого кольору) проведена на оптичному мікроскопі складала 300 мкм. Ці дані добре узгоджуються з результатами по лінійному зносу зразка (рис.5.18б).

Коефіцієнт тертя зразків, витриманих в агресивному середовищі, змінювався на початковому етапі тестування від 0,5 до 0,95 і залежав від складу продуктів зносу, що формували трибоплівку на поверхні контртіла (рис.5.18а).



а



б

залежність (а) коефіцієнта тертя, (б) лінійного зносу від дистанції тертя

Рис. 5.18 - Трибологічні характеристики нанокompозиту Si_3N_4 - TiN в парі з ВК6 після тестів в концентрованих кислотах і лузі

У режимі тертя-ковзання, що встановився, усі тестовані зразки нанокompозиту Si_3N_4 - TiN показали коефіцієнт тертя близько 0,6-0,7, що співрозмірно з коефіцієнтом тертя нанокompозитів на основі нітриду кремнію (рис.5.18а).

5.2.5. Властивості наноструктурних композитів на основі Si_3N_4 , зміцненого видовженими наноструктурами після експозиції в агресивних середовищах

Композиційні матеріали на основі нітриду кремнію показують досить високу стійкість в агресивних середовищах (кислоти, луги, морська вода) при підвищених температурах [9-11,32]. Більшість досліджень по стійкості композитів на основі нітриду кремнію були проведені для кераміки з розміром зерен в мікрон і більше, в той же час дослідження для нанокераміки і кераміки армованої волокнами не проводилося.

Дослідження нанокомпозитів на основі нітриду кремнію (рис.5.4) на корозійну стійкість в агресивних середовищах при підвищених температурах проводили в концентрованих азотній (HNO_3) і сірчаній (H_2SO_4) кислотах, а також концентрованому лузі (NaOH) при температурі 80°C . Вплив концентрованих кислот і концентрованого лугу на хімічну стійкість композиційного матеріалу на основі нітриду кремнію приведений на рис. 5.19.

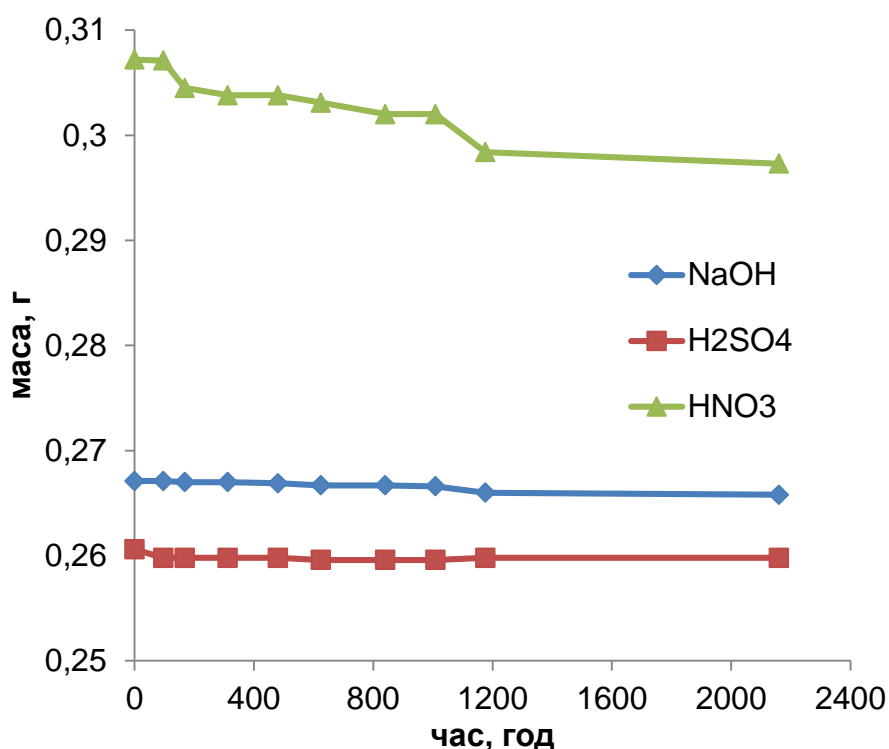


Рис. 5.19 - Залежність втрати маси композитів від часу експозиції в агресивних середовищах: концентрованої азотної (HNO_3), сірчаної (H_2SO_4) кислотах і концентрованому лузі (NaOH)

Слід зазначити схожість поведінки нанокераміки на основі нітриду кремнію і кераміки, зміцненої нановолокнами, в агресивних середовищах. Тому в нашому дослідженні ми узагальнили отримані дані, не розділяючи їх на кераміку, зміцнену волокнами, і нанокераміку.

У зразках, які знаходилися в концентрованій сірчаній кислоті, в процесі дослідження істотних змін не відбувається, що свідчить про інертність цієї кераміки до H_2SO_4 (рис.5.19).

Втрата маси в концентрованому лузі склала 0,4% за весь час експерименту. Ця величина знаходиться на рівні похибки експерименту, але тенденція свідчить про можливість взаємодії цього матеріалу з лугом при вищих температурах.

Продуктами взаємодії нітридної кераміки з агресивними середовищами (особливо при підвищених температурах) можуть бути тверді, рідкі або газоподібні речовини. Утворення газоподібних речовин, хоча і досить рідко, збільшує поруватість кераміки, чим знижуються її механічні і триботехнічні властивості. В процесі проведення експерименту по впливу на композити агресивних речовин візуально не спостерігалось утворення газоподібних речовин, що свідчить про утворення тільки твердих і рідких продуктів взаємодії кислот і лугу з нанокомпозитами.

Було проведено дослідження поверхні нанокомпозитів після експозиції в агресивних середовищах при підвищеній температурі, а також зміна механічних властивостей (мікротвердість) досліджуваних матеріалів.

Мікротвердість матеріалів була визначена на приладі ММТ-3 при навантаженні 100 грам. Як видно з приведених даних (табл. 5.5), для усіх матеріалів зміна твердості була несуттєвою. На рис. 5.20-5.22 приведені фотографії відбитків індентора Віккерса при збільшенні $\times 400$. Як видно з фотографій, усі відбитки є чіткими, що додатково свідчить про стійкість поверхні матеріалу після впливу на неї кислоти чи лугу.

Таблиця 5.5 - Механічні властивості зразків нанокристалічного нітриду кремнію після тестів на корозійну стійкість в агресивному середовищі

№	Середовище	Твердість, 300 г (ГПа)	
		Початкова	Після тесту
1	NaOH	14,2±0,5	13,34±0,75
2	H ₂ SO ₄	16,8±0,7	16,42±0,43
3	HNO ₃	15,1±0,4	14,11±0,64



Рис. 5.20 - Фото поверхні зразка, тестованого в середовищі NaOH та відбитку індентора

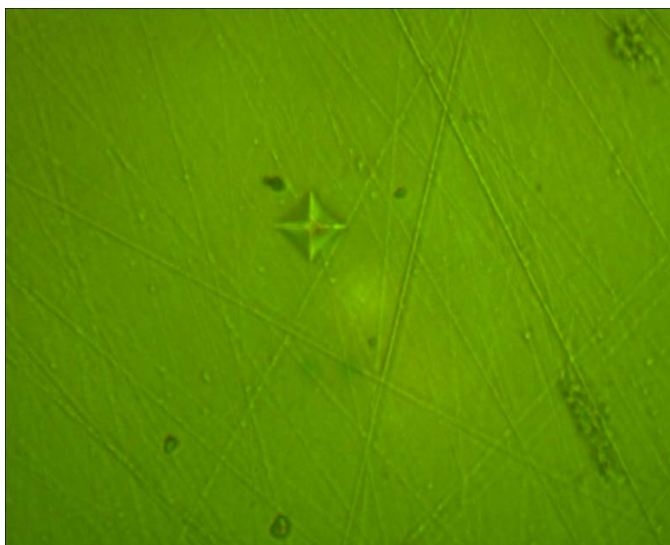


Рис. 5.21 - Фото поверхні зразка, тестованого в середовищі H₂SO₄ та відбитку індентора

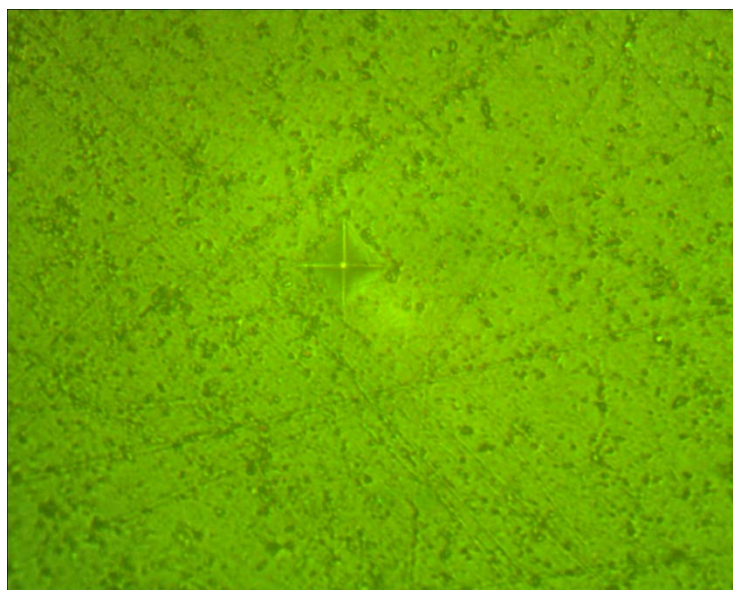
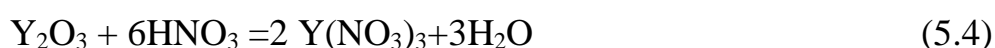


Рис. 5.22 - Фото поверхні зразка, тестованого в середовищі HNO_3 і відбитку індентора

Дослідження зразків нанокompозитів на основі нітриду кремнію, які знаходилися упродовж 2160 годин в концентрованій H_2SO_4 , показали, що їх поверхня повністю очистилася від домішок, отриманих в процесі консолідації та при подальшій обробці (різання, шліфування, полірування) (рис.5.21).

У концентрованій азотній кислоті упродовж 2160 годин спостерігається не лише втрата маси (рис.5.19), але і протравлення поверхні зразків. В даному випадку, аналізуючи отримані зображення зразків до і після обробки в концентрованій азотній кислоті, можна відмітити, що відбулося незначне хімічне витравлення оксидної фази Y_2O_3 , який є компонентом композиції і активно взаємодіє з азотною кислотою (5.4), що вплинуло на втрату маси зразків.



Також проходить реакція:



Агресивна речовина (азотна кислота) взаємодіє лише з поверхневими шарами, які були пошкоджені в результаті механічної обробки (шліфування, поліровка), тобто, де накопичилися напруга і мікрордефекти, і не впливає істотно на загальну характеристику матеріалу.

У таблиці 5.6 представлені трибологічні характеристики нанокompозитів на основі Si_3N_4 після тестів в кислотах і лузі в парі тертя з твердим сплавом ВК6.

Таблиця 5.6 - Трибологічні властивості нанокompозитів на основі нітриду кремнію до і після тестів на корозійну стійкість в агресивному середовищі

Склад	Середовище	Коефіцієнт тертя		Середні втрати ваги нанокompозиту (мг/км)	
		До	Після	До	Після
нч- Si_3N_4	NaOH	0,52	0,55	48	53
нч- Si_3N_4 – 10мас % нв- Si_3N_4		0,45	0,5	57	62
нч- Si_3N_4	H_2SO_4	0,52	0,56	48	56
нч- Si_3N_4 – 10мас % нв- Si_3N_4		0,45	0,54	57	66
нч- Si_3N_4	HNO_3	0,52	0,62	48	71
нч- Si_3N_4 – 10мас.% нв- Si_3N_4		0,45	0,6	57	76

Як і очікувалося, зразки нанокompозитів після експозиції в HNO_3 демонстрували відносно високий рівень лінійного зносу і підвищений коефіцієнт тертя. Це пов'язано з витравлюванням зернограничної фази і формуванням трибошарів, що складаються з великих агломератів. Дослідження поверхні зразка після експозиції в азотній кислоті і проведення після триботехнічних випробувань показали утворення глибоких борозен на поверхні контртіла, що свідчить про абразивний характер зносу (рис. 5.23).

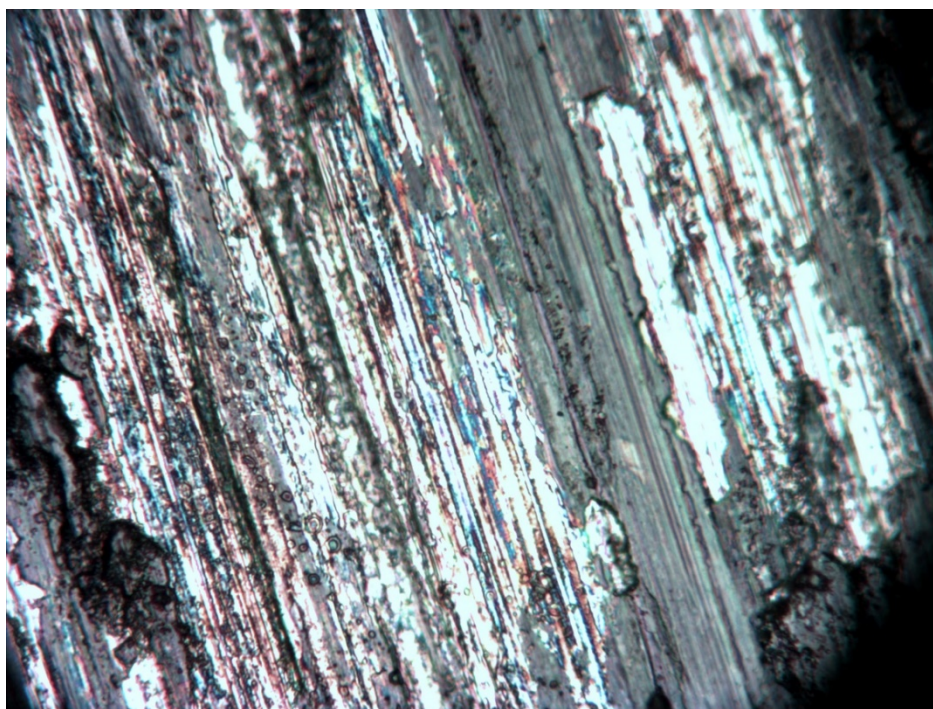


Рис. 5.23 - Фотографія поверхні контртіла (VK6) в області трибоконтакту після експозиції в середовищі HNO_3 і тестів на сухе тертя

5.3. Дослідження нанокераміки на основі нанопорошку нітриду кремнію і матеріалів, армованих нановолокнами, методом ІПС

Тестування технологічних режимів ІПС і отримання малих партій зразків було проведено на напівпромисловій установці HD25 з подальшою можливістю отримання виробів необхідної форми (кільця, ролики, кулі) в промислових масштабах [228, 229]. Основним завданням на цьому етапі дослідження було перевірити повторюваність експериментів по консолідації наноконпозиційних матеріалів на основі нітриду кремнію і нітриду титану методом ІПС і підтвердити стабільність механічних і триботехнічних властивостей наноконпозитів, отримуваних в малих партіях.

5.3.1. Виготовлення малої партії зразків нанокераміки на основі нанокристалічного порошку нітриду кремнію методом ІПС

У роботі використовували комерційно доступні у великих партіях нанопорошки Si_3N_4 , Y_2O_3 і Al_2O_3 . Також були приготовані суміші, які містять

волокна α - Si_3N_4 (табл.5.7). Визначена відносна густина досліджуваних композитів була не менш ніж 0,99.

Таблиця 5.7 - Композити, що отримані в малих партіях методом ІПС

№ зразка	Склад нанокompозиту	K_{1c} , МПа м ^{1/2}	HV, ГПа
1.1	нч- Si_3N_4 - 6 мас.% Y_2O_3 - 5 мас. % Al_2O_3	5,2	16,4±1,1
1.2		5,2	16,5±0,9
1.3		5,0	17,1±1,0
1.4		5,1	16,9±1,0
2.1	(50 мас. % Si_3N_4 - 50 мас. % TiN) - 6 мас.% Y_2O_3 - 5 мас. % Al_2O_3	5	20,1±1,9
2.2		5	20,0±1,2
2.3		5,1	19,9±1,4
2.4		5,1	19,8±1,6
3.1	20 мас.% Si_3N_4 – 80 мас. % TiN	5	21,1±1,6
3.2		5,2	20,5±1,9
3.3		5,2	21,0±1,7
3.4		5,1	21,2±1,5
4.1	нв- Si_3N_4 + 6 мас.% Al_2O_3 - 6 мас.% Y_2O_3	5,7	17,8±1,4
4.2		6	17,0±1,5
4.3		5,8	17,7±1,7
4.4		5,9	17,4±1,6

Були використані режими ІПС консолідації, розроблені і апробовані раніше (див. розділ 4) на одиничних зразках (рис.4.12, 4.14). Отримані ІПС зразки піддавали механічному очищенню (sand blasting) і вимірювали їх поруватості методом Архімеда.

Надалі зразки діаметром 40 і 60 мм (завтовшки більше 5 мм) було порізано на балочки у формі прямокутного паралелепіпеда з перерізом 3×4 мм і завдовжки 25 і 45 мм відповідно. Механічним шліфуванням (поліруванням) забезпечувалася шорсткість поверхні $R_a=0,01\div 0,02$ мкм ($R_{max}=0,15\div 0,45$ мкм).

Для спечених нанокompозитів були визначені механічні властивості: твердість по Віккерсу і тріщиностійкість при навантаженнях 0,1 і 2 кг, час витримки під тиском 10 секунд, а також була розрахована тріщиностійкість з розмірів діагоналей відбитку і довжин тріщин при вимірі мікротвердості композитів. Дослідження, проведені для 4-х зразків кожного складу, показали високий збіг результатів в межах однієї партії.

5.3.2. Трибологічні властивості наноструктурних композитів на основі Si_3N_4 , отриманих методом ІПС

Як і у випадку з партією зразків, отриманих методом СКШУ, триботехнічні випробування зразків ІПС після експозиції в агресивних середовищах проводили на машині тертя М 22 - М за схемою вал (контртіло) - площина (зразок). Тертя зразків проводили в парі із сталлю ШХ15 і твердим сплавом ВК62. При роботі з контртілом ШХ15 найкращі результати отримано для нанокompозитів $\text{TiN} - \text{Si}_3\text{N}_4$. Коефіцієнт тертя таких нанокompозитів склав 0,56 - 0,58 при мінімальному зносі пари тертя ~ 8 мкм (рис.5.24-5.25).

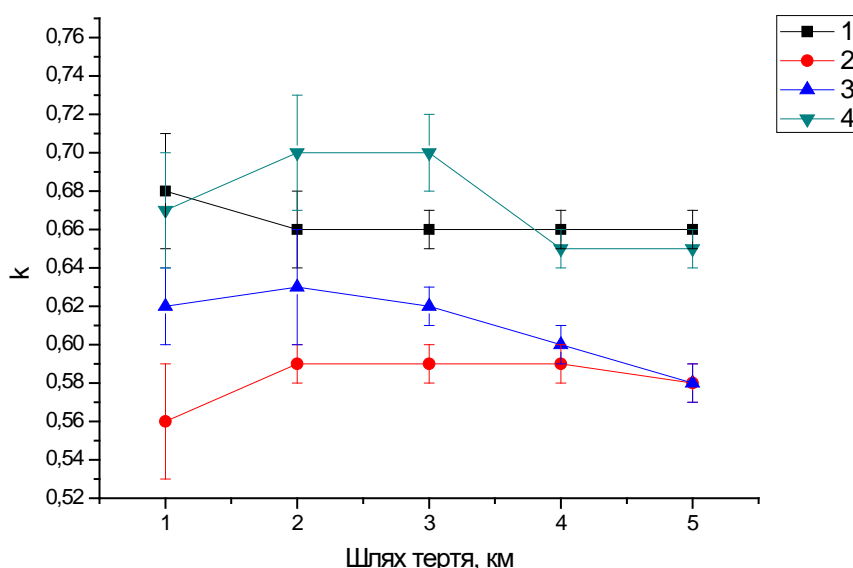


Рис. 5.24 - Залежність коефіцієнта тертя від шляху тертя (контртіло сталь ШХ15): 1- нч- Si_3N_4 (Y_2O_3 , Al_2O_3), 2 - 50 Si_3N_4 - 50 TiN , 3 - 20 Si_3N_4 - 80 TiN , 4 – нв- Si_3N_4 (Y_2O_3 , Al_2O_3)

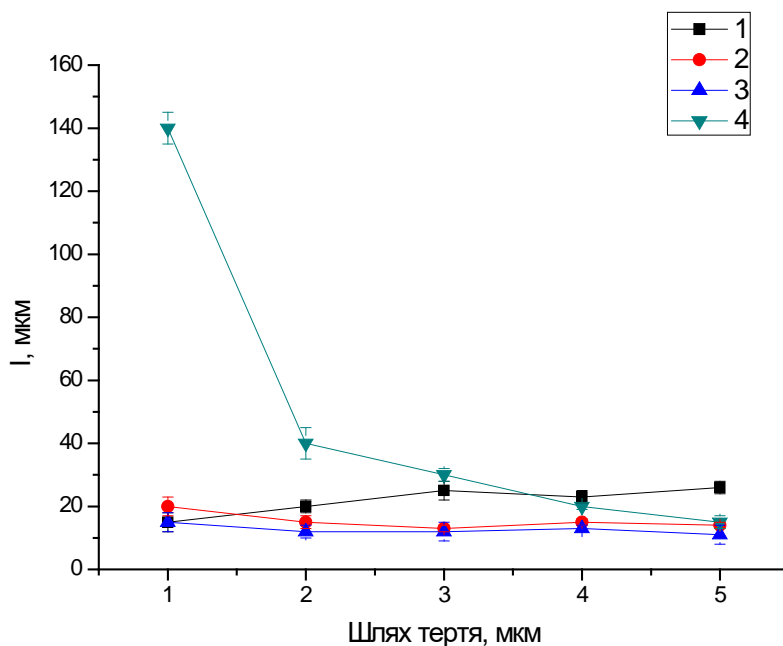


Рис. 5.25 - Залежність лінійного зносу нанокompозиту від шляху тертя (контртіло сталь ШХ15) : 1- нч-Si₃N₄ (Y₂O₃, Al₂O₃), 2 - 50 Si₃N₄ - 50 TiN, 3 - 20 Si₃N₄ - 80 TiN, 4 – нв- Si₃N₄ (Y₂O₃, Al₂O₃)

Кераміка на основі нітриду кремнію показала вищі значення коефіцієнта тертя: 0,63 для композиту на основі нановолокон нітриду кремнію і 0,66 для композиту на основі наночастинок нітриду кремнію (рис.5.24-5.25).

Істотне збільшення коефіцієнта тертя до 0,66 (рис.5.24) і лінійного зносу зразка (рис.5.25) до 30 мкм для композиту нч- Si₃N₄ (Y₂O₃, Al₂O₃) пов'язане з налипанням матеріалу контртіла на поверхню тестованої нанокераміки і формуванням кераміко-металевого шару. Зв'язки метал-метал, що утворюються, приводять до істотного збільшення зносу пари при досить високому коефіцієнті тертя. Зважаючи на даний характер тертя пари нанокompозит-сталь ШХ15, її використання, як і в випадку нанокompозитів, отриманих методом СКШУ, недоцільне.

У разі тестування кераміки на основі нановолокон нітриду кремнію на початковому етапі відбувається притирання поверхонь пари тертя з утворення переважно керамічного трибошару, що видно по високому лінійному зносі (I ~ 140 мкм) нанокompозиту на перших 2-х кілометрах тестування (рис.5.25).

Сформований трибошар істотно знижує коефіцієнт тертя, а лінійний знос нанокompозитів цього складу не перевищував 10 мкм після 5 км тестування. Також слід враховувати можливість формування анізотропної структури при спіканні нановолокон методом ППС (див. розділ 4, рис.4.31б, табл.4.3), що істотно впливає на трибологічні характеристики нанокompозитів.

При тестуванні нанокompозитів в парі з твердим сплавом ВК6 найкращі характеристики показав композит на основі нітриду кремнію і нітриду титану (50 мас.% Si_3N_4 – 50мас.% TiN) (рис.5.26). Коефіцієнт тертя такого матеріалу, як і у разі композитів, отриманих методом СКШУ, склав $\sim 0,4$ при загальному лінійному зносі менш ніж 5 мкм (рис.5.26-5.27).

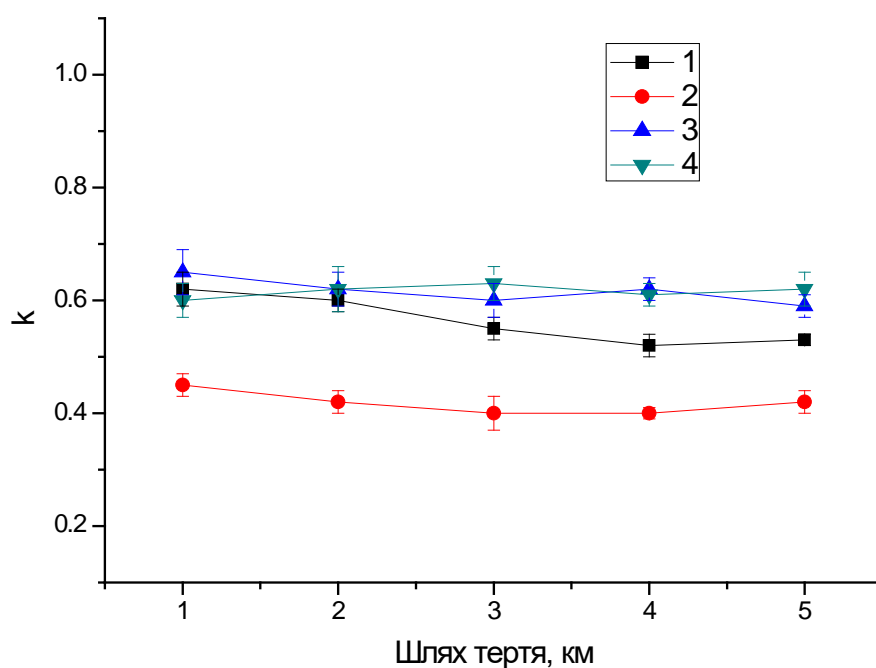


Рис. 5.26 - Залежність коефіцієнта тертя від шляху тертя (контртіло ВК6):
 1- нч- Si_3N_4 (Y_2O_3 , Al_2O_3), 2 - 50 Si_3N_4 - 50 TiN , 3 - 20 Si_3N_4 - 80 TiN , 4 – нв- Si_3N_4 (Y_2O_3 , Al_2O_3)

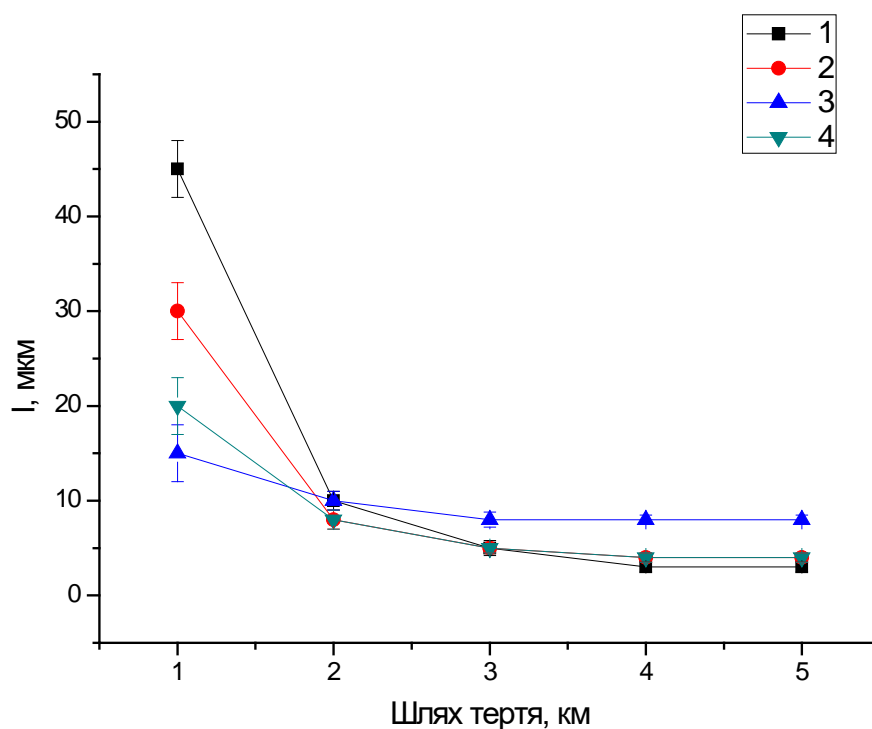


Рис. 5.27 - Залежність лінійного зносу нанокompозиту від шляху тертя (контртіло ВК6): 1- нч-Si₃N₄ (Y₂O₃, Al₂O₃), 2 - 50 Si₃N₄ - 50 TiN, 3 - 20 Si₃N₄ - 80 TiN, 4 – нв- Si₃N₄ (Y₂O₃, Al₂O₃)

Нанокompозити на основі нітриду кремнію і композит 20 мас.% Si₃N₄ - 80 мас. % TiN продемонстрували високі триботехнічні характеристики порівняно з тестами в парі з підшипниковою сталлю. Коефіцієнт тертя нанокompозитів на основі нановолокон нітриду кремнію і 20 мас.% Si₃N₄ - 80 мас. % TiN склав ~0,6 при лінійному зносі близько 5 мкм (рис.5.27).

Коефіцієнт тертя ~0,5 продемонстрував нанокompозит нч-Si₃N₄ (Y₂O₃, Al₂O₃) при аналогічному масовому зносі (рис.5.26-5.27).

Як і у випадку з нанокompозитами, отриманими методом СКШУ, на високі трибологічні характеристики ІПС нанокompозитів в парі з твердим сплавом, істотно впливають механічні властивості пари тертя і особливості формування трибошару (див. табл.5.2, рис.5.13). На початковому етапі тестів на зносостійкість (шлях тертя 2 км) усі нанокompозити в парі з ВК6 показали відносно високий лінійний знос (рис.5.27). Керамічні наночастинки (продукти зносу пари тертя), як і у випадку із СКШУ керамікою, покривали поверхню

твердого сплаву, формуючи керамічний трибошар, що значно покращувало трибологічні характеристики пари тертя.

Окремо треба розглянути керамічний композит 20 мас.% Si_3N_4 - 80 мас. % TiN , який був спечений до максимальної щільності методом ППС без добавки оксидів ітрію і алюмінію. Структура такого нанокompозиту представлена на рис. 4.12. Згідно з дослідженнями, цей матеріал показав відносно високі механічні властивості $\text{HV} - 20,3 \pm 1,8$ ГПа, $k_{1c} - 5,3$ МПа $\cdot \text{м}^{1/2}$ (див. табл. 4.3). В той же час при триботехнічних тестах коефіцієнт тертя склав 0,58, а лінійний знос 10 мкм, що порівняно з керамікою на основі нановолокон нітриду кремнію (рис.5.26-5.27). Відносне зниження триботехнічних характеристик композиту 20 мас.% Si_3N_4 - 80 мас. % TiN порівняно з композитом 50 мас.% Si_3N_4 - 50 мас.% TiN пов'язане в першу чергу з неоднорідною структурою і присутністю субмікронних зерен нітриду титану. Тоді як нанокристалічні частинки нітриду титану і нітриду кремнію в трибошарі під час тестування окислюються до відповідних оксидів, що істотно знижує коефіцієнт тертя, субмікронні зерна нітриду титану стабільніші при підвищених температурах і в зоні трибоконтaktu виконують роль абразиву.

Висновки до розділу

1. Проведене комплексне дослідження нанокompозитів на основі Si_3N_4 – TiN , отриманих методом СКШУ, а також матеріалів, зміцнених волокнами Si_3N_4 з розміром зерен менше 150 нм, показало, що ці нанокompозити демонструють високі механічні властивості, а також істотне зниження коефіцієнта тертя ($<0,25$) і питомого зносу (менше $5 \cdot 10^{-8}$ $\text{мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$) в парах з твердим сплавом і подібною нанокерамікою. Основою високих трибологічних характеристик нанокерамічних композитів при їх тестуванні в режимах сухого тертя в парах з твердим сплавом і нанокерамікою являється формування трибошару, що складається з наночастинок. Керамічні наночастинок в парі нанокompозит-твердий сплав покривають всю поверхню контртіла (твердого сплаву ВК6) і перешкоджають формуванню металевих зв'язків між поверхнями, що труться. Це істотно знижує

коефіцієнт тертя і лінійний знос пари наноккомпозит-твердий сплав. При контакті наноккомпозит-наноккомпозит наночастки оксидів кремнію і титану формували тонкі трибошари і виконували функцію твердого лубриканта в умовах сухого тертя.

2. Проведено дослідження антифрикційних властивостей малих партій зразків наноккомпозитів на основі нітриду титану та нітриду кремнію. Визначено, що коефіцієнт тертя наноккомпозитів $\text{TiN} - \text{Si}_3\text{N}_4$ в парі тертя з твердим сплавом ВК6 змінювався в залежності від зразка в діапазоні 0,35–0,45. Тести проведені для тієї ж суміші в парі з аналогічним наноккомпозитом показали зниження коефіцієнта тертя до 0,3, при мінімальному зносі зразка. В даному випадку для конструювання гібридного підшипника рекомендовано використовувати пару наноккомпозит- твердий сплав (ВК6). В той час як для керамічного підшипника найвищі показники досягнуто для наноккомпозиту $\text{TiN} - \text{Si}_3\text{N}_4$. Дослідження триботехнічних характеристик наноккомпозитів, отримуваних методами ПС і СКШУ, в малих партіях показало високу відтворюваність результатів.

3. Досліджено корозійну стійкість наноккомпозитів в концентрованих азотній (HNO_3), сірчаній (H_2SO_4) кислотах та концентрованому розчині лугу (40мас.%.NaOH). Визначено, що поверхня зразків, які знаходились впродовж 2160 годин в концентрованому розчині лугу (NaOH), повністю очистилася від домішок, набутих зразками при його приготуванні та іскро-плазмовому спіканні, але сам матеріал зразка з агресивним середовищем (H_2SO_4 , NaOH) не взаємодіяв, зміни маси композитів не виявлено. В концентрованій азотній кислоті впродовж 2160 годин спостерігається незначне розтравлювання поверхні зразків пов'язане з вимиванням продукту взаємодії HNO_3 та нітридом титану у вигляді солі у тестований розчин. Це вказує на те, що нами було отримано щільну наноккераміку, а дані композити характеризуються високою корозійною стійкістю та незначною зміною механічних і триботехнічних властивостей при їх експлуатації в екстремальних умовах.

РОЗДІЛ 6. УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ ЗНОСОСТІЙКИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ ДЛЯ ЇХ ПРАКТИЧНОГО ЗАСТОСУВАННЯ

6.1. Вплив «розмірного ефекту» на трибологічні властивості композиційних наноматеріалів

Згідно з проведеними дослідженнями механічні та триботехнічні властивості наноструктурних матеріалів суттєво зростають, порівняно з традиційною керамікою з мікронною і субмікронною структурою. Прояв так званого «розмірного ефекту» в наноструктурних матеріалах відображається в поліпшенні таких його характеристик, як твердість, міцність, зносостійкість. Узагальнюючи проведені дослідження, можна стверджувати, що коефіцієнт сухого тертя нанокераміки на основі нітриду кремнію з розміром зерен ~ 50 нм є майже в 2 рази нижчим, ніж для аналогічного матеріалу з мікронним чи більшим розміром зерен (рис. 6.1).

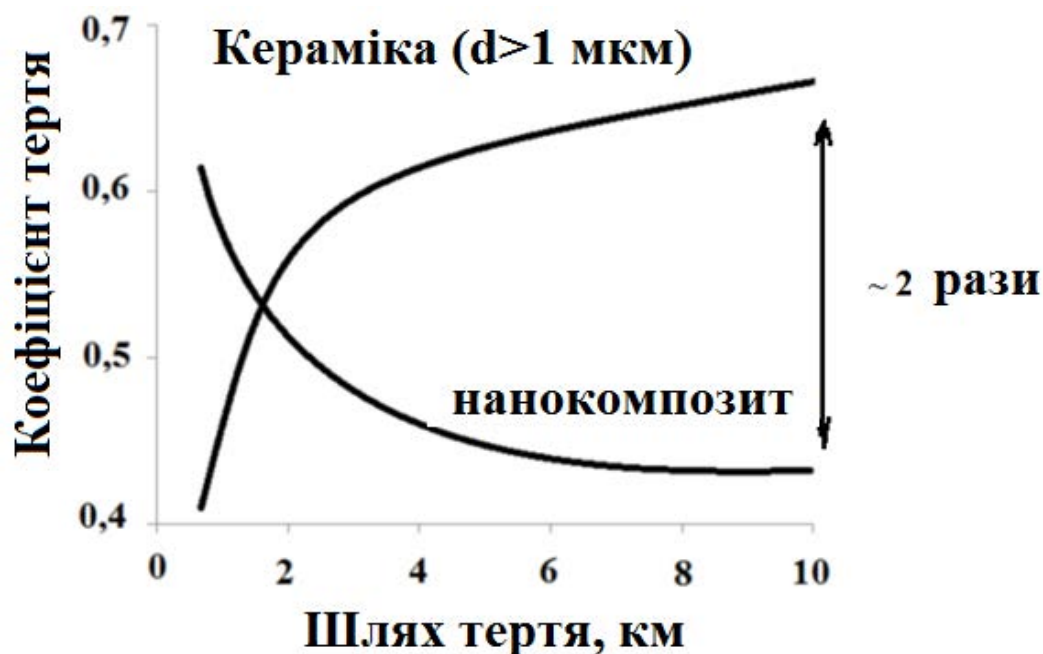


Рис. 6.1 – Зміна коефіцієнту тертя від шляху тертя для кераміки на основі нітриду кремнію

І хоча існує багато практичних досліджень по виявленню впливу розміру

зерен на трибологічні властивості матеріалу, теоретичні прогнози по виявленню більш перспективних пар тертя при наданні матеріалам наноструктурованості практично відсутні.

Зважаючи на те, що одним з основних критеріїв придатності матеріалу для використання в якості антифрикційного матеріалу являється ступінь об'ємного зносу матеріалу проведемо його оцінку та спробуємо пов'язати даний параметр зі структурним фактором. Цей критерій може бути оцінений по наступній формулі [171]:

$$\psi = k_z \frac{F_N}{H}, \quad (6.1)$$

де F_N - прикладене навантаження,

H - найменше значення твердості матеріалу парі тертя,

k_z - коефіцієнт зносу, безрозмірна величина менше 1.

В даному випадку вплив «розмірного ефекту» можна врахувати через твердість. Як було показано авторами [192] твердість матеріалу безпосередньо залежить від розміру зерен та може бути записана як:

$$H = H_{0g} + k_g \cdot \left[\frac{(d-\delta)^3}{d^3} + \frac{d^3 - (d-\delta)^3}{d^3} \cdot \left(\frac{\ln \frac{\vartheta \cdot d}{r_0}}{\ln \frac{\vartheta \cdot d_c}{r_0}} \right) \right] \cdot d^{-1/2}, \quad (6.2)$$

де H_{0g} - твердість зерен, d - діаметр зерен, ϑ - числовий чинник менше ніж 1, δ - товщина границі зерен, d_c - критичний розмір зерен для руху дислокацій, r_0 - радіус ядра дислокації.

Тоді ступінь об'ємного зносу матеріалу можна записати як:

$$\psi = k_z \frac{F_N}{H_{0g} + k_g \left[\frac{(d-\delta)^3}{d^3} + \frac{d^3 - (d-\delta)^3}{d^3} \left(\frac{\ln \frac{\theta d}{r_0}}{\ln \frac{\theta d_c}{r_0}} \right) \right] \cdot d^{-\frac{1}{2}}} \quad (6.3)$$

При використанні в якості пари тертя аналогічних керамічних матеріалів з однаковою твердістю очікується, що їх зносостійкість ростиме пропорційно зміні (зменшенню) розміру зерен [46-51]. Враховуючи перспективність зміцнення нанокompозитів на основі нітриду кремнію нанокристалічним нітридом титану, для розрахунку візьмемо пару матеріалів нітрид титану - нітрид титану. Раніше в роботі [102,173] було проведено аналіз зміни твердості нітриду титану зі зменшенням розміру зерен до нанорозмірів. Використовуючи дані про розмір зерен і твердість нітриду титану, проведемо оцінку зміни ступеня зносу такої кераміки при постійному навантаженні. Результати розрахунку, проведеного по формулі 6.3, представлені на рис. 6.2.

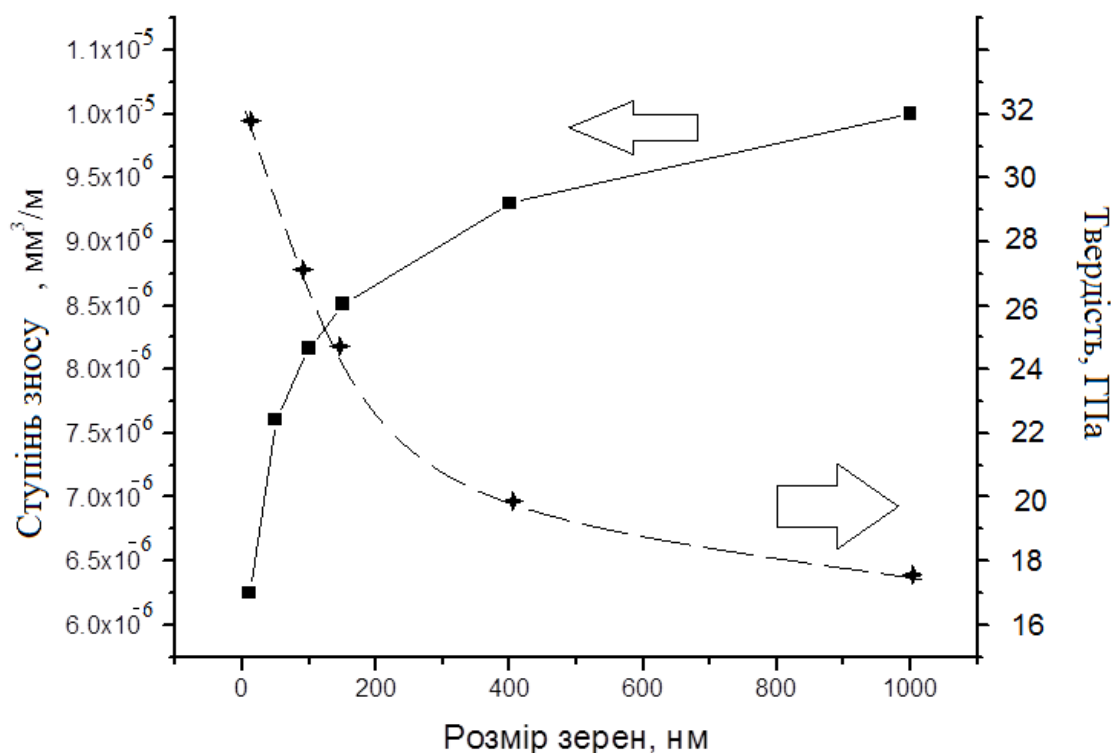


Рис. 6.2 – Розрахунок зміни ступеня об'ємного зносу та твердості нітриду титану від розміру зерен

Згідно з проведеною оцінкою ступінь об'ємного 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 нанодіапазон (<100 нм) відбувається істотне зменшення зносу матеріалу

(рис.6.2). Виходячи з розрахунку, можна очікувати суттєвого зменшення зносу до $\sim 10^{-6}$ мм³/м при введенні наночастинок нітриду титану в композиційний матеріал. Експериментальні дані показали, що приведений прогноз справджується і спостерігається суттєве підвищення зносостійкості нанокompозиту Si₃N₄-TiN.

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 Si₃N₄ для довготривалої експлуатації в екстремальних умовах (луги, кислоти, високі температури).

6.2. Узагальнення результатів дослідження по отриманню зносостійких композиційних наноматеріалів методами МХС, ІПС та СКШУ

Як було показано раніше, в нашій роботі 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 ІПС 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 [229, 230]. 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 6.1.

Як і у випадку із СКШУ, впровадження нелінійних режимів ІПС може бути використане на вже існуючому устаткуванні. Вже було відмічено, що основними перевагами цих технологій є їх адаптивність (можливість застосування на існуючому устаткуванні), енергоефективність (зниження часу і температури процесу), можливість застосування для широкого спектру матеріалів з гарантованим результатом формування щільного однорідного наноструктурного композиту, а також високою мірою достовірності результатів [231]. Так, для кераміки на основі нітриду кремнію і нітриду титану, застосовуючи розроблені режими спікання, можна понизити температуру консолідації нанокompозитів на основі тугоплавких нітридів з 1600-1650 °С до 1450-1300 °С, забезпечивши тим самим до 20% економії енергоресурсів (див. таблицю 6.9).

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-Si₃N₄ у формі кілець та порожнистих циліндрів, отримані методом СКШУ, були протестовані спеціалістами АТ «Матеріалз Лаб» та рекомендовані для використання в вузлах тертя (компонентів керамічних та гібридних підшипників). Акт про випробовування наведено в додатку Г. При цьому залежно від природи вихідної сировини (нанопорошок, нановолокно, нанотрубки) досягається енергоефективність в 15-20% за рахунок зниження часу обробки і температури процесу.

Щоб ще раз підкреслити переваги СКШУ технологій, проведемо порівняння композитів, консолідованих методом модифікованого СКШУ, і з застосуванням традиційного спікання (ТС) з постійною швидкістю нагрівання і витримкою. Спікання проводили до досягнення композитом щільності ~99 % від теоретичної (табл. 6.1).

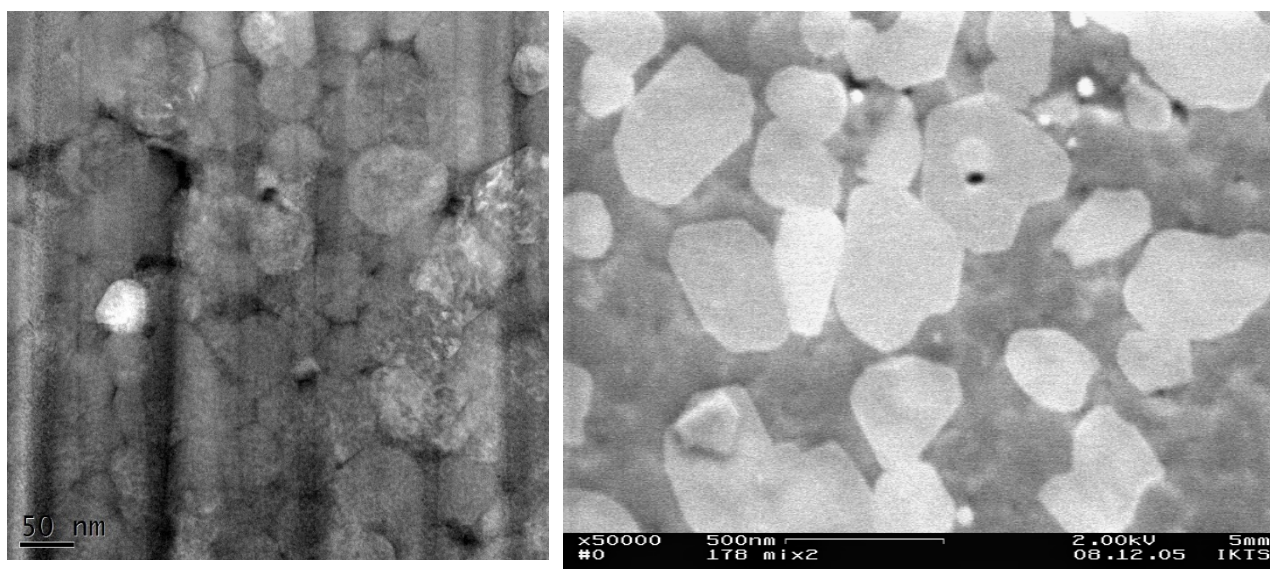
Таблиця 6.1 - Властивості тугоплавких композитів, консолідованих методами МХС, ІПС і СКШУ

Композит	Режим консолідації	Параметри процесу	Розмір зерен нм	HV, ГПа	K_{Ic} МПа·м ^{1/2}	f	Питома швидкість зносу, мм ³ /Н·м	Примітка
Si ₃ N ₄ - 50мас.% TiN	СКШУ	T _f =1450 °C	50-70	19,9 ±1.2	4,7	0,23 ¹ 0,34 ²	5,25·10 ⁻⁸ 2,15·10 ⁻⁷	Режим розроблений в ІПМ ім. І.М. Францевича НАНУ Проект 4.10.3.9
Si ₃ N ₄ - 50мас.% TiN	ТС	T _f =1650 °C, витримка 30 хв.	>500	19,8 ±1,2	-	0,78 ²	~10 ⁻⁵	Використовується на виробництві керамічних матеріалів
TiN - 20 мас.% Si ₃ N ₄	Нелінійний ІПС	T _f =1300 °C P=50-70 МПа V=100-20 К/хв.	<80	20,3 ±1,8	5,3	0,42 ²	1·10 ⁻⁷	Режим розроблений в ІПМ ім. І.М. Францевича НАНУ Проект 4.10.3.9
TiN - зміцнений нановолокнами α- Si ₃ N ₄	Нелінійний ІПС	T _f =1550 °C P=50-70 МПа V=100-20 К/хв.	<100	19,6 ±1,6	5	0,45 ²	6·10 ⁻⁷	Режим розроблений в ІПМ ім. І.М. Францевича НАНУ Проект 4.10.3.9
TiN - 50 мас.% Si ₃ N ₄	ІПС	T _f =1600 °C P=80 МПа V=200 К/хв.	300-500	16 ±0,6	4,8	0,67 ²	9,3·10 ⁻⁶	Використовується на виробництві керамічних матеріалів
40 мас.% Si ₃ N ₄ -60 мас.% TiN	МХС	T _f =1500 °C	<100	21,2 ±0,5	4,9	0,45 ²	3,4·10 ⁻⁷	Режим розроблений в ІПМ ім. І.М. Францевича НАНУ Проект 4.10.3.9
TiN - 20 мас.% нч Si ₃ N ₄ - 20мас.% нв- Si ₃ N ₄	МХС	T _f =1500 °C	<80	20,8 ±2,1	5,2	0,4 ²	2·10 ⁻⁷	Режим розроблений в ІПМ ім. І.М. Францевича НАНУ Проект 4.10.3.9

Примітки: ТС-традиційне спікання, T_f-температура спікання; V-швидкість нагрівання, P-тиск,

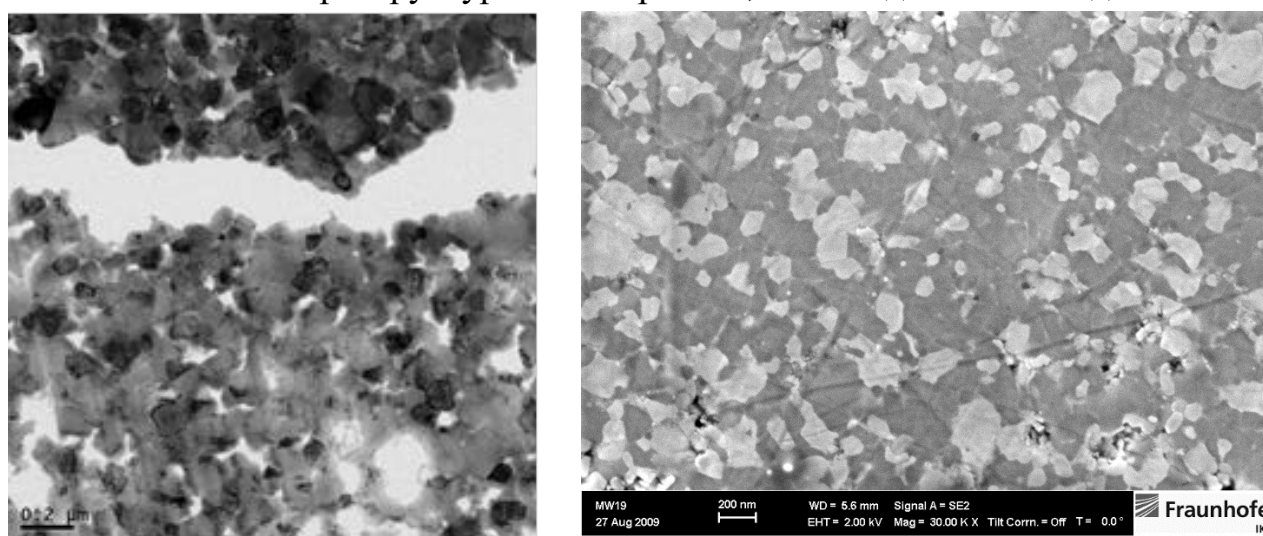
f-коефіцієнт тертя в парі з ¹керамікою чи ²твердим сплавом

Згідно з приведеними даними застосування режиму ТС для консолідації композиційних нанопорошків тугоплавких сполук вимагає вищих температур спікання для досягнення поруватості $\sim 1\%$, що призводить до неконтрольованого росту зерен і відповідно до неможливості сформувати нанозеренну структуру в композиті. Як можна помітити, при використанні методів ІПС, МХС і СКШУ ми гарантовано отримуємо нанокристалічний матеріал, відмінності тільки в умовах консолідації (рис. 6.3-6.5).



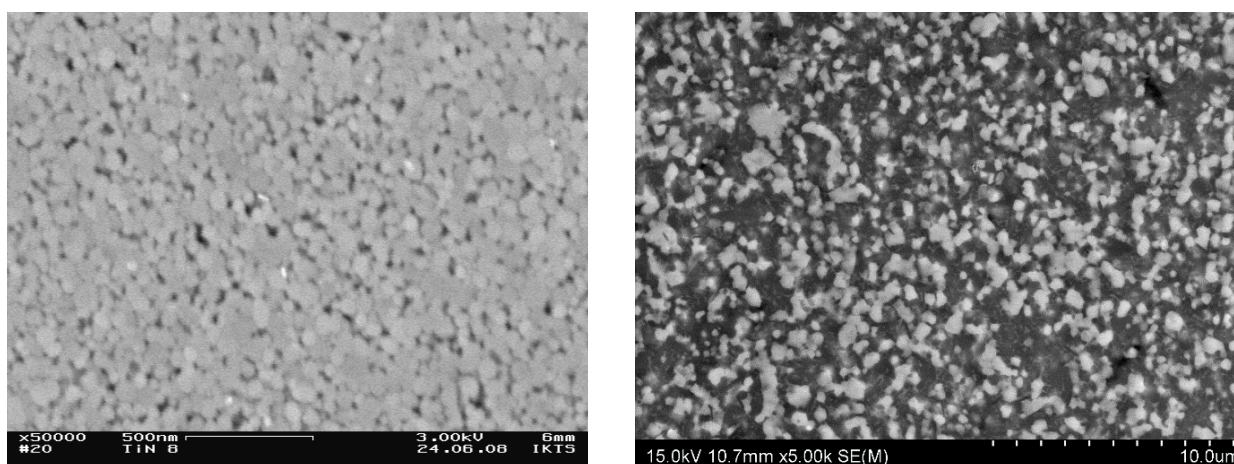
а б
а - TiN ($T=1200^{\circ}\text{C}$); б- TiN - Si_3N_4 ($T=1450^{\circ}\text{C}$);

Рис. 6.3 - Мікроструктури нанокераміки, консолідованої методом ІПС



а б
а - TiN ($T=1400^{\circ}\text{C}$); б - TiN - Si_3N_4 ($T=1500^{\circ}\text{C}$)

Рис. 6.4 - Мікроструктури нанокераміки, консолідованої методом МХС



а

б

а - - TiN ($T=1350^{\circ}\text{C}$); б- TiN - Si₃N₄ ($T=1550^{\circ}\text{C}$)

Рис. 6.5 - Мікроструктури нанокераміки, консолідованої методом СКШУ

Так, у разі застосування методу СКШУ ми отримуємо щільний нано-TiN з розміром зерен ~ 70 нм при температурі 1350°C (рис.6.5а), тоді як використання мікрохвильового спікання вимагає вищих температур ($\sim 1400^{\circ}\text{C}$) для отримання щільного нанокристалічного матеріалу (рис. 6.4а). Але з розвитком технології мікрохвильового спікання, а також впровадження сучасних технічних рішень по мікрохвильовому устаткуванню, цей метод буде більш енергоефективним порівняно з іншими методами спікання без тиску. Він дозволяє максимально ефективно використовувати енергію для нагрівання різних матеріалів і, як показано в нашій роботі, придатний для отримання щільних нанокристалічних композиційних матеріалів на основі тугоплавких сполук.

Дослідження матеріалів, консолідованих в модифікованому СКШУ і нелінійному ПС режимах, показали помірне збільшення механічних характеристик порівняно з композитами, отриманими в традиційних лінійних режимах нагріву (табл. 6.1). Наприклад, застосування нелінійного ПС режиму для консолідації композиту TiN - Si₃N₄ дозволило отримати щільну нанозеренну кераміку (рис. 6.3б), понизивши температуру спікання на 150°C порівняно із звичайним ПС режимом, і тим самим істотно поліпшити його механічні і триботехнічні властивості. Зниження температури спікання відмічене

і для СКШУ режимів, що дозволяє сформувати однорідну наноструктуру в матеріалі і відповідно поліпшити його властивості. Порівняльний аналіз властивостей кераміки, консолідованої в режимах з контролем швидкості ущільнення, показав ріст твердості і тріщиностійкості композитів на ~15% і ~5% відповідно, в порівнянні з керамікою, отриманою традиційним шляхом. Але кращі результати були отримані при тестах на зносостійкість в парі з нанокерамікою. Так, для нанокompозитів TiN - Si₃N₄ відмічене зниження коефіцієнта тертя (без мастила) на 40 - 50% порівняно з подібним матеріалом з субмікронною структурою (табл. 6.9).

Комплекс істотно поліпшених властивостей нанокераміки на основі тугоплавких сполук, консолідованої методами ІПС і СКШУ, відкриває нові перспективи по впровадженню нанокompозитів в такі галузі промисловості, як авіакосмічна, енергетика, обробка матеріалів, медицина і біотехнології. Але розглянуті в цій роботі методи консолідації мають також свої слабкі сторони. Основним недоліком методів СКШУ і нелінійного ІПС являється їх умовна «не універсальність». Режими СКШУ, розроблені для консолідації нанопорошків або нанокompозиційних сумішей одного розміру, не можуть бути безпосередньо перенесені для спікання таких же матеріалів або частинок порошку, що відрізняються за розміром. Це означає, що при зміні постачальника вихідної сировини (нанопорошку), треба проводити ряд первинних досліджень і розраховувати профіль спікання з контрольованою швидкістю ущільнення.

На даний момент, найбільш перспективним для формування щільної нанокераміки на основі тугоплавких сполук є метод ІПС. Він дозволяє отримувати щільну кераміку при коефіцієнті росту зерен 3-5 і найменш залежний від якості вихідних матеріалів. Також спостерігається істотне зниження температури консолідації на 200-300 °С в порівнянні з подібними методами спікання під тиском. Впровадження і подальший розвиток методики контролю швидкості ущільнення (нелінійних режимів консолідації), раніше застосованої в методі СКШУ, для модернізації режимів ІПС можна буде додатково понизити

температуру процесу, що дозволить отримувати ще одноріднішу дрібнозеренну структуру (табл. 6.1, рис.6.3 б) [231].

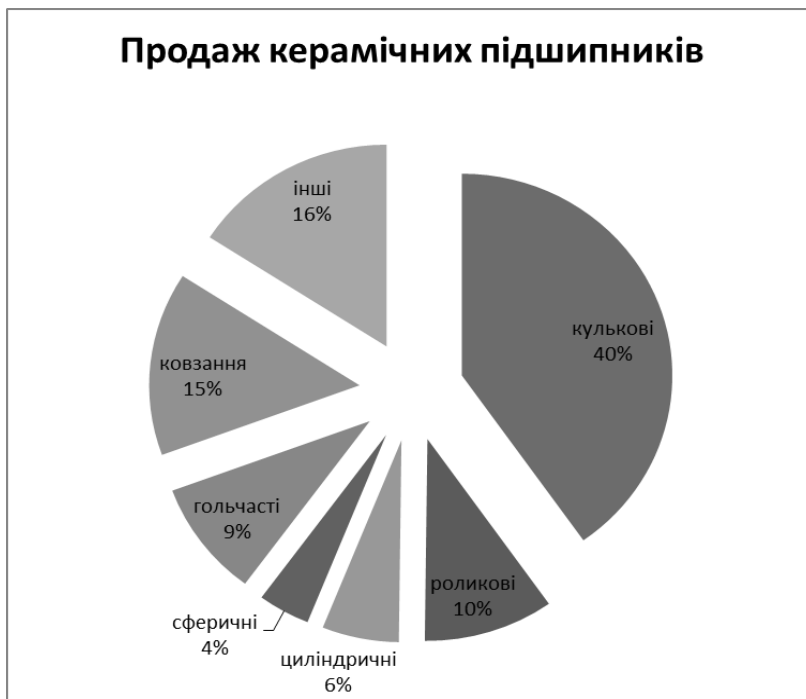
Керамічні матеріали на основі нітридних фаз займають значний сегмент світового ринку кераміки різного функціонального призначення. Сприятливе поєднання фізико-механічних і експлуатаційних характеристик в матеріалах на основі нітриду кремнію і нітриду титану зробило їх багатофункціональними і затребуваними для широкого використання у багатьох галузях промисловості: енергетиці, космічній, ракетній і авіаційній, медичній і військовій техніці, товарах для спорту [2-5, 17, 18].

Одним з сегментів ринку технічної кераміки, що активно розвиваються, є ринок зносостійкої кераміки. Керамічні підшипники сьогодні на піку популярності. Їх вставляють в каретки, рульові колонки, втулки коліс, шарніри гальм, ролики перемикачів – туди, де раніше були сталеві радіальні підшипники або, навіть, підшипники кочення. Технічно в керамічних підшипниках немає нічого нового і їх модифікації схожі на сталеві аналоги. Нестандартним є тільки матеріал, як правило – це нітрид кремнію.

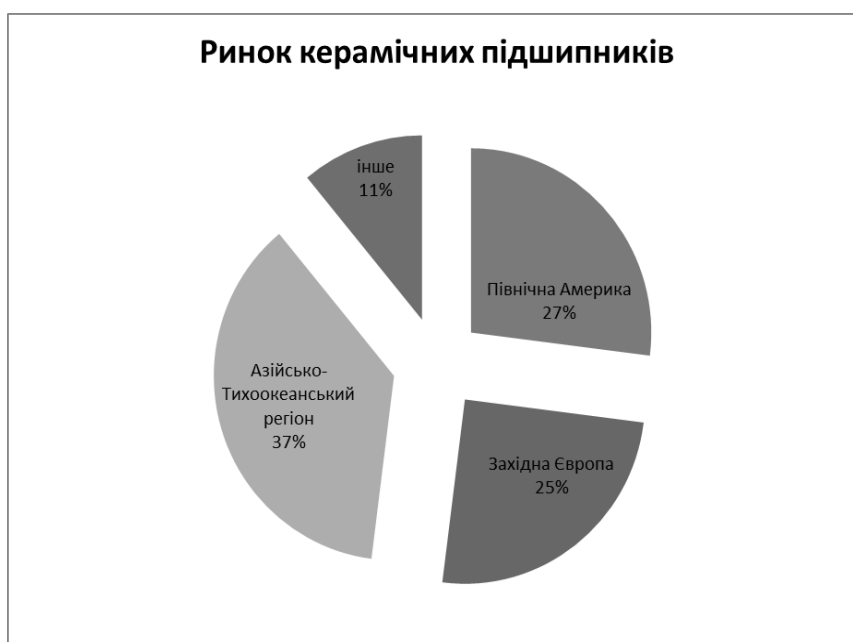
У зв'язку з цим доцільно активізувати роботи із створення нових технологічних можливостей для виробництва зносостійких наноматеріалів на основі сучасних підходів до отримання наноструктурної кераміки. Комплексний підхід до рішення таких завдань дозволить досягти конкурентного рівня співвідношення «якість продукції – ціна» і вийти з нею на вітчизняний, а в перспективі і на світові ринки.

Світовий об'єм продажів підшипників на даний момент складає близько 25 млрд. доларів в рік [17, 232]. Найбільш затребуваними на ринку є підшипники кочення, загальний об'єм продаж яких перевищує 70%, але підшипники ковзання також займають істотний сегмент ринку (~15%), з можливістю щорічного росту в декілька відсотків (рисунок 6.6 а). Ринком споживання підшипників, що найбільш динамічно розвивається, є країни азійсько-тихоокеанського регіону, тоді як східноєвропейські країни займають менше 5% загального споживання

цієї продукції (рисунок 6.6 б). Керамічні і гібридні підшипники (кочення і ковзання) займають 9 – 11% від загального об'єму продажів [17].



а



б

а – структура продажів, б – об'єм продажів

Рис. 6.6 – Аналіз ринку підшипників [19]

За останні два десятиліття (1987–2009 рр.) об'єми продажів керамічних і

гібридних підшипників щорічно зростали в середньому на 3–4%.

Аналізуючи сегмент ринку керамічних підшипників в Україні і СНД, слід зазначити його слабку структурованість і насиченість якісними виробами. Разом з українськими виробниками (Харківський, Вінницький підшипникові заводи), присутні і зарубіжні виробники якісних імпортованих підшипників, наприклад, шведська корпорація SKF, до складу якої увійшов Луцький підшипниковий завод.

Підшипники цих виробників є досить якісними, але й істотно дорожчими за азійські аналоги. Більш високотехнологічні гібридні і керамічні підшипники на ринку України в основному представлені зарубіжними виробниками. Цей сегмент ринку залишається слабо насиченим, що створює передумови розвитку конкурентного середовища і можливості виходу на ринок вітчизняних компаній з інноваційною продукцією.

Розвиток ринку виробів з наноматеріалів безпосередньо пов'язаний з ринком вихідної сировини (нанопорошків, нановолокон і т.д.), його насиченістю, доступністю і волатильністю. На жаль, на сьогодні український ринок нанопорошків знаходиться в зачатковому стані. Основні великі виробники нанопорошків, які використовуються для виробництва зносостійкої нанокераміки, знаходяться в Литві, Німеччині, США, Японії і Китаї. Існує ряд проектів в Україні по виробництву нанопорошків, але на даний момент вони знаходяться або на стадії пілотних партій або впровадження, і не можуть забезпечити великосерійне виробництво нанокераміки.

Ще одним істотним стримуючим чинником для масового впровадження нанокераміки є ціна виробленого продукту. Проте цей чинник може істотно скоректуватися при збільшенні обсягів виробництва за рахунок зниження умовно постійних витрат.

Так, вартість керамічних підшипників, що стандартно випускаються, залежно від якості їх виготовлення і сфери застосування коливається від 10 до 700 доларів США і більше. Вага підшипника коливається від декількох грамів до кілограмів. Розглянемо можливість виробництва деталі підшипника (кільце

керамічне) вагою 5 грамів з композиційних нанопорошків. Для розрахунку прямих витрат на виробництво нанокompозиту (6.4) були узяті дані по нанопорошках виробників, здатних поставляти сировину від кілограмів до декількох тон в рік.

$$\sum_{i,j}^{k,m} M = \sum H_{ij} \times N_{ij} \times C_{ij}, \quad (6.4)$$

де N - кількість продукції (робіт, послуг), призначеної до виробництва, H - норма витрати матеріальних витрат на виріб, C - ціна за матеріали; M - витрати на матеріали; n - номенклатурна одиниця продукції (робіт, послуг); k_{ij} - номенклатура використовуваних у виробництві матеріалів; i - вид продукції; j - вид матеріалу (комплектуючого виробу або напівфабрикату) [233, 234].

Наприклад, нанопорошки з розміром часток 30-50 нм виробництва РСТ лтд. (Латвія) необхідні для виготовлення зносостійкого нанокompозиту станом на грудень 2015 коштували: нітрид кремнію ~5000 грн./кг, карбонітрид титану ~8000 грн./кг Виконаний розрахунок витрат для нанопорошків пілотного виробництва Інституту проблем матеріалознавства (Україна) в порівнянні із зарубіжними виробниками приведений в таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 - Оцінка вартості виробництва зносостійких нанокompозитів

Виробник нанопорошку	Орієнтовна вартість сировини на 06.2016, грн./кг		Витрати на матеріали для нанокompозиту Si ₃ N ₄ - TiN, грн.	Орієнтовна вартість одиниці виробу з нано-композиту, грн.
	Si ₃ N ₄	TiN		
РСТ ltd (Латвія)	5000	8000	29,5	59,8
Nanostructured and amorphous materials (США)	4300	6200	24,35	49,6

Продовження таблиці 6.2

ІПМ НАНУ ім. І.Н. Францевича (Україна)	2200	3400	12,8	26
--	------	------	------	----

Згідно проведених розрахунків, розвиток технологій синтезу нанопорошків вітчизняними компаніями в сукупності з впровадженням сучасних технологій спікання нанокompозитів є пріоритетним і перспективним напрямом, здатним істотно здешевити кінцевий продукт (нанокompозит), збільшивши його конкурентоспроможність. Так, розроблені в ІПМ НАНУ ім. І.М. Францевича технології синтезу композиційних нанопорошків були перевірені в ТОВ «НАНОТЕХЦЕНТР» та визначено перспективність їх впровадження (Додаток Д).

Розроблені в роботі зносостійкі матеріали в рази краще існуючих аналогів, що серійно випускаються. Вітчизняний ринок заповнений в основному імпортною продукцією, а власне виробництво високорентабельних наукомістких виробів з керамічних матеріалів (наприклад, гібридних і керамічних підшипників) згорнуто. Впровадження на вітчизняному ринку сучасних технологій консолідації, якими є іскро-плазмове і мікрохвильове спікання, а також модернізація існуючого устаткування під СКШУ режими в сукупності з використанням вітчизняних наноматеріалів дозволить отримувати порівняно недорогий високоякісний продукт, який за своїми характеристиками здатний скласти конкуренцію більшості зносостійких виробів в Україні і за кордоном.

Висновки до розділу

1. Використання нанокераміки у вузлах тертя, що працюють в екстремальних умовах, дозволяє швидше приробити різні матеріали, знизивши опір просування одного тіла по поверхні іншого за рахунок утворення прошарку керамічних наночастинок в області контакту. Проведені розрахунки залежності об'ємного зносу від розміру зерен матеріалу та експериментальні дані вказують

на суттєві переваги при використанні композиційних наноматеріалів (в нашому випадку -тугоплавких нітридів титану та кремнію) порівняно з аналогічною керамікою з субмікронною та мікронною структурою.

2. Розроблено технологічні режими спікання композиційних нанопорошків методами СКШУ та ІПС, які дозволяють гарантовано отримувати щільну зносостійку нанокераміку на основі нітриду кремнію та понизити енерговитрати на виробництво нанокерамічних виробів на 10–20%. Впровадження розроблених зносостійких наноконкомпозитів на основі тугоплавких сполук дозволить підвищити ресурс роботи вузлів тертя ~ в 2 рази.

3. Впровадження технологічних режимів консолідації наноконкомпозитів на основі нітриду титану та нітриду кремнію для виробництва зносостійких наноконкомпозитів дозволить отримати високоякісні наноструктурні вироби, що можуть конкурувати за ціною з азійськими аналогами. Розрахунок орієнтовної вартості одиниці виробу з наноконкомпозиту дозволяє стверджувати, що ця технологія є конкурентоздатною, як в якісному, так і ціновому відношенні, порівняно з продукцією, пропонованою на ринку України та країн близького зарубіжжя.

ЗАГАЛЬНІ 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 електроспінання.

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 наночастинки 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 ~ 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 $k_{1c} \sim 5,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, коефіцієнта сухого тертя у парі з твердим сплавом – 0,4 та швидкістю зносу – $2 \cdot 10^{-7} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$.

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 ($26 \pm 3 \text{ кДж/моль}$), 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, Si_3N_4 , TiCN, TiN, TiB_2) з розміром зерен менш ніж 100 нм, які демонструють високі механічні (нанотвердість – 23–32 ГПа, тріщиностійкість – $\sim 5,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) та трибологічні (коефіцієнт сухого тертя у парі з твердим сплавом – 0,42, швидкість зносу – $5,8 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$) 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 Si_3N_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 ~ 80 нм, компонувати з ним різні матеріали і формувати щільні нанокомпозити на його основі.

8. Доведено, що застосування ІПС-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 Si_3N_4 , отримані деформуванням в ІПС обладнанні, можуть бути використані як зносостійкі матеріали (коефіцієнт сухого тертя у парі з твердим сплавом – 0,39, швидкість зносу – $3,27 \cdot 10^{-5}$ $\text{мм}^3 \cdot / \text{Н} \cdot \text{м}$).

9. На основі запропонованого підходу до формування композиційних нанопорошків з орієнтуванням на обраний подальший метод консолідації розроблено технологію виготовлення зносостійких виробів на основі системи $\text{TiN-Si}_3\text{N}_4$ методами спікання з контрольованою швидкістю ущільнення та іскро-плазмового спікання, які демонструють високі триботехнічні властивості у парі нанокомпозит–нанокомпозит (коефіцієнт

тертя $< 0,25$, питомий знос $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ мм³./Н·м) 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–Si₃N₄ 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 трибоконтакту матеріалів, що підтверджено розрахунками залежності об'ємного зносу від розміру зерен матеріалу та експериментальними даними.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Kandaswamy D. Wear analysis of nano ceramic composites against a ceramic antagonist / D. Kandaswamy, A.C. Krithika, E.S. Sathish // Journal of Conservative Dentistr. – 2006. – Vol. 9, № 4. – P.152-158.
2. Olofsson J. Evaluation of silicon nitride as a wear resistant and resorbable alternative for total hip joint replacement / J. Olofsson, T.M. Grehk, T.Berlind // Biomatter. – 2012. – №2. – P.94-102.
3. Hampshire S. Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties / S. Hampshire // Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering. – 2007. – Vol. 24, №1. – P.43-50.
4. Berroth K. Silicon Nitride Ceramics for Product and process Innovations / K. Berroth // Advances in Science and Technology. – 2010. – Vol. 65. – P.70-77.
5. Almeida F. A. Wear and friction behaviour of Si₃N₄ ceramics under diesel and biodiesel lubrication / F. A. Almeida, M. M. Maru, L. N. Batista [et. al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2013. – Vol. 2, Issue 2. – P.110-116.
6. Figiel P. Properties of alumina ceramics obtained by conventional and non-conventional methods for sintering ceramics / P. Figiel, M. Rozmus, B. Smuk // Journal of Achievements of Materials and Manufacturing Engineering. – 2011. – Vol.48, Issue 1. – P.29-34.
7. Lomello F. Processing of nano-SiC ceramics: Densification by SPS and mechanical characterization / F. Lomello, G. Bonnefont, Y. Leconte, N. Herlin-Boime, G. Fantozzi // Journal of the European Ceramic Society. – 2012. – №32. – P.633–641.
8. Перевислов С.Н. Свойства материалов на основе ультрадисперсного порошка нитрида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 4/5. – С.2–7.
9. Schilm J. Corrosion of Si₃N₄-ceramics in aqueous solutions. Part I:

- Characterisation of starting materials and corrosion in 1N H₂SO₄ / J. Schilm, W. Gruner, M. Herrmann [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – №26. – P.3909-3917.
10. Schilm J. Corrosion of Si₃N₄-ceramics in aqueous solutions. Part 2: Corrosion mechanisms in acids as a function of concentration, temperature and composition / J. Schilm, M. Herrmann, G. Michael // Journal of the European Ceramic Society. – 2007. – №27. – P.3573–88.
 11. Galuskova D. Corrosion of Structural Ceramics Under Subcritical Conditions in Aqueous Sodium Chloride Solution and in Deionized Water. Part I: Dissolution of Si₃N₄-Based Ceramics / D. Galuskova, M. Hnatko, D. Galusek [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – № 94. – P. 3035–3043.
 12. Hampshire S. Silicon nitride ceramics / S. Hampshire // Materials Science Forum. – 2009. – Vol. 606. – P. 27–41.
 13. Švec P. Effect of microstructure and mechanical properties on wear resistance of silicon nitride ceramics / P. Švec, A. Brusilová, J. Kozánková // Materials Engineering. – 2008. – Vol. 16, №1. – P.34-40.
 14. Belmonte M. Wear of aligned silicon nitride under dry sliding conditions / M. Belmonte, P. Miranzo, M.I. Osendi [et al] // Wear. – 2009. – №266. – P. 6–12.
 15. Čikara D. Cast steel-SiC composites as wear resistant materials/ D. Čikara, M. Rakin, A. Todić // FME Transactions. – 2009. – Vol. 37, №3. – P. 151-155.
 16. Rayat M. S. Fabrication and machining of ceramic composites - A review on current scenario / M. S. Rayat, S. S. Gill, R. Singh // Materials and Manufacturing Processes. – 2017. – Vol.0. – P.1-24.
 17. Williams A. Global Markets for Friction Products and Materials [Электронный ресурс] / A. Williams // BCC Research 2016. — Режим доступа: <http://www.bccresearch.com/market-research/advanced-materials/friction-products-materials-markets-report-avm028g.html> (дата звернення 18.10.2016). — Назва з екрана.
 18. 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.
19. Перевислов С.Н. Получение высокоплотных материалов на основе ультрадисперсного порошка нитрида кремния / С.Н. Перевислов, В.Д. Чупов // Огнеупоры и техническая керамика. – 2010. – № 3. – С.17-23.
20. Tatami J. Development of Advanced Ceramics by Powder Composite Process / J. Tatami, H. Nakano, T. Wakihara [et al.] // KONA Powder and Particle Journal. – 2010. – Vol. 28. – P. 227-240.
21. Lukianova O. A. Microstructure and Phase Composition of Cold Isostatically Pressed and Pressureless Sintered Silicon Nitride / O. A. Lukianova, V. V. Krasilnikov, A. A. Parkhomenko [et al.] // Nanoscale Research Letters. – 2016. – Vol. 11. – P. 148-155.
22. Mukhopadhyay A. Bulk Nanoceramic Composites for Structural Applications: A Review / A. Mukhopadhyay, B. Basu // Proc. Indian. Natn. Sci. Acad. – 2006. – №.2. – P. 97-111.
23. Silvestre J. An overview on the improvement of mechanical properties of ceramics nanocomposites / J. Silvestre, N. Silvestre, J. de Brito // Journal of Nanomaterials. – 2015. – Vol. 2015. – P.1-15
24. Njuguna J. Structural Nanocomposites: Perspectives for Future Applications / J. Njuguna. – Berlin: Springer, 2014. – 269 p.
25. Camargo P.H.C. Nanocomposites: synthesis, structure, properties and new application opportunities / P.H.C. Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych // Materials Research. – 2009. – Vol.12, №.1. – P.1-21.
26. Рагуля А. В. Консолидированные наноструктурные материалы / А. В. Рагуля, В.В. Скороход // Нац. акад. наук Украины. – К. : Наукова думка, 2007. – 376 с.
27. Андриевский Р.А. Наноструктуры в экстремальных условиях / Р.А. Андриевский // Успехи физических наук. – 2014. – Вып.184. – С.1017–1032.
28. Khalaf M. M. Nanostructured Materials: Importance, Synthesis and Characterization - A Review / M. M. Khalaf, H. G. Ibrahimov, E. H. Ismailov //

- Chemistry Journal. – 2012. – Vol. 02, Issue 03. – P. 118-125.
29. Ebrahimi F. Nanocomposites - New Trends and Developments / F. Ebrahimi. – Rijeka: InTech, 2012. – 514 c.
30. Coronado J. J. Effect of abrasive size on wear of metallic materials and its relationship with microchips morphology and wear micromechanisms: Part 2 / J. J. Coronado, A. Sinatora // *Wear*. – 2011. – № 271. – P. 1804–1812.
31. Herrmann M. Ceramic Bearings and Seals / M. Herrmann, S. Somiya // *Handbook of advanced ceramics: materials, applications, processing, and properties*. – 2013. – P. 301–328.
32. Herrmann M. Shape dependence of corrosion kinetics of Si_3N_4 ceramics in acids / M. Herrmann, J. Schilm // *Ceramics International*. – 2009. – Vol. 35, Issue 2. – P. 797–802.
33. Schulz M. Nano Si_3N_4 composites with improved tribological properties / M. Schulz, M. Herrmann, I. Endler [et al.] // *Lubrication Science*. – 2009. – Vol. 21. – P. 69–81.
34. Herrmann M. Silicon nitride nanoceramics densified by dynamic grain sliding / M. Herrmann, Z. Shen, I. Schulz [et al.] // *Journal of Materials Research*. – 2010. – Vol. 25, № 12. – P. 2354–2361.
35. Gutierrez-Mora F. Dry and oil-lubricated sliding wear of Si_3N_4 and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$ fibrous monoliths / F. Gutierrez-Mora, A. Erdemir, K.C. Goretti, [et al.] // *Tribology Letters*. – 2005. – Vol. 18, Issue 2. – P. 231–237.
36. Tatami J. Fabrication and wear properties of TiN nanoparticle-dispersed Si_3N_4 ceramics / J. Tatami, E. Kodama, H. Watanabe [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2008. – Vol. 116, № 1354. – P. 749-754.
37. Bao Y. Effects of residual stresses on strength and toughness of particle reinforced TiN- Si_3N_4 composite: theoretical investigation and FEM simulation / Y. Bao, Ch. Liu, J. Huang // *Materials Science and Engineering: A*. – 2006. – Vol. 434, №1-2. – P. 250-258.
38. Nishimura T. Fabrication of silicon nitride nanoceramics – Powder preparation and sintering: A review / T. Nishimura, X. Xu, K. Kimoto [et al.] // *Science and*

- Technology of Advanced Materials. – 2007. – № 8. – P.635–643
39. Dubiel A. Mechanical properties of hot-pressed Si_3N_4 -TiN grain composites / A. Dubiel // *Mechanik*. – 2016. – № 5–6. – P.494-495.
40. Zhou M. Microstructures and properties of Si_3N_4 / TiN composites sintered by hot pressing and spark plasma sintering / M. Zhou, J. Zhong, J. Zhao, [et al] // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – Vol. 48, № 5. – P. 1927-1933.
41. Amir A. A review of wear mechanisms of ceramic-reinforced metal-matrix composite: case study of nano silica reinforced iron / A. Amir, O. Mamat // *Defect and diffusion forum*. – 2011. – Vols. 319-320. – P. 77-84.
42. Zhu X. Textured silicon nitride: processing and anisotropic properties / X. Zhu, Y. Sakka // *Science and Technology of Advanced Materials*. – 2008. – № 9. – P.47–52.
43. Yu D. *Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites*. Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering / D. Yu, U. Rehan, L. Tak, K. Alan. – Dublin: Elsevier Science and Technology, 2015. – 586 p.
44. Jestin J. Anisotropic Reinforcement of Nanocomposites Tuned by Magnetic Orientation of the Filler Network / J. Jestin, F. Cousin, I. Dubois [et al] // *Advanced Materials*. – 2008. – Vol.20, Issue 13. – P. 2533 – 2540.
45. Yang W. Strengthening behavior in high content SiC nanowires reinforced Al composite / W. Yang, R. Dong, Z. Yu [et al] // *Materials Science and Engineering*. – 2015. – №648. – P. 41-46.
46. Meyers M. A. Mechanical properties of nanocrystalline materials / M. A. Meyers, A. Mishra, D. J. Benson // *Progress in Materials Sciences*. – 2006. – V. 51, №4. – P. 427-556.
47. Tian X. Design and fabrication of Si_3N_4 /(W, Ti)C graded nano-composite ceramic tool materials / X. Tian, J. Zhao, Z. Wang [et al.] // *Ceramics International*. – 2016. – Vol.42, №12. – P.13497-13506.
48. Zheng G.M. Fabrication and characterization of Sialon– Si_3N_4 graded nano-composite ceramic tool materials / G.M. Zheng, J. Zhao, Y.H. Zhou [et al.] // *Composites: Part B*. – 2011. – №42. – P.1813–1820.

49. Charoo M. S. Friction and wear properties of nano-Si₃N₄/nano-SiC composite under nanolubricated conditions/ M. S. Charoo, M. F. Wani // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2016. – Vol. 5, Issue 2. – P. 145-152.
50. Lu H. Investigation of nano-silicon nitride ceramics containing an yttria sintering additive and the carbon thermal reduction reaction / H. Lu, C. Chen // *Ceramics International*. – 2016. – Vol.42, Issue 10. – P. 12452-12459.
51. Wasekar N.P. Sliding wear behavior of nanocrystalline nickel coatings: Influence of grain size / N. P. Wasekar, P. Haridoss, S.K. Seshadri [et al.] // *Wear*. – 2012. – № 296. – P.536-546.
52. Hoornaert T. Hard Wear-Resistant Coatings: A Review / T. Hoornaert, Z. Hua, J. Zhang // *Advanced Tribology* / T. Hoornaert, Z. Hua, J. Zhang. – Berlin: Springer, 2010. – P. 774-779.
53. Иващенко В.І. Структурні і механічні властивості TiN/BCN покриттів/ В.І. Иващенко, І.І. Тимофєєва, О.О. Бутенко [та ін.] // *Порошковая металлургия*. – 2016. – № 52. – С.73-82.
54. Wu L. Abrasive Resistant Coatings – A Review / L. Wu, X. Guo, J. Zhang // *Lubricants*. – 2014. – № 2. – P. 66-89.
55. Guruvenket S. Mechanical and tribological properties of duplex treated TiN, nc-TiN/a-SiN_x and nc-TiCN/a-SiCN coatings deposited on 410 low alloy stainless steel / S.Guruvenket, D. Li, J. Klemberg-Sapieha [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2009. – Vol.203. – P. 2905–2911.
56. Zhang G. Microstructure and tribological properties of TiN, TiC and Ti(C,N) thin films prepared by closed-field unbalanced magnetron sputtering ion plating / G. Zhang, B. Li, B. Jiang // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol.255. – P. 8788-8793.
57. Силенко П. М. Нановолокна нитрида кремния, полученные пиролизом SiCl₄ в среде H₂ и N₂ / П. М. Силенко, А. Н. Шлапак, А. И. Быков [и др.] // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 2007. – № 2. – С. 81–84.
58. Wang F. Synthesis of ceramic nanotubes using AAO templates / F. Wang, H. Huang, S. Yang // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol.

- 29, Issue 8. – P.1387–1391.
- 59.Rangari V. K. Fabrication and characterization of high strength Nylon-6/Si₃N₄ polymer nanocomposite fibers / V. K. Rangari, M. Y. Shaik, H. Mahfuz // *Materials Science and Engineering: A*. – 2009. – Vol. 500, №1-2. – P. 92–97.
- 60.Zeng Y.-P. Fracture energies of tape – cast silicon nitride with β – Si₃N₄ seed addition / Y.- P. Zeng, J.-F.Yang, N. Kondo [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 88, № 6. – P. 1622–1624.
- 61.Liang Z.-H. Effects of whiskers-like β -Si₃N₄ seeds on phase transformation and mechanical properties of α/β Si₃N₄ composites using MgSiN₂ as additives / Z.-H. Liang, H.-L. Zhang, L.-C. Gui [et al.] // *Ceramics International*. – 2013. – Vol.39, № 3. – P. 2743–2751.
- 62.Скороход В.В. Наука про спікання: еволюція ідей, досягнення, поточні проблеми та нові тенденції II Проблема активного спікання. Роботи раннього періоду / В.В. Скороход // *Порошкова металургія*. – 2016. – №01/02. – С.26-40.
- 63.Sintering of ceramics – new emerging techniques / [Edited by A. Lakshmanan]. – Rijeka, Croatia, 2012. – 624 p.
- 64.Kawano S. Fabrication of TiN/Si₃N₄ ceramics by spark plasma sintering of Si₃N₄ particles coated with nanosized TiN prepared by controlled hydrolysis of Ti(O-i-C₃H₇)₄ / S. Kawano, J. Takahashi, and S. Shimada // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2003. – Vol. 86, №4. – P.701–705.
- 65.Kawano S. Highly electroconductive TiN/Si₃N₄ composite ceramics fabricated by spark plasma sintering of Si₃N₄ particles with a nano-sized TiN coating / S. Kawano J. Takahashi, S. Shimada // *Journal of Materials Chemistry*. – 2002. – Vol. 12, № 2. – P.361–365.
- 66.Ahmad N. Properties of Si₃N₄-TiN composites fabricated by spark plasma sintering by using a mixture of Si₃N₄ and Ti powders / N. Ahmad, H. Sueyoshi // *Ceramics International*. – 2010. – Vol. 36. – P. 491–496.
- 67.Rangari V. K. Influence of SiC/Si₃N₄ hybrid nanoparticles on polymer tensile properties / V. K. Rangari, M. Yousuf, S. Jeelani // *Journal of Composites*. –

2013. – Vol. 2013. – P.1-11.
- 68.Sarita K. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites: a review/K. Sarita, K. Susheel, C. Annamaria [et al.] // Progress in polymer science. – 2013. – Vol. 38, №8. – P.1232–1261.
- 69.Grabis J. Preparation of nanosized powders of refractory compounds and their composites by plasma techniques / J. Grabis // International Journal of MPT. – 2007. – Special issue “Progress in powders materials and technologies”. – P.252-269.
- 70.Díaz L. A. Spark Plasma Sintered $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ Nanocomposites Obtained by a Colloidal Processing Route / L. A. Díaz, W. Solís, P. Peretyagin, [et al.] // Journal of Nanomaterials. – 2016. – Vol. 2016. – P.1-9.
- 71.Yoshida K. Development of silicon carbide fiber-reinforced silicon carbide matrix composites with high performance based on interfacial and microstructure control /K. Yoshida // Journal- Ceramic Society Japan. – 2010. – № 118. – P.82-90.
- 72.Reveron H. Spark plasma sintering of alpha – silicon nitride ceramics with LAS for spatial applications / H.Reveron, L.Blanchard, Y. Vitupier [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – Vol. 31, № 4. – P.645–652.
- 73.Перевислов С.Н. Получение материалов на основе SiC и Si_3N_4 методом высокоимпульсного плазменного спекания/ С.Н. Перевислов, Д.Д. Несмелов, М.В. Томкович // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2013. – № 2. – С.107–114
- 74.Belmonte M. Spark plasma sintering: A powerful tool to develop new silicon nitride – based materials / M. Belmonte, J. Gonzalez–Julian, J. Mirazo, M.I. Osendi // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – Vol. 30, №14. – P. 2937–2946.
- 75.Lee C. Microstructure and mechanical properties of $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$ nanocomposites by spark plasma sintering (SPS) / C. Lee, H. Lu, C. Wang, K. Nayaka, J. Huang, // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – № 508. – P.540–545.
- 76.Guo Z. Microstructure and electrical properties of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ composites sintered

- by hot pressing and spark plasma sintering / Z. Guo, G. Blugan, R. Kirchner [et al.] // *Ceramic International*. – 2007. – Vol. 33. – P. 1223–1229.
77. Getman O.I. Correlation between densification and β -phase formation at microwave sintering of Si_3N_4 ceramics / O.I. Getman, V.V. Panichkina, V.V. Skorokhod [et al.] // *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing* / Editor M. Willert-Porada, Springer. – 2006. – P. 553–561.
78. Hotta M. Spark plasma sintering of nanosized amorphous silicon nitride powder with a small amount of sintering additive / M. Hotta, T. Shinoura, N. Enomoto, J. Hojo // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Vol. 93, № 6. – P. 1544–1546.
79. Borodianska H. Si_3N_4 -TiN Nanocomposite by nitration of TiSi_2 and consolidation by hot pressing and spark plasma sintering / H. Borodianska, L. Krushinskaya, G. Makarenko [et al.] // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 9. – P. 6381–6389.
80. Peng G. H. Spark plasma sintering silicon nitride ceramics with high thermal conductivity using MgSiN_2 as additives / G. H. Peng, M. Liang, Z. H. Liang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – №92. – P. 2122–2124.
81. Баринов В.Ю. Искровое плазменное спекание изделий сложной формы с использованием квазиизостатического прессования / В.Ю. Баринов, А.С. Рогачев, С.Г. Вадченко [и др.] // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2016. – №1. – С.1-3.
82. Рогачев А.С. Получение титановых материалов с градиентной пористостью методом электроискрового плазменного спекания / А.С. Рогачев, Ю.Р. Колобов, С.Г. Вадченко [и др.] // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – №12-5. – С.947-951.
83. Garay J.E. Current-Activated, Pressure-Assisted Densification of Materials / J.E. Garay // *Annual Review of Materials Research*. – 2010. – Vol. 40. – P. 445-468.
84. Токита М. Настоящее и будущее технологий спекания керамики в связи с разработкой метода электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС)/

- М. Токита // Российские нанотехнологии. – 2014. – Том 10, №3. – С.4-20.
85. Bykov Yu. V. Effects of microwave heating in nanostructured ceramic materials / Yu. V. Bykov, S. V. Egorov, A. G. Eremeev [et al] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2010. – Vol. 49, №1-2. – P. 31-41.
86. Kulumbaev E. B. Stability of microwave heating of ceramic materials in a cylindrical cavity / E. B. Kulumbaev, V. E. Semenov, K. I. Rybakov // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2007. – Vol. 40. – P. 6809-6817.
87. Egorov S. V. Role of convective heat removal and electromagnetic field structure in the microwave heating of materials / S. V. Egorov, K. I. Rybakov, V. E. Semenov [et al.] // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42. – P. 2097-2104.
88. Menezes R.R. Microwave fast sintering of submicrometer alumina / R.R. Menezes, P.M. Souto, R.H. Kiminami // Materials Research. – 2010. – №13/3. – P. 345-350.
89. Oghbaei M. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications / M. Oghbaei, O. Mirzaee // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – № 494. – P.175–189.
90. Rajeswari K. Comparative Evaluation of Spark Plasma (SPS), Microwave (MWS), Two stage sintering (TSS) and Conventional Sintering (CRH) on the densification and Micro structural Evolution of fully Stabilized Zirconia Ceramics / K. Rajeswari, U. S. Hareesh, R. Subasri // Science of Sintering. – 2010. – №42. – P.259-267.
91. Zamula M.V. Electric-discharge sintering of TiN-AlN nanocomposites / M.V. Zamula, A.V. Kolesnichenko, O.B. Zgalat-Lozynskyy // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2007. – Vol. 46, № 7-8. – P. 325–331.
92. Yamazaki K. PAS (Plasma Activated Sintering) Transient Sintering Process Control for Rapid Consolidation of Powders / K. Yamazaki, S.H. Risbud, H. Aoyama [et al] // Journal of materials processing technology. – 1996. – Vol.56, Issue 1-4. – P. 955-965.
93. Петухов А. С. Электрофизические особенности электроразрядного

- спекания композиции TiN-TiB₂ / А. С. Петухов, И. В. Хобта, А.В. Рагуля [и др.] // Порошковая металлургия. – 2011. – № 9/10. – С.31-42.
94. Kolesnichenko V.G. Field assisted sintering of nanocrystalline titanium nitride powder / V.G. Kolesnichenko, V.P. Popov, O.B. Zgalat-Lozinskii [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2011. – Vol. 50, №03-04. – P.157-166.
95. Munir Z. Electric current activation of sintering: A review of the pulsed electric current sintering process / Z. Munir, D. Quach, M. Ohyanagi // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – №94. – P.1-19.
96. Grasso S. Electric current activated/assisted sintering (ECAS): A review of patents 906–2008/S.Grasso, Y. Sakka, G. Maizza // Science and Technology of Advanced Materials. – 2009. – Vol.10, Issue 5. – P.053001.
97. Li J. The effects of spark-plasma sintering (SPS) on the microstructure and mechanical properties of BaTiO₃/3Y-TZP composites / J. Li, B. Cui, H. Wang [et al.] // Materials. – 2016. – №9. – P.1-9.
98. Shen Z. Microstructural prototyping of ceramics by kinetic engineering: applications of spark plasma sintering / Z. Shen, M. Nygren // The chemical record. – 2005. – Vol. 5. – P. 173–184.
99. Chaim R. Densification mechanisms in spark plasma sintering of nanocrystalline ceramics / R. Chaim // Materials Science and Engineering: A. – 2007. – № 443. – P.25–32.
100. Chakraborty S. Spark plasma sintering and structural properties of ZrB₂ based ceramics: A review / S. Chakraborty, P. K. Das, D. Ghosh // Reviews on advanced materials science. – 2016. – №44. – P.182-193
101. Orru R. Consolidation / synthesis of materials by electric current activated / assisted sintering / R. Orru, R. Licheri, A.M. Locci, [et. al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2009. – №63. – P.127–287.
102. Згалат-Лозинский О.Б. Нанокompозиты на основе тугоплавких соединений консолидированные методами электроразрядного спекания и спекания с контролируемой скоростью уплотнения (обзор) / О.Б. Згалат-

- Лозинский // Порошковая металлургия. – 2014. – № 1-2. – С.56–68.
103. Angerer P. Spark-plasma-sintering (SPS) of nanostructured titanium carbonitride powders / P. Angerer, L.G. Yu, K.A Khor [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2005. – Vol. 25, № 11. – P.1919–1927.
104. Wang L. Zhu Consolidation of Nano-Sized TiN Powders by Spark Plasma Sintering / L. Wang, W. Jiang, L. Chen [et al] // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Vol.89, № 7. – P. 2364–2366.
105. Bernard-Granger G. Spark Plasma Sintering of a commercially available granulated zirconia powder: I. Sintering path and hypotheses about the mechanism(s) controlling densification / G. Bernard-Granger, C. Guizard // Acta Materialia. – 2007. – № 55. – P. 3493–3504.
106. Munir Z.A. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the Spark Plasma Sintering method / Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi // Materials Science and Engineering: A. – 2006. – № 41. – P. 763–777.
107. Grasso S. Pressure effects on temperature distribution during spark plasma sintering with graphite sample / S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza // Materials Transactions. – 2009. – Vol. 50, № 8. – P. 2111–2114.
108. Белявин К. Е. Теоретические исследования формирования межчастичных контактов при электроразрядном спекании порошковых материалов / К. Е. Белявин, Ю. Н. Гафо, Д. В. Минько [и др.] // Вестник Полоцкого государственного университета. Сер. С. Фундаментальные науки. – 2009. – №3. – С.139-145.
109. Zgalat-Lozynskyu O. Spark plasma sintering of TiCN nanopowders in non-linear heating and loading regimes / O. Zgalat-Lozynskyu, M. Herrmann, A. Ragulya // Journal of the European Ceramic Society. – 2011. – Vol.31. – P.809–813.
110. Максименко А.Л. Моделивання ступеневого навантаження пористих мідних заготовок при іскроплазмовому спіканні // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении. – 2014. – № 16. – С.8–

- 12.
111. Li W. Densification mechanism of spark plasma sintering: multi-step pressure dilatometry / W. Li, E.A. Olevsky, A.L. Maximenko [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2012. – Vol. 47. – P.1–11.
112. Li B. Two-step sintering assisted consolidation of bulk titania nano-ceramics by spark plasma sintering / B. Li, D. Liu, J. Liu, S. Hou, Z. Yang // *Ceramic International*. – 2012. – № 38. – P. 3693–3699.
113. Anselmi–Tamburini U. Fundamental investigations on the spark plasma sintering / synthesis process: II. Modeling of current and temperature distributions / U. Anselmi–Tamburini, S. Gennari, J.E. Garay [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2005. – №394. – P. 139–148.
114. Olevsky E.A. Impact of thermal diffusion on densification during SPS/ E.A.Olevsky, L.Froyen // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – №92. – P.122–32.
115. Gurt Santanah J. Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism (s) involved in densification and grain growth / J. Gurt Santanach, A. Weibel, C. Estourne [et al.] // *Acta Mater*. – 2011. – Vol. 59. – P. 1400 – 1419.
116. Olevsky E. Spark-plasma sintering efficiency control by inter-particle contact area growth: A viewpoint / E. Olevsky, A.L. Maximenko, I. Bogachev // *Scripta materialia*. – 2013. – Vol. 69. – C.112–116.
117. Olevsky E.A. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: impact of high heating rates / E.A. Olevsky, S. Kandukuri, L.Froyen // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 102, Issue 11. – P. 114913.
118. Zgalat-Lozynskyy O.B. Structure and mechanical properties of spark plasma sintered TiN-based nanocomposites / O.B. Zgalat-Lozynskyy, A.V. Ragulya, M. Herrmann, [et. al.] // *Archives of Metallurgy and Materials*. – 2012. – Vol. 57, Issue 3. – P. 853–858.
119. Xu X. Superplastic deformation of nano-sized silicon nitride ceramics / X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki [et al.] // *Acta Mater*. – 2006. – №54. – P.255–262.

120. Wananuruksawong R. Evolution of microstructure and intergranular glass chemistry in plastically deformed nanocrystalline Si_3N_4 ceramics / R. Wananuruksawong, Y. Shinoda, T. Akatsu [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – Vol. 98, Issue 1. – P. 178–185.
121. Wananuruksawong R. Effect of CaO addition on compressive deformation of silicon nitride ceramic with Y-Mg-Si-O-N glassy system / R. Wananuruksawong, Y. Shinoda, T. Akatsu [et al.] // Applied ceramic technology. – 2013. – Vol. 10, Issue 5. – P. 756–763.
122. Xu X. Effect of sintering additives on superplastic deformation of nano-sized β -silicon nitride ceramics / X. Xu, T. Nishimura, N. Hirosaki [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – № 89. – P.1745 – 1747.
123. Wang J.-G. Mechanism of superplastic flow in a fine-grained ceramic containing some liquid phase / J.-G. Wang, Rishi Raj // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – № 67. – P.399 - 409
124. Nishimura T. Plastic deformation of silicon nitride nano-ceramics / T. Nishimura, X. Xu, N. Hirosaki [et al.] //Key Engineering Materials. – 2007. – №352. – p.189-192
125. Hareesh U.S. Rate controlled sintering: a unique concept for microstructural control / U.S. Hareesh, R. Johnson // Transactions of the Indian ceramic society. – 2014. – Vol. 66, Iss. 4. – P. 157-166
126. Kuzmin R. S. Rate control sintering of the uranium dioxide / R. S. Kuzmin, V. G. Baranov, M. A. Burlakova // IOP Conf. Series: Materials science and engineering. – 2016. – №130. – P.012-021
127. Maca K. Microstructure evolution during pressureless sintering of bulk oxide ceramics / K. Maca // Processing and Application of Ceramics. – 2009. – № 3. – P. 13-17
128. Maca K. Sintering densification curve - a practical approach for its construction from dilatometric shrinkage data / K. Maca, V. Pouchly, A.R. Boccaccini // Science of Sintering. – 2008. – №40. – P. 117–122.
129. Wang X.H. Two-Step sintering of ceramics with constant grain-size, I.

- Y_2O_3 / X.H. Wang, P.L. Chen, I.W. Chen // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – №89. – P.431–437.
130. Wang X.H. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, II. $BaTiO_3$ and Ni-Cu-Zn ferrite / X.H. Wang, X.Y. Deng, H.L. Bai [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – №89. – P. 439-443.
131. Bodisova K. Two-stage sintering of alumina with submicro meter grain size / K. Bodisova, P. Sajgalik, D. Galusek [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2007. – №90. – P.330–332.
132. Oghbaci M. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications / M. Oghbaci, O. Mirzaee // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 494, №1–2. – P. 175–189.
133. Das S. Prospects of microwave processing: An overview / S. Das, A. K. Mukhopadhyay, S. Datta, D. Basu // Bulletin of Materials Science. – 2009. – Vol. 32, № 1. – P. 1–13.
134. Chandrasekaran S. Microwave material processing - A review / S. Chandrasekaran, S. Ramanathan, T. Basak // AIChE Journal. – 2012. – Vol.582. – P. 330–363.
135. Atanassova E.D. State and prospects of development for functional materials for science and technology. Effect of active actions on the properties of semiconductor materials and structures / E.D. Atanassova, A.E. Belyaev, R.V. Konakova [et al.]. – Kharkiv: NTC "Institute for Single Crystals". – 2007. – 216 p.
136. Agrawal D. Microwave sintering of ceramics, composites and metal powders / D. Agrawal, Z.Z. Fang // Sintering of Advanced Materials. – UK: Woodhead Publishing. – 2010. – P. 222-248.
137. Гетьман О.И. Влияние микроволнового нагрева на процессы массопереноса, фазообразования и микроструктурные превращения в диффузионной паре $Y_2O_3-Al_2O_3$ / О.И. Гетьман, В.В. Паничкина, Л.Н. Парицкая [и др.] // Порошковая металлургия. – 2014. – №1/2. – С.12–25.
138. Быков Ю.В. Эффекты микроволнового нагрева в наноструктурных

- керамических материалах / Ю.В. Быков, С.В. Егоров, А.Г. Еремеев [и др.] // Порошковая металлургия. – 2010. – № 1/2. – С. 42–56.
139. Быков Ю. В. Спекание наноструктурных керамических материалов при микроволновом нагреве / Ю. В. Быков, К. П. Рыбаков, В. Е. Семенов // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6, № 9–10. – С. 60–71.
140. Makino Y. Characteristics of millimeter-wave heating and smart materials synthesis / Y. Makino // ISIJ International. – 2007. – Vol. 47, № 4. – P. 539–544.
141. Ванецев А.С. Микроволновой синтез индивидуальных и многокомпонентных оксидов / А.С. Ванецев, Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2007. – Т. 76, № 5 – С. 435–453.
142. Mondal A. Microwave heating of pure copper powder with varying particle size and porosity / A. Mondal, D. Agrawal, A. Upadhyaya // The Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy. – 2009. – Vol. 4. – P. 5–10.
143. Mondal A. Effect of Porosity and Particle Size on Microwave Heating of Copper / A. Mondal, A. Shukla, A. Upadhyaya [et al.] // Science of Sintering. – 2010. – Vol. 42. – P.169–182.
144. Clark D.E. Microwave solutions for ceramic engineers / D.E. Clark, D.C. Folz, C. Folgar, M. M. Mahmoud. – Am. Ceram. Soc., Wiley, 2005. – 494p.
145. Binner J. G. P. Dense nanostructured zirconia by two stage conventional / hybrid microwave sintering / J. G. P. Binner, K. Annappoorani, A. Paul [et al] // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – Vol. 28. – P. 973-977.
146. Афанасьев А.М. Исследование квазистационарных режимов при СВЧ-сушке / А.М. Афанасьев, Б.Н. Сипливый // Известия вузов. Электромеханика. – 2008. – №.3 – С.3-9.
147. Rybakov K. I. Microwave Sintering: Fundamentals and Modeling / K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, E. V. Krikun // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Vol. 96, Issue 4. – P. 1003–1020.
148. Потешкина А.А. Керамический диэлектрик с низкой проницаемостью для высокочастотной техники / А. А. Потешкина, Ю. А. Уваренкова, В. И. Иванова [и др.] // Вестник СПбГУ. – 2015. – Сер. 4, Т. 2, Вып. 3. –

- C.285-293.
149. Riedel R. Simulation of microwave sintering with advanced sintering models/ R.Riedel, J. Svoboda // *Advances in Microwave and Radio Frequency Processing (Proc. 8th International Conference on Microwave and High-Frequency Heating)*. Edited by M. Willert-Porada. – Berlin: Springer, 2006. – P. 210–216.
 150. *Advances in induction and microwave heating of mineral and organic materials* / Edited by S. Grundas // Rijeka: InTech, 2011. – 752 p.
 151. Wang J. Evidence for the microwave effect during hybrid sintering / J. Wang, J.G. P.Binner, B. Vaidhyanathan // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 89. – P. 1977-1984.
 152. Rybakov K. I. The microwave ponderomotive effect on ceramic sintering / K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, V. E. Semenov // *Scripta Mater.* – 2012. – Vol.66, №12. – P. 1049-1052.
 153. Simms S. Chessboard reflector for RCS reduction / S. Simms, V.F. Fusco // *Electronics Letters*. – 2008. – Vol. 44, № 4. – P.316 - 317.
 154. Згалат-Лозинский О. Б. Модификация поверхности нановолокон нитрида кремния частичками нитрида титана / Н. И. Тищенко, В. Г. Колесниченко, О.Б. Згалат-Лозинский [и др.] // *Порошковая металлургия*. – 2009. – №11-12. – С.21–29.
 155. Zgalat-Lozynskyy O. B. Synthesis and consolidation in situ nanocomposites TiN-Si₃N₄ / O. B. Zgalat-Lozynskyy, V. G. Kolesnichenko, N. I. Tischenko [et al.] // *Ceramics*. – 2008. – Vol.101. – P. 65–71.
 156. 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.
 157. Kobayashi M. Synthesis of titanium dioxide nanocrystals with controlled crystal- and micro-structures from titanium complexes / M. Kobayashi, H. Kato, M. Kakihana // *Nanomaterials and Nanotechnology*. – 2013. – Vol.3. – P.1-10.
 158. Коленько Ю.В. Фазовый состав нанокристаллического диоксида титана, синтезованого в гидротермальных условиях из разных соединений

- титанила / Ю.В. Коленько, А.А. Бурухин, Б.Р. Чурагулови [и др.] // Неорганические материалы. – 2004. – Вып. 40, №8. – С.942–949.
159. Lui X. An improvement on sol – gel method for preparing ultrafine and crystallized titania powder / X. Lui, J. Yang, L. Wang [et. al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2000. – №289. – P. 241–245.
160. Ismagilov Z. R. Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide / Z. R. Ismagilov, L. T. Tsykoza, N. V. Shikina [et al] // Russian Chemical Reviews. – 2009. – Vol 78, №9. – P.1- 13.
161. Yamabi S. Synthesis of rutile and anatase films with high surface areas in aqueous solution containing urea / S. Yamabi, H. Imai // Thin Solid Films. – 2003. – Vol. 434, Issue 1-2. – P. 86–93.
162. Gao Y. TiO₂ nanoparticles prepared using an aqueous peroxotitanate solution / Y. Gao, Y. Masuda, W.-S. Seo [et al.] // Ceramic International. – 2004. – №30. – P. 1365–1368.
163. Gao Y. Room temperature deposition of a TiO₂ thin film from aqueous peroxotitanate solution / Y. Gao, Y. Masuda, Z. Peng [et. al.] // Journal of Materials Chemistry. – 2003. – № 13. – P. 608–613.
164. Monshi A. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nanocrystallite size using XRD / A. Monshi, M. Foroughi, M. Monshi // World Journal of nano science and engineering. – 2012. – № 2. – P.154-160.
165. Zhan G.D. Superplastic behavior of fine-grained beta-silicon nitride material under compression / G.D. Zhan, M. Mitomo, T. Nishimura, [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – Vol. 83, № 4. – P. 841–847.
166. Kumar M. Influence of texture coefficient on surface morphology and sensing properties of W-doped nanocrystalline tin oxide thin films / M. Kumar, A. Kumar, A.C. Abhyankar // ACS Applied Materials and Interfaces. – 2015. – №7. – P.3571-3580.
167. 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.

168. Дуб С. Н. Испытания твердых тел на нанотвердость/ С.Н. Дуб, Н.В. Новиков // Сверхтвердые материалы. – 2004. – № 6. – С.16–33.
169. Мощенок В.И. Определение универсальной и истинной нанотвердости материалов / В. И. Мощенок, Н.А. Лалазарова // Вопросы проектирования и производства конструкций летательных аппаратов : сб. науч. тр. –Х.: Нац. аэрокосм. ун-т. Н.Е. Жуковского «ХАИ», 2008. – Вып. №2 (53). – С. 87–92.
170. Miyazaki H. Improved accuracy of the measurements of indentation fracture resistance for silicon nitride ceramics by the powerful optical microscopy / H. Miyazaki, Y.-I. Yoshizawa, K. Yasuda // *Ceramics International*. – 2013. – №39. – P.9499-9504.
171. Zmitrowicz A. Wear patterns and laws of wear: a review/A. Zmitrowicz // *Journal of theoretical and applied mechanics*. – 2006. – №44. – P.219-253.
172. Сіренко Г.О. Моделі нанометричної та мікрометричної шорсткості поверхні твердих тіл (огляд) / Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис // *Фізика і хімія твердого тіла*. – 2010. – Т. 11, № 2. – С.423-446.
173. 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.
174. Патент № 80349 Україна МПК В22F 1/00, С04В 35/584 Спосіб обробки нанокристалічних порошків тугоплавких сполук в потоці 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.
175. Zgalat-Lozinskii O. B. Thermochemical microwave treatment of refractory nanopowders / O.B. Zgalat-Lozinskii, V.G. Kolesnichenko, M.V. Zamula [et al.] // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2013. – Vol. 52, № 3-4. – P.137–143.
176. Демьянчук Б. А. Принципы и применения микроволнового нагрева / Б. А. Демьянчук. – Одесса: Черноморье. – 2004. – 520 с.
177. Chen Z. Microwave Drying of Wastewater Sewage Sludge / Z. Chen, M. T.

- Afzal, A.A. Salema // *Journal of Clean Energy Technologies*. – 2014. – Vol.2, №3. – P.282-286.
178. Бердоносков С. С. Микроволновое изучение в химической практике / С.С. Бердоносков, Д. Г. Бердонослова, И. В. Знаменская // *Химическая технология*. – 2000. – № 3. – С. 2–8.
179. Freeman S.A. *Microwaves: Theory and Applications in Materials Processing II*, Ceramic Transactions / S.A. Freeman, J. H. Booske, R. F. Cooper [et al.] // *J. Am. Ceram. Soc.* / Ed. by D.E. Clark, W.R. Tinga, J.R. Laia, Westerville. –1993. – 213 p.
180. Gedevanishvili S. Synthesis of silicon nitride whiskers by microwave heating / S. Gedevanishvili, K. Cherian, D. Agrawal, R. Roy // *Materials Research Society Symposium Proceedings*. – 1999. – Vol. 547. – P.413–417.
181. Herrmann M. Silicon nitride based hard materials / M. Herrmann, H. Klemm, Chr.Schubert // *Handbook of Ceramic Hard Materials* Ed. by R. Riedel. – Dresden: WILEY-VCH Verlag GmbH. – 2000. – P. 749–801.
182. Bykov Yu. V. 24–84-GHz gyrotron systems for technological microwave applications / Yu. V. Bykov, A. Ereemeev, M. Glyavin [et al.] // *IEEE Trans. on Plasma Science*. – 2004. – Vol. 32, №1. – P. 67–72.
183. Matsuo M. Dehydrating Reaction of hydrides enhanced by microwave irradiation / M.Matsuo, Y.Nakamori, K.Yamada, [et. al.] // *Frontiers in Materials*. – 2008. – P.157–166.
184. 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.
185. Rogowitz A. Strain localization in ultramylonitic marbles by simultaneous activation of dislocation motion and grain boundary sliding / A. Rogowitz, J. C. White, B. Grasemann // *Solid Earth*. – 2016. – №7. – P. 355–366/
186. Stráská J. Activation energy for grain growth of the iso chronally annealed ultrafine grained magnesium alloy after hot extrusion and equal-channel angular

- pressing (EX-ECAP) / J. Stráská, J. Stráský, M. Janeček // *Acta physica polonica A*. – 2016. – Vol.128, №4. – P.578-581.
187. Chaim R. Activation energy and grain growth in nanocrystalline Y-TZP ceramics / R. Chaim // *Materials science and engineering: A*. – 2008. – №486. – P. 439–444.
188. Kang S.-J.L. *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*. 1st ed. S.-J. L. Kang. – Oxford: Elsevier Science Publishers. – 2005. – 265 p.
189. Zgalat-lozynskyy O.B. Rate-Controlled Sintering of Nanostructured Titanium Nitride Powders / O.B. Zgalat-lozynskyy, A.V. Ragulya, M. Herrmann // *Series II: Mathematics, physics and chemistry*. Eds. M.I. Baraton, I. Uvarova. – 2000. – Vol. 16. – P. 161–167.
190. Demirskyi D. Grain Growth Kinetics During Microwave Sintering of the Nanocrystalline Titanium Nitride./ D. Demirskyi, A. Ragulya // *Nanomaterials imaging techniques, surface studies, and applications*. Springer proceedings in physics, Springer, NY. – 2013. – Vol.146. – P. 243-252
191. Kuzenkova M.A. Vacuum sintering of titanium nitride / M.A. Kuzenkova, P.S. Kislyi // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1971. – № 10. – P.125–128.
192. Konstantinidis D.A On the anomalous hardness of nanocrystalline materials / D.A. Konstantinidis, E.C. Aifantis // *Nanostructured Materials*. – 1998. – Vol. 7, №10. – P. 1111–1118.
193. Sakharova N.A. Comparison between Berkovich, Vickers and conical indentation tests: A three-dimensional numerical simulation study / N.A. Sakharova, J.V. Fernandes, J.M. Antunes [et al.] // *International Journal of Solids and Structures*. – 2009. – № 46. – P.1095–1104.
194. Згалат-Лозинский О.Б. Микроволновое спекание нанокристаллического порошка нитрида титана / О.Б. Згалат-Лозинский // *Наноструктурное материаловедение*. – 2013. – № 3-4. – С. 65-72
195. V.A. Ivanov, M.E. Konyzhev *Strong Microwaves in plasmas*. Ed. A.G. Litvak. V.2. Nizhny Novgorod. – 2003. – P. 684–692.

196. Brooks D. J. Microwave-induced plasma reactor based on a domestic microwave oven / D. J. Brooks, R. E. Douthwaite // *Rev. Sci. Instrum.* – 2004. – Vol. 75, № 12. – P.5277–5279.
197. Lotnyk A. Growth and characterization of (012)- and (001)-oriented epitaxial anatase thin films / A. Lotnyk, S. Senz, D. Hesse // *Advances in Science and Technology.* – 2006. – Vol. 46. – P. 146–151.
198. Huang B.H. High-Resolution Transmission Electron Microscopy Study of Defects and Interfaces in Epitaxial TiO₂ Films on Sapphire and LaAlO₃ / B.H. Huang, D.Park, X.Q. Jan [et al.] // *Philosophical Magazine.* – 2002. – Vol.82. – P.735–749.
199. Lotnyk A. Epitaxial growth of TiO₂ thin films on SrTiO₃, LaAlO₃ and yttria-stabilized zirconia substrates by electron beam evaporation / A. Lotnyk, S. Senz, D. Hesse // *Thin Solid Films.* – 2007. – № 515. – P.3439–3447.
200. Kolesnichenko V. G. Field assisted sintering of nanocrystalline titanium nitride powder / V. G. Kolesnichenko, O. B. Zgalat-Lozynskyy, M. V. Zamula et al // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 2010. – Vol. 50, № 3-4. – P. 157–166.
201. Згалат-Лозинский О.Б. Структура композитов Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ и TiN-AlN, консолидированных в микроволнах (2,45 ГГц) / О.Б. Згалат-Лозинский // *Порошковая металлургия.* – 2015. – № 1-2. – С.74-82.
202. Khan I. Structural and Electrical Characterization of Sintered Silicon Nitride Ceramic / I. Khan, M. Zulfequar // *Materials Sciences and Application.* – 2011. – № 2. – P.739–748.
203. *Microwave Processing of Materials / Committee on Microwave Processing of Materials: An Emerging Industrial Technology, Commission on Engineering and Technical Systems.* – National Research Council (US) National Academies Press. – 1994. – 164 p.
204. Getman O.I. Mechanical Properties of Microwave Sintered Si₃N₄-based Ceramics / O.I. Getman, V.V. Holoptsev, V.V. Panichkina [et al.] // *Science of Sintering.* – 2002. – Vol 34. – P. 223–229.

205. Chockalingam S. Mechanical properties of 2.45 GHz microwave sintered $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZrO}_2$ system/ S. Chockalingam, David A. Earl // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – Vol. 29, Issue10. – P.2037-2043.
206. Schneider J. A. Microstructural evaluation of deformation mechanisms in silicon nitride ceramics / J. A. Schneider, A. K. Mukherjee // Ceramic Engineering and Science Proceedings. – 1996. – №17. – P.341–353.
207. Lee D.W. Metallothermic synthesis and consolidation of ultrafine TiCN particles / D.W. Lee, J.H. Yu, J.Y. Yun // Journal of Ceramic Processing Research. – 2009. – №10 (2). – P. 212–215.
208. Mencin P. A Method for Measuring the Hardness of the Surface Layer on Hot Forging Dies Using a Nano Indenter / P. Mencin, C.J. van Tyne, B.S. Levy // J. of Mater. Eng. and Perform. – 2009. – №18 [8]. – P.1067–1072.
209. Saarna M. Cyclic Loading of TiCN Coating by Vickers Indentation/ M. Saarna, L. Lind, P. Peetsalu // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol.721. – P.425-429
210. Zhu L. Synthesis and microstructure observation of titanium carbonitride nanostructured coatings using reactive plasma spraying in atmosphere/ L. Zhu, J. He, D. Yan // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – 8722-8727.
211. Замула М.В. Консолидация нанокompозитов системы Ti-N-Al под действием электрического тока // М. В. Замула, А.В. Дервянко, О.Б. Згалат-Лозинский [и др.] // Современные проблемы физического материаловедения. – 2007. – Вып.16. – С.45-51.
212. Замула М.В. Электроразрядное спекание тугоплавких композитов системы $\text{V}_4\text{C-TiB}_2$ // М. В. Замула, А.В. Дервянко, О.Б. Згалат-Лозинский [и др.] // Наноструктурное материаловедение. – 2008. – №4. – с.69-76.
213. Замула М.В. Трение и износ композиционного материала $\text{TiB}_2\text{-30\% (масс.) V}_4\text{C}$, консолидированного в условиях искроплазменного спекания / М. В. Замула, В. Т. Варченко, О. Б. Згалат-Лозинский [и др.] // Порошковая металлургия. – 2016. – №9/10. – С.80-87.
214. Попов В. П. Кинетика процесса электроразрядного спекания порошков

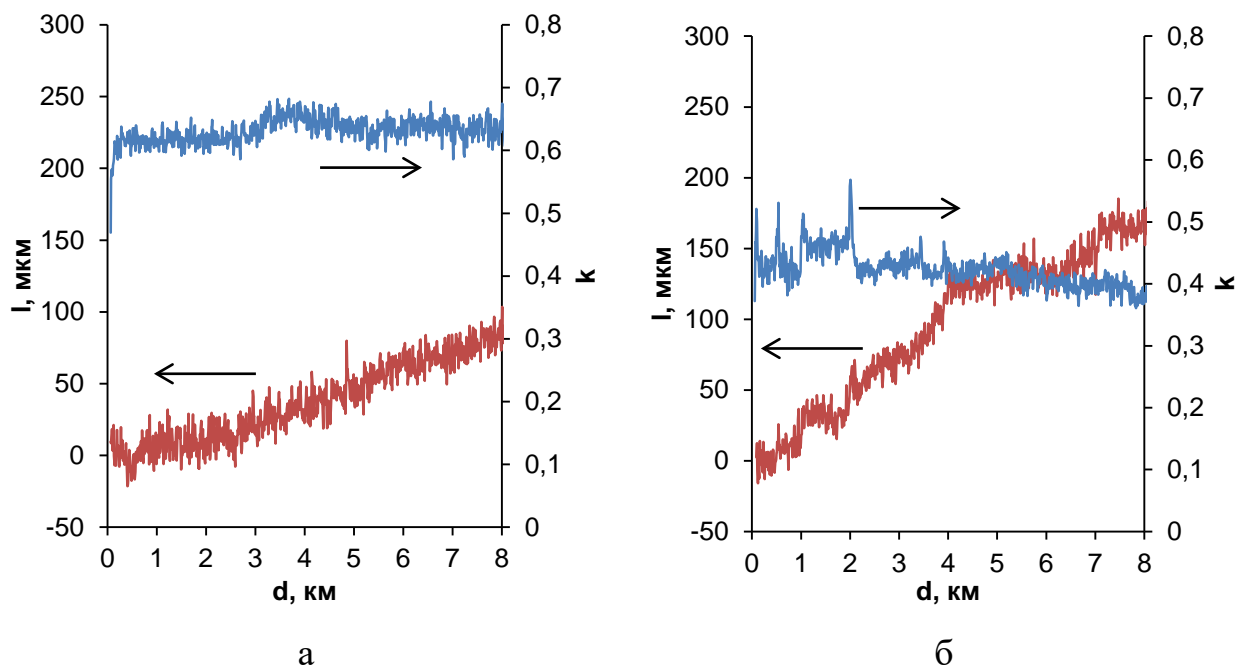
- быстрорежущей стали / В. П. Попов, К. А. Гогаев, А. И. Райченко [и др.] // Порошковая металлургия. – 2000. – № 11-12. – С. 28 - 32.
215. Райченко А. И. Спекание порошков при наложении электрического тока и периодических механических импульсов / А. И. Райченко, Т. И. Истомина, И. А. Троян // Порошковая металлургия. – 2000. – № 3-4. – С.105-109.
216. Буренков Г. Л. Сравнительные исследования свойств инструментов, полученных электроразрядным спеканием и горячим прессованием / Г. Л. Буренков, Т. И. Истомина, А. И. Райченко // Порошковая металлургия. – 2000. – № 11-12. – С. 117-122.
217. Райченко А. И. Активизирующее действие электрического тока на проникновение расплавленного металла в глубь поверхностных дефектов материалов различной физической природы / А. И. Райченко, Т.И. Истомина, В. П. Попов [и др.] // Порошковая металлургия. – 2003. – № 3-4. – С. 124–128.
218. Kondo N. Superplastic Si_3N_4 Ceramics Consisting of Rod-Shaped Grains / N. Kondo, F. Wakai, T. Nishioka [et al.] // Journal of Materials Science Letters. – 1995. – Vol. 14. – P.1369–1371.
219. Zgalat-Lozynskyy O. Superplastic deformation of Si_3N_4 based nanocomposites reinforced by nanowhiskers / O. Zgalat-Lozynskyy, M. Andrzejczuk, V.Varchenko, M. Herrmann, A. Ragulya, A. Polotai // Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 606. – P.144–149.
220. Zgalat-Lozynskyy O.B. Synthesis and consolidation in situ nanocomposites $\text{TiN-Si}_3\text{N}_4$ / O.B. Zgalat-Lozynskyy, V.G. Kolesnichenko, N.I. Tischenko, [et al] // Ceramics. – 2008. – Vol.101. – P. 65–71.
221. Deschaux-Beaume F. Oxidation modeling of a Si_3N_4 -TiN composite: Comparison between experiment and kinetic models / F. Deschaux-Beaume, N. Fréty, T. Cutard // Ceramics International. – 2009. – №35. – P.1709-1718.
222. Ahmad N. Densification and mechanical properties of electroconductive Si_3N_4 -based composites prepared by spark plasma sintering / N. Ahmad,

- H. Sueyoshi // *Sains Malaysiana*. – 2012. – № 41. – P.1005-1009.
223. Kolesnichenko V.G. Friction and Wear of TiN–Si₃N₄ Nanocomposites Against ShKh15 Steel / V.G. Kolesnichenko, V.T.Varchenko, O.B. Zgalat-Lozinskii [et. al] // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2015. – №53. – P.680-687.
224. Zhou J. L. The Friction and Wear of Silicon Nitride Ceramic with BSA Lubricant / J. L. Zhou, C. S. Zhai, S. Y. Yang, [et. al] // *Key Engineering Materials*. – 2015. – Vol. 642. – P. 125-129.
225. Liu C.-C. Influence of TiN particles on the wear behavior of silicon nitride-based composites / C.-C. Liu, J.-L. Huang // *Journal of Materials Research*. – 2004. – Vol. 19, Issue 2. – P. 542-549.
226. Zgalat-Lozynskyy O.B. Tribological Behaviour of Si₃N₄-Based Nanocomposites / O.B. Zgalat-Lozynskyy, N.I. Tischenko, V.T.Varchenko [et al.] // *Tribology International*. – 2015. – №91. – P.85-93.
227. Avasarala B. On the stability of TiN-based electrocatalysts for fuel cell applications / B. Avasarala, P. Haldar // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2011. – №36. – P. 3965–3974.
228. Zamula M.V. Production of products of various shapes from Si₃N₄-based refractory compounds by spark plasma sintering / M.V. Zamula, A.V. Derevyanko, O.B. Zgalat-Lozynskyy [et. al] // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2015. – Vol.54, №1-2. – P.8-15.
229. Guillon O. Field-Assisted Sintering Technology / Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials and Technology Developments / O. Guillon, J. Gonzalez-Julian, B. Dargatz [et. al] // *Advanced engineering materials*. – 2014. – P.1-20
Режим доступу: [http://www.fct-systeme.de /download/ 20140618154259/adem201300409.pdf](http://www.fct-systeme.de/download/20140618154259/adem201300409.pdf) (дата звернення 06.01.2017). — Назва з екрана.
230. 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.

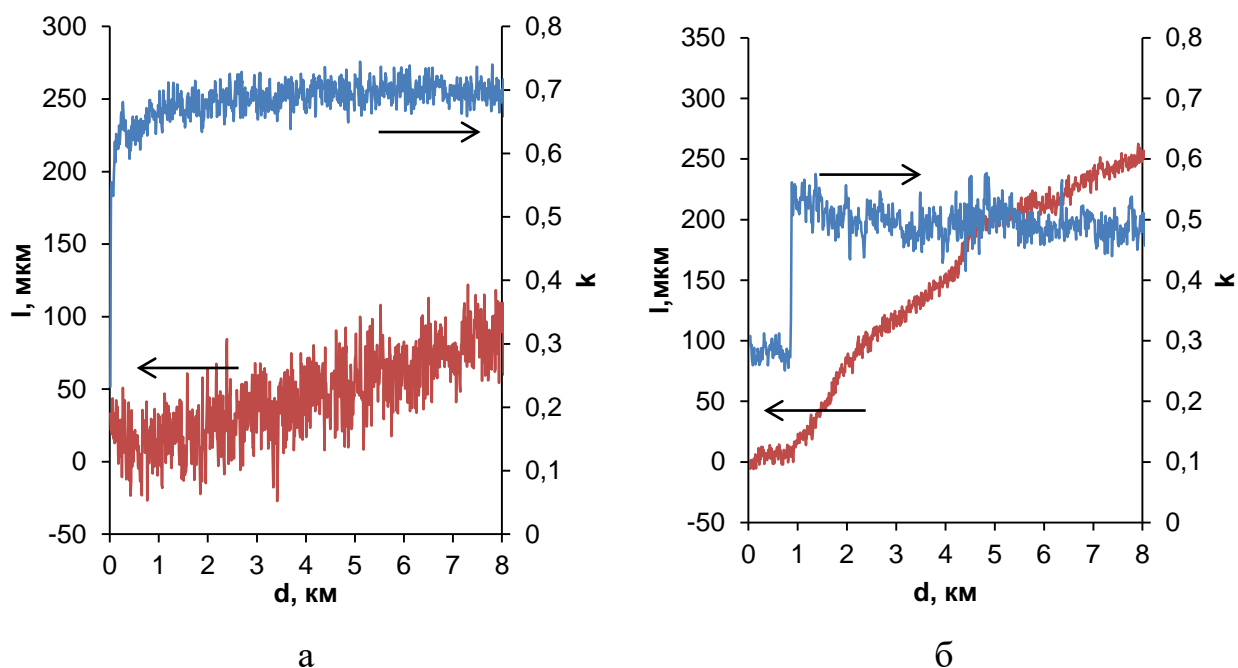
231. Патент № 111425 Україна МПК С04В 35/58, В82В 1/00 Спосіб виготовлення нанокристалічної зносостійкої нітридної кераміки / Згалат-Лозинський О.Б., Тищенко Н.І., Колесніченко В.Г., Рагуля А. В; заявник і патентоволодар Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М Францевича. – №201412470.
232. Згалат-Лозинский О.Б. Перспективы развития рынка керамических износостойких нанокompозитов в Украине / О.Б. Згалат-Лозинский // Вісник УМТ. – 2014. – № 7. – С.169-176.
233. Макаровська Т. П. Економіка підприємства: Навч. посіб. для студ. вищ. навч. закл. / Т. П. Макаровська, Н. М. Бондар. – К.: МАУП, 2003. – 304 с.
234. Болюх М.А. Економічний аналіз: навчальний посібник / М. А. Болюх, М. І. Горбатюк; за ред. акад. НАНУ, проф. М. Г. Чумаченка. – К.: КНЕУ, 2011. – 540 с.

ДОДАТКИ

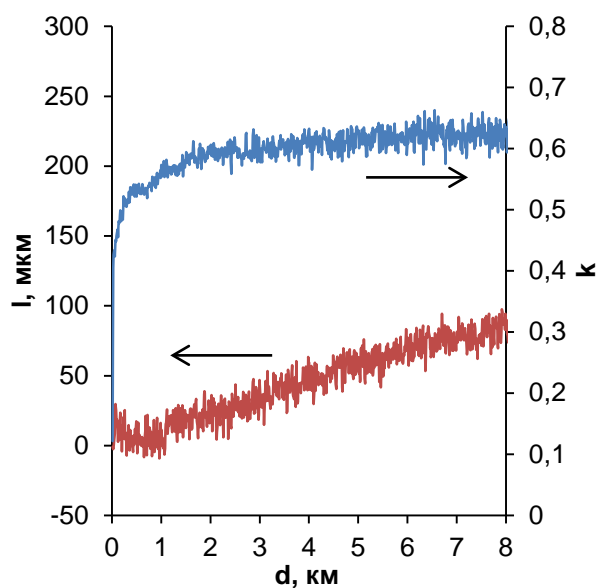
Додаток А



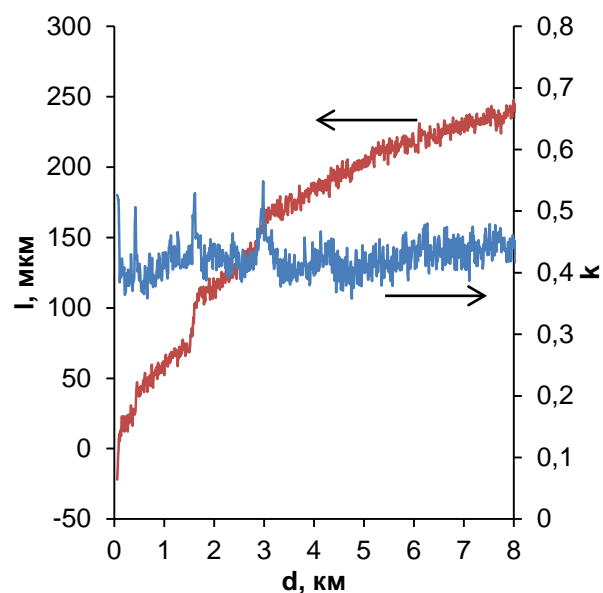
Лінійний знос зразків нанокераміки суміш 1, зразок №2 в парі сухого тертя з : а - сталь ШХ15, б - твердий сплав ВК6.



Лінійний знос зразків нанокераміки суміш 1, зразок №3 в парі сухого тертя з : а - сталь ШХ15, б - твердий сплав ВК6.

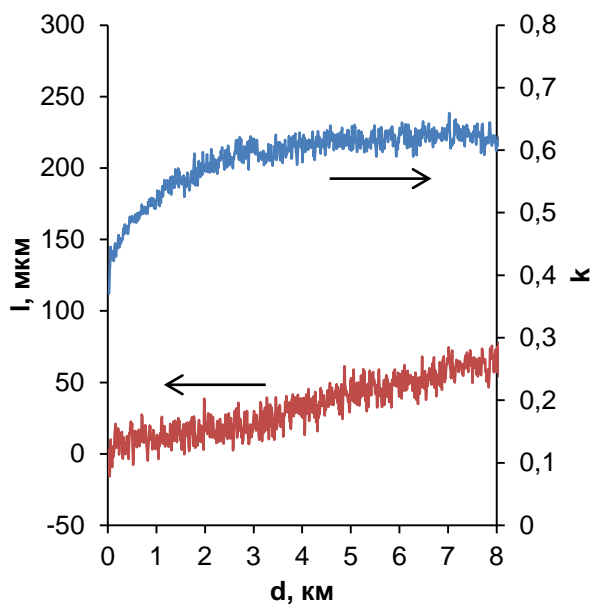


а

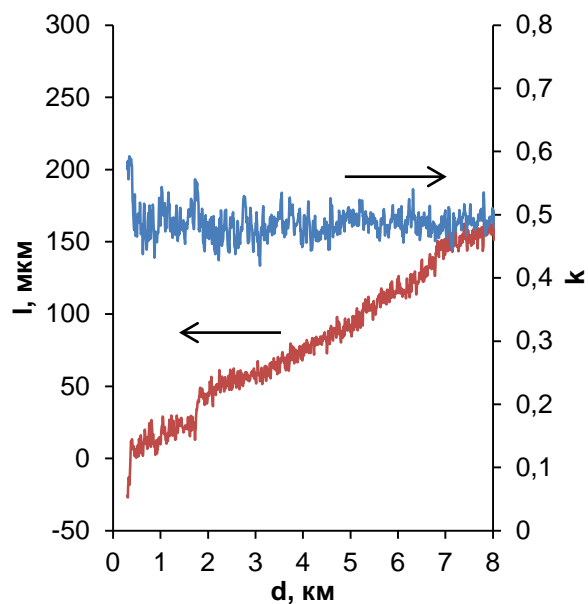


б

Лінійний знос зразків нанокераміки суміш 1, зразок №4 в парі сухого тертя з : а - сталь ШХ15, б - твердий сплав ВК6.



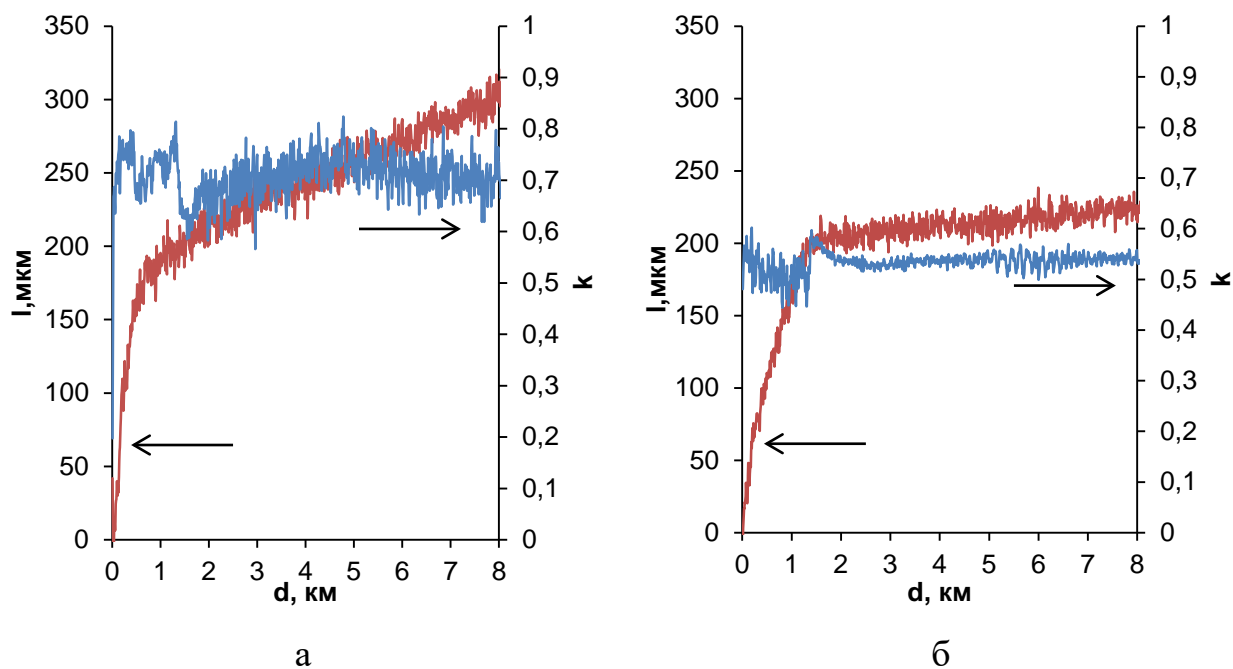
а



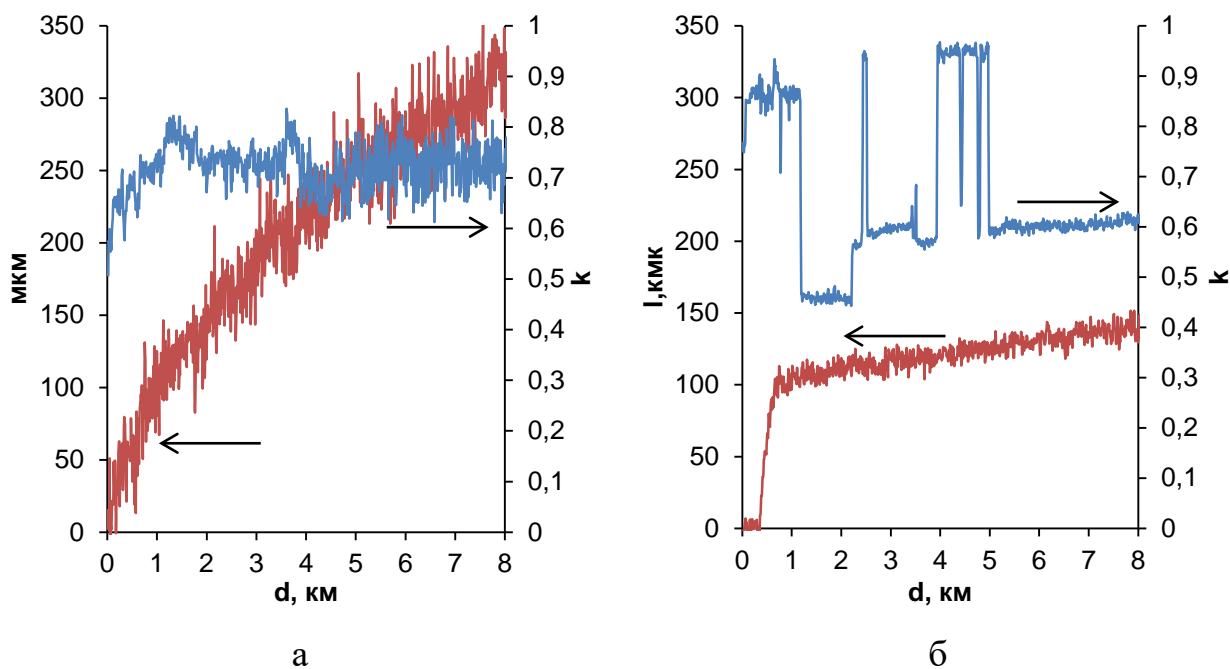
б

Лінійний знос зразків нанокераміки суміш 1, зразок №5 в парі сухого тертя з : а - сталь ШХ15, б - твердий сплав ВК6.

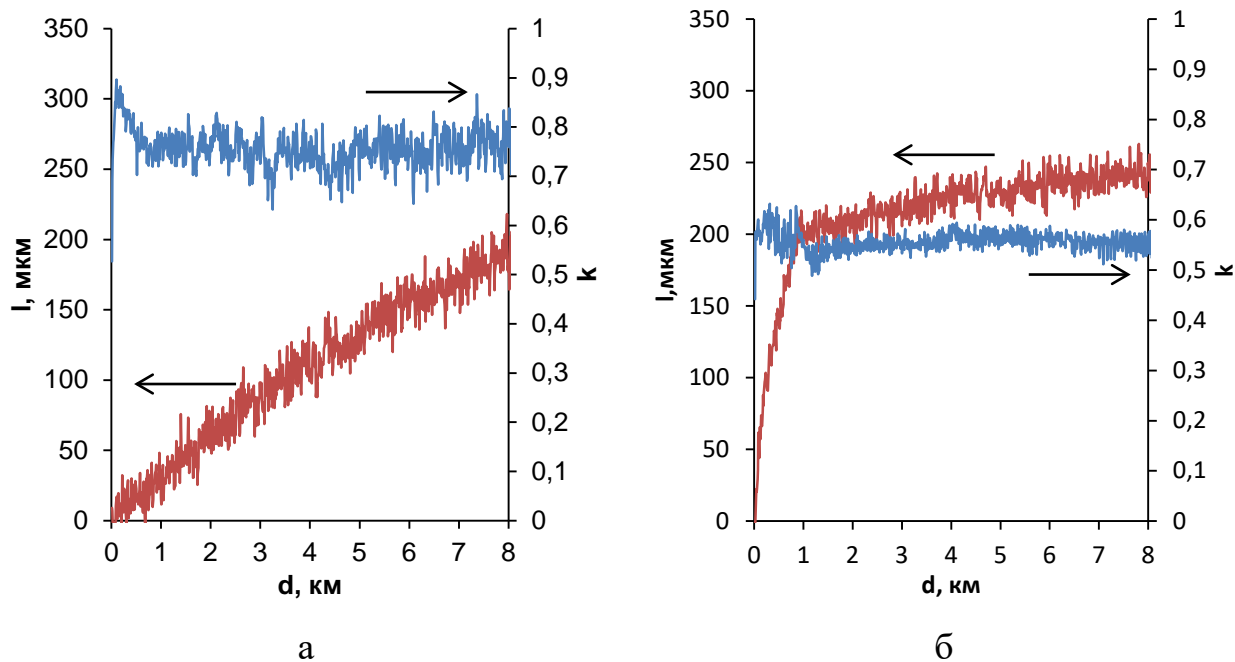
Додаток Б



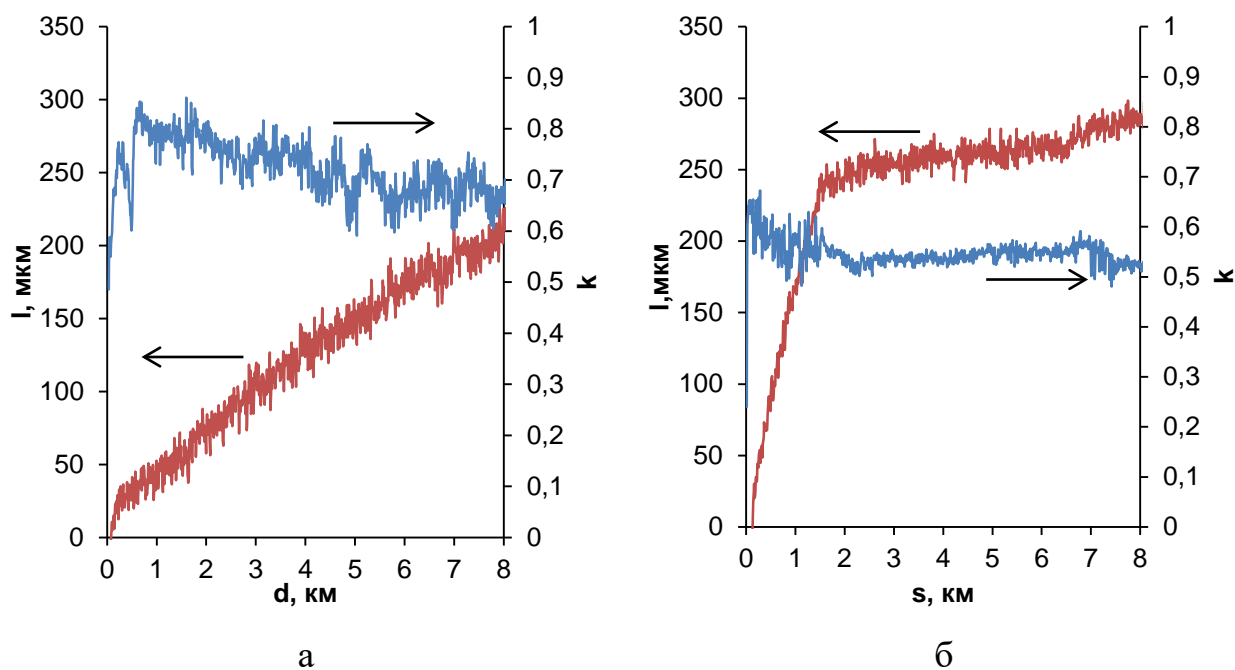
Лінійний знос зразків нанокераміки суміш 2, зразок №3 в парі сухого тертя з : а - сталь ШХ15, б - твердий сплав ВК6.



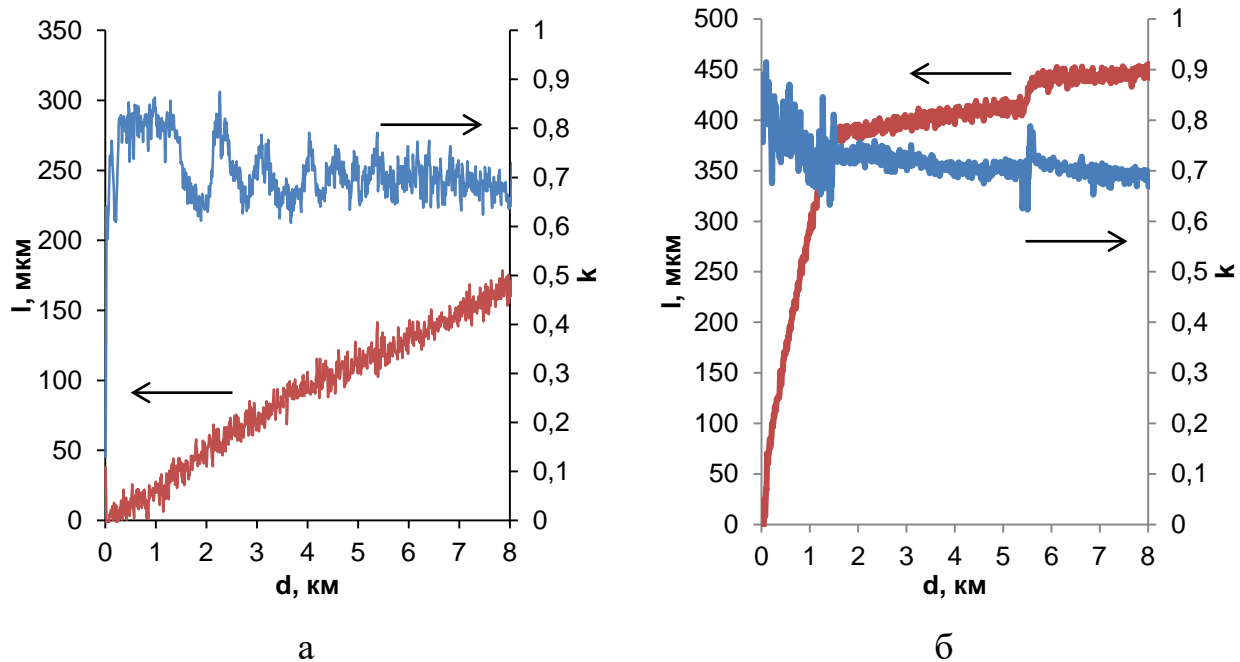
Лінійний знос зразків нанокераміки суміш 2, зразок №4 в парі сухого тертя з : а - сталь ШХ15, б - твердий сплав ВК6.



Лінійний знос зразків нанокераміки суміш 2, зразок №6 в парі сухого тертя з : а - сталь ШХ15, б - твердий сплав ВК6.

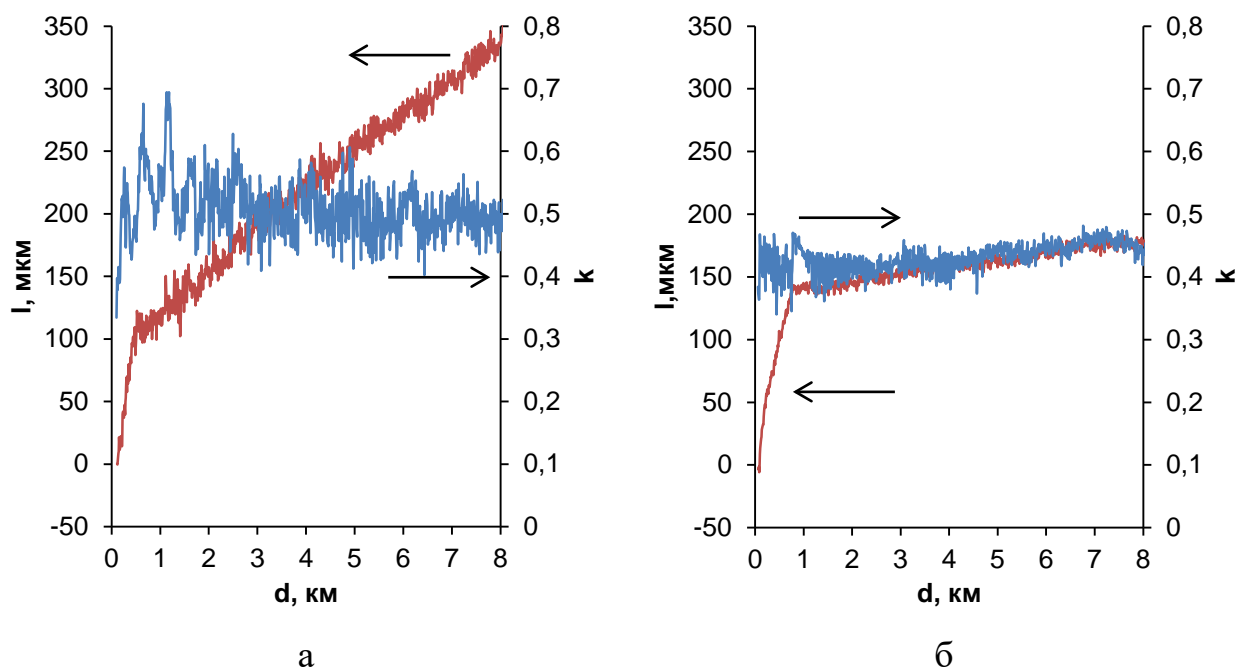


Лінійний знос зразків нанокераміки суміш 2, зразок №1 в парі сухого тертя з : а - сталь ШХ15, б - твердий сплав ВК6.

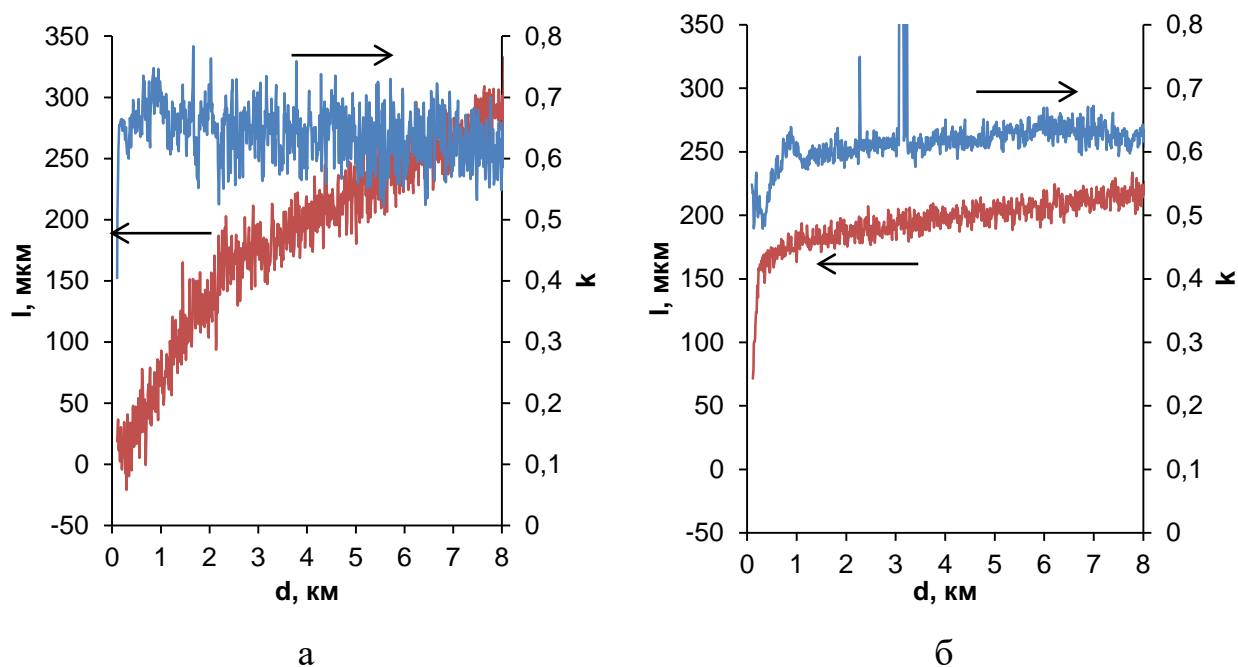


Лінійний знос зразків нанокераміки суміш 2, зразок №12 в парі сухого тертя з : а - сталь ШХ15, б - твердий сплав ВК6.

Додаток В



Лінійний знос зразків нанокераміки суміш б, зразок №4 в парі сухого тертя з : а - сталь ШХ15, б - твердий сплав ВК6.



Лінійний знос зразків нанокераміки суміш б, зразок №6 в парі сухого тертя з : а - сталь ШХ15, б - твердий сплав ВК6.

Додаток Г



ТОВ «Матеріалз Лаб»
 04073, м. Київ, вул. Куренівська, 18
 Тел.: (044) 596-06-25
 Факс: (044) 596-06-26
 e-mail: info@materials-lab.com.ua
www.materials-lab.com.ua

«22» грудня 2016 р.

АКТ

про результати випробувань нанокompозитів TiN-Si₃N₄

Комісія у складі: Голови – Директора ТОВ «Матеріалз Лаб» Грачова С.А. та членів комісії – провідного інженера Терещенко О.С., та провідного інженера Зеленіна Є. В. засвідчує, що в період з 2013 по 2015 рік були проведені випробування зразків зносостійких нанокompозиційних матеріалів на основі нітриду титану та нітриду кремнію, що розроблені О. Б. Згалат-Лозинським в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Випробування зразків нанокompозитів TiN-Si₃N₄ у формі кілець та порожнистих циліндрів (прототипів компонентів керамічних та гібридних підшипників) було проведено на обладнанні (трибOMETPі TRB) CSM Instruments (Швейцарія) згідно стандартів ASTM G99 та ASTM G 133.

Комісія встановила, що в CSM Instruments (Швейцарія) були проведені тестування нанокompозитів TiN-Si₃N₄ в парі зі сталлю 100Cr6 та керамікою TiN-Si₃N₄ на визначення коефіцієнту тертя та питомої швидкості зносу нанокompозитів.

Результати випробування показали, що такі нанокompозити характеризуються високими триботехнічними характеристиками: коефіцієнт тертя 0,25 (контртіло кераміка) та 0.65 (контртіло 100Cr6) та питома швидкість зносу нанокompозиту $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н·м.

Додатково були розглянуті результати тестування зразків нанокompозитів TiN-Si₃N₄ в парі зі сталлю ШХ15, твердим сплавом ВК6 та аналогічним нанокompозитом, проведені в ПІМ НАНУ на машині тертя М 22 - М по схемі вал (контртіло) - площина (зразок). Відмічено висока достовірність даних по зносостійкості нанокompозитів TiN-Si₃N₄ при тестуванні в різних умовах.

Технології отримання нанокompозиційних матеріалів, розроблених Згалат-Лозинським О.Б., можуть бути рекомендовані для виготовлення керамічних компонентів вузлів тертя (гібридні та керамічні підшипники).

Голова комісії

Директора ТОВ «Матеріалз Лаб»

Грачов С.А.

Члени комісії:

провідний інженер

Терещенко О.С.

провідний інженер

Зеленін Є.В.



Додаток Д

ЗАТВЕРДЖУЮ:



директор
ТОВ НАНОТЕХЦЕНТР
С.В. Пузько
« 2 » березня 2017 р.

АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи к.т.н., с.н.с. Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України Згалат-Лозинським Остапом Броніславовичем на тему «СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЗНОСОСТІЙКИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НІТРИДНИХ ФАЗ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ТЕХНОЛОГІЙ ЕЛЕКТРОСПІКАННЯ» на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.16.06

Ми, що нижче підписалися, засвідчуємо, що в період з 2015 по 2016 рік були проведені випробування з приводу масштабування технології синтезу та обробки композиційних наноматеріалів на основі тугоплавких сполук, що розроблена О.Б. Згалат-Лозинським в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Технологія формування композиційних наночастинок теплим хімічним синтезом згідно патенту України на винахід № 200512813 «Спосіб обробки нанокристалічних порошків тугоплавких сполук в потоці газу» від 25.06.2006 р. була перевірена для отримання порошкових матеріалів на основі нітриду кремнію та нітриду титану з розміром частинок менш ніж 100 нм в умовах обертового реактора у дослідно-промисловому виробництві і може бути рекомендована для використання в ТОВ «НАНОТЕХЦЕНТР».

Від ТОВ «НАНОТЕХЦЕНТР»

Головний інженер:



Пацуй В.І.

Від Інституту проблем матеріалознавства НАН України

Заступник директора



Фірстов С.О.

Молодший наук. співробітник



Тищенко Н.І.

Додаток Е

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 іскроплазмового 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 - Si₃N₄ 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-Si₃N₄ / 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, V₄C-TiB₂ / 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 багатошарової 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, O.B. 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. 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).

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. 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).

17. Згалат-Лозинский О.Б. Перспективы развития рынка керамических износостойких наноккомпозитов 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 Si_3N_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 наноккомпозитів в іскроплазмовому обладнанні, проведено дослідження отриманих матеріалів).

19. Згалат-Лозинский О.Б. Наноккомпозиты 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 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 Si_3N_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 наноккомпозити на основі Si_3N_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-Lozynskyu O.B. Densification kinetics and structural evolution during microwave and pressureless sintering of 15 nm titanium nitride powder / A.V. Ragulya, O.B. Zgalat-Lozynskyu // 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 потоці 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-Lozynskyu O.B. Nanostructured composites in $TiN-Si_3N_4$ system / O.B. Zgalat- Lozynskyu, 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-Lozynskyu 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 іскро-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.B. 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 наноконкомпозитов системы TiN-AlN, TiN-TiB₂ / М.В. Замула, А.В. Деревянко, В.Г. Колесниченко, О.Б. Згалат-Лозинський, 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.B. 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 // Тезиси міжнародної конференції HighMatTech, 12-16 октяб. 2007 г., Київ, 2007. – С.363 (*Особистий внесок здобувача*: дослідження умов консолідації наноструктурної нітридної кераміки електроспіканням).

35. Замула М.В. Электроразрядное спекание тугоплавких композитов системы В₄С-TiB₂ / М.В. Замула, А.В. Деревянко, В.Г. Колесниченко, А.В. Рагуля, О.Б. Згалат-Лозинский // Тезиси міжнародної конференції HighMatTech, 12-16 октяб. 2007 г., Київ, 2007. – С.387 (*Особистий внесок*

здобувача: дослідження умов консолідації композитів системи V_4C-TiB_2 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-Lozynskyu O. Nanocomposites consolidated by SPS technology / O. Zgalat-Lozynskyu, 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-Lozynskyu O.V. 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 нанокompозитів консолідованих мікрохвильовим та іскро-плазмовим спіканням*).

39. Zgalat-Lozyskyu O.V., Synthesis in situ nanocomposites nanowire-nanoparticles in the system Si-N-Ti / N.I. Tischenko, V.G. Kolesnichenko, O.V. Zgalat-Lozyuskyu, 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.Derev'yanko, O.I. Raichenko, I.L. Shabalin, M.V. Zamula, O.V. Zgalat-Lozynskyu, 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. Деревянко А. В. Особенности разогрева прессовки для разных условий прохождения электрического тока по пресс-форме при электроразрядном спекании / А.В. Деревянко, В.Г. Колесниченко, О.Б. Згалат-Лозинский, М.В. Замула // Тезисы международной конференции HighMatTech. – Киев, 2011. – С. 302 (*Особистий внесок здобувача: дослідження умов формування структури композитів консолідованих електроспіканням*).

42. Zgalat-Lozynskyu O. Spark plasma and rate controlled sintering of high-melting point nanocomposites / O. Zgalat-Lozynskyu, 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 –TiB₂, TiN – Si₃N₄ consolidated by electric discharge technology / M.V. Zamula, O.B. Zgalat-Lozynskyy, 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 - Si₃N₄ nanocomposites consolidated by electric discharge sintering / V.G. Kolesnichenko, V.T. Varchenko, O.B. Zgalat-Lozynskyy, 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-Lozynskyy O.B. Fabrication of nanosized high-melting point composites by spark plasma and rate controlled sintering (brief review) / O.B. Zgalat-Lozynskyy // 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-Lozynskyy 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-Lozynskyy 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. Консолидация тугоплавких композитов системы TiB₂–В₄С 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 // Тезисы международной конференции 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_3N_4 -based nanocomposites / V.G. Kolesnichenko, O.B. Zgalat-Lozynskyu, 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-Lozynskyu, 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-Lozynskyu O.B. Features of grain growth and grain boundary formation under microwave and spark plasma sintering conditions / O.B. Zgalat-Lozynskyu, 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*).

Апробація роботи. Результати роботи доповідалися на таких наукових конференціях: International Conference «Sintering–2003» State College, USA, 2003 (стендова доповідь); Tenth World Round Table Conference on Sintering Belgrad, Republic of Serbia, 2003 (стендова доповідь); International Powder Metallurgy Conference Київ, Україна, 2003 (усна доповідь); School of Ceramics. Fifth Students Meeting Novi Sad, Serbia, 2003 (усна доповідь); 7th International Conference on Nanostructured Materials Wiesbaden, Germany, 2004 (усна доповідь); Global watch mission. Nanoparticle Technology: production and application development – a mission to Russia and Ukraine Kyiv, Ukraine, 2005 (усна доповідь); International Meeting on Clusters and Nanostructured Materials Ужгород, Україна, 2006 (стендова доповідь); Ukraine–United Kingdom Young Scientists Workshop «Novel Structural and Functional Materials and Methods of their Application» Київ, Україна, 2006 (усна доповідь); FITEM Їааак, Republic of Serbia, 2007 (усна доповідь); HighMatTech Київ, Україна, 2008 (стендова доповідь); International Conference on Sintering Київ, Україна, 2008 (усна доповідь); ISNTIT Mons, Belgium, 2009 (стендова доповідь); II Міжнародна Самсонівська конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук» Київ, Україна, 2010 (стендова доповідь); Summer School Warsaw, Poland, 2011 (усна доповідь); EMRS–2012 Warsaw, Poland, 2012 (усна доповідь); International

Conference on Nanomaterials: applications and properties Алушта, Україна, 2012 (стендова доповідь); EMRS–2013 Warsaw (усна доповідь), Poland, 2013; EMRS–2014 Warsaw, Poland, 2013 (усна доповідь); Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали (НАНО–2015)» Львів, Україна, 2015 (усна доповідь); Міжнародна конференція HighMatTech-2015 Київ, Україна, 2015 (стендова доповідь); International Conference «Electric Field Assisted Sintering and Related Phenomena Far from Equilibrium» Tomar, Portugal, 2016 (усна доповідь); Міжнародна науково-практична конференція «Нанотехнології та наноматеріали (НАНО–2016)» Львів, Україна, 2016 (усна доповідь).