

*Национальная академия наук Украины (НАНУ)
Министерство образования и науки Украины
Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича НАНУ
Национальный технический университет Украины «Киевский
политехнический институт
имени Игоря Сикорского»
Украинское материаловедческое общество (УМО)*

VI-я Международная САМСОНОВСКАЯ конференция

**“МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ТУГОПЛАВКИХ
СОЕДИНЕНИЙ”**

ПОСВЯЩЕННАЯ 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ

ГРИГОРИЯ ВАЛЕНТИНОВИЧА САМСОНОВА

**22 – 24 мая 2018 г.
Киев, Украина**

ПЛЕНАРНЫЙ

До 100-ліття Г.В.Самсонова

П.С.Кислий
Академік НАН України

Г.В.Самсонов народився 100 років тому, пішов із життя молодим і залишився таким у пам'яті його учнів. Г.В.Самсонов був прекрасним учителем. Я думаю, що він єдиний серед вчених, який виховав 150 кандидатів і 12 докторів наук. При цьому варто зазначити, що для кожного він сам писав план дисертаційної роботи, кожну дисертацію перед опублікуванням правив один-два рази. Разом із своїми учнями він написав більше сорока монографій і довідників, багато з яких перевидані англійською, французькою, німецькою, польською, японською та іншими мовами. Деякі його роботи з учнями були опубліковані в журналі «Planseeberichte fur Pulvermetallurgie» під рубрикою : «**Кращі роботи року**», а деякі монографії у скороченому вигляді – у зарубіжних журналах за проханням редакцій.

Процеси синтезу тугоплавких сполук почали вивчатися у ХІХ столітті французьким хіміком Муассаном. Проте лише на початку ХХ століття почали розроблятися матеріали на основі тугоплавких безкисневих сполук у Віденському політехнічному інституті професором Ріхардом Кіфером. Саме у нього Г.В.Самсонов, працюючи в адміністрації маршала Конєва, вперше ознайомився з тугоплавкими сполуками, що визначило чітку направленість його майбутньої роботи. Його

роботи в цій галузі охоплюють усі напрямки пізнання: природа хімічних зв'язків, структурні перетворення, дослідження хімічних, фізичних і механічних властивостей, процесів випаровування, окислення, змочування рідкими металами і сплавами, спікання і гарячого пресування. Все це дало підстави професору М.М. Рістичу назвати тугоплавкі сполуки САМСОНІДАМИ.

В результаті роботи Г.В. Самсонова та його учнів стало всім зрозуміло, що без тугоплавких сполук технічний прогрес просто неможливий. Саме тому вони стали досліджуватися в багатьох наукових і учбових інститутах. У Києві – в КПІ, інститутах ІПМ ім.І.Н. Францевича і ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, у багатьох інститутах і заводах Москви, Санктпетербурга, Челябінська, на заводах і в інститутах США і Європи. За розробками нових матеріалів були запущені нові цехи і заводи: Броварський завод порошкової металургії – цех для виробництва захисних чохлах термопар на основі дибориду цирконію для контролю температури сталі у мартенівських печах і конверторах, Кіровкаканський завод високотемпературних печей і нагрівників на основі дисиліциду молібдену, Світловодський керамічний завод для випуску керамічних бронезилетів на основі карбиду бору для особового складу військ.

АРМИРОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Лобода П.И.

Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского", 03056, г. Киев, пр. Победы, 37, decan@iff.kpi.ua

Решение проблемы жаропрочности и износостойкости сегодня связывается с созданием, производством и применением материалов на основе тугоплавких соединений. Наиболее высокими теоретическими значениями прочности, твердости и жаропрочности обладают керамические материалы. Керамические материалы на основе боридов, карбидов, силицидов, оксидов, неметаллических тугоплавких соединений (карбида кремния, бора и нитрида бора) обладают целым рядом преимуществ перед тугоплавкими металлами и сплавами. Керамические материалы имеют высокие температуру плавления, твердость и химическую стабильность при ультравысоких температурах высокую гомологическую температуру начала интенсивной ползучести $0,5 - 0,8T_{пл}$, тогда как для металлических $0,2 - 0,3T_{пл}$, что составляет всего $500-750\text{ }^{\circ}\text{C}$; низкий коэффициент термического расширения по сравнению с металлическими материалами. Однако, их широкое внедрение ограничивается высокой хрупкостью и низкой прочностью. Кроме того, керамику трудно обрабатывать и получать детали сложной формы с заданными геометрическими размерами, ограничивает ее широкое использование на практике.

На основе исследования механизмов зарождения и роста фазовых составляющих квазибинарных эвтектических сплавов из тугоплавких соединений созданы физико-химические основы управления микроструктурой армированных керамических материалов, представляющих собой матрицу с одной тугоплавкого соединения, пронизанной равномерно распределенными волокнами другой тугоплавкого соединения. Доказано, что независимо от природы компонентов эвтектического сплава на формирование микроструктуры, геометрические размеры и количество армирующих включений влияет минимальное переохлаждения расплава на фронте роста кристалла и, прежде всего, концентрационный его составляющая.

Раскрыт механизм упрочнения, армированных волокнами, кристаллов тугоплавких соединений, полученных

кристаллизацией расплавов эвтектических сплавов. Доказано, что высокие механические свойства композитов при комнатных температурах преимущественно обусловлены перераспределением нагрузки между матрицей и волокнами. Увеличение количества и дисперсности волокон приводит к увеличению доли нагрузки, воспринимаемые монокристаллическими волокнами, прочность которых приближается к теоретическому, вследствие увеличения площади поверхности, а от так и силы трения между фазовыми составляющими композита. Доказано, что высокие физико-механические характеристики армированных керамических материалов в широком интервале температур обусловлены действием преимущественно механизмов зернограничного, деформационного упрочнения и напряженно-деформированного состояния волокон и матрицы.

Установлено, что повышение прочности армированных композиционных материалов по мере роста температуры обусловлено преимущественно снятием упругих напряжений в фазовых составляющих композиционного материала. Доказано, что керамические армированные материалы необходимо отжечь с целью снятия остаточных напряжений, формируемых при кристаллизации из расплава или спекания. Показано, что отожженные керамические композиты позволят получать прочность на уровне 1000 МПа при температурах $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и рекордно высокие характеристики (250 МПа) при температурах $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Показано, что по механическим свойствам и рабочими температурами армированные керамические материалы перекрывают все известные на сегодняшний день классы инструментальных материалов и высокотемпературных конструкционных и могут эффективно эксплуатироваться в экстремальных условиях одновременного действия больших динамических нагрузок, высоких температур, скоростного нагрева, абразивного износа и агрессивной среде.

NEW DIRECTIONS IN NANOSIZED PARTICLES AND FUNCTIONAL MATERIALS

Dragan P. Uskoković

Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Science and Arts, Belgrade, Serbia

<http://www.itn.sanu.ac.rs/draganuskokovicen.htm>

Although the scientific contribution of Grigoriy Valentinovich Samsonov is certainly the highest to high temperature refractory materials, by writing a book with him on Activated Sintering in 1974 [1] I also met the other side of his interest: fine and ultrafine (nanosized) powders and their sintering with and without external fields. Therefore, my presentation will be devoted to nanosized particles and functional materials. The science and technology of nanosized particles has an enormous importance today in the world and is an area with a great potential for new technological advances, being the result of unique physical and chemical properties of these particles. Nanosized particles with highly controlled properties at molecular and nano levels developed in our laboratory will be reviewed in this lecture [2]. Numerous categories of nanoparticles that attract a wide interest from the scientific community were studied. Examples describing the preparation of multifunctional nanosized particles (gold, magnetic nanocomposites, undoped and doped calcium phosphates, ZnO, SiC, lithium cathode particles, biodegradable polymers, various hybrid metal-ceramic-polymer nanocomposites) will be presented. Special attention will be paid to the fabrication of full density nanostructured materials from nanosized particles without the influence of external field during sintering. Broad classes of functional materials, including engineering, electronic, energy, catalytic, biomedical and pharmaceutical will be considered. By exploiting the extreme condition of high fluxes, fields and forces, complex chemistries and molecules and interfacial systems will accelerate the materials discovery [3]. As Grigoriy Valentinovich deemed, searching for new properties and applications of materials should be done in the poorly charted regions of the Periodic Table. A testimony to the overarching relevance of this claim are high-Tc superconductors, perovskite solar photovoltaics, graphene and other 2D materials, quantum materials, *et cetera*.

[1] D. Uskokovic, G. V. Samsonov, M. M. Ristic, Aktivirovanoe Spekanye, International Institute for the Science of Sintering, Belgrade, Yugoslavia (1974).

[2] N. Ignjatović, S. Marković, D. Jugović, D. Uskoković, Molecular designing of nanoparticles and functional materials, Journal of the Serbian Chemical Society **82** (2017) 607-625.

[3] Synthesis Science for Energy Related Technology, US DoE, Office of Science (2016).

ПРЕССОВАНИЕ И СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Ковальченко М. С.

Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, Киев-142, Украина 03680, mskoval@ipms.kiev.ua

По инициативе Григория Валентиновича Самсонова в Институте металлокерамики и специальных сплавов АН УССР (с 1964 г. Институт проблем материаловедения НАН Украины) развивались направления исследований синтеза порошков металлоподобных и неметаллических тугоплавких соединений и разработке материалов на их основе. На этих направлениях приоритетными оказались исследования процессов прессования и спекания образцов для исследования физических и механических свойств, а также изделий определенного практического назначения.

Формирование структуры и свойств спеченных изделий из тугоплавких соединений и материалов на их основе связано со случайной упаковкой частиц исходного порошка. Из-за флуктуаций плотности и координационного (контактного) числа частиц в объеме исходной пористой заготовки в ней возникает мезоструктура, каждый элемент которой состоит из ядра со случайной плотной упаковкой частиц и оболочки с разрыхленной упаковкой и низкими координационными числами частиц. Мезоструктура, образовавшаяся на начальной стадии технологического процесса получения материала, наследуется на его последующих стадиях и при спекании проявляется в зональном обособлении, вызванном различием координационного числа частиц, а следовательно, и сил спекания в ядрах и оболочках (границах) мезоэлементов. Влияние зонального обособления можно снизить путем приложения внешнего давления.

Анализ процессов уплотнения пористого тела при прессовании и спекании выполняется, исходя из фундаментального закона сохранения полной энергии в механической системе. Эта система состоит из машины, рабочие органы которой деформируют пористое тело и по мере повышения деформации возрастает сила в системе, как реакция сопротивления тела на внешнее воздействие, в котором проявляются его реологические свойства – упругость и вязкость. В случае статического воздействия изменением кинетической и потенциальной энергии системы из-за их малости можно

пренебречь. Поэтому при рассмотрении объемного течения тела под действием лапласовского давления, обусловленного поверхностным натяжением в порах, и внешнего давления анализ кинетики уплотнения упрощается. Объемная вязкость пористого тела пропорциональна сдвиговой вязкости матрицы, образующей пористое тело, и нелинейно зависит от его относительной плотности. Для выражения этой зависимости используются аппроксимативные формулы. Скорость объемного течения тела, образованного вязкой матрицей, пропорциональна давлению и обратно пропорциональна объемной вязкости. Для анализа неньютоновского течения матрицы, подчиняющегося степенному закону, используется метод средних квадратичных скоростей деформаций и напряжений. Применение полученных зависимостей для анализа экспериментальных данных позволяет по изменению относительной плотности в процессе уплотнения порошков тугоплавких соединений и керамико-металлических материалов на их основе в изотермических и неизотермических условиях статического горячего прессования оценить текучесть и энергию активации вязкого течения матрицы пористого тела, указывающие на возможный механизм течения.

На основе реологической модели механического взаимодействия вязкоупругого необратимо сжимаемого тела с машиной ударного действия с одной степенью свободы проведен анализ динамики уплотнения пористого тела при ударном спекании. Ударное воздействие на деформируемое тело сопровождается механотермическим эффектом, выражающимся в повышении температуры. Небольшая доля энергии удара запасается в виде внутренних напряжений.

Приведены данные о кинетике статического горячего прессования порошков тугоплавких соединений в изотермических и неизотермических условиях, а также динамике уплотнения пористых прессовок из твердых сплавов при ударном спекании.

УЛЬТРА-ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА: ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН ПРИ СПЕКАНИИ И ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ

**Григорьев О.Н., Винокуров В.Б., Галанов Б.А., Быстренко А.В., Мелак Л.М.,
Нешпор И.П.**

Институт проблем материаловедения им.И.Н.Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина, E-mail:inehpor@ukr.net

Ультра-высокотемпературная керамика (УВТК) получает все большее распространение в мире и, в частности, в Украине, для решения проблем надежности машин и агрегатов в энергетике, авиационном и космическом машиностроении, используемых в интервале температур 1600-2500°C. Настоящая работа посвящена исследованию процессов активированного спекания и анализу структурного состояния и структурной чувствительности механических свойств ультравысокотемпературной керамики на основе борида циркония. Изучены процессы фазовых взаимодействий в области границ зерен с определением характеристики зернограничной прочности и взаимосвязи зернограничной прочности с механическими свойствами композитов. Рассматриваются эвтектические системы в которых в режимах твердофазного спекания имеет место активация спекания, связанная с формированием в области границ фаз диффузионных зон, фазовых взаимодействий и превращений с повышенными характеристиками диффузии. Экспериментально обнаружено существенное ослабление межатомных связей и увеличение амплитуды тепловых колебаний атомов является физической причиной диффузионной активности в приграничных объемах фаз рассматриваемых систем, что и стимулирует увеличение скоростей ряда высокотемпературных процессов (спекание порошков, ползучесть и др.). Изучение структурной чувствительности прочности изучаемой керамики выполняется на базе измерения широкого круга механических характеристик, включая зернограничную прочность. Используются методы индентирования при высоких нагрузках на индентер, когда в области внедрения развиваются процессы контактного разрушения. Обнаружены корреляционные зависимости между основными механическими характеристиками керамики, в первую очередь связывающими

зернограничную прочность с трещиностойкостью, пределом прочности при сжатии, напряжением течения и др., что лежит в основе анализа структурной чувствительности механических свойств хрупких материалов, определяющего перспективы получения керамики с заранее заданными свойствами

НАУЧНОЕ НАСЛЕДИЕ Г.В. САМСОНОВА В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ И ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

Степанчук А.Н., Витрянюк В.К.

Національний технічний університет України "КПІ ім. ІгоряСікорського"
03056, проспект Победы, 39; Тел. (044) 454-91-16; E-mail: astepanchuk@iff.kpi.ua

Григорий Валентинович Самсонов среди многообразия направлений своей плодотворной деятельности, основал впервые в Украине научное направление по совершенствованию спеченных твердых сплавов (ТС) и созданию новых безвольфрамовых твердых сплавов, разработка которых проводилась в КПИ совместно с ЧФ ВНИИТС начиная с 1968 г.

Благодаря совместным усилиям ученых и производственников изучены условия получения твердых сплавов на основе карбида титана с никелевой и с никель-молибденовой связками и разработана опытно-промышленная технология их производства [1]. Твердые сплавы составов 70–80 %TiC – 30–20% Ni-Mo марок МНТ и ТНМ имели прочность при изгибе 1150–1250 МПа при твердости 90–91 HRA. Их ударная вязкость была близка по значениям для стандартных вольфрам содержащих твердых сплавов Т15К6 и Т5К10.

Одновременно проводились исследования по разработке твердых сплавов на основе других тугоплавких соединений. На базе разрабатываемых Г.В. Самсоновым и его школой представлений о характере электронного обмена между атомами металлов и неметаллов, в частности в парах Me–C и Me–N, с образованием при этом стабильных электронных конфигураций были разработаны ТС на основе карбонитрида титана с никель-молибденовой связкой (Ni – 80 об.%; Mo – 20 об.%) с прочностью при изгибе – 1100 – 1350 МПа и твердостью 89 – 90 HRA, которые были сравнимы с аналогичными свойствами для сплава Т15К6.

В результате анализа мирового состояния на то время работ по металлокерамическим твердым сплавам проведенного Г.В. Самсоновым и его школой были сформулированы основные пути развития ТС.

Были разработаны сплавы на основе карбонитрида титана марок КТНМ30А и КТНМ30Б. При соответствующем варьировании содержания карбонитрида TiC_xN_y и

связки они могли использоваться при обработке целого ряда материалов, для изготовления различных деталей и оснастки. Было налажено промышленное производство различных изделий около 330 т в год. Их использовали многие сотни промышленных предприятий Украины, России, Узбекистана и др.

В рамках рассматриваемого направления по инициативе Г.В. Самсонова впервые были выполнены исследования по разработке технологии получения плавящихся ТС и изучению их свойств. В дальнейшем были разработаны фундаментальные основы создания ряда материалов с участием плавящихся ТС для абразивной и магнитно-абразивной обработки, нанесения износостойких композиционных материалов.

Разработки в этом направлении были внедрены на ряде предприятий: Криворожском турбинном заводе "Восход", предприятии "Техникорд" при НДИГХС, (г. Люберцы, Россия), Навоинском горно-добывающем комбинате (Казахстан); при участии кафедры были созданы участки по нанесению покрытий на ряде предприятий.

Научные результаты проведенных работ, разработанные технологии были использованы при написании монографий и учебников [2–4].

Таким образом, за прошедшие 46 лет научный прогноз Г.В. Самсонова о создании инструментальных и износостойких материалов оправдался полностью.

Литература

1. Самсонов Г.В. Металлокерамические твердые сплавы на основе карбида титана /Г.В. Самсонов, Н.Н.Сергеев, Г.Т.Дзодзиев, В.К.Витрянюк //Порошковая металлургия. – 1971.– № 9.– С. 42 – 45.
2. Витрянюк В.К., Степанчук А.Н. Спеченные безвольфрамовые твердые сплавы. – К.: ЗАО "Випол". – 2011. – 248 с.
3. Степанчук А. М. Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів і тугоплавких сполук. – К.: Видавництво "Політехніка", 2006. – 353 с.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Мильман Ю.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
03142, Киев, ул. Кржижановского, 3, milman@ipms.kiev.ua

Тугоплавкие соединения (ТС) имеют высокую температуру плавления T_m , высокую твердость и высокую характеристическую температуру деформации T^* , при которой сопротивление кристаллической решетки движению дислокаций (напряжение Пайерлса-Набарро) становится существенным и вызывает резкий рост предела текучести при снижении температуры ниже T^* (табл.1).

Таблица 1. Свойства ТС

Материал	TiC	WC	ZrC	Al ₂ O ₃	TiB ₂
$T_m, ^\circ\text{C}$	3120	2850	3800	2050	2950
$T^*, ^\circ\text{C}$	1890	1500	2185	1250	1070
HV, ГПа	24	17,8	22	20	33
C	1,08	1,89	1,06	0,94	1,06
δ_H	0,46	0,81	0,46	0,41	0,51

Ниже T^* возможно проявление хладноломкости и стандартные механические испытания малоэффективны. В этом широком температурном интервале методика индентирования успешно используется для изучения механических свойств ТС. В наиболее хрупких ТС наблюдается два интервала на температурной зависимости твердости (рис.1).

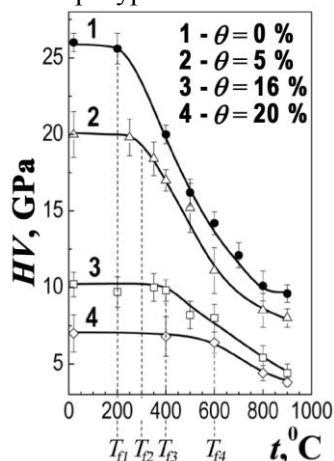


Рис.1. Влияние пористости на температурную зависимость твердости SiC. $T_{f1}, T_{f2}, T_{f3}, T_{f4}$ – температура вязко-хрупкого перехода соответственно.

Полученные механические свойства, в частности, характеристика пластичности δ_H , могут быть сопоставлены с электронным строением ТС.

Граница между этими интервалами температура T_f может рассматриваться как температура вязко-хрупкого перехода при индентировании.

Предел текучести σ_s связан с твердостью по Мейеру NM соотношением: $NM=C \cdot \sigma_s$, где C – параметр Тэйбора. По величине NM и упругим характеристикам рассчиты-

вается величина C и предел текучести [1]. Для ТС обычно $1 < C < 2$.

По зависимости $\sigma_s(T)$ определяют энергию активации движения дислокаций и активационный объем, а также напряжение Пайерлса-Набарро.

Характеристика пластичности материала δ_H может быть рассчитана по уравнению [2]:

$$\delta_H = 1 - 14,3 \cdot \left(1 - \nu - 2\nu^2\right) \frac{HV}{E},$$

где HV – твердость материала при индентировании четырехгранным индентором Виккерса, E – модуль Юнга и ν – коэффициент Пуассона материала.

При изучении нанотвердости необходимо исключить влияние масштабного фактора, определяя твердость не при постоянной нагрузке, а при постоянной величине отпечатка твердости [3].

По длине микротрещин в углах отпечатка микротвердости определяют трещиностойкость материала. В нижнем температурном интервале может быть определено напряжение разрушения и даже параметр Вейбулла m [4].

Таким образом, методика индентирования в отличие от стандартных методов определения механических свойств, позволяет на хрупких при стандартных механических испытаниях ТС изучить особенности дислокационного механизма деформации и получить комплекс механических свойств прочности и пластичности. Этот же комплекс механических свойств может быть получен на покрытиях из ТС. Полученные механические свойства, в частности, характеристика пластичности δ_H , могут быть сопоставлены с электронным строением ТС.

Литература

1. В.А.Galanov, Yu.V.Milman, S.I.Chugunova et al. Crystals, 2017, vol.7, No.3, p.87-99.
2. Yu.V.Milman, В.А.Galanov, S.I.Chugunova. Acta Met. and Mater., 1993, v.41, No.9, p.2523-2532.
3. Yu.V.Milman, A.A.Golubenko, S.N.Dub. Acta Materialia, 2011, vol.59, p.7480-7487.
4. Б.А.Галанов, О.Н.Григорьев. Электронная микроскопия и прочность материалов, 2006, вып. 13, с.4-42.

ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

¹Горбань В.Ф., ¹Крапива Н.А., ²Андреев А.А.,
¹Карпец М.В., ¹Фирстов С.А., ¹Даниленко Н.А.

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул.
Кржижановского, 3, г. Киев, Украина

²Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт, ул.
Академическая 1, г. Харьков

Появление нового класса металлических многокомпонентных высокоэнтропийных тугоплавких соединений обусловили их крайне слабую изученность, а потенциально перспективные эксплуатационные свойства таких материалов и покрытий открывают широкие возможности для их исследований.

Работа посвящена исследованию свойств оксидных, карбидных и нитридных соединений и покрытий на основе различных металлов.

Покрытия получали различными методами. Вакуумно-дуговое напыление проводили в усовершенствованной установке «Булат-6». Использовался метод ионного распыления в плазме сжатого вакуумно-дугового разряда.

Исходными материалами для получения покрытий были выбраны литые ВЕС на основе твердых растворов с ОЦК, ОЦК-ГЦК решеткой и смеси ОЦК+Фаза Лавеса. Все они обладали высокой твердостью в области 3,4-7,2 ГПа.

Для получения покрытий использовались различные среды. Так при напылении в вакууме и аргоне покрытия сохраняли свой фазовый состав. Твердость таких покрытий возросла до значений 6,5-19,0 ГПа в зависимости от среды напыления. Отношение H/E_r существенно возросло до значений 0,06-0,09.

Исследовано влияние режимов напыления на структуру и физико-механические характеристики магнетронных покрытий.

Нитридные высокоэнтропийные покрытия полученные вакуумно-дуговым методом при подаче на подложку постоянного отрицательного потенциала и давления азота от 0,27 до 0,66 Па, обладали высокими значениями твердости порядка 50-60 ГПа и контактного модуля упругости 320-400 ГПа.

Выявлено, что покрытия, полученные в плазме сжатого разряда, обладали меньшими значениями твердости порядка 42-52 ГПа, но в структуре покрытия капельная составляющая

отсутствует. Проведены электронно-микроскопические исследования данных покрытий. Показано их кластерное строение. Несмотря на существенный разброс в химическом составе рассчитанный усредненный атомный радиус в точках анализа отличается не более, чем на 2 %.

Впервые получены высокоэнтропийные карбидные покрытия как в литом так и в виде покрытий. Литые высокоэнтропийные карбиды получали сплавлением различных карбидов. Покрытия получали напылением литого высокоэнтропийного сплава в плазме дугового разряда в смеси аргона и C_2H_2 . Характеристики твердости высокоэнтропийных карбидов находятся в диапазоне 42-48 ГПа, контактный модуль упругости – 270-330 ГПа. Установлена зависимость физико-механических свойств высокоэнтропийного карбидного покрытия от состава смеси

Получены и исследованы оксидные высокоэнтропийные покрытия. Покрытия получали распылением литого высокоэнтропийного сплава в плазме дугового разряда в смеси аргона с кислородом при рабочем давлении ~0,5 Па. Для оксидных высокоэнтропийных покрытий характерны твердости на уровне 23-28 ГПа, контактный модуль упругости – 210-230 ГПа. Отжиг оксидного высокоэнтропийного покрытия на воздухе по режиму 1100 С-5 час. привел к снижению твердости до 17 ГПа.

В работе проведены исследования износостойкости полученных покрытий в паре алмаз-высокоэнтропийное покрытие. Показано, что коэффициент трения для оксидных и нитридных покрытий находится на уровне 0,05-0,09. Для карбидных покрытий он увеличивается до 0,12-0,15. Наибольший разброс зафиксирован для вакуумных покрытий. В зависимости от состава он колеблется от 0,15 до 0,45.

ГРАФЕНОПОДОБНЫЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДЫ d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ НАНОСТРУКТУРЫ: ИЗ ПРОШЛОГО - В БУДУЩЕЕ

Куликов Л.М.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина; e-mail: kulikovl@ipms.kiev.ua

Представленный обзор посвящен исследованиям в областях химии, технологий и материаловедения слоистых дихалькогенидов d-переходных металлов, которые были выполнены в Институте проблем материаловедения НАН Украины. Эти систематические исследования были инициированы Самсоновым Г.В. и Оболончиком В.А. в 1965 г.: показаны основные этапы, достижения и результаты выполненных работ.

В настоящее время в ИПМ НАНУ выполняются междисциплинарные исследования по нанохимии, нанотехнологиям и управлению свойствами графеноподобных дихалькогенидов d-переходных металлов, а также их ван-дер-Ваальсовых наноструктур для создания новых 2D наноматериалов. В этой связи излагаются современные мировые тенденции развития указанных исследований, их приоритеты, основные проблемы и возможные решения.

Полупроводниковые графеноподобные дихалькогениды d-переходных металлов (2D TMD, 2H-MCh_2 , $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}, \text{Re}, \text{Ch} = \text{S}, \text{Se}$, “ultrathin nanosheets”; “few-layers nanoparticles”, “single layer”) – неорганические структурные аналоги графена. В настоящее время нанослои 2D TMD и их ван-дер-Ваальсовы наноструктуры (2D/2D, включая графен, 2D/3D, 2D/1D, 2D/0D) перспективны для многих новых применений (наноэлектроника, нанокатализ, нанооптоэлектроника, наносенсоры, биомедицинские наноматериалы и т. д.), поскольку обладают уникальными структурно- и поверхностно-чувствительными полупроводниковыми свойствами. Нанослои 2D TMD и их ван-дер-Ваальсовы наноструктуры (наноконпозиты) рассматриваются как прорыв для создания высокотехнологичных 2D наноматериалов нового поколения.

На основании литературных данных и собственных результатов, анализируются основные проблемы 2D-нанотехнологий:

- структурные и технологические преимущества графеноподобных 2D TMD, а также их физические свойства в сравнении с аналогичными характеристиками для других 2D соединений;

- современное состояние развития нанотехнологий графеноподобных 2D TMD;

- современные проблемы управления структурно- и поверхностно-чувствительными полупроводниковыми 2D свойствами;

- последние, наиболее важные результаты исследований структурно-, поверхностно-чувствительных физических свойств графеноподобных 2D TMD.

Анализируются различные стратегии создания графеноподобных 2D TMD - новых 2D наноматериалов:

- управление величинами запрещенных зон;
- контроль дефектности и пористости;
- сенсбилизация и функционализация поверхности;

- управление размерными свойствами;
- инженерия 2D наноструктур с увеличенным количеством активных центров (“edge states”);

- функциональная архитектура 2D-самосборки;

- управление структурно-, и поверхностно-чувствительными полупроводниковыми 2D свойствами (допирование, интеркаляция);

- создание p-n-наногетеропереходов для различных ван-дер-Ваальсовых наноструктур: 2D/2D, включая графен, 2D/3D, 2D/1D, 2D/0D).

Развитие нанохимии графеноподобных 2D TMD и ван-дер-Ваальсовых наноструктур на их основе в сочетании с новыми технологическими решениями позволит управлять полупроводниковыми свойствами в очень широких пределах, что является основой для понимания фундаментальных положений «нанонаук», а также для разработок высокоэффективных “high-tech” 2D наноматериалов на уровне крупномасштабного производства.

ПОЛИКОМПОНЕНТНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ

Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3. Киев, 03680, Украина, E-mail sfirstov@ukr.net

В последние годы резко возросло количество работ, в которых детально изучаются особенности структуры и соответственно свойств не только бинарных, но и трех - четырехкомпонентных, а также поликомпонентных соединений.

Среди трехкомпонентных систем можно выделить группу так называемых наноламинатов (т.н. MAX –фаз), которые обладают слоистой структурой и низким сопротивлением сдвигу по базисной плоскости, что обеспечивает уникальной сочетание свойств прочности, жаропрочности с некоторой низкотемпературной пластичностью. Рассмотрены некоторые особенности температурной зависимости прочностных характеристик Ti_3SiC_2 , Ti_4AlN_3 , Ti_3AlC_2 .

Хорошо установлено, что высокие уровни жаропрочности интерметаллидов типа Ni_3Al , Ti_3Al , $TiAl$ обусловлены особенностями движения сверхдислокаций в таких структурах. Легирование таких бинарных соединений позволяет существенно изменять строение таких фаз. Среди интерметаллидных фаз привлекает внимание переход от бинарных соединений типа A_xB_y к составам, когда на узлах типа А и В могут находиться другие элементы. Так, например, при легировании Ti_3Al цирконием и кремнием возникает соединение $(Ti,Zr)_3(Al,Si)$.

Установлены некоторые закономерности образования σ -, μ -фаз, фаз Лавеса [2]. Фаза Лавеса образуется, если два элемента имеют различие радиусов более 15% и большую теплоту смешения. Для образования μ -фазы нужно наличие двух групп элементов с разными радиусами, например, $(Fe,Co,Ni)_3(Mo,W)_2$. σ - фазы возникают при электронной концентрации 6,7 -7,2 эл/атом и состоят из так называемых сигмаобразующих элементов (Fe,Cr, Mn,Mo,Co,Ni,V)

Представляет интерес образование высокоэнтропийных интерметаллидов в системе из 5-6 и более элементов

Характерной особенностью поликомпонентных (высокоэнтропийных) сплавов и фаз является высокая энтропия смеси, наличие серьезных дисторсий, связанных со смещением по сути всех атомов из идеальных узлов кристаллической решетки.

При повышении энтропии интерметаллидные фазы могут превратиться или в твердый раствор, или перейти в аморфное состояние.

Можно ожидать также, что неизбежное при таком легировании понижение степени порядка может привести к повышению пластичности таких фаз и, соответственно, повышению пластичности сплавов упрочненных поликомпонентными интерметаллидными фазами. Некоторая потеря жаропрочности самих фаз при таком легировании может компенсироваться аномально высоким твердорастворным упрочнением в высокоэнтропийной металлической матрице и жаропрочность сплава в целом может оказаться довольно высокой.

Этот путь представляется перспективным для разработки нового поколения жаропрочных материалов.

Перспективным направлением является получение необычных двумерных интерметаллидов на базе MAX - фаз и большой группы слоистых материалов.

1. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Иванова И.И., Печковский Э.П. Механические свойства пористых нано-ламинатов-композитов Ti_3SiC_2/TiC , Ti_3SiC_2/TiC , и Ti_4AlN_3/TiN в интервале температур 20-1300 °C // Порошковая металлургия. - 2010. - № 7-8. - С.56-67.

2. Горбань В.Ф., Крапивка Н. А., Фирстов С. А. Высокоэнтропийные сплавы-электронная концентрация - фазовый состав - параметр решетки - свойства// ФММ, 2017, том 118, № 8, с. 1–13

ОПТИМІЗАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК n-ZnO ТА p-NiO, ОСАДЖЕНИХ МЕТОДАМИ МАГНЕТРОННОГО ТА ІОННО-ПРОМЕНЕВОГО РОЗПИЛЮВАННЯ

Євтушенко А., Карпина В., Биков О., Оліфан О., Душейко М.⁽¹⁾, Мамикін С.⁽²⁾, Ткач В.⁽³⁾, Лашкарьов Г.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України, 03680, Київ-142, Україна, e-mail: a.ievushenko@yahoo.com

⁽¹⁾Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут ім. І. Сікорського”, пр. Перемоги 37, 03056, Київ, Україна, e-mail: mgd61@ukr.net

⁽²⁾Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 41, 03680, Київ, Україна, e-mail: smamykin@gmail.com

⁽³⁾Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074, Київ, Україна, e-mail: tkach@ism.kiev.ua

Прозорі електронні пристрої (ПЕП) зазвичай використовують р-n перехід та польовий транзистор на основі прозорих оксидних напівпровідників (ПОН). ПЕП привертають значну увагу завдяки їхньому великому потенційному застосуванню у технології відображення, ультрафіолетовій оптоелектроніки та перетворенні енергії [1]. Висока оптична прозорість у видимому діапазоні, низька концентрація дефектів та простий процес нанесення ПОН є дуже важливими для розробки високоефективних ПЕП. Тому представляє великий інтерес вивчення впливу технології осадження на оптичні та електричні властивості плівок ПОН як матеріалів р-n переходу, що є ключовим елементом ПЕП. ZnO являється одним з найбільш широко використовуваних ПОН електронного типу провідності для створення р-n переходу через розповсюдженість його вихідних елементів, широку прямозонну заборонену зону і багато технологій осадження. NiO, як перспективний ПОН р-типу з забороненою зоною 3,4 eV, може бути вибраний для формування р-n переходу з ZnO. Крім того, існує лише одна стабільна фаза в подвійній системі Ni-O, що дозволяє легко виготовляти тонкі плівки з однофазним NiO. Тому розробка технології вирощування високоякісних плівок n-ZnO та p-NiO як матеріалів ПОН для проектування ПЕП є важливою і актуальною задачею сучасного матеріалознавства.

Реактивне іонно-променеве розпилювання (РІПР) та магнетронне розпилювання (МР) були використані для вирощування плівок n-ZnO та p-NiO. РІПР та МР вважаються найбільш цікавими методами

вирощування плівок завдяки їх хорошій адгезії, однорідності плівок на великих площах підкладок та легкому контролю над складом нанесених плівок. Тому наша доповідь присвячена оптимізації технологій вирощування провідних плівок n-ZnO та p-NiO, вирощених методами РІПР та МР.

Проаналізовано та обговорено вплив технологічних параметрів методів осадження РІПР та МР на структуру, морфологію, оптичні та електричні властивості плівок ZnO та NiO, нанесених на Si та скляні підкладки. Основні висновки: (i) плівки ZnO, осаджені в умовах збагачення киснем, демонструють провідність р-типу, яка, втім, не була стабільною з часом; (ii) Найкраща структурна якість провідних тонких плівок ZnO спостерігалася у зразках, вирощених методом РІПР, при температурі підкладки 200-250 °C та прискорюючій напрузі 6 кВ; (iii) Показано, що зниження тиску кисню в камері осадження та підвищення температури підкладки, потужності магнетрону та тиску аргону приводять до поліпшення структурної якості плівок р-типу NiO, осаджених методом МР.

[1] Y.B. Wang, X.H. Wei, L. Chang, D.G. Xu, B. Dai, J.F. Pierson, Y. Wang *Vacuum* 149: 331 (2018).

Секция 1 (А).
***Электронное строение и свойства
тугоплавких соединений.***

ПЕРШОПРИНЦИПНІ ЗОННІ РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ Tl_4HgI_6

Лаврентьєв А.А.⁽¹⁾, Габрельян Б.В.⁽²⁾, Ву Т.В.⁽³⁾, Лужний І.В.⁽⁴⁾, Парасюк О.В.⁽⁵⁾,
Денисюк Н.М.⁽⁴⁾, Хижун О.Ю.⁽⁴⁾

⁽¹⁾Кафедра електротехніки та електроніки, Донський державний технічний університет,
вул. Гагаріна, 1, 344010 Ростов-на-Дону, Російська Федерація

⁽²⁾Кафедра обчислювальної техніки та автоматизованого системного програмного
забезпечення, Донський державний технічний університет,
вул. Гагаріна, 1, 344010 Ростов-на-Дону, Російська Федерація

⁽³⁾Відділ обчислювальної фізики, Інститут обчислювальної науки, Університет Тон Дук Танг,
м. Хошімін, В'єтнам

⁽⁴⁾Інститут проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України, вул. Кржижановського,
3, Київ, 03680, Україна, e-mail: luzhnyi92ivan@gmail.com

⁽⁵⁾Кафедра неорганічної та фізичної хімії, Східноєвропейський національний університет,
проспект Волі, 13, 43025 Луцьк, Україна

Галогеніди з загальною формулою Tl_4BX_6 (де В - Cd, Hg, Pb, X - Cl, Br, I) належать до важливого класу сполук, що мають широкі вікна прозорості, починаючи від видимої до далекої ІЧ областей. Вказані галогеніди є дуже перспективними матеріалами для застосування в нелінійних оптичних пристроях, детекторах іонізуючого випромінювання, датчиках для вимірювання температури, іонно-селективних електродах.

В літературі існують різні дані стосовно кристалічної структури Tl_4HgI_6 . Раніше, вважалося, що центросиметрична $P4/mnc$ та нецентросиметрична $P42bc$, тетрагональні просторові групи добре описують кристалічну структуру сполуки Tl_4HgI_6 . Проте останні дослідження стехіометричного галогеніду Tl_4HgI_6 [1] показали, що він кристалізується в просторовій групі $P4nc$ з параметрами елементарної комірки $a = 0,416$ (3) нм і $c = 0,9237$ (5) нм.

У даній роботі ми провели обчислення зонної структури Tl_4HgI_6 , застосовуючи два наближення для обмінно-кореляційного потенціалу, а саме узагальнене градієнтне наближення Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) та модифікований обмінний потенціал Becke-Johnson (MBJ). Крім того, використовували метод GGA+U, а також враховували спин-орбітальні (SO) ефекти. Наші результати вказують на те, що найкраще узгодження з експериментальними рентгенівськими фотоелектронними спектрами (XPS) досягається при обчисленнях методом MBJ+U+SO. Результати розрахунків вказують на те, що у верхній та центральній частинах валентної зони Tl_4HgI_6

переважають вклади $I5p$ станів, а основний внесок в нижній частині зони здійснюють $Tl6s$ та $Hg6s$ стани.

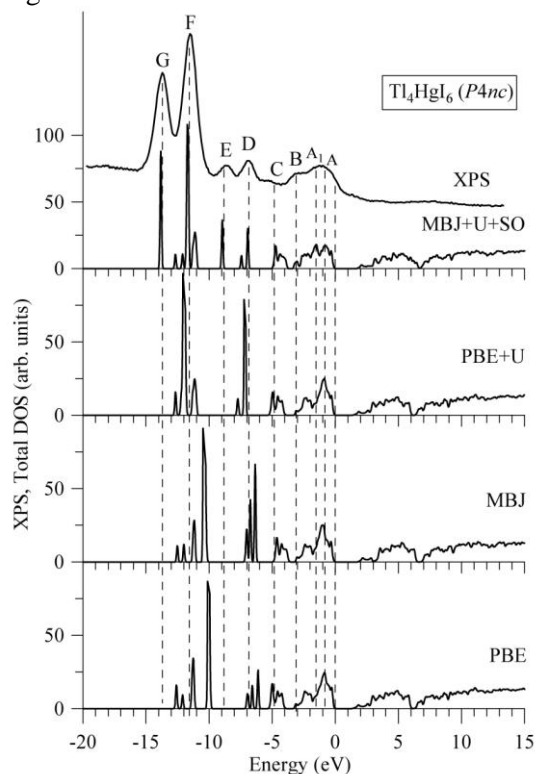


Fig. 1. DFT розрахунки загальної щільності станів Tl_4HgI_6 , виконані із застосуванням різних обмінно-кореляційних потенціалів.

Література

1. O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun, M. Piasecki, I.V. Kityk, G. Lakshminarayana, I. Luzhnyi, P.M. Fochuk, A.O. Fedorchuk, S.I. Levkovets, O.M. Yurchenko, L.V. Piskach. Synthesis, structural, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies and IR induced anisotropy of Tl_4HgI_6 single crystals // Mater. Chem. Phys. –2017. –Vol. 187. –P. 156–163.

AB INITIОТЕРМОДИНАМИКА 2H-MoS₂ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Васильев А. А.

Институт проблем материаловедения НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, 03680, Киев, Украина

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», пр. Победы, 37, Киев, Украина, 03056, o.vasiliev@kznh.kpi.ua

Слоистый гексагональный дисульфид молибдена 2H-MoS₂ сейчас находится на технологической передовой, в связи с его наноструктурами, полупроводниковыми свойствами и перспективами использования в нанокомпозитах. Поэтому его надежные термодинамические свойства, а также понимание их формирования, имеет исключительное технологическое значение. В последнее десятилетие теория функционала электронной плотности (DFT) нашла широкое распространение как инструмент квантово-химических расчетов твердых веществ. В настоящее время она может надежно прогнозировать численные значения термодинамических функций, но редко для этого используется. Цель этой работы рассчитать низкотемпературную теплоемкость и стандартные значения термодинамических свойств 2H-MoS₂ используя DFT и сравнить их с надежными литературными данными.

Для расчетов был использован пакет программ *Quantum Espresso* с приближением локальной плотности (LDA) в качестве обменно-корреляционного потенциала (было показано, что оно работает лучше для структур со связью Ван-дер-Ваальса[1]). Фононный спектр и плотность состояний (ФПС) были рассчитаны для 2H-MoS₂ с использованием теории возмущения функционала плотности. Теплоемкость получена интегрированием ФПС с учетом статистического распределения фононов по энергии. Энтальпия, энтропия и энтальпия образования рассчитаны по классическим термодинамическим соотношениям.

Результаты расчета теплоемкости приведены на рис. 1 вместе с литературными данными [2] и показывают хорошее согласование с последними до приблизительно 240 К. Отличие между двумя наборами данных при более высоких температурах обусловлены, вероятно, погрешностью эксперимента и вкладом термического расширения.

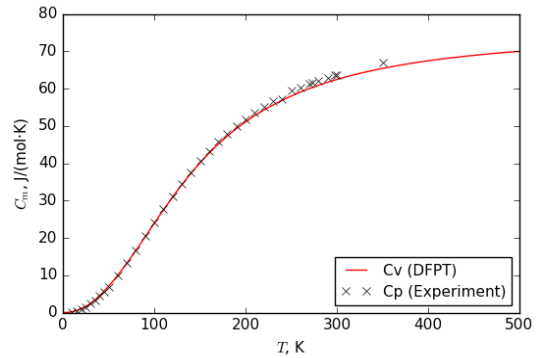


Рис. 1–Теплоемкость 2H-MoS₂

Значения термодинамических функций при 298 К приведены в табл. 1, вместе с литературными данными[2] для сравнения, и они также демонстрируют хорошее согласование, несмотря на то, что вклад за счет термического расширения не учтен.

Таблица. 1 Термодинамические функции 2H-MoS₂ при 298,15 К

Function	ΔH_f kJ/mol	C_p J/(mol K)	S, J/(mol K)	$H(T) - H(0K)$, kJ/mol
Calculation	274,6 (Exp.) 280,7 (Relax.)	61,95	61,63	10,33
Experiment	275±5	63,55	62,74	10,58

Энтальпия образования, рассчитанная из экспериментальной геометрии, согласуется с литературой лучше, чем из релаксированной решетки, хотя оба значения находятся практически в границах погрешности эксперимента.

Хорошее согласование результатов расчета и литературных данных демонстрирует надежность численного прогнозирования термодинамических свойств при помощи DFT.

1. Molina-Sánchez A., Wirtz L. Phys. Rev. B - 2011. Vol. 84, № 15.
2. McBride J.J., Westrum E.F. J. Chem. Thermodyn. 1976. Vol. 8, № 1. P. 37–44.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ НИТРИДОВ, СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Урбанович В.С., Маликина Т.Д., Лавыш Е.О.

ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", Минск

urban@physics.by

Сверхтвердые композиционные материалы на основе кубического нитрида бора широко используются в металлообработке. Большинство таких материалов имеет микрокристаллическую структуру. В последнее время возрос интерес к нанокристаллическим материалам в связи с возможностью повышения их физико-механических характеристик. В настоящее время свойства и условия получения сверхтвердых композиционных материалов на основе кубического нитрида бора с нанокристаллической микроструктурой изучены недостаточно.

Целью данной работы являлось исследование плотности и твердости композита Q на основе нитридов кремния и титана с оксидным связующим [1] с добавкой кубического нитрида бора cBN различной зернистости в зависимости от температуры спекания в диапазоне 1200 – 1800 °С при давлении 5 ГПа. В качестве компонентов исходной шихты использовались нано- и субмикронный порошки кубического нитрида бора в количестве 50 масс. %. Спекание производилось в модернизированном устройстве высокого давления «типа наковальни с углублениями» на прессовой установке ДО137А усилием 5 МН. Твердость по Виккерсу и Кнупу определялась при нагрузке на индентер 10 Н. На рис. 1 представлены результаты измерения свойств композита в зависимости от температуры спекания и дисперсности порошка cBN.

Установлено, что композит Q-cBN с добавкой нанокристаллического кубического нитрида бора обладает наиболее высокой твердостью. При этом оптимальная температура его спекания приблизительно на 250 °С ниже, чем в случае использования субмикронного порошка кубического нитрида бора.

В результате проведенных исследований получен новый сверхтвердый наноструктурный материал «Беланит», имеющий твердость по Кнупу 26,1-27,6 ГПа, по Виккерсу 42,5-46,5

ГПа с плотностью 3,40 г/см³ и модулем упругости до 535 ГПа, перспективный для использования в металлообрабатывающем инструменте. Разработана технология изготовления сменных неперетачиваемых пластин с напайными элементами из разработанного сверхтвердого материала Q-cBN (нано) (рис. 2).

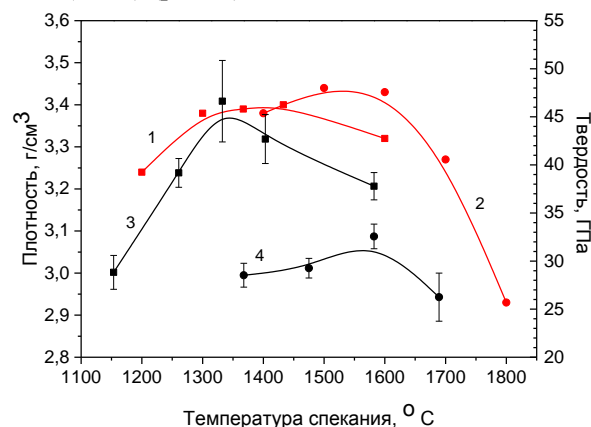


Рис. 1. Зависимость плотности (1,2) и твердости по Виккерсу (3,4) композита от температуры спекания и дисперсности исходного порошка BN_{cf}: 1,3 - 50 % BN_{cf} (нано), 2,4 - 50 % BN_{cf} (субмикро).

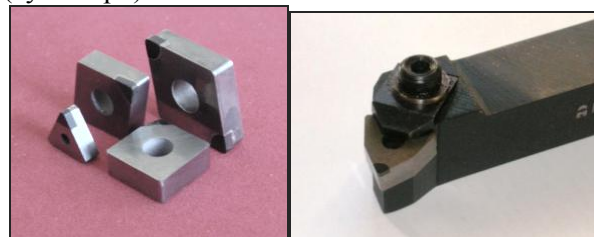


Рис. 2. Многогранные твердосплавные пластины с напайными режущими элементами из «Беланита» и вид реза с механическим креплением.

Литература

1. High pressure sintering and physical and mechanical properties of Si₃N₄-TiN based nanocomposites / V.S.Urbanovich, M.D.Vlajic, V.D.Krstic, Ch.Zhou // European Congress and Exhibition on Edvanced Materials and Processes (EUROMAT-2015), Warsaw, Poland, 20-24 September, 2015.-P.2513.

ПОЛИГОНИЗАЦИЯ В СТРУКТУРЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРОПРОВОДОВ

Дмитрик В.В., Глушко А.В.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 61002,
г. Харьков, ул. Кирпичова, 2, svarka126@ukr.net

Металл сварных соединений паропроводов (стали 15Х1М1Ф, 12Х1МФ) длительно, больше 270000 ч, эксплуатируемых в условиях ползучести $T_3=545^{\circ}\text{C}$, $P_3=25$ МПа постепенно разупрочняется. В большей степени, чем основной металл.

Дислокации в исходной структуре сварных соединений рассредоточены беспорядочно и в процессе их наработки могут частично анигилировать, а частично при движении с определенным их перераспределением, образовывать путем деформации стенки дислокаций одного знака. Такие стенки располагаются перпендикулярно действующей плоскости скольжения, характеризуются относительно малой энергией и представляются как границы весьма совершенных субзерен с их незначительным различием по ориентировке. Образующееся структурное состояние можно рассматривать как разновидность процесса полигонизации, имеющего место при локальной деформации металла сварных соединений, составляющей 3-8%. При наличии относительно мелких, с взаимной ориентировкой субзерен, когда твердость уменьшается примерно 10%, отмечается сужение рентгеновских линий. Полигонизация металла сварных соединений, характеризуется значительной структурной неоднородностью, которая образуется при одновременном скольжении и переползании дислокаций. В условиях ползучести субграницы могут образовывать как имеющиеся дислокации, так и те, что зародились вновь. Формированию дислокационных петель способствуют рабочие напряжения. Смещение концентрации напряжений в кристаллах α -фазы, что вызвано перемещением дислокаций, приводит к постепенному образованию новых петель по всему кристаллу. После образования первых петель последующее их образование ускоряется. Субграницы преимущественно образуются в результате перераспределения имеющихся дислокаций и путем перемещения образующихся (новых) дислокаций. Наличие

образовавшихся субграниц, в которых дислокации расположены на близком расстоянии одна от другой представляет, что дислокации переползают из своих плоскостей скольжения. Подтверждается положением Котрелла, что распад полос астеризма на точки, связан с образованием стенок из дислокаций. Такое структурное состояние является энергетически более выгодным.

Движение дислокаций, а также их перераспределение обеспечивает образование различных за размерами ячеек, взаимная разориентировка которых является незначительной. Субграницы представляются как совокупность параллельных дислокаций, перемещение которых происходит по основной системе скольжения $\langle 111 \rangle$. Полигонизационные границы перпендикулярны главной плоскости скольжения. Участки между субграницами представляют субзерна или фрагменты. Полигонизационные границы состоят преимущественно из краевых дислокаций. Формирование полигональной структуры зависит от скорости переползания дислокаций, которую контролирует энергия дефектов упаковки (уровень разщепления дислокаций), являющейся в кристалле α -фазы относительно низкой. Сегрегация хрома и молибдена, элементов замещения, в приграничных зонах зерен α -фазы локально снижает эффект проявления полигонизации. Однако, проявление полигонизации в большей степени отмечается в центральных зонах зерен. Сегрегация хрома и молибдена в приграничных зонах снижает скорость роста субзерен. Происходит образование одного субзерна из двух, чему способствует слияние их границ. Отмечается перемещение и частичная ликвидация участков границ зерен.

Изучение особенностей полигонизации целесообразно для разработки концепции создания нового поколения теплоустойчивых и жаропрочных сталей.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТВЕРДОСТИ АЛМАЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И МИКРО-РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Дуб С.Н., Литвин П.М.⁽¹⁾, Стрельчук В.И.⁽¹⁾, Николенко А.С.⁽¹⁾, Стубров Ю.⁽¹⁾,
Петруша И.А., Ивахненко С.А., Taniguchi T.⁽³⁾

Институт сверхтвёрдых материалов НАН Украины, Киев – 074, Автозаводская 2,
Lz@ism.kiev.ua, dialab@ism.kiev.ua, sioz@ismv13.kiev.ua

⁽¹⁾Институт физики полупроводников НАН Украины, Киев – 66, Пр. Науки 41,
plyt@isp.kiev.ua, strelch@isp.kiev.ua, nikolenko_mail@ukr.net

⁽²⁾National Institute for Materials Science, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan,
taniguchi.takashi@nims.go.jp

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) применялась для получения 3D изображения отпечатка Виккерса на грани (111) синтетического алмаза типа Ib. Конфокальная рамановская спектроскопия и Kelvin probe force microscopy (KPFM) применялись для исследования структуры материала в отпечатке. Было установлено, что отпечаток Виккерса на поверхности алмаза не имеет резких и четких границ (Рис. А и В). Однако, применение АСМ в режиме фазового контраста выявило новую вязкоупругую фазу в отпечатке (Рис. С). Рамановская спектроскопия и KPFM показали, что новая фаза в отпечатке – это графит. Вероятно, что при внедрении индентора в алмаз образовывалась

неизвестная фаза высокого давления углерода, которая при снижении давления превращалась в графит [1]. Площадь слоя графита в отпечатке на поверхности алмаза принималась нами за площадь контакта под нагрузкой и использовалась для определения твердости. Кроме того, определение твердости алмаза было выполнено с учетом упругой деформации алмазного индентора во время испытаний. Это дало нам возможность значительно повысить точность определения твердости алмаза. Было получено, что твердость по Виккерсу грани (111) синтетического алмаза типа Ib при нагрузке 5 Н равна 79,7 ГПа.

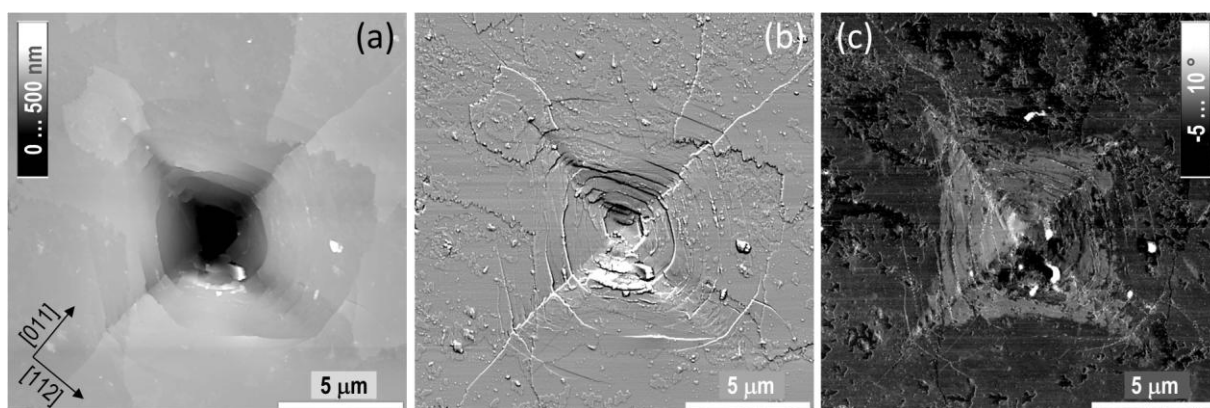


Рис. АСМ изображение отпечатка Виккерса на грани (111) синтетического алмаза. *a* – АСМ в режиме топографии поверхности, *b* – производная от рис. *a*, *c* – фазовый контраст.

[1] Y.G. Gogotsi, A. Kailer, K.G. Nickel, Transformation of diamond to graphite. Nature (1999), Vol. 401, PP. 663–664.

ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ АМОРФНОГО ДИСИЛИЦИДА КОБАЛЬТА

Стецун А.И.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, ул. Кржижановского, 3, г. Киев – 142, 03680, Украина
Электронная почта stetsun387@gmail.com

Активное использование силицидов кобальта в микроэлектронике и наноэлектронике вызвало необходимость детального изучения электрофизических свойств таких материалов. Силициды кобальта нашли применение при производстве СБИС, определенных элементов электронной техники [1, 2]. Распространенным методом получения элементов схем микро и нано электроники является использование пленок тугоплавких материалов. Осажденные на ненагретую подложку пленки силицидов кобальта являются аморфными. Поэтому возникает необходимость знать основные особенности плотности электронных состояний таких материалов.

Настоящая работа посвящена изучению плотности электронных состояний аморфного дисилицида кобальта. Плотность электронных состояний рассчитывалась на основе экспериментально исследованных [3] спектральных зависимостей оптических постоянных данного материала. В основу расчета были положены теоретические выражения, полученные в монографии Нобелевского лауреата Н. Мотта и Э. Дэвиса [4]. Применяемая нами методика расчета описана в научной статье [5]. В результате проведенных расчетов установлено, что вершину валентной зоны аморфного CoSi_2 в значительной мере формируют d-электроны кобальта. Эти d-электроны дают существенный вклад также в плотность электронных состояний зоны проводимости вместе с 4s электронами кобальта. Также необходимо заметить, что орбитальные электроны кремния обеспечивают вклад в плотность электронных состояний дисилицида кобальта в валентной зоне и в зоне проводимости.

Литература.

1. Курганский С.И., Переславцева Н.С., Физика твердого тела, 2000, т. 42, вып. 8, с.1499.
2. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник.

Редактор Косолапова Т.Я., М., Metallurgy, 1986, 906 с.

3. Сидоренко С.И., Макогон Ю.М., Волошко С.М. Матеріалознавство тонкоплівкових наноструктур. Дифузія і реакції, К., Наукова думка, 2000., 571 с.

4. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах, М., Мир, 1982, 664 с.

5. Стецун А.И., Дворина Л.А., Расчет плотности электронных состояний аморфного дисилицида молибдена // Математические модели и вычислительный эксперимент в материаловедении, 2007, вып.9, с.103.

АТОМНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНОГО SiCN

Шевченко Р.В., Иващенко В.И.⁽¹⁾, Шевченко В.И.⁽¹⁾

Национальный педагогический университет, Киев, shevvaaa@gmail.com

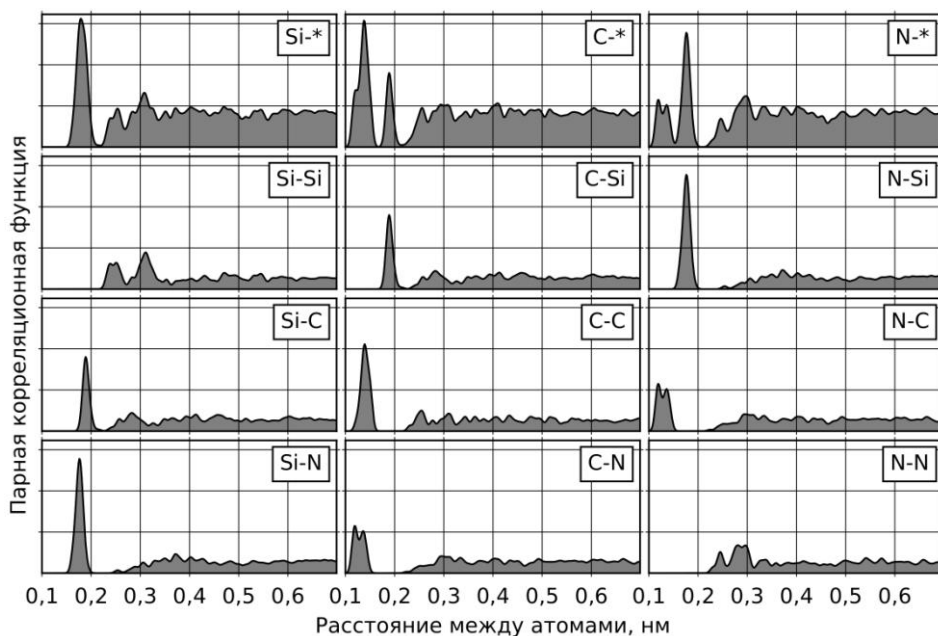
⁽¹⁾Институт проблем материаловедения, Киев, vishevchenko23@gmail.com

Тонкие пленки кремниевого нитрида углерода (SiCN) используются как защитные и износостойкие [1]. Аморфный SiCN имеет стабильную структуру и высокое сопротивление окислению при температурах выше 1500°C [2]. Пленки SiCN перспективны для микроэлектроники и покрытий.

Моделирование аморфной атомной структуры $Si_{43}C_{43}N_{42}$ проводилось при помощи

первопринципной квантовой молекулярной динамики с пакета программ «Quantum ESPRESSO» [3]. Для вычисления взаимодействия между электронами и ионами использовались ультра-мягкие псевдопотенциалы Вандербилта.

На рисунке представлены парциальные парные корреляционные функции полученной аморфной структуры.



Видно, что в ближайшем окружении атомов Si и N отсутствуют одноименные атомы. В случае атома Si это можно объяснить тем, что радиус такого атома значительно больше радиусов атомов C и N. Что касается отсутствия атомов N в ближайшем окружении атомов N, то это можно связать с более сильным взаимодействием атомов N с атомами Si и C в сравнении с взаимодействием атомов N между собой.

В ближайшем окружении атомов Si количество атомов N значительно превышает число атомов C. Подобная картина наблюдается и в случае ближайшего окружения атомов N, где атомов Si значно больше, чем атомов C. Такое группирование можно связать с тем, что связи между атомами Si и N крепче чем связи Si-C и C-N.

Наиболее вероятные кратчайшие расстояния между атомами, определенные по пикам парциальных парных корреляционных функций, такие: 0,127(C-N), 0,139(C-C), 0,176(Si-N), 0,189(Si-C), 0,245(Si-Si) и 0,245(N-N) нм. Все расстояния, кроме последнего, немного меньше кратчайших межатомных расстояний в соответствующих кристаллах. Возможно такое уменьшение длины межатомных связей обусловлено увеличением их кратностей.

1. Awad Y., El Khakani M. A., Aktik C. *et al.* Surf. Coat. Technol. – 2009. – **204**, No. 4. – P. 539.
2. Riedel R., Kleebe H.-J., Schönfelder H. *et al.* Nature. – 1995. – **374**, No. 6522. – P. 526.
3. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. *et al.* J. Phys. Condens. Matter. – 2009. – **21**, No. 39. – 395502.

STABILITY PROPERTIES OF NBC-SiC ALLOYS FROM FIRST PRINCIPLES

Mediukh N.R., Ivashchenko V.I., Shevchenko V.I.

Institute for Problems of Material Science, NAS of Ukraine,

Krzhyzhanovsky str. 3, 03680 Kyiv-142, Ukraine, e-mail: nazar.medykh@gmail.com

Solid solutions based on transition metal compounds (MX) are widely investigated due to their unique properties. They combine good mechanical, electrical and chemical properties and are used in industry. However, the stability of MX-SiC solid solutions (alloys) is studied incompletely. In this work, first-principles calculations were carried out to investigate the stability of B1-Si_xNb_{1-x}C solid solutions, since these alloys were not studied at all.

To study Si_xNb_{1-x}C ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1.0) solid solutions we considered the 64-atom supercell of Si_nNb_{32-n}C₃₂, $n = 0, 8, 16, 24, 32$. All the compositions were generated using the SQS algorithm [1].

Scalar-relativistic band structure calculations within the density function theory (DFT) were carried out using the Quantum-ESPRESSO code [2]. First-principles calculations were performed using periodic boundary conditions and the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew, Burke and Ernzerhof (PBE) [3] for the exchange-correlation energy and potential. Vanderbilt ultra-soft pseudo-potentials were used to describe the electron-ion interaction [4]. We performed the relaxation of the initial B1-Si_nNb_{32-n}C₃₂ structures in order to find the lattice parameters and mixing energies for each composition. Results (not shown here) indicate that the lattice parameter and mixing energy have positive deviation from Vegard's law. This fact usually indicates towards phase separation.

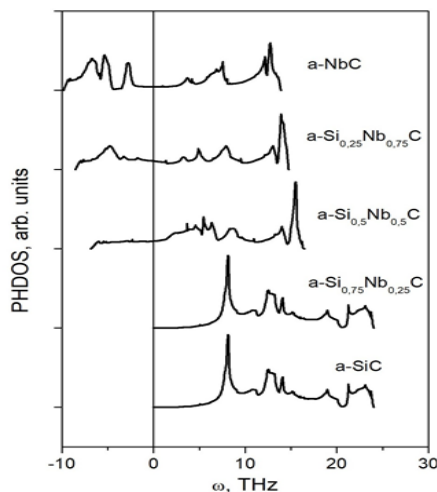


Fig. 1. Calculated phonon density of states (PHDOS) for B1-SiC for different lattice parameters (a) that correspond to those in Si_xNb_{1-x}C solid solutions.

Phonon density of states (PHDOS) was calculated for each composition. The results (not shown here) point to the presence of the imaginary frequencies in the phonon spectra of the alloys for intermediate compositions. This usually means that the alloys are dynamical instable. Also, we calculated PHDOS for B1-SiC with lattice parameters that were equal to those of

the alloys. The results are shown in Fig. 1. For the lattice parameters that correspond to the alloy compositions with $x=0.5, 0.25$ and 0.0 , PHDOS of B1-SiC has the range with imaginary frequencies. It follows that the main role in the instability of the solid solutions plays the dynamical instability of B1-SiC with large lattice parameters.

Elastic properties of solid solutions were also investigated. Figure 2 shows the calculated bulk modulus (B), shear modulus (G) and Young modulus (E) as functions of composition. One can see that the elastic moduli of the alloys are lower compared to those of B1-NbC and B1-SiC. The modulus B determined from the elastic constants for $x=0.75$ has a negative value (-542.23). It is well known that a structure will be stable provided all the eigenvalues of the stiffness matrix will be positive. For $x=0.75$, we found that one of eigenvalues is negative and thus, Si_{0.75}Nb_{0.25}C should be unstable.

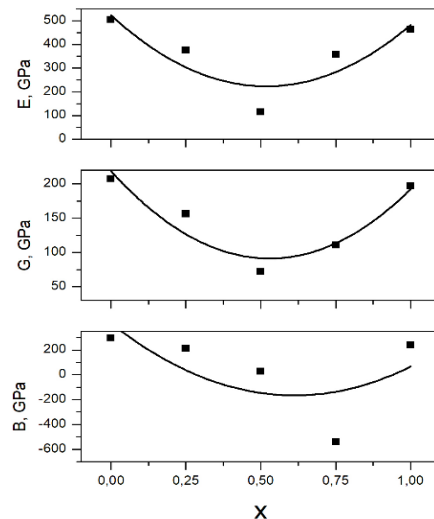


Fig. 2. Calculated bulk modulus (B), shear modulus (G) and elastic modulus (E) for Si_xNb_{1-x}C as functions of composition x . Solid lines are the result of parabolic interpolation of the calculated points.

PHDOS for B1-NbC-SiC solid solutions has imaginary frequencies and therefore solid solutions would be dynamically unstable. Also, this conclusion is confirmed by the results of the calculations of elastic properties that show that stiffness matrix has negative eigenvalues.

This work was supported by the STCU contract #6372.

References

1. Alex Zunger, S.-H. Wei, L. G. Ferreira, and James E. Bernard Phys. Rev. Lett. 65, 353 (1990).
2. P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, et. al, J. Phys.: Cond. Matter 21, 395502 (2009).
3. J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
4. D. Vanderbilt, Phys. Rev. B 41, 7892 (1990).

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ru–Rh–Ir

Крикля Л.С., Корниенко К.Е., Хоружая В.Г.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина; e-mail: lkriklya2017@ukr.net

Исследование тройной системы Ru–Rh–Ir предпринято в связи с изучением фазовых равновесий в четырехкомпонентных системах переходных металлов IV группы с тугоплавкими металлами группы Платины. Данная система является базовой для четверных систем Hf(Ti, Zr)–Pn–Pn'–Pn'', а именно — Hf–Ru–Rh–Ir, для которой диаграммы состояния двух ограничивающих тройных систем построены нами ранее [1, 2].

Сплавы гафния с указанными металлами, помимо научного интереса, являются перспективными с точки зрения их возможного применения в качестве жаропрочных конструкционных материалов, катализаторов, адсорбентов водорода, в полупроводниковой технике [3]. Сплавы на основе соединений HfRh₃ и HfIr₃ (CuAu₃-тип), названные «тугоплавкими суперсплавами», предлагают использовать для покрытий деталей газовых турбин [4].

Тройная система Ru–Rh–Ir исследуется впервые. Сплавы готовили из компонентов в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом в среде геттерированного аргона. Для выбора температуры гомогенизирующего отжига сплавы в литом состоянии изучали методом дифференциального термического анализа. Температуры начала плавления сплавов определяли по методу Пирани-Альтертума на литых и гомогенизированных образцах. Отжиг сплавов проводили при субсолидусных температурах (на 20–30 °C ниже температуры начала их плавления). В литом и отожженном состояниях сплавы исследовали методами дифференциального термического, микроструктурного, рентгеновского фазового, локального рентгеноспектрального анализов.

В результате проведенного исследования нами получены экспериментальные данные о характере фазовых равновесий при субсолидусных температурах, изучены процессы кристаллизации сплавов. На основании этих данных впервые построена диаграмма плавкости тройной системы Ru–Rh–Ir. Тройные соединения в системе не обнаружены.

Установлено, что в системе Ru–Rh–Ir при субсолидусных температурах существует широкая область твердого раствора на основе рутения. Она простирается вглубь тройной системы от рутениевого угла концентрационного треугольника до 49% (ат.) Ir и 60% (ат.) Rh в соответствующих двойных системах Ru–Ir и Ru–Rh. Имеет место также широкая область непрерывного ряда твердых растворов между изоструктурными компонентами родием и иридием, ее максимальная протяженность 45% (ат.) Ru достигается в двойной системе Ru–Ir. Ширина двухфазной области (<Ru> + <Rh, Ir>) в тройной системе не превышает 6% (ат.).

Инконгруэнтный процесс $L + \langle Ir \rangle \leftrightarrow \langle Ru \rangle$, протекающий по моновариантной кривой, исходящей из ограничивающей системы Ru–Ir при 2395 °C, до завершения при 2090 °C в системе Ru–Rh дважды меняет свой характер ($L \leftrightarrow \langle Ru \rangle + \langle Rh, Ir \rangle$, $L + \langle Ru \rangle \leftrightarrow \langle Rh, Ir \rangle$).

Литература

1. Еременко В. Н. Строение сплавов и диаграмма фазовых равновесий системы Hf–Ru–Ir. IV. Схема кристаллизации и политермические сечения в области Hf–HfRu–HfIr / В.Н. Еременко, Л.С. Крикля, В.Г. Хоружая. // Порошковая металлургия. — 1992. — № 4. — С. 66–71.
2. Строение сплавов и диаграмма фазовых равновесий системы Hf–Ru–Rh. IV. Поверхность ликвидуса и диаграмма плавкости частичной системы Ru–HfRu–HfRh–Rh / [Л.С. Крикля, К.Е. Корниенко, В.Г. Хоружая та ін.] // Порошковая металлургия. — 2016. — № 3/4. — С. 97–108.
3. Changes in Effective Work Function of Hf_xRu_{1-x} Alloy Gate Electrode / [T. Nabatame, Y. Nunoshige, M. Kadoshima та ін.]. // Microelectronic Engineering. — 2008. — 85 — P. 1524–1528.
4. Platinum Group Metals Base Refractory Superalloys / [Y. Yamabe-Mitarai, Y. Koizumi, H. Murakami та ін.]. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. — 1997. — 460 — P. 701–706.

АПРИОРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО ВЛИЯНИЯ НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ ФАЗ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Баглюк Г.А., Шишкина Ю.А., Грицишина Л.Н.

Институт проблем материаловедения НАНУ, Киев-03142, ул. Кржижановского 3

В состав большинства материалов с высокотемпературными и прочностными свойствами зачастую входит алюминий или его соединения. Прогнозирование по Самсонову Г.В., как известно, сводятся к комплексному поиску источников движущих сил либо фазовых превращений либо стабильности фаз.

Целью доклада является обсуждение комбинированного подхода к оценкам взаимной совместимости (растворимости) компонентов в структуре на основе алюминия.

Как известно, интерметаллиды алюминия Fe_3Al , Cr_3Al , $Ni_3(Ti, Al)$, Ni_3Nb обладают как высокими модулями упругости, так и высокотемпературными свойствами. В наших исследованиях роли факторов атомной и электронной подходили через приближение Хедина-Лундквиста, основанное на неспинполяризованном расчёте с аппроксимацией локальной электронной плотности в комбинации с АКП. В табл.

1 представлены данные, свидетельствующие о переносе заряда в направлении от атомов алюминия к никелю.

Табл. 1. Изменение на Ni числа валентных s -, p -, d -электронов из-за переноса зарядов от Al .

Ф	Q	Q	Q	Q	Q	Q
аза	s_{Ni}	p_{Ni}	d_{Ni}	s_{Al}	p_{Al}	d_{Al}
N	0	0	8	-	-	-
i	,63	,70	,60	-	-	-
N	0	0	8	0	1	0
i_3Al	,65	,79	,70	,90	,15	,35
A	-	-	-	1	1	0
l	-	-	-	,13	,43	,40

Вывод о тенденции переноса заряда по другим переходным металлам с Al можно получить из кривых по $\pm \Delta E_n/E_n \sim \mu$; по $\pm \Delta R/R$ – о дефектно-сти. А по ползучести структуры по $\pm \Delta K_c/K_c$.

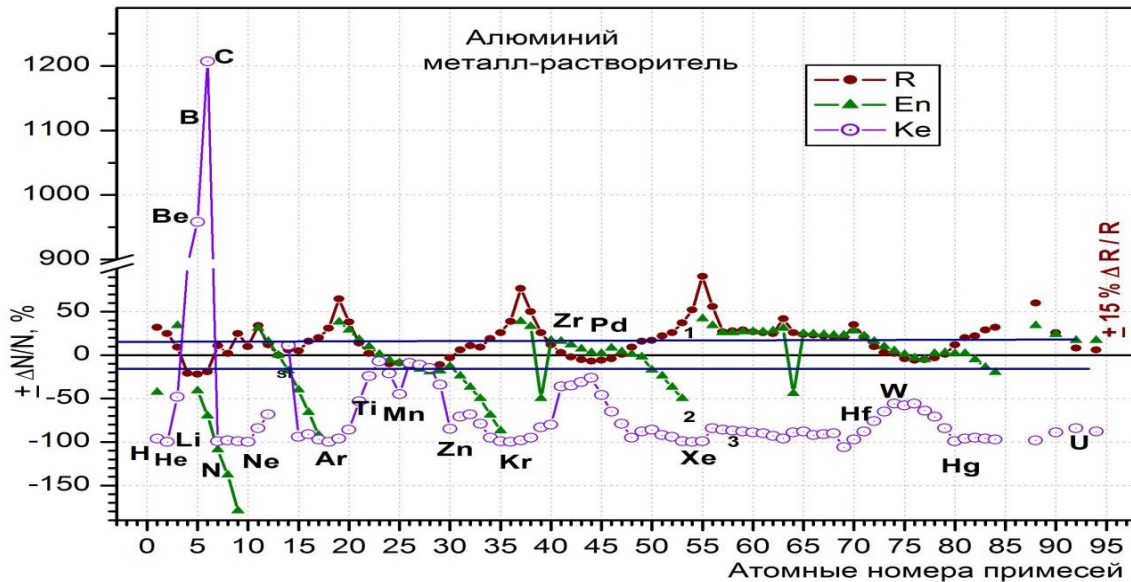


Рис. 1. Аттестационная карта АКП «Множество легирующих (примесных) элементов 1Н–94Ри – один общий металл-растворитель алюминий» для оценок (в %) изменений химического потенциала μ для парных комбинаций «Al-примесь»: по $\pm \Delta R/R \sim \delta$ – локальная дефектность; кривая $\pm \Delta E_n/E_n \sim \mu$ как мера электрохимического фактора; $\pm \Delta K_c/K_c$ энергодинамическая устойчивость (ползучесть) решетки.

Литература: 1). Грицишина Л.Н. Электронная стр-ра и атом. изоморфизм, как факторы, обусловле- способность химич. эл-тов к растворимости в твёрд. сост. в d -мет. и сплавах // Современ. пробл. физич. материаловед. – Киев: ИПМ 1997, С. 143.

2). К пробл. модел-я дефектов, как мест зарождения структур срастания в тверд. раств-х / Мат. моделир-е, вычислит. экспер. в материаловедении Киев: ИПМ, 2007, вып. 9, С. 65-70.

АПРИОРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РОЛИ ПРИМЕСЕЙ, НЕКОНТРОЛИРУЕМЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ, НО ВЛИЯЮЩИХ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ ПОРОШКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Баглюк Г.А., Марич М. В., Грицишина Л.Н.

Институт проблем материаловедения НАНУ, Киев-03142, ул. Кржижановского 3

Известно, что алюминиды и силициды являются ценными фазовыми составляющими в производстве автомобильных, инструментальных и конструкционных материалов. Однако также известно, что в рабочих смесях всегда присутствует множество примесей, неконтролируемых по технологии, но реально влияющих на свойства материалов. В наше время примесная инженерия для удобства анализа величин вкладов легирующих и примесных элементов в свойства многокомпонентных систем уже располагает средствами априорного прогнозирования [1].

Целью доклада является обсуждение метода априорного по АКІ прогнозирования взаимного влияния полезных и нежелательных примесей на совместимость их в общей структуре многокомпонентных высокоэнтропийных материалов порошковых технологий.

Согласно принципам Г. В. Самсонова прогнозирование стабильности свойств требует учёта отличий в атомных и электронных параметрах и компонентов и примесей.

На рис. 1 представлены АКІ кривые для: атомных объёмов $\Delta\Omega/\Omega$, атомным энергоёмкостям $\Delta\Sigma_m/\Sigma_m$, энергодинамическим $\Delta K_e/K_e$ потенциалам и электроотрицательностям $\Delta E_n/E_n$ %, которые приняты мерой изменения химических потенциалов μ . Набор таких оценок даёт ключ к одномоментным выводам по оценке влияния Al , Si , а также P и S , сопутствующих из сырья.

Вывод: Аттестационные карты АКІ – средство экспресс прогнозирования роли чужеродных примесей неконтролируемых, но реально влияющих на свойства материалов. Учёт влияния примесей помогает не только оптимизировать технологии, но и регулировать себестоимость многокомпонентных высокоэнтропийных материалов порошковых технологий, как продуктов инновационных научных разработок.

Литература. Грицишина Л.Н. Метод додиаграммного экспресс-прогнозирования относительного влияния примесных и малолегирующих элементов //Актуальные пробл. физич. мат. – Киев: ИПМ НАНУ, 2002. – Вып. 11. – С. 107-140.

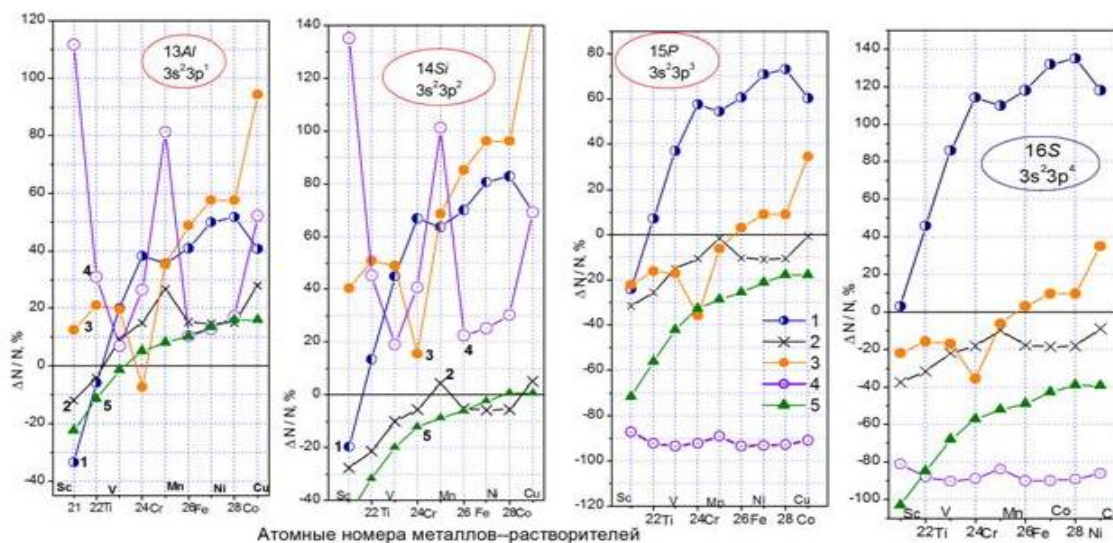


Рис. 1. Аттестационная карта типа АКІ «Один легирующий (примесный) элемент – множество d -металлов-растворителей» для оценок физико-химического влияния Al , Si , P , S по подрешеткам структуры высокоэнтропийного материала: 1 – $\Delta\Omega/\Omega$, %; 2 – $\Delta S_{\text{меж}}/S_{\text{меж}}$, %; 3 – $\Delta\Sigma_m/\Sigma_m$, %; 4 – $\Delta K_e/K_e$, %; 5 – $\Delta E_n/E_n$

К ВОПРОСУ О МАРТЕНСИТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ В ЗАКАЛЁННЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Hf-Nb

Кедровский С.Н., Коваль Ю.Н., Слепченко В.Н., Бессмертная О.С. ⁽¹⁾

Институт металлофизики имени Г.В. Курдюмова НАН Украины, бульв. Академика Вернадского, 36, 03680 Киев, Украина, metall@imp.kiev.ua

⁽¹⁾ Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», пр-т Победы, д. 37, 03056 Киев, Украина, mail@kpi.ua

Сплавы на основе переходных металлов IV и V групп периодической системы элементов, с возможным протеканием мартенситного превращения (МП) являются перспективным направлением исследований в области физики функциональных материалов. Температура плавления сплавов системы Hf-Nb, которая находится в пределах 2065–2469°C позволяет относить данную группу сплавов к тугоплавким соединениям.

Системы Hf-Nb и Ti-Nb имеют подобный вид диаграмм состояния, кроме того, гафний обладает подобными титану и цирконию физическими и химическими свойствами. В свою очередь, системы Ti-Nb и Zr-Nb являются уже хорошо изученными, в сплавах этих систем обнаружено протекание МП и наличие функциональных характеристик. Таким образом, можно сделать предположение, что в системе Hf-Nb возможно протекание фазового превращения по мартенситному типу и наличие функциональных свойств, таких как сверхупругость и эффект памяти формы. Сплавы системы Hf-Nb могут представлять интерес при разработке функциональных сплавов с высокотемпературным эффектом памяти формы (ЭПФ), а также при разработке сплавов медицинского назначения, поскольку обладают высокой степенью биосовместимости. В отличие от титана и циркония, гафний имеет электронную f-оболочку, которая приводит к более высоким температурам аллотропного превращения. Температуры закалки, в зависимости от химического состава, находятся в интервале 1300–1700°C. Это, в свою очередь, усложняет проведение экспериментов. В литературных источниках информации о наличии МП в сплавах системы Hf-Nb не обнаружено, поэтому вопрос о мартенситном превращении в сплавах данной системы является актуальным.

Анализируя фазовые диаграммы систем Ti-Nb, Zr-Nb, а также температурные интервалы МП в этих сплавах, можно предположить, что в

системе Hf-Nb фазовое превращение мартенситного типа существует при концентрациях ниобия до 30 ат.%, поэтому для исследований выбраны сплавы $Hf_{100-x}Nb_x$, где $x = 15, 20, 25, 50$.

Анализ закаленного сплава $Hf_{50}Nb_{50}$ выявил наличие ОЦК структуры (β -фаза), а также выделения α -Hf. Функциональных свойств не обнаружено.

Снижение концентрации ниобия до 25 ат. % Nb привело к кардинальному изменению структуры, наблюдалось формирование ярко выраженной игольчатой структуры, характерной для мартенситной фазы (рис.1). Данный сплав продемонстрировал наличие эффекта памяти формы, температуры МП лежат в пределах 90–300°C.

Для сплавов $Hf_{80}Nb_{20}$ и $Hf_{85}Nb_{15}$, судя по всему, не удалось достичь необходимой температуры закалки, поскольку микроструктура данных образцов схожа с не до конца перекристаллизованной структурой. МП и функциональные свойства не обнаружены.

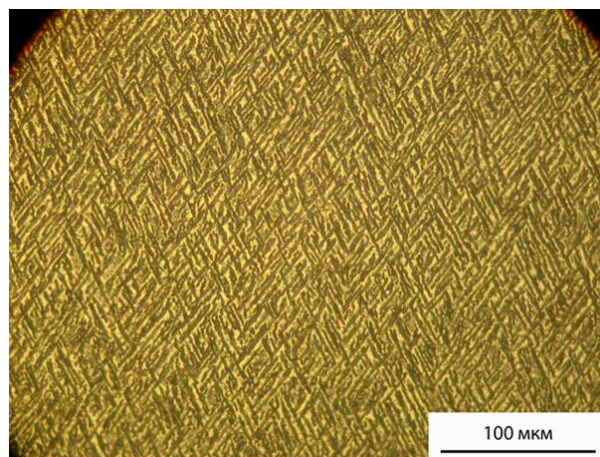


Рис. 1. Микроструктура закалённого сплава $Hf_{75}Nb_{25}$.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ (Yb_2O_3)

**Корнієнко О.А.¹, Андрієвська О.Р.¹, Чудінович О.В., Биков О.І.¹, Самелюк А.В.¹,
Урбанович В.С.²**

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03680, Україн, E-mail: Kornienkooksana@ukr.net
Державне науково-виробниче об'єднання “Науково-практичний центр НАН Білорусії з матеріалознавства” вул. П. Бровки, 19, г. Мінск, 220072. Білорусія,
E-mail: urban@ifttp.bas-net.by

Матеріали на основі оксидів лантану, ербію та ітербію є перспективними для застосування у лазерній техніці завдяки їх термомеханічним та оптичним характеристикам.

Для вивчення взаємодії фаз в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ та $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ в якості вихідних речовин використовували La_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 з вмістом основного компоненту 99.99 %. Зразки готували з кроком 1-5 мол. % із розчинів нітратів з наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800 °C протягом 2 год.

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано за допомогою дифрактометру ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK α - випромінювання). Шаг сканування складає 0.05-0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2 θ від 15 до 90°. Періоди кристалічних ґраток розраховано за методом найменших квадратів з використанням програми „LATTIC” з похибкою не більше 0.0002 нм для кубічної фази.

Дослідження твердофазної взаємодії La_2O_3 (гексагональна модифікація, А) та Er_2O_3 , Yb_2O_3 (кубічна С модифікація оксидів рідкісноземельних елементів, структура типу Tl_2O_3) при температурах 1100, 1500 та 1600°C показали, що в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3$ та $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ утворюються три типи твердих розчинів: на основі гексагональної модифікації А- La_2O_3 , кубічної модифікації С- Ln_2O_3 та упорядкованої фази LaErO_3 , LaYbO_3 , (R), що кристалізується в структурі типу перовскиту з ромбічним викривленням, які розділені двофазними полями (А + R) і (R + С), відповідно.

Розчинність Er_2O_3 в гексагональній модифікації А- La_2O_3 складає ~ 5 мол. % при 1100 °C (9820 год) та ~ 13 мол. % при 1500°C (225 год). Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0.6523$ нм, $c = 0.3855$ нм для чистого $\text{La}(\text{OH})_3$ до $a = 0.6504$ нм, $c = 0.3828$ нм для двофазного зразка (А + R),

що містить 95 мол. % La_2O_3 -5 мол. % Er_2O_3 при 1100 °C (9820 год) та до $a = 0.6477$ нм, $c = 0.3815$ нм для двофазного зразка (А + R), що містить 85 мол. % La_2O_3 -15 мол. % Er_2O_3 при 1500 °C (225 год).

Встановлено, що упорядкована фаза LaErO_3 (R) в інтервалі температур 1100°C - 1500 °C існує в інтервалі концентрацій 45-51 мол. % Er_2O_3 . Параметри елементарної комірки R-фази змінюються від $a = 0.6056$, $b = 0.5843$, $c = 0.8442$ нм для однофазного зразка, що містить 50 мол. % La_2O_3 -50 мол. % Er_2O_3 до $a = 0.6064$, $b = 0.5859$, $c = 0.8453$ нм для двофазного зразка (R + С), що містить 49 мол. % La_2O_3 -51 мол. % Er_2O_3 та до $a = 0.6071$, $b = 0.5855$, $c = 0.8454$ нм для двофазного зразка (А* + R), що містить 55 мол. % La_2O_3 45 мол. % Er_2O_3 при 1100 °C (9820 год), а також до $a = 0.6060$, $b = 0.5856$, $c = 0.8416$ нм для двофазного зразка (R + С), що містить 48 мол. % La_2O_3 -52 мол. % Er_2O_3 та до $a = 0.6068$, $b = 0.5862$, $c = 0.8442$ нм для двофазного зразка (А* + R), що містить 55 мол. % La_2O_3 -45 мол. % Er_2O_3 при 1500 °C (225 год).

Розчинність La_2O_3 в С-модифікації Yb_2O_3 становить ~2 мол. % при 1100, 1500 і 1600 °C. Параметр елементарної комірки збільшується від $a = 1,0432$ нм для чистого Yb_2O_3 до $a = 1,0446$ нм (1100 °C), $a = 1,0453$ нм (1500 °C), $a = 1,0441$ нм (1600 °C) для граничного складу твердого розчину.

Розчинність Yb_2O_3 в гексагональній А-модифікації La_2O_3 становить 4 мол. % при 1100 °C та ~9 мол. % при 1500 і 1600 °C. Параметри елементарної комірки змінюються від $a = 0,6523$ нм, $c = 0,3855$ нм для чистого $\text{La}(\text{OH})_3$ до $a = 0,6557$ нм, $c = 0,3864$ нм для двофазного зразка (А + R), що містить 55 мол. % La_2O_3 – 45 мол. % Yb_2O_3 (1500 °C)

Робота виконана за підтримки ДФФД України (проект № Ф73/52-2017).

МАСШТАБНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТВЕРДОСТИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Мильман Ю.В., Голубенко А.А.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, 03680, г. Киев, Украина,
e-mail: milman@ipms.kiev.ua

Твердость, являясь одним из методов определения механических свойств материалов, зависит от размера отпечатка твердости и, следовательно, от величины приложенной нагрузки. Как правило, при снижении нагрузки на индентор наблюдается увеличение значений твердости кристаллических материалов. Это явление особенно резко выражено при определении нанотвердости и известно, как масштабный эффект твердости.

Авторами предлагается, для устранения влияния масштабного эффекта на величину твердости H , определять её при стандартном (фиксированном по глубине h) размере отпечатка или делать перерасчет твердости на эту стандартную глубину.

Для определения твердости H_ϕ при фиксированном значении размера отпечатка h_ϕ может быть использовано следующее соотношение [1]:

$$H_\phi = H \left(\frac{h_\phi}{h} \right)^{m-2}.$$

Здесь H – твердость при некотором перемещении индентора h . Константа m может быть определена как $m = d \log P / d \log h$, если твердость определяли при различных нагрузках P . Отметим, что константа m может быть также приближенно определена по одной кривой нагружения в координатах $P-h$, если представить ее в виде $P = const \cdot h^m$. Авторы предлагают, в качестве h_ϕ , использовать значения $h_\phi = 100$ нм для высокотвердых материалов.

Такой подход определения твердости при фиксированном значении размера отпечатка, а не при фиксированном значении нагрузки P , позволяет исключить влияние масштабного фактора на твердость, т.е. более правильно сопоставлять механические свойства материалов.

Полученные авторами результаты нанотвердости при $h = h_f$ для тугоплавких соединений даны в таблице.

Применяя вышеприведенную формулу и данные таблицы, в настоящей работе был сделан теоретический расчет изменения твердости H от глубины отпечатка h для ряда тугоплавких соединений (см. рис. 1).

Таблица. Значения перемещения индентора h_{max} и нанотвердости H при заданной величине максимальной нагрузки на индентор P , модуль Юнга

E , значения константы m , а также пересчитанные значения нанотвердости H_ϕ при фиксированном перемещении индентора h_ϕ .

материал	P_{max} , МН	E , ГПа	h_{max} , нм	H , ГПа	m	H_ϕ при $h_\phi = 100$ нм
BeO*	10	400	181.5	12.8	1.58	16.5
TiN°	50	440	394.3	24.6	1.72	36.2
Si ₃ N ₄ **	50	324	415.3	24.3	1.67	39.0
NbC*	50	550	359.3	31.3	1.65	48.9
ZrN*	50	400	400.7	24.3	1.65	39.7
TiB ₂ **	50	540	308.2	44.1	1.63	66.7
WC*	50	700	310.6	39.8	1.59	63.6
LaB ₆ *	50	439	336.6	38.7	1.53	68.0
ZrC**	50	480	386.0	26.4	1.63	43.3
B ₄ C°	10	500	123.3	48.9	1.64	52.8
Al ₂ O ₃ *	10	409	144.9	33.3	1.64	38.0

* – монокристалл, ** – поликристалл, ° – отдельное зерно

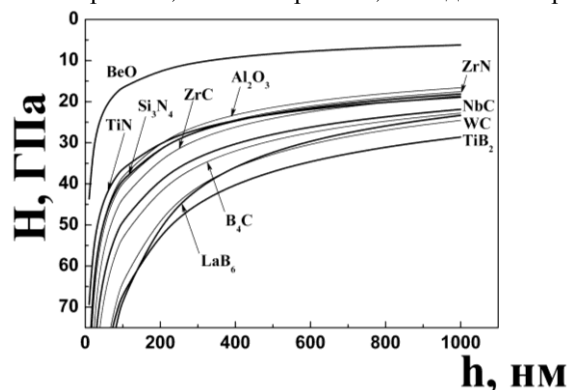


Рис. 1. Расчетное изменение твердости H от глубины отпечатка твердости h для ряда тугоплавких соединений

Приведенные результаты расчета $H(h)$ показывают, что масштабный эффект при измерении нанотвердости весьма существенен для тугоплавких соединений.

Метод измерения твердости при одинаковой (фиксированной) глубине отпечатка h_ϕ позволяет избежать влияние масштабного эффекта и даёт возможность сопоставлять результаты измерения нанотвердости, полученные в разных работах.

1. Yu. V. Milman, A. A. Golubenko, S. N. Dub Indentation size effect in nanohardness // Acta Materialia 59 (2011) – P. 7480–7487.

ПЛАСТИЧНОСТЬ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

Мильман Ю.В., Чугунова С.И., Гончарова И.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
03142, Киев, ул. Кржижановского, 3, milman@ipms.kiev.ua

Характеристика пластичности определяемая методом индентирования δ_H по величине микротвердости была разработана авторами в [1]. Величина δ_H определяется по уравнению приведенному ниже или более точно для высокотвердых материалов в соответствии с формулами работы [2]:

$$\delta_H = 1 - 14,3 \cdot \left(1 - \nu - 2\nu^2\right) \frac{HV}{E},$$

где HV – твердость материала при индентировании четырехгранным индентором Виккерса, E – модуль Юнга и ν – коэффициент Пуассона материала.

Введение этой характеристики позволило определить и сравнить между собой пластичность материалов с различным типом межатомной связи и различной кристаллической структурой. Использование этой характеристики особенно важно для материалов, которые разрушаются хрупко при стандартных механических испытаниях. Именно к таким материалам и относятся тугоплавкие соединения, δ_H которых можно изучать методом твердости в широком интервале температур, включая криогенные и повышенные до 1000 °С при использовании алмазного индентора и до 1350 °С с использованием сапфирового индентора.

Нами изучена $\delta_H(T)$ для NbC, ZrC, WC, SiC, Al₂O₃, B₄C, B₄C+40%ZrB₂ (рис.1). При этом при криогенных температурах испытание проводили на установке ПМТН под слоем охлаждающей жидкости, а при высоких температурах в вакууме на модернизированной установке ВИМ-1. Из рис.1 видно, что δ_H при комнатной температуре для всех изученных тугоплавких соединений ниже, чем 0,9, что свидетельствует о том, что они разрушаются хрупко при стандартных механических испытаниях.

Для особо хрупких материалов (SiC) на кривой Н(T) наблюдается атермический участок при низких температурах. Наши исследования показывают, что на участке резкой зависимости Н(T) основным механизмом образования отпечатка твердости

является пластическая деформация и здесь можно использовать представление о δ_H .

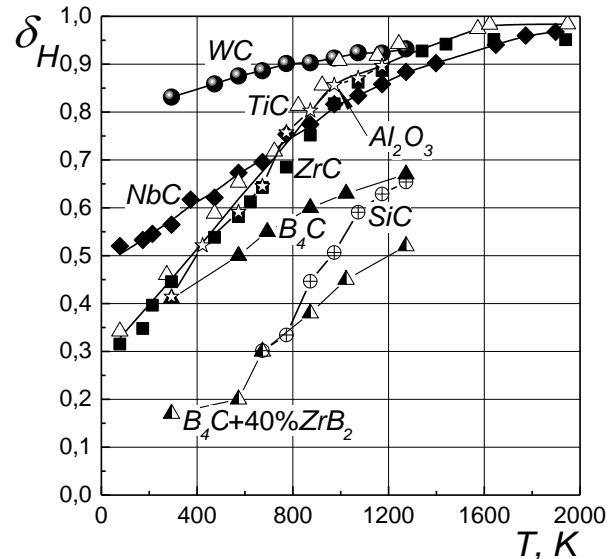


Рис.1. Температурная зависимость характеристики пластичности δ_H тугоплавких соединений.

На атермическом участке Н(T) основным механизмом является хрупкое разрушение и здесь следует использовать представления физики разрушения.

WC, как видно из рис.1 при всех изученных температурах имеет δ_H выше, чем δ_H для NbC и ZrC. Вероятно, поэтому WC хорошо работает в твердом сплаве WC-Co, а замена WC на NbC или ZrC не эффективна, хотя твердость NbC и ZrC выше, чем у WC.

Этот пример показывает, что изучение твердости тугоплавких соединений всегда следует сопровождать расчетом δ_H , так как механическое поведение материалов наиболее полно атесстовывается как прочностными характеристиками, так и характеристиками их пластичности.

Литература

- 1 Yu.V.Milman, B.A.Galanov, S.I.Chugunova. Acta Met. and Mater., 1993, v.41, No.9, p.2523-2532.
- 2 Б.А.Галанов, Ю.В.Мильман, С.И.Чугунова, И.В.Гончарова. Сверхтвердые материалы, 1999, №3, с.25-38.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОФИЛИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИНДУКЦИОННОГО ВЫРАЩИВАНИЯ

Григоренко Г.М.⁽¹⁾, Маркашова Л.И.⁽¹⁾, Бердникова Е.Н.⁽¹⁾, Шаповалов В.А.⁽¹⁾,
Половецкий Е.В.⁽¹⁾, Якуша В.В.⁽¹⁾, Никитенко Ю.А.⁽¹⁾, Гниздыло А.Н.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, ул. Казимира Малевича, 11,
03650, Киев, Украина, e-mail: omberdnikova@gmail.com

В ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины разработаны технология и оборудование для послойного плазменно-индукционного выращивания монокристаллов тугоплавких металлов, которые позволяют получать крупные профилированные монокристаллы [1]. Однако актуальным остается вопрос о повышении производительности процесса плазменно-индукционного выращивания с сохранением свойств монокристаллических получаемых слитков. Целью данной работы является оценка влияния скорости плазменно-индукционного выращивания на структурное совершенство монокристаллических слитков вольфрама.

Получение монокристаллов вольфрама осуществляли на шести режимах при различных скоростях процесса от 17 до 70мм/мин. На каждом режиме наращивали по пять слоев. Исследования структуры проводили с применением комплекса экспериментальных методов современного физического металловедения, включая: оптическую металлографию, аналитическую растровую, а также просвечивающую микродифракционную электронную микроскопию (JEM-200СХ, фирмы JEOL с ускоряющим напряжением 200кВ, Япония). Тонкие фольги для просвечивающей микроскопии подготавливали двухступенчатым методом – предварительной электрополировкой с последующим многократным ионным утонением ионизированными потоками аргона.

Исследованиями структуры монокристаллов вольфрама, показано: толщина наращиваемых слоев составляет 2...3мм.; структура слоев однородная, дефектов и пор не наблюдается. При переходе от минимальных скоростей (17мм/мин) к максимальным скоростям (70мм/мин) незначительно снижается микротвердость металла от 4290...4400МПа до 4010...4200МПа при уменьшении размеров субзерен от 20...32 мкм до 15...25 мкм. Установлено, что при минимальных скоростях

распределение дислокаций в объеме монокристалла равномерное при их плотности $(2...4) \times 10^6 \text{см}^{-2}$. При переходе к максимальным скоростям плотность дислокаций увеличивается на порядок при равномерном ее распределении по объему металла.

Для оценки структурного совершенства полученного на различных режимах наращивания монокристаллического слитка был использован наиболее значимый критерий – оценка углов разориентировки субструктуры по методике [2]. Показано, что режим с максимальной скоростью наращивания приводит к незначительному измельчению субструктуры при равномерном распределении плотности дислокаций и получению монокристаллов вольфрама с совершенной монокристаллической структурой (с малоугловыми границами) при углах разориентировки не превышающих 3° . При этом максимальная скорость наращивания позволяет значительно сократить время получения слитка. Установлено, что структурными факторами, обеспечивающими в эксплуатационных условиях трещиностойкость профилированных монокристаллов вольфрама, является равномерное распределение дислокаций и отсутствие протяженных дислокационных скоплений – концентраторов внутренних напряжений.

1. Б.Е. Патон, В.А. Шаповалов, Г.М. Григоренко, И.В. Шейко, В. В.Жолудь, В.В. Якуша. Плазменно - индукционное выращивание профилированных монокристаллов тугоплавких металлов. – Киев: Наукова думка, 2016. – 220 с.
2. Л. М. Утевский. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – Москва: металлургия, 1973. – 585 с.

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Nb-Mo-B

Тимошенко (Потажевська) О.А., Бондар А.А.

Інститут проблем металознавства ім. І.М. Францевича НАН України
вул. Кржижанівського, 3, Київ, 03680, Україна, E-mail: Potazhevska@ukr.net

Система Nb-Mo-B представляє інтерес з точки зору розробки нових жароміцних матеріалів та покриттів.

У наших попередніх роботах [1-3] ми дослідили сплави системи Nb-Mo-B при температурах плавлення-кристалізації і побудували проекції поверхонь солідуса та ліквідуса, діаграму плавлення (кристалізації) і реакційну схему на основі експериментальних даних. Метою даної роботи було дослідження структури та механічних властивостей евтектичних сплавів системи Nb-Mo-B.

Сплави 7 складів отримані плавкою в електродуговій печі із чистих компонентів в середовищі аргону. Литі сплави досліджені методами рентгенівського фазового аналізу та металографії (растрова електронна мікроскопія).

Мікротвердість фаз та структурних складових на литих зразках вимірювали на приладі ПМТ-3 за кімнатної температури при навантаженнях 0,196, 0,49 або 0,98 Н і тривалості витримки 15 с. Для кожної фази виміри проводили 5–10 разів. Твердість сплавів при температурах від кімнатної до 900 °С (гаряча твердість) визначена у вакуумі 10^{-3} Па методом статичного вдавлювання індентора із сапфіру при навантаженні 9,81 Н (витримка 60 с). Перед нанесенням відбитка зразок витримували при заданій температурі 3–5 хв.

При збільшенні вмісту молібдену мікротвердість ОЦК-матриці та евтектики металоборидних сплавів системи Nb-Mo-B зростає (табл. 1). В отриманих сплавах кристалізуються високо дисперсні ектектики $Nb_{1-x}Mo_xB_y + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2$, $Nb_{1-x}Mo_xB_y + (Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2 + (Mo_2B)$ і $(Mo) + (Mo_2B)$ з високим вмістом зміцнюючих боридних фаз, яка зростає при збільшенні вмісту молібдену. Їх мікротвердість – 10–12; 15,6 і 16,9 ГПа, відповідно. Показано, що концентраційні залежності мікротвердості боридних фаз $(Nb_{1-x}Mo_x)_3B_2$ і $(Nb_{1-x}Mo_x)B$ демонструють максимуми при співрозмірному вмісті металів,

~ 50 і ~ 62 ГПа, відповідно. Отримано високу температуру початку різкого знеміцнення базового сплаву $Nb_{81,8}B_{18,2}$ ~ 680 °С і високі значення твердості трикомпонентних сплавів $Nb_{60,6}Mo_{20,2}B_{19,2}$ та $Nb_{39,9}Mo_{39,9}B_{20,2}$ – 5,1–9,1 ГПа.

Таблиця 1. Мікротвердість фаз та евтектик литих сплавів системи Nb-Mo-B

Сплав, % (ат.)	Мікротвердість, H_{μ} , ГПа		
	матриця	евтектика	борид
$Nb_{81,8}B_{18,2}$	—	3,67	42,9
$Nb_{60,6}Mo_{20,2}B_{19,2}$	7,13	9,41	36,3
$Nb_{39,9}Mo_{39,9}B_{20,2}$	7,83	12,6	62,3
$Nb_{15,7}Mo_{62,9}B_{21,4}$	—	15,6	—
$Nb_{7,8}Mo_{70,5}B_{21,7}$	—	16,9	—
$Nb_{15,4}Mo_{39,6}B_{45}$	—	—	42,9
	—	—	50,7
$Nb_{25}Mo_{25}B_{50}$	—	—	58,8

Отже, завдяки високій мікротвердості при кімнатній температурі та твердості в інтервалі температур сплави дослідженої системи можна рекомендувати для розробки на їх основі нових жароміцних матеріалів і покриттів.

1. Потажевська О. А. Структура сплавів системи Nb-Mo-B в області Nb-NbB-MoB-Mo / О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума, О. І. Довбенко, В. Б. Соболев, Т. Я. Великанова // Современные проблемы физического материаловедения : сб. науч. тр. / отв. ред. В. В. Скороход и др. ; Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. – 2012. – Вып. 21. – С. 34–42.

2. Потажевська О. А. Структура сплавів системи Nb-Mo-B в області Nb-NbB-MoB-Mo та фазові рівноваги при температурах плавлення-кристалізації / О. А. Потажевська, А. А. Бондар, Л. А. Дума, В. Б. Соболев, Т. Я. Великанова // Порошковая металлургия. – 2015. – №. 11–12. – С. 100–113.

3. Potazhevska O. A. Structure of B-Mo-Nb alloys and phase equilibria in the range of melting-solidification / O. A. Potazhevska, A. A. Bondar, L. A. Duma, V. B. Sobolev, T. Y. Velikanova // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2016. – Vol. 37, No. 2. – P. 212–221.

МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ Ti-TiB, ВИГОТОВЛЕНИХ ІЗ ПОРОШКОВИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ ГІДРИДУ ТИТАНУ

Стасюк О.О.⁽¹⁾, Баглюк Г.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, бульвар Академіка Вернадського 36, 03142 Київ, Україна. stasiuk@imp.kiev.ua

⁽²⁾ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Крижановського, 3, 03142, Київ, Україна. gbag@rambler.ru

Одним з ефективних варіантів технологій отримання спечених матеріалів на основі сплавів титану, що успішно розвивається останнім часом, є використання в якості вихідної сировини порошків гідриду титану замість серійного титанового порошку, що забезпечує інтенсифікацію дифузійних процесів при спіканні, а також можливість очистки міжфазних границь за рахунок атомарного водню, що виділяється при розпаді гідриду титану. Показана ефективність використання гідриду титану в якості основної компонентної складової для отримання метало-матричних композитів на основі титану з використанням традиційних методів порошкової металургії. Найбільш перспективні результати з точки зору забезпечення мікроструктурної однорідності і зниження залишкової пористості було досягнуто для титанових композитів, зміцнених частинками TiB, отриманих спіканням порошкових сумішей TiH₂ та дибориду титану TiB₂[1]. В роботі досліджено основні механічні властивості метало-матричних композитів системи Ti/TiB з різним вмістом армуючої складової. Показано, що визначальну роль на механічні властивості композиційних матеріалів відіграє їх пористість, так вона складає 1,5 % для зразків без боридних включень, до 7,5 % - для пресовок, спечених із шихти з 10 % з TiB₂. Величини значень міцності на розтяг, твердості та модуля пружності, незважаючи на деякий

ріст пористості спеченого сплаву, зростають при введенні в склад шихти 5 % порошку TiB₂, тоді як збільшення вмісту високомодульної складової в шихті до 10 % призводить до зменшення рівня вказаних характеристик. Пластичність спечених сплавів монотонно зменшується при збільшенні вмісту боридної складової (рис 1.).

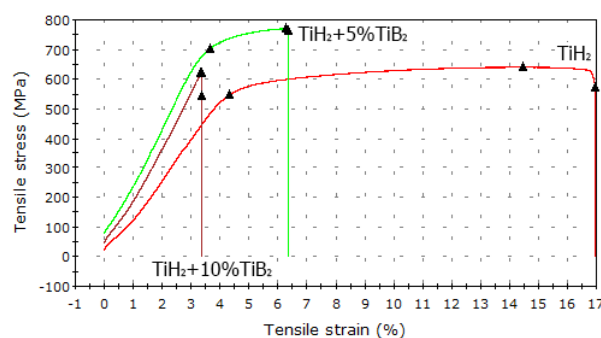


Рисунок 1. Криві деформації для композитів різного складу

Проте при випробуванні на стиск значення границі пропорційності та границі пластичності монотонно зростають зі збільшенням вмісту боридної складової не зважаючи на збільшення пористості матеріалів.

[1] Баглюк Г. А., Івасишин О. М., Стасюк О. О., Саввакін Д. Г. Вплив компонентного складу шихти на структуру та властивості спечених титаноматричних композитів з високомодульними сполуками // Порошкова металургія. – 2017. – № 1/2. – С. 59-68.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ LaB₆-TiB₂-Cu, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Соловьева Т.А., Солодкий Е.В., Тросникова И.Ю., Лобода П.И.,

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,

Проспект Победы, 37, Киев, 03056, Украина, E-mail: tsolov@iff.kpi.ua

Точечная сварка является наиболее эффективным способом соединения при производстве автомобилей, бытовой, медицинской техники и др. Наиболее нагруженным узлом при точечной сварке является наконечник - электрод. Традиционными материалами таких электродов являются медные жаропрочные сплавы (бронзы). Исходя из основных требований, предъявляемых к материалам электродов, а именно: способность сохранять первоначальную форму, размеры и свойства при нагревании рабочей поверхности до температуры 600 °С (и выше); устойчивость к ударным усилиям (~ 5 кг/мм²), что значительно сокращают ресурс работы и/или снижают качество обрабатываемой поверхности. Перспективным направлением разработки эффективных контактов для точечной сварки является изготовление материалов методами порошковой металлургии, которые представляют собой электропроводящую матрицу (обычно Cu) с дисперсными частицами тугоплавкого соединения (W, WC, Al₂O₃ и др.). Одной из проблем для таких контактов является то, что с увеличением содержания электропроводящего металла контактное сопротивление уменьшается, а также ухудшаются устойчивость к эрозии, влекущее за собой целый ряд проблем. В обратном случае, когда содержание тугоплавкого соединения растет - износ контакта уменьшается, однако электропроводность резко снижается (более чем в три раза). Такие нежелательные процессы происходят по причине кардинального различия между матрицей и дисперсными включениями. Поэтому целью работы является создание новых гетерофазных композитов с электропроводной матрицей (Cu), пронизанной

тугоплавким каркасом (LaB₆-TiB₂). Применение композита системы LaB₆-TiB₂ в качестве тугоплавкого каркаса обусловлено его высокими значениями прочности, твердости и электропроводности. Следует отметить, что прочный каркас состоит из частиц композита LaB₆-TiB₂ с эвтектической структурой (матрица с LaB₆ армированная монокристаллическими волокнами TiB₂, диаметром 0,1-0,3 мкм).

Для достижения цели методом искроплазменного спекания подготовленных смесей порошков 70 об.% (LaB₆ - TiB₂) и 30 об.% Cu при температуре 850 °С-1100°С, было получено композиты. Исследования микроструктуры показали, что с увеличением температуры спекания снижается остаточная пористость и формируются непрерывные каркасы меди и тугоплавкого соединения. Измерения прочности на сжатие показало, что композиты, испеченные выше 1000 °С, разрушаются пластично и имеют предел прочности около 350 МПа. Установлено, что металлокерамический композит имеет электросопротивление (1,09-5,76 мкОм см) на уровне традиционных электродов с меди, легированной цирконием, никелем или хромом. Измеренная твердости по Роквеллу композитов испеченных при температурах 1000 °С-1100 °С достигает значений 80-85 HRB. На основе анализа свойств металлокерамического композита (LaB₆-TiB₂)-Cu можно сделать вывод, что данные материалы смогут эффективно работать в качестве электродов контактной сварки. Для определения разработанного материала в номенклатуре электродов необходимо проводить измерения прочности при температурах 20 °С -800 °С, а также натурные испытания на эрозионную стойкость.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ $(LaB_6-TiB_2)-Cu$

Соловьева Т.А., Солодкий Е.В., Тросникова И.Ю., Лобода П.И.,

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,

Проспект Победы, 37, Киев, 03056, Украина, E-mail: tsolov@iff.kpi.ua

Металлокерамические композиты, благодаря сочетанию свойств керамических и металлических материалов имеют высокие эксплуатационные характеристики, в частности: твердость, износостойкость, прочность, электропроводность и др. Однако, достаточно часто присутствие границ раздела с высокой степенью дефектности, вызывает резкое снижение физико-механических характеристик металлокерамики. Одним из самых эффективных методов повышения прочности материала является армирование. Обычно армирование обеспечивает прочность материала путем расположения армирующей составляющей в его объеме.

В данной работе предложен механизм повышения физико-механических характеристик металлокерамического композита $(LaB_6-TiB_2)-Cu$ путем армирования границ раздела между объемно-армированными частицами эвтектического состава LaB_6-TiB_2 и медью.

С целью получения высокоплотных композитов системы $(LaB_6-TiB_2)-Cu$ был использован метод искроплазменного спекания порошковых смесей. С целью получения структуры частиц порошка в виде "ежей" было проведено модификацию поверхности частиц LaB_6-TiB_2 . Матричную фазу вытравливали в азотной кислоте для получения голых волокон TiB_2 на поверхности. Для сохранения исходной структуры поверхности частиц LaB_6-TiB_2 и обеспечения армирования границ раздела фаз использовали высокую скорость нагрева $200\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ и минимальное давление (5 МПа), которое необходимо для прохождения тока через конструкцию пресс-формы. Уплотнение проводили при температурах $850-1050\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 2 мин при максимальных значениях. На полученных образцах были получены и проанализированы результаты рентгенофазового и микроструктурного анализов. Также были определены прочность и электропроводность полученных композитов.

Повышение температуры спекания сопровождается снижением исходной пористости и формирования прочных контактов между фазами. Микроструктурные исследования границ раздела фаз композита, уплотненного при температуре $1050\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 1), свидетельствуют об образовании армированной границы раздела в процессе спекания частиц порошка эвтектического состава LaB_6-TiB_2 и меди.

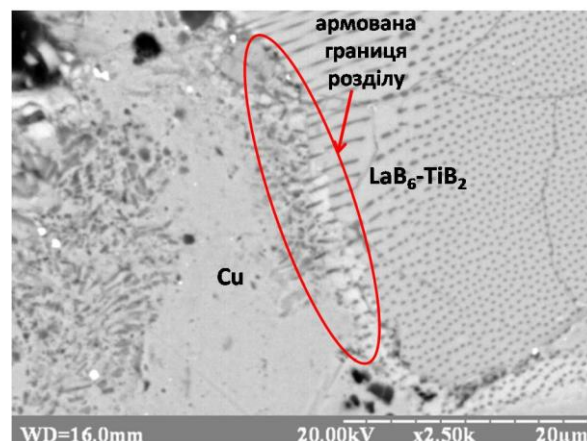


Рис. 1 - Микроструктура композита $(LaB_6-TiB_2)-Cu$ с армированными границами раздела

Согласно с результатами рентгенофазового анализа в образцах, спеченных при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и $1050\text{ }^\circ\text{C}$ обнаружено присутствие, кроме Cu , LaB_6 и TiB_2 , дополнительных фаз: $CuTi_2$, $LaBO_3$, La_3O_6 . Измерения прочности на сжатие показало, что композиты с армированными границами зерен имеют прочность около 500 МПа . Следует отметить, что прочность композита с армированными границами раздела на $25-30\%$ больше по сравнению с неармированным. Измерения электросопротивления показали, что оно находится в пределах $5-7\text{ мкОм}\cdot\text{см}$.

Выводы. В данной работе, на примере системы $(LaB_6-TiB_2)-Cu$, показана эффективность армирования границ зерен металлокерамических композитов для повышения прочности. Данная методика может быть применена и к другим металлокерамическим системам.

НАПРЯЖЕНИЯ В ПЛАВЛЕНОМ КАРБИДЕ ЦИРКОНИЯ

Григорьев О.М.¹ Степанчук А.Н.², Ведель Д.В.², Деркач Р.О.²

1. ИПМ им. Францевича НАН Украина: г. Киев, 03680, ул. Кржижановского, 3

2. НТУУ, "КПИ", г. Киев, 030056, проспект Победы, 39; E-mail: astepanchuk@iff.kpi.ua

В настоящее время развитию науки и техники в значительной степени способствует применение твердых тугоплавких соединений, к которым относится карбид циркония. Он может применяться в составе высокотемпературной керамики, конструкционных материалов в ядерной энергетике вследствие его низкого сечения поглощения нейтронов ($Zr=1,37 \cdot 10^{-24}$, $C=1,3710^{-26}$) и других композиционных материалов. Поэтому изучение его физико-механических свойств в зависимости от его состава и метода получения является актуальной задачей. В тоже время имеющиеся данные о его свойствах, измеренные на различных образцах, отличаются друг от друга [1].

Следует предположить, что в наиболее достоверные результаты свойств можно получить на монокристалльных образцах. В первом приближении к таким образцам можно отнести образцы плавленых тугоплавких соединений [2].

В связи с тем, что свойства материалов, во многом зависят от напряженно-деформированного состояния их кристаллической решетки в работе исследовались напряжения в карбидных фазах плавленого карбида циркония в сравнении с горячепрессованными с использованием результатов определения параметров решетки по формуле [2]:

$$\sigma_I = \left(\frac{\Delta a}{a} \right) \cdot E$$

где Δa разница между периодами решеток (рис. 1); E – модуль Юнга, ГПа.

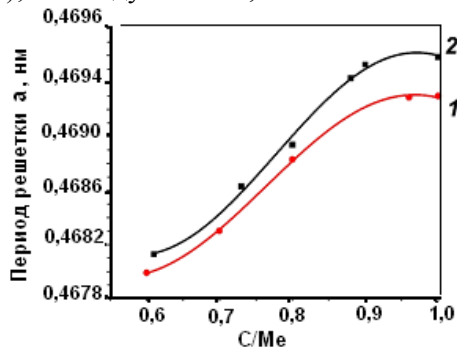


Рисунок 1 – Зависимость периода решетки плавленого ZrC в зависимости от содержания в нем углерода (2) и за данными [1] (1)

Как видно из рисунка 1 зависимость параметров решетки от содержания углерода до материалов полученных различными методами одинаковая. Однако значения периодов решетки для карбидных фаз плавленого карбида, при прочих равных условиях, выше.

Рассчитанные напряжения первого рода в плавленых карбидных фазах изменяются в пределах от 120 до 240 МПа в зависимости от содержания углерода и метода получения карбида. В работе по уширению дифракционных пиков также были определены напряжения второго рода (β) (рис.2). Полученные результаты согласуются с данными [3].

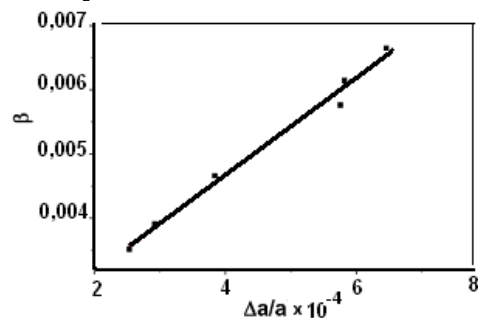


Рисунок 2 – Зависимость напряжений I рода ($\Delta a/a$) от микронапряжений II рода (β)

Таким образом было установлено, что в карбиде ZrC после получения его в плавленом виде, которые могут оказывать влияние на формирование его физико-механических свойств.

Література

1. Самсонов Г.В. Физическое материаловедение карбидов / Г.В. Самсонов, Г.Ш. Упадхая, В.С. Нешпор // К.: Наукова думка, 1974.– 455 с.
2. Степанчук А. М. Теоретичні та технологічні основи отримання порошків металів, сплавів і тугоплавких сполук. Підручник. – К.: Видавництво "Політехніка", 2006. – 353 с.
3. Григорьев О.Н. Структура и свойства монокристаллов карбида ниобия / О.Н. Григорьев, В.С. Синельникова // Порошковая металлургия. – 1981. – №12. – С. 80 – 86
4. Handrika M. X-ray diffraction study of polycrystalline silicon layers / M. Handrika // Delf: Proefschrift. Tech. Hogeshool Delf. 1995. – 171 P.

ВЛИЯНИЕ Sr НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ КОМПОЗИТА ВНА/GLASS

Куда А.А., Олифан Е.И., Коричев С.Ф.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
03680, г. Киев, ул. Кржижановского, 3, aleksey.kuda@gmail.com

Композиционные материалы на основе биогенного гидроксиапатита и стеклофазы (ВНА/glass) широко используются для изготовления имплантатов костных тканей [1]. Имеются данные о положительном влиянии присутствия стронция в остеопластических материалах при определенном соотношении Ca/Sr [2, 3].

Sr вводился в количестве 1 %мас. в композиционный материал ВНА/glass, с соотношением фаз 50/5% мас. Конечная термообработка проводилась при 780 °С и длительности 1 час.

Для исследования рентгенофазового анализа был использован рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М, оборудованный дополнительной компьютерной системой сканирования, рентгеновской трубкой с медным анодом и никелевым фильтром. Таким образом, дифракционные картины были получены с помощью Cu-K α излучения со средней длиной волны $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$.

Вероятно, что введение стронция в ВНА/glass приводит к уменьшению количества кристаллических фаз в сравнении с нелегированным композитом, а также способствует преобразованию кристаллической структуры композита за счет перехода кристаллических фаз в аморфную (рис. 1). А также, введение Sr приводит к изменению положения центров пиков ВНА/glass и ВНА/glass-Sr, снижению интенсивности пиков и смещения их в сторону больших углов у ВНА/glass-Sr (рис. 2).

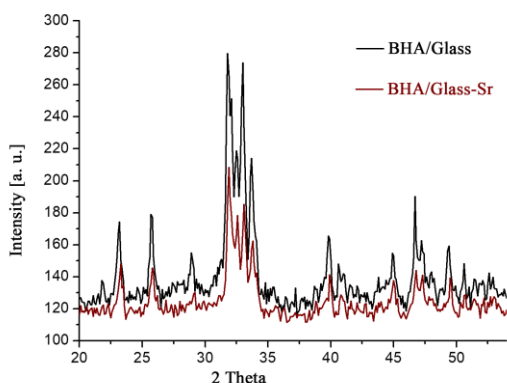


Рис.1. Дифракционная картина ВНА/glass и ВНА/glass-Sr.

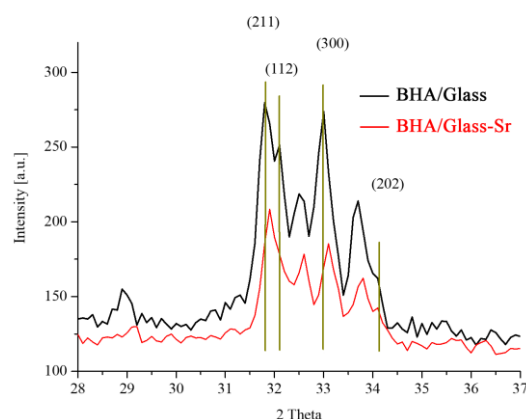


Рис.2. Дифракционная картина ВНА/glass и ВНА/glass-Sr для плоскостей (211), (112), (300), (202).

Выводы:

РФА показал, что полученные ВНА/glass композиты являются гетерофазным материалом. Наличие стронция как легирующей добавки в композиционном материале ВНА/glass оказывает влияние на соотношение фаз, а также приводит к изменению параметров элементарной ячейки ВНА и кристаллической решетки гидроксиапатита.

Литература:

1. Ivanchenko LA, Fal'kovskaya TI, PinchukND, Lavrent'eva OV, Lagunova IA. Preparation and properties of hydroxyapatite strengthened with a glass phase. Powder Metall. Met. Ceram. 2003;42[1-2];54–59.
2. Queridoa W, Rossi AL, Farina M. The effects of strontium on bone mineral: A review on current knowledge and microanalytical approaches. Micron. 2016;80:122–4.
3. Nardone N, Zonefrati R, Mavilia C, Romagnoli C, Ciuffi S, Fabbri S, Palmi G, Galli G, Tanini A, and Brandi ML. In Vitro Effects of Strontium on Proliferation and Osteoinduction of Human Preadipocytes // Stem Cells International. 2015;12.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМ Ce–Sn і Ce–Ni–Sn

**К. Ю Пастушенко, П. П. Левченко, М. О. Шевченко, М.І. Іванов,
В. С. Судацова**

Київ, ПМ ім.Францевича НАНУ, вул.. Кржижановського 3, sud.materials@ukr.net

Мета роботи – дослідити термохімічні властивості розплавів системи Ce–Sn при $0 < x_{Sn} < 0,2$ і Ce–Ni–Sn при 1600-1800 К по п'яти променевим перерізам; також розрахувати термодинамічні властивості цих розплавів по моделі ІАР та Редліха-Кістера.

Визначені $\Delta\bar{H}_i$ і ΔH розплавів системи Ce–Sn спільно оброблено з літературними даними, одержаними також методом калориметрії при 1890 К (Судацова В.С. з співавторами). На основі наших і літературних даних отримано залежності $\Delta\bar{H}_i$ і ΔH в усьому концентраційному інтервалі. Показано, що $\Delta\bar{H}_{Sn}^{\infty} = -267$, а $\Delta H_{min} = -67$ кДж/моль при 1800 К і $x_{Sn} = 0,45$. Це корелює з поведінкою цих сплавів в твердому стані. Згідно з діаграмою стану системи Ce–Sn, самою тугоплавкою і такою, що плавиться конгруентно є сполука Ce_5Sn_4 ($T_{пл.} = 1780$ К, $\Delta_f H = -83,7$ кДж/моль).

Використовуючи власні і літературні термохімічні властивості розплавів і проміжних фаз системи Ce–Sn, обчислено термодинамічні властивості розплавів і асоціатів за моделлю ІАР. Як і слід було очікувати, активності компонентів проявляють дуже великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів.

Для сплавів системи Ce–Ni–Sn досліджено фазові рівноваги при $T = 670^\circ$ С і побудовано ізотермічний переріз (Сколосодра Р.В. з спів. 1988 р.). Згідно цього перерізу компоненти даної системи утворюють ~10 тернарних інтерметалідів.

Що стосується термодинамічних властивостей розплавів обмежувачих систем, то вони досліджені. Розплави всіх трьох обмежувачих систем утворювалися з виділенням теплоти. Тому ми оцінили ΔH розплави потрійної системи Ce–Ni–Sn за моделлю Редліха-Кістера без i з потрійним внеском $L_0 = -200$ і -400 , відповідно. Як і слід було очікувати, термохімічні властивості розплавів Ce–Ni–Sn, розраховані в такий спосіб, відрізняються. Щоб підтвердити, які обчислені ΔH вірно описують природу даних

розплавів, ми визначили їх методом калориметрії при 1600-1800 К. Встановлені ΔH розплавів системи Ce–Ni–Sn наведено на рисунку. Видно, що ΔH_{min} припадає на сполуку Ce_5Sn_4 . Це означає, що в енергії взаємодії розплавів потрійної системи Ce–Ni–Sn вносить бінарна підсистема Ce–Sn.

Співставлення експериментально визначених ΔH із розрахованими по моделі Редліха-Кістера без i з потрійним внеском. Враховуючи відносні похибки визначення ΔH розплавів (2-5 %), можна зробити висновок, що модель Редліха-Кістера з потрійним внеском $L_0 = -200$ найкраще описують ентальпію змішування розплавів системи Ce–Ni–Sn.

Взявши це до уваги, ми прогнозували активності компонентів, ΔG і ΔS розплавів за цією ж моделлю. Встановлено, що активності компонентів розплавів системи Ce–Ni–Sn проявляють дуже великі від'ємні відхилення від ідеальних розчинів, а $\Delta G_{min} = -42$ кДж/моль і $\Delta S = -12,8$ Дж/моль К припадають також на систему Ce–Sn (сполуку Ce_5Sn_4), як і для термохімічних властивостей.

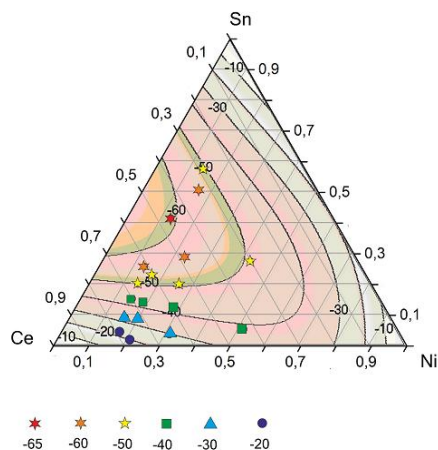


Рисунок. Ізоентальпії змішування розплавів системи Ce–Ni–Sn (точки – експеримент, лінії - розрахунок)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ BaO–ZrO₂

**Мищенко Д. Д., Богаченко А. Г., Галинич В. И., Нейло И. А.,
Брагинец В. И., Судацова В. С.***

Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, Киев,
e-mail: mischenkodd@ukr.net

*Институт проблем материаловедения им.И. Н. Францевича НАН Украины, Киев
e-mail: sud@materials.kiev.ua

Тугоплавкие вещества в виде композитов и смесей широко используют в различных отраслях народного хозяйства. Разработка новых огнеупорных, керамических, электропроводящих материалов требуют знания термодинамических свойства, диаграмм состояния систем и механизмов их образования. В данной работе исследованы превращения, которые происходят при нагревании смеси системы ZrO₂–BaO, взятой в массовом соотношении 1:1. Изучение указанных смесей проведено на дериватографе Q-1500°C со скоростью нагревания 15 К/мин в программированном режиме.

Установлено, что на ТГ-кривой зафиксировано снижение массы с тремя скачками, а на ДТА-кривой три эндо- и один экзоэффект (таблица, рисунок). Из рисунка ясно, что температурные интервалы уменьшения массы и поглощения теплоты для наблюдаемых эффектов не всегда совпадают, хотя и близки. Есть некоторые отличия и с литературными данными. Последние различия вызваны неравносностью протекаемых процессов, которая вызвана нагреванием исследуемой смеси с постоянной скоростью. Всё это надо учитывать при разработке новых материалов с определенными свойствами.

Кроме того, очищение поверхности частиц оксида бария от адсорбированной, кристаллогидратной воды карбоната бария делают ее активированной и способной реагировать как с молекулами воздуха, так и с ZrO₂.

Используя стандартные энтальпии образования реагентов и продуктов реакций, мы рассчитали их тепловые эффекты. Как и следовало ожидать, все они положительные и изменяются в пределах от 250 до 350 кДж. Это коррелирует из площадями пиков, записанных на ДТА-кривой.

Таким образом, полученные в работе данные подтверждены термодинамическими расчетами, несмотря на то, что изучение смеси системы ZrO₂–BaO выполнено в неравновесных

условиях. Отсюда вытекает, все описанные превращения можно было прогнозировать, используя термодинамическими данные для изучаемых веществ и имеющиеся в литературе данные по каждой реакции.

Несколько неожиданным есть экзотермический процесс при 760-920°C, протекающий с потерей массы. Вероятнее всего, что в этом интервале температур происходит разложение BaCO₃, образовавшегося на поверхности зерен BaO при его хранении. При этом образуется оксид бария в активированном состоянии с очень малыми размерами зерен. В таком виде он способен взаимодействовать с оксидом циркония с образованием цирконата бария и выделением теплоты.

Таблица

Расшифровка ДТА - кривой

Температурный по нашим	интервал (в°C) по лит. данным	Реакция
20-120		
120-210	125-130	Ba(OH) ₂ · 8H ₂ O → Ba(OH) ₂ + H ₂ O
210-280		
310-420	408 до 500	Ba(OH) ₂ = BaO + H ₂ O BaO + 1/2O ₂ = BaO
420-760		
760-920		2BaO ₂ → 2BaO + O ₂

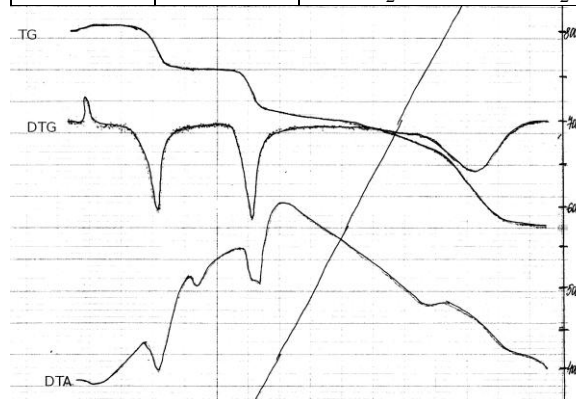


Рисунок. Дериватограмма системы ZrO₂-BaO

Секция 2 (В).
Синтез и спекание
композиционных материалов на
основе тугоплавких соединений и
их свойства.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДОДЕКАБОРИДА АЛЮМИНИЯ И КАРБИДА БОРА

Прихна Т.А., Барвицкий П.П., Моциль В.Е.

Институт сверхтвердых материалов НАНУ им. В.Н. Бакуля, 2, Автозаводская ул., 04074,
Киев, Украина

Будут обсуждены результаты исследования структуры и механических свойств горячепрессованных при 30 МПа, 1950 - 2240 °С и спеченных и синтезированных при высоком давлении (2 ГПа) и высокой температуре (1200-1400 °С) додекаборидов алюминия (α - AlB_{12} , $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$, α - $\text{AlB}_{12}\text{-TiB}_2\text{-TiC}$), а также керамики на основе карбида бора (B_4C и $\text{B}_4\text{C-SiC}$). Данные материалы могут использоваться в качестве брони или конструкционной керамики для атомных электростанций, добавок к материалам на основе карбида бора, в виде твердого топлива, абразивов, взрывчатых веществ и т. д. [1, 2]. Материалы были изготовлены из нанопорошков α - AlB_{12} , $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$, С и микропорошков B_4C , SiC , TiC . Предварительно порошки смешивали с помощью высокоскоростного планетарного активатора.

Порошок α - AlB_{12} без и с добавками углерода может быть превращен в беспористую керамику при 1200-1400 °С, 2 ГПа, 1 ч, но твердость при этом не очень высока (12.5-17.8 ГПа при нагрузке 49 Н). Нанопорошок $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ спеченный при 1400 °С, 2 ГПа, 1 ч содержащий 89 вес.% $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$ и 11 вес.% примеси Al_2O_3 (согласно рентгеновскому дифракционному анализу) демонстрировал твердость $H_V(49 \text{ Н})=26,6\pm 0,6$ ГПа, трещиностойкость $K_{Ic}(49 \text{ Н})=5,9\pm 0,5$ МПа·м^{0.5}, плотность $\gamma=2,73$ г/см³. Материалы, полученные при 30 МПа, 2240-1950 °С имели гораздо более высокие механические характеристики: α - AlB_{12} (94-98 вес.%, $\rho=2,53\text{-}2,58$ г/см³) показал $H_V(49 \text{ Н})=24,1$ ГПа; $K_{Ic}(49 \text{ Н})=4,9$ МПа·м^{0.5}; напряжение при изгибе $R_{bs}=336$ МПа и сжатии $R_{cs}=378$ МПа. Композит, состоящий из 74 вес.% $\text{AlB}_{12}\text{C}_2$, 22 вес. % TiB_2 , 4 вес. % Al_2O_3 ($\rho=3,1$ г/см³) демонстрировал $H_V(49 \text{ Н})=37,65\pm 6,74$ ГПа, $K_{Ic}(49 \text{ Н})=5,2$ МПа·м^{0.5}, $R_{bs} = 646$ МПа и $R_{cs} = 795$ МПа. B_4C ($\rho=2,52$ г/см³) показал $H_V(4,9 \text{ Н})=40$ ГПа, $K_{Ic}(3\text{-х точечный изгиб})=4,89$ МПа·м^{0.5}, $R_{cs}=392$ МПа, $R_{cs}=1551$ МПа и $\text{B}_4\text{C-}20\%$ SiC ($\rho = 2,67$ г/см³) демонстрировал $H_V(49$

Н)= 35 ГПа, $K_{Ic}(3\text{-х точечный изгиб})=5,9$ МПа·м^{0.5}, $R_{bs}=474$ МПа, $R_{cs}=1878$ МПа (Рис. 1).

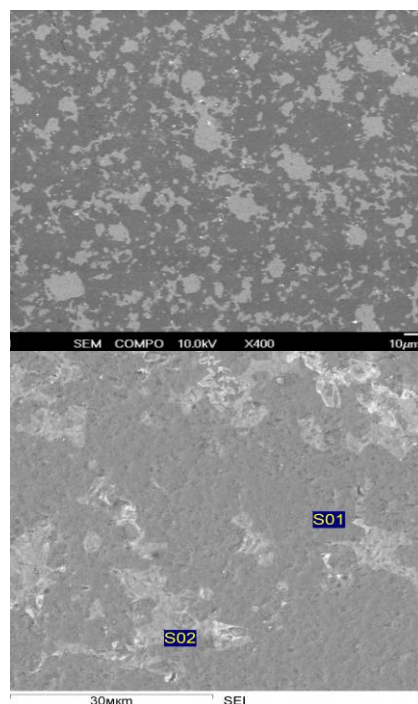
Благодарность

Данная работа финансируется за счет проекта NATO Science for Peace G7050

Литература

[1] Kisly, P. S., Neronov, V.A., Prikhna, T. A., Bevza, Yu.B. (1990). Aluminum borides, *Kiev, Naukova Dumka*, 1-192. (in Russian) (Кислый П. С., Неронов В. А., Прихна Т. А., Бевза Ю. В. Бориды алюминия. – К.: Наук. Думка, 1990. – 192 с).

[2] Prikhna, T. A., Barvitskiy P. P., Karpets M. B., Muratov V. B., Sverdun V. B., Haber R., Kartuzov V. V., Moshchil V. E., Dub S. N., Loshak M. G., Alexandrova L. I., Kovylaev V. V., Garbuz V.V., Marchenko A. A., *J. Superhard Materials*, 39(5) (2017) 299-307.



Атомные %				
Спектр	B	C	Si	Всего
S01	78.3	21.5	0.2	100.0
S02		51.7	48.3	100.0

Рис. 1 Структура и состав керамики $\text{B}_4\text{C-SiC}$.

КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ УВТК КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ZrB_2 В ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР 1300–1500 °С НА ПОВІТРІ

Степанчук А.М.², Григор'єв О.М.¹, Нешпор І.П.¹, Ведель Д.В.¹, Зубарєв О.О.¹, Берсудський Е.І.¹

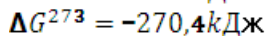
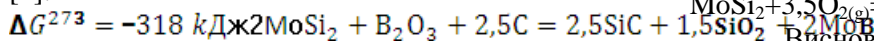
1.ІПМ ім. Францевича НАН України: м. Київ, 03680, ул. Кржижановського, 3
ineshp@ukr.net

2.НТУУ, "КПІ", м. Київ, 030056, проспект Перемоги, 39; astepanchuk@iff.kpi.ua

Клас матеріалів, який називається ультрависокотемпературна кераміка (HfB_2)/ ZrB_2 - SiC , був визначений як найбільш перспективний матеріал для багаторазових космічних систем з огляду на їх температуру плавлення (≥ 3000 °С) та високу стійкість до окислення та абляції в порівнянні з SiC [1,2]. Проте чиста монолітна кераміка, ZrB_2 або HfB_2 , має ряд обмежень для використання, такі як погану здатність до ущільнення, критичнокорозійну стійкість, тому необхідно вводити вторинні фази.

Матеріали складу ZrB_2 -15% $MoSi_2$ отримували, згідно з технологією [1].

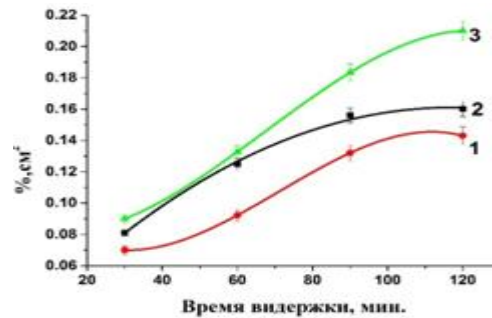
Встановлено, що отримані матеріали мають однорідну структуру, зматрицею дибориду цирконію. Дисиліцид молібдену в процесі ущільнення, скоріш за все, взаємодіє з оксидами цирконію, та бору (які присутні в якості неконтрольованих домішок) за реакцією [2]:



Рентгенографічно виявляються лінії бориду молібдену, бориду цирконію, залишковий дисиліцид молібден та твердий розчин на їх основі. В системі ZrB_2 - MoB , за свідченнями авторів [3] утворюється евтектика та ряд твердих розчинів. Наявність такої взаємодії підтверджується на рентгенограмі, уширенням та зміщенням піків ZrB_2 .

Кінетику окислення кераміки наведено на рисунку 1. Спостерігаються параболічні криві окислення при температурах 1300 та 1400 °С, та логарифмічна крива при 1500 °С.

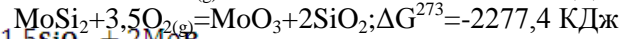
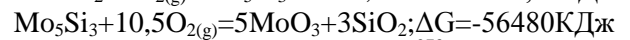
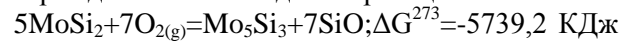
Аналізуючи РФА можна побачити, що в композиті ZrB_2 -15 об.% $MoSi_2$ не спостерігається утворення аморфної фази (B_2O_3 - SiO_2) [4], а наявні лише кристалічні фази: m - ZrO_2 , кристобол. SiO_2 , $ZrSiO_4$. Методом РЕМ було встановлено, що товщина окалини не перевищує ~15 мкм., і складається із голчастої фази $ZrSiO_4$, просоченої SiO_2 , що дозволяє підвищити стійкість до окислення в заданому інтервалі температури порівнянні з [5].



1– 1300 °С 2–1400 °С 3– 1500 °С

Рисунок 1. – кінетики окислення кераміки ZrB_2 – 15% $MoSi_2$

Високу корозійну стійкість композиту можна пояснити тим що в силіциді молібдену міститься до 6% вільного кремнію [6], а процес взаємодії з киснем відбувається за найбільш термодинамічно вигідними реакціями:



Висновки:

Встановлено, що добавка силіциду молібдену підвищує стійкість до окислення кераміки на основі ZrB_2 , за рахунок утворення голчастої структури із $ZrSiO_4$ та щільного кристалічного шару із SiO_2

Література:

- Behavior of Ultrahigh-Temperature ZrB_2 -Based Ceramics in Oxidation / O. N. Grigoriev, I. P. Neshpor, T. V. Mosina, V. B. Vinokurov // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 56, Nos. 9-10. – 573-580 P.
- Monteverde F. The addition of SiC particles into a $MoSi_2$ -doped ZrB_2 matrix: Effects on densification, microstructure and thermo-physical properties / F. Monteverde // Materials Chemistry and Physics. – 2009. – V. 113 – P. 626–633.
- Sciti D. Spark plasma sintering of Zr- and Hf-borides with decreasing amount of $MoSi_2$ as sintering aid / D. Sciti, L. Silvestroni // European Ceramic Society. – 2008. – V. 28 – P. – 1287–1296
- Sciti D. Long-term oxidation behavior and mechanical strength degradation of a pressureless sintered ZrB_2 - $MoSi_2$ ceramic / D. Sciti, M. Brach, A. Belloso // Scripta Materialia. – 2005. – V. 53. – P. 1297–1302.
- Inna G. Talmy. High-temperature Chemistry and Oxidation of ZrB_2 Ceramics containing SiC , Si_3N_4 , Ta_5Si_3 and $TaSi_2$ / Journal of the American ceramic society. – 2008. – V. 91. – P. 2250–2257.
- Thermal and Mechanical Properties of α - $MoSi_2$ as a High-Temperature Material / Afifaq Mohamad, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta // Phys. Status Solidi B. – 2017. – V. – P. 1–7.

ФОРМУВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ БОРИДІВ МЕТОДОМ МЕХАНОСИНТЕЗУ.

Сав'як М.П.

Інститут проблем матеріалознавства НАН України
в. Кржижанівського 3, Київ 03142, Україна

Численні дослідження присвячені виробництву боридів перехідних тугоплавких металів з використанням механохімічного синтезу, але механізми утворення сполук при помелі вихідних компонентів в планетарному млині все ще обговорюються. Зокрема, досить багато статей присвячено вивченню синтезу диборида титану, в той же час, особливості трансформації структури інших перехідних металів при подрібненні їх в планетарному млині з бором все ще не з'ясовані. Питання, що стосуються впливу структури і розміру атомів на особливості утворення боридів при механічному легуванні досі мало розглядалися.

Перехідні метали IV групи: Ti, Zr та Hf мають гексагональну щільноупаковану решітку (ГПУ), а перехідні метали V групи: V, Nb і Ta мають об'ємно-центровану кубічну (ОЦК) решітку, яка характеризується більшим вільним об'ємом в порівнянні з ГПУ структурою (коефіцієнти заповнення простору становлять 0,74 для ГПУ і 0,68 для ОЦК решітки). Метали VI групи: Cr, Mo і W також мають ОЦК-решітку, але їх атоми набагато менші в порівнянні з металами групи V і мають більш сильний міжатомний зв'язок, чим пояснюється високий модуль Юнга в цих металах.

Тому виникає питання, які фази будуть утворюватися при температурах механосинтезу і наскільки залежить формування фаз від структури металу, відношення розміру атома

металу і бору і особливостей процесу розмелювання.

Метою роботи було вивчення особливостей утворення боридних фаз в процесі подрібнення порошкових сумішей металів IV-VI групи з бором з різним співвідношенням атомів Me і B в планетарному млині AIR 015 M.

Порошкоподібні суміші перехідних металів IV-VI групи з бором подрібнювали в середовищі аргону. Масове відношення кульок до порошку становило 20: 1. Дані XRD і моделювання процесу утворення твердих розчинів бору в металі показали, що бориди перехідних металів IV-V групи утворюються при механічному легуванні за двома механізмам:

1. Механічно індукованої самопоширеної реакції, яка визначається ентальпією утворення тугоплавкої сполуки і здатністю утворювати твердий розчин заміщення металу атомами бору ..

2. Формування твердих розчинів впровадження бору в металі, їх подальший розпад і поява фази MeB_2 .

Утворення боридів VI групи проходить за механізмом утворення зародків нової боридної фази в місцях дефектів пакування металу і поступового їх росту..

РЕАКЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СИСТЕМЫ С ДИНАМИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРОМ УСТОЙЧИВОСТИ

Солнцев В.П., Солнцева Т.А.

Институт проблем материаловедения НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, E-mail: soltseva@ipms.kiev.ua

Теоретическое и экспериментальное изучение закономерностей процессов взаимодействия в металлических системах на основе тугоплавких металлов с реакционными компонентами и соединениями различной физико-химической природы позволили развить новые представления о механизмах синтеза, реакционного спекания и выявить новый класс систем с динамическим характером устойчивости [1,2].

Существуют несколько видов неравновесных систем, которые по кинетическим особенностям сильно отличаются характером своего поведения. К наиболее изученным относятся системы, где скорость взаимодействия определяется процессами гетеродиффузии. В таких композициях легко управлять степенью неравновесности и процессами уплотнения и структурообразования.

Наиболее сложным характером поведения отличаются реакционные системы с кинетическим характером взаимодействия, например, частным случаем которого является СВС. Применение новых высоко скоростных методов экспериментального исследования термокинетики реакционного взаимодействия позволило установить синергетическую природу происходящих процессов, а также выявить новый класс систем с динамическим характером устойчивости. В связи с этим все реакционные композиции можно отнести к двум классам физико-химических систем, временно-возбудимым и постоянно-возбудимым. Временно-возбудимые неравновесные системы обладают значительной свободной энергией, релаксация которой при внешнем энергетическом воздействии должна приводить к состоянию равновесия. Однако в следствие внешних условий или выбора того или иного кинетического закона, например нелинейного, система может замерзнуть и сохранить свою неравновесность, которую можно разрушить только значительно большим энергетическим воздействием. В таких системах при

взаимодействии обнаружены различные типы поведения, такие как детонация, суперпозиция тепловых и концентрационных волн, в случае их инициирования в различных участках реакционной смеси. Все эти процессы определяют макрокинетику спекания. Практическим результатом изучения синергетической природы взаимодействия является создание программируемой технологии уплотнения и структурообразования, при которой свободная энергия системы тратится на консолидацию композиции.

Постоянно-возбудимые композиции с динамическим характером устойчивости впервые обнаружены в системах на основе металлов IVA, VA групп Периодической системы, Cr и сплавов, содержащих эти металлы и их соединения с элементами группы кислорода [3]. Это диссипативные системы, которые по аналогии с объектами живой материи сохраняют свою неравновесность за счет внешних потоков энергии.

Разработанные на основе таких систем материалы обладают высоким уровнем функциональных свойств при работе в экстремальных условиях.

1. Солнцев В.П. Возникновение и суперпозиция концентрационных и тепловых волн при экзотермических реакциях в порошковых системах / В.П. Солнцев, Т.А. Солнцева // Порошковая металлургия, 2014.- №5/8.- С. 24-31.
2. О механизме спонтанного возникновения пространственно-временной организованной структуры в порошковых реагирующих системах при контактном плавлении компонентов / В.П. Солнцев, В.В. Скороход, В.Л. Баранов, Т.А. Солнцева // Доп. НАНУ-2010 Солнцев В.П. - №3 - С. - 105-111.
3. Солнцев В.П. Развитие работ в области создания износостойких материалов конструкционного назначения для космической техники // Порошковая металлургия, 2014.- №3/4.- С. 30-38.

Ti-C-V T-x-y ДИАГРАММА СО СМЕНОЙ ТИПА ТРЕХФАЗНОЙ РЕАКЦИИ. КОМПЬЮТЕРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ СПЛАВОВ

Луцык В.И.^(1,2), Воробьева В.П.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт Физического Материаловедения Сибирского отделения РАН, Улан-Удэ 670047, Российская Федерация vluts@ipms.bscnet.ru

⁽²⁾ Бурятский Государственный Университет, Улан-Удэ 670000, Россия

Среди трехфазных областей T-x-y диаграмм встречаются и такие, в которых происходит смена типа фазовой реакции. Тот факт, что эта смена происходит в определенном температурном интервале, был впервые показан в [1,2]. Позже было показано [3,4], что особая поверхность соответствует смене знака приращения массы в каждой из трех фаз. Эта поверхность имеет линейчатую природу и формируется горизонтальным образующим отрезком (так как трехфазная реакция преобразуется на этой поверхности в двухфазную, то ее можно называть поверхностью двухфазной реакции). Алгоритм конструирования поверхностей двухфазных реакций в трехфазных областях включен в пакеты программного обеспечения для гетерогенного дизайна [5].

Изменение типа реакции в системе Ti-C-V вдоль моновариантной кривой с минимумом при 1575°C, которая соответствует взаимодействию расплава и твердых растворов Ti(V) и TiC(C_{0,9}V), была зафиксирована экспериментально [6]. Однако, в отличие от утверждения в [6] о том, что “конода, соответствующая этому минимуму, является границей между перитектической частью диаграмм и эвтектической», в действительности, температура этого превращения не является постоянной (1575°C) для различных сплавов, а изменяется по поверхности двухфазной реакции L и Ti(V) с нулевым инкрементом приращения массы TiC(C_{0,9}V). Более того, с помощью пространственной модели T-x-y диаграммы

системы Ti-C-V было показано, что изменение типа фазовой реакции от перитектоидной к эвтектоидной может происходить в области Ti(V)+TiC(C_{0,9}V)+CV₂ трижды.

3D модели T-x-y очень полезны для верификации графики диаграмм, как построенных по данным эксперимента, так и рассчитанных [7-8].

1. Иванов О.С. Доклады АН СССР. Химия. 1945. Т. 49. № 5. С. 358-361.

2. Hillert M. J. of the Iron and Steel Institute. 1958. V. 189. P. 224-226.

3. Луцык В.И., Воробьева В.П. Перспективные материалы. 2011. № 13. С. 191-197.

4. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Molten Salts: ECS. Proc. Volumes. 2004-24. P. 141-150.

5. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E., Zyryanov A.M. Crystallogr. Rep. 2009. V. 54. No 7. P. 1300-1307.

6. Еременко В.Н. Избранные труды. Мемуары. К столетию со дня рождения. Киев, Украина, 2011. 664 с.

7. Lutsyk V., Vorob'eva V. New Phase Regions of Ir-Ru-Ti System with Eutectic-Peritectic Transformation //IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2013. V. 47. 012049

8. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zyryanov A.M., Shodorova S.Y. Correction of T-x-y Diagrams for Lead-Free Solders //IFAC Proceedings Volumes (IFAC-PapersOnline). 2013. 15 (PART 1). P. 371-376.

Данная работа выполнена в соответствии с программой фундаментальных исследований СО РАН (проект 0336-2016-0006) и частично поддержана проектами РФФИ 17-08-00875-а, 18-48-030003.

О ПРЕОДОЛЕНИИ ХРУПКОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Боровик В.Г.

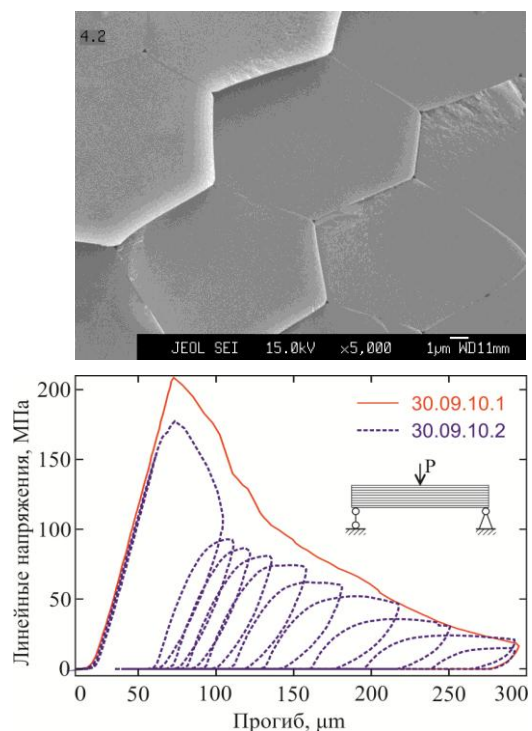
Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев-142, Украина, 03680, E-mail: v_borovik@inbox.ru

Хрупкость большинства материалов на основе тугоплавких соединений (ТС) ограничивает их применение в качестве конструкционных материалов (КМ). Именно вследствие хрупкости данные о прочности и других механических свойствах ТС в значительной степени спекулятивны – «наименее достоверны», как отмечал Г.В. Самсонов [1]. Прочность не является характеристикой того или иного ТС. Она определяется размером дефекта в конкретном образце КМ и его вязкостью разрушения (ВР). Лабораторные образцы КМ могут иметь высокую прочность, достичь которую в реальных изделиях и, тем более, сохранить её при эксплуатации практически невозможно. Поэтому наиболее перспективным направлением создания КМ на основе ТС является повышение их ВР.

Хрупкость материалов обусловлена в первую очередь отсутствием пластичности. В связи с этим в последние десятилетия интенсивно развивается направление изучения закономерностей, благодаря которым КМ, практически полностью состоящие из хрупкого компонента, имеют высокую ВР, без относительно их химического или фазового состава [2]. Например, материал раковины моллюска имеют ВР, более чем в 3000 раз превышающую ВР кальцита – хрупкого компонента, из которого он состоит на 95%. Нехрупкое поведение биологических КМ при разрушении обеспечивается за счет волокнистой или слоистой структуры с достаточно низкой прочностью на сдвиг по границам слоев/волокон. Однонаправленные волокна и слои в материале ориентированы в направлении максимальных нормальных напряжений, действующих на элемент конструкции в процессе эксплуатации. Разрабатываются искусственные КМ нового поколения, а именно однокомпонентные материалы с однонаправленной волокнистой структурой. Они имеют, практически, 100-процентное содержание несущих элементов – волокон – в структуре и поэтому обладают наивысшим потенциалом прочностных свойств. Наиболее ярким примером является SiC-

керамика SA-Tuganohex™ [3], которая, практически, на 100% состоит из волокон.

На рисунке показано сечение модельного материала, полученного горячим прессованием пучка стеклянных волокон (сверху) и примеры его диаграмм деформирования (снизу) [2].



Таким образом, в результате анализа известных КМ из малопластичных компонентов, а также численного и экспериментального моделирования их разрушения показано, что наиболее эффективным способом снижения хрупкости является формирование в структуре материала протяженных внутренних границ с достаточно низким сопротивлением неупругому сдвигу и параллельных направлению максимальных нормальных напряжений, действующих в элементе конструкции в процессе его эксплуатации.

1. Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения (справочник). — Металлургия, 1976. — С. 560.
2. Borovik V.G. Effect of channel cracks on fiber fracture in one-component material with unidirectional fibrous structure. // Int. J. Fract. – 2017. **205**, No 1. P.119–126.
3. Ishikawa T. Crack-resistant fiber-bonded ceramic // Adv. Engineering Mater. – 1999. – **1**, No 1. – P. 59–61.

ВЛИЯНИЕ ТКО НА ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА РЕЖУЩИХ ПЛАСТИН ИЗ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Осадчий А.А.⁽¹⁾, Прокопів Н.М.⁽²⁾, Девин Л.Н.⁽²⁾, Писаренко Е.Л.⁽¹⁾

⁽¹⁾ НТУУ «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», 03056, г. Киев, проспект Победы, 37, osadchiyoa@ukr.net

⁽²⁾ Институт сверхтвердых материалов им. В.Н.Бакуля НАНУ Украины, 04074, г. Киев, ул. Автозаводская, 2

В процессе механической обработки контактная поверхность режущей кромки инструмента, кроме сил резания, подвергается вибрациям, возникающим в технологической системе. Это приводит к возникновению и развитию в пластине усталостных трещин, что является основной причиной выхода из строя режущего инструмента.

Демпфирующую способность материала необходимо учитывать в процессе разработки конструктивных материалов, предназначенных для работы в условиях ударных усталостных нагрузок.

Возможность резонансного метода определять демпфирующую способность непосредственно на режущих пластинах делает его весьма перспективным в качестве сравнительной оценки эффективности применения различных методов для повышения их работоспособности. В связи с этим целью работы было исследовать связь параметров структуры твердых сплавов Т5К10 и Т15К6, демпфирующих свойств и эксплуатационной стойкости при резании сменными режущими пластинами. Сравнению подлежали пластины в исходном состоянии и подвергшиеся ТКО под давлением аргона 3,0 МПа.

Объект исследований: Сплавы Т5К10, Т15К6, сменные режущие пластины SNUM 19716 производства к-та «Победит», которые используются соответственно на черновом и чистовом точении катаных заготовок вагонных осей (НВ 220-250), они же термокомпрессионной обработки (ТКО) под давлением 3,0 МПа аргона.

Предмет исследований: установление связи характеристик структуры сплавов Т5К10, Т15К6 и демпфирующих свойств режущих пластин, спеченных по стандартной технологии и подвергшихся ТКО.

В качестве оценки демпфирующей способности материала использовали значение логарифмического декремента колебаний δ , который определяли с помощью резонансного

метода. Для реализации метода в ИСМ им.В.Н. Бакуля была разработана автоматизированная система на базе измерительной стойки «Звук-107»[1].

По экспериментальным данным в структуре обеих сплавов разных пластин остаточная микропористость изменяется в широком интервале. ТКО не только в одинаковой мере уменьшает, но и стабилизирует микропористость и ликвидирует крупные поры. Кроме этого незначительно (до 5%) увеличивает размер карбидных зерен в структуре обеих сплавов. Величина логарифмического декремента колебаний исходных пластин из сплава Т5К10 в 2 раза меньше, чем пластин из Т15К6. После ТКО значение декремента для сплава Т5К10 уменьшилось на 30%, а сплава Т15К6 – в 2 раза. При этом интервал значений уменьшился соответственно в 2,5 и 3,0 раза. Как видно, уменьшение и стабилизация значения δ пластин из обеих сплавов, подвергшихся ТКО, в данном случае четко коррелируется с уменьшением остаточной микропористости и ликвидацией крупных пор в их структуре. Коэффициент стойкости $K_{СТ}$ пластин при резании, как и следовало ожидать, прямо зависит от степени уменьшения микропористости в структуре твердых сплавов и обратно от их демпфирующей способности.

Вместе с тем, отсутствует прямая связь между степенью уменьшения δ и коэффициентом стойкости пластин из сплава Т5К10 при черновом, а из сплава Т15К6 при чистовом точении заготовок вагонных осей увеличилась соответственно на 50 и 30%.

Литература

1. Осадчий О.А. Автоматизована система дослідження демпфуючих властивостей матеріалів / О.А.Осадчий, В.В. Гончар // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія приладобудування. – Вип. 50. – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – С.115-121

СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ СВОБОДНОСПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-(\text{SiC}-\text{C})$

Кайдаш О. Н., Фесенко И. П., Часнык В. И., Стрельчук В. В., Коломыс А. Ф., Ткач С. В.

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, тел. (044) 4326848, E-mail: ivv@ism.kiev.ua

Нитриду алюминия (AlN) присущи высокие теплофизические и диэлектрические свойства, вследствие этого он активно изучается для создания функциональной высокотеплопроводной керамики.

Целью работы является получение AlN-композигов с добавлением карбида кремния для интенсификации образования твердого раствора и уменьшения размера частиц SiC в материале, исследование структуры композигов и определение влияния структурных характеристик на твердость, теплопроводность и поглощение электромагнитной энергии в микроволновом диапазоне.

Свободным спеканием из порошковых композиций $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3$ с добавлением наночастиц SiC-C размером 50 нм (агломераты 200 нм) получены материалы с керамической матрицей нитрида алюминия. Рамановским (рис. 1) и микрорентгеноструктурным анализами, а также измерением затухания микроволновой энергии и теплопроводности установлено образование твердого раствора SiC в AlN.

Анализ состава зерен композита проводили при помощи МРСА (рис. 2).

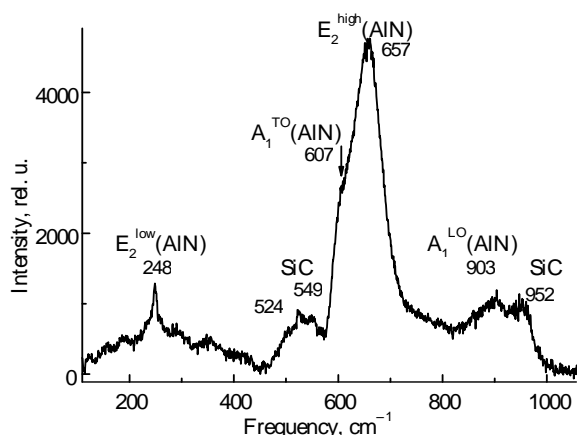


Рис. 1. Рамановский спектр свободно спеченного композита $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-16(\text{SiC}-\text{C})$.

Данные МРСА на зернах структуры $\text{AlN}-32(\text{SiC}-\text{C})^*$ свидетельствуют, что при спекании системы $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-(\text{SiC}-\text{C})$ фаза SiC-C растворяется в кристаллической

структуре AlN, поскольку углерод и кремний присутствуют во всех зернах композита.

Основные физико-механические свойства полученных композигов $\text{AlN}-(\text{SiC}-\text{C})$ составляют: твердость по Виккерсу $\text{HV}_{147\text{H}} = 10,2-15,3$ ГПа; теплопроводность 35 Вт/(м·К) (см. табл.) и 44 Вт/(м·К), для материалов с содержанием SiC-C соответ. 16 и 32 % (по массе); а поглощение микроволновой энергии в полосе частот 9,5–10,8 ГГц равно 3,0, 7,5 и 11,5 дБ/см соответственно при исходном содержании SiC-C 16, 24 и 32 %.

Таблица – Полуширина рамановского пика E_2^{high} и теплопроводность (λ) нитрида алюминия разного генезиса

Образец	ППП E_2^{high} см^{-1}	λ , Вт/м·К	Прим.
Эталонный поликристаллический AlN (ГП с высокотемп. отжигом)	9,5	53	т. 1
Свободно спеченный $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-16(\text{SiC}-\text{C})$	76,2 75,0 79,1	35	т. 2, т. 3, т. 4
Монокристалл AlN	50,0	–	Perlin
Своб. сп. поликристал. AlN: без кислорода	2,1	–	McNeil
с 2,5 ат.% кислорода	4,7	–	
Своб.спеч.: без добавок с оксидом иттрия	7,9 6,5	110 240	Lee

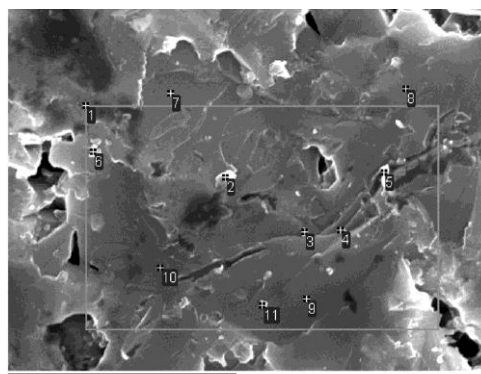


Рис. 2. Структура композита, полученного свободным спеканием из порошковой системы $\text{AlN}-\text{Y}_2\text{O}_3-(\text{SiC}-\text{C})$; 1–11 – точки МРСА

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ АЛМАЗНИХ ПОЛІКРИСТАЛІВ ТА КОМПЗИТИВ АЛМАЗ – МІДЬ І АЛМАЗ – МІДЬ – ТИТАН

Чернієнко О.І., Бочечка О.О., Романко Л.О., Луцак Е.М., Клепко О.Ю

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Україна, 04074, Київ, вул.Автозаводська, 2, a-cherniyenko@ukr.net

Композити алмаз – мідь та алмаз – мідь – титан це композиційні матеріали, в яких матрицею є спечений порошок алмазу, а зв'язкою – мідь або сплав міді та титану. Їх отримували спіканням в апараті високого тиску при тиску 8 ГПа та при температурі 1600 °С. Алмазні полікристали отримували спіканням алмазного порошку без добавок при тих самих температурі і тиску. В даній роботі досліджується залежність електроопору алмазних композиційних матеріалів (АКМ) від часу спікання. Час спікання змінювали від 5 до 20 секунд. Для всіх зразків використовували алмазні порошки зернистістю 40/28 мкм. Вміст Cu в АКМ алмаз – мідь складає 12 % за об'ємом (за масою ~ 26 %). Співвідношення компонент АКМ алмаз – мідь – титан наведено в таблиці.

Таблиця. Співвідношення вмісту компонент композиту алмаз–мідь–титан

	Об'ємний вміст, %	Масовий вміст, %
Алмаз	88	77,4
Ti	4	4,5
Cu	8	18

В процесі спікання під тиском відбувається ущільнення компонент композиційних матеріалів, що веде до зростання густини та зменшення пористості в них. Електропровідність є чутливою характеристикою матеріалу до структурних змін, які відбуваються в процесі отримання таких матеріалів. Результати вимірювання електроопору АКМ наведено на рисунку.

Алмазні полікристали, що спікаються без зв'язки впродовж 10 секунд, є ізоляторами, зі значенням питомого електроопору понад 10^9 Ом·см. Густина таких полікристалів має низьке значення (до 73 % від теоретичного значення) [1], що пов'язано з високою пористістю. При спіканні цих полікристалів тривалістю 15 – 20 секунд питомий електроопір різко падає до значень в десятки Ом·см. Одночасно густина зростає до 92 % - 96 %. Питомий електроопір композитів алмаз – мідь практично не змінюється від часу спікання в інтервалі 5 – 20 секунд і має значення в межах $0,7 \cdot 10^{-2}$ – $1,4 \cdot 10^{-2}$ Ом·см (Рисунок (б)), що на 3 порядки менше у

порівнянні з алмазним полікристалом без добавок. Аналогічну залежність густини від часу спікання такого композиту описано в [1], вона майже не змінюється з часом від значення, яке досягається протягом 5 секунд спікання і складає 93 % від теоретичної.

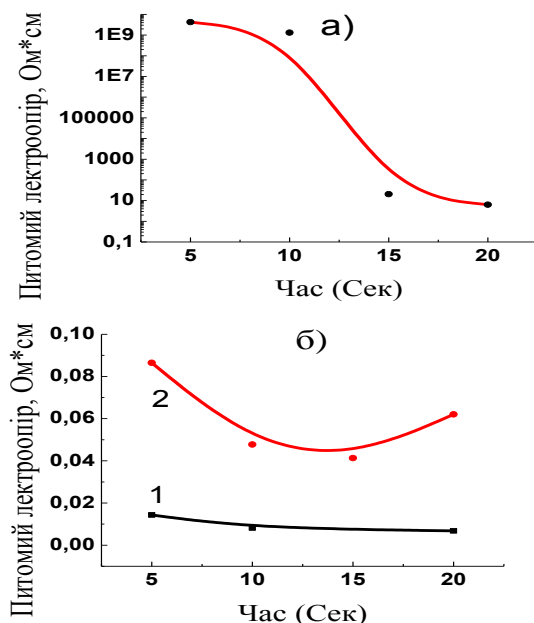


Рисунок –залежність питомого електроопору від часу спікання) алмазного полікристалу, б) композитів алмаз – мідь (1) та алмаз – мідь– титан(2).

Питомий електроопір композитів алмаз – мідь- титан є трохи вищим за питомий електроопір композитів алмаз – мідь і має значення в межах $8,6 \cdot 10^{-2}$ – $4,1 \cdot 10^{-2}$ Ом·см (Рисунок (б)). З часом спікання до 15 секунд питомий електроопір композиту зменшується, що відповідає зростанню густини, яка є досягає максимуму за 15 секунд спікання [1]та складає 95 % від теоретичного значення. Отже в таких матеріалах зміна електроопору і ущільнення є взаємозалежними.

Література:

1. Е. М. Луцак, О. І Чернієнко. Вплив добавки міді та сплаву мідь–титан на ущільнення алмазного порошку при спіканні за високого тиску і високої температури *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология его изготовления и применения*, 2017, 20: 393-39

ВЛИЯНИЕ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА ШИХТЫ НА ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХТВЕРДЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ cBN - Al

Я.М. Романенко, М. П. Беженар, Л.М. Девин, М.Є. Стахнив, Т.О. Гарбуз, С. В. Рычев
ИНМ НАН Украины, 04074, Киев, Автозаводская 2, jarlo1@ukr.net

Поликристаллические материалы кубического нитрида бора (PCBN) на мировом рынке почти исключительно разрабатывают и выпускают для инструментального назначения в виде режущих пластин. Одной из причин, затрудняющих широкое использование высокоскоростных методов обработки во время резки являются сопровождающие вибрации, которые возникают в зоне резания металлов и часто приводят к ускоренному и катастрофическому износу инструмента [1].

Спекания порошков cBN с Al - общепризнанный в мировой практике метод получения поликристаллических материалов на основе кубического нитрида бора. Невысокая температура плавления, и образование соединений на основе Al (AlN, AlB₂, AlB₁₂) при спекании обеспечивает высокую вязкость разрушения поликристаллов.

Цель данной работы исследование влияния зернистости исходных порошков кубического нитрида бора на физико-механические и демпфирующие свойства композитов, полученных при спекании порошков системы cBN-Al.

Спекания проводилось в стальном аппарате высокого давления «наковальня с углублением» с диаметром лунки 40 мм. Выходные порошки - кубический нитрид бора марки КМ зернистостью от 3/2 до 60/40 мкм производства концерна «АЛКОН» НАН Украины, и порошок алюминия марки АСД, фракция - 40.

В качестве исходной шихты исследовалось 5 вариантов смеси: а) КМ 3/2 + Al - 40 (9:1); б) КМ 3/2 + КМ 60/40 + Al - 40 (7:2:1); в) КМ 3/2 + КМ 60/40 + Al - 40 (9:9:2); г) КМ 3/2 + КМ 60/40 + Al - 40 (2:7:1); д) КМ 60/40 + Al - 40 (9:1).

Удельная поверхность порошка cBN марки КМ 3/2 составляла 2,80 м²/г, а порошка КМ 60/40 - 0,11 м²/г. Удельная поверхность порошка cBN для каждого варианта шихты приведены в табл. 1. Как видно, с увеличением доли крупной фракции удельная поверхность порошков cBN уменьшается.

Спекания происходило в две стадии: 1) пропитка Al при p = 2,5 ГПа, T = 1100 К, 30 с, и 2) завершающее спекание при p = 4,2 ГПа, T =

1750 К, 240 с. Фазовый состав композитов определяли методом рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3». Акусторезонансным методом были определены демпфирующие свойства (ДС), а в качестве оценки этих демпфирующих свойств представлен логарифмический декремент колебаний (чем выше его значение, тем лучше ДС образцов).

Таблица 1. Удельная поверхность порошков cBN

Шихта	а	б	в	г	д
S, м ² /г	2,80	2,2	1,46	0,71	0,11

Полученные результаты:

Таблица 2. Плотность и твердость образцов

После спекания (4,2 ГПа; 1750 К, 4 мин.)					
Шихта	а	б	в	г	д
ρ, г/см ³	3,33	3,37	3,39	3,39	3,39
ρ, %	96,5	97,7	98,5	99,3	99,5
HKN, ГПа	25	26	27	27	28

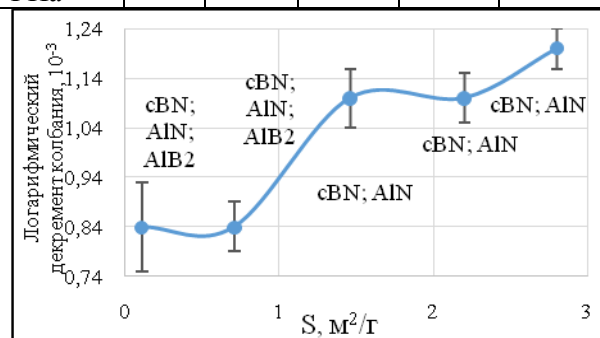


Рисунок - Зависимость логарифмического декремента колебания от удельной поверхности шихты cBN-Al.

Максимальные значения декремента колебаний достигаются в композитах, полученных из порошков cBN с размером зерен 2 - 3 мкм. Возможные причины – максимальная из 5 вариантов дисперсность структуры, наименьшая плотность, наличие твердых растворов на базе фазы AlN.

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – Обработка материалов лезвийным инструментом. / Под ред. С. А. Клименко. – Киев: ИСМ им В. Н. Бакуля; ИПЦ «Алкон» НАНУ, 2006. – Т. 5. – 316 с.

ОТРИМАННЯ НЕСТАНДАРТНИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ

Яковенко Р.В., Хоменко О.І., Орлова Л.М.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. Н. Францевича НАН України
вул. Кржижанівського, 3, Київ, Україна, 03680, E-mail: yarom1@ukr.net

Тверді сплави мають ряд цінних фізико-механічних властивостей, основними з яких є висока твердість при високій межі міцності на стиск.

Оскільки порошок кобальту є дорогоцінним та малопоширеним є нагальна потреба в заміні кобальту менш дефіцитними матеріалами, наприклад залізо чи нікель.

В системі Fe-W-C (Рис. 1) існує чотирьохфазна область з трьома фазами (графіт, Fe_3C , WC) твердими і одною рідкою. Гранична розчинність WC у залізі складає 7-12 при 1250 °С, а в області Fe-WC-W-Fe можуть існувати дві кубічні та одна гексагональна фази (карбіди Fe_6W_6C , Fe_3W_3C , FeW_3C відповідно) [1].

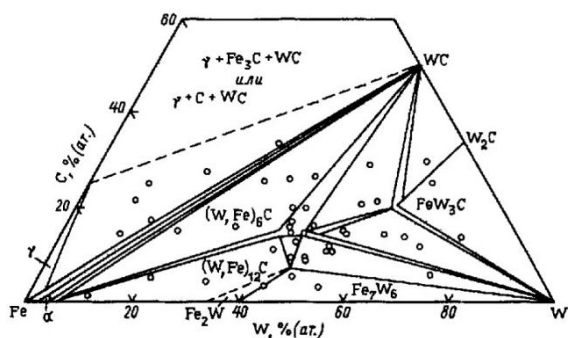


Рисунок 1 – Ізотермічний розтин системи Fe-W-C при 1000 °С

Хоча міцність в обох випадках дещо знижується, отримуємо матеріал з достатньо високими властивостями при меншій вартості вихідних компонентів. Додатково вводили порошок карбіду бору та міді.

Метою роботи є отримання нестандартних твердих сплавів в низькому вакуумі та дослідження основних властивостей.

Суміші порошоків піддавали розмелу в планетарному млині, спікання зразків проходило в індукційній печі при температурі 1450 °С протягом 30 хвилин з розрідженням (10 Па).

Характерний вид мікроструктури зображено на (Рис. 2). Структура матеріалу є гетерогенна та дрібнозерниста з розміром карбідів переважно 1-5 мкм.

Аналіз властивостей вказує на проходження активної реакції при спіканні, що підтверджується даним по щільності та усадці,

які становлять від 12,7 г/см³ для сплаву складу WC – 6% мас. Fe - 2% мас. В₄C і до 13,6 г/см³ для WC – 6% мас. Fe - 2% мас. В₄C - 2%мас. Сu, усадка знаходиться в інтервалі 0,39 - 0,45%.

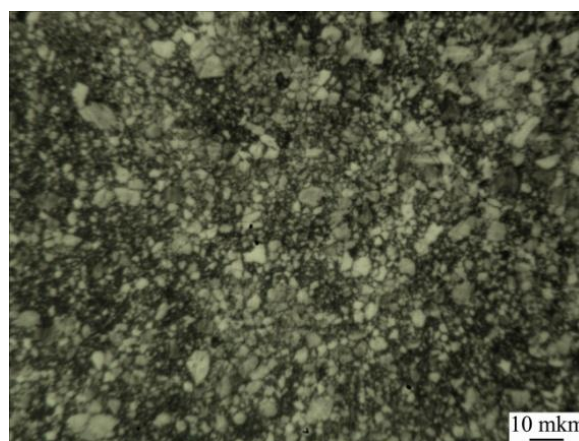


Рисунок 2 – Мікроструктура спечених при 1450 °С зразків WC – 6% мас. Fe - 2% мас. В₄C

Твердість знаходиться на рівні 85-86 HRA для досліджених складів, міцність на стиск має більший інтервал, що обумовлено її особливостями. Як відомо основною причиною зниження міцності у сплавах WC – Fe, Ni є здатність заліза та нікелю розчиняти карбід вольфраму в твердому стані з утворенням крихких карбідів типу NiWC або $Fe_xW_xC_y$.

Зразки системи WC – 6% мас. Fe - 2% мас. В₄C мають міцність на стискання – 1252 МПа. Найвищу міцність на стиск мають сплави системи WC – 6% мас. Fe - 2% мас. В₄C – 2%мас. Сu, яка становить 1704 МПа.

Таким чином розроблено та досліджено нові склади нестандартних твердих сплавів, отриманих у низькому вакуумі. Встановлено, що зразки складу WC – 6% мас. Fe - 2% мас. В₄C – 2%мас. мають вищу міцність на стиск при однаковому рівні твердості.

Література.

1. Технологія и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. / Панов В.С., Чувилин А.М. – М.: МИСИС, 2001. 428 с.

МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИТЫ ИЗ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА

Гребенок Т. П.¹, Радченко А.К.¹, Иценко А. И.¹, Золоев А.О.²

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев-142, 03142, Украина, e-mail: grebenok_t@ipms.kiev.ua

²НТУУ «КПИ», 03056, Киев - 56, проспект Победы, 37

Как правило, для монолитных твердых материалов существует закономерность: с увеличением твердости уменьшается вязкость разрушения. Для повышения вязкости разрушения (K_{Ic}) твердых и хрупких материалов их изготавливают в виде композитов, в частности слоистых [1]. В таких системах создают искусственные внутренние напряжения, которые тормозят распространение трещины и повышают K_{Ic} [2]. Твердые сплавы, в частности на основе карбида титана, также относятся к материалам с низкой вязкостью разрушения [3].

В предложенной работе получены многослойные композиты из сплавов на основе карбида титана. Исследована их структура и изучены механические свойства. Для составов №1 и №2 предварительно получали твердый раствор исходных карбидов (TiC, VC, Mo₂C и NbC) [4]. Состав исходных смесей порошков для отдельных слоев композита приведен в таблице.

После введения в смеси порошков 5% раствора каучука в бензине были получены гранулы размером меньше 700 мкм, которые

были прокатаны в ленты на прокатном стане системы «кварто» с горизонтальным расположением рабочих и опорных валков диаметром 40 и 110 мм соответственно. Полученные ленты имели толщину 0,45-0,55 мм и относительную плотность близкую к 0,5. Из них были вырезаны пластинки, которые соответствующим способом укладывали и проводили горячее прессование под давлением 20 МПа при температуре 1450–1500°C, времени выдержки 8–10 минут после полной усадки.

1. Marshall D., Ratto J.J., Lange F. Enhanced fracture toughness in layered microcomposites of Ce-ZrO₂ and Al₂O₃/J. Am. Cerami. Soc., 1991, 74, 12. – P.2979-2981.

2. Sbaizero O., Lucchini E. Influence of residual stresses on the mechanical properties of a layered ceramic composite/J. Europ. Ceram. Soc.1996.- 16. – P.813-818

3. Витрянюк В.К., Степанчук А. Н. Спеченные безвольфрамовые твердые сплавы. – К.: ЗАО «Випол», 2011. – 248с.

4. М.С. Ковальченко, Т.П. Гребенок, Н.П. Бродниковский, А.А. Рогозинская Особенности уплотнения порошков хрупких материалов // Порошковая металлургия. – 2016. – № 5/6. – С. 13-27.

Таблица

Химический состав смесей

Состав смеси	TiC	VC	NbC	Mo ₂ C	Ni	Cr
№1	64,6	3,8	3,8	3,8	19,2	4,8
№2	69,7	4,1	4,1	4,1	14,4	3,6
№3	59,5	-	-	18,4	22,1*	-

*12,59 мас.% Ni и 9,51 мас.% NiO

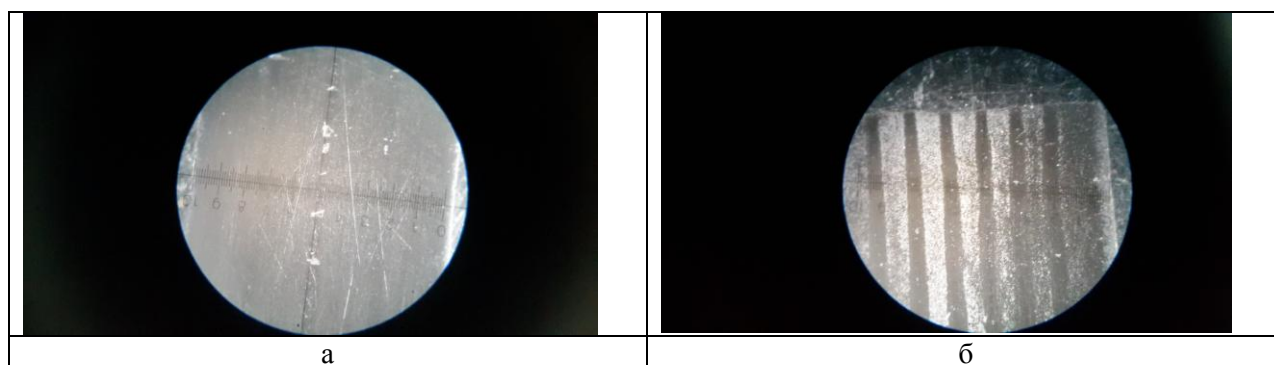


Рисунок - Металлографические изображения композитов в плоскости перпендикулярной направлению слоев: а) пятислойный композит, б) тринадцатислойный композит

ПРЕССОВАНИЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ СМЕСЕЙ

Миницкий А.В., Сосновский Л.А.*, Лобода П.И.

Национальный технический университет Украины «КПИ имени Игоря Сикорского»

*Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины
ул. Политехническая 35, Киев, 03156, Украина, e-mail: minitsky@i.ua

Особенности холодного прессования бескислородных тугоплавких соединений [1] и твердосплавных смесей [2] практически интересны. Недостаточная изученность процессов холодного прессования твердосплавных смесей обусловила цель настоящей работы – исследование прессования сухих (т.е. без пластификатора) смесей ВК6 и КХН25. Указанные смеси прессовали в разъемной пресс-форме диаметром 10 мм с соотношением Н/d получаемых брикетов не менее 2.

Предварительно было установлено, что прессование смесей в несмазанной пресс-форме протекает с вибрацией и скачками давления, а получаемые брикеты проявляют склонность к одно - трехкратному расслою. Смазка рабочей поверхности пресс-формы животным жиром или машинным маслом снижала внешнее контактное трение, и соответственно, устраняла расслой практически полностью. Учитывая возможный вклад металлов (Co, Ni) как пластичной составляющей твердосплавных смесей был проведен безокислительный отжиг смеси ВК6 при 950 °С 1 час. Было установлено, что прессование отожженной смеси в смазанной пресс-форме неизменно протекает с множественным расслоем брикетов, что может быть обусловлено повышением их упругого последействия. При прессовании смеси КХН25 при 700 МПа получены хорошо воспроизводимые значения пористости – 38 %, а при прессовании смеси ВК6 при давлениях 200, 400, 550 и 700 МПа были получены следующие значения пористости брикетов: 48; 44; 42; 40%.

Допрессовку полученных брикетов из смеси ВК6 проводили в той же разъемной пресс-форме, при давлении 700 МПа. Установлено, что допрессовка протекает без расслоя с небольшим снижением пористости; так в брикетах, спрессованных при 400 МПа и допрессованных при 700 МПа, пористость снизилась с 44 % до 40 %.

Сравнительно низкая технологическая прочность получаемых брикетов, их склонность к разрушению при распрессовке

пресс-формы из-за соударения с нижней плитой пресса, обусловили необходимость разработки способа устранения указанных недостатков. С этой целью используемую разъемную пресс-форму устанавливали на стальную емкость с бензином. В этом случае при выпрессовке брикет падал не на твердую плиту, а в бензин, погружаясь на дно емкости и пропитываясь бензином. После пропитки брикеты извлекали из бензина и размещали на дне алундового тигля, в котором их подвергали естественной или принудительной сушке; после сушки тигель с брикетами помещали в вакуумную печь и проводили спекание. Таким образом, описанная процедура прессования обеспечивала некоторое повышение прочности брикета за счет стягивающих капиллярных сил и включала единственный динамический, но щадящий, контакт с брикетом, при его извлечении из бензина и установке в тигель.

Описанные эксперименты показали, что холодное прессование твердосплавных смесей, содержащих наклепанные (и соответственно, не пластичные) при их размоле металлические микрочастицы, подобно прессованию порошков тугоплавких соединений, не проявляющих склонности к расслою из-за низкого упругого последействия. Его увеличение, посредством отжига и, соответственно, повышения пластичности металлической составляющей, по-видимому, инициирует расслой. Возможность управления свойствами брикетов из твердосплавных смесей, получаемых прессованием и последующей их пропиткой хорошо смачивающей жидкостью, может оказаться востребованным при изготовлении твердосплавных изделий.

Литература:

1. Самсонов Г.В., Нешпор В.С. Прессуемость порошков боридов, карбидов и нитридов тугоплавких металлов // Доклады Академии наук СССР, 1955 . – т. 104, №3. – С. 405 – 408.

2. Скороход В.В. Порошковые материалы на основе тугоплавких соединений. К.: Техніка, 1982. – 167 с

ІСКРОПЛАЗМОВЕ СПІКАННЯ $MgAl_2O_4$

Колесніченко В.Г., Замула М.В., Тищенко Н.І., Томила Т.В., Рагуля А.В.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижанівського, 3, Київ, 03680, Україна, zamulam14@gmail.com

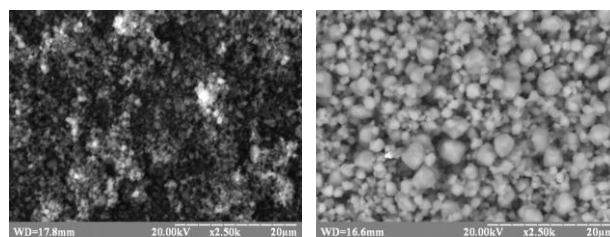
Полікристалічні керамічні матеріали (зокрема, алюмомагнієві шпінелі) здатні зберігати працездатність до високих (~1500 °C) температур в умовах хімічно агресивних середовищ і абразивного зносу [1].

Досягти максимальної щільності шпінелі можна або високотемпературним спіканням (що супроводжується екстремальним ростом зерна), або підбором-коригуванням процесу спікання зі збереженням вихідного розміру частинок порошку. Кераміка з високою щільністю може бути використана, наприклад, для високотемпературних вікон з високою прозорістю. Так шпінельна кераміка при залишковій пористості не більшій за 0,01 %, матиме склоподібний вигляд і високий коефіцієнт пропускання [2]. Для отримання щільної кераміки необхідно використовувати нанопорошки і проводити спікання при досить низьких температурах для уникнення значного росту зерна. Перспективним в зв'язку з цим видається метод іскроплазмового спікання.

Суттєвою особливістю методу іскроплазмового спікання є можливість контролю і регулювання швидкості нагрівання матеріалу. Динамічна зміна прикладеного тиску в процесі спікання дає змогу додатково знизити температуру термообробки та контролювати ріст зерен під час спікання. Завдяки цим особливостям можна отримати високощільний матеріал з дрібним зерном за відносно короткий час процесу.

В дослідженні були використані нанопорошки алюмомагнієвої шпінелі S25CRX (Baikalox, France), а також порошки шпінелі, синтезовані методом соосадження із розчинів солей (ІПМ НАН України). Спікання імпульсним електричним струмом здійснювали на установці FAST/SPS (FCT - HP D 25/1, FCT Systeme GmbH, Германія).

Фото мікроструктур вихідного порошку алюмомагнієвої шпінелі та консолідованого іскроплазмовим спіканням при температурі 1400 °C матеріалу, представлено на рисунку. Розмір частинок вихідного порошку 450 нм, розмір частинок після спікання ~1-2 мкм, тобто за даних умов спікання фактор росту складає 2-4.



а)

б)

Рисунок 1 – мікроструктура шпінелі а)- вихідний порошок, б) зразок, спечений іскроплазмовим спіканням

В результаті дослідження була отримана щільна (99,5–99,8% від теоретичної) кераміка з алюмомагнієвої шпінелі з твердістю 13–14 ГПа і прозорістю 80–85% в діапазоні довжини хвилі 3–6 мкм.

Література

1. Sanjay Krishna. A comparative study on the effect of different additives on the formation and densification of magnesium aluminate spinel / Sanjay Krishna, Ritwik Sarkar // *Ceramics international*. – 2016. – №42. – P. 13932–13943.
2. Andreas Krell Fine-Grained Transparent Spinel Windows by the Processing of Different Nanopowders / Andreas Krell, Thomas Hutzler, Jens Klimke, Annegret Potthoff // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2010. – Vol.93 P. 2656–2666

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИИ TiB₂-TiN

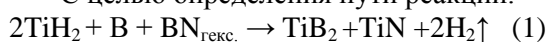
Петухов А.С., Маттиас Херманн⁽¹⁾, Ян Рател⁽¹⁾, Рагуля А.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ
ул. Кржижановского 3, 03680, Киев, Украина, e-mail: asp141159@gmail.com

⁽¹⁾ Fraunhofer IKTS, Winterbergstrasse 28, 01277, Dresden, Germany, e-mail:
jan.raethel@ikts.fraunhofer.de

Последние годы показали перспективность метода реакционного электроразрядного спекания (РЭС) композиций тугоплавких соединений, в частности TiB₂-TiN [1], для последующего использования их в качестве режущих материалов.

С целью определения пути реакции:



был проведен термогравиметрический (ТГ), дифференциальный термический анализ (ДТА) процесса тепловой обработки порошковой смеси TiH₂-В-VN_{гекс} и масс-спектроскопический анализ (МСА) продуктов данной тепловой обработки при t=20–1300°C с соотношением компонентов, соответствующим конечному содержанию TiB₂ 50 мас.% в композиции TiB₂-TiN. Использовался коричневый бор (компания Merck, Германия) с размером частиц 330 нм. Данная смесь была спечена методом РЭС при 1100 и 1700°C, выдержка 0,5 мин.

При 80–150°C происходит выделение физически связанной воды (~0,2% мас.). Основная потеря массы (выделение H₂) происходит в интервале 375–700°C. Количество выделившегося H₂ составляет ~2,2% мас., т.е. в смеси остается ~ 0,2% мас. водорода, что соответствует результатам химического анализа.

На кривой ДТА присутствуют 4 пика: 1 - 320, 2 - 450, 3 - 540, 4 - 660 °C. 1-ый пик связан с переходом части атомов водорода из тетраэдрических в октаэдрические позиции TiH₂ [2]. Процесс является эндотермическим, так как энергия активации дегидрирования атомов водорода в тетраэдрических позициях (126,0 кДж/моль) значительно меньше, чем в октаэдрических (150,7 кДж/моль). 2-й пик (450°C) является результатом удаления водорода из тетраэдрических пор, что может быть связано с более низким значением энергии активации атомов водорода в тетраэдрических порах по сравнению с энергией активации в октаэдрических порах.

Удаление водорода из октаэдрических пор происходит при более высокой температуре (3-й пик - 540°C), т.к. данный процесс является энергетически наиболее затрудненным при термическом разложении TiH₂. По данным [2], полученным в результате ядерного магнитного резонанса, даже при 800°C, когда TiH₂ практически полностью разложился до металлического Ti, незначительная часть водорода все еще находится в октаэдрических порах решетки. Это подтверждается результатами наших исследований. 4-й наименее заметный пик связан с выделением остаточного водорода из октаэдрических пор и восстановлением атомарным водородом оксида V₂O₃. Кривая сигналов МСА для H₂O практически полностью повторяет кривую ДТА за исключением 1-го пика, кривая для H₂ - за исключением пика потери воды и 1-го пика. Интенсивность сигналов ионного тока для выхода H₂O составляет ~0,3% от соответствующей интенсивности для H₂. Для выхода CO₂ и CH₄ относительная интенсивность еще меньше (~0,005–0,02%), однако на всех этих кривых видны пики, практически соответствующие пикам 2–4 выделения H₂.

По данным рентгенофазового анализа после спекания при 1100°C основной кристаллической фазой является исходный VN_{гекс}, образовались фазы TiN, TiN_{0,3}, TiB₂, TiB. При 1700°C образуется композиция TiB₂-TiN со следами VN_{гекс}.

Литература

1. Petukhov O., Khobta I., Ragulya A. a.o. Synthesis of the TiN-TiB₂ ceramic composites under various spark plasma sintering conditions/ Archives of Metallurgy and Materials. – 2009. – Vol.54, Issue 4, P. 957-962.
2. В.А. Лавренко, М.М. Антонова, В.Ж. Шемет. Кинетика процессов в гидридных системах. – Киев: Наукова думка, 1992. – 187 с.

КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ МІДЬ – ВОЛЬФРАМ ДЛЯ КУМУЛЯТИВНИХ ЗАРЯДІВ

Єпіфанцева Т.О., Власова О.В.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М.Францевича НАН України
вул. Кржижанівського 3, м. Київ-142, 03680, Україна, e-mail oksanavlasova@ukr.net

Одним з перспективних напрямків підвищення пробивної дії заряду господарського або військового призначення є створення кумулятивного ефекту за рахунок матеріалу облицювання кумулятивного заряду [1]. Використання порошкового облицювання кумулятивного заряду дозволить зменшити витрати енергії заряду на розрив контакту між частинками матеріалу облицювання і їх переорієнтацію у потік, дозволить збільшити пробивну здатність та глибину пробиття [2, 3].

Підвищити енергію потоку кумулятивної струї можна шляхом введення до складу порошкової суміші на основі міді частинок вольфраму з температурою плавлення вище 3400 °С.

Метою роботи є дослідження структури та фізико-механічних властивостей матеріалу порошкового облицювання складу мідь – вольфрам виготовленого холодним дво-стороннім пресуванням.

Структуру вивчали за допомогою растрового мікроскопа "Suprergrob-723". Металографічні дослідження дозволили виявити нерівномірність розподілу частинок W в об'ємі облицювання (конічної форми). Причиною якого є відмінність щільності вольфраму (19,3 г/см³) і міді (8,96 г/см³), співвідношення розміру та морфології частинок. Встановлено також, що структура пресовок із співвідношенням розміру частинок компонентів R(Cu)/R(W) = 4 характеризується наявністю тріщин розшарування, причиною яких є фактор пружної післядії при випресовці. При співвідношенні розміру частинок R(Cu)/R(W)=0,4 структура не спеченого виробу однакового складу характеризується відсутністю тріщин, наявністю більшої зони контакту механічного походження між частинками.

В роботі також були проведені дослідження залежності фізико-механічних властивостей не спеченого матеріалу облицювання на основі системи мідь – вольфрам від вмісту (20–50 мас. %) та дисперсності (10–100 мкм) вольфраму, а також висоти конусу (1/30–1/7 L).

Встановлено, що збільшення дисперсності W сприяє зниженню пористості, але при цьому знижуються значення міцності (від 52 до 5 МПа) та модуля пружності (з 35 до 11 ГПа).

У не спеченому стані, при максимальному тиску пресування середнє значення щільності виробів складу Cu – 50 мас. % W складає 8,24 г/см³ ($\theta \sim 30\%$), при значеннях міцності на вигин (σ) і модуль пружності (E) 27,3 МПа, 30,0 ГПа відповідно. Збільшення зусилля пресування для досягнення більшої щільності зразків приводить до їх руйнування.

При максимальному ущільненні суміші складу Cu – 20 мас. % W досягається щільність 9,01 г/см³ ($\theta \sim 9\%$), середні значення межі міцності на вигин і модуль пружності – 21,2 МПа і 26,4 ГПа відповідно.

Міцність на вигин зразків складу Cu – 20 мас. % W не суттєво залежать від висоти виробу, тоді як модуль пружності відрізняється приблизно у 2 рази при збільшенні висоти від 1/30 L до 1/7 L та складає 14,7 та 9,6 МПа відповідно. Збільшення пористості виробу приводить до прогнозованого зменшення їх міцності та пружності.

Таким чином, максимальну міцність мають облицювання складу Cu – 20 мас. % W з пористістю 20 %, зразки із пористістю 10 % мають часткове розшарування, що є наслідком перепресовки зразку.

Фізико-механічні властивості порошкового не спеченого виробу складу Cu – 20 мас. % W мають менші показники ніж вироби виготовлені з порошкової суміші складу Cu – 50 мас. % W.

Література.

1. Єпіфанцева Т.А., Державец Л.И., Сердюк Г.Г. Применение порошкового материала для нефтяных и газовых скважин // Порошковая металлургия. – 1990. – № 4. – С. 95-98.
2. Ширшова Н.Г. Измельчение структуры медных кумулятивных облицовок// Боеприпасы. – 1982. – № 9. – С. 36-42.
3. Єпіфанцева Т.А. Дис. канд. техн. наук. – Киев: Інститут проблем матеріалознавства НАН України, 1993. – 219 с. (інв. № 3898).

БЕЗОКСИДНОЕ СПЕКАНИЕ КОМПОЗИЦИИ ЧУГУН – СПЛАВ ВК-6, СВОЙСТВА И СТРУКТУРА

Власова О.В., Сосновский Л.А.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, г. Киев-142, 03680, Украина, e-mail oksanavlasova@ukr.net

Существует множество технологических схем получения износостойких материалов на основе пластичной матрицы с включениями карбида вольфрама.

Цель представленной работы – разработка технологической схемы получения гетерогенного износостойкого материала на основе отходов сплавов ВК и синтетического чугуна.

Гетерогенный материал был получен безокислительным спеканием [1] композиции чугун – сплав ВК-6 при температуре 1200 °С в течение 1 часа. Состав синтетического чугуна (мас. %): 4 – графит, 5 – ферромарганец, ост. – железо. Структура материала представлена на рис. 1 и представляет собой три области: непосредственно твердый сплав в центре, переходная зона и синтетический чугун, вследствие растворения составляющих элементов твердого сплава в образовавшемся чугуне.



Рис. 1. Спеченный макрокомпозит чугун – твердый сплав

Твердый сплав ВК-6, представляющий собой WC в кобальтовой матрице, сохраняет свои свойства до температуры 1150 °С. Поскольку макрокомпозит получали при температуре 1200 °С, наблюдается поверхностная диффузия элементов твердого сплава. На поверхности твердого сплава образуется слой толщиной 10-15 мкм на основе кобальта, обедненный вольфрамом, и обогащенный железом и частично марганцем вследствие встречной диффузии их из чугуна. Это происходит в результате разности скорости диффузии вольфрама и кобальта в чугун. В результате спекания макрокомпозита чугун – твердый сплав наблюдается так же равномерное распределение марганца в материале вследствие его высокой скорости диффузии.

Толщина переходной зоны составляет до 0,5 мм. Она представляет собой чугунную основу с равномерно распределенными в ней светлыми карбидными включениями на основе вольфрама (рис. 2).

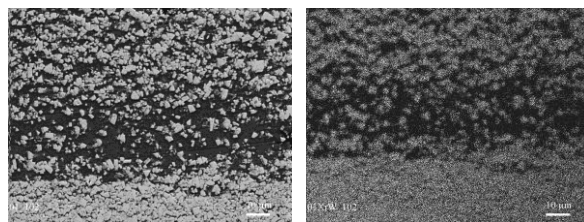


Рис.2. Структура границы раздела твердый сплав – чугун

Средний размер зерен тугоплавкой карбидной составляющей в чугуне составил от долей микрона до 5 мкм. Таким образом, в результате спекания происходит легирование чугуна вольфрамом и частично кобальтом.

Твердость сплавов ВК составляет 87-92 HRC. Твердость сплава ВК-6 после спекания составила 71 HRC, а чугуна – 51 HRC. Микро твердость композита чугун – твердый сплав (нагрузка 50 г) уменьшается с 12,4–15,4 ГПа до 4,2 ГПа на поверхности твердого сплава, что обусловлено снижением содержания вольфрама, и далее повышается до 5,6 ГПа, что является следствием повышения содержания карбида вольфрама в чугуне вследствие диффузии.

Проведенные эксперименты показали, что кусковые отходы твердых сплавов группы ВК могут быть использованы для изготовления износостойких макрокомпозиционных изделий. Это достаточно очевидно, поскольку эти сплавы хорошо смачиваются чугуном и, главное, имеют более высокую плотность, что удерживает их в погруженном состоянии при заполнении формы расплавом чугуна.

Литература. Сосновский Л.А., Баглюк Г.А., Власова О.В. Особенности спекания без использования проточных газовых сред в контейнере с неполной герметизацией// Порошковая металлургия. – 2013. – № 1/2. – С. 129-139.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ НІТРИДУ КРЕМНІЮ З ЦИРКОНІЄМ У ВАКУУМІ

Кудь І.В., Єременко Л.І., Зяткевич Д.П., Крушинська Л.А.,
Широков О.В., Лиходід Л.С., Уварова І.В.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
03680 Україна, м. Київ, вул. Кржижановського, 3; e-mail: nano@ipms.kiev.ua

Нітрид кремнію поряд з унікальним комплексом фізико-механічних властивостей володіє високою жаро- і хімічною стійкістю в умовах дії високих температур та агресивних середовищ [1]. Однак, висока температурна стійкість Si_3N_4 у захисних середовищах (азоту та аргону) при контакті з металами, особливо перехідними, знижується майже в 2 рази внаслідок твердофазної взаємодії та утворення на межі контакту тугоплавких сполук металу [2].

Метою роботи є дослідження взаємодії порошкових сумішей Si_3N_4 з цирконієм у вакуумі в інтервалі температур (750-1450) °С. Закономірність взаємодії контролювали методами рентгенівського та хімічного аналізів.

Фазовий склад одержаних у вакуумі з витримкою впродовж 1 год при вказаних температурах порошків та вмісту азоту в них наведено в таблиці.

Температура, °С	Фазовий склад	Вміст азоту, % (мас.)
750	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-ZrN}_{0,28}$	9,7
1000	$\alpha\text{-Zr}_2\text{N}$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, ZrN, Zr_2Si , ZrSi	9,8
1450	ZrN, ZrSi_2 , ZrSi	8,2

Дослідження поведінки реакційної суміші у вакуумі під дією температурного чинника показало, що вже при температурі 750 °С має місце твердофазна взаємодія на межах зерен цирконію та нітриду кремнію. Згідно з даними рентгенівського аналізу, при температурі 750 °С відзначається утворення твердого розчину азоту в цирконії ($\alpha\text{-ZrN}_{0,28}$) за рахунок контактної дифузії. Згідно з літературними даними, максимальна розчинність азоту в $\alpha\text{-Zr}$ при температурі 600 °С становить 4 % (мас.). Збільшення температури взаємодії до 1000 °С приводить до утворення нітриду цирконію та силіцидних фаз цирконію внаслідок контактної дифузії кремнію у цирконій. При температурі 1450 °С має місце повний розпад нітриду кремнію, а основними фазами є ZrN та ZrSi_2 .

Дані хімічного аналізу свідчать, що вміст азоту в продуктах твердофазної взаємодії при температурах 750 і 1000 °С зберігається і відповідає його вмісту у вихідній реакційній суміші 9,8 % (мас.). Водночас, присутність у продуктах взаємодії нітридних фаз цирконію свідчить, що мають місце розпад нітриду кремнію та контактна дифузія азоту і кремнію в цирконій (при температурі 1000 °С). У складі продуктів взаємодії при температурі 1450 °С присутні добре сформована фаза ZrN та силіцидні фази цирконію. Згідно з даними хімічного аналізу, вміст азоту складає 8,2 % (мас.). Незначне зменшення вмісту азоту в порівнянні з його вмістом у вихідній реакційній суміші показує, що практично вся кількість азоту взяла участь у твердофазній взаємодії, а його втрати за рахунок високого вакууму незначні й складають 1,6 % (мас.).

Аналіз одержаних даних щодо вивчення процесів, які проходять при високотемпературній взаємодії у вакуумі, показав, що при температурі 750 °С має місце початок розкладу Si_3N_4 на межі контакту з металом, про що свідчить утворення $\alpha\text{-ZrN}_{0,28}$. Підвищення температури до 1450 °С приводить до його повного розкладу та утворенню тугоплавких сполук цирконію (ZrN і ZrSi_2).

Приймаючи до уваги одержані результати, доцільно дослідити можливість одержання композиційного матеріалу ZrN – Si_3N_4 за рахунок напуску азоту після витримки протягом 1 год при 1000 °С у вакуумі, що на наш погляд, заблокує утворення силіцидних фаз цирконію.

1. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справ. изд. / под ред. Т.Я. Косолаповой – М.: Металлургия, 1986. 928 с.

2. Харламов А. И. Кинетика взаимодействия переходных металлов с нитридом кремния / А. И. Харламов, М. Э. Бондаренко, А. Н. Рафал // Силициды и их применение в технике: сб. научн. трудов. – К.: ИПМ АН УССР, 1990. – С. 35-40.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ БОРИДА ТИТАНА И СИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Макаренко Г.Н., Тимофеева И.И., Крушинская Л.А., Мацера В.Е., Зяткевич Д.П.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

03680 Украина, г. Киев, ул. Кржижановского, 3; e-mail: dpz@ipms.kiev.ua

Исследован процесс получения композиций на основе диборида титана с силицидами переходных металлов IV-VI групп периодической системы в механохимическом реакторе из элементов. Такой выбор исходных веществ позволяет получать композиционные порошки с более равномерным распределением фаз по сравнению с синтезом из борида титана и силицидов.

Показано, что диборид титана, который образуется по взрывному механизму, инициирует и интенсифицирует образование силицидных фаз во всех системах. Дисилициды V, Nb та Cr образовывались за 5–15 мин, тогда как в других системах процесс проходил в течение 30 мин через стадию образования низших силицидов (Me_3Si_3), следы которых оставались в продуктах механохимического синтеза (МХС). Образование этих промежуточных фаз, возможно, обусловлено высокой адиабатической температурой [1]. Так как система преодолевает соответствующий энергетический барьер, фазы формируются за короткий период времени. Согласно литературным данным и результатам наших исследований, образование TiB_2 в процессе (МХС) протекает по реакции механохимического “взрыва” (скачкообразного увеличения степени превращения исходных веществ в конечный продукт). К термодинамическим условиям, способствующим механо-химическому “взрыву”, относятся: нарушение теплового баланса системы и соблюдение неравенства $T_{ад} > T_{пл}$ металла (например, для диборида титана $T_{ад} = 3190$ К, а для титана $T_{пл} = 1941$ К [2]). Образование диборида титана по взрывному механизму при МХС происходит с большим выбросом энергии в окружающую среду, обеспечивая высокое тепловыделение, что, по видимому, инициирует формирование силицидных фаз за 5–10 мин.

Для проверки этого предположения мы провели МХС исходных смесей с разным содержанием диборида титана в композиционном порошке на примере системы TiB_2-CrSi_2 . Из приведенных данных (см. таблицу) следует, что получить двухфазный композиционный порошок TiB_2-CrSi_2 при увеличении количест-

ва силицидной фазы до 20% и выше не представляется возможным. Во всех случаях продукты реакций состоят из смеси TiB_2 , $CrSi_2$, низшей силицидной фазы Cr_5Si_3 и примеси свободного кремния. При этом в порошках, полученных методом МХС, уменьшается количество TiB_2 . Тем не менее, количество выделяемой энергии при взрывном механохимическом синтезе TiB_2 , по-видимому, является достаточным для начала образования силицидных фаз.

Расчетный состав, % (мас.)	Время МХС, мин	Фазовый состав
$TiB_2-30CrSi_2$	5	$TiB_2, Cr_5Si_3, CrSi_2$
	10	“-“
	15	“-“
	30	“-“
$TiB_2-40CrSi_2$	5	TiB_2, Cr_5Si_3, Si
	10	“-“
	15	$TiB_2, Cr_5Si_3, CrSi_2$
	30	“-“
$TiB_2-50CrSi_2$	5	$Cr_5Si_3, CrSi_2, TiB_2, Si$
	10	“-“
	15	$TiB_2, Cr_5Si_3, CrSi_2, Si$
	30	“-“

Удельная поверхность полученных порошков варьируется в диапазоне от 2 до 5 м²/г. С увеличением времени МХС ее значение растет за счет измельчения образовавшихся фаз в течение дальнейшей обработки.

По данным электронной микроскопии, порошок состава $TiB_2-20\%$ (мас.) $CrSi_2$ состоит из частиц диборида титана и дисилицида хрома. Частицы имеют неправильную форму с частичной огранкой. Размер частиц находится в пределах 40–70 нм. Основная масса частиц имеет поликристаллическое строение, тем не менее отдельные частицы представляют собой монокристаллы.

1. Non-equilibrium Processing of Materials: 1st ed. / Ed. by C. Suryanarayana. – Oxford: Pergamon Materials Series, 1999. – Vol. 2. – 437 p.

2. Shelimov K. B. On the explosive mechanochemical synthesis of refractory compounds / K. B. Shelimov, P. Yu. Butyagin // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1991. – V. 316, No. 6. – С. 1439–1443.

ОДЕРЖАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ПОРОШКІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ І $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$

Кудь І.В., Єременко Л.І., Лиходід Л.С., Зяткевич Д.П., Васильківська М.А., Уварова І.В.

Інститут проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАН України
03680 Україна, м. Київ, вул. Кржижановського, 3; e-mail: nano@ipms.kiev.ua

Наші попередні дослідження процесів механосинтезу TiSi_2 , TaSi_2 та CrSi_2 показали, що їх утворення при високоенергетичній механообробці відбувається за механізмом твердофазної дифузії (ТД) без формування проміжних нижчих силіцидних фаз. Це дозволяє передбачити, що утворення твердих розчинів на основі CrSi_2 в процесі механосинтезу також відбудеться за механізмом ТД.

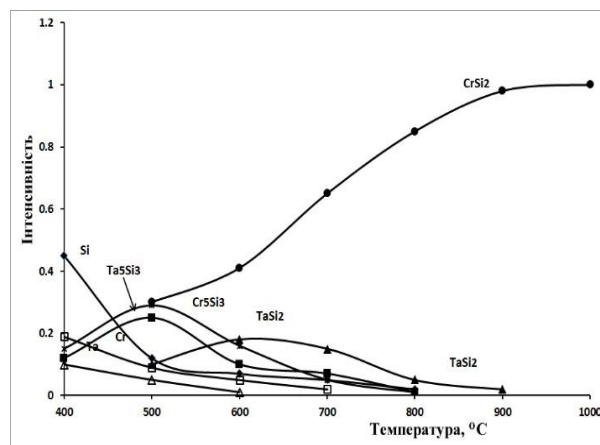
Високоенергетичну механообробку реакційних сумішей вихідних компонентів, розрахованих на одержання $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ та $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$, проводили в планетарному млині «Pulverizette-6» протягом 20 год.

Згідно даних рентгенівського аналізу продуктів механообробки має місце твердофазна взаємодія, про що свідчить добре сформовані дифракційні максимуми фаз TiSi_2 , TaSi_2 і CrSi_2 . Крім того, спостерігається присутність вихідних металів (Ta, Ti, Cr). Відсутність дифракційних максимумів кремнію, на наш погляд, пов'язана з його аморфізацією за рахунок довготривалої 20 год механообробки. Одержані експериментальні дані показали, що утворення дисиліцидних фаз здійснюється за механізмом ТД, про що свідчить відсутність екстремальних змін величин тиску та температури в реакційному барабані. Фазовий склад продуктів механообробки є суміш вихідних компонентів та індивідуальних дисиліцидів. Одержання гомогенного продукту потребує довготривалої механообробки, що призводить до забруднення залізом (до 6-7 % мас.). Це свідчить про недоцільність використання механосинтезу для одержання нанорозмірних порошоків твердих розчинів.

Таким чином, вирішити поставлену задачу можливо при використанні низькотемпературного синтезу у вакуумі попередньо механоактивованих сумішей. При цьому метою механообробки є підвищення реакційної здатності шихти за рахунок подрібнення порошку та накопичення дефектів його структури, але ступінь активації не дозволяє проходження хімічних реакцій.

Дослідження впливу температурного чинника на процес твердофазної взаємодії реакційних шихт у вакуумі проводили в інтервалі температур 400–1000 °С.

На рисунку представлено зміну інтенсивності дифракційних максимумів елементів (Ta, Cr, Si) вихідної механоактивованої суміші $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ та продуктів твердофазної взаємодії під впливом температури.



Рентгенофазовий аналіз показує, що формування твердого розчину $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ відзначається вже при температурі 800 °С – про що свідчить зміна періодів ґратки фази на основі CrSi_2 , а саме їх монотонне збільшення порівняно з табличними значеннями. У свою чергу, при 1000 °С продукти взаємодії складаються з фази на основі CrSi_2 зі слідами кремнію (один слабкий дифракційний максимум), де періоди ґратки відповідають твердому розчину $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$.

Закономірності формування твердого розчину $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ аналогічні.

Проведене нами дослідження показало, що попередня механоактивація суттєво впливає на кінетику проходження ТД, знижуючи температури як початку так і завершення взаємодії на 300–400 °С. Це забезпечує одержання порошоків твердих розчинів $\text{Cr}_{0,9}\text{Ti}_{0,1}\text{Si}_2$ та $\text{Cr}_{0,9}\text{Ta}_{0,1}\text{Si}_2$ із середнім розміром частинок до 100 нм.

ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ ПОРОШКІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ MoSi_2 З ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ

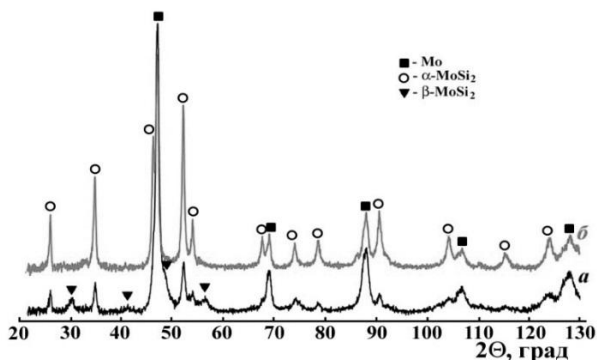
Кудь І.В., Єременко Л.І., Лиходід Л.С., Зяткевич Д.П., Васильківська М.А., Уварова І.В.

Інститут проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича НАН України
03680 Україна, м. Київ, вул. Кржижановського, 3; e-mail: nano@ipms.kiev.ua

Наші попередні дослідження особливостей формування дисиліцидів перехідних металів в процесі механосинтезу показали, що в залежності від рівня екзотермічності реакції їх утворення, взаємодія проходить за двома механізмами: твердофазна дифузія (ТД) та механічно стимульована реакція (МРС). Автори роботи [1] вважають критерієм визначення механізму реакції в процесі механосинтезу, як і у випадку звичайної реакції саморозповсюджуючого синтезу, значення адиабатичної температури, яка у випадку МРС повинна перевищувати 1800 К. В роботі [2] показало, що співвідношення теплоти реакції та питомої теплоємності продукту при кімнатній температурі $\Delta H_{298}/C_{298}$ добре корелює зі значеннями адиабатичної температури. Нами встановлено, що утворення дисиліциду молібдену при механосинтезі протікає по механізму МРС. Це дозволяє передбачити, що тверді розчини на основі MoSi_2 : $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$ ($T_{\text{адіаб.}} = 1891 \text{ K}$), $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$ ($T_{\text{адіаб.}} = 1854 \text{ K}$) та $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$ ($T_{\text{адіаб.}} = 1842 \text{ K}$), в процесі механосинтезу також будуть утворюватися за механізмом МРС.

Метою роботи є визначення особливостей утворення твердих розчинів на основі MoSi_2 в процесі механосинтезу в планетарних млинах різного типу.

На рис. представлено дифрактограми продуктів механосинтезу $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$ у планетарних млинах «Pulverizette-6» протягом 20 год (а) та «AIP-0,015» протягом 90 хв (б). Аналогічна картина рентгенограм властива і для $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$, $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$.



Характер дифрактограм продуктів механосинтезу незалежно від умов механообробки свідчить про нерівноважний та напружений стан системи, де видно добре сформовані фази $\alpha\text{-MoSi}_2$ $\beta\text{-MoSi}_2$ («Pulverizette-6») і $\alpha\text{-MoSi}_2$ («AIP-0,015»), які співіснують з невеликою кількістю молібдену. Водночас відсутність фази WSi_2 (NbSi_2 і CrSi_2 у випадках твердих розчинів $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$ і $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$), а також зміна періодів ґратки дисиліциду молібдену свідчить про утворення твердих розчинів на основі MoSi_2 .

Встановлено, що ступінь повноти проходження механохімічної реакції утворення твердих розчинів на основі дисиліциду молібдену $\text{Mo}_{0,9}\text{Cr}_{0,1}\text{Si}_2$, $\text{Mo}_{0,9}\text{Nb}_{0,1}\text{Si}_2$ і $\text{Mo}_{0,9}\text{W}_{0,1}\text{Si}_2$ в умовах планетарного млина «Pulverizette-6» (швидкість обертання 400 об/хв) зменшується залежно від присутності в сумішах Me із вищою температурою плавлення ніж у Cr, а саме Nb і W. В той час як в умовах високоенергетичного планетарного млина «AIP-0,015» (швидкість обертання 1370 об/хв) забезпечується більш повне проходження МРС реакції, причому час механообробки для досягнення необхідних результатів скорочується майже в 10 разів. Це свідчить про значний вплив акумульованої енергії суміші на їх реакційну здатність, що створює умови для більш повного проходження механохімічної реакції.

Таким чином показано, що механосинтез твердих розчинів на основі MoSi_2 , які мають $T_{\text{адіаб.}}$ більшу за 1800 К за рахунок високої екзотермічності реакції, утворення сполук проходить в режимі МРС і дозволяє одержати нанопорошки, з середнім розміром часток до 150 нм.

1. Munir Z., Anselmi-Tamburini V. Self-Propagating exothermic reactions: The synthesis of high-temperature materials by combustion // Mater. Sci. Rep. – 1989. – Vol. 3. – P. 277–365.

2. Moore J. J., Feng H. J. Combustion synthesis of advanced materials. Part I. Reaction parameters // Progress in Mater. Sci. – 1995. – Vol. 39, No. 4-5. – P. 243-273.

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НА СТРУКТУРУ МЕТАЛОКЕРАМІЧНОГО КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ ТИТАНУ

Ремізов Д.О., Лобода П.І., Богомол Ю.І., Солодкий Є.В.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
Проспект Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, e-mail: remizz@ua.fm

Титанові сплави, що володіють високою питомою міцністю і корозійною стійкістю, є незамінними конструкційними матеріалами для енергетичної, аерокосмічної та хімічної промисловості. Для того щоб підвищити міцність і жароміцність титану та сплавів на його основі найчастіше застосовують легування. Альтернативним підходом до підвищення механічних характеристик титану є його армування. Перспективним кандидатом в якості армуючої добавки може стати борид титану, оскільки він має високі модуль Юнга, міцність, твердість близький до титану коефіцієнт термічного розширення.

Композиційні матеріали системи Ti-B інтенсивно вивчаються останні десятиліття, при цьому більшість робіт присвячено композитам, отриманим з використанням порошкової металургії. Застосування традиційних металургійних методів одержання таких сплавів дає можливість значно знизити собівартість матеріалу і розширити області його застосування.

Для проведення експерименту була використана титанова губка ТГ-90 та порошок TiB₂ у співвідношенні 94,7 мас.% і 5,3 мас.%. Довгомірні заготовки діаметром 10мм і довжиною 145мм формувались на гідравлічному пресі в розбірній прес-формі при тиску 100 МПа. Спрямована кристалізація проводилася в індукційній високочастотній установці "Кристал 206" в середовищі гелію з надлишковим тиском 10⁵ Па. Швидкість

кристалізації складала: 1мм/хв., 2мм/хв., 3мм/хв., і 4мм/хв.

Методом рентгенофазового аналізу показано, що одержаний сплав в усьому діапазоні швидкостей кристалізації складається з двох фаз: титану і монобориду титану. Таким чином, доведено, що під час кристалізації відбувається хімічна взаємодія між титаном і диборидом титану з утворенням монобориду титану, що підтверджується діаграмою плавкості системи Ti-B.

Дослідження мікроструктури показало, що одержаний спрямовано закристалізований сплав представляє собою титанову матрицю спрямовано армовану моноборидом титану.

Досліджено вплив швидкості кристалізації на процес формування мікроструктури армованого металокерамічного композиту Ti-TiB. Встановлено, що підвищення швидкості кристалізації призводить до зміни мікроструктури, а саме чим більша швидкість кристалізації тим розмір волокон менший, а їх кількість більша. Зі збільшенням швидкості кристалізації від 1мм/хв. до 4мм/хв. кількість волокон збільшується від 16% до 37% в сплаві.

Диборидні включення, вздовж волокон з центру, розташовуються значною мірою хаотично по всій площі стержня, значною мірою включення представляють собою витягнуту форму, розміри включень складають від 9.8 мкм до найбільших 103 мкм.

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНО-АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТВЕРДСПЛАВНОГО ИНСТРУМЕНТА

**Бобін А.Б.⁽¹⁾, к.т.н., доц. Бобіна М.М.⁽²⁾, студ. Петергеріна К.І.⁽²⁾,
студ. Майстренко Е.В.⁽²⁾**

⁽¹⁾ГАХК «АРТЕМ», 04050, г. Киев, Мельникова улица, д. 2/10

⁽²⁾Национальный технический университет Украины «КПИ имени Игоря Сикорского»,
03056 Украина, Киев 56, ул. Политехническая, 35

E-mail: katyapetergerina@gmail.com

Одним из наиболее перспективных методов повышения работоспособности твердосплавного инструмента является магнитно-абразивная обработка (МАО). Использование МАО обеспечивает высокую чистоту рабочих поверхностей, формирование оптимальной микрогеометрии режущих кромок, повышение их физико-механических характеристик [1, 2]. В то же время, в результате микропластической деформации под воздействием магнитно-абразивного инструмента (МАИ) изменяется структура, химический состав и свойства поверхности.

В работе показано, что магнитно-абразивная обработка не изменяет фазового состава поверхностных слоев твердых сплавов, но меняет количественное соотношение фаз. Так содержание Со на поверхности после МАО увеличивается, по сравнению с указанным в марке, на 0,5-4,0 % мас. в зависимости от состава сплава, затем падает на 0,5-2 % мас. ниже среднего на глубине 100-150 мкм и поднимается к нормальному по мере удаления от поверхности на 250-400 мкм.

Под действием ударов частиц магнитно-абразивного инструмента на глубине до 15 мкм наблюдалось интенсивное измельчение зерна. Особенно сильно измельчается фаза WC - до 1-2 мкм по сравнению с 3,5-5 мкм в сердцевине. Это связано с ее высокой хрупкостью.

В работе [3] отмечено, что в результате термомагнитно-абразивной обработки структура поверхностного слоя имела крупнозернистую структуру и содержала в себе элементы, входящие в состав МАИ (например, Fe). В нашем случае ни при каких режимах МАО поверхностный слой не образовывал крупнозернистой структуры. Низкая температура (температура образца на поверхности не превышает 100°C), во время МАО при всех использованных режимах обработки, сводилась к минимуму возможность

адгезионного взаимодействия между обрабатываемым сплавом и составными элементами МАИ.

МАО сопровождается сложными явлениями, которые включают в себя, прежде всего, микрорезания, микроудары, пластическую деформацию. Особенно важную роль в процессе изменения свойств обрабатываемых поверхностей играют микроудары и пластическая деформация, определяющие глубину и микротвердость упрочненной зоны. Глубина упрочнения зависит, как от твердости карбидного соединения, которое является основным в сплаве, так и от количества в структуре сплава сложного карбида (Ti, W)C или (Ti, Ta, W)C (табл.1)

Таблица 1
Влияние состава твердого сплава на упрочнение

Сплав	Содержание сложного карбида, %	Глубина упрочнения, мкм	Микротвердость, ГПа
ВК8	-	250	25,5
T15K6	~50	550	26,0
ТТ10К8	~38-40	400	27,0

ЛИТЕРАТУРА

1. Сакулевич Ф.Ю. Основы магнитно-абразивной обработки. – Мн.: Наука и техника, 1981. – 328 с.
2. М. М. Бобіна, В.С. Майборода, Н.В. Ульяненко. Магніто-абразивна обробка багатограничних непереточуваних твердосплавних пластин. // Металознавство та обробка металів, №3. – 2002. – с.72 – 75.
3. Оликер В.Е., Порошки для магнитно-абразивной обработки и износостойких покрытий. М.: Металлургия, 1990г.—176с.

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ УВТК КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrB_2 В СИСТЕМЕ ZrB_2 - $ZrSiO_4$ -C В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИОННОГО ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Григорьев О.Н., Людвинская Т.А., Нешпор И.П.,* Мосина Т.В., Головкова М.Е., Васильковская М.А., Бережинский И.А., Зубарев А.А., Панащенко В.М.,
Институт проблем материаловедения им.И.Н.Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина, *E-mail:inehpor@ukr.net

Задачи современного материаловедения направлены на создание тугоплавких композиционных материалов с высоким уровнем конструкционных и эксплуатационных свойств.

В данной работе проведены исследования процессов реакционного спекания и фазообразования ультравысокотемпературной (УВТК) керамики в системе ZrB_2 - $ZrSiO_4$ -C в условиях горячего прессования.

Фазовый анализ полученного материала исследовали рентгеновским методом. Съемку образцов проводили на дифрактометре "Дрон-3" в CuK_{α} -излучении с графитовым монохроматором в автоматическом режиме с последующей компьютерной обработкой полученных цифровых данных.

Микроструктурный анализ проводили на растровом электронном микроскопе "Jeole".

Термодинамическим анализом реакций углеродотермического восстановления циркониевого концентрата $ZrSiO_4$ были определены условия, обеспечивающие преимущественное образование карбидов SiC и ZrC по реакции:



В процессе реакционного спекания наблюдалась постепенная усадка, соответствующая разложению $ZrSiO_4$, начиная с $1200^{\circ}C$ и увеличивающаяся с повышением температуры. Значительная усадка наблюдалась при $1670-1800^{\circ}C$, что соответствует интенсивному образованию фаз ZrC и SiC. Значительная усадка и пористость наблюдались вплоть до полного прохождения реакции при спекании при температуре $2100^{\circ}C$.

Данные рентгенофазового и микроструктурного анализов показали наличие основной фазы ZrB_2 наряду с образовавшимися фазами ZrC и SiC (в значительно меньшем количестве).

На рисунке представлен излом керамики состава $ZrB_2+ZrC+SiC$, полученной в условиях реакционного горячего прессования. Морфология излома представляет частички поликристаллов близкого размера и равномерно распределенных по объему.

Определены оптимальные условия формирования УВТК состава $ZrB_2+ZrC+SiC$.

При горячем прессовании керамики в результате совмещения карботермического синтеза с использованием $ZrSiO_4$ стало возможным сформировать в едином процессе композит с равномерным распределением компонентов $ZrB_2+ZrC+SiC$.

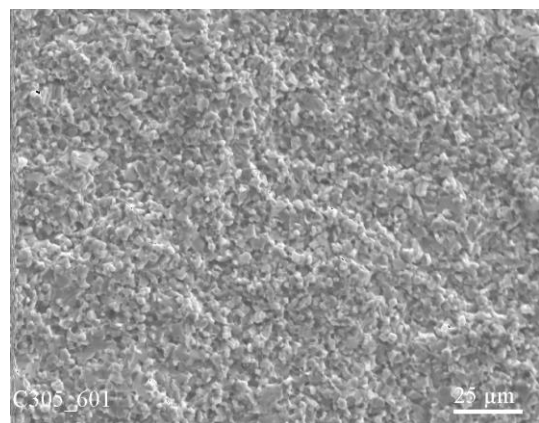


Рисунок. Излом УВТК состава $ZrB_2+ZrC+SiC$.

ПОВЕРХНЯ ЛІКВІДУСУ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Тищенко Я. С., Лакиза С. М., Дуднік О. В.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
ул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна
e-mail: tyshjana@ukr.net

Одним з основних напрямків розвитку сучасного матеріалознавства є розробка нових оксидних керамічних матеріалів для машинобудування, енергетичної, хімічної, авіакосмічної, електронної та інших галузей у багатокомпонентних системах, в тому числі з участю TiO_2 , Al_2O_3 та оксидів РЗЕ. Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ привертає увагу дослідників у зв'язку з можливістю отримання на її основі конструкційних високотемпературних матеріалів з низьким коефіцієнтом термічного розширення, а також вогнетривких керамічних матеріалів. Основою ж створення нових матеріалів є вивчення фізико-хімічної взаємодії, яку відображають діаграми стану відповідних систем.

Автори [1] експериментально побудували ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ при 1400 та 1550 °С. Потрійних сполук, а також помітних областей твердих розчинів на основі компонентів і подвійних сполук в системі не виявлено.

Мета роботи – вивчити фазові рівноваги при кристалізації сплавів в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ і на основі одержаних результатів побудувати проекцію поверхні ліквідусу на площину концентраційного трикутника.

Склади зразків вибирали, враховуючи результати вивчення взаємодії в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [1] та літературні дані з подвійних обмежувачих систем.

Зразки для досліджень готували керамічним методом з оксидів.

На рисунку за результатами досліджень наведено проекцію поверхні ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ на площину концентраційного трикутника.

Вперше побудовано проекцію поверхні ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ на площину концентраційного трикутника. На поверхні ліквідусу існує одинадцять полів первинної кристалізації фаз основи TiO_2 , Н-, С- кристалічних модифікацій Y_2O_3 та фаз $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$, Al_2O_3 , Y_2TiO_5 , F, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 та $\text{Y}_4\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$. Встановлено наявність шістьох

чотирифазних нонваріантних евтектичних рівноваг, однієї чотирифазної нонваріантної рівноваги перехідного типу, а також п'ять трифазних нонваріантних евтектичних рівноваг за участю рідини.

Максимальна температура на поверхні ліквідусу системи становить 2440 °С і відповідає точці плавлення Y_2O_3 . Мінімальна температура ліквідусу становить 1550 °С і відповідає температурі плавлення потрійної евтектики $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5+\text{TiO}_2+\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ (E_6).

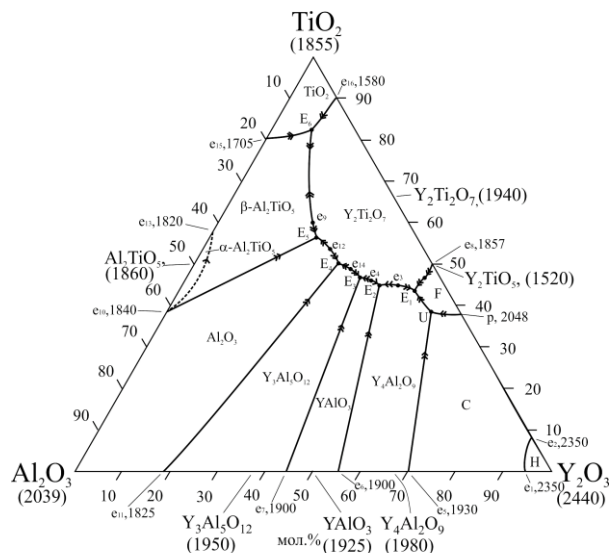


Рис. Проекція поверхні ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Оскільки взаємодія в потрійній системі має, головним чином, евтектичний характер, це дозволяє отримати високотемпературні конструкційні композиційні матеріали на основі спрямовано закристалізованих двофазних та трифазних евтектик, зокрема для розробки вогнетривких керамічних матеріалів.

1. Тищенко Я.С. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ при 1400 та 1550 °С / Я.С. Тищенко, С.М. Лакиза, О.В. Дуднік // Порошковая металлургия. – 2016. – №11/12. – С. 82-92.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ VI-В ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПОНЕНТАМИ ВОЛЬФРАМАТНО-КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Стецюк Т.В., Габ А.И.⁽¹⁾, Кириленко С.В.⁽¹⁾, Каминский Р.Н.⁽¹⁾, Малышев В.В.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина, tvst@ukr.net

⁽¹⁾Университет «Украина»

ул. Львовская 23, Киев 03115, Украина, viktor.malyshev.igic@gmail.com

Для изменения кислотно-основных свойств вольфраматных расплавов выбраны кислородсодержащие соединения бора, углерода, фосфора и серы, оксиды хрома, молибдена и вольфрама. С одной стороны, эти соединения выступают как доноры или акцепторы кислородных ионов, и, изменяя основность вольфраматных расплавов, облегчают или затрудняют электровыделение вольфрама. С другой стороны, они могут быть использованы в качестве источников второго компонента при синтезе боридов, карбидов и сульфидов металлов VI-В группы, для получения сплавов и интерметаллидов.

Вероятность протекания возможных реакций взаимодействия между металлами VI-В группы, их оксидами, карбидами, вольфраматами и кислородсодержащими соединениями бора, углерода, фосфора и серы оценена на основании расчетов изменения стандартной энергии Гиббса (ΔG_T).

Из группы борсодержащих кислородных соединений с вольфраматным расплавом предположительно не должен взаимодействовать метаборат натрия. При взаимодействии вольфраматного расплава с оксидом бора (III) реакция предпочтительно будет протекать с образованием дивольфрамат-ионов. Из группы фосфорсодержащих кислородных соединений с вольфраматным расплавом не должен взаимодействовать ортофосфат натрия. При взаимодействии оксида фосфора (V) и метафосфата натрия с вольфраматным расплавом реакция вероятно также будет протекать с образованием дивольфрамат-ионов. Из группы серосодержащих кислородных соединений с вольфраматным расплавом предположительно не должен взаимодействовать сульфат натрия. Реакции взаимодействия карбонатов лития и натрия, диоксида углерода с вольфраматными расплавами имеют $\Delta G_T \gg 0$. Оксиды хрома (VI), молибдена (VI), вольфрама (VI) будут взаимодействовать с этими расплавами с образованием димерных соединений.

Для идентификации соединений тугоплавких металлов в расплавах вольфрамата натрия, содержащих различные доноры и акцепторы кислородных ионов, сравнивали ИК-спектры и рентгенограммы охлажденных образцов и со спектрами и рентгенограммами чистых веществ. В качестве последних использовали плавы химических реактивов хроматов, молибдатов и вольфраматов. Плавы дихроматов, диволибдатов и дивольфраматов получали спеканием хроматов, молибдатов и вольфраматов с соответствующими оксидами металлов (VI). В результате подтверждена возможность образования димерных частиц при добавлении в расплав вольфрамата натрия акцепторов кислородных ионов.

Расчеты показали, что металлы VI-В группы с большой вероятностью могут взаимодействовать с вольфраматно-молибдатно-карбонатными расплавами. При этом предпочтительной формой существования ионов хрома, молибдена и вольфрама в расплаве будут их димерные комплексы. Взаимодействие оксидов металлов VI-В группы с этими расплавами менее вероятно. Металлы VI-В группы и их оксиды с димерными формами, по-видимому, не будут взаимодействовать ($\Delta G > 0$). Карбиды молибдена и вольфрама с большой вероятностью могут взаимодействовать с карбонатными расплавами и со значительно меньшей – с дивольфраматно-диволибдатно-карбонатными.

Из зависимостей равновесного потенциала кислородного электрода от концентраций кислородсодержащих соединений следует, что его значение смещается в положительную область при введении в вольфраматный расплав добавок B_2O_3 , $Na_2B_4O_7$, P_2O_5 , $NaPO_3$, $Na_4P_2O_7$, $Na_2S_2O_7$ и в отрицательную – при добавлении $NaBO_2$, Na_3PO_4 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 . Таким образом, первая группа соединений выступает в роли акцепторов кислородных ионов, а вторая – доноров.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ МЕТАЛЛОВ VI-В ГРУППЫ И ИХ КАРБИДОВ

Габ И.И., Габ А.И.⁽¹⁾, Бакай И.А.⁽¹⁾, Бережной Б.В.⁽¹⁾, Малышев В.В.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина

⁽¹⁾Университет «Украина» ул. Львовская 23, Киев 03115, Украина,
viktor.malyshev.igic@gmail.com

Для теории и практики электроосаждения металлов и неметаллов из расплавов, синтеза соединений на их основе важными вопросами являются способность электродов и катодных продуктов не корродировать в расплавах, из которых осуществляется их электроосаждение; существование равновесных электродных потенциалов электрода или катодного продукта.

Именно эти обстоятельства определяют возможность осаждения металлов и неметаллов на той или иной подложке, выбор конструкционных материалов, возможность осаждения сплавов и электрохимического синтеза соединений, разграничение областей различных продуктов электролиза. Большое значение они имеют для изучения перенапряжения кристаллизации и управления структурой осадков. В зависимости от условий электролиза (состав расплавов, температура, катодная плотность тока) вольфра-матно-молибдатно-карбонатных систем катодными продуктами могут являться молибден, вольфрам, их сплавы, оксиды и карбиды

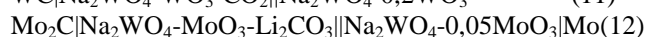
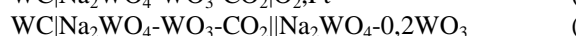
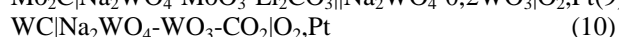
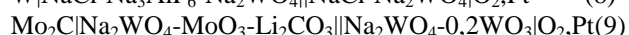
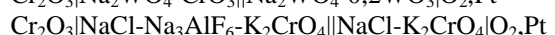
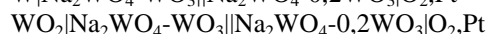
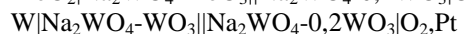
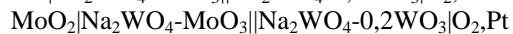
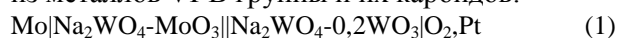
При протекании в системе обратимого процесса в изотермических условиях при постоянном давлении изменение энергии Гиббса (ΔG), энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) связаны соотношением $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Известно, что $\Delta S = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$, тогда справедливо уравнение

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

Убыль энергии Гиббса электрохимической системы равна максимальной работе ΔA , которую может совершить система, а эта максимальная работа равна произведению напряжения системы на количество прошедшего электричества, т.е. ZFE: $-\Delta G = \Delta A = ZFE$

Совершаемая системой электрическая работа может быть больше, меньше или равна изменению энтальпии в зависимости от знака температурного коэффициента напряжения.

В качестве примеров для электрохимических систем с расплавленными электролитами рассмотрим обратимые системы с электродами из металлов VI-В группы и их карбидов:



Обратимость электрохимических реакций на соответствующих металлических и карбидных электродах не вызывает сомнений.

Системы (1,3,6–10) обладают отрицательным температурным коэффициентом, и реакции в них протекают с уменьшением энтальпии (экзотермические реакции). Электрическая работа, которую могут совершить эти системы, меньше, чем ΔH . Расчеты дают значения изменения энтальпии систем, очень близкие к определенным из термохимических измерений. В системе (1) 88,5 % выделяемой теплоты расходуется на совершение электрической работы, а 11,5 % рассеивается или нагревает систему. В системах (3,6-10) в электрическую работу превращается соответственно 84,8; 38,3; 26,4; 30,9; 92,0 и 60,2 % от выделяющейся теплоты. Температурный коэффициент напряжений систем (2,4,5,11) и (12) положителен. В соответствии с этим в электрическую работу превращается не только вся теплота, выделяющаяся при протекании реакции, но и часть теплоты, поглощенной из окружающей среды. Значения энтальпии, определенные из электрохимических и термохимических измерений, хорошо согласуются друг с другом. Их соответствие является одним из критериев обратимости исследуемых электрохимических систем.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiH_2-Si-C

Супрун О.В.⁽¹⁾, Баглюк Г.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт проблем материаловедения им И.М. Францевича НАН Украины, г. Киев, Украина, 03680, ул. Кржижановского 3, ksenya.suprun@gmail.com

В последнее время большой практический интерес вызывают так называемые МАХ-материалы - семейство тройных слоистых соединений типа $Mn+1AX_n$ ($n = 1, 2, 3...$), где М - переходный *d*-металл; А - *p*-элемент (например, Si, Ge, Al, S, Sn и др.); X - углерод или азот [1-2].

Наиболее перспективными для практического использования считаются материалы на основе титана - Ti_2AlC , Ti_2AlN , Ti_3AlC_2 и особенно Ti_3SiC_2 .

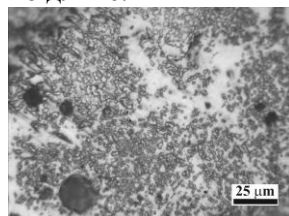
В качестве исходных материалов для получения МАХ-фаз системы Ti-Si-C использовали смесь элементарных порошков гидрида титана, полупроводникового кремния и технического углерода.

Известно [3], что использование порошков гидрида титана активирует диффузионные процессы и ускоряет фазообразование при синтезе. Исходные порошковые смеси смешивались в молярном соотношении компонентов 3:1:2 в смесителе типа «пьяная бочка» на протяжении 2 часов. Из полученных порошковых смесей под давлением 400 МПа прессовали опытные образцы, которые в дальнейшем поддавались спеканию в вакууме при температурах 1150, 1300 та 1400 °С с изотермической выдержкой 60 мин.

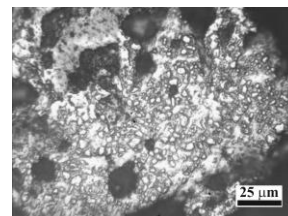
В результате реакционного синтеза образцы превратились в достаточно твердые губчатые брикеты, напоминающие образцы, полученные методами СВС.

В структуре образцов, синтезированных при 1150 °С (рис. а), наблюдаются 3 структурные составляющие: темные, светло-серые и сферические частицы. Темные включения представляют собой частицы свободного углерода, который не прореагировал в процессе синтеза. Светло-серое поле основного фона может быть идентифицировано как силицид титана Ti_5Si_3 [2]. Основная карбидная фаза представлена в виде дисперсных гомогенных частиц монокарбида титана близкой к сферической форме со средним размером зерна 1÷3 мкм. Повышение температуры синтеза до 1300 °С (рис. б), сопровождается существенным

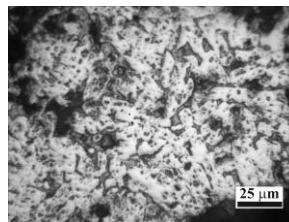
изменением фазового состава. Структура становится более грубодисперсной, средний размер зерен увеличивается до 5÷7 мкм. В структуре образуется незначительное количество ламинатоподобных зерен тройного соединения Ti_3SiC_2 , количество которого существенно увеличивается при повышении температуры синтеза до 1400 °С (рис. в). Так же при повышении температуры происходит рост кристаллов до 5÷7 мкм в разрезе и 15÷20 мкм по длине.



а



б



в

Рис. –
Микроструктура сплавов системы Ti-Si-C, синтезированных при температурах 1150 (а), 1300 (б) та 1400 °С (в)

Таким образом, повышение температуры синтеза влияет на структуру материала и приводит к существенному изменению составляющих сплава. В сплаве синтезированному при 1150 °С лидирующей фазой является монокарбид титана TiC , в то время, как при 1400 °С основной фазой является Ti_3SiC_2 .

Литература

- 1) Barsoum M.W. MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides. - Wiley VCH, 2013. – 436 p.
- 2) Zhang Z. F., Sun Z. M., Hashimoto H., Abe T. A new synthesis reaction of Ti_3SiC_2 through pulse discharge sintering Ti/SiC/TiC powder // Script. Mater. – 2001. – Vol. 45. – P. 1461–1467.
- 3) Ивасишин О. М., Демидик А. Н., Саввакин Д. Г. Использование гидрида титана для синтеза алюминидов титана из порошковых материалов // Порошковая металлургия. – 1999. – № 9/10. – С. 63÷70.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОЙ КЕРАМИКИ $B_4C-CrV_2-TiV_2$

Волкогон В.М., Кутрань Т.Н., Ковальчук В.В., Степаненко А.В.

Институт проблем материаловедения им. И.М.Францевича, 03680, Украина, Киев-142, ул. Кржижановского, 3. E-mail: otdel_38@bigmir.net.

Данная работа посвящена изучению формирования структуры и свойств керамических материалов полифункционального назначения на основе карбида бора.

Проведенные ранее исследования [1],[2] показали, что в керамике B_4C-MeV_2 , полученной методом реакционного горячего прессования, можно исключить аномальный рост зерен и получить мелкозернистую структуру с высоким уровнем механических свойств в расширенном, по сравнению с монофазным карбидом бора, интервале температур горячего прессования.

Представлены результаты изучения процесса горячего прессования и свойств керамики $B_4C-CrV_2-TiV_2$.

Установлено, что одновременное введение относительно небольших количеств оксидов хрома (Cr_2O_3) и титана (TiO_2) в шихту карбида бора, содержащую свободный углерод, позволяет в процессе реакционного спекания получать плотную высокодисперсную композиционную керамику системы $B_4C-CrV_2-TiV_2$ с однородной структурой. Фазовый анализ (рис.1) показал, что в данной керамике присутствуют:

- 1) карбид бора;
- 2) графит;
- 3) TiV_2 твердый раствор Cr;
- 4) Cr_5V_3 твердый раствор Ti.

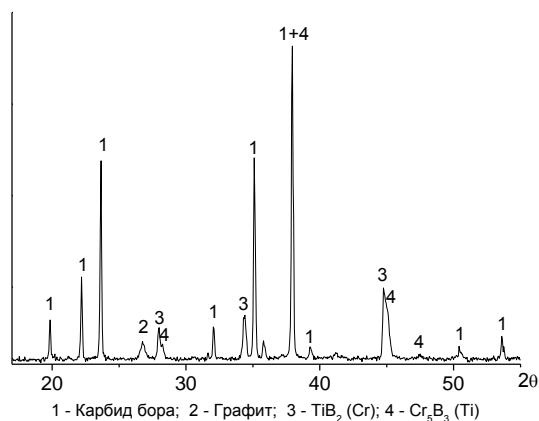


Рис.1. Дифрактограмма горячепрессованной керамики $B_4C+5 \text{ мас \% } TiO_2+2 \text{ мас \% } Cr_2$

При этом процесс спекания происходит при более низкой температуре изотермической выдержки.

В композиционной керамике при содержании боридов хрома и боридов титана до 10 объемных % улучшение прочностных свойств объясняется механизмом огибания препятствий распространяющимися трещинами. Такая композиционная керамика обладает более высокими значениями твердости и прочности на изгиб, чем однофазная керамика на основе карбида бора.

Упругие характеристики, так же имеют высокие значения [2] и определяются составом керамики. Введение указанных оксидов дает возможность использования более дешевых порошков карбида бора с высоким содержанием свободного углерода.

Список литературы.

1. О.Н. Григорьев, В.В. Ковальчук, В.В. Заметайло и др. Структура, физико-механические свойства и особенности разрушения керамики на основе карбида бора // Порошковая металлургия.-1990.-№7.-С.38-43.
2. Григорьев О.Н., Ковальчук В.В., Бега Н.Д., Галанов Б.А., Котенко В.А., Запорожец О.И., Кутрань Т.Н., Дордиенко М.А. Получение и физико-механические свойства композитов B_4C-VB_2 //Порошковая металлургия.- 2006.- №1/2.- С. 59-72.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Fe-ФХ800

Караимчук Е.С.⁽¹⁾, Маслюк В.А.⁽¹⁾, Грипачевский А.Н.⁽²⁾, Ситник Я.А.⁽¹⁾

⁽¹⁾ Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев, Украина, 03680, ул. Кржижановского 3, zkaraimcuk@gmail.com

⁽²⁾ Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, бульвар Академика Вернадского, 36, Киев, Украина, 03680

Одним из перспективных порошковых материалов для работы в условиях трения, абразивного износа и повышенных температур является карбидохромовые сплавы со связкой на железной основе серии КХЖ. Это также износостойкие материалы типа железо - феррохром.

Исследования проводились на шихтовых материалах на основе железа с добавками высокоуглеродистого феррохрома (35% вес.). Порошок высокоуглеродистого феррохрома получали методом механического измельчения кускового материала. В качестве исходной металлической составляющей использовали железный порошок ПЖР 3.260.28.

С целью определения оптимальных условий получения материалов системы Fe-Cr-C для образцов исследовалось влияние температуры спекания на свойства материалов. Было исследовано зависимости от температуры спекания плотности, пористости и объемной усадки образцов, полученных при температурах 1150°С, 1200°С, 1250°С и 1300°С и времени изотермической выдержки 30 мин. Увеличение температуры спекания приводит к росту плотности образцов и их большей усадке. Это происходит за счет термической активации диффузионных процессов, которые лежат в основе всех действующих механизмов спекания.

Исследование микроструктуры спеченных образцов показало, что она представляет собой стальную матрицу, в которой распределены включения твердой фазы. Средний размер зерен карбидной фазы около 6 мкм, металлической фазы - 19 мкм. С увеличением температуры спекания от 1150 до 1300°С средний размер карбидных металлических зерен возрастает в 1,5 раза. Структура материала является гетерогенной и состоит из твердых зерен сложного железохромового карбида равномерно распределенного среди

упруго пластической металлической матрицы, представляет собой α -Fe.

Таким образом, результаты исследования свидетельствуют, что при увеличении температуры спекания от 1150°С -1300°С структура материала меняется от трех фазной к многофазной.

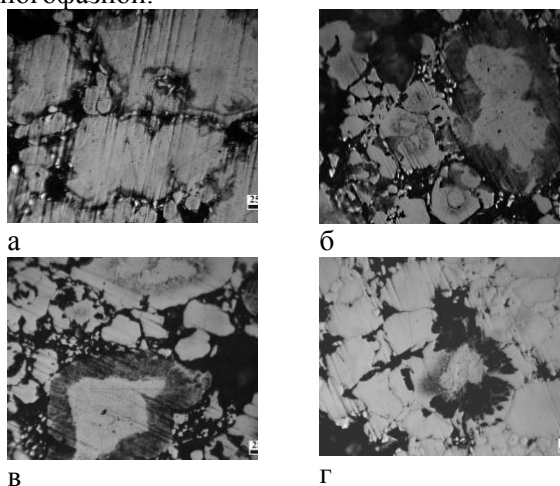


Рисунок 1 - Микрорентгеноспектральный анализ образцов порошковых материалов Fe-(35% вес.) ФХ800 спеченных при температурах 1150°С (а), 1200°С (б), 1250°С (в), 1300°С (г)

Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что основной фазой образцов при низкой температуре является фаза на основе железа (Fe-99,3%, Cr - 0,73%, С - 0,13%), а карбиды представляют собой тип МЗС (Fe-24,6 %, Cr - 68,4%, С - 7,06%). Однако, начиная с температуры спекания 1200 - 1300°С карбиды превращаются в МЗС2 (Fe-22,5%, Cr - 64,24%, С - 13,25%). Установлены оптимальные условия спекания (Тсп-1250°С, τ -30 мин.) порошковых материалов Fe-ФХ800 и изменение их фазового состава в зависимости от температуры спекания. Методом микрорентгеноспектрального анализа показано, что с увеличением температуры спекания 1150°С -1300°С состав карбидов меняется от МЗС на МЗС2.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КАРБИДОМ ХРОМА РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННЫЙ КАРБИД КРЕМНИЯ

Пинчук Н.А., Гадзыра Н.Ф.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина, E-mail: pinchukipm14@gmail.com

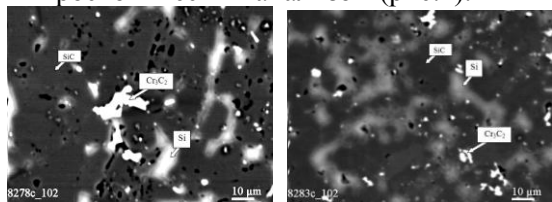
Целью работы является изучение закономерностей формирования SiC в процессах пропитки жидким кремнием пористых заготовок, содержащих карбид кремния, углерод и дисперсный карбид хрома в качестве модификатора. В качестве исходных компонентов использовали наноразмерный порошок карбида кремния [1, 2], промышленный порошок карбида кремния с размером частиц 28 мкм и синтезированный карбид хрома (Cr_3C_2) [3]. Пропитка образцов кремнием проводилась в индукционной печи при температуре 1950⁰C в среде аргона.

Установлено, что структура реакционно-спекенного карбида кремния (РСКК) зависит от структурных особенностей исходных компонентов. При использовании промышленного порошка гексагональной структуры карбида кремния с размером частиц 28 мкм изменение структурного состояния не происходит, так как образованный вторичный 3C-SiC превращается в ту же гексагональную 6H-SiC. Как видно из табл.1, использование наноразмерного карбида кремния кубической модификации (3C-SiC) приводит в процессе формирования структуры РСКК к появлению незначительного содержания гексагональной 6H-SiC структуры.

Таблица 1. Фазовый состав образцов РСКК модифицированных 5% карбидом хрома

Размер частиц SiC	Содержание фаз, %		
	Si	6H-SiC	3C-SiC
нано	10,6	4,8	84,6
28, мкм	7	93	—

Полученные беспористые заготовки РСКК были исследованы электронно-микроскопическим анализом (рис.1).



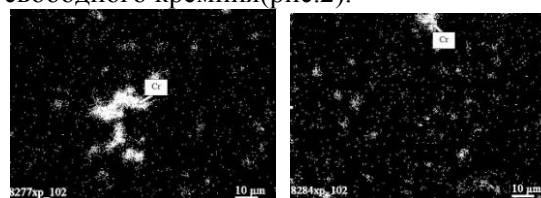
a – SiC28мкм

б – наноSiC

Рисунок 1 – Фрагменты микроструктур РСКК, модифицированного 5% карбидом хрома

Темные участки на изображениях идентифицируются с фазой карбида кремния, светлые - со свободным кремнием, а наиболее яркие - с карбидом хрома.

Анализ изображений различных участков структуры РСКК в характеристических лучах хрома показал, что карбид хрома локализуется в областях свободного кремния(рис.2).



a – SiC28мкм

б – наноSiC

Рисунок 2 – Изображение фрагментов микроструктур РСКК, модифицированного 5% карбидом хрома в характеристических лучах хрома

Таким образом, использование гексагональной структуры карбида кремния с размером частиц 28 мкм не приводит к изменению его структурного состояния при модифицировании карбидом хрома. Использование наноразмерного карбида кремния кубической модификации приводит в процессе формирования структуры РСКК к стабилизации кубической 3C-SiC структуры и незначительному появлению гексагональной 6H структуры.

1. M. Gadzira, G. Gnesin, O. Mykhaylyk, O. Andreyev. Synthesis and Structural peculiarities of Nonstoichiometric \square -SiC. //Diamonds and Related Materials, - 1998, 7,- P.1466–1470
2. Гадзыра Н. Ф. Механизм образования твердого раствора углерода в карбиде кремния / Н. Ф. Гадзыра, Г. Г. Гнесин, А. А. Михайлик // Порошковая металлургия. – 2001. – № 9/10. – С.15–18.)
3. Пинчук М.О., Гадзыра М.П., Гнилиця І.Д. Особливості синтезу карбиду хрому з використанням різних форм вуглецю //Порошковая металлургия.– 2017.–№9,10.– С. 34-39

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СИНТЕЗИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ ЛИГАТУРОЙ В СИСТЕМЕ SiC–Fe₂O₃

Тимошенко Я.Г., Гадзыра Н.Ф., Давидчук Н.К.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина, E-mail: Tymoshenko_ya@ukr.net

Целью данной работы является формирование структуры металлических композиционных материалов на основе железа при использовании синтезированного высокодисперсного порошкового продукта в системе SiC–Fe₂O₃ в качестве лигатуры, а также исследование их механических характеристик.

В качестве исходных компонентов использовали порошок железа марки ПЖР4 и синтезированный порошковый материал (лигатура), образованный при взаимодействии наноразмерного нестехиометрического карбида кремния (SiC-C) [1] с железистоокисным пигментом (α -Fe₂O₃) (ТУ 6-10-2029-86). Состав лигатуры, синтезированной в системе SiC–Fe₂O₃, содержит фазы карбида кремния, силицидов железа и оксинитрида кремния [2]. Сплавление порошковых смесей системы Fe – Лигатура проводили в индукционной печи при 1700 °С 40 мин.

Установлено, что наиболее высокими прочностью и пластичностью обладает образец с содержанием лигатуры 3 масс. %.

Таблица. Механические характеристики композитов на основе железа, образованных с участием лигатуры, синтезированной в системе SiC–Fe₂O₃

Содержание лигатуры, масс. %	$\sigma_{0,2}^n$, МПа	σ_A^n , МПа	ϵ , %	HV 0,2, ГПа
3	1237	1898	29,1	4,4
5	1218	1871	26,8	4,4
7	928	1494	16,8	4,9
22X2Г2Р	980	1230	6,0	–

22X2Г2Р – промышленная конструкционная низколегированная сталь (арматура класса А1000)

Показано, что сформированные композиты превосходят промышленную конструкционную низколегированную сталь марки 22X2Г2Р на 28% по прочности и почти в 5 раз по пластичности.

Установлено, что металлические композиты имеют высокодисперсную перлитную структуру. Толщина пластинчатых образований карбида железа составляет 20–25 нм с расстоянием между ними до 150 нм.

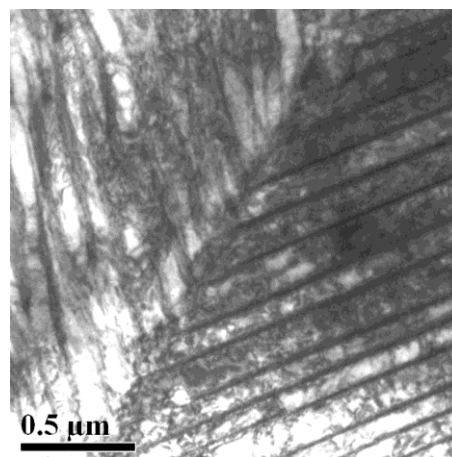


Рисунок. Микроструктура композита на основе железа, образованного с участием лигатуры, синтезированной в системе SiC–Fe₂O₃

Таким образом, модифицированные синтезированной порошковой лигатурой в системе SiC–Fe₂O₃ металлические композиты характеризуются повышенными прочностными характеристиками за счет формирования наноразмерной перлитной структуры.

1. Synthesis and Structural peculiarities of Nonstoichiometric β -SiC / M.P. Gadzyra, G.G. Gnesin, O.O. Mykhaylyk, O.V. Andreyev // *Diamonds and Related Materials*. – 1998. – 7. – P. 1466–1470.
2. [Timoshenko Ya. G.](#) Phase formation and interaction between nanosized nonstoichiometric silicon carbide and iron oxide / Ya.G. [Timoshenko](#), M.P. [Gadzyra](#) // [Powder Metallurgy and Metal Ceramics](#). – 2012. – Vol. 51, № 5–6. – P. 295–300.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ИНЕРТНОСТЬ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ И МНОГОРАЗОВЫЕ ТИГЛИ ИЗ НИХ ДЛЯ СИНТЕЗА, ЛИТЬЯ И ГОМОГЕНИЗАЦИИ СПЛАВОВ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ Ti, Zr, Hf, V, Nb.

Найдич Ю.В., Красовский В.П., Красовская Н.А.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ,
03680, Киев-142, ул. Кржижановского, 3 Украина, vitalkras@ipms.kiev.ua

Ti, Zr, Hf, V, Nb и их сплавы нашли применение в различных отраслях науки и техники. Они используются, как адгезионные добавки в припоях для пайки различных керамических материалов, как аморфные металлические материалы (многокомпонентные системы на основе Zr и/или Ti).

Одним из методов получения сплавов из таких металлов является синтез их в керамических тиглях. Однако изотермическая плавка и гомогенизация таких сплавов были сильно затруднены из-за не возможности использования стандартных огнеупорных материалов для таких процессов. Ti-, Zr-, Hf-, V-, Nb- содержащие сплавы обладают высокой химической активностью к большинству стандартных огнеупоров (оксиды, карбиды и т.д.), а также смачивают эти огнеупоры. Это объясняется высоким химическим сродством кислорода, азота, углерода к этим элементам. Относительно большие количества Ti, Zr, Hf (до 20–30 мас.%) в сплавах приводят к разрушению тиглей.

Аномальное явление – несмачивание при высоких температурах (табл.) и инертность фторидов в контакте с агрессивными сплавами с большим содержанием Ti, Zr, Hf, V, Nb были установлены. Разработан огнеупор на основе фторидов металлов и отработаны технологические процессы получения изделий из них.

Таблица. Результаты смачивания фторидов металлическими расплавами

В-ство	Расплав	T, °C	θ, град.
SrF ₂	Cu + 50 мас. % Ti	1200	119
- " -	Cu + 50 мас. % Zr	1200	110
- " -	Ni + 70 мас. % Ti	1200	114
- " -	Ni + 70 мас. % Zr	1250	119
CaF ₂	Cu + 50 мас. % Ti	1200	116
- " -	Cu + 50 мас. % Zr	1200	108
- " -	Ni + 70 мас. % Ti	1200	111
- " -	Ni + 70 мас. % Zr	1250	124
- " -	Ni + 80 мас. % Hf	1250	118

Методами порошковой металлургии (прессование и спекание) получены тигли и чашки для изотермического синтеза и гомогенизации химически активных сплавов с содержанием (до 80 мас. %) Ti, Zr, Hf, V, Nb. Получены тигли диаметром до 50 мм и высотой до 100 мм. Пористость тиглей 20–40 %.

При плавке сплавов во фторидных тиглях из-за разности КТЛР (α) CaF₂ ($\alpha=18,5 \cdot 10^{-6}$ 1/К), а для Ti, Nb, V, Sn, Cu, соответственно, α равняется $8,3 \cdot 10^{-6}$, $7,1 \cdot 10^{-6}$, $9,6 \cdot 10^{-6}$, $23 \cdot 10^{-6}$, $16,6 \cdot 10^{-6}$ 1/К происходит механическое сжатие закристаллизовавшегося сплава в тигле. Это приводит к растрескиванию и разрушению тиглей. Для того, чтобы избежать разрушения тиглей и учитывая смачивание фторидов (высокие значения углов смачивания) было предложено использовать для синтеза сплавов разборные тигли. Тигель состоит из нескольких частей (рис. 1). Такие тигли можно использовать большое количество раз.

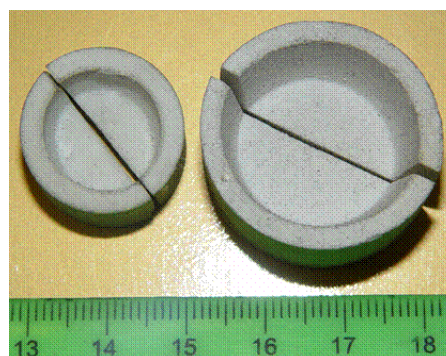


Рис. 1. Разборные тигли.

Фторидные огнеупоры и изделия из них (тигли, чашки, разборные тигли) могут быть использованы для синтеза и гомогенизации сплавов склонных к аморфизации, с эффектом памяти формы, припойных сплавов с Ti, Zr, Hf, V, Nb.

ПАЯНЫЕ МЕТАЛЛО-КВАРЦЕВЫЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ КАМЕРЫ ДЛЯ РАБОТЫ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Красовский В.П., Габ И.И., Стецюк Т.В., Красовская Н.А.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, 03680, Киев-142, Кржижановского, 3, vitalkras@ipms.kiev.ua

Паяные металло-кварцевые изделия широко используются в современной технике. Они находят применение в криогенике, сверхвысокочастотной технике, электронике, космической технике и многих других отраслях. Одним из важных и перспективных направлений является создание паяных кварцево-алюминиевых сцинтилляционных камер, используемых в геологическом оборудовании, основанном на методе гамма-каротажа. Такие камеры должны эксплуатироваться в экстремальных условиях, включающих в себя одновременное воздействие резкой смены температур от $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+250\text{ }^{\circ}\text{C}$ (до 1000 термоциклов), механического воздействия и ударных нагрузок при сохранении высокой герметичности камеры и отсутствия напряжений в оптическом элементе из кварцевого стекла.

В данной работе в результате исследования смачивания пластичными припоями на основе свинца с добавками олова, индия, серебра и меди алюминиевых сплавов А-995, АД1, АМц был выбран состав припоя для пайки оптического элемента из кварцевого стекла к корпусу камеры из сплава АМц, представляющий собой индиево-свинцовую композицию. Такой пластичный сплав является наиболее оптимальным для пайки столь различных по температурным коэффициентам линейного расширения материалов (ТКЛР), как кварцевое стекло (ТКЛР равно 5×10^{-7} 1/град) и алюминиевые сплавы (ТКЛР алюминия составляет 22×10^{-6} 1/град), с точки зрения минимизации остаточных механических напряжений в оптическом элементе камеры.

Разработаны два типа конструкции сцинтилляционной камеры: торцевой спай и охватывающий.

Разработаны технологические режимы пайки, включающие в себя предварительную металлизацию алюминиевого корпуса и пайку самой кварцево-алюминиевой камеры при $620\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение одного часа.

Изготовлены и испытаны опытно-экспериментальные образцы паяных кварцево-алюминиевых сцинтилляционных камер (рис. 1), способных выдержать без нарушения вакуумной плотности камеры и при отсутствии механических напряжений в кварцевом оптическом элементе воздействие 1000 термоциклов в режиме $-50\text{ }^{\circ}\text{C} \div +250\text{ }^{\circ}\text{C}$ с одновременным воздействием вибрационных и ударных нагрузок, включающих механические одиночные удары с ускорением 100g при длительности удара 11 мс; количество ударов – по 3 в двух взаимно-перпендикулярных направлениях (x и z).



Рис. 1. Паяные образцы кварц – АМц.

ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТИТАНАТА ДИСПРОЗІЮ, ОТРИМАНОГО МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ, ПІСЛЯВІДПАЛУ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 600...1650 °С

**Чернов І.О.⁽¹⁾, Бєлаш М.М.⁽¹⁾, Рудь Н.В.⁽¹⁾, Слабоспицька О.О.⁽¹⁾, Кулик Б.О.⁽¹⁾,
Колодій І.В.⁽²⁾, Кальченко О.С.⁽²⁾**

⁽¹⁾ Науково-технічний комплекс «Ядерний паливний цикл» Національного наукового центру
«Харківський фізико-технічний інститут», м. Харків, Україна,

e-mail: chernov@kipt.kharkov.ua

⁽²⁾ Інститут фізики твердого тіла матеріалознавства і технологій Національного наукового
центру «Харківський фізико-технічний інститут», м. Харків, Україна,

Титанат диспрозію використовується в якості поглинаючого матеріалу в органах регулювання енергетичних ядерних реакторів.

Основними методами промислового виготовлення титаната диспрозію на сьогоднішній день є: твердофазний синтез, який реалізується в процесі високотемпературного нагрівання брикетів із сумішей оксидів титану і диспрозію, і метод індукційного плавлення в холодному тиглі.

Останнім часом активізувалися роботи і дослідження в області розробки низькотемпературних методів синтезу складно кисневих з'єднань на основі диспрозію, серед яких найбільшого поширення набули: механохімічний синтез в планетарних млинах, методи, засновані на розкладанні солей і високомолекулярних органічних полімерів, методи хімічного осадження гідроксидів з сольових розчинів з подальшим відпалом. Дані методи забезпечують отримання субмікронних і нанорозмірних порошків. У даній роботі

наведені результати рентгеноструктурного аналізу продуктів термічного розкладання сумісно осаджених гідроксиду титанату диспрозію в температурному інтервалі 100...1650 °С.

Показано, що осаджений продукт є рентгеноаморфним. Підвищення температур прокалювання гідроксидів до 600 °С обумовлює початок кристалізації орторомбової Dy_2TiO_5 -о і пірохлорної $Dy_2Ti_2O_7$ -модифікацій титаната диспрозію. При даній температурі розмір кристалітів становить 70...90 нм. Зі збільшенням температури прожарювання до 1100 °С відбувається зростання кристалітів і поява жорстких (міцних) агломератів із зчеплених субмікронних частинок.

Подальша механічна активація, формування порошків і спікання при $T=1650$ °С протягом 3 годин забезпечує отримання таблеток з щільністю $6,6$ г/см³ двухфазної структури, що включає пірохлор $Dy_2Ti_2O_7$ -р і флюорит Dy_2TiO_5 -f.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ ИЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

**Чернов И.А.⁽¹⁾, Лобач К.В.⁽²⁾, Саенко С.Ю.⁽²⁾, Слабоспицкая Е.А.⁽¹⁾,
Колодий И.В.⁽²⁾, Кальченко А.С.⁽²⁾**

⁽¹⁾ Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина,
e-mail: chernov@kipt.kharkov.ua

⁽²⁾ Институт физики твердого тела материаловедения и технологий Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт», г. Харьков, Украина

В виду значительного многообразия свойств, керамика на основе диоксида циркония (ZrO_2) занимает особое место в списке перспективных материалов, интерес к которой становится все более обширным. Активно ведутся разработки способов получения нанопорошков ZrO_2 с контролируемыми характеристиками, способов их компактирования и спекания изделий с требуемыми физико-механическими характеристиками. Благодаря высокой биосовместимости, ZrO_2 может использоваться и в медицине. Также оксид циркония в настоящее время применяется для разработки радиационноустойчивых матриц для иммобилизации радиоактивных отходов (РАО).

В настоящей работе приведены результаты исследований фазового состава, микроструктуры и некоторых характеристик исходного порошка ZrO_2 стабилизированного 3 %мол Y_2O_3 марки PSZ-5,3YB производства компании «Stanford Materials Corporation» (США).

Установлено, что исходный порошок является двухфазным. Содержание моноклинной модификации (ZrO_2-m) составило 54,9%мас и тетрагональной модификации (ZrO_2-t) – 45,1%мас. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) первой и второй фазы равен 36,6 нм и 40,6 нм соответственно. Плотность образцов спеченных при 1450 °С, составила (5,6...5,7) г/см³. Образцы, спеченные при 1550 °С и 1650 °С, имели плотность (5,9...6,03) г/см³. Установлено, что с увеличением температуры спекания имеет место увеличение размеров зерен. Так средний размер зерен образцов, спеченных при 1450 °С, 1550 °С и 1650 °С, составил 319±21 нм, 581±64 нм и 967±67 нм соответственно. Образцы, спеченные при данных режимах, также являются

двухфазными, основной структурной составляющей является кубическая модификация (ZrO_2-c) с концентрацией (85...88) %мас. Вторая фаза - тетрагональный ZrO_2 . Внешний вид исходного порошка и микроструктура образца спеченного при 1550 °С, 3 часа приведены на рис. 1.

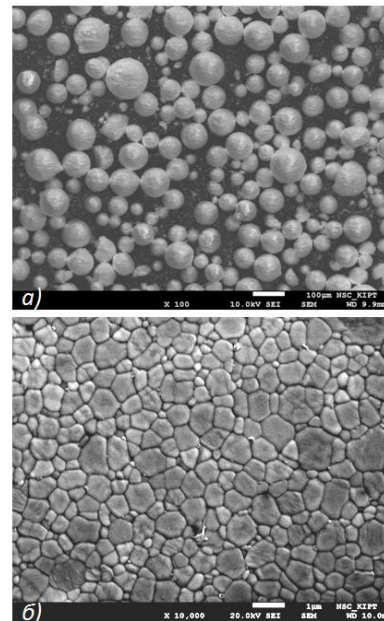


Рис. 1 – Внешний вид порошка ZrO_2 (а) и микроструктура спеченного образца (б)

В ходе выполнения работы установлены оптимальные режимы получения керамики на основе ZrO_2 (3% Y_2O_3), которые составили: температура спекания 1550 °С и время выдержки 3 часа. Показано, что полученная керамика обладает высоким значением плотности (98,2% от теор.) и характеризуется однородным и мелкозернистым строением (581±64 нм).

РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТАВА КАТОДНЫХ ОСАДКОВ В ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВАХ

Малышев В.В., Папроцкая Е.А., Крошко А.В., Рыбальченко Д.С., Куровский В.Я.⁽¹⁾

Университет «Украина» ул. Львовская 23, Киев 03115, Украина,
viktor.malyshev.igic@gmail.com

⁽¹⁾Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина

Ранее было установлено, что на катоде из расплавов $Me_2WO_4-WO_3$ (где $Me - Li, Na, K; M - Mo, W$) могут выделяться тугоплавкие металлы, их диоксиды и соединения со щелочными металлами и кислородом различного состава – бронзы. Однако, концентрационные и температурные области получения этих продуктов практически не были определены или требовали уточнения.

1. Система $Li_2WO_4-WO_3$. Влияние концентрации WO_3 в расплаве вольфрамата лития изучали в интервале 0-80 мол. %. С увеличением содержания WO_3 в расплаве содержание лития в бронзах уменьшается. При небольших концентрациях вольфрамового ангидрида (до 10 мол. %) происходит электроосаждение оксида вольфрама (IV). Увеличение температуры электролиза в интервале 1123-1273 К при одинаковом составе электролита и плотности тока $5 \cdot 10^{-2} A/cm^2$ приводит к незначительному укрупнению кристаллов и повышению содержания лития в бронзах.

При концентрации WO_3 ниже 40 мол. % с повышением температуры электролиза начинает осаждаться осадок металлического вольфрама. При этом, чем ниже концентрация WO_3 , тем ниже температура начала осаждения металла. При концентрациях WO_3 выше 40 мол. % осаждаются оксид вольфрама (IV) или бронзы.

2. Система $Na_2WO_4-WO_3$. Из диаграммы состава продуктов электролиза этой системы, видно, что область осаждения бронз в ней значительно шире, чем в системе $Li_2WO_4 - WO_3$, и сдвинута в сторону меньших концентраций WO_3 . Область выделения металлического вольфрама сдвинута в сторону низких температур и больших концентраций WO_3 . Как и в случае расплавленной системы $Li_2WO_4 - WO_3$, при электролизе расплавов системы $Na_2WO_4 - WO_3$ наблюдается более глубокое восстановление вольфрама с уменьшением концентрации WO_3 в расплаве. Содержание натрия в бронзе при этом увеличивается. Однако, при $x > 0.93$ натрий-вольфрамовые

бронзы состава Na_xWO_3 неустойчивы из-за сильного сжатия кристаллической решетки. Поэтому при электролизе $Na_2WO_4 - WO_3$ (< 40 мол.%) дивольфрамат-ионы восстанавливаются не до бронз, а до диоксида WO_2 .

3. Система $K_2WO_4-WO_3$. Как и в растворителе $Li_2WO_4 - WO_3$ и $Na_2WO_4 - WO_3$, более глубокое восстановление катодных продуктов достигается с уменьшением содержания WO_3 и повышением температуры электролиза. Область составов калий-вольфрамовых бронз K_xWO_3 ограничена $x < 0.6$. Поэтому при $WO_3 < 30$ мол. % бронзы вообще не образуются. В отличие от предыдущих систем WO_2 на катоде не выделяется. Во всех исследованных температурных интервалах выделяется металлический вольфрам.

4. Системы $Me_2MO_4-MoO_3$. Нами изучено влияние концентрации оксида молибдена (VI) и катионного состава расплава на состав катодных осадков. Эксперименты проводили с расплавами Me_2WO_4 (где $Me - Li, Na, K, Rb$) при 1173 К и катодной плотности тока $0.05 A/cm^2$. Установлено, что при высоких концентрациях MoO_3 в расплаве на катоде вместо металла выделяется оксид молибдена (IV). Граничная концентрация, при которой это происходит, возрастает с 2.0 до 8.5 мол. % при переходе от Li_2WO_4 к $Na_2WO_4, K_2WO_4, Rb_2WO_4$ (т.е. при увеличении радиуса катиона щелочного металла).

5. Системы $Na_2MoO_4-MoO_3$ и $Na_2MoO_4-Na_2WO_4-MoO_3$. В отличие от описанных выше систем, в молибдатных расплавах не происходит электровыделения молибдена. Как видно из диаграммы состава продуктов, в широкой области составов расплавов на катоде осаждается диоксид молибдена. Область выделения натрий-молибденовых бронз невелика. Перечисленные особенности характерны и для расплавов систем $Li_2MoO_4-MoO_3$ и $K_2MoO_4-MoO_3$.

ДВУХСЛОЙНЫЕ PCBN КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛЕЗВИЙНОМ ИНСТРУМЕНТЕ

Беженар Н.П., Романенко Я. М., Гарбуз Т.А., Коновал С.М.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины

Киев, 04074, ул. Автозаводская, 2, bezhenar@ukr.net

В номенклатуре инструментальных материалов на основе кубического нитрида бора (сBN) известных мировых фирм ЮАР, США, Японии, Китая есть режущие пластины неперегачиваемые (однослойные) и двухслойные пластины со слоем сBN на твердосплавной подложке. Диаметр двухслойных пластин – до 50,8 мм, общая толщина – до 6,35 мм, толщина слоя сBN – до 1,6 мм. Пластины на твердосплавной подложке обычно подвергают лазерной порезке для получения заготовок, из которых пайкой с последующей заточкой изготавливают инструменты сложного профиля. В ИСМ им. В.Н. Бакуля создана научная и технологическая база для разработки и производства при высоких давлениях сверхтвердых PCBN композитов в виде пластин, состоящих из рабочего слоя на основе сBN и твердосплавной подложки, прочное соединение которых осуществляется в процессе спекания в аппаратах высокого давления (АВД).

В настоящей работе представлены результаты исследования структуры и свойств PCBN композитов, полученных при реакционном спекании в условиях высокого давления (4,2 ГПа) и температуры (1750 К) порошков сBN с Al, Ti, Co и Ni на подложке из твердого сплава BK15. Использовались аппараты высокого давления типа «наковальня с углублением». Полученные образцы после механической обработки свободным и связанным абразивом имели размеры 12,7 мм по диаметру и 4,8 мм по высоте. Фазовый состав композитов определяли методом рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3, CuK α - излучение). Твердость определяли на приборе ПМТ-3 при использовании пирамиды Кнупа, нагрузка на индентор 10 Н, электросопротивление – с использованием

цифрового омметра Щ-34, диапазон измерений которого 10^{-3} – 10^9 Ом. Работоспособность резцов из двухслойных сверхтвердых композитов исследовали на автоматизированном стенде на базе токарного станка мод. 1К62 при чистовом точении стали ХВГ HRC58-60. Резец с механическим креплением круглой режущей PCBN пластины диаметром 12,7 мм имел геометрические параметры: передний угол $\gamma = -10^\circ$; задний угол $\alpha = 10^\circ$. Скорость резания v , глубина резания t и подача S составляли соответственно 1,5 м/с; 0,02 мм и 0,07 мм/об.

В таблице приведены результаты исследования твердости и удельного электросопротивления двухслойных PCBN композитов систем сBN-Me-Al, (Me - Ni, Co, Ti), полученных реакционным спеканием при давлении 4,2 ГПа и температуре 1750 К в АВД типа наковальня с углублением. Как видно из таблицы, наивысшая твердость у композита системы сBN-Al, уменьшение содержания сBN в шихте приводит к снижению твердости композита. Наименьшее электросопротивление у композитов системы сBN-Ti-Al, разница на 2 – 3 порядка. Наименьший износ у композитов системы сBN-Ti-Al для случая 10 % мас. Ti в шихте, с увеличением доли титана в шихте растет износ композита. Следует отметить, что для однослойных композитов тех же систем свойства отличаются: твердость выше на 5-10 %, электросопротивление выше в 3 – 5 раз, износ ниже на 15-20 %. Основная причина отличия свойств рабочего слоя двухслойной пластины от однослойного композита, полученного с той же шихты и при тех же параметрах спекания – миграция кобальта с твердосплавной подложки в рабочий слой композита при спекании.

Таблица. Свойства двухслойных композитов систем сBN-Me-Al, (Me - Ni, Co, Ti), полученных при давлении 4,2 ГПа и температуре 1750 К

№ п/п	Состав шихты, % по массе	Твердость, ГПа	Электросопротивление рабочего слоя, Ом*м	Износ по задней поверхности h_z , мм
1	90 % сBN, 10 % Al	27,5 \pm 1	1,9* 10^{-1}	0,23
2	80 % сBN, 10 % Ti, 10 % Al	26,5 \pm 1	2,2* 10^{-3}	0,21
3	67 % сBN, 23 % Ti, 10 % Al	25,0 \pm 1	7,2* 10^{-4}	0,25
4	57 % сBN, 33 % Ti, 10 % Al	23,5 \pm 1	3,9* 10^{-4}	0,28
5	85 % сBN, 5 % Co, 10 % Al	25,5 \pm 1	8,3* 10^{-2}	0,23
6	83 % сBN, 7 % Ni, 10 % Al	26,0 \pm 1	1,1* 10^{-1}	0,26

ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Ситник Я.А., Маслюк В.А., Блощаневич А.М., Стегний А.И.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина, E-mail: yaroslavsytnyk@gmail.com

Прецизионные сплавы находят широкое применение в электро- и радиотехнике, аэрокосмической и ядерной, электронной и приборостроительной промышленности, а также в отраслях промышленности, образующих средства связи и автоматизированные системы, ЭВМ и микропроцессоры.

Изготовление термомагнитных сплавов методом порошковой металлургии позволяет с высокой рецептурной точностью химического состава прецизионных порошков Fe, Ni, Ti, Mo, Cu на базе весового дозирования достичь гомогенного состава в твердой фазе без расплава материала в дальнейшем позволит фиксировать температуру Кюри в необходимом диапазоне температур с небольшим разбегом. Исследование кривых намагничивания образцов термомагнитных порошковых материалов с различным содержанием Cr (рис. 1) показали, что наибольшей магнитной индукцией наделены образцы с 3% Cr. Причем, наблюдается тенденция к уменьшению магнитной индукции образцов с увеличением концентрации хрома. Это можно объяснить тем, что с увеличением концентрации Cr увеличивается количество фазы Ni-Fe-Cr, которая имеет меньшую индуктивность насыщения.

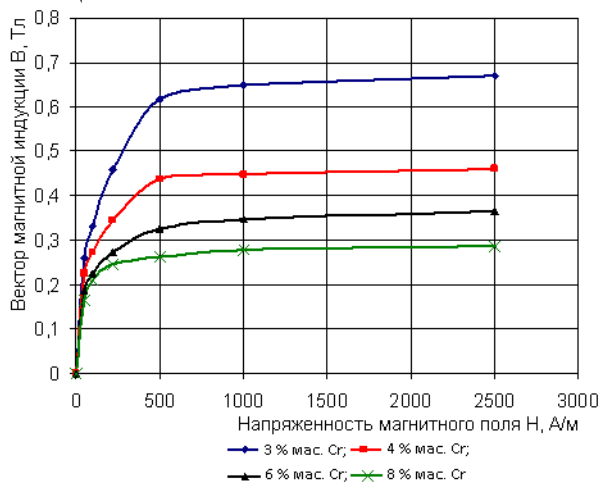


Рис.1 Основные кривые намагниченности образцов порошкового термомагнитного сплава

В то же время уменьшается количество фазы на основе железа с более высокой интенсивностью насыщения, что подтверждается микроструктурами образцов термомагнитного порошкового состава. Температуры Кюри были определены графически путем экстраполяции температурной зависимости ($B = f(H)$) на ось температур. Графики термомагнитных характеристик образцов порошкового термомагнитного сплава (рис. 2) показывают, что увеличение концентрации хрома приводит к уменьшению температуры Кюри порошковых термомагнитных сплавов. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации хрома увеличивается скорость образования тройного твердого раствора Ni-Cr-Fe, у которого наблюдается температурная зависимость магнитной индукции.

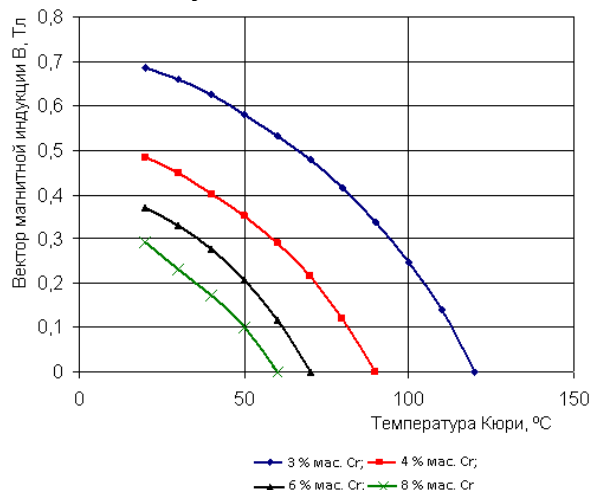


Рис.2 Термомагнитные характеристики образцов порошкового термомагнитного сплава с различным содержанием Cr при напряженности внешнего магнитного поля 8 000 А/м

Таким образом, были исследованы магнитные характеристики порошковых термомагнитных материалов, которые определяют диапазон срабатывания термочувствительного элемента в конструкциях реле.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТИСКУ БІЧНОЇ ПІДТРИМКИ МАТРИЦІ АВТ ТИПУ «КОВАДЛА ІЗ ЗАГЛИБЛЕННЯМИ» НА ДОСЯЖНИЙ РОБОЧИЙ ТИСК

Боримський О. І., Полотняк С. Б.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, Київ, 04074, Україна, lab7@ism.kiev.ua

Для створення високого тиску і високої температури, необхідних для синтезу алмазу та кубічного нітриду бору і спікання полікристалів на їх основі та проведення інших робіт, використовуються апарати високого тиску (АВТ) різних конструкцій [1], у тому числі апарати типу «ковадла із заглибленнями» (АВТ КЗ). Серед різних модифікацій АВТ КЗ найбільш високий робочий тиск (до 7,5 ГПа) та температуру (до 2000 °С) досягають у апаратах типу «тороїд» (АВТ Т) (рис. 1).

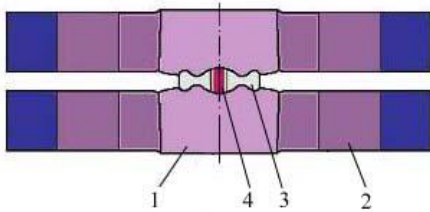


Рис. 1. Схема АВТ Т: 1 – матриця; 2 – блок скріплюючих кілець; 3 – комірка високого тиску; 4 – досліджуваний зразок

Одна із необхідних умов для досягнення високого робочого тиску в АВТ Т – створення достатнього тиску між матрицею 1 та блоком кілець 2 (тиск бічної підтримки матриці p).

Мета даної роботи – дослідити вплив величини тиску бічної підтримки матриці p на досяжний робочий тиск (p_{max}) у АВТ Т.

При дослідженні використовувалась методика визначення необхідного (достатнього) тиску бічної підтримки матриці АВТ Т для забезпечення її працездатності на основі розрахованих чисельним методом по 3-й та 4-й теоріях міцності значень еквівалентних напружень σ_e^{III} і σ_e^{IV} відповідно та з урахуванням впливу гідростатичного тиску на характеристики міцності ($R_{c0,2}$ та ін.) матеріалу матриці.

Фрагмент розрахункової схеми та розподіл еквівалентних напружень σ_e^{IV} (ГПа) у матриці з твердого сплаву НВ02UF при навантаженні робочим тиском $p_{max}=15$ ГПа та тиском бічної підтримки 3,0 ГПа показані на рис. 2.

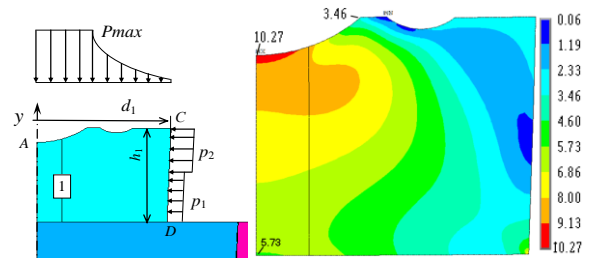


Рис. 2.

Як приклад, на рис. 3 представлена залежність максимальних еквівалентних напружень в матрицях, виготовлених із високоякісних твердих сплавів марок NF ($R_{C0,2} = 8,11$ ГПа) та НВ02UF ($R_{C0,2} = 6,8$ ГПа), від тиску бічної підтримки при навантаженні робочим тиском 15 ГПа та визначені значення тиску бічної підтримки, необхідного для забезпечення працездатності матриць (рис. 3).

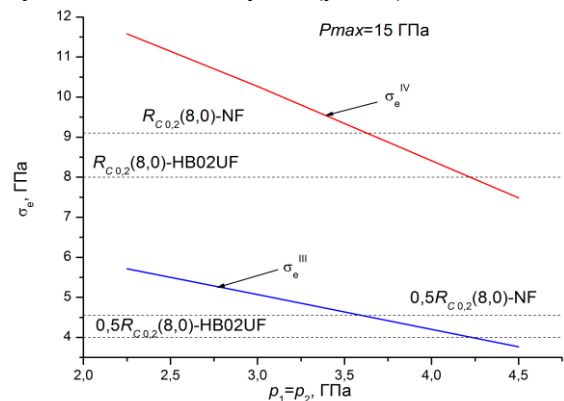


Рис. 3.

У результаті проведених досліджень розроблена методика, обґрунтована можливість та запропоновані технічні рішення для підвищення тиску в АВТ КЗ при збільшенні тиску бічної підтримки матриць.

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение : монография в 6 т. / под общ. ред. Н. В. Новикова ; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – К. : ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины, 2003. – Т. 1 : Синтез алмаза и подобных материалов / под ред. А. А. Шульженко. – 320 с.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ZnS:Cu,Mg, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС.

Бачериков Ю.Ю.^{1*}, Жук А.Г.¹, Куричка Р.В.¹, Охрименко О.Б.¹, Гильчук А.В.²

¹Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва НАН Украины
проспект Науки, 45, г. Киев, 03028, Украина.

*e-mail: Yuyu@isp.kiev.ua

²Национальный технический институт Украины «Киевский политехнический институт»
проспект Победы, 37, Киев, 03506, Украина

Люминесцентные характеристики светоизлучающих материалов в значительной мере обусловлены структурой материала, соотношением легирующих примесей, выступающих в качестве активаторов и соактиваторов люминесценции и т.д. Особый интерес вызывают исследования материалов, полученных не «традиционными» методами, такими как самораспространяющейся высокотемпературный синтез (СВС). В последнее время, в ряде работ показано улучшение люминесцентных характеристик в тонкопленочных устройствах на основе ZnS:Cu,Mn после легирования MgF₂ и MgS, а также рост интенсивности ФЛ при введении определённой концентрации MgS или MgCl₂ в ZnS. В тоже время для успешного использования люминофоров необходимым условием является их деградиационная стойкость. Целью данной работы было изучение влияние примеси магния, вводимого как в качестве лигатуры в ZnS так и в качестве соактиватора в дисперсном люминофоре ZnS:Cu, полученного методом СВС, а также изменения люминесцентных характеристик полученных люминофоров с течением времени.

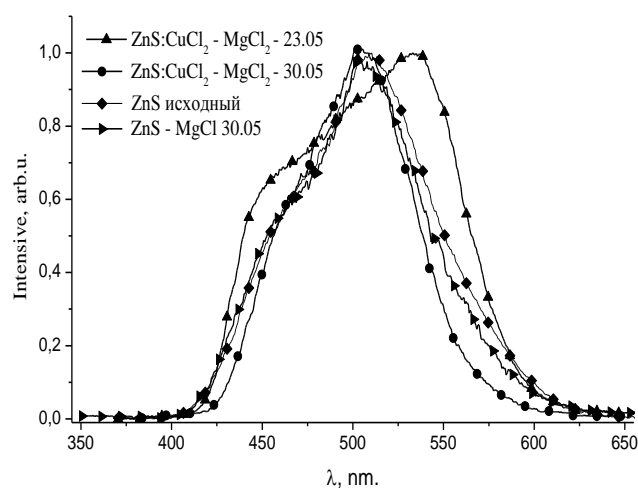
Исследования СЭМ дисперсного ZnS:Cu,Mg - СВС, показали, что в полученном материале присутствуют две фракции с размерами 1-2 мкм и 10-100 нм.

Согласно данным рентгеновского микроанализа состав дисперсного ZnS:Cu,Mg - СВС близок к стехиометрическому.

На рис. приведены спектры ФЛ ZnS – СВС, ZnS:Mg – СВС ZnS:Cu, Mg – СВС. Близкий спектральный состав спектров ФЛ чистого ZnS – СВС и ZnS:Mg – СВС свидетельствует о том, что в обоих случаях люминесценция обусловлена

одинаковыми центрами и является самоактивированной.

Спектры ФЛ ZnS:Cu, Mg – СВС по своему спектральному составу существенно отличаются от спектров ФЛ беспримесного ZnS – СВС и ZnS:Mg – СВС.



Таким образом, если на начальном этапе введения MgCl₂ в шихту соединения магния способствуют массопереносу между частицами ZnS, т.е. играют роль плавня, что согласно должно способствовать внедрению активатора (меди или другой примеси) в решетку люминофора, то при дальнейших релаксационных процессах, особенно если условия синтеза способствовали формированию в ZnS неустойчивых структурных состояний (фаз), магний как причина деформационных процессов приводящих в том числе и к изменению симметрии кристаллической решетки ZnS становится причиной и гашения полос ФЛ обусловленных медью.

НОВАЯ ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ РСВН «КИБОРИТ» - СВАРКА ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

**Беженар Н.П., Романенко Я. М., Гарбуз Т.А., Коновал С.М., Лукаш В.А.,
Зеленин В.И.¹, Полещук М.А.¹, Зеленин Е.В.¹, Никитюк Ю.А.²**

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, 04074,
ул. Автозаводская, 2, bezhenar@ukr.net

¹Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, г. Киев, 03680, ул. Боженка, 11,
Zelenin@paton.kiev.ua

²ООО «Научно-производственная фирма «ВИСП», г. Киев, 04074, ул. Автозаводская, 2,
vizp@i.ua

В Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля одним из приоритетов является разработка поликристаллических сверхтвердых материалов на основе кубического нитрида бора (PCBN). Среди материалов данного класса видное место занимает серия PCBN материалов, объединённых под торговой маркой «Киборит» [1]. Поликристаллы получают путем реакционного спекания в аппаратах высокого давления (АВД) типа наковальня с углублением, при давлении до 5 ГПа и температуре до 2000 К. Размеры полученных изделий цилиндрической формы - до 32 мм по диаметру и до 25 мм по высоте. Материалы обладают высокой твердостью (до 40 ГПа), трещиностойкостью (до 13 МПа·м^{1/2}), теплопроводностью (до 100 Вт/(м·К)), устойчивостью к окислению на воздухе (до 1200 К) термостабильностью (до 1400 К). Основная область применения киборита - режущий инструмент для черновой и получистовой обработки высоколегированных и нержавеющей сталей, спецсплавов, легированных, мартенситных сталей, ковкого чугуна. Еще одна область применения киборита - конструкционная керамика, например, вставки для аппаратов высокого давления, использование которых позволяет создавать более высокие давления (в отдельных случаях до 40 ГПа), так и проводить исследования вещества под давлением *in-situ*, благодаря рентгенопрозрачности киборита для синхротронного излучения. Новая область применения инструмента из киборита - сварка трением с перемешиванием (СТП).

Одна из главных проблем, связанных со сваркой жаропрочных материалов посредством трения с перемешиванием, заключается в правильном выборе материала инструмента, для изготовления которого обычно использовали тугоплавкие металлы или керамические материалы - беспримесный вольфрам, карбид вольфрама, сплав вольфрама с рением, сплавы на кобальто-никелевой основе а также поликристаллические материалы на основе кубического нитрида бора. Последние за счет своих уникальных механических

характеристик часто являются единственными материалами, способными выдержать высокие нагрузки и температуры в процессе сварки.

Рабочий инструмент для СТП изготавливался из «Киборита-2» [1, 2]. Данный материал выбран благодаря лучшему сочетанию твердости, вязкости разрушения, теплопроводности и требованиями к геометрическим размерам инструмента. Для получения заготовок была модифицирована ячейка высокого давления, в которой производится спекание порошковой смеси cBN и Al, таким образом, чтобы последующую механическую обработку детали свести к минимуму. Испытания инструмента для СТП из «Киборита-2» проводили на НПФ «ВИСП» при восстановлении медных плит охлаждения кристаллизаторов непрерывного литья заготовок и нанесении на поверхность медных плит никелевого покрытия. Методом наплавки трением с перемешиванием (НПП) на медную плиту наносилось сплошное покрытие из меди толщиной 4 мм, или из никеля толщиной 3 мм. Таким образом, с использованием инструмента из «Киборита-2» разработаны технологические приемы наплавки меди и никеля на медные пластины большой толщины методом НПП. Разработана и апробирована опытная технология нанесения никелевого покрытия на медные плиты кристаллизаторов непрерывной разливки стали методом НПП.

1. Беженар Н.П., Романенко Я.М., Коновал С.М. и др. Киборит: новые материалы и новые области применения // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника, технология его изготовления и применения. Вып. 19. - К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2016. - С. 184-193.

2. Новиков Н.В., Шульженко А.А., Беженар Н.П. и др. Киборит: получение, структура, свойства, применение // Сверхтвердые материалы. - 2001. №2. - С. 40-51.

РЕАКЦИОННОЕ СПЕКАНИЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМАХ cBN–АЛМАЗ–SiCw–Al И cBN–АЛМАЗ–Co–Al

Боримский А. И.⁽¹⁾, **Быков А. И.**⁽²⁾, **Боримский И. А.**⁽¹⁾, **Кулич В. Г.**⁽¹⁾, **Крикун В. Н.**⁽¹⁾

⁽¹⁾Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, Киев, 04074, Украина, lab7@ism.kiev.ua

⁽²⁾Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Крижановского, 3, 03142, Киев, Украина, abykov@ipms.kiev.ua

Рассмотрены результаты реакционного спекания образцов из композиционных материалов (КМ) в системах cBN–алмаз–SiCw–Al и cBN–алмаз–Co–Al, перспективных для изготовления изделий конструкционного назначения (детали аппаратов высокого давления, пары трения и качения и др.) и режущего инструмента.

При спекании изделий из КМ применяли микропорошки KM10/7 и АСМ 5/3 производства ИСМ им. В. М. Бакуля, вискры SiCw марки Silar® SC-9M (АСМ, LLC; США), порошок Al зернистостью 20/10, выделенный из порошка ПАП–2 ГОСТ 5494–95, а также микропорошок кобальта. Содержание порошка Al во всех экспериментах составляло 10 % от массы исходной шихты. Изделия из КМ спекали в аппаратах высокого давления типа “наковальни с углублениями”, оснащенных матрицами из стали Р6М5, конструкции ИСМ им. В. М. Бакуля при давлении 4,5–4,8 ГПа и температуре 1400–1450 оС в течение 240 с.

Дифрактограммы образцов, полученных спеканием из шихты с исходными составами 65 % KM10/7–20 % АСМ5/3–5 % SiCw–10 % Al20/10 и 62 % KM10/7–20 % АСМ5/3–8 % Co–10 % Al10/5 представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

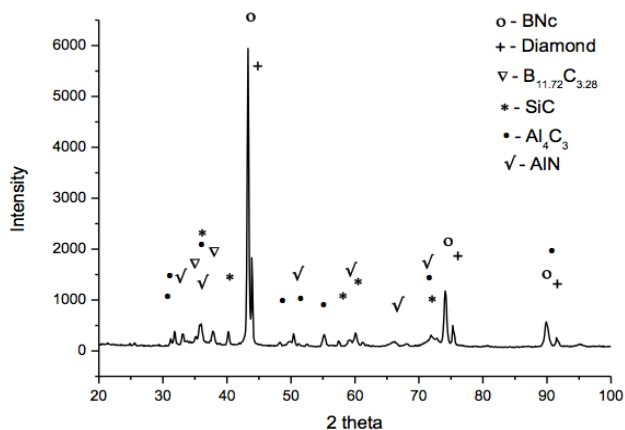


Рис. 1

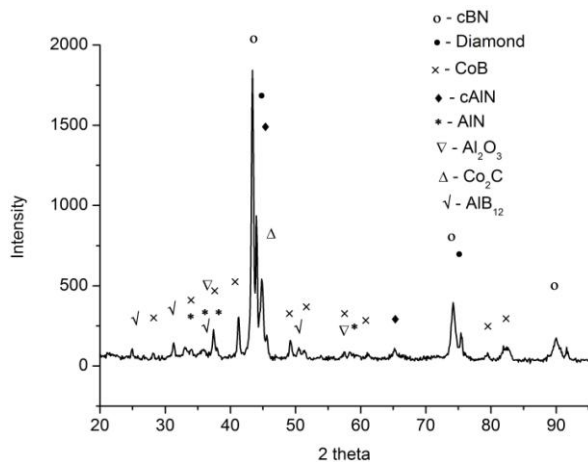


Рис. 2

Фазовый состав образцов, приведенный на дифрактограммах, показывает, что при их спекании происходит активное реакционное взаимодействие исходных компонентов шихты, результатом которого является образованием новых фаз, благодаря которым обеспечивается высокий уровень физико-механических характеристик образцов.

При спекании образцов в системе cBN–алмаз–SiCw–Al (см. рис. 1) в результате реакционного взаимодействия исходных компонентов шихты образуются новые фазы – карбид бора, а так же нитрид и карбид алюминия. Указанные фазы характеризуются высокой твердостью и износостойкостью и их образование является положительным процессом.

Характерным для образцов, полученных спеканием в системе cBN–алмаз–Co–Al, является образование соединений кобальта, таких как CoB (результат взаимодействия порошков Co и cBN) и Co2C (результат взаимодействия порошков Co и алмаза). Характерно, что в рассматриваемой системе образования карбида алюминия не зафиксировано.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ cBN-VC-Al.

Слипченко Е.В., Петруша И.А., Туркевич В.З.

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2, 04074 Киев, Украина

Постоянно растущие потребности обрабатываемой промышленности мотивируют к поискам и разработке режущих материалов с повышенной износостойкостью. Инструмент для высоко-скоростного точения группы ВL в соответствии со стандартом ISO 1832: 2017 [1] представляет собой композит на основе cBN (40 - 65 об.%) с добавками в виде тугоплавких соединений TiC, TiN, TiCN. Для разработки композита на основе cBN был предложен карбид ванадия, который по своим физико-механическим свойствам близок к коммерческой связке карбида титана.

Исследованный композит системы cBN: VC: Al (50:45:5 об.%) изготовлен из коммерчески доступных полидисперсных порошков кубического нитрида бора cBN (Element Six) и карбида ванадия (Alfa Aesar). Спекания композитов проведено в аппарате высокого давления типа тороид АВТТ-30 в диапазоне температур 1450 °С - 2450 °С, давление 7,7 ГПа, время спекания 45 с. Фазовый состав композита в диапазоне температур спекания 1450 °С - 1850 °С не претерпевает изменений (Рис. 1).

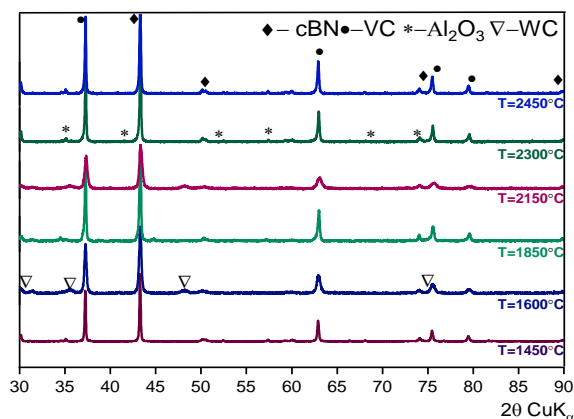


Рис. 1 Дифрактограммы образцов системы cBN:VC:Al, $T_{сн.} = 1450 \text{ °С} - 2450 \text{ °С}$, $P = 7,7 \text{ ГПа}$, $\tau = 45 \text{ с}$.

Взаимодействие компонент, а именно окисления алюминия начинается при температурах спекания $\leq 2150 \text{ °С}$ о чем свидетельствуют появления на дифрактограммах пиков соответствующих фазе Al₂O₃.

Микротвердость композитов при $T_{сн.} = 1600 \text{ °С}$ составляет 31 ГПа (Рис.2). Дальнейшее повышение температуры спекания 1600 °С - 2150 °С обуславливает отжиг структурных дефектов, что приводит к снижению микротвердости до 25 ГПа. Трещиностойкость композитов в ходе термобарического спекания остается на уровне $5.2 - 5.4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$.

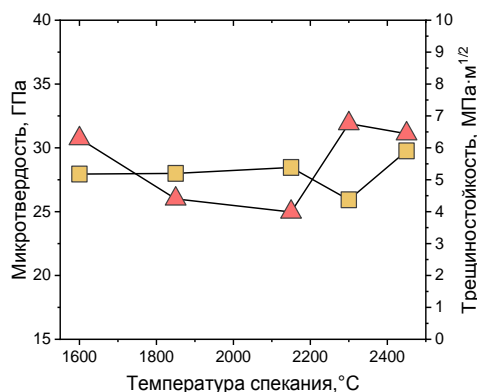


Рис. 2 Влияние температуры спекания на микротвердость и трещиностойкость композитов системы cBN:VC:Al

Испытания работоспособности композитов cBN:VC:Al (50:45:5 об.%) в условиях точения нержавеющей стали AISI 316L показали, что при скорости точения $v_c = 300 \text{ м/мин}$ средний износ по задней поверхности образцов не превышает $V_B = 300 \text{ мкм}$, самую высокую износостойкость продемонстрировал образец полученный при $T_{сн.} = 2300 \text{ °С}$ - $V_B = 88 \text{ мкм}$.

Учитывая физико-механические свойства, выявлено, что оптимальным температурным интервалом для термобарического спекания в условиях приложения давления 7.7 ГПа является 2300 °С - 2450 °С. Микротвердость композита приближаются к твердости коммерческого композита CBN100 производства Еб (Англия).

[1] "ISO 1832:2017 Indexable inserts for cutting tools -- Designation," vol. 2017, 2017.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ВИСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА

Солодкий Е.В., Втерковський М.Я., Богомол Ю. И., Лобода П.И.,

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,

Проспект Победы, 37, Киев, 03056, Украина, E-mail: evgen.solodky@gmail.com

Карбид бора является важным сверхпрочным неметаллическим материалом с высокими температурой плавления, химической стойкостью, износостойкостью и при этом имеет низкую плотность. Сочетание этих свойств обуславливает широкое применение карбида бора: военная, машиностроение, электроника, энергетика и др. Высокие механические характеристики карбида бора обусловлены сильной ковалентной природой его химической связи. Однако, сама природа химической связи является источником сложностей, возникающих при консолидации керамики на основе карбида бора. Для получения керамики из карбида бора используют различные методы спекания: горячее прессование, искроплазмовое спекания, традиционное спекания, инфильтрация и т.д. В последнее время все большее распространение получил метод инфильтрации карбида бора расплавом кремния, поскольку этот метод не требует высоких температур, позволяет получать высокоплотные изделия сложной формы и является энергоэффективным. Однако, остаточный кремний, который образуется в процессе инфильтрации значительно снижает механические характеристики полученной керамики. Для уменьшения содержания остаточного кремния предлагается применить метод зонной плавки, который позволяет провести плавления только одного компонента (кремния), что приведет к уменьшению его содержания в «свободном» виде. Более того, наличие поля температурного градиента должно обеспечить перекристаллизацию карбида бора через расплав кремния, что позволит получать керамику с почти монолитной структурой.

Итак, целью данной работы было установление возможности получения высокоплотной керамики на основе карбида бора, путем зонной плавки легкоплавкого компонента (кремния) используя пористые прессовки. В качестве исходных компонентов использовали порошковые смеси карбида бора

B_4C и кремния (1-10 об.%). С целью установления влияния скорости движения образца в поле температурного градиента было получено образцы со скоростью перемещения индуктора 0,5-2 мм/мин. В ходе работы проводили контроль микроструктуры, фазового состава и механических характеристик полученной керамики.

Исследование микроструктуры образцов с различным содержанием кремния показали, что 10 об.% кремния достаточно для формирования зоны его расплава и перекристаллизации карбида бора через расплав. Показано, что в зависимости от скорости движения поля температурного градиента происходит изменение микроструктуры полученной керамики. Так, при минимальной скорости (0,5 мм/мин) формируется почти монолитный карбид бора. С увеличением скорости до 1,5 мм/мин наблюдается измельчения зерен карбида бора по сравнению с минимальной скоростью. То есть происходит угнетение роста зерен карбида бора и формирования монолита. Более того появляются включения из карбида кремния, которые имеют вытянутую форму. Также было установлено, что образованный вторичный карбид кремния имеет гексагональную структуру, что и обуславливает вытянутую форму зерен. Содержание остаточного кремния для полученных образцов был менее 2 мас.%. В зависимости от места индентирования полученной керамики (монолитный карбид бора или включение из карбида кремния, или остаточный кремний) твердость менялась от 33-35 ГПа (карбид бора), 19-21 ГПа (карбид кремния) и 8-11 ГПа (кремний).

В результате проведения исследований показана принципиальная возможность получения высокоплотной керамики на основе карбида бора путем его перекристаллизации в поле температурного градиента через расплав кремния при этом остаточное содержание кремния составляет менее 2 мас.%.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИНФИЛЬТРАЦИИ

Втерковський М.Я.⁽¹⁾, Солодкий Є.В.⁽¹⁾, Богомол Ю. І.⁽¹⁾, Болбут В. В.⁽²⁾, Лобода П.І.⁽¹⁾.

⁽¹⁾Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,

Проспект Победы, 37, Киев, 03056, Украина, E-mail: m.vterkovskiy@gmail.com

⁽²⁾Университет Отто фон Герике, Магдебург, 39106, Германия

Карбид бора является представителем тугоплавких соединений и входит в число сверхтвердых материалов. Благодаря сочетанию таких свойств как: низкая плотность, высокая твердость, высокая температура плавления, уникальная тепло и электропроводность, материалы из карбида бора нашли свое применение в качестве материалов режущего инструмента; бронезащиты, износостойких материалов; материалов для поглощения электронов и т.д. При этом, тугоплавкая природа карбида бора значительно усложняет процесс спекания керамики на его основе, а значит и получения массивных изделий. Для изготовления керамики на основе карбида бора используют метод горячего прессования (ГП), искра-плазменное спекание (ИПС), горячее изостатическое прессование (ГИП) и традиционное спекание (ТС) без давления. Однако, методы ГП, ИПС и ГИП значительно ограничивают размеры и формы изделий, а ТС без давления требует высоких температур (более 2300 °С) и длительных выдержек. Еще одним из методов получения высокоплотной керамики на основе карбида бора является инфильтрация пористой заготовки расплавом кремния. Основными недостатками керамики полученной методом инфильтрации является большое количество (более 10 мас.%) остаточного кремния, что значительно снижает механические характеристики керамики на основе карбида бора. Известно, что наиболее эффективным методом повышения механических характеристик является армирование. Именно поэтому в работе установлено влияние количества армирующих углеродных волокон на структуру, фазовый состав и механические характеристики керамики на основе карбида бора. Выбор именно углеродных волокон в качестве армирующей составляющей объясняется их

высокой прочностью и модулем упругости, 2 ... 3,5 ГПа и 220 ... 700 ГПа соответственно. Более того, в результате реакции между кремнием и углеродными волокнами предполагалось формирование вторичного карбида кремния, который также обладает высокими механическими характеристиками.

В качестве исходных материалов использовали: порошок карбида бора (В₄С, 95%, ОАО «Запорожабразив»), порошок кремния (Si, 99,0%, «Хим Реактив Ко. Лтд, Украина») и углеродные волокна (НТА 40, TohoTenaxEuropeGmbH, Deutschland). Предварительно сформирована смесь порошка В₄С и разного количества углеродных волокон (0, 5, 10, 15, 20 мас.%) была пропитана расплавом кремния. В результате проведения механических испытаний на трех точечный изгиб, было установлено, что увеличение концентрации углеродных волокон до 10 мас.% приводит к увеличению прочности керамики от 350 МПа до 510 МПа. Дальнейшее увеличение приводит к снижению прочности до уровня карбида бора с нулевым содержанием волокон. Такое поведение может быть объяснено образованием клубков (агломератов) волокон в процессе приготовления смеси, которые в процессе пропитки формируют большие участки (до 100 мкм) карбида кремния и углерода, что было обнаружено при проведении микроструктурных исследований. Однако следует отметить, что керамика с исходным содержанием углеродных волокон 10 и 20 мас.% показала высокие значения модуля упругости на 10 и 15% соответственно.. Было обнаружено, что количество волокон определяет фазовый состав полученной керамики. Так, показано, что добавление волокон более 10 мас.% обуславливает формирование фазы гексагонального карбида кремния, что может служить для повышения модуля упругости керамики.

ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Пашенко Е.А., Лажевская О.В., Кухаренко С.А., Черненко А.Н., Шатохин В.В., Савченко Д.А.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
04074, г. Киев, Украина, ул. Автозаводская, 2, E-mail: lab6_1@ism.kiev.ua

Формирование структуры инструментальных композиционных материалов на полимерных связующих не сводится к отверждению олигомера и образованию трехмерной молекулярной сетки. Очевидные критерии, также как физико-механические характеристики связки, лишь опосредовано характеризуют функциональные возможности материала. Более перспективным представляется изучение влияния технологических параметров на величину свободного объема полимера. Этот структурный параметр позволяет связать в единый комплекс динамические характеристики полимерной сетки, состав и технологическую предысторию связки. Необходимым промежуточным этапом анализа свободного объема полимеров в составе инструментальных композитов является изучение упорядоченности структуры полимера и межфазного взаимодействия олигомеров с поверхностью наполнителя, в частности алмаза, а также металлов.

В процессе структурно-функциональной оптимизации разработанных инструментальных композитов изучали межфазное взаимодействие компонентов олигомерных связующих с поверхностью порошков меди и интерметаллида Ni_3Al . В частности, изменение частот колебаний реакционноспособных связей адсорбированных молекул олигомеров свидетельствует об их сегрегации по реакционной способности и соответственно темпу вхождения в реакцию полимеризации, а также по энергиям адсорбционного взаимодействия с активными центрами поверхности частиц порошков металлов и интерметаллидов. В результате анализа спектров термодесорбции фрагментов молекул олигомеров с поверхности частиц

наполнителей подтвердилось существование двух (для металлов) и трех (для интерметаллида Ni_3Al) типов адсорбированных молекул, различающихся по энергиям взаимодействия с твердой поверхностью

Степень упорядоченности полимера в исследуемой системе определяется двумя основными аспектами. Во-первых, существует генетическая связь между строением слоев полимера, структурированных вблизи поверхности частиц наполнителя, и особенностями строения исходного полимера. Во-вторых, фрагменты полимерной сетки, существенно отличающиеся по конформационным возможностям от исходных молекул олигомера, также изменяют пространственное положение вследствие взаимодействия с поверхностью твердого тела. Наличие преимущественной ориентации участков полимерных цепей в исследованной системе подтверждается изменением интенсивности полос поглощения ИК-спектров на частоте $810-830\text{ см}^{-1}$. Как выяснилось, при отверждении системы упорядоченность на уровне функциональных групп частично разрушается, но на уровне отдельных сегментов в составе полимерной сетки структура полимера сохраняет свою регулярность. Это подтверждается данными, полученными методом рентгеновского малоуглового рассеяния.

Полученные данные позволяют улучшить понимание процессов структурообразования в наполненных полимерных системах, что необходимо для выработки новых, более эффективных критериев оптимизации технологических режимов изготовления алмазосодержащих материалов на полимерных связках.

ГИБРИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ МЕТАЛЛОВ

Пащенко Е.А., Лажевская О.В., Черненко А.Н., Кухаренко С.А., Щур Н.А., Савченко Д.А.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
04074, г. Киев, Украина, ул. Автозаводская, 2, E-mail: lab6_1@ism.kiev.ua

Модифицирование эпоксидных олигомеров осуществляли в целях получения двухуровневых полимерных систем, способных находиться в разных структурных состояниях, и тем самым склонных к самопроизвольным обратимым структурным перестройкам в соответствии с условиями, возникающими в зоне динамического контакта. Для этого стремились осуществить реакцию исходных олигомеров с компонентами, содержащими несколько функциональных групп, которые образовали координационные химические связи с ионами металлов, имеющими незаполненные внутренние электронные оболочки.

В качестве модифицирующих агентов выбрали комплексы меди и никеля с аминопропионовой кислотой, содержащей несколько потенциально комплексообразующих донорных групп ($-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-$), в качестве исходных эпоксидных олигомеров – смолы ЭД-24 и более высокомолекулярную ЭД-20. Использование этих исходных смол в отдельности или в различных пропорциях дает «конструктивные элементы» полимерной сетки различной протяженности. Из них можно формировать полимерные структуры с различным чередованием собственно эпоксидных фрагментов и координационных связей, введенных в процессе модифицирования.

Аминокислотные производные металлов вводили в состав эпоксидных олигомеров в количестве 5–20 мол. %. Модифицированные продукты исследовали методом гелепроникающей хроматографии. Хроматограммы фиксируют общее повышение молекулярной массы модифицированных олигомеров. Кинетику взаимодействия модифицированных соединений с эпоксидными олигомерами оценивали по повышению динамической вязкости при прохождении реакции. Критерием завершения реакции взяли прекращение повышения вязкости системы при увеличении продолжительности пребывания в условиях реакции. Как было обнаружено, количество

продуктов с увеличенной молекулярной массой увеличивается без изменения структуры металлокомплексного фрагмента. Параллельно происходит некоторое удлинение цепей олигомера.

Особенности отверждения полученных олигомеров в значительной степени определяются содержанием в их структуре большого количества металлокомплексных фрагментов. Наиболее распространенные отвердители, в частности ангидриды, а также первичные и вторичные амины, взаимодействуя с эпоксидными группами, разрушают металлокомплексные фрагменты уже на ранней стадии отверждения. Это нарушает генетическую связь между структурой исходного олигомера и образующейся полимерной сетки.

Механизм такого явления заключается, по-видимому, в конкуренции между аминогруппами модифицированного олигомера и функциональными группами отвердителей указанных типов за возможность координирования с центральным ионом металла. Эффективным отвердителем, позволяющим сохранить координационной окружение ионов металлов оказался 2-этил, 4-метилимидазол.

Анализ структуры полимеров, полученных отверждением гибридных олигомеров, содержащих ионы металлов, показал присутствие двух типов фрагментов. Один из них – участки, имеющие строение тетрааминных комплексов. Второй – фрагменты с хелатной структурой. Внутренние напряжения, обусловленные формированием трехмерной пространственной сетки эпоксидного полимера, существенно снижают потенциальный барьер взаимного перехода двух упомянутых структурных состояний.

Это создает предпосылки для формирования абразивных и антифрикционных композитов, представляющих собой двухуровневые системы, способные к обратимому изменению структуры и свойств в переменных внешних условиях.

ДИНАМИКА УПЛОТНЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ WC+25 мас. % Co ПРИ УДАРНОМ СПЕКАНИИ

Ковальченко М. С., Толочин А. И., Литвин Р. В.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 03142 г. Киев-142, ул. Кржижановского, 3, e-mail: mskoval@ipms.kiev.ua

В работе проведено исследование ударного спекания в вакууме пористых прессовок мелкозернистого кермета на основе карбида вольфрама с массовым содержанием кобальтовой связи, составляющим 25 %, и моделирование динамики его уплотнения.

С учетом температуры появления жидкой фазы в твердых сплавах ВК (1300–1320 °С), для исследований были выбраны температуры ударного спекания в вакууме – 1150, 1200, 1250 и 1300 °С.

Для моделирования ударного спекания использован алгоритм поведения механической системы, состоящей из машины ударного действия и вязкоупругого деформационно упрочняемого тела, которое описывается автономной динамической системой третьего порядка [1].

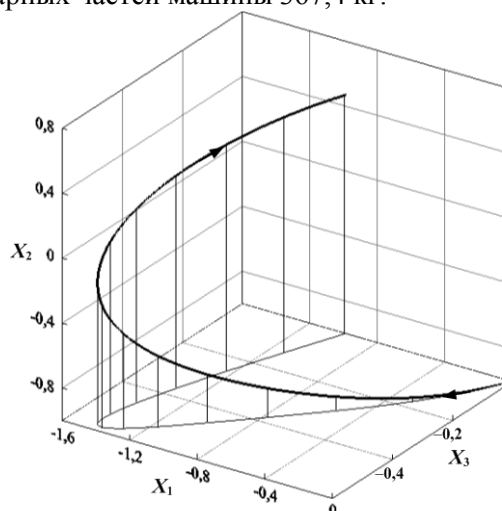
На основе полученных экспериментальных данных и рассчитанных характеристик упругих свойств образцов и машины ударного действия методом проб и ошибок проведено моделирование динамики уплотнения и получено значение сдвиговой вязкости матрицы кермета, определяющей диссипацию энергии в системе и необратимость уплотнения материала.

Результаты определения средних квадратичных скоростей деформации и напряжений в образцах кермета при их ударном уплотнении показывают, что наиболее интенсивно деформируется матрица, образующая пористое тело, на начальной стадии до достижения пикового значения силы.

Получены также данные о фазовой траектории движения динамической системы, продолжительности ударного нагружения, временные зависимости силы, сжатия, скорости и ускорения системы, а также данные о работе уплотнения и механотермический эффект, возникающий в результате диссипации энергии и вызывающий существенное повышение температуры пористых образцов кермета. Это повышение температуры при начальной температуре образцов, близкой к температуре образования эвтектики, и низкой начальной пористости образцов может вызвать

выдавливания жидкой фазы из объема образцов в пористую графитовую оболочку, которая защищает образцы от прилипания к металлической пресс-форме. Оцененная энергия активации вязкого течения матрицы, образующей пористый кермет, составляет 1,1 эВ или 103 кДж/моль.

На рисунке представлена фазовая траектория движения динамической системы в безразмерном пространстве $X_1X_2X_3$ (сжатия, его скорости и ускорения) для ударного спекания кермета при температуре 1150 °С, начальной скорости удара 5,8 м/с и приведенной массе ударных частей машины 367,4 кг.



По результатам моделирования определены значения повышения температуры образцов вследствие механотермического эффекта, составляющие от 33 до 243 К. Эти значения дают основание предположить о возможности образования на заключительной стадии ударного спекания жидкой эвтектики, если за короткое (миллисекундное) время спекания успеет произойти растворение карбида вольфрама в кобальте.

Литература

1. Ковальченко М. С. Динамика уплотнения твердых сплавов WC-Co при горячем импульсном прессовании / М. С. Ковальченко, А. В. Лаптев // Порошковая металлургия – 2004. – № 3/4. – С. 9 – 20.

АЛМАЗНЫЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НРНТ СПЕКАНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ n-СЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ

Шульженко А.А.⁽¹⁾, Jaworska L.⁽²⁾, Соколов А.Н., Гаргин В.Г.⁽¹⁾

⁽¹⁾Институтсверхтвердыхматериаловим. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская 2, 04074 г. Киев, Украина, e-mail: kybor@ism.kiev.ua

⁽²⁾TheInstituteofAdvancedManufacturingTechnology, 37a Wroclawskast, 30-011 Krakow, Poland, e-mail: lucyna.jaworska@ios.krakow.pl

Среди многообразия наноструктурных элементов, выбираемых в качестве модифицирующих добавок, перспективным направлением является использование графенов, обладающих уникальным комплексом физических свойств. В ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины ведутся активные исследования по получению новых алмазных композиционных поликристаллических материалов различного функционального назначения, отличающихся повышенной износостойкостью, электро- или теплопроводностью, активированным спеканием в НРНТ условиях алмазных порошков с добавкой n-слойных графенов, [1–4].

В экспериментах в качестве исходных материалов использовали микропорошки синтетического и природного алмаза и порошки n-слоеного графена двух типов: в графене Gn(4) частицы состояли из нанопластинок, представляющих собой стопку из менее четырех слоев графена, а графена N 002-PDR представлял собой стопку из менее трех слоев графена.

Активированным спеканием в НРНТ-условиях алмазных микропорошков с добавкой n-слоеного графена в количестве 0,05–0,20 мас.% получен новый износостойкий сверхтвердый алмазный композиционный материал с прочностью на 35% и износостойкостью при точении песчаника IX категории по буримости в 4–7 раз выше, чем у поликристаллов, полученных без добавки графена[4].

Существенное повышение физико-механических характеристик достигнуто благодаря формированию с участием графена более плотной и однородной структуры вследствие уменьшения трения и заклинивания между алмазными частицами в процессе холодного уплотнения алмазного порошка при высоком давлении.

Установлено также, что с увеличением содержания графена в алмазном

поликристаллическом компакте резко (почти в 4 раза) снижается удельное электросопротивление. При одинаковом содержании n-слоеного графена в поликристаллическом композите его удельное электросопротивление зависит от размера алмазных зерен, а при использовании графена с меньшим количеством слоев удельное электросопротивление существенно (на два порядка) повышается[3]. Результаты исследования температурной зависимости электросопротивления показали, что с повышением температуры сопротивление образцов снижается, что характерно для полупроводникового типа проводимости.

Разработан способ, включающий двухэтапный режим сухого смешивания порошков алмаза и n-слоеного графена, резко отличающихся по плотности и размеру частиц [4], что позволило обеспечить плотную и однородную структуру композита, и, в конечном итоге повысить теплопроводность композита за счет согласования межзеренных контактов и фононных потоков.

Литература

1. Phasetransformationsof n-layer graphenes intodiamondathighpressuresandtemperatures/ A. A. Shul'zhenko, L. Jaworska, A. N. Sokolov et al. // JournalofSuperhardMaterials. – 2017. – 39. – N 2. – P. 75–82.
2. Новый износостойкий сверхтвердый алмазный композиционный поликристаллический материал / А. А. Шульженко, Л. Яворска, А. Н. Соколов и др. // Сверхтв. матер. – 2018. – № 1. – С. 3–11.
3. Electrically conductive polycrystalline superhard material basedon diamond and n-layergraphene's/ A.A.Shul'zhenko, L.Jaworska, A.N.Sokolov et al. // Chemistry and chemical technology. – 2016. – V. 59. – N 8. – P. 69–74.
4. Drymixingofdiamondand n-layered graphenepowders substantially different indensityandparticle size/ A. A. Shul'zhenko, L. Jaworska, V. G. Garginet al. // HighPressureResearch. – 2018. – 38. – 1. – P. 53–61.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ Nb-Si-B

Тросникова И.Ю., Лобода П.И., Левицкий А.Н.

Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского", 03056, г. Киев, пр. Победы, 37, irina2510@ukr.net

Научно-технический прогресс требует создания новых материалов, способных работать в условиях высоких температур, скоростей, нагрузок и агрессивных сред, а также владеть высокими физико-химическими и механическими свойствами, благодаря которым такие материалы способны к эксплуатации в экстремальных условиях. На сегодня такие материалы широко применяются в авиационной, ракетной, ядерной промышленности [1].

Получение армированных керамических материалов смешиванием порошков матричной фазы и волокон с последующим спеканием, горячим прессованием, изостатическим прессованием не позволяет сохранить целостность и равномерное распределение волокон по объему матричной фазы. Методы кристаллизации из расплавов эвтектических сплавов позволяют получать регулярное расположение волокон и формирования когерентных и полукogerентных границ распределения между матричной фазой и волокнами, что является главным условием повышения термической стабильности структуры и улучшения физико-механических свойств материала [2]. Главным условием формирования армированных керамических материалов кристаллизацией из расплавов является эвтектический характер диаграммы состояния.

Методом электронными-лучевой плавки было получено сплавы системы Nb-Si-B. С помощью сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального, количественного металлографического и рентгенофазового анализа изучено микроструктуру, форму и размеры фазовых составляющих, химический и фазовый состав сплавов. Методом дюрOMETричного анализа исследованы микротвердость и трещиностойкость полученных сплавов. Микроструктура эвтектического сплава системы Nb-Si-B приведена на рисунке 1.

Для сплава с таким составом кристаллизация происходит не в интервале температур, а при температуре образования

эвтектики (1850 °C), состоящей из мелких кристаллов обоих компонентов.

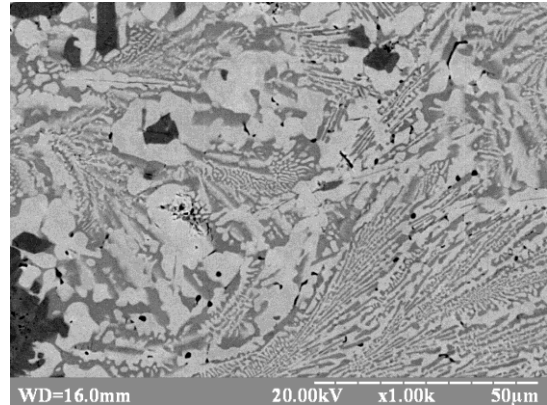


Рис. 1. Микроструктура эвтектического сплава Nb-13Si-7B

На основе микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов установлено, что матрица – твердый раствор ниобия, а включение – фазы Nb₅Si₂B и Nb₅Si₃.

Как известно, на микротвердость влияют такие факторы, как атомно-кристаллическое строение, химический состав, микроструктура, морфология фазовых составляющих, пористость. В работе установлено, что интегральная микротвердость эвтектического сплава системы Nb-Si-B составляет 12 ГПа, что можно объяснить более дисперсной и однородной структурой. В свою очередь, трещиностойкость составляет 11,2 МПа*м^{1/2}, что можно объяснить пластичностью матричной фазы из твердого раствора ниобия, которая является препятствием для образования дефектов структуры.

1. Song Zhang Microstructural characteristics of Nb-Si based ultrahigh temperature alloys with B and Hf additions / Song Zhang, Xiping Guo // [Intermetallics](#). – 2015. – V. 64. – P. 51-58.

2. Лобода П.И. Технологія виготовлення чистих монокристалів та армованих керамічних композитів із порошків тугоплавких сполук. Фізико-технічні проблеми сучасного матеріалознавства. – К.: Академперіодика, 2013.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА НИТРИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Крушинская Л.А., Еременко Л.И., Широков А.В., Зяткевич Д.П., Кудь И.В., Лиходед Л.С.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина; e-mail: nano@ipms.kiev.ua

Нитрид циркония благодаря сочетанию ионного, ковалентного и металлического типов химической связи обладает высокой твердостью, очень высокой температурой плавления, хорошими тепло- и электропроводностью. Одним из методов получения порошков и волокон нитрида циркония является метод карботермического восстановления-азотирования. Этот метод позволяет в случае использования реакционных шихт, приготовленных по растворной технологии, получать нанодисперсные порошки.

Целью настоящей работы является исследование процесса карботермического азотирования-восстановления шихт, приготовленных растворным методом с использованием разных кислородсодержащих соединений циркония и сахарозы.

В качестве исходных веществ в работе использовали промышленные порошки оксида циркония ZrO_2 , цирконила азотнокислого $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ и сахарозу $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Шихты готовили растворным методом с использованием дистиллированной воды в качестве растворителя. Взвесь ZrO_2 , а также растворы $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ смешивали с растворами сахарозы. Полученные смеси подвергали сушке на воздухе при $100\text{ }^\circ\text{C}$ и пиролизу при температуре $600\text{ }^\circ\text{C}$ в потоке азота в течение 2 ч. Пиролизированные шихты механоактивировали в шаровой мельнице «Pulverizette-6» в режиме 400 об/мин в течение 1 ч и азотировали в печи типа «СУОЛ» в потоке азота при температурах 1200 и $1300\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 3 ч.

Содержание азота и углерода в порошках, полученных из смесей разных Zr-содержащих соединений и сахарозы при температурах азотирования Тазот = 1200 и $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и времени выдержки 3 ч, приведены в таблице. Согласно результатам химического анализа продуктов азотирования, шихты, содержащие ZrO_2 , показали наиболее высокую степень азотирования, а шихты, содержащие оксихлорид циркония – самую низкую. Все синтезиро-

ванные порошки содержали остаточный непрореагировавший углерод.

По данным рентгенофазового анализа, во всех продуктах азотирования наряду с ZrN присутствовала фаза ZrO_2 (рис. 1 и 2).

Исходные соединения	Тазот, $^\circ\text{C}$	Содержание, % (мас.)	
		N	C
$ZrO_2 + C_{12}H_{22}O_{11}$	1200	6,9	2,7
	1300	10,5	1,1
$ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + C_{12}H_{22}O_{11}$	1200	6,1	2,9
	1300	8,5	2,6
$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + C_{12}H_{22}O_{11}$	1200	4,2	3,2
	1300	6,7	2,8

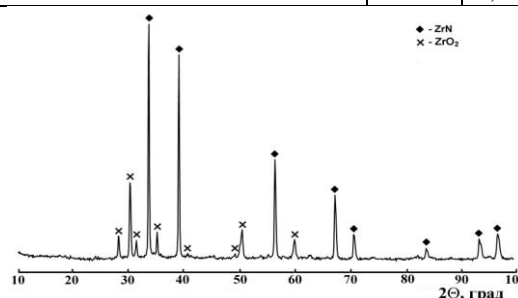


Рис. 1. Дифрактограмма продукта азотирования шихты $ZrO_2 - C_{12}H_{22}O_{11}$ при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч

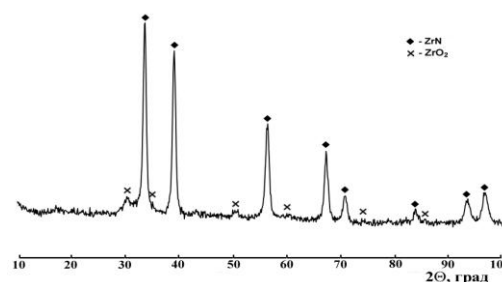


Рис. 2. Дифрактограмма продукта азотирования шихты $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O - C_{12}H_{22}O_{11}$ при температуре $1300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч

Результаты исследования показали, что самое высокое содержание азота (10,5 % (мас.)) было получено в порошках, синтезированных из шихты $ZrO_2 - C_{12}H_{22}O_{11}$ при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой 3 ч. Присутствие в продуктах азотирования оксида циркония и остаточного углерода объясняется неполным восстановлением исходных соединений циркония и свидетельствует о необходимости использования более активной водород-содержащей среды азотирования.

СПЛАВИ СИСТЕМИ $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-ZrB}_2$

Зерник В.Ю., Кисла Г.П., Сисоєв М.О., Лобода П.І.

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,

Проспект Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, e – mail: valentyw1@gmail.com

Багаторічні дослідження показують, що найміцнішими конструкційними матеріалами є керамічні матеріали, але водночас вони є і відносно ненадійними, оскільки руйнуються не в результаті поступового навантаження, як це має місце у металів і сплавів, а миттєво при навантаженнях вище критичного, яке визначається за формулою [1, 2]:

$$\sigma = \frac{K_{1C}}{\alpha\sqrt{L}}, \quad (1)$$

де σ – критичне напруження руйнування, K_{1C} – в'язкість руйнування, L – розмір дефекту, тріщини, α – геометрична константа.

Як видно із формули (1), критичне напруження руйнування визначають дві величини: розмір дефекту L та міра в'язкості руйнування K_{1C} , для визначення якої часто використовують метод індентування за формулою [3, 4]:

$$K_{1C} = \frac{0,072 \cdot H \cdot a^{0,5}}{\left(\frac{c}{a} - 1\right)^{0,34}} \quad (2)$$

де H – мікротвердість, a – половина діагоналі відбитка індентора, c – відстань від центру відбитка індентора до кінця тріщини.

Таким чином, для збільшення величини критичного навантаження потрібно управляти структурою матеріалу відповідно до вимог максимальної величини K_{1C} , фактичного фактора гальмування тріщини.

Гальмування тріщини у металевих сплавах відбувається за рахунок «екранування» її вершини напруженням та взаємодією з елементами неоднорідності структури. У керамічних матеріалах найбільш ефективне екранування тріщини відбувається при наявності в матеріалі волокон, які мають фактично теоретичну міцність.

Квазібінарні сплави евтектичних систем є перспективними конструкційними високотемпературними матеріалами.

В даній роботі досліджені квазібінарні сплави системи $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-ZrB}_2$. Зразки із суміші порошків різного складу плавлять в електронно-променевої установці «ЭЛА - 6». Температуру плавлення вимірювали з допомогою пірометра з точністю ± 50 °С. Діаграма плавкості має евтектичний характер. Вміст дибориду цирконію в евтектиці системи $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-ZrB}_2$ становить $15 \pm 2,0$ мол. %, а температура плавлення евтектичного сплаву - 1650 °С. Структури сплавів наведені на рисунку 1. В евтектичному сплаві диборид цирконію кристалізується у вигляді стрижнів (світла фаза на Рис. 1).

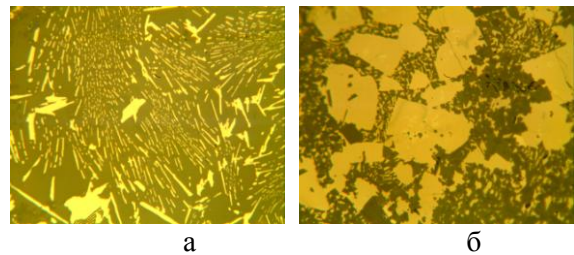


Рис. 1. - Мікроструктури сплавів системи $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-ZrB}_2$: а – евтектичний сплав ($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-15 мол\%ZrB}_2$), б – заевтектичний сплав ($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-50 мол\%ZrB}_2$)

ЛІТЕРАТУРА

1. Chermant J.L., Osterstock F. Ceramigue thermomechanigues // L'Industrie Ceramigue.- 1984.- № 788, p.727 – 738.
2. Abe Н. Mechanical properties of engineering ceramics // Amer.Ceram. Soc. Bul.- 1985, 64, № 12.- p.1594 – 1596.
3. Evans A.G. Engineering property reguirements for high performance ceramics // Mater. Sci. and Engineering. – 1985, №71.- p.3-21.
4. Дуб С.Н., Игнатуша А.И. Твердость и трещиностойкость материалов на основе плотных модификаций нитрида бора // Сверхтвердые материалы.- 1991, №1.- с.34-36.

О КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ ПРИ ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТАЛИ

МАЗУР В.И.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт
имени Игрия Сикорского» пр. Победы, 35, Киев, 03055 vmaz@live.ru

При перитектической кристаллизации сплавов с плотно упакованной низкотемпературной и рыхло упакованной высоко- температурной фазами часто образуются усадочные раковины (так называемые перитектические трещины). В сталях они окислены, не завариваются при горячей прокатке и могут вызвать разрушение литого сляба. С целью разработки технических рекомендаций по устранению трещин провели исследование

пересыщается углеродом и происходит контактное плавление с образованием жидкофазных каналов на месте границы (на рис. 1, б и в указаны стрелками $P_{кп}$). Последующее насыщение этой жидкости железом вызывает ее превращение в аустенит, образование новой границы δ/γ и процесс повторяется. Через каналы с междендритной жидкостью $P_{мд}$ происходит подпитка и залечивание образующихся усадочных раковин.

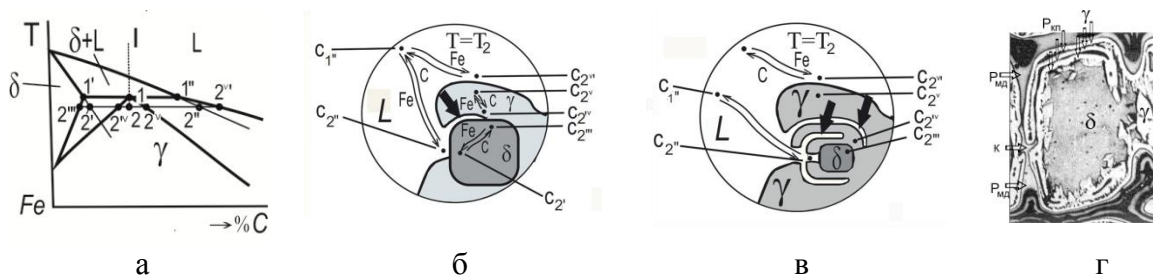


Рис.1. Перитектический угол диаграммы Fe-C (а); схемы локальных диф. потоков (б,в), зоны контактного плавления указаны стрелками; реальная микроструктура стали, 300^x(г)

микроскопической кинетики перитектического превращения в стали с помощью термодинамики необратимых процессов (версия переноса) [1]. Определив по фазовой диаграмме Fe-C равновесные локальные концентрации на межфазных границах (рис.1, а) установили градиенты концентраций и определили локальные диффузионные потоки в каждой из трех взаимодействующих фаз (рис. 1, б).

Установлено, в частности, что после зарождения и роста низкотемпературной γ -фазы на поверхности материнской δ - фазы по реакции $L + \delta \rightarrow \gamma$ вследствие диффузии

атомов Fe к общей границе δ/γ пограничная зона

Вывод. Жидкофазные каналы образуются в результате довольно медленной диффузии атомов C через твердые фазы. Поэтому для успешной борьбы с перитектическими трещинами для каждой марки стали следует экспериментально определить максимально допустимую скорость охлаждения в температурном интервале кристаллизации.

Литература

Базаров И.П. Термодинамика / И.П. Базаров. - 2-е изд. перераб.- М.: Высшая школа. 1976. - 447 с.

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННОГО МАТЕРИАЛА Cu –W

Епифанцева Т.А., Власова О.В., Штерн М.Б., Баглюк Г.А.

Институт проблем материаловедения им. И.М.Францевича НАН Украины
вул. Кржижановского 3, м. Київ-142, 03680, Украина, e-mail oksanavlasova@ukr.net

Композиционные материалы на основе порошка меди, который содержит в составе смеси компонент тяжелой тугоплавкой фазы, представляют практический интерес для повышения кумулятивного эффекта. Материал на основе меди с включением 50 % мас. вольфрама обладает прочностью $\sigma_p = 120$ кг/мм², высоким удельным весом 19,3 г/см³ и относительным удлинением - 10 % и повышает комплекс служебных свойств в момент пробивного действия. Сочетание таких показателей прочности W и пластичности Cu частиц в составе кумулятивной струи позволяют создать высокие показатели при эксплуатации кумулятивных зарядов [1-3].

Цель работы – установить влияние величины соотношения размеров частиц матрица - включения на электропроводность и физико-механические свойства материала прессовки состава Cu – 50 % (мас.) W.

В качестве исходных порошков использовали порошок распыленной меди (Cu) размер частиц 40 и 100 мкм, и вольфрама со средним значением размера частиц 10 мкм и 100 мкм. Образцы изготавливались прецизионным двухсторонним прессованием до упора (ГОСТ 29012 –91) при усилии прессования 63 Т на прессе П-483. Плотность образцов размером 4,36 x 6,3 x 43,6 мм³ определяли расчетным методом по ГОСТ 18898-89.

Электропроводность и физико-механические свойства холоднопрессованного гетерогенного материала на основе меди и включений (W) в зависимости от соотношения размеров частиц компонента матрицы – включений представлены в таблице.

Установлены закономерности формирования структуры материала в зависимости от соотношения размеров частиц R(Cu)/R(W) во взаимосвязи с изменением ряда свойств: электропроводности, модуль упругости, прочности.

Электропроводность материала измеряли при комнатной температуре с помощью моста

постоянного тока P30009, погрешность измерений составляла не более 5 %.

Таблица. Зависимость физико-механических свойств материала состава Cu – 50 % (мас.) W от соотношения размеров частиц компонентов смеси R(Cu)/R(W).

Размер частиц Cu, мкм	R(Cu)/R(W)	Модуль упругости E, ГПа	Прочность на изгиб, σ , МПа	Удельн. электро-сопр. ρ , Ом·мм ²
40	-	98	49,5	0,0650
100	-	84	45	0,0489
40	4	94	40,2	1,692
40	0,4	94	44,4	0,0873

В работе проанализирован характер разрушения гетерогенного материала Cu – 50 % (мас.) W в зависимости от соотношения размера частиц матрица - включения.

Проведенные исследования холодно-прессованных материалов Cu – 50 % (мас.) W показали, что на физико-механические свойства гетерогенного материала, величина соотношения размеров частиц матрица - включения R(Cu)/R(W) оказывает разброс значений до 20 %.

Установлено, что величину удельного электросопотввления пресованного гетерогенного материала на основе пластичной матрицы и включений вольфрама можно корректировать путем варьирования соотношения размера частиц R(Cu)/R(W).

Литература.

1. Епифанцева Т.А., Державец Л.И., Сердюк Г.Г. Применение порошкового материала для нефтяных и газовых скважин // Порошковая металлургия. – 1990. – № 4. – С. 95-98.
2. Ширшова Н.Г. Измельчение структуры медных кумулятивных облицовок// Боеприпасы. – 1982. – № 9. – С. 36-42.
3. Епифанцева Т.А. Дис. канд. техн. наук. – Киев: Институт проблем материаловедения НАН Украины, 1993. – 219 с. (инв. № 3898).

ВПЛИВ ЗЕРНИСТОСТІ ВИХІДНОГО hBN НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗОВАНИХ ПОРОШКІВ cBN

Боримський І. О.

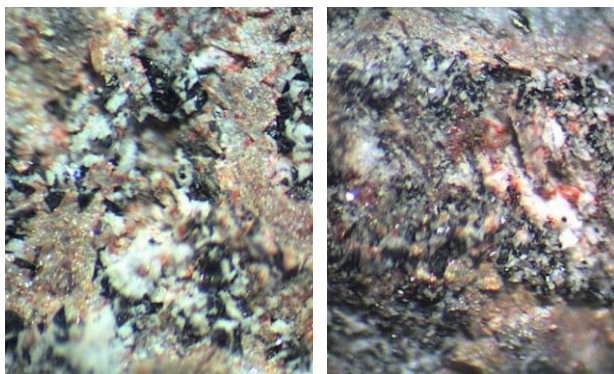
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, Київ, 04074, Україна, lab7@ism.kiev.ua

Кубічний нітрид бору (cBN) у вигляді порошків широкого діапазону зернистостей отримують шляхом фазового перетворення при високому тиску і високій температурі із гексагонального нітриду бору (hBN). Характеристики hBN, який використовують як один із основних компонентів реакційної шихти для синтезу cBN, поряд з параметрами процесу синтезу і складом ініціаторів перетворення hBN→cBN істотно впливають на ступінь перетворення hBN→cBN і зернистість продукту синтезу.

У даній роботі досліджено вплив зернового складу як вихідного, так і додатково механічно активованого hBN на характеристики отриманих при синтезі порошків cBN.

Аналіз зернового складу вихідного порошку hBN у стані поставки показав, що він складається із щільних зерен-агрегатів з розмірами від кількох до ~ 80 мкм, утворених окремими мілкодисперсними зернами, близькими між собою по формі.

Для оцінки впливу розмірів зерен-агрегатів на процес кристалізації cBN були проведенні експерименти по його синтезу із використанням у якості одного із компонентів реакційної шихти зерен-агрегатів hBN зернистостей 80/20 та менше 5 мкм. Проказано (рис. 1), що при використанні більш крупнозернистих порошків hBN отримують зерна cBN у меншій кількості, але більші за розмірами.



а

б

Рис. 1. Спекти із зернами cBN, отримані із використанням зерен-агрегатів hBN зернистостей 80/20 (а) та менше 5 мкм (б)

Результати дослідження ефективності використання при синтезі cBN механічно диспергованих (активованих) зерен hBN, що збільшує ступінь перетворення hBN→cBN та підвищує вміст мілкозернистих зерен у продукті синтезу, представлені на рис. 2.

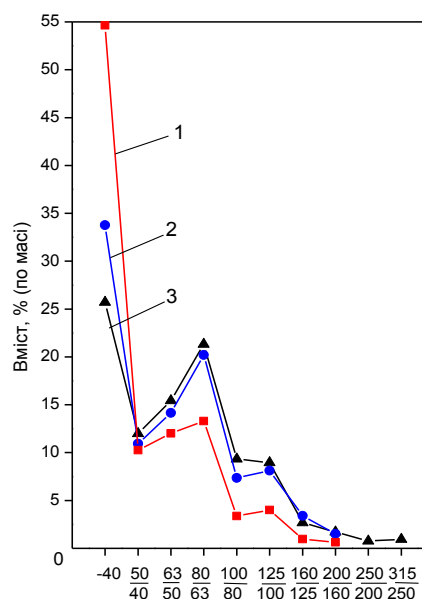


Рис. 2. Зерновий склад порошків cBN, отриманих із використанням диспергованого hBN (1), із додавкою в реакційну шихту диспергованого hBN у кількості 10 мас. % (2) та без використання диспергованого hBN (3)

Механічну диспергацію порошку hBN проводили у планетарному млині конструкції ІНМ ім. В. М. Бакуля.

Аналіз зернового складу порошку hBN після диспергації на протязі 60 с показав, що він, як і до диспергації, складається із зерен-агрегатів, утворених мілкодисперсними монозернами, максимальний розмір яких зменшився до ~50 мкм, а питома площа поверхні збільшилася від 0,787 до 1,025 м²/см³.

У результаті механічної диспергації hBN значно зросла його активність у процесі синтезу cBN. Так, збільшилася кількість центрів кристалізації, в результаті чого зріс вміст у цільовому продукті мілкодисперсних зерен cBN, які утворилися у процесі синтезу (див. рис. 2).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОРОШКОВОЙ КАРБИДОСТАЛИ ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ШХ15

Баглюк Г. А., Уськова Н. А., Мамонова А. А., Бездорожев А. В.

Институт проблем материаловедения

им. И. Н. Францевича НАН Украины ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина,

e-mail:gbag@rambler.ru

Свойства карбидосталей в значительной степени зависят от свойств тугоплавкой и металлической составляющих. В то же время при использовании традиционной технологии получения карбидостали, включающей размол шихты, состоящей из порошков карбида титана и сплава на основе железа, прессование заготовок и жидкофазное спекание при 1350 °С, не удастся в полной мере реализовать их положительные свойства из-за неполной смачиваемости частиц карбида титана стальной связкой.

Был предложен новый подход, заключающийся в том, что карбидная фаза формируется в процессе реакционного спекания порошковых смесей, состоящих из порошков титана, стали и углерода при 1300 °С.

В работе представлены результаты исследования формирования фазового состава в процессе пропитки смесями 3% $MnSi_{1,77}$ —97% Cu и 5% $MnSi_{1,77}$ —95% Cu порошковой карбидостали состава (40% Fe—60% TiC), полученной с использованием шламовых отходов стали ШХ15.

При пропитке карбидосталей медным составом, содержащем 3% и 5% силицида марганца основной фазой представлена медь.

В обоих композитах присутствуют карбидные фазы TiC и SiC. Преобладающей карбидной фазой является фаза TiC.

Медь в структуре композита распределена в виде разорванной сетки по границам зерен.

Показано, что материал содержащий 3% силицида марганца в пропитывающей смеси отличается от материала с использованием пропитывающей смеси с 5% силицида

марганца, фазовым составом, структурой и твердостью.

Характерной особенностью композита, полученного пропиткой смесью, содержащей 3% силицида марганца, является формирование фазы силицида железа Fe_5Si_3 . Композиты имеют более мелкозернистое строение и более высокую микротвердость 12,36 ГПа, так как основу композита составляет твердый раствор на основе меди. Микротвердость композита полученного пропиткой смесью 5% силицида марганца 8,45 ГПа. В рентгеновском спектре сплава, полученного с использованием пропитывающей смеси с 5% силицида марганца, медь фиксируется двумя структурами ГЦК решеткой – одна структура принадлежит нелигированной меди, другая структура ГЦК принадлежит лигированной меди.

Таким образом, наличие на поверхности образца преобладающей более пластичной фазы на основе меди и упрочняющих карбидных фаз могут быть предпосылками сочетания прочностных и пластических свойств композитов.

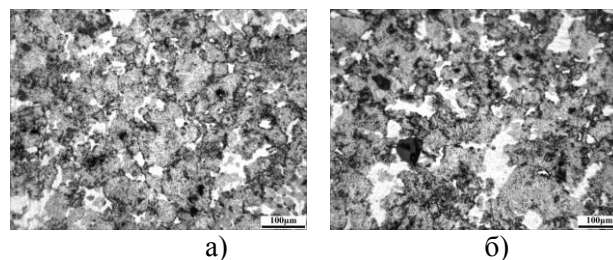


Рис 1. Микроструктура композитов (40% Fe—60% TiC) после пропитки смесями 3% $MnSi_{1,77}$ —97% Cu (а) и 5% $MnSi_{1,77}$ —95% Cu (б).

ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОЦЕССЫ СПЕКАНИЯ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ ТОКОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Гришас А.С., Захарченко П.В.⁽¹⁾, Тельников Е.Я.⁽²⁾

Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев
03037, Воздухофлотский проспект 31, grps@ukr.net

⁽¹⁾Киевский национальный университет строительства и архитектуры, Киев
03037, Воздухофлотский проспект 31, tkd362@ukr.net

⁽²⁾Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев 03680,
ул. Кржижановского 3, evg.telnikov@ukr.net

Процесс получения пленочных резистивных материалов состоит из приготовления порошковых композиций в виде паст с последующим их нанесением методом трафаретной печати на диэлектрическую подложку. Завершающим этапом формирования физико-механических свойств является термическая обработка в диапазоне температур 650-1000 °С. Функциональные частицы резистивных паст (РП) – порошки тугоплавких соединений – в процессе спекания должны сохранять твердое состояние и массовый контакт, т.е. иметь температуру плавления более 900°С.

Электропроводность металлокерамических пленок определяется их структурой и фазовым составом и предполагает наличие металлического, а также активационных типов проводимости – туннельного и прыжково-ловушечного в неметаллических прослойках между частицами токопроводящей фазы [1].

Поэтому исследование реакций между компонентами резистивных композиций в процессе термообработки в окислительной (воздух) и восстановительной (СО) средах имеет важное научное и прикладное значение. Термическая обработка паст осуществлялась в электрической печи типа ПЭК-8М и в восстановительной среде газовой печи типа ЕК-21.

Резистивные токопроводящие пасты представляют собой смесь порошков токопроводящего материала и стеклосвязующего диспергированных в органическом связующем. В результате взаимодействия металлической составляющей с постоянным связующим (стеклом) в процессе термообработки в зависимости от атмосферы печи протекают окислительно-восстановительные реакции на границе двух фаз с образованием новых структурных элементов, что оказывает влияние на механизм

электропроводности в пленках, изменяя их сопротивление и температурный коэффициент сопротивления.

Следует отметить, что неполное удаление временного связующего (органической связки) при спекании приводит к выделению углерода, образующего на поверхности металлов карбиды, и возрастанию сопротивления контактов. При реакции со стеклофазой происходят выделение газов и нарушение поверхности пленки. Кроме того, большое значение имеет взаимодействие стеклофазы подложки и стеклянного порошка при оплавлении, взаимная растворимость которых обеспечивает адгезию проводника к подложке [2].

В резистивных пастах значительно больше компонентов, чем в диэлектрических и проводниковых, поэтому и больше возможностей для проведения сложных реакций при спекании. Карбидизация органических связующих при спекании оказывает такое же влияние, как и в проводниках. Реакции стеклофазы подложки и стеклянного порошка сложнее из-за большего содержания стекла и его более сложного состава. При спекании резистивных композиций скорость протекания реакции в большей степени зависит от температуры, чем в проводниковых пастах. Поэтому для хорошей воспроизводимости результатов необходимо точное соблюдение режимов спекания и атмосферы печи.

1. Рева В.И. Металлокерамические резистивные материалы для толстопленочной технологии // Керамика: наука и жизнь. – К, 2017. - № 2(35). – С 4-12.

2. Толстопленочная технология в СВЧ микроэлектронике / В. Г. Красов, Г. Б. Петраускас, Ю. С. Чернозубов. - Москва: Радио и связь, 1985. - 167 с. : ил.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СПЕЧЕННОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КОМПОЗИТА СИСТЕМЫ Ti-B₄C-Fe-Ni, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Баглюк Г.А., Максимова Г.А., Молчановская Г.М.

Институт проблем материаловедения

им. И.Н.Францевича НАН Украины, ул.Кржижановского,3, Киев, 03142, Украина,

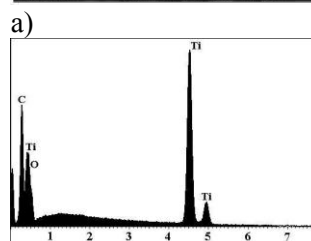
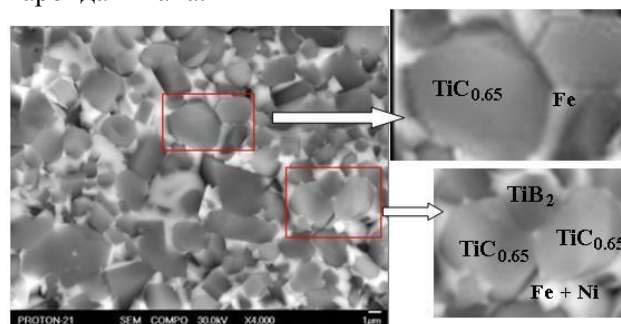
e-mail:gbag@rambler.ru

Для создания высокопрочных композитов широко применяются порошки титана с углеродом или высокопрочными карбидами в сочетании с железной, стальной или другой пластичной металлической матрицей. Одной из эффективных технологий высокотемпературного синтеза материалов на основе титана является использование в качестве исходного сырья порошков карбида бора B₄C, применяемого вместо порошка углерода. Такая замена позволяет создавать металлматричные композиты, армированные высокопрочным каркасом, в котором карбид титана усиливается высокопрочным боридом титана.

Целью настоящего исследования является выявление наиболее перспективных направлений в разработке композиционных материалов на основе высокопрочных карбидов и боридов титана эвтектического состава, внедренных в пластичную металлическую матрицу на основе переходных металлов, установление основных закономерностей формирования структуры, фазового состава полученных композитов системы Ti-B₄C-Fe-Ni. Структура композита является пористым конгломератом, на 80% состоящим из тугоплавкого каркаса карбида и диборида титана, внедренного в пластичную железоникелевую матрицу (рис.а,б). Частицы твердой фазы расположены хаотично. Излом является хрупким, разрушение происходит сколом по некогерентным границам раздела между зернами синтезированных фаз. Дробление карбидных и боридных зерен не наблюдается, происходит вырывание зерен карбида и диборида титана из пластичной железоникелевой матрицы. Это указывает на низкую адгезионную прочность на границе раздела между высокотвердой фазой и пластичной матрицей. Твердые частицы карбидов и боридов имеют характерную кристаллическую

огранку, что свидетельствует об упорядоченной кристаллической структуре отдельных частиц.

По результатам рентгеноспектрального микроанализа композит состоит из фазы TiC и фазы TiB₂. Результаты рентгеноспектрального анализа свидетельствуют о наличии приблизительно 5-10атом.% кислорода в зоне расположения карбидных зерен. Синтез диборида титана и карбида титана в среде, содержащей остаточное количество кислорода, происходит с формированием оксикаридов переменного состава, содержащих до 10% атомарного кислорода, располагающегося в углеродных вакансиях нестехиометрического карбида титана.



C	13,35	35,6
O	4,83	9,67
Ti	81,82	54,73

б)

Избыточное количество бора до 20атом%, обнаруженное в результате локального микроанализа, располагается в тетрагональных междоузлиях решетки диборида титана. Введение атома бора с радиусом 0.0875нм в междоузлие приводит к увеличению обоих периодов решетки а и с и образованию диборида титана переменного состава с параметрами решетки a=3,0317, c=3.2274.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3\text{-C}$ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ

Сербенюк Т. Б., Прихна Т. А., Свєрдун В. Б., Часнык В. И.⁽¹⁾, Карпец М. В.⁽²⁾, Зимич Т. В.

Институт сверхтєрдых материалов Национальной академии наук Украины, 2, Автозаводская ул., Киев, 04074, Украина, serbenuk@ukr.net;

⁽¹⁾ Государственное Предприятие научно-исследовательский Институт «Орион», 8-а Э. Потье ул., Киев, 03057, Украина;

⁽²⁾ Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины, 3 Кржижановского ул., Киев, 03680, Украина;

Для использования в области электроники нами были получены композиционные материалы на основе смесей порошков AlN , Y_2O_3 и C (сажи) и изготовленные методом свободного спекания в атмосфере азота.

Содержание сажи в шихте на основе нитрида алюминия составляло 5 масс.%. Шихту для изготовления композиционных материалов смешивали в течение 3 и 6 минут, после чего эти композиты спекали при температурах 1800 и 1850 °С. Структуру керамик исследовали методом СЭМ и рентгеновским анализом с использованием метода Ритвельда. Измерение затухания электромагнитных волн проводили на частотах 34-36 ГГц.

Как показали результаты расчета плотности композитов, материалы, спеченные при температуре 1850 °С, имели более высокую плотность (3,12-3,14 г/см³), чем спеченные при 1800 °С. Результаты анализа показали, что оба материала имеют основные фазы AlN (гексагональный и кубический), $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Al_3O_4 , но композит с наибольшим временем смешивания шихты содержит больше фазы Al_3O_4 (3 мас.%), чем композит с меньшим временем измельчения (1 мас.%). Структура композиционных материалов представлена в виде матрицы нитрида алюминия с включениями углеродных наночастиц, слоев $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, расположенных вдоль границ зерен и отдельных включений Al_3O_4 . Изучение

структуры в точках некоторых фаз показало, что углерод представляет собой не только отдельные включения, но также присутствует в зернах AlN , Al_3O_4 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Результаты измерений затухания электромагнитных волн исследуемых керамик на частотах 34-36 ГГц показали, что материалы, которые были смешаны в течение 3 и 6 минут, имели затухание 6,5 и 7,6 дБ, соответственно.

Разница в значениях затухания микроволнового излучения для композиционных материалов из составов, которые смешивались при разном времени можно объяснить различиями в образовании структур полученных керамик. Таким образом, с увеличением времени смешивания и измельчения смеси увеличивалась и удельная поверхность частиц сажи, которые располагались в структуре материала по всему объему образца, что, в свою очередь, повлияло на увеличении поглощения микроволнового излучения.

Для образцов этих керамических материалов было измерено удельное электрическое сопротивление, которое составляло около $(1-1,7) \cdot 10^{11}$ Ом·м.

Исследования проводились при поддержке Отделения целевой подготовки Киевского национального университета им. Т.Г. Шевченко.

ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЕЧЕННОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КОМПОЗИТА СИСТЕМЫ Ti-B₄C-Fe-Ni, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

Баглюк Г.А., Максимова Г.А.

Институт проблем материаловедения

им. И.Н.Францевича НАН Украины, ул.Кржижановского,3, Киев, 03142, Украина,

e-mail:gbag@rambler.ru

Современные высокотехнологичные отрасли атомной энергетики, машиностроения, электроники, оборонные отрасли остро нуждаются в новых легких тугоплавких материалах, высокотвердых, пластичных, с высоким модулем упругости.

Получение новых тугоплавких композитов системы Ti-C-Fe-Ni и системы Ti-B₄C-Fe-Ni методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза исходных порошков позволяет одновременно синтезировать металломатричный композит, в котором карбид титана в системе без бора усиливается диборидом титана для системы с карбидом бора с образованием высокопрочного тугоплавкого каркаса в пластичной железоникелевой матрице.

Замена углерода карбидом бора в эвтектическом составе исходных порошков приводит к интенсивному фрагментированию синтезированного карбидоборидного каркаса полученного композита. Размер зерна карбида титана в композите системы Ti-B₄C-Fe-Ni уменьшается, как минимум, в 5 раз по сравнению с системой без бора, и способствует появлению более однородной структуры.

По данным измерения микротвердости методом наномикроиндентирования максимальные значения микротвердости для карбидоборидного каркаса колеблются в пределах от 30ГПа до 39ГПа, что соответствует теоретическим значениям микротвердости для карбида титана и диборида титана при комнатной температуре и на 20-30% превосходят максимальные значения микротвердости для композита без бора. Минимальные значения микротвердости определяются в основном влиянием пластичной железоникелевой матрицы и изменяются в пределах от 2ГПа до 10ГПа в зависимости от состава.

Синтезированные композиционные материалы системы Ti-B₄C-Fe-Ni наряду с высокой твердостью обладают и высоким модулем упругости - до 400ГПа, сопоставимым с теоретическими прочностными характеристиками карбидов и диборидов титана. Именно такие характеристики керамических материалов броневое назначения вместе с относительно низкой плотностью и определяют высокие защитные качества керамики по сравнению с металлической броней того же веса.

По результатам структурных дифракционных исследований синтезированный композит системы Ti-B₄C-Fe-Ni представляет собой гетерофазную структуру, состоящую на 80% из сверхтвердого тугоплавкого каркаса на основе соединений карбида и диборида титана, и пластичной цементирующей матрицы, состоящей из твердых растворов железа и никеля. Эти экспериментальные данные находятся в полном соответствии с данными термодинамического анализа кристаллизующихся тугоплавких соединений системы Ti-B₄C-Fe-Ni [Баглюк Г.А. и др.]. Термодинамический анализ показывает, что в композите следует ожидать получения таких стабильных тугоплавких соединений, как TiB₂ и TiC. Наименьшая свободная энергия образования присуща карбиду титана. И, следовательно, в процессе самораспространя-

ющегося высокотемпературного синтеза в первую очередь образуются зерна карбида TiC, обладающие минимальными значениями свободной энергии в интервале температур 1270-1870°K. Образование диборида титана (TiB₂) происходит, вероятно, в интервале температур 1150-1400°K, где величина свободной энергии образования диборида титана имеет отрицательные значения.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ИНЕРТНОСТЬ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ И МНОГОРАЗОВЫЕ ТИГЛИ ИЗ НИХ ДЛЯ СИНТЕЗА, ЛИТЬЯ И ГОМОГЕНИЗАЦИИ СПЛАВОВ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ Ti, Zr, Hf, V, Nb.

Найдич Ю.В., Красовский В.П., Красовская Н.А.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ,
03680, Киев-142, ул. Кржижановского, 3 Украина, vitalkras@ipms.kiev.ua

Ti, Zr, Hf, V, Nb и их сплавы нашли применение в различных отраслях науки и техники. Они используются, как адгезионные добавки в припоях для пайки различных керамических материалов, как аморфные металлические материалы (многокомпонентные системы на основе Zr и/или Ti).

Одним из методов получения сплавов из таких металлов является синтез их в керамических тиглях. Однако изотермическая плавка и гомогенизация таких сплавов были сильно затруднены из-за не возможности использования стандартных огнеупорных материалов для таких процессов. Ti-, Zr-, Hf-, V-, Nb- содержащие сплавы обладают высокой химической активностью к большинству стандартных огнеупоров (оксиды, карбиды и т.д.), а также смачивают эти огнеупоры. Это объясняется высоким химическим сродством кислорода, азота, углерода к этим элементам. Относительно большие количества Ti, Zr, Hf (до 20–30 мас.%) в сплавах приводят к разрушению тиглей.

Аномальное явление – несмачивание при высоких температурах (табл.) и инертность фторидов в контакте с агрессивными сплавами с большим содержанием Ti, Zr, Hf, V, Nb были установлены. Разработан огнеупор на основе фторидов металлов и отработаны технологические процессы получения изделий из них.

Таблица. Результаты смачивания фторидов металлическими расплавами

В-ство	Расплав	T, °C	θ, град.
SrF ₂	Cu + 50 мас. % Ti	1200	119
- " -	Cu + 50 мас. % Zr	1200	110
- " -	Ni + 70 мас. % Ti	1200	114
- " -	Ni + 70 мас. % Zr	1250	119
CaF ₂	Cu + 50 мас. % Ti	1200	116
- " -	Cu + 50 мас. % Zr	1200	108
- " -	Ni + 70 мас. % Ti	1200	111
- " -	Ni + 70 мас. % Zr	1250	124
- " -	Ni + 80 мас. % Hf	1250	118

Методами порошковой металлургии (прессование и спекание) получены тигли и чашки для изотермического синтеза и гомогенизации химически активных сплавов с содержанием (до 80 мас. %) Ti, Zr, Hf, V, Nb. Получены тигли диаметром до 50 мм и высотой до 100 мм. Пористость тиглей 20–40 %.

При плавке сплавов во фторидных тиглях из-за разности КТЛР (α) CaF₂ ($\alpha=18,5 \cdot 10^{-6}$ 1/K), а для Ti, Nb, V, Sn, Cu, соответственно, α равняется $8,3 \cdot 10^{-6}$, $7,1 \cdot 10^{-6}$, $9,6 \cdot 10^{-6}$, $23 \cdot 10^{-6}$, $16,6 \cdot 10^{-6}$ 1/K происходит механическое сжатие закristаллизовавшегося сплава в тигле. Это приводит к растрескиванию и разрушению тиглей. Для того, чтобы избежать разрушения тиглей и учитывая смачивание фторидов (высокие значения углов смачивания) было предложено использовать для синтеза сплавов разборные тигли. Тигель состоит из нескольких частей (рис. 1). Такие тигли можно использовать большое количество раз.

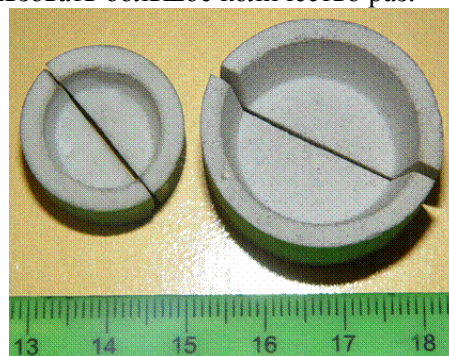


Рис. 1. Разборные тигли.

Фторидные огнеупоры и изделия из них (тиглы, чашки, разборные тигли) могут быть использованы для синтеза и гомогенизации сплавов склонных к аморфизации, с эффектом памяти формы, припойных сплавов с Ti, Zr, Hf, V, Nb.

СВОЙСТВА ZTA - ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

М. Ю. Смирнова-Замкова, О. К. Рубан, В. П. Редько, О. В. Дудник
(Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, 03142,
Киев-142, ул. Кржижановского, 3, отдел 25, E-mail: smirnovazamkova@ukr.net)

Композиционные материалы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (Y_2O_3 , CeO_2) относятся к новому классу материалов, механические свойства которых обусловлены совокупным действием матрицы Al_2O_3 и упрочняющей фазой твердого раствора на основе ZrO_2 (ZTA). В ZTA – композитах проявляется совместное действие механизмов трансформационного упрочнения, отклонения (ветвления) трещин и модульного переноса нагрузки. ZTA широко используют в качестве конструкционных и медицинских материалов различного назначения.

Основные свойства ZTA – композитов формируются на стадии получения исходных порошков. Свойства порошков определяются методом их получения. Для оксида алюминия характерно большое разнообразие полиморфных модификаций. С целью изучения синергетического влияния фазовых превращений Al_2O_3 и твердого раствора на основе ZrO_2 в настоящей работе синтезированы порошки гидротермальным методом в щелочной среде.

Синтезировано четыре состава нанокристаллических порошков, в которых содержание Al_2O_3 изменялось от (мас.) 90% до 58,5%, а содержание твердого раствора на основе ZrO_2 соответственно от 10 до 41,5% (AZ90, AZ80, AZ70, AZ58). Состав твердого раствора на основе диоксида циркония (% мол.): 90 $\text{ZrO}_2 - 8 \text{CeO}_2 - 2 \text{Y}_2\text{O}_3$. В качестве исходных веществ использованы ZrOCl_2 и нитраты соответствующих металлов, квалификации х.ч.

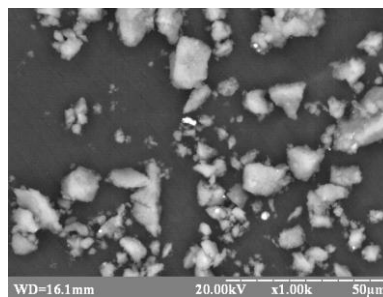
По результатам ДТА установлено, что основные потери веса в пробах порошков обусловлены как удалением адсорбированной связанной влаги, так и разложением гидроксидов алюминия, которые образовались при гидротермальном синтезе. Кроме этого, процесс сопровождается кристаллизацией рентгеноаморфного ZrO_2 (Y_2O_3 , CeO_2), образовавшегося при гидротермальном синтезе.

По результатам РФА установлено, что после гидротермального синтеза в щелочной

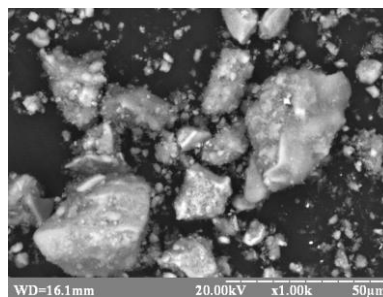
среде во всех композитах образуются бемит $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ и низкотемпературный метастабильный кубический твердый раствор на основе ZrO_2 (F - ZrO_2).

Морфология порошков композиционного состава представлена на рисунке 1. При увеличении содержания твердого раствора на основе ZrO_2 изменяется форма агломератов. В порошке AZ90 образовались мягкие агломераты округлой формы размером от 2 до 10 мкм, а единичные до 20 мкм (Рисунок 1 а). В порошке AZ58 образовались плотные агломераты, размером от 2 до 20 мкм, кроме этого, отмечены многослойные агломераты до 40 мкм (Рисунок 1 б).

Проведенные исследования составляют научную основу микроструктурного проектирования ZTA-композитов.



(а)



(б)

Рисунок 1 – Морфология порошков AZ90 и AZ58.

ВЛИЯНИЕ БОРА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСТЕКЛЯННЫХ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Баглюк Г.А., Мамонова А.А., Уськова Н.А., Молчановская Г.М.

Институт проблем материаловедения
им.И.Н.Францевича НАН Украины, ул.Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина,
e-mail:gbag@rambler.ru

Фрикционные композиты, изготовленные методом порошковой металлургии, должны иметь разнородную структуру, образованную смесью кристаллов разной твердости. При трении прежде всего разрушаются менее твердые кристаллы в результате чего трущаяся поверхность материала уменьшается и улучшаются условия смазки последнего. Такими свойствами обладают железостеклянные композиты, в состав которых входит карбид бора. Карбид бора представляет собой очень твердое, тугоплавкое и инертное вещество.

В настоящей работе представлены исследования микроструктуры, фазового состава, и физико-механических свойств железостеклянного композита Fe – 2% В₄С- 5% стекло (BN, Cu), полученного спеканием при температурах 1100-1200⁰С с последующей штамповкой при T=1050-1100⁰С.

Микроструктура металлической основы представляет собой эвтектику с пластинчатой морфологией с равномерно распределенными в ней включениями боридов FeB (20 ГПа). Установлено, что тонкими эвтектоидными пластинами является борид железа Fe₂B (15 ГПа). На границах раздела стеклянных включений и металлической матрицы встречаются участки большой протяженности, обогащенные медью и участки бороцементита (9-11 ГПа). Внутри стеклянных включений выявляются мелкодисперсные светлые включения меди и карбидов (8 ГПа), рис. 1а.

Исследования рентгеноструктурного анализа показали, что металлическая матрица сохраняет ОЦК решетку, так же образуются бороцементит Fe₃(B_{0,7}C_{0,3}) и бориды Fe₂B, FeB, о чем свидетельствует появление соответствующих линий на рентгенограмме, рис. 1б.

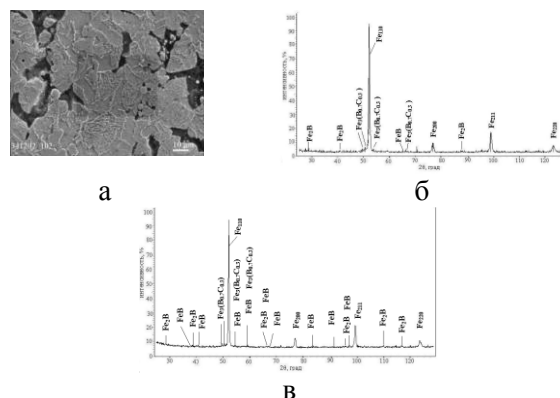


Рис.1. Морфология металлостеклянных композитов Fe-В₄С-стекло (BN, Cu): а-микроскопическое изображение в режиме COMPO, дифрактограммы (б-Т=1100⁰С, в- Т=1200⁰С)

При повышении температуры спекания до 1200⁰С количество и интенсивность линий увеличивается, рис.1в. При этом увеличивается микротвердость металлической матрицы, что можно объяснить дополнительным образованием бороцементита, благодаря диффузии в областях аустенита, обогащенных углеродом. В процессе спекания количество и размеры цементита Fe₃C увеличиваются за счет растворения атомов бора в последнем и образования бороцементита Fe₃(B_{0,7}C_{0,3}). Микротвердость самих боридов при этом меняется в зависимости от их состава, в частности, от соотношения железа и бора. Устойчивость зеренной структуры повышается, т.к. при высоких температурах (1100-1200⁰С) весь бор идет на образование боридов и образуется новый борид FeB. При этом максимально повышается микротвердость металлической матрицы до 5 ГПа и боридов до 22 ГПа.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИИ TiB₂-TiN

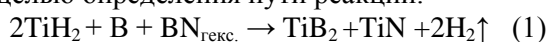
Петухов А.С., Маттиас Херманн⁽¹⁾, Ян Рател⁽¹⁾, Рагуля А.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ
ул. Кржижановского 3, 03680, Киев, Украина, e-mail: asp141159@gmail.com

⁽¹⁾ Fraunhofer IKTS, Winterbergstrasse 28, 01277, Dresden, Germany, e-mail:
jan.raethel@ikts.fraunhofer.de

Последние годы показали перспективность метода реакционного электроразрядного спекания (РЭРС) композиций тугоплавких соединений, в частности TiB₂-TiN [1], для последующего использования их в качестве режущих материалов.

С целью определения пути реакции:



был проведен термогравиметрический (ТГ), дифференциальный термический анализ (ДТА) процесса тепловой обработки порошковой смеси TiH₂-V-BN_{гекс.} и масс-спектроскопический анализ (МСА) продуктов данной тепловой обработки при t=20–1300°C с соотношением компонентов, соответствующим конечному содержанию TiB₂ 50 мас.% в композиции TiB₂-TiN. Использовался коричневый бор (компания Merck, Германия) с размером частиц 330 нм. Данная смесь была спечена методом РЭРС при 1100 и 1700°C, выдержка 0,5 мин.

При 80–150°C происходит выделение физически связанной воды (~0,2% мас.). Основная потеря массы (выделение H₂) происходит в интервале 375–700°C. Количество выделившегося H₂ составляет ~2,2% мас., т.е. в смеси остается ~ 0,2% мас. водорода, что соответствует результатам химического анализа.

На кривой ДТА присутствуют 4 пика: 1 - 320, 2 - 450, 3 - 540, 4 - 660 °C. 1-ый пик связан с переходом части атомов водорода из тетраэдрических в октаэдрические позиции TiH₂ [2]. Процесс является эндотермическим, так как энергия активации дегидрирования атомов водорода в тетраэдрических позициях (126,0 кДж/моль) значительно меньше, чем в октаэдрических (150,7 кДж/моль). 2-й пик (450°C) является результатом удаления водорода из тетраэдрических пор, что может быть связано с более низким значением энергии активации атомов водорода в тетраэдрических порах по сравнению с энергией активации в октаэдрических порах.

Удаление водорода из октаэдрических пор происходит при более высокой температуре (3-й пик - 540°C), т.к. данный процесс является энергетически наиболее затрудненным при термическом разложении TiH₂. По данным [2], полученным в результате ядерного магнитного резонанса, даже при 800°C, когда TiH₂ практически полностью разложился до металлического Ti, незначительная часть водорода все еще находится в октаэдрических порах решетки. Это подтверждается результатами наших исследований. 4-й наименее заметный пик связан с выделением остаточного водорода из октаэдрических пор и восстановлением атомарным водородом оксида V₂O₃. Кривая сигналов МСА для H₂O практически полностью повторяет кривую ДТА за исключением 1-го пика, кривая для H₂ - за исключением пика потери воды и 1-го пика. Интенсивность сигналов ионного тока для выхода H₂O составляет ~0,3% от соответствующей интенсивности для H₂. Для выхода CO₂ и CH₄ относительная интенсивность еще меньше (~0,005–0,02%), однако на всех этих кривых видны пики, практически соответствующие пикам 2–4 выделения H₂.

По данным рентгенофазового анализа после спекания при 1100°C основной кристаллической фазой является исходный VN_{гекс.}, образовались фазы TiN, TiN_{0.3}, TiB₂, TiB. При 1700°C образуется композиция TiB₂-TiN со следами VN_{гекс.}.

Литература

1. Petukhov O., Khobta I., Ragulya A. a.o. Synthesis of the TiN-TiB₂ ceramic composites under various spark plasma sintering conditions/ Archives of Metallurgy and Materials. – 2009.- Vol.54, Issue 4, P. 957-962.
2. В.А. Лавренко, М.М. Антонова, В.Ж. Шемет. Кинетика процессов в гидридных системах. – Киев: Наукова думка, 1992. – 187 с.

СТРУКТУРА И МИКРОТВЁРДОСТЬ КАРБОХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ

**Максимова Г.А.¹, Рево С.Л.², Мельниченко М.М.², Иваненко Е.А.², Авраменко Т.Г.²,
Силенко П.М.¹**

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины им. И.Н. Францевича, 03168, Киев-142, ул. Кржижановского, 3,

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, 01033, г.Киев, ул. Владимирская, 60, тел. 239-33-33

Повышенные эксплуатационные характеристики изделий, в частности, их износостойкость, во многом зависят от микроструктуры поверхности материалов, из которых они изготовлены и их твердости. В работе приведены результаты исследований образцов стали марок 40X и 65Г с покрытиями из карбохрома, полученными путем их химико-термической обработки.

Подготовку образцов для карбохромирования осуществляли путем их цементации при температуре 900-920 °С и последующего хромирования при 800-1100 °С. Это позволяет получить на поверхностях образцов покрытия толщиной до 1 мм. Процесс формирования покрытий на поверхностях обеспечивал их последовательное насыщение сначала углеродом, а потом хромом. Этот процесс обусловил не только повышение твердости и износостойкости образцов, но и их жаро- и коррозионной стойкости.

Измерение микротвердости проводили по методу Виккерса на приборе ПМТ-3.С помощью металлографии анализировали структуру напыленных образцов. Эти исследования показали, что в результате химико-термической обработки изменения структуры происходят как в приповерхностных слоях основы, так и в слоях карбохрома. Такие изменения, в конечном счете, определяют величину микротвердости, которая зависит от места расположения индентора на поверхности образцов и от величины нагрузки на него. Эти данные приведены на рис.1 и отвечают процессам повышения микротвердости от основы к поверхности покрытия.

Установлено, что для исследованных покрытий переходная зона между основой и покрытием не содержит резких переходных зон и при исследованных толщинах покрытия его микротвердость при удалении на расстояние до 1 мм от основы, что обеспечивает долгосрочный

ресурс работы изделий практически не изменяется.

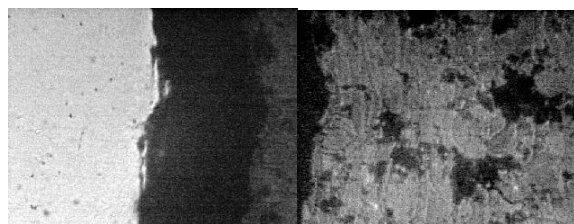
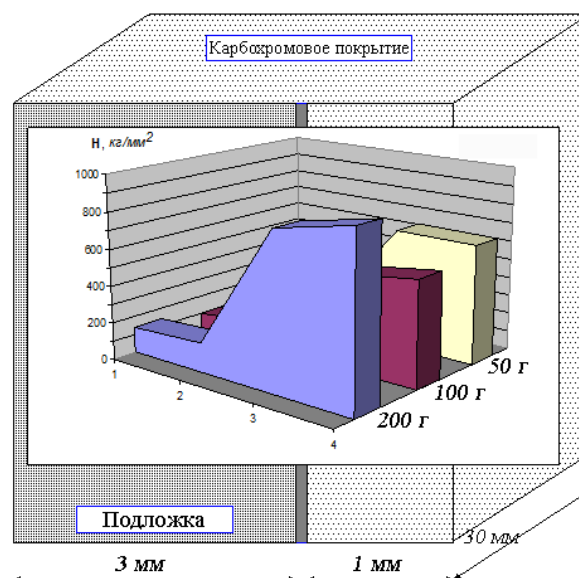


Рис. 1 - Изменения микротвердости и структуры слоя карбохрома в шлифах исследуемого образца стали марки 40X при различных нагрузках

Публикация содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований по проекту № Ф76 / 79-2017.

Авторы выражают благодарность за помощь в нанесении покрытий сотрудникам отдела защитных покрытий Института электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $AlB_{12}C_2$

Муратов В. Б.⁽¹⁾, Мазур П. В.⁽¹⁾, Гарбуз В. В.⁽¹⁾, Васильев А. А.^(1,2)

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины, ул. Кржижановского, 3, 03680, Киев, Украина

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», пр. Победы, 37, Киев, Украина, 03056, o.vasiliev@kznh.kpi.ua

Карбид бора является наиболее изученным и широко применяемым материалом из семейства тугоплавких соединений, основу которых составляют борные икосаэдры. Более правильно его химическая формула может быть представлена как $B_{15-x}C_x$, которая при $x=3$ приводит к $B_{12}C_3$ или более общепринятой B_4C , которая не отображает его структурных особенностей. Экстремальные свойства карбида бора хорошо известны, особенно после опубликованного подробного обзора [1]. Там же подробно изложены и недостатки B_4C , главные из которых – высокие хрупкость (K_{IC} на уровне $1,5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$) и температура прессования $2200\text{--}2300 \text{ }^\circ\text{C}$. Перед современным материаловедением стоит задача улучшения технологических и механических характеристик карбида бора путем модифицирования линейной цепочки $-C-C-C-$ атомов углерода, связывающей борные икосаэдры B_{12} . Таким соединением, в частности, может рассматриваться структурный аналог карбида бора – трехкомпонентный дикарбододекаборид алюминия. Можно ожидать, что введение в карбидную связь $-C-C-C-$ металлической составляющей из атомов Al улучшит механические свойства B_4C .

Целью работы было разработать основы условий взаимодействия карбида бора с алюминием и провести исследование фазообразования в системе B_4C – Al в широких пределах концентрации алюминия.

За базовую реакцию было выбрано взаимодействие, при котором весь углерод из B_4C замещается атомами алюминия:



Термодинамические расчеты показывают возможность протекания такой реакции со значительным понижением внутренней энергии системы. На практике, однако, выяснилось, что данная реакция не проходит до конца в области температур до $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Вероятно играет свою роль энтропийный фактор. Максимальное содержание алюминия соответствует (1). При этом в продуктах синтеза с помощью РФА по методу полнопрофильного анализа Ритфельда были

обнаружены: $AlB_{12}C_2$ ($AlB_{40}C_4$), $Al_8B_4C_7$, Al_3BC , Al. Богатые алюминием фазы могут быть склонны к гидролизу и имеют низкую температуру плавления. Поэтому Al и Al_3BC были удалены химическим методом. Соотношение фаз $AlB_{12}C_2$ ($a=5,6739 \text{ нм}$; $c=12,4669 \text{ нм}$) и $Al_8B_4C_7$ ($a=5,9174 \text{ нм}$; $c=15,9245 \text{ нм}$) после химической обработки составляют, в массовом соотношении, 87 % и 13 % в широком интервале концентрации алюминия. При существенном уменьшении его количества в продуктах синтеза обнаруживаются небольшие количества AlB_{10} ($AlB_{24}C_4$) и непрореагировавший B_4C .

На рисунке приведена микрофотография шлифа двухфазного материала. Неикосаэдрический $Al_8B_4C_7$ позволил активировать процесс горячего прессования: температура не превышала $1900 \text{ }^\circ\text{C}$. Микротвердость материала при $2,5 \text{ Н}$, определенная с помощью ПМТ-3, составляла 27 ГПа

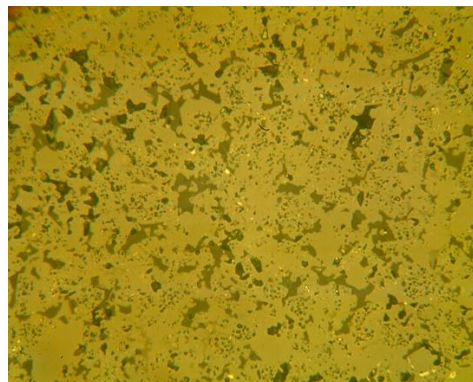


Рисунок – Микрофотография (x800) поверхности материала

Разработанный способ синтеза позволяет модифицировать цепочку $-C-C-C-$ алюминием и получать в качестве основной фазы дикарбододекаборид алюминия $AlB_{12}C_2$. Сопутствующая фаза $Al_8B_4C_7$ позволяет активировать процесс горячего прессования и понизить его температуру.

1. Domnich V. et al. J. Am. Ceram. Soc. 2011. Vol. 94, № 11. P. 3605–3628.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИЗМЕНЯЕМЫМ СОСТАВОМ БИСЛОЯ

Кравченко Я.О., Бондар О.В., Погребняк А.Д.

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, Украина,
y.kravchenko@phe.sumdu.edu.ua

Синтез и фундаментальные исследования наноразмерных нитридных покрытий являются актуальным и востребованным направлением развития нанотехнологий и модификации материалов. Более десяти лет вплоть до настоящего момента широко исследованы и применяются многоэлементные (тройные) нитридные соединения, такие как TiAlN. Одним из путей дальнейшего совершенствования системы TiAlN является увеличение количества легирующих элементов. Для этого могут быть использованы такие элементы как Si, Y, V, Cr и другие. При этом формирование слоистой структуры делает возможным получение систем с уникальными трибологическими и прочностными характеристиками путем комбинирования слоев с разными свойствами, а также за счет процессов на границе раздела фаз.

Многослойные покрытия (TiAlSiY)N/CrN, (TiAlSiY)N/ZrN, и (TiAlSiY)N/MoN были получены методом вакуумно-дугового осаждения на модернизированной установке «Булат – 6» [1]. В качестве материала подложек использовалась сталь 12?18Н9Т (аналог сталей SUS321 и 321S51) с размером образцов 18?20?2 mm³. Давление рабочей (азотной) атмосферы в камере осаждения (P_N) составляло $P_N = 4 \cdot 10^{-3}$ Торр. На подложку подавался постоянный отрицательный потенциал $-U_b = -110$ В

Результаты рентгеноструктурного анализа указывают на формирование гетерофазного состава в соответствии с бислоевой композицией, однако для многоэлементных слоев (TiAlSiY)N/CrN покрытия регистрируются включения фазы AlN. В то время, как преобладающая фаза в многоэлементном слое формируется путем изоморфных замещений легирующими атомами в ГЦК-решетки TiN.

Испытания твердости (H) и измерение приведенного модуля упругости (E^*)

проводились с учетом глубины нагрузки и с использованием нанотвердомера Hysitron TriboIndenter 950. Максимальные значения нанотвердости и модуля упругости, 35,9 ГПа и 406,8 ГПа, соответственно, получены для системы (TiAlSiY)N/MoN и достигаются на разной глубине измерения. Аналогичные значения для покрытий (TiAlSiY)N/CrN (23.4 GPa и 300.2 GPa) и (TiAlSiY)N/ZrN (22.1 GPa и 271 GPa) значительно уступают приведенным выше значениям, однако сопоставимы между собой. Отличие в фазово-структурном состоянии, в частности изменение размеров кристаллографического зерна в сторону укрупнения, определило различие в механических свойствах покрытий.

Известно, что кроме твердости и модуля Юнга, важной характеристикой свойств функциональных покрытий являются соотношения H/E^* и H^3/E^{*2} . Высокое значение H/E^* означает уменьшение контактного давления, так как приложенная нагрузка распределяется на большую площадь. Поэтому, покрытия с высокими значениями H/E^* ($H/E^* \geq 0,1$) демонстрируют высокую износостойкость и рекомендованы к промышленному использованию. Рассчитанные значения H/E^* и H^3/E^{*2} для (TiAlSiY)N/MoN покрытия составили $\approx 0,09$ и $0,3$ соответственно. Наблюдается незначительное снижение расчетных соотношений для (TiAlSiY)N/CrN ($\approx 0,08$ и $0,14$) и (TiAlSiY)N/ZrN ($\approx 0,09$ и $0,15$).

Исследования были выполнены в рамках госбюджетных НДР № 0117U003923 и 0116U006816.

[1] E. Soignard, O. Shebanova, P.F. McMillan, Physical Review B 75, (2007).

[2] Lin J, Moore JJ, Mishra B, Pinkas M, Sproul, Acta Materialia 2010, 58, 1554-1564

HEAT-RESISTANT MATERIALS OBTAINED BY SHS-ELECTRIC ROLLING

Tavadze G.F., Oniashvili G.SH, Aslamazashvili Z.G, Zakharov G. V

Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials science, 10 E.Mindeli str., Tbilisi 0186, Georgia

E-Mail: tavadzeg@gmail.com ; g.oniashvili@gtu.ge

This work was supported by Shota Rustaveli National Science Foundation (SRNSF) [grant # 216972. "Research of Producing Special-Purpose Composite by SHS – Electric Rolling"]

As it is known from the investigations, during self-propagating high temperature synthesis as a result of SHS thermal impulse an exothermic chemical reaction begins and combustion wave front relocates at a certain speed in the mixture of reagents. SHS is a rapid process. Combustion phase duration varies between 0,5-15 sec. This limits the range of heat pressure processing of material. Based on the above during the compaction of the product, in order to ensure its homogenous qualities, it is necessary to ensure isothermal regime of its hot pressure processing, which is only possible during joined, combined process of SHS and pressure processing. With the existing technology by pressure processing it is possible to manufacture product with such dimensions, where SHS (before the pressure processing) ends in maximum of 15 seconds. The continuous progress of the process can be achieved by the suggested, innovative, inexpensive, energy saving, combined technological process of self-propagating high temperature synthesis and electric rolling. It is the only process from existing technologies that provides the continuity of SHS and billet's hot deformation (rolling) process, compensation of heat losses and manufacturing of products with demanded longitudinal dimensions. The principle of working with this method is following: the container filled with pre-compacted charge is supplied to rolls of special rolling mill, a slight biting occurs. Rolls stop. Passing the contact between the container and rolls electric energy is supplied into deformation zone. Produced joule heating combusts the compacted charge in initial section of deformation zone and initiates SHS process. While obtaining compact

synthetic composite ceramic material by SHS-Electric Rolling, it is most important to select optimal technology parameters. These parameters are the time and pressure characteristics. After correct selection of these characteristics the authors obtained compacts in the Ti-B-N-Me and Ti-B-N-C-Me systems with the following characteristics: they are practically non-porous materials, the porosity - 0,4% and 1,2% respectively, hardness - 91,5-92,5 HRA and 92,3-93,3HRA respectively, density - 4.3-4,4 g/cm³ and 4,5-4,7 g/cm³ respectively (with porosity - 0,4% and 1,2%, hardness - 91,5-92,5 HRA and 92,3-93,3HRA, density - 4.3-4,4 g/cm³ and 4,5-4,7 g/cm³ respectively). These materials resist once-only (single) dynamic impact possessing energy 18000-20000 joules, with the weight of manufactures 68-65 kg/m² (6,8-6,5 g/cm²).

The knowledge of regularity of transformation of initial components into a final product allows identifying not only the optimal composition and the technological parameters for obtaining the materials, but also we can forecast exploitation properties of these materials.

It can be predicted that while penetrating the destroying energy indenters in materials of above mentioned systems, at first stage there is a crash of pillar/needle type grains. Those grains have higher hardness than the spherical grains on the base of TiN and TiCN phase. Those spherical grains itself have higher viscosity and plasticity than the grains of TiB₂ phase. While crashing the pillar/needle type grains there is accumulation of portion of destroying energy, though at the first stage there is no disorganization of TiN and TiCN phases, as they are characterized with higher viscosity and plasticity. As a result we have delayed crack formation and crashing, which provides the crack-resistance and increasing the lifetime of product.

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ TiB_2 - TaB_2 И ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ

Урбанович В.С.⁽¹⁾, Тимофеева И.И.⁽²⁾, Васильковская М.А.⁽²⁾, Маликина Т.Д.⁽¹⁾

⁽¹⁾ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", Минск

urban@physics.by

⁽²⁾Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
Киев-142, Кржижановского, 3. timof@ipms.kiev.ua

Получение твердых растворов на основе диборидов переходных металлов IVa, Va групп при высоких давлениях интересно с двух точек зрения: во-первых, они обладают более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с бинарными соединениями; во-вторых, заманчиво использовать для их получения такой эффективный метод консолидации порошков как высокие статические давления. Спекание порошков указанных диборидов при высоких давлениях позволяет без использования активирующих добавок получить высокоплотную керамику и наиболее полно реализовать потенциально высокие свойства этих соединений в готовых изделиях. Такая керамика обладает сочетанием повышенной твердости и пониженной хрупкости за счет мелкозернистой структуры материала [1,2]. Известно, что по мере обогащения сплава боридом с менее прочными связями зерна измельчаются [3]. Как показали наши исследования по спеканию порошков указанных соединений под высоким давлением [2], самую высокую твердость имеет диборид титана, а наиболее высокую пластичность - дибориды ниобия, циркония и особенно тантала, из которых диборид тантала отличается более высокой твердостью.

По сравнению с другими диборидами металлов указанных групп различие атомных радиусов титана и тантала минимально и составляет всего 2%. Неограниченная взаимная растворимость указанных диборидов при температуре 3000 °С отмечается в работе [4]. Согласно [5] в системе TiB_2 - TaB_2 образование непрерывного ряда твердых растворов происходит уже при температуре 1300 °С. В работе [6] в условиях высоких давлений до 4 ГПа и температур до 1900 °С выявлено взаимодействие фаз TiB_2 и TaB_2 , приводящее к появлению обедненной бором фазы Ta_3B_4 наряду с уменьшением периодов решетки

фазы TaB_2 . В настоящее время свойства материалов на их основе практически не изучены.

В работе методом рентгенофазового анализа исследовано взаимодействие в системе TiB_2 - TaB_2 при спекании порошковых смесей различного состава при давлениях 2,5 и 4 ГПа в интервале температур 1500-1900 °С с выдержкой до 15 мин и влияние режимов спекания на твердость HVI и трещиностойкость K_{IC} полученных композитов.

Наилучшее сочетание физико-механических характеристик (HVI -22,9±0,7 ГПа, K_{IC} -7,7±0,6 МПа·м^{1/2}) получено для образцов, спеченных при давлении 2,5 ГПа и температуре 1900 °С.

Литература

1. Urbanovich V.S. and Shipilov V.B. Physicomechanical and Thermophysical Properties of High-Melting Compounds-Based Ceramics Sintered at High Pressures in: Euro Ceramics V, Trans Tech Publications, ed. P. Abelard et al., Switzerland, 1997. - Vol. 2. - P. 1027-1030.
2. Мазуренко А.М., Урбанович В.С., Леонович Т.И., Физико-механические свойства диборидов металлов IVa, Va групп, спеченных при высоком давлении // Порошковая металлургия. - 1987. - №7. - С.37-40.
3. Самсонов Г.В., Портной К.И., Сплавы на основе тугоплавких соединений, М.: Оборонгиз. 1961, 304 с.
4. Post B., Glaser F., Moskowitz D. Transition metal diborides // Acta Metallurgica, 1954, v.2, No.1. - P.20-25.
5. Кузьма Ю.Б., Чабан Н.Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор. Справочник. М. Металлургия, 1990. С.-301.
6. Урбанович В.С., Тимофеева И.И., Васильковская М.А. Взаимодействие диборидов титана и тантала при высоких давлениях температурах // III-я Международная Самсоновская конф. «Материаловедение тугоплавких соединений»: Труды конференции, 23-25 мая 2012 г. Киев, ИПМ НАНУ, Украина. - С. 82.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРО-/НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ, СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Урбанович В.С., Маликина Т.Д., Jaworska L.⁽¹⁾, Cygan S.⁽¹⁾,

Судник Л.В.⁽²⁾, Перевислов В.Н.⁽³⁾

ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению", 220072, Минск, ул. П. Бровки, 19.

Беларусье-mail: urban@physics.by

⁽¹⁾The Institute of Advanced Manufacturing Technology,

30-011, Krakow, ul. Wroclawska, 37a, Poland, e-mail: Lucyna.Jaworska@ios.krakow.pl

⁽²⁾Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, 220005, Минск, ул. Платонова, 41

e-mail: lsudnik@tut.by

⁽³⁾С.-Петербургский государственный технологический институт, С.-Петербург, Россия

e-mail: perevislov@mail.ru

Нанокристаллические материалы на основе нитрида кремния представляют интерес в связи с ожиданием их более высоких физико-механических свойств и термической стабильности. Обычным спеканием и горячим прессованием трудно получить плотные материалы на основе нитрида кремния без активаторов и наноразмерную структуру. Кодному из наиболее перспективных методов, позволяющих формировать такую нанокристаллическую структуру материала относят плазменно-искровое спекание в графитовых пресс-формах под давлением. Термобарическая обработка при высоком давлении (HPS), также является одним из эффективных методов формирования плотной нанозернистой структуры материала за счет интенсификации спекания и сокращения времени процесса.

Целью работы являлось исследование возможности получения нанокомпозитов на основе нитрида кремния с повышенными физико-механическими свойствами. В качестве исходных компонентов использовались смеси микропорошка α -Si₃N₄ марки LC-12 (1 мкм, «H.C.Starck», Германия) печного синтеза и нанопорошка α -Si₃N₄ (20-40 нм, «Neomat Co», Латвия) плазмохимического синтеза в пропорции 1:1, которые затем смешивали с нанопорошками оксидов со средним размером частиц 20-40 нм в необходимом соотношении в барабанном

смесителе в течение 20 ч. После смешивания порошки гранулировали протиркой через сита с размерами ячеек 315 и 100 мкм. Составы указаны в табл.1.

Таблица 1 – Составы исходных смесей на основе нитрида кремния

Шифр смеси	Состав смесей, масс. %			
	α -Si ₃ N ₄ , (Starck)	β -Si ₃ N ₄ , (Neomat)	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
2-SSN	45	45	5,7	4,3
3-SSN	42,5	42,5	8,55	6,45

Спекание композитов проводили в устройстве высокого давления типа наковальни с углублениями при давлении 4 ГПа в интервале температур 1500-1800 °С. Время спекания 1 мин.

Получить компактные образцы состава 3SSN удалось только при температурах 1600-1700 °С. Однако они имели значительно более низкую плотность и микротвердость (10,8-16,7 ГПа), чем у образцов 2SSN (табл. 2), но более высокую трещиностойкость K_{Ic} (7,3 МПа·м^{1/2}).

Полученные керамические наноконпозиты состава 2SSN, спеченные в оптимальных режимах, имеют микротвердость 26,5-33,8 ГПа, твердость по Виккерсу $HV_{10,5}$ ГПа, трещиностойкость K_{Ic} 6,5-6,8 МПа·м^{1/2} и модуль Юнга 287-299 ГПа.

Таблица 2 – Свойства наноконпозита 2SSN

Номер образца	T _{сп.} , °С	Плотность, г/см ³	Теплопроводность, В/м·К	Уд. электр. сопротивление, Ом·см	Микротвердость, ГПа, (нагр. 1,5 Н)	Модуль упругости, ГПа	Коэф. Пуассона
2-SSN-2	1500	3,192	17,97	1,9·10 ¹⁴	31,2 ± 3,2	286 ± 5	0,22
2-SSN-3	1600	3,181	18,21	1,5·10 ¹⁵	33,8 ± 4,7	299 ± 3	0,25
2-SSN-5*	1700	3,168	20,45	2,3·10 ¹⁵	26,5 ± 2,1	287 ± 3	0,27
2-SSN-4	1800	3,165	17,82	2,7·10 ¹⁵	21,1 ± 3,9	281 ± 4	0,28

ЛЕГИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ МОЛИБДЕНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ФТОРИДНО-БОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ

Габ И.И., Малышев В.В.⁽¹⁾, Шахнин Д.Б.⁽¹⁾, Скаковец Ю.И.⁽¹⁾, Товпыга В.В.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина, gab@ipms.kiev.ua

⁽¹⁾Университет «Украина»

ул. Львовская 23, Киев 03115, Украина, viktor.malyshev.igic@gmail.com

Основные положения теории гальванодиффузионного насыщения предполагают возможность регулирования составом (твердые растворы, интерметаллидные фазы, слои насыщенного металла) и толщиной диффузионных покрытий изменением параметров электролиза.

Разработан способ гальванодиффузионного молибденирования из фторидно-боратного электролита, отличающийся следующими технологическими параметрами: повышением температуры электролиза до 1000-1050 °С; составом электролита на основе $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ ($\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$), содержащего до 10 мол. % MoO_3 ; использованием катодной плотности тока 0,005-0,100 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$; применением реверсного токового режима ведения электролиза.

В зависимости от условий электролиза получено пять видов осадков: сцепленные сплошные осадки, сцепленные сплошные осадки, поросшие дендритами; дендритные осадки; сцепленные сплошные осадки, переходящие в несцепленные; сцепленные сплошные осадки, одновременно переходящие в не сцепленные и дендритные.

С целью определения состава электролита для получения сцепленных сплошных покрытий были изучены катодные продукты электролиза системы $\text{KF-B}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ различного состава. Электролиз осуществляли при 1000 °С и катодной плотности тока 0,05 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ с применением молибденового анода. Согласно данным рентенофазового анализа все осадки состояли из металлического молибдена. В расплавах KF-MoO_3 получены только дендритные осадки. При добавлении в расплав добавок B_2O_3 или $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ осаждались сцепленные сплошные осадки со временем перераставшие в несцепленные или дендритные. Оптимальным электролитом зарекомендовал себя следующий: $\text{KF}(65 \text{ мол.}\%)\text{-B}_2\text{O}_3(30 \text{ мол.}\%)\text{-MoO}_3(5 \text{ мол.}\%)$, который использовался в дальнейшем для изучения влияния параметров электролиза на состав и свойства осадков.

При температуре 1000 °С сцепленные сплошные осадки получены в интервале плотностей тока 0,03-0,08 $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Выход по току составляет 85-99 %.

Молибден, помещенный в исследуемый расплав, подвержен общей коррозии со скоростью $1,5\text{-}3,5\cdot 10^7$ $\text{cm}/\text{с}$. Привес катода отличается от рассчитанного по закону Фарадея на величину убыли массы молибдена без тока. Это позволяет предположить, что отклонение выхода по току от теоретического обусловлено химической коррозией части осадившегося молибдена.

Гальванодиффузионное молибденирование никеля в расплавах различного состава показало нелинейную зависимость привеса от плотности тока и продолжительности электролиза. Это, по-видимому, связано с изменением фазового состава поверхностного слоя. Результаты металлографического, микро-рентгеноспектрального и рентенофазового анализов поверхностного слоя подтверждают это предположение. В процессе электроосаждения можно выделить три временных участка: образование твердого раствора молибдена в никеле; образование интерметаллической фазы Ni-Mo; рост сплошного молибденового покрытия.

На кривых потенциал-время различаются четыре временных участка изменения потенциала:

1. рост потенциала во времени – образование твердого раствора молибдена в никеле и повышение концентрации молибдена в нем;
2. постоянство потенциала во времени – появление на поверхности твердого раствора зародышей фазы Ni-Mo;
3. дальнейшее повышение потенциала – рост слоя интерметаллида и повышение концентрации в нем;
4. постоянство значения потенциала – достижение предельной концентрации молибдена в интерметаллиде, образование фазы молибдена и ее рост.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАДОЛИНИЯ И КРЕМНИЯ

Стецюк Т.В., Малышев В.В.⁽¹⁾, Ускова Н.Н.⁽²⁾, Габ А.И.⁽¹⁾, Мазий А.И.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина, tvst@ukr.net

⁽¹⁾Университет «Украина»

ул. Львовская 23, Киев 03115, Украина, viktor.malyshev.igic@gmail.com

⁽²⁾Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
пр. Палладина 32/34, Київ 03142, Украина, viktor.malyshev.igic@gmail.com

В соответствии с вольтамперными зависимо-стями, снятыми в расплаве KCl-NaCl-CsCl на вольфрамовом электроде, волна восстановления ионов гадолиния появляется в интервале потенциалов $-(2,3-2,4)$ В. При добавлении фторсиликата калия в количестве порядка $5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, на вольтамперограмме наблюдается волна электровосстановления фтор-силикат-ионов в интервале потенциалов $-(1,4-1,7)$ В.

Высокотемпературный электрохимический синтез силицидов гадолиния выполняли в атмосфере очищенного и осушенного аргона, катодом был вольфрам, анодом – стеклоуглеродный тигель. Процесс осуществляли в расплавленной смеси NaCl-KCl-GdCl₃-K₂SiF₆ при 973 К и NaCl-KCl-CsCl-GdCl₃-K₂SiF₆ при 823 К. Электросинтез силицидов гадолиния проводили в потенциостатическом режиме, поскольку именно напряжение определяет и контролирует ход реакции осаждения.

Для определения оптимальных концентраций GdCl₃ и K₂SiF₆ следует учесть, что в течение первой стадии электросинтеза происходит выделение более электроположительного компонента – кремния. Электровосстановления ионов гадолиния начинается по мере расходования фторсиликата калия.

Изучена зависимость состава катодных осадков от содержания фторсиликата калия в электролитической ванне. Фаза силицида появляется в катодном осадке при мольном соотношении GdCl₃: K₂SiF₆ = 1:1 в хлоридном расплаве. В зависимости от состава электролита и параметров электросинтеза, образовывались фаза силицида GdSi₂ и смеси фаз, включая Gd₅Si₃.

Для нахождения оптимального состава электролитической ванны руководствовались следующими соображениями: во-первых, величина предельного тока выделения

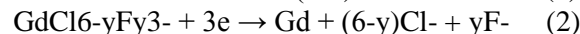
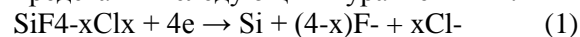
электроположительного компонента (кремний) должна быть невысокой, поскольку в таком случае достигается значение потенциала выделения гадолиния; во-вторых, большое значение при электрохимическом синтезе имеют плотность тока и температура.

Оптимальная продолжительность процесса электросинтеза для получения фазы GdSi₂ составляет 60 ÷ 90 мин. В целом, процесс электросинтеза силицидов гадолиния определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, продолжительностью электролиза, напряжением на ванне, температурой.

На основании вышеизложенного, электросинтез силицидов гадолиния можно представить в виде следующих последовательных стадий:

- электровосстановление ионов кремния;
- электровосстановление ионов гадолиния на предварительно выделенном кремнии;
- взаимодействие на атомарном уровне гадолиния и кремния с образованием различных по составу фаз.

Электрохимические процессы, происходящие при образовании силицидов гадолиния, можно представить следующими уравнениями:



Выход однофазного продукта GdSi₂ составляет 0,3-0,4 г·А⁻¹·ч⁻¹. Удельная поверхность высокодисперсных порошков GdSi₂ – 4,1-8,3 м²/г.

Методом лазерного дифракционного анализа и сканирующей электронной микроскопии установлены размеры частиц синтезированных порошков силицидов гадолиния. Показано, что доля частиц силицидов гадолиния размером менее 100 нм составляет 50-65%.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАДОЛИНИЯ И БОРА

Габ И.И., Малышев В.В.⁽¹⁾, Ускова Н.Н.⁽²⁾, Шахнин Д.Б.⁽¹⁾, Билорусець В.В.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина, gab@ipms.kiev.ua

⁽¹⁾Университет «Украина»

ул. Львовская 23, Киев 03115, Украина, viktor.malyshev.igic@gmail.com

⁽²⁾Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины
пр. Палладина 32/34, Київ 03142, Украина, viktor.malyshev.igic@gmail.com

Результаты исследования совместного электровосстановления ионов гадолиния и фторборат-ионов показали, что первая волна, которая наблюдается при потенциалах $-(1,4-1,5)$ В, соответствует выделению элементарного бора, а вторая, при потенциалах $-(1,6-1,8)$ В, соответствует процессу восстановления ионов гадолиния на предварительно восстановленном боре. Последний процесс сопровождается образованием различных по составу боридных фаз гадолиния. Деполяризация, возникающая при выделении гадолиния, объясняется взаимодействием гадолиния с бором. Третья волна, на наш взгляд, соответствует выделению чистого гадолиния на бориде гадолиния при потенциалах $-(2,2-2,3)$ В.

Аналогичные исследования выполнены в расплаве NaCl-KCl-CsCl при температуре 823 К. При содержании в расплаве лишь хлорида гадолиния происходит одностадийное электровосстановление хлоридных комплексов до металлического гадолиния. Введение фторбората калия в расплав, содержащий GdCl₃, вызывает появление волны электровосстановления ионов бора при потенциалах $-(1,5-1,8)$ В на вольтамперной кривой. С увеличением концентрации фторбората калия при постоянной концентрации хлорида гадолиния на вольтамперной кривой наблюдается слияние волн электрохимического восстановления фторборат-ионов и хлоридных комплексных ионов гадолиния с образованием боридных фаз гадолиния различного состава.

Высокотемпературный электрохимический синтез боридов гадолиния выполняли в атмосфере очищенного и осушенного аргона, катодом служил вольфрам, анодом – стеклоуглеродный тигель. Процесс осуществляли в расплавленной смеси NaCl-KCl-GdCl₃-KBF₄ при 973 К и NaCl-KCl-CsCl-GdCl₃-KBF₄ при 823 К.

Электросинтез боридов гадолиния проводили в потенциостатическом режиме, поскольку именно напряжение определяет и контролирует ход реакции осаждения.

Для определения оптимальных концентраций GdCl₃ и KBF₄ следует учесть, что в течение первой стадии электросинтеза происходит выделение более электроположительного компонента – бора. Электровосстановление ионов гадолиния начинается по мере расходования фторбората калия.

Изучена зависимость состава катодных осадков от содержания фторбората калия в электролитической ванне. Фаза боридов появляется в катодном осадке при мольном соотношении GdCl₃ : KBF₄ = 1 : 1 в хлоридном расплаве. Содержание боридных фаз в катодном осадке возрастает при повышении концентрации фторбората калия в расплаве. При мольном соотношении GdCl₃ : KBF₄ = 1 : 3 образуются гексаборид гадолиния. Оптимальная продолжительность процесса электросинтеза для получения фаз GdB₆ составляет около 60-90 мин. В целом, процесс электросинтеза боридов гадолиния определяется следующими взаимосвязанными параметрами: составом электролитической ванны, продолжительностью электролиза, напряжением на ванне, температурой.

Выход однофазного продукта GdB₆ составляет 0,25-0,35 г·А⁻¹·ч⁻¹. Удельная поверхность высокодисперсных порошков GdB₆ – 4,5-9,0 м²/г.

Выполнен ряд исследований, позволивших выявить, при каких условиях можно получить наноразмерные порошки боридных фаз. Методом лазерного дифракционного анализа и сканирующей электронной микроскопии установлены размеры частиц синтезированных порошков боридов гадолиния. Показано, что доля частиц боридов гадолиния с размером менее 100 нм составляет 40-60%.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ge–Yb

Романова Л.А., Иванов М.И., Левченко П.П., *Кудин В.Г., Судавцова В.С.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины.

ул. Кржижановского 3, Киев, 03680, Украина, dir@ipms.kiev.ua

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко

Украина, 01601, город Киев, ул. Владимирская, 64/13

Сплавы РЗМ с p- и d-металлами проявляют следующие свойства: магнитные, над- и полупроводниковые, тугоплавкие и тому подобные. Для оптимизации условий их получения желательно знать термодинамические свойства фаз и сплавов, а также связанные с ними диаграммы состояния систем.

Диаграмма состояния системы Ge–Yb исследована и построена. В первой работе установлено, что образуются две промежуточные фазы, а в интервале $0,07 < x_{\text{Ge}} < 0,55$ прогнозирована несмешиваемость. Напротив, Пани и Палензона установили, что Ge и Yb образуют одно конгруэнтно плавящееся соединение Yb_5Ge_4 ($T_{\text{пл.}} = 1640^\circ\text{C}$) и 5 германидов, которые плавятся с разложением. Считаем что, различные диаграммы состояния системы обусловлены разной чистотой используемых материалов. Чтобы проверить, какая из этих диаграмм состояния верна, мы исследовали термодинамические свойства расплавов системы Ge–Yb методом калориметрии при 1340 К в интервале составов $0 < x_{\text{Yb}} < 0,4$ (рисунок).

Ясно, что образование сплавов Ge с Yb происходит с выделением теплоты. Минимальное значение энтальпии смешения составляет ≈ -63 кДж / моль (значение получено экстраполяцией экспериментальных данных) при $x_{\text{Yb}} \approx 0,45$. Это коррелирует с диаграммой состояния системы Ge–Yb, построенной Пани и Палензона. Еще одним подтверждением достоверности диаграммы состояния и наших термодинамических свойств расплавов системы Ge–Yb являются данные Николаенко И.В. и соавт., установленные также методом калориметрии при 1223 К. Результаты является немного более экзотермическими, что можно объяснить более низкой температурой исследований.

Недавно в выполнено термодинамическое описание сплавов системы Ge–Yb методом Chalphad, для этого были использованы данные

Николаенко И.В. и соавт., а также энтальпии образования германидов иттербия, определенные методом калориметрии.

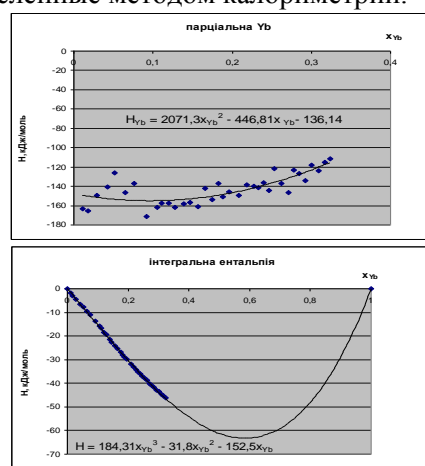


Рисунок. Парциальные и интегральные энтальпии смешения расплавов системы Ge–Yb Установлено, что $\Delta H_{\text{min}} = -68$ кДж / моль, а $\Delta_f H$ (Yb_5Ge_3) = -78 кДж/моль. Это все согласуется с тем, что энтальпии образования фаз, чаще всего, более экзотермичны, чем энтальпии смешения расплавов.

Таким образом, в настоящее время диаграмма состояния и термодинамические свойства расплавов системы Ge–Yb установлены надежно. Поэтому с их помощью можно определить вид концентрационной зависимости ΔH подобных систем, а также использовать для прогнозирования термохимических свойств расплавов тройных систем Ge–Yb–РЗМ, если известны аналогичные параметры расплавов ограничивающих подсистем РЗМ–Yb. Все это уменьшит объемы экспериментальных исследований как бинарных, так и многокомпонентных систем. Это очень важно для иттербиевых сплавов, потому что этот РЗМ является низкоплавким и высоколетучим.

1. Khadija Achgar Sai'd Kardellass Najim Selhaoui Thermodynamic assessment of the Ytterbium–Germanium binary system J Therm Anal Calorim 2017

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ РАЗРЯДНО-ИМПУЛЬСНОЙ ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАРБИДОТИТАНОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ

Липян Е.В., Сизоненко О.Н.

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
просп. Богоявленский, 43 А, Николаев, 54018, Украина, e-mail: ly pian@ukr.net

Использование шихты из смеси порошков Ti и Fe после высоковольтной разрядно-импульсной подготовки (ВРИП) [1] для производства безвольфрамовых твердых сплавов (ТС) позволяет исключить необходимость в использовании дорогих и дефицитных легирующих компонентов.

Для управления функциональными свойствами ТС необходимо обеспечить возможность изменения соотношения упрочняющей фазы и связующего при подготовке шихты и дальнейшей консолидации.

Решение этой проблемы связано с определением соотношения компонентов для исходного состава порошковой смеси и варьируемого параметра ВРИП шихты, в качестве которого удобно использовать удельную энергию воздействия Wуд. Целью работы являлось установление значений данных параметров.

ТС с железной (стальной) связкой содержат от 40 до 95 об. % (от 30 до 92 масс. %) TiC [2], причем с увеличением его содержания обычно возрастают твердость и износостойкость, однако уменьшаются вязкость и пластичность. Исходя из этого, содержание Ti (CTi) в исходной смеси с Fe должно составлять от 26 до 90 мас. %.

Экспериментальные исследования позволили установить связь Wуд и количества образующегося в результате ВРИП шихты TiC [3], что позволяет перейти к зависимости Wуд (CTi), которую можно упрощенно аппроксимировать как: $Wуд = 0,32 \cdot CTi$, МДж/кг.

Экспериментально управление функциональными свойствами осуществлялось для ТС, шихта для производства которых была получена в результате ВРИП порошковой смеси состава 80 % Ti + 20 % Fe, а Wуд составляла 4,5; 9; 18 и 27 МДж/кг.

Подготовленная шихта консолидировалась искро-плазменным спеканием при давлении

~ 60 МПа, температуре ~ 1100 °С за время 270 с.

Для ТС определялись твердость HRA, потеря массы при абразивном износе на алмазном круге mw и динамическая прочность σ_d методом Гопкинсона-Кольского (см. табл. 1).

Табл. 1 Свойства получаемых материалов

Wуд, МДж/кг	CTi, мас. %	HRA	mw, кг/км	σ_d , МПа
Исходный	0	74,0	4,2	–
4,5	20,5	82,0	3,1	1250
9	34	83,5	3,0	Не разрушились
18	61	84,0	1,5	Не разрушились
27	83 (+ избыток -ный C)	59,5	6	300
ВК8 по ГОСТ 3882 –74	0 (~ 92 % WC)	88,0	8,5	–

Выводы. Определены граничные значения соотношений для составов исходной смеси порошков системы Fe–Ti и удельной энергии ВРИП шихты, что позволило целенаправленно изменять соотношение упрочняющей фазы и связующего при подготовке шихты и дальнейшей консолидации, и за счет этого управлять функциональными свойствами карбидотитановых ТС.

1. Dispersion and carburization of titanium powders by electric discharge / O. Sizonenko et al. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2013. Vol. 52, No. 5/6. P. 247–253.

2. Кюбарсепп Я. Твердые сплавы со стальной связкой. Таллинн, 1991. 164 с.

3. Electric discharge synthesis of titanium carbide / O. Syzonenko et al. Machines, Technologies, Materials. 2016. Iss. 8. P. 34–37.

МЕХАНОСИНТЕЗ КЕРАМІЧНОГО КОМПОЗИТУ TiC–TiB₂

Сав'як М.П., Тімофєєва І.І., Івченко В.І., Васильківська М.А., Дубчак С.Ю.,
Уварова І.В.

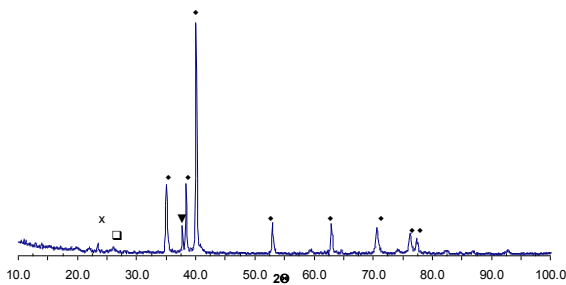
Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, Київ, 03142, Україна; e-mail: saviak@ipms.kiev.ua

Керамічні композити на основі TiC–TiB₂ привертають увагу через те, що їх висока твердість, хороша зносостійкість, в'язкість руйнування, стійкість до корозії при високих температурах значно вищі порівнянно з однофазними сполуками.

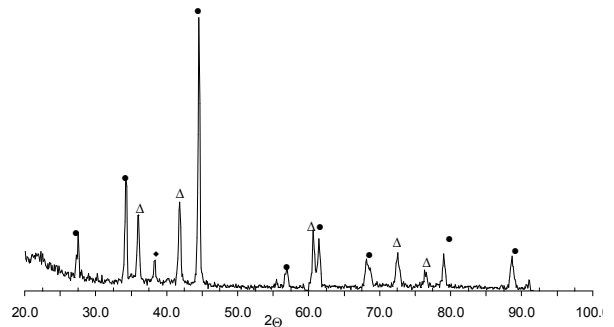
TiC–TiB₂-композиції, як правило, синтезуються методом саморозповсюдженого високотемпературного синтезу (СВС). Водночас, при такому синтезі отримують крупнокристалічний композит, який складно обробляти при подальшій консолідації. Термодинамічні розрахунки показують, що карбід бору нестійкий у присутності титану при низьких температурах, тому отримати нанокмпозицію TiC–TiB₂ із рівномірним розподілом фаз можна в умовах подрібнення у планетарному млині. **Мета роботи** – вивчення особливостей формування фаз при помелі суміші порошків титану і карбіду бору в планетарному млині.

Методика експерименту. Суміш порошків титану і вуглецю у співвідношенні Ti:V₄C = 3:1 для отримання композиту карбіду титану і дібориду бору в реакції: 3Ti+V₄C = TiC+2TiB₂ мололи в планетарному млині АІР-015М у середовищі аргону. Співвідношення ваги сталевих кульок і подрібнюваного порошку складало 20:1. Рентгенофазовий аналіз проводили на приладі ДРОН-3 в CuKα-випромінюванні.

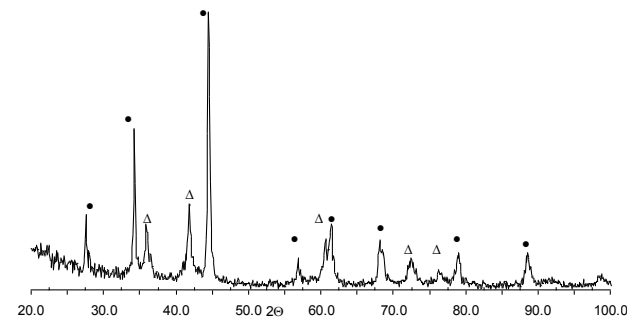
Результати експерименту.



a)



b)



c)

Рис. 1. Рентгенівська дифрактограма, отримана після помелу суміші порошків V₄C і титану протягом: а – 5, б – 15, в – 25 хвилин (□ – Ti, ▼ – V₄C, x – вуглець, □ □ – V₂O₃, ● – TiB₂, Δ – TiC)

Як видно з рис. 1,а після 5 хв помелу на рентгенограмі чітко спостерігаються лінії титану, однак, тільки сильна лінія карбіду бора фіксується. Після 15 хв помелу титан майже повністю зникає, а проявляється тільки лінія (002) площини найлегшого ковзання, інтенсивність якої стає на цьому етапі помелу найбільшою. Основні рентгенівські лінії відповідають фазам TiB₂ і TiC. Утворення нових фаз TiB₂ і TiC після помелу в планетарному млині суміші порошків титану і карбіду бору проходить за механізмом механічно активованого самопорозповсюдженого синтезу. Для порівняння: утворення бориду титану з титану і бору в тих самих умовах подрібнення проходить за 7 хв помелу, а утворення карбіду титану – за 15 хв помелу титану і вуглецю.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ Al–Ni–Gd

Судавацова В.С., Царюк Д.В., Левченко П.П., Кудін В.Г.*

Київ, ІІМ ім.Францевича НАНУ, вул. Кржижановського 3, sud.materials@ukr.net

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка 01033, Київ, вул.

Володимирська, 64; E-mail: kudin@univ.kiev.ua

Сплави, що складаються із Al, Ni або РЗМ характеризуються рядом цінних властивостей – схильністю до аморфізації, оборотної абсорбції водню, магнітними, а також є сильними розкиснювачами та десульфураторами.

Тому для моделювання діаграм стану цих систем та визначення оптимальних умов отримання проміжних фаз, сплавів та лігатур бажано знати їх термодинамічні властивості. Визначення їх для рідких сплавів є складним експериментальним завданням через великі затрати часу, матеріалів, а, особливо, тугоплавкістю та агресивністю. В зв'язку з цим на першому етапі ми зібрали інформацію про термодинамічні властивості сплавів і фаз подвійних обмежуючих підсистем, встановили найбільш достовірні дані і оцінили аналогічні параметри для розплавів потрійної системи Al–Ni–Gd за різними моделями. Для всіх моделей одержано, що мінімум ентальпії змішування припадає на моноалюмінід нікелю, який плавиться при високій температурі (1923 К). Але хід ізоентальпій змішування розплавів системи Al–Ni–Gd відрізняється між собою. Щоб встановити, яка із моделей вірно описує термодинамічні властивості даних розплавів, ми дослідили методом калориметрії термохімічні властивості рідких сплавів цієї системи по променевому перерізу $x_{Al}/x_{Gd} = 1/1$ при 1700 К. Дослідження починали із сплаву $Gd_{0,5}Al_{0,5}$, який поміщали у футерований оксидом ітрію тикель. Калібрування калориметра виконували шляхом введення в рідкий сплав зразків вольфраму масою 0,03-0,6 г на початку, всередині і кінці

досліджу. При додаванні нікелю в алюміній-гадолінійевий розплав фіксували знакозмінні теплові ефекти.

Співставлення визначених методом калориметрії ентальпій змішування рідких сплавів системи Al–Ni–Gd оціненими за різними моделями показало, що найкраще узгодження спостерігається і з розрахованими за моделлю Редліха-Кістера з потрійним внеском $L_0 = 200$ (рисунок). Це не дивно, тому що згідно ізотермічного перерізу діаграми стану системи її компоненти утворюють 10 тернарних інтерметалідів, що свідчить про сильну міжчастинкову взаємодію між різнойменними атомами.

Таким чином, використану нами для розрахунків модель можна застосувати і для інших системи Al–Ni–РЗМ, які досліджені дуже мало але для яких дуже важливо мати інформацію про енергію міжатомної взаємодії в широкому інтервалі концентрацій.

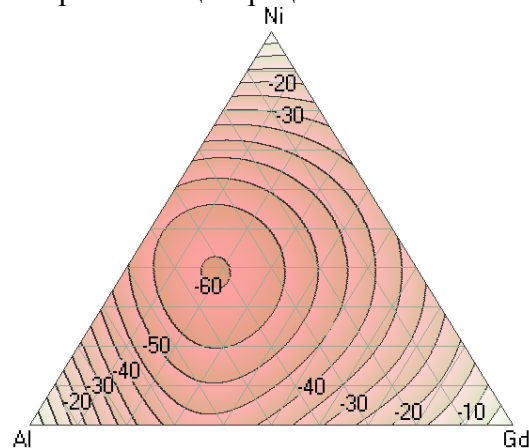


Рисунок. Розраховані ізоентальпії змішування розплавів системи Al–Ni–Gd при 2000 К.

СИНТЕЗ КАРБИДНЫХ ФАЗ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ ГРАФИТОМ И ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ IV-VI ГРУПП

Михайлов В.В., Казак Н.Н., Агафий В.И., Янакевич А.И.

Институт прикладной физики АНМ, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: valentin.mihailov@gmail.com

Методом электроискрового легирования (ЭИЛ) [1] осуществлен синтез карбидных фаз в поверхностных слоях металлов при использовании компактных электродов из графита, титана, хрома, молибдена и вольфрама а также их порошков, поданных в межэлектродный зазор.

Оптимизированы энергетические режимы (энергия разряда, частота и длительность электрических импульсов), при которых на поверхности металлов формируются равномерные и сплошные слои с наибольшим количеством карбидных фаз.

Рентгенофазовый анализ поверхностных слоев после электроискрового легирования показал присутствие в них карбидов TiC , Cr_3C_2 , Mo_2C , WC и W_2C , а также углерода, титана, молибдена, вольфрама в свободном виде. На рис.1. представлены дифрактограммы, полученные с поверхности образцов титана, подвергнутого ЭИЛ графитовым электродом. Эти данные подтверждают ранее полученные результаты на примере ЭИЛ подложки из титана графитовым электродом [2].

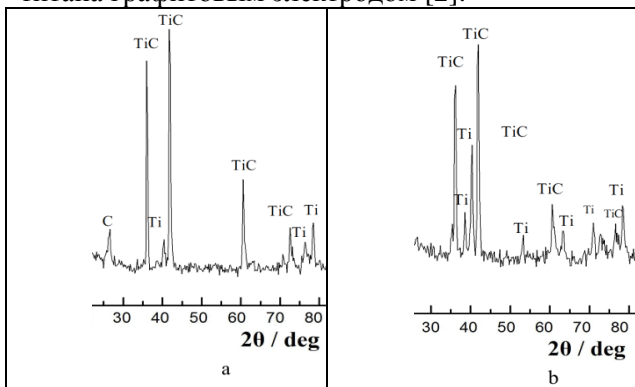


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные с поверхности образцов Ti , подвергнутых ЭИЛ

графитовым электродом на разных режимах (W): а. $W = 0,3$ Дж; б. $W = 1,0$ Дж

При использовании в качестве легирующих элементов порошков вышеуказанных материалов были получены многофазные слои с высокими физико-механическими характеристиками.

Микротвердость сформированных слоев при последовательной обработке электродами из графита и какого-либо переходного металла сравнима с таковой после электроискрового легирования стандартными компактными электродами типа T15K6 или BK8.

Трибологические испытания образцов стали и титана с покрытиями показали значительное (в 7 - 10 раз) увеличение износостойкости в сравнении с подложками без покрытий.

Сделаны выводы о том, что процесс электроискрового легирования электродами из графита и переходных металлов Ti , Cr , Mo и W является менее дорогостоящим и может быть альтернативой модифицированию (упрочнению) рабочих поверхностей деталей стандартными электродами на базе карбидов вольфрама и титана типа BK и ТК.

Литература:

[1] Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Ревуцкий В.М., Парканский Н.Я., Электроискровое легирование металлических поверхностей. Под ред. акад. АН МССР Ю.Н. Петрова, Изд-во «Штиинца», Кишинев 1985.

[2] Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Бачу К. „Особенности электроискрового легирования титана графитом“ «Теория и практика механической и электрофизической обработки материалов». / Материалы международной научнщ-технической конференции Комсомольск-на-Амуре 2009, ч.2, с. 11-19.

Секция 3 (С).

***Покрyтия и пленки на основе
тугоплавких соединений***

СВОЙСТВА ПЛЕНОК СПЛАВА Cr-Co-Cu-Fe-Mn-Ni КАК ФУНКЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ

Шагинян Л.Р., Фирстов С.А., Крапивка Н.А., Даниленко Н.И., Горбань В.Ф., Бритун В.Ф.
Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина, lrshag@yandex.com

Настоящее исследование посвящено установлению роли тока разряда I на мишень, энергии ионов аргона E_i , бомбардирующих растущую пленку, равной величине отрицательного напряжения U_b на подложке, и температуры поверхности конденсации, T_{surf} , в формировании ее состава и структуры. Пленки высокоэнтропийного сплава (ВЭС) CrCoCuFeMnNi осаждали методом магнетронного распыления в аргоне ($P_{Ar}=3-5 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.) на постоянном токе.

Структуру пленок исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), состав определяли методом дисперсионного анализа рентгеновского излучения, температуру поверхности конденсации измеряли по методике, описанной в [1]. Микротвердость пленок измеряли на установке “Микронгамма” при нагрузке до 0.05 Н.

Измерения T_{surf} и температуры подложки T_{sub} как функций I и U_b показали, что с ростом как тока I , так и U_b , температура поверхности T_{surf} растет заметно быстрее, чем T_{sub} , а их разница достигает 100–110 К.

Состав пленок, полученных в отсутствии ионной бомбардировки (ИБ) соответствовал исходному составу сплава. С повышением U_b обнаружилось обеднение пленки медью и марганцем (Рис). Вероятная причина этого явления – селективное распыление Cu и Mn с поверхности конденсации, как компонентов, наименее химически связанных с остальными компонентами сплава.

Рентгенофазовый анализ распыляемого сплава показал, что его структура состоит из двух ГЦК-фаз: $a_1=3.61$ и $a_2=3.68$ Å. Объем основной 76%. Электронографический анализ пленок показал, что пленки также двухфазны. Основная фаза ГЦК - $a_1=3.73$ Å. Вторая фаза, объем которой заметно меньше, ОЦК с $a_2=3.00$ Å. Ее объем заметно снижался, если пленку осаждали условиях ионной бомбардировки (ИБ) при $U_b = -200$ В. Вопрос происхождения ОЦК-фазы пока остается открытым.

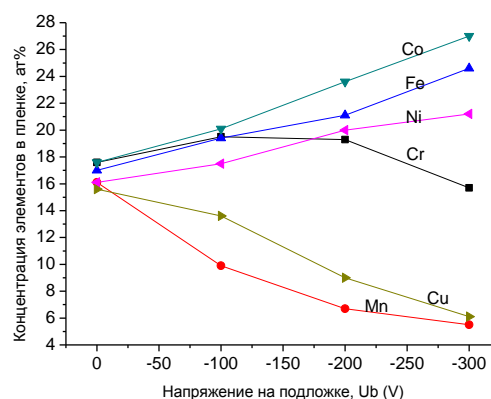


Рис. Зависимость концентрации элементов в пленке как функция U_b .

Исследования микроструктуры пленок показали, что размер ОКР ГЦК фазы в среднем больше, чем в ОЦК фазе. Характерного увеличения ОКР с увеличением интенсивности ИБ не обнаружено. Вероятная причина этого – недостаточная энергия ИБ (200 эВ) для этого ВЭС.

Измерения микротвердости показали, что максимальную микротвердость ($H \sim 23$ ГПа) имели пленки, осажденные при $U_b = -100$ В. Пленки, осажденные при $U_b = -200$ В имели $H \sim 18$ ГПа. Причины этого эффекта не ясны. Возможные: повышение плотности пленки, изменение ее микроструктуры и интенсификация диффузионных процессов под влиянием повышенной T_{surf} .

Вывод. Важнейшим технологическим параметром, позволяющим получать пленки с оптимальными характеристиками – минимальным объемом второй фазы, размером зерна, плотностью, механическими свойствами, является их ионная бомбардировка с энергией ~ 100 эВ.

[1]. *Shaginyan L.R.* The Mechanisms of Formation of Thin Films and Coatings Deposited by Physical Vapor Deposition Technology.—К.: Akadempriodyka, 2017.—174 p.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК СПЛАВА СОСТАВА Cr-Co-Cu-Fe-Ni

Шагинян Л.Р., Фирстов С.А., Крапивка Н.А., Котко А.В., Бритун В.Ф., Горбань В.Ф., Копылов И.Ф.

Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина, lrshag@yandex.com

Фундаментальные свойства пленки – ее состав, кристаллическая и микроструктура, определяющие все прочие свойства, зависят от технологических условий ее получения.

Настоящее исследование посвящено выяснению влияния тока разряда I на мишень, энергии ионов аргона бомбардирующих растущую пленку E_i , равную величине отрицательного напряжения U_b на подложке, и температуры поверхности конденсации, T_{surf} , на ее состав и структуру. Пленки высокоэнтропийного сплава (ВЭС) CrCoCuFeNi осаждали методом магнетронного распыления в среде аргона на постоянном токе.

Структуру пленок исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), состав определяли по спектрам энергетических потерь электронов, температуру поверхности конденсации измеряли по методике, описанной в [1]. Микротвердость пленок измеряли на установке “Микрон-гамма” при нагрузке до 0.05 Н.

Измерения T_{surf} и температуры подложки T_{sub} как функций I и U_b показали, что с ростом как тока I , так и U_b , температура поверхности T_{surf} растет заметно быстрее, чем T_{sub} , а их разница достигает 100–120 К.

Состав пленок, полученных в отсутствие ионной бомбардировки (ИБ) соответствовал исходному составу сплава. Обоеднение пленки медью с повышением U_b (Рис.) ранее было обнаружено для пленок сплава AlCoCrCuFeNiV [2]. Причина этого явления – распыление меди с поверхности конденсации, как компонента, наименее химически связанного с остальными компонентами сплава.

Рентгенофазовый анализ распыляемого сплава показал, что его структура двухфазна, обе ГЦК с параметрами решетки $a=3.67$ и $a=3.61$ Å. Электронографический анализ пленок подтвердил, что пленки, осажденные без ионной бомбардировки, также двухфазны с параметром ГЦК-фазы $a=3.68$ Å. Объем же

ОЦК фазы крайне мал и эта фаза отсутствует в пленках, осажденных с ИБ при $U_b = -200$ В.

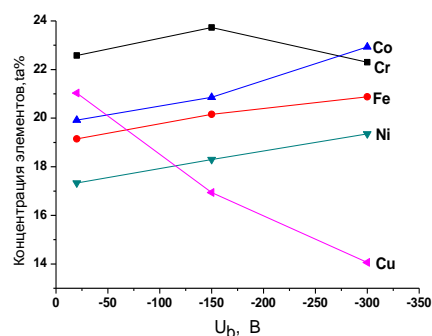


Рис. Зависимость концентрации элементов в пленке как функция U_b .

Исследования микроструктуры пленок показали, что размер ОКР в пленке растет с увеличением U_b и I . Причина этого – повышение температуры поверхности конденсации по мере увеличения потока энергии, доставляемой на нее ионами и распыленными частицами.

Измерения микротвердости показали, что максимальную твердость (~19 ГПа) имели пленки, осажденные при $U_b = -100$ В. Этот эффект является следствием повышения плотности пленки, изменения ее микроструктуры и интенсификацией диффузионных процессов под влиянием повышенной T_{surf} .

Таким образом показано, что свойствами пленок ВЭС можно эффективно управлять с помощью технологических параметров, изменяющих энергетические условия на поверхности роста.

[1]. *Shaginyan L.R.* The Mechanisms of Formation of Thin Films and Coatings Deposited by Physical Vapor Deposition Technology.—К.: Akadempriodyka, 2017.—174 p.

[2]. *Л.Р.Шагинян, С.А.Фирстов, В.Ф.Горбань, Н.А.Крапивка.* Свойства покрытий из высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCuV, получаемых методом магнетронного распыления. Сверхтвердые материалы – 2016. №1. - с.33-44.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА НА ТИТАНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕЛАМИНА

Бондаренко М.Э., Силенко П.М., Губарени Н.И., Хижун О.Ю., Остаповская Н.Ю.

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАНУ, ул. Кржижановского 3, 03680 Киев, Украина, e-mail: mebondarenko@ukr.net

Задача эффективного получения водорода как экологически чистого источника энергии посредством фотоэлектрохимического разложения воды является одним из наиболее перспективных направлений зеленой энергетики – энергетики будущего. В настоящее время проводится интенсивный поиск новых фотоэлектродных материалов для этого процесса. Диоксид титана является одним из самых распространенных фотоанодных материалов благодаря дешевизне, простоте в изготовлении, устойчивости в фотокоррозионных растворах электролитов и фотокаталитической активности в ультрафиолетовой области спектра, единственным его недостатком является отсутствие активности в видимом диапазоне солнечного излучения [1]. Полимерный полупроводник, нитрид углерода, может выступать в роли материала фотоэлектрода в процессе выделения водорода из воды при видимом свете. В настоящем эксперименте тонкие пленки $g\text{-C}_3\text{N}_4$ осаждали на поверхности Ti подложек двумя способами – CVD методом и осаждением из водной суспензии предварительно синтезированного из меламина графитоподобного нитрида углерода. В качестве подложки использовали титановую фольгу толщиной 0.5 мм и площадью около 0.5 см². Порошок $g\text{-C}_3\text{N}_4$ для приготовления водной суспензии нитрида углерода синтезировали по методике, разработанной нами ранее [2-4]. Синтез пленок методом CVD проводили в интервале 500–550°C, в качестве прекурсора использовали меламин. В дифрактограммах всех образцов (рис.1а) присутствуют только два рефлекса (при $2\theta=12.40$ (0.714 нм) и 27.49° (0.324 нм)), которые характерны для нитрида углерода. В связи с малой толщиной $g\text{-C}_3\text{N}_4$ покрытия (субмикронной согласно данным СЭМ (рис.1в, з)), дифракционная линия при $2\theta=27.49^\circ$, характеризующая межплоскостное расстояние (0.324 нм) между смежными азот-углеродными плоскостями, имеет значительно меньшую интенсивность, чем линия порошкообразного нитрида углерода.

Вследствие малой толщины пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, их ИК спектры более слабо структурированы. Однако, в ИК спектрах всех трех образцов (рис. 1б) присутствует как полоса поглощения при 810 см^{-1} , так и ряд отчетливых интенсивных полос в области $1200\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, характеристических для ИК спектра $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

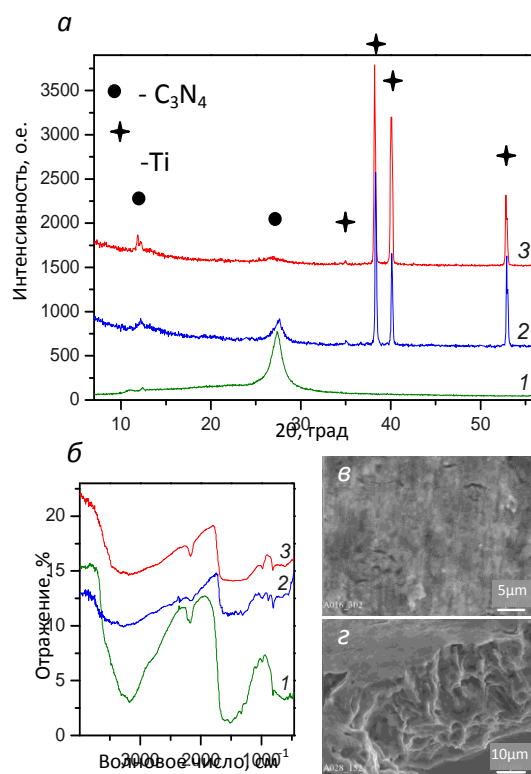


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные (а) и ИК спектры (б): 1 – порошка $g\text{-C}_3\text{N}_4$, пленок $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученных: 2 – CVD методом, 3 – методом осаждения из водной суспензии; СЭМ пленки C_3N_4 (в) и торца Ti подложки с пленкой C_3N_4 (з)

References:

- [1] D.B. Danko, P.M. Silenko, A.M. Shlapak et al, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 114 (2013) 172–178.
- [2] A. Kharlamov, M. Bondarenko, G.Kharlamova, Diamond Relat. Mater. 61 (2016) 46-55.
- [3] A. Kharlamov, M. Bondarenko, G. Kharlamova, N. Gubareni, Diamond Relat. Mater. 66 (2016) 16-22.
- [4] A. Kharlamov, M. Bondarenko, G. Kharlamova, V. Fomenko, J. Solid State Chem. 241 (2016) 115-120.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МНОГОКАМЕРНЫМ ДЕТОНАЦИОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ

Маркашова Л.И. ⁽¹⁾, Григоренко Г.М. ⁽¹⁾, Бердникова Е.Н. ⁽¹⁾, Тюрин Ю.Н. ⁽¹⁾,
Колисниченко О.В. ⁽¹⁾, Титков Е.П. ⁽¹⁾, Половецкий Е.В. ⁽¹⁾

⁽¹⁾Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины, ул. Казимира Малевича, 11,
03650, Киев, Украина, e-mail: omberdnikova@gmail.com

В современной промышленности актуальной задачей является повышение надежности и долговечности рабочих поверхностей изделий, работающих в условиях высоких температур и давлений, износа, нагрузок и т.д. Одним из перспективных способов повышения эксплуатационных свойств и долговечности таких изделий является нанесение на их поверхности покрытий с применением различных технологий напыления [1 - 2]. Востребованным направлением получения композиционных покрытий является применение многокамерного детонационного метода напыления порошков различных систем [3 - 4].

Целью данной работы является исследование структуры (фазового состава; микротвердости; размеров зеренной и субзеренной структуры; плотности дислокаций; дисперсных микро- и нано-частиц, их состава и распределения) и свойств покрытий: Ni-Cr-Si; WC-Co-Cr; Cr₃C₂-NiCr; Cr₃C₂-TaC-NiCr; Al₂O₃-Ti; Al₂O₃-Al; ZrSiO₄, нанесенных на различные материалы подложек (сталь, медь, алюминий, титан и др.).

1. A. Ya. Kulik, Yu. S. Borisov, A. S. Mnushin, M. D. Nikitin. Gas Thermal Spraying of Composite Powders. Leningrad, Mashinostroenie, 1985, 199pp.
2. Yu. S. Borisov, A. L. Borisova. Plasma Powder Coatings. Kiev, Tekhnika, 1986, 223pp.
3. Yu. Tyurin, A. Pogrebnyak, O. Kolisnichenko, I. Duda. Comparative Analysis of Cumulative-Detonation and HVOF Equipment for Thermal Spray Coatings. The hardening technology, 2009, 5, 27-33.
4. Yu. Tyurin, O. Kolisnichenko, M. Polshuk. Cumulatively-detonation Device for Thermal Spray Coatings. Microstructural Characteristics of High Velocity Oxygen, 2009, 44, 7.
5. L. Markashova, Yu. Tyurin, O. Kolisnichenko, et al. Structural-phase State of Ni-Cr Protective

Исследования структуры проводили с применением комплекса экспериментальных методов современного материаловедения, включая: оптическую металлографию (Neophot-32 и Versamet-2, Япония; Leco-M400, США), аналитическую растровую электронную микроскопию (Philips SEM-515, Нидерланды), а также просвечивающую микродифракционную электронную микроскопию (JEOL JEM-200CX, Япония) [5 - 7].

Установлено, что наибольший вклад - до 60% в интегральное упрочнение материала покрытий вносят дисперсные частицы фазовых выделений в матрице покрытий; до 20% субзеренное упрочнение; до 15% дислокационное упрочнение при равномерном распределении плотности дислокаций. Высокий уровень механических свойств и трещиностойкость покрытий обеспечиваются за счет оптимального структурно-фазового состава, мелкой зеренной (размер зерна 10...30 мкм) и субзеренной (размер субзерна 0,2...0,5 мкм) структуры при равномерном распределении упрочняющих фаз (размером 10...100 нм) и дислокационной плотности.

Coatings Deposited by Method of Cumulative-Detonation Spraying. Proceedings of the Sixth International Conference "Laser Technologies in Welding and Materials Processing", 2013, 60.

6. L. Markashova, Yu. Tyurin, O. Kolisnichenko, et al. Structure-phase Condition of Wear-resistant Composite Coatings of Cr₃C₂-NiCr System, Deposited using Multi-Chamber Detonation Installation. Proceedings of Seventh International Conference "Mathematical Modelling and Information Technologies in Welding and Related Processes", 2014, 37.

7. L. Markashova, Yu. Tyurin, O. Kolisnichenko, et al. New composite Coatings, their Structure and Properties. 4th International Conference "Nanotechnologies", October 24 - 27, 2016, Tbilisi, Georgia Nano - 2016, p. 143.

СТРУКТУРНО- ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В ПЛАЗМЕННОМ ПОКРЫТИИ ZrB₂-SiC-AlN НА C/C-SiC ПОДЛОЖКЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРЕВА

Григорьев О.Н., Подчерняева И.А., Борисов Ю.С.⁽¹⁾, Юречко Д.В.,
Грищенко А.П.⁽¹⁾, Васильковская М.А.

⁽¹⁾ – Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев-142, Украина, 03680, ул. Кржижановского 3, iripodcher@gmail.com;

⁽²⁾ – Институт электросварки имени Е. О. Патона НАН Украины, Киев-150, Украина, 03680, ул. Казимира Малевича 11,

Ультравысокотемпературная керамика (УВТК) на основе ZrB₂ системы ZrB₂-SiC вызывает постоянный интерес исследователей в связи с ее высокой стойкостью к высокотемпературному окислению (ВТО). Результатом окисления компонентов базовой системы ZrB₂ + 20SiC является образование диоксида циркония и диоксида кремния. Диоксид кремния образует на поверхности тонкую пленку, выполняющую основную защитную функцию. Недостатком базовой системы является низкая термодинамическая стойкость диоксида кремния (до 1700 °С). Составом наружной оксидной пленки и окалина, соответственно и их свойствами, можно управлять введением новых компонентов в базовую систему.

Целью работы является выяснение механизма ВТО плазменного покрытия состава (масс. %) 60ZrB₂-20SiC-20AlN на графите Si—C/C путем изучения структурно-фазового состояния как исходного покрытия, так и после его окисления в режиме термоциклирования.

Покрытия наносили на плазменной установке УПУ-3Д. Высокотемпературное окисление в режиме термоциклирования осуществляли с использованием высокотемпературных сверхзвуковых кислород-пропанбутановых потоков горелки, обеспечивающих температуру в струе ~ 2000 °С. Образец с покрытием нагревали циклически в течение 15 циклов длительностью 2 мин каждый до температуры ~ 2000°С. Суммарное время нагрева составляло 30 мин. В качестве подложки использовали графит, армированный углеродными волокнами с пропиткой кремнием производства фирмы DLR (Германия). Микроструктуру и локальный количественный элементный анализ поперечного сечения и поверхности покрытия изучали с использованием микроанализатора РЭМ-106И с приставкой ЭДАР. РФА поверхности покрытия осуществляли в Cu K_α-излучении на приборе ДРОН-3М.

Покрытие толщиной 320...370 мкм характеризуется гетерофазной структурой и плотным прилеганием к основе без пор и трещин. Основной фазой исходного покрытия является ZrB₂, а также AlN и SiC, что соответствует составу напыляемого композиционного порошка. Небольшое количество ZrC образуется за счет окисления поверхности покрытия и диффузии углерода из подложки в процессе нанесения.

После ВТО в результате интенсивного фазообразования в покрытии образуется ZrO₂ моноклинной модификации в качестве основной фазы и муллит (кианит) состава Al₂SiO₅. В небольшом количестве присутствует также циркон ZrSiO₄.

На окисленной поверхности покрытия формируется тонкая оксидная пленка толщиной порядка нескольких мкм, состав которой, согласно локальному элементному анализу, соответствует муллитному твердому раствору на основе диоксида кремния. Такая пленка, обладающая повышенным сопротивлением диффузии кислорода, должна увеличить сопротивление покрытия к ВТО по сравнению с базовой системой. Это подтверждается положительными результатами окисления исследованных образцов с покрытием. После нагрева в течение 30 мин. в условиях термоциклирования при температуре ~ 2000 °С в высокотемпературной сверхзвуковой струе кислород – пропан - бутановой горелки покрытие не отслаивалось, трещины и дефекты на поверхности, а также в объеме покрытия отсутствовали. Скорость окисления составляла < 7 мкм/мин. На основе полученных экспериментальных данных предложен механизм высокотемпературного окисления плазменного покрытия в режиме термоциклирования (2000 °С, 30 мин). Он состоит в образовании окалина на основе муллитного твердого раствора Al₂SiO₅, упрочненного сфероидизированными частицами m-ZrO₂.

ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ Fe(Ni)CrBSiC-TiB₂ ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСНЕННІ

Уманський О. П., Стороженко М. С., Кошелев М.П., Тимофєєва І.І., Васильківська М.А.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України
м. Київ, вул. Крижанівського 3, storozhenkomary@ukr.net

Важливою характеристикою композиційних порошкових матеріалів для газотермічного наплення захисних покриттів є стійкість до високотемпературного окиснення, по якій можна оцінити можливість експлуатації матеріалу при високих температурах. Метою даної роботи є дослідження впливу добавок TiB₂ на стійкість до окиснення композиційних порошкових матеріалів на основі самофлюсівного сплаву ПГ-Ж14 (Fe(Ni)CrBSiC).

Визначення температурних параметрів окиснення порошків композиційних матеріалів систем Fe(Ni)CrBSiC-20%TiB₂ проводили на приладі Derivatograph Q –1500–D до 800 °C на повітрі. Вивчення складу оксидів, що утворились на поверхні зразків композиційних матеріалів, проводили методом мікрорентгеноспектрального аналізу з допомогою електронного мікроскопу JEOL–9500FS та методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі Дрон-3.

Композиційні матеріали системи Fe(Ni)CrBSiC-TiB₂ отримували методом спікання в вакуумі при температурі 1100 °C. Структура композиційного матеріалу системи Fe(Ni)CrBSiC-TiB₂ складається з металевої матриці на основі нікелю-заліза та розподілених в ній зерен дибориду титану та складних боридів хрому-молібдену-заліза.

На ДТА-кривій композиційного матеріалу Fe(Ni)CrBSiC-TiB₂ наявні два температурні піки: перший екзоефект спостерігається при температурах 445-550 °C, а другий - в інтервалі температур 570-730 °C (Рис. 1).

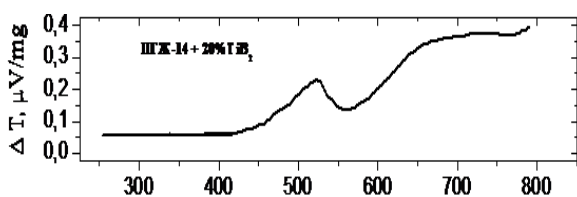


Рис. 1. ДТА-крива композиційного матеріалу Fe(Ni)CrBSiC-TiB₂

На рис. 2. представлено структуру поверхні композиційного матеріалу Fe(Ni)CrBSiC-TiB₂ після окиснення при 500 °C протягом 1 години. За даними мікрорентгеноспектрального та рентгенофазового аналізів при температурах 445-550 °C відбувається процес окиснення дибориду титану з утворення на поверхні зразка оксидів титану та бору:

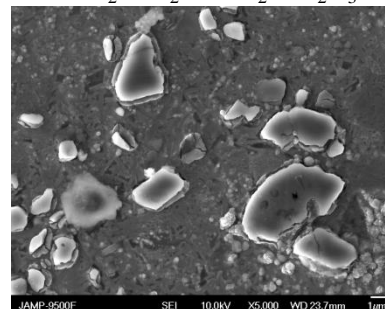
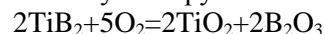


Рис. 2. Структура композиційного порошкового матеріалу Fe(Ni)CrBSiC-TiB₂ окисненого протягом 1 години при 500 °C

В результаті вивчення структури композиційного матеріалу системи Fe(Ni)CrBSiC-TiB₂, окисненого при 700 °C, встановлено, що в даному разі відбувається селективне окиснення металевої матриці з утворенням оксидів заліза та кремнію (Рис.3).

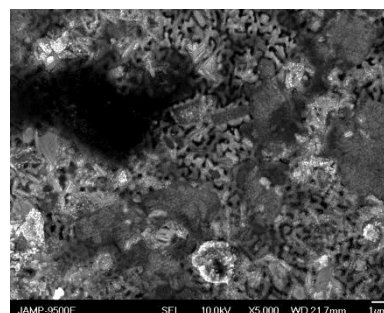


Рис. 3. Структура композиційного порошкового матеріалу Fe(Ni)CrBSiC-TiB₂ окисненого протягом 1 години при 700 °C

ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ И СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРУШЕНИЮ КРОМОК ТВЕРДОСПЛАВНЫХ РЕЖУЩИХ ИНСТРУМЕНТОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ РАБОЧИМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Родичев Ю. М.⁽¹⁾, Сорока Е. Б.⁽¹⁾, Хворостяный В. В.⁽¹⁾, Майборода В. С.⁽²⁾

⁽¹⁾Институт проблем прочности имени Г. С. Писаренко НАН Украины, 01014, Киев, ул. Тимирязевская, 2, khvorostiany2018@gmail.com

⁽²⁾НТУУ «КПИ имени Игоря Сикорского», 03056, Киев, пр-т Победы, 37

Для повышения производительности и увеличения срока службы режущего инструмента, используемого при обработке металлов и сплавов на тяжелых станках, широко применяют различные способы модификации его рабочих поверхностей. Таковыми являются магнитно-абразивная обработка (МАО) и нанесение специальных износостойких покрытий. Улучшение работоспособности твердосплавных пластин достигается за счет высокого качества поверхности и повышенной твердости, снижения коэффициента трения покрытия, приводящего к уменьшению сил резания и повышению теплоотвода в контактной зоне. Нанесение покрытий дает возможность исключить из технологического процесса использование смазочно-охлаждающих жидкостей, что снижает себестоимость готовой продукции и оказывает позитивное влияние на состояние окружающей среды.

Во время работы режущий инструмент подвергается различным механизмам износа, что в итоге приводит к потере им своих функциональных свойств. Наряду с абразивным истиранием рабочей кромки значительную роль играет ее хрупкое разрушение, что проявляется в скалывании и выкрашивании материала. Хрупкость нанесенного покрытия может рассматриваться в качестве ограничивающего фактора применимости обрабатываемого инструмента, повышая при этом вероятность его отказа. В этой связи представляется чрезвычайно важным определять повреждаемость и сопротивление разрушению твердосплавных пластин при краевом локальном нагружении, в условиях приближенных к эксплуатационным. Нахождению путей решения данной задачи, имеющую научную и практическую ценность, посвящено настоящее исследование.

Механическое поведение режущих пластин из твердого сплава ВК8 изучалось в испытаниях методом контактного сканирования цилиндрическим пуансоном вдоль кромки образца. Для исследований были выбраны пластины в исходном состоянии и с

модифицированными рабочими поверхностями, полученными при обработке МАО и/или нанесении различного рода вакуум-плазменных износостойких покрытий.

Вследствие проведения сканирования кромки на боковой поверхности пластины образовывались полуэллиптического вида хрупкие сколы. Критерием повреждаемости и сопротивления разрушению рассматривали средние значения характерного размера скола и отношения приложенной нагрузки к этому размеру скола соответственно.

Применение статистического анализа результатов испытаний на основе распределения Вейбулла позволяет получать обоснованные определения гарантированного уровня данных прочностных характеристик материалов. Вместе с мономодальными аппроксимациями экспериментальных зависимостей распределений для повышения точности аналитической аппроксимации в области низких значений, которые являются определяющими с точки зрения работоспособности материалов и характеризуют случаи образования крупных краевых сколов, выполняли бимодальные аппроксимации.

По результатам экспериментального исследования и проведенной статистической обработки данных, были получены оценки влияния различных способов модификации поверхностей твердосплавного режущего инструмента. После обработки МАО пластины характеризовались меньшей повреждаемостью в сравнении с образцами в исходном состоянии. Однако нанесение износостойких покрытий снижает сопротивление режущей кромки разрушению и увеличивает степень ее повреждаемости. Показано, что для достоверного прогнозирования механического поведения твердосплавных материалов при локальном краевом нагружении необходимо использовать комплекс результатов, включающий как экспериментальные, так и статистически обоснованные данные.

БИОМИНЕРАЛИЗАЦИЯ РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРИБОЭЛЕМЕНТОВ

Белевцев Р.Г.⁽¹⁾, Лабунец В.Ф.⁽²⁾, Борисенко Ю.А.⁽²⁾, Городыцкий Р.В.⁽²⁾

¹Институт геохимии окружающей среды НАН Украины

пр-т Академика Палладина, 34А Киев-142, 03680, igns@nas.gov.ua

²Национальный авиационный университет,

Украина, 03058, Киев, пр. Космонавта Комарова 1, nau12@ukr.net

Современные технологические методы поверхностного упрочнения открывают неограниченные возможности для создания защитных структур триботехнического назначения. Формирования таких структур на рабочих поверхностях деталей машин, механизмов и технологической оснастки способствует повышению их надежности, долговечности и производительности труда.

Перспективным направлением разработки новых технологий триботехнического назначения является синтез комбинированных методов нанесения покрытий на контактные поверхности рабочих органов трибосистемы. Для улучшения процессов приработки на поверхность покрытий наносят тонкие биопленки. Сущность такой технологии заключается в том, что биопленки, которые формируются на рабочей поверхности являются местом взаимодействия бактерий циклов серы, хлора, фосфора, т.е. местом развития биохимических процессов. В результате этих процессов происходит биоминерализация, которая способствует накоплению биогенных продуктов (элементарная сера, сульфиды, хлориды, фториды, селениды, квасцы и т.д.), способных до модификации контактуемых поверхностей трибосистемы [1].

Цель исследования – влияние биопленок на процессы приработки покрытий.

Формирование биопленок на покрытиях изучали в двух вариантах: на среде Постгейта "В" с сульфатом закиси железа и на той же среде с сульфатом натрия, то есть без Fe(II). Сульфид железа накапливался и в биопленках, сформированных на поверхности этих сплавов [2].

Микроскопические исследования биопленок показали, что образовывался небольшой осадок сульфидов.

Эти наблюдения свидетельствуют о роли Fe(II) как экологического фактора, который

оказывает существенное влияние на структуру биопленки. В частности, равномерное распределение клеток сульфат восстановительных бактерий обуславливает и равномерное распределение сульфидов, которые играют важную роль в модификации поверхности металлов, которые изучаются.

Влияние 3 % молибденовой кислоты на биопленки, сформированные сульфат восстановительными бактериями на покрытиях изучался в двух аспектах. Главное внимание было уделено поисковым экспериментальным исследованием для образования молибденитового покрытия на поверхности биопленок. Исследовано образование наночастиц соединений Mo на поверхности бактериальных клеток и в экзополимерном веществе. Удалось наблюдать иммобилизацию Mo как диффузно - на бактериях и экзополимере, так и в виде сферических наночастиц.

Выводы. Тонкие биопленки существенно улучшают процес приработки. Период начального износа сокращается, его интенсивность и силы трения незначительны, процессы схватывания не развиваются, а возникшие вторичные структуры способствуют оптимизации микрорельефа рабочих поверхностей для данных условий трения.

Список литературы.

1. Трибология: учебник / М.В. Киндрачук, В.Ф. Лабунец, М.И. Пашечко, Е.В. Корбут. – Изд-во НАУ «НАУ – друк». – 2009. – 392 с.
В.Ф. Лабунец Утворення антифрикційних мінеральних сірковмісних біопокриттів на конструкційних матеріалах / В.Ф. Лабунец, В.М. Шмаров, Р.Я. Белевцев, И.А. Козлова, В.В. Присяжнюк // Вісник Вінницького політехнічного інституту. – № 1 (118) 2015. – с. 162-168.

SOME SURFACE PROPERTIES OF SOLID LUBRICANT COATING (MoS₂) DUE TO A LOW FREQUENCY IMPACT IN AN INDENTER ENVIRONMENT OF A METAL BODY

K.Brahimi^{1*}, K. Hamouda^{1*}, K. Djender^{1*}, V.Ivanov^{2*}, A. P Babichev^{2*}
⁽¹⁾University of Sciences and Technology, Bab Ezzouar, Algeria, kbrahimi@usthb.dz
⁽²⁾Don State Technical University, Rostov on Don, Russia

This work discusses the opportunity of applying mechanical vibrations technology to improve quality and the performance of the surface condition of the solid lubricant (MoS₂) coating.

Solid lubricant coating properties allow better sliding of the contacting surfaces, a significant reduction in the coefficient of friction and a

reduction in the wear of the friction pairs.

Using a solid lubricant coating (MoS₂), the research results show that reduction of the coefficient of friction to three to nine times, and the wear resistance increases from four to twenty times. In addition, a search for nano-reliefs covering the surface and the powder (MoS₂) was carried out

SYNTHESIS AND ANALYSIS OF THE WEAR AND ROUGHNESS

Sayah. T.⁽¹⁾, Bouti. S.⁽¹⁾

⁽¹⁾USTHB, Faculty of Mechanical Engineering, Algiers 16111, Algeria,
sayahtahardz@yahoo.fr, boutisamir1@gmail.com

The frictional behavior of sintered composite materials based on titanium carbide and nickelide forms the basis for the preparation of structural materials products and operating in the high temperature. The effect of the structural state on the changes in the physical and mechanical properties of composite materials on nitrides, carbides and borides of transition metals is analyzed. Complex investigations into the physicomaterial properties and heat resistance of fabricated materials are performed [1]. The wear patterns of the composite materials were analyzed [2] in tribological tests Fig 1.

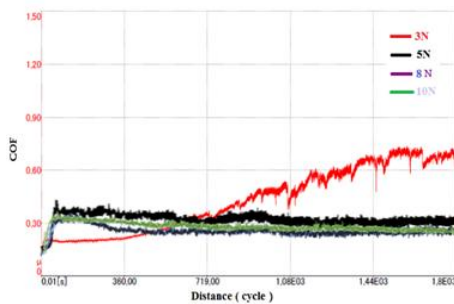
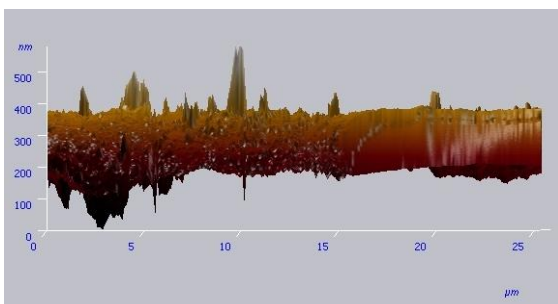


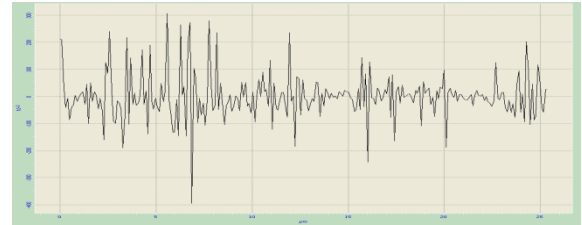
Figure1: Variation in friction coefficient as a function of sliding speed distance and applied load (: 0.35 m / s)

It was also found that the spacing had the greatest effect on the friction coefficient and the wear volume decreased with the increasing of the spacing [3].

The essential differences in the surface topography of samples loaded in dry conditions are confirmed in the analysis of the roughness parameter evolution [4] fig 2. a. The following 2D parameters were considered: In the unloaded state, flattened asperities can be observed on the deformed surface Fig 2.b.



(a)



(b)

Figure2: a)- measurement 2D of surface topography in order to investigate its frictional behaviour. b) Profile corresponding to real area.

The predicted values were compared with experimental results Table 1.

Table: Roughness parameters of the deformed surfaces of the samples in figure 1.a

Max	Min	Ry	Rz
577,339 nm	430,073 nm	147,266 nm	506,714 nm
Average	Ra	Rq	Dispersion
510,674 nm	28,7048 nm	511,831 nm	34,3946 nm
Rsk	Rka	Entropy	Redundancy
-0,157453	-0,696865	7,88768	-0,0936811

The composite materials were shown to significantly enhance the hardness, as well as heat and wear resistances, of the composite materials and are recommended for use in the protection of critical components

References

- [1] Wang. YG, Yan. XP, Li B, Tu. GC. *Synthesis and Spark Plasma Sintering of Soft Magnetic Composite in a Fe2O3–Al System by Mechanical Alloying*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 17, Number 4, April 2017, pp. 2453-2456(4)
- [2] V.V. Monikandan et al. *Dry sliding wear studies of aluminum matrix hybrid composites*, Resource-Efficient Technologies 2 (2016) S12–S24
- [3] S. Roy, P. Sahoo, *Friction performance optimization of chemically deposited Ni-P-W coating using Taguchi method*, ISRN Tribology, (2013) pp. 1–9
- [4] K.J. Kubiak, T.G. Mathia, S. Fouvry, *Interface roughness effect on friction map under fretting contact conditions*, Tribology International (2010)43(8) pp. 1500-1507.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ WC, TiC, Mo₂C i TiB₂ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Паустовский А.В., Ткаченко Ю.Г., Куринная Т.В., Губин Ю.В.,
Терещенко В.С., Христов В.Г.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины, Украина, Киев,
ул. академика Кржижановского, 3, dep65@ipms.kiev.ua

С целью формирования твердых износостойких электроискровых покрытий на металлической подложке были разработаны новые электродные материалы на основе WC, TiC, Mo₂C i TiB₂.

Было исследовано влияние технологии изготовления электродных материалов на процесс массопереноса и свойства покрытий.

Полученные сплавы имеют мелкодисперсную структуру с размером зерен основной фракции 1-2 мкм, твердостью 26-30 ГПа.

Исследованы структура и функциональные характеристики электроискровых покрытий из разработанных сплавов: твердость 14-24 ГПа, толщина 40-120 мкм.

Окалиностойкость покрытий из разработанных материалов существенно выше по сравнению с покрытиями из сплава T15K6, а стойкость полученных покрытий при абразивном износе и износе в условиях сухого трения скольжения свидетельствуют о возможности эффективного использования электроискровых покрытий из разработанных электродных материалов для упрочнения быстроизнашивающихся деталей машин и механизмов.

Исследован способ послойного нанесения на металлическую поверхность электроискрового покрытия из металла группы

Cu, In, Pb, Cd, Sn и покрытия из Ti, V, W, карбидов или твердых сплавов типа ВК, что позволило существенно повысить качество и износостойкость металлических поверхностей по сравнению с покрытием без подслоя.

Установлено, что спеченные электродные материалы состава (10-30) мас.% сплава (Ni-Cr-Si-B) – ВК6 позволяют формировать электроискровые покрытия толщиной до 100 мкм и микротвердостью 12,3-14,2 ГПа.

Износостойкость и долговечность таких покрытий существенно выше, чем у покрытий, полученных при использовании стандартного твердого сплава ВК6.

Были нанесены покрытия электродом из материала ВК6–10% (Ni,Cr,Si,B).

Такой композитный материал обеспечивает высокую стойкость при газоабразивном износе. Толщина сформированного покрытия составляет 80-100 мкм, а микротвердость 14,0 ГПа.

Практический опыт подтвердил эффективность использования процесса электроискрового поверхностного упрочнения и восстановления изношенных металлических поверхностей деталей машин, технологического оборудования и инструментов

СИНТЕЗ КАРБИДНЫХ ФАЗ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ ГРАФИТОМ И ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ IV-VI ГРУПП

Михайлов В.В., Казак Н.Н., Агафий В.И., Янакевич А.И.

Институт прикладной физики АНМ, ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, e-mail: valentin.mihailov@gmail.com

Методом электроискрового легирования (ЭИЛ) [1] осуществлен синтез карбидных фаз в поверхностных слоях металлов при использовании компактных электродов из графита, титана, хрома, молибдена и вольфрама а также их порошков, поданных в межэлектродный зазор.

Оптимизированы энергетические режимы (энергия разряда, частота и длительность электрических импульсов), при которых на поверхности металлов формируются равномерные и сплошные слои с наибольшим количеством карбидных фаз.

Рентгенофазовый анализ поверхностных слоев после электроискрового легирования показал присутствие в них карбидов TiC, Cr₃C₂, Mo₂C, WC и W₂C, а также углерода, титана, молибдена, вольфрама в свободном виде. На рис.1. представлены дифрактограммы, полученные с поверхности образцов титана, подвергнутого ЭИЛ графитовым электродом.

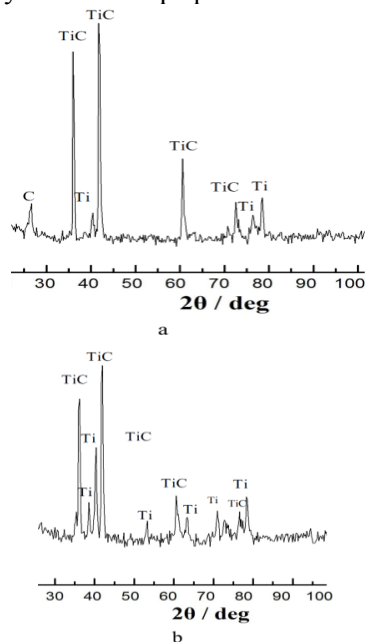


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные с поверхности образцов Ti, подвергнутых ЭИЛ графитовым электродом на разных режимах (W): а. W = 0,3 Дж; б. W = 1,0 Дж

Эти данные подтверждают ранее полученные результаты на примере ЭИЛ подложки из титана графитовым электродом [2].

При использовании в качестве легирующих элементов порошков вышеуказанных материалов были получены многофазные слои с высокими физико-механическими характеристиками.

Микротвердость сформированных слоев при последовательной обработке электродами из графита и какого-либо переходного металла сравнима с таковой после электроискрового легирования стандартными компактными электродами типа T15K6 или BK8.

Трибологические испытания образцов стали и титана с покрытиями показали значительное (в 7 - 10 раз) увеличение износостойкости в сравнении с подложками без покрытий.

Сделаны выводы о том, что процесс электроискрового легирования электродами из графита и переходных металлов Ti, Cr, Mo и W является менее дорогостоящим и может быть альтернативой модифицированию (упрочнению) рабочих поверхностей деталей стандартными электродами на базе карбидов вольфрама и титана типа BK и ТК.

Литература:

[1] Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Ревуцкий В.М., Парканский Н.Я., Электроискровое легирование металлических поверхностей. Под ред. акад. АН МССР Ю.Н. Петрова, Изд-во «Штиинца», Кишинев 1985.

[2] Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Бачу К. „Особенности электроискрового легирования титана графитом“ «Теория и практика механической и электрофизической обработки материалов». / Материалы международной научнщ-технической конференции Комсомольск-на-Амуре 2009, ч.2, с. 11-19.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Ткаченко Ю.Г., Юрченко Д.З., Бритун В.Ф., Тимофеева И.И.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина, e-mail: tkachenko_yuri@ukr.net

Проведенные исследования и практический опыт подтверждают тесную связь эрозионных характеристик электродных материалов для электроискрового нанесения слоев различного назначения с их структурой, фазовым составом и технологией получения.

Для упрочнения изношенных поверхностей деталей машин и механизмов разработаны электродные материалы на основе карбидов титана и вольфрама со связками Co, Cr, Ni, Fe, Si, Al, выбор которых был обусловлен образованием в процессе горячего прессования порошковых смесей жаростойких и стойких против изнашивания фаз.

В табл.1 приведены свойства электро – искровых покрытий на стали 45 из сплавов на основе WC–TiC со связкой (Co–Ni–Cr–Al) и (Co–Cr).

Таблица 1

Электродный материал, % (масс.)	HV, ГПа	I, мг./м	$\Delta P/S$, мг/см ² (750°C, 30 час)
WC–TiC–10(Co–Ni–Cr–Al)	21	–	12,0
WC–TiC–20(Co–Ni–Cr–Al)	823	0,16	8,5
WC–TiC–Mo ₂ C–10(Co–Cr)	14,5	0,24	4,0
WC–TiC–Mo ₂ C–10(Co–Cr)	12	0,19	2,0
Сталь 45	2,7	0,31	18,0

I, мг/м – интенсивность абразивного изнашивания на пути трения 15 м.

Толщина упрочненного слоя на стали 45 составляла 100–120 мкм

В табл. 2 приведены свойства покрытий на стали 45 из сплавов на основе TiC с Co–Cr и Co–Ni связками.

Таблица 2

Электродный материал, % (масс.)	HV, ГПа	Характеристики трения	
		I, мг/км	f
TiC–5Mo ₂ C–10Co–5Cr	12,0	5,2	0,5
TiC–5Mo ₂ C–10TiN–12Co–5Cr	14,2	3,9	0,56
TiC–12Co–3Ni–0,5C	11,9	1,2	0,65

Абразивный износ сформированных покрытий на стали 45 составлял на пути трения 15 м – 0,2 мг/м, покрытий из стандартного сплава TN20 (TiC–Ni–Mo) – 0,31 мг/м. Толщина сформированных покрытий составляла 75–80 мкм.

В табл. 3 приведены свойства покрытий на стали 45 из электродных материалов с карбидом титана в зависимости от содержания связки на основе железа.

Таблица 3

Электродный материал, % (масс.)	HV, ГПа	δ , мкм	$\Delta P/S$, мг/см ² (900°C, 35 час).
TiC–20(Fe–Cr–Si–Al)	14,2	120	45,7
TiC–50(Fe–Cr–Si–Al)	11,7	120	34,6
TiC–70(Fe–Cr–Si–Al)	9,5	130	–
TiC–90(Fe–Cr–Si–Al)	8,4	160	30,0
Сталь45	2,7		78,0

Испытание покрытий на стали 45 в условиях абразивного изнашивания показало, что износ образцов с покрытиями из сплавов с 20 и 70 % связки составил 0,13 и 0,17 мг/м соответственно при износе стали 45 без покрытия –0,3 мг/м.(Путь трения – 15 м).

Проведенные исследования показали, что защитные электроискровые покрытия на стали 45 из разработанных электродных материалов на основе карбидов титана и вольфрама обладают высокой твердостью, износостойкостью и жаростойкостью.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ TiN ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ PIII&D

Васильев В.В., Калиниченко А.И., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е.

Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт",
61108, Харьков, ул. Академическая, 1, strelnitskij@kipt.kharkov.ua

Метод осаждения покрытий с ионной имплантацией (PIII&D) реализуется путем подачи на подложку высоковольтного импульсного потенциала смещения. В этом случае осаждение покрытия происходит в условиях интенсивной ионной бомбардировки, что позволяет синтезировать покрытия с плотной структурой и пониженным уровнем сжимающих напряжений [1, 2]. Целью работы было изучение влияния параметров импульсного потенциала смещения на структуру и свойства покрытий TiN, осажденных из фильтрованной вакуумной дуговой плазмы с различными скоростями осаждения.

С использованием электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа было обнаружено, что изменение амплитуды импульса потенциала смещения (U) в пределах от 0,5 до 2,5 кВ, частоты повторения импульса (f) от 2,5 до 24 кГц и его длительности (τ) от 6 до 20 мкс не вызывает изменения состава и микроструктуры покрытий.

Единственной фазой в покрытиях является нитрид TiN с кубической структурой типа NaCl и текстурой аксиального типа. Покрытия имеют почти стехиометрический состав (отношение N/Ti $1 \pm 0,1$) и плотную столбчатую микроструктуру.

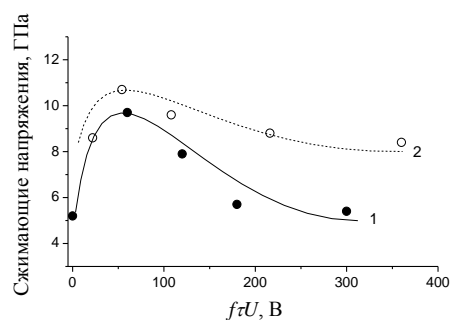
Уровень сжимающих напряжений и размер кристаллитов в покрытиях изменяются немонотонно в зависимости от параметра $U \cdot f \cdot \tau$ (рис. 1). Максимальное значение напряжений 9-10 ГПа наблюдается в покрытиях, осажденных при условии, что $U \cdot f \cdot \tau$ близко к 50-100 В.

Обнаружено, что с дальнейшим ростом $U \cdot f \cdot \tau$ эффективность снижения напряжений определяется скоростью осаждения покрытий. Высокая скорость осаждения обеспечивает более низкий уровень напряжений и больший размер кристаллитов в покрытиях. В то же время, скорость роста осаждения практически не влияет на предпочтительную ориентацию кристаллитов TiN в покрытиях. Ось текстуры в полученных покрытиях определялась величиной амплитуды потенциала смещения U .

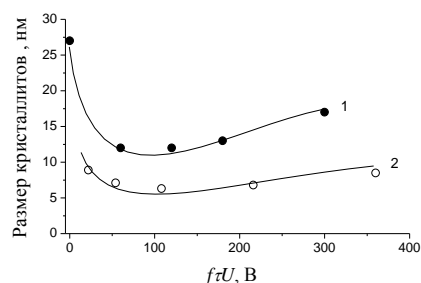
В данной работе также рассматривается влияние на структурно-напряженное состояние покрытий параметров тепловых пиков, возникающих в результате ионной бомбардировки, а также,

процессов распыления и радиационного нагрева поверхности осаждения.

Метод наноиндентирования показал, что все покрытия имеют близкую твердость в диапазоне 28-36 ГПа и модуль Юнга 375-460 ГПа.



а



б

Рис. 1. Зависимость напряжений сжатия (а) и размера кристаллитов (б) в покрытиях TiN от произведения параметров потенциала смещения на подложке для покрытий, осажденных с различной скоростью: 1 - 18 мкм/ч; 2 - 5 мкм/ч.

Литература:

1. M.M. Bilek, M., Mc Kenzie, D., Moeller W. SCT 186(2004)21-28.
2. Akkaya S., Vasyliov V., Reshetnyak E., Kazmanlı K., Solak N., Strel'nitskij V., Ürgen M. 236(2013) 332-340.

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ НАКЛОННОГО ПУЧКА ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ПОТЕНЦИАЛА СМЕЩЕНИЯ

Калиниченко А.И., Перепёлкин С.С., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е.

Национальный Научный Центр "Харьковский физико-технический институт",
61108, Харьков, ул. Академическая, 1, strelnitskij@kipt.kharkov.ua

Характерной особенностью нитридных покрытий, получаемых методами плазменно-ионного осаждения, является возникновение внутренних напряжений σ , способных вызывать разрушение покрытий. Определение величины внутренних напряжений и их зависимости от параметров процесса осаждения и теплофизических характеристик покрытий необходимо для выбора оптимального режима осаждения и контроля качества образующихся покрытий.

Формулы для расчета температуры осаждения T_0 и внутреннего напряжения в покрытиях, осаждаемых в режиме импульсного потенциала из пучка разнозаряженных ионов, полученные в модели нелокального термоупругого пика (НТП) иона низкой энергии [1,2], обобщались для анализа внутренних напряжений σ в покрытиях TiN (CrN), осажденных из наклонного пучка ионов $Ti^+(Cr^+)$ [3]. Мы исследовали зависимость σ от параметра $\tau = ft_p$ в интервале $0 < \tau < 0,2$, где t_p - длительность, а f - частота повторения прямоугольных импульсов потенциала, приложенного к подложке, при фиксированном значении амплитуды импульсного потенциала U . Показано, что в случае нормального падения ионов Ti^+ и потенциала на подложке $U = 1,5$ кВ ход расчетной кривой $\sigma(\tau)$ качественно совпадает с экспериментальными данными [4] (см. Рис.1). Показано, что функция $\sigma(\tau)$ имеет единственный максимум в точке τ_m . Обе величины σ_m и τ_m уменьшаются с увеличением потенциала смещения U в соответствии со следующими приближенными зависимостями: $\tau_m(U) = 0,125/U^{1,5}$; $\sigma_m(U) = 2/U^{1,5} + 10$, где U задается в кВ, а σ_m - в ГПа.

Установлено, что в интервале $0,01 < \tau < 0,2$ напряжение σ изменяется немонотонно с увеличением угла падения α . Оно уменьшается до углов падения $\alpha \sim 70^\circ$ с последующим

ростом. Такое поведение внутреннего напряжения связано с различными вкладами в него процессов образования дефектов, распыления и температуры осаждения при различных углах падения ионов. Аналогичное поведение демонстрируют внутренние напряжения в CrN.

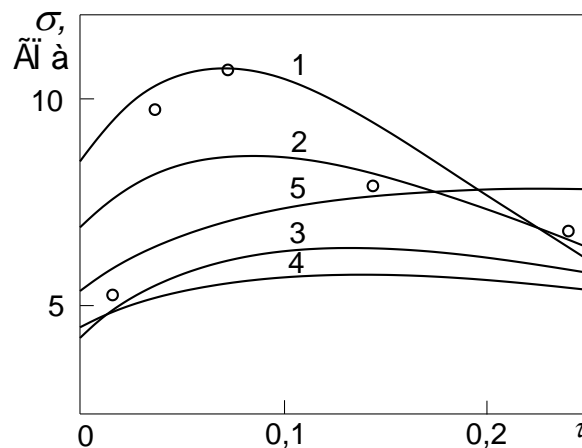


Рис. 2: Внутренние напряжения в покрытии TiN, осаждаемом из пучка ионов Ti в импульсном режиме при углах падения $\alpha = 0^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 70^\circ, 80^\circ$, кривые 1 - 5, соответственно, и $U=1,5$ кВ; символы \circ - экспериментальные точки при $\alpha=0^\circ$ [4].

Литература:

3. Kalinichenko A.I., Perepelkin S.S., Strel'nitskij V.E. DRM 19(2010)996.
4. Kalinichenko A.I., Kozionov S.A., Perepelkin S.S., Strel'nitskij V.E. EEJP 1(2014)58.
5. Калиниченко А.И., Перепёлкин С.С., Стрельницкий В.Е. Журнал физики и инженерии поверхности 1/12 (2016)338. Васильев В.В., Лучанинов А.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Материалы 12-й Международной конференции ВИТТ 2017, Минск, Беларусь, 19-22 сент. 2017 г., с. 314.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ВОЛЬФРАМАТНО-МЕТАФОСФАТНЫХ РАСПЛАВОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Шахнин Д.Б., Малышев В.В., Болюх А.С., Жуков И.М., Куровский В.Я.⁽¹⁾

Университет «Украина»

ул. Львовская 23, Киев 03115, Украина, viktor.malyshev.igic@gmail.com

⁽¹⁾Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина

Вольфрамовые покрытия в расплаве $KCl-NaCl-Na_2WO_4-NaPO_3$ получают при выполнении определенного ранее соотношения $0,02 < [PO_3^-]/[WO_4^{2-}] < 0,18$. При концентрациях метафосфата, превышающих $[PO_3^-]/[WO_4^{2-}] = 0,18$, вольфрам выделяется с фосфидами, и сцепленного покрытия не образуется.

Вольфрамовые покрытия в расплаве $Na_2WO_4 - NaPO_3$ получают при концентрации метафосфата от 0,5 до 15,0 % (мол.). Выше указанного предела наряду с вольфрамом осаждаются его бронзы и рост осадка быстро переходит в дендритный.

Сплошные вольфрамовые покрытия из галогенидно-оксидного электролита получены при $T = 973 \div 1073$ К и катодной плотности тока до 25 А/дм². Сплошные вольфрамовые покрытия из оксидного электролита получены при $T = 1023 \div 1123$ К и плотности тока до 40 А/дм².

Подбор параметров реверсного режима осаждения осуществляли для электролитов $KCl-NaCl-2,5\%$ (мол.) $Na_2WO_4-0,35\%$ (мол.) $NaPO_3$ и $Na_2WO_4-5\%$ (мол.) $NaPO_3$. Сцепленные, сплошные, беспористые покрытия из электролитов указанных составов получены при температурах 923 и 1173 К и плотностях тока $1-15$ и $3-25$ А/дм² соответственно. Размер кристаллитов в осадке в зависимости от плотности тока имеет минимум, и выше 25 А/дм² они значительно укрупняются с одновременным ростом шероховатости. В итоге осадок перерождается в дендриты.

Скорость осаждения вольфрама в исследуемом интервале плотностей тока составляет $5-15$ мкм/ч в галогенидно-оксидном электролите и $20-45$ мкм/ч – в оксидном, выход вольфрама по току в виде покрытия составляет соответственно до 60 и 95% .

Из галогенидно-оксидного электролита получены сцепленные, сплошные вольфрамовые

покрытия на никеле, меди, графите, вольфраме, молибдене. В оксидных расплавах к этим подложкам добавляются стали ст. 3, 15Х, ст. 45, 40Х, 30ХГА, инструментальные стали У7, У10, твердые сплавы ВК6, ВК20, медненный и никелированный титан.

По мере утолщения осадка он превращается из однофазно-мелкокристаллического в более грубый. Крупнозернистость ликвидировали, применяя реверсный режим ведения электролиза. Отношение длительности катодного периода к анодному – от 15 до 50 , длительность анодного периода $0,5-3,0$ с, плотность анодного тока – от 20 до 50 А/дм². В результате на катоде удалось получить сравнительно гладкие покрытия толщиной до $0,5$ мм.

По толщине покрытия микротвердость не изменяется и составляет $460-485$ кг/мм². Диффузионная зона протяженностью $5-20$ мкм, обнаруженная микрорентгеноспектральным анализом поперечного шлифа образца, свидетельствует о взаимной диффузии элементов покрытия и основы и обеспечивает хорошую адгезию покрытия. Непрерывность перехода покрытия в основу подтверждается стереоскопическими сколами покрытых образцов, на которых также отчетливо наблюдается столбчатая структура осадка.

Детальному испытанию на износостойкость были подвергнуты образцы ст. 45 с вольфрамовым покрытием. Контртело – закаленная ст. 45. В результате нанесения покрытия износостойкость стальных образцов возросла в $4,5-5,7$ раз.

Испытания образцов ст. 45 с вольфрамовыми покрытиями на абразивную стойкость проводили при воздействии электрокорунда фракции 100 мкм при нагрузке $52 \pm 0,25$ Н. Благодаря покрытию абразивная стойкость возросла в $2,5-4,3$ раза.

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ ОСАДКОВ МОЛИБДЕНОВЫХ И ВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗМЕНЕНИЕМ АТМОСФЕРЫ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

Кущевская Н.Ф., Малышев В.В., Сапсай О.И., Третьяков А.В., Куровский В.Я.⁽¹⁾

Университет «Украина»

ул. Львовская 23, Киев 03115, Украина, viktor.malyshev.igic@gmail.com

⁽¹⁾Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина

Определено что молибденовые и вольфрамовые осадки, полученные электролизом вольфраматно-молибдатных расплавов, имеют крупнокристаллическую структуру. Вследствие этого уже при толщинах 100-200 мкм осадки становятся шероховатыми. Нами была предпринята попытка измельчить зерна в осадке введением в атмосферу над ванной углекислого газа.

Замена воздушной атмосферы на инертную (аргон) практически не влияет на структуру и размеры зерен осадков. В обоих случаях осадки не текстурированные либо обладают очень слабой текстурой $\langle 111 \rangle$. Единственным различием являлись более гладкие грани вершин зерен поверхности в ванне с атмосферой инертного газа. Это сходство структур, по-видимому, можно объяснить тем, что в равновесном с металлическим молибденом (вольфрамом) расплаве тугоплавкий металл присутствует в виде кислородсодержащих анионов с наивысшей степенью окисления и растворимость кислорода в вольфраматно-молибдатных расплавах мала. Поэтому замена воздуха на аргон не привносит в расплав новых компонентов и практически не влияет на выход по току.

Введение углекислого газа в атмосферу над ванной существенно влияет на структуру молибденовых и вольфрамовых осадков. Зерна в них становятся значительно мельче. Повышение парциального давления CO_2 при электролизе расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4 - 10$ мол. % WO_3 при 1023 К приводит к перерождению в порошковые вольфрамовые осадки и соосаждению порошков углерода на катоде.

Повышение температуры снижает влияние CO_2 и при 1173 К сплошные осадки молибдена и вольфрама были получены с атмосферой над ванной, содержащей вплоть до 100 % об. CO_2 . Однако при этой же температуре из расплава $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{WO}_3$ углерод на катоде (до 1 мас. %) выделяется уже при атмосфере, содержащей 25 % об. углекислого газа. По-видимому, это связано с

большой "основностью" расплава, содержащего вольфрамат натрия. Активность ионов кислорода в нем при одной и той же концентрации WO_3 выше, чем в расплаве $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$.

Поскольку в реакции восстановления ди-вольфрамат иона: $\text{W}_2\text{O}_7^{2-} + 12\text{e} \rightarrow \text{W} + 7\text{O}^{2-}$ на один образовавшийся ион O^{2-} расходуется 12/7 электрона, а в реакции восстановления углекислого газа $\text{CO}_2 + 4\text{e} \rightarrow \text{C} + 2\text{O}^{2-}$ – 2 электрона, повышение активности ионов O^{2-} в расплаве вызывает менее сильное смещение потенциала выделения углерода в отрицательную область, чем потенциала выделения вольфрама.

Это, в свою очередь, благоприятствует осаждению углерода на катоде. Соосаждающийся углерод выступает как пассиватор, блокируя рост зерен и измельчая осадок. Сплошные осадки осаждаемого молибдена (вольфрама) сохраняют столбчатую структуру (даже при 60 – 70 % об. CO_2 над ванной). Микротвердость осадков возрастает при введении в атмосферу углекислого газа.

По-видимому, в хлоридных расплавах пассиватором является не только углерод, но и образующийся при восстановлении CO_2 ион кислорода. Последний взаимодействует в расплаве с ионами тугоплавкого металла с образованием оксикатионов. Оксикатионы восстанавливаются на катоде до низших оксидов, которые наряду с углеродом включаются в катодный осадок.

Введение CO_2 в атмосферу над вольфраматно-молибдатными ваннами изменяет структуру поверхности и текстуру осадков. Например, при 1123 К (особенно это заметно при 1273 К) и 10 – 40 % об. CO_2 зерна в осадке приобретают преимущественно ориентацию с осью $\langle 100 \rangle$, перпендикулярной подложке. Измельчение структуры осадков под действием атмосферы углекислого газа позволяет получить осадки молибдена или вольфрама толщиной около 1 – 1.5 мм.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОГО АЛЮМИНИДА ТИТАНА

Сироватка В.Л., Яковлева М.С.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина, E-mail: sirov78@ukr.net

Перспективным направлением защиты из титана и его сплавов является разработка защитных покрытий на основе γ -TiAl и триалюминидов титана наиболее часто используются для защиты от высокотемпературного окисления. Однако эти покрытия во многих случаях обладают недостаточным уровнем триботехнических характеристик. Показано, что резкое повышение износостойкости газотермических покрытий на основе алюминидов титана может быть достигнуто за счет формирования в их структуре ультратонких включений твердых карбидов. Сравнительные испытания разработанного покрытия с включениями TiC и коммерческого покрытия, содержащего включения Cr_3C_2 в NiCr матрице, показали преимущество первого.

Система Ti-Al-B является одной из многообещающих для разработки защитных покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Однако большинство публикаций в этой области посвящено исследованию покрытий, сформированных методом магнетронного распыления мишеней в виде наноструктурных тонких пленок.

Напыление газотермических покрытий из порошков Ti-Al-B, полученных механическим легированием, может также позволить синтезировать необычные структуры с высокими эксплуатационными характеристиками за счет формирования материала с дисперсно-упрочненной микроструктурой, состоящей из интерметаллидной матрицы с тонкими включениями диборида титана. Помимо экстремально высокой твердости (34 ГПа) диборид титана характеризуется высокой химической стойкостью к разным агрессивным средам в широком интервале повышенных температур. Оба показателя, как известно, создают предпосылки для обеспечения высоких характеристик трения и стойкости к абразивному изнашиванию. Исследовано фазообразование детонационных покрытий, напыленных из порошков Ti-Al-B. Порошки сплава получили

механическим сплавлением. Применение полифазных наноструктурных материалов, активированных механическим сплавлением, делает процесс фазообразования напыленных из них газотермических покрытий более универсальным и управляемым благодаря более активному и тонкому реагированию материала с газовой средой.

Установлено, что за счет варьирования составом газовой среды в процессе детонационно-газового напыления из такого активированного порошка можно консолидировать композиционные покрытия с разным фазовым составом, влияющим на свойства. Использование аргона для продувки и транспортирования порошка в зону горючей газовой смеси приводит к формированию покрытия из интерметаллидной матрицы из изолированных включений боридов титана. При использовании воздуха фазовый состав покрытия дополняется включениями оксидов титана и алюминия, оксинитрида, что приводит к росту его твердости. Использование азота приводит к формированию покрытия, основа микроструктуры которого представляет собой случайную двухфазную смесь из интерметаллидных и нитридных фаз TiN, AlN, содержащую включения боридов, а также свободных алюминия и титана.

В будущем представляет интерес оценить физико-технические характеристики разработанных покрытий в зависимости от параметров микроструктуры. Исходя из опыта поведения ранее исследованного покрытия из порошка Ti-Al, содержащего нитриды, можно ожидать, что разработанные покрытия с нитридными включениями окажутся эффективными для работы в парах трения скольжения, особенно с контртелом из конструкционных сталей. Более твердое композиционное покрытие с оксидными включениями представляется перспективным для защиты деталей от абразивного изнашивания.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА

Сироватка В.Л., Яковлева М.С., ⁽¹⁾Талако Т.Л., ⁽¹⁾Лецко А. И.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ
ул. Кржижановского,3, Киев, 03142, Украина, E-mail: sirov78@ukr.net

⁽¹⁾ Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии
220005, г. Минск, ул. Платонова, 41, Беларусь, E-mail: talako@tut.by

Отмечается, что, диборид титана обладает высокой твердостью и хорошей стойкостью к окислению, он является перспективной альтернативой традиционно используемому в износостойких композициях, работающих при высоких температурах, карбиду хрома Cr_3C_2 . Основные способы синтеза боридных фаз титана: синтез из элементов (спекание или сплавление), карботермический метод, карбидоборный, боротермический, осаждение из газовой фазы, электролиз расплавленных сред. Наиболее распространенными способами синтеза диборида титана является спекание или сплавление спрессованных смесей порошков титана и бора. Обычно синтез боридов титана из элементов проводят в вакуумной печи при высоких температурах (порядка 1100-1200 °С). Для сравнения свойств порошковых материалов и покрытий были получены два порошка методом МАСВС (Белоруссия) и по стандартной технологии (Украина). Среди износостойких композиционных порошковых материалов на основе диборида титана наибольшее применение в настоящее время нашли композиции TiB_2-Fe и TiB_2-NiCr . Обе композиции успешно получают синтезом диборида титана из элементов в присутствии металла (сплава) связки. Возможность реализации такого процесса обеспечивается высоким тепловым эффектом реакции образования TiB_2 (320 кДж/моль). Полученные порошковые материалы характеризуются однородной композиционной

структурой с размером зерен диборида титана от 1 до 6 мкм, причем размер и морфология последних, существенно зависит от состава реакционной смеси. Введение в реакционную смесь небольшого избытка бора (порядка 5%) обеспечивает формирование диборида титана и возможность аморфизации металлической связки в процессе быстрого охлаждения. Показано, что к числу наиболее перспективных методов нанесения защитных покрытий на основе диборида титана относятся технологии газотермического нанесения покрытий: высокоскоростное газопламенное и детонационное напыление. Дополнительным достоинством указанных процессов является возможность сохранения фазового состава и мелкозернистой (вплоть до нано-) структуры композиции. При использовании реакционных смесей с избытком бора сверх стехиометрического, доля твердой фазы в покрытиях существенно выше. Наилучшая стойкость к изнашиванию трением достигается при содержании боридной фазы в композициях от 40 до 60 мас.%. Были проведены сравнительные испытания полученных детонационных покрытий на трение скольжение без смазки. Скорость испытания составила 8 м/сек., при нагрузке 2,5 кг и расстоянии испытания 2 км. В качестве контртела использовалась сталь марки ШХ-15. В таблице представлены результаты испытаний.

Таблица. Физико-механические свойства композиционных порошков и покрытий.

Метод получения порошка	Уд. поверхн., м ² /г	Нц порошка, ГПа	Плотность порошка, г/см ³	Нц покрытия, ГПа	Темпер. трения, °С	Коэф. трения (покрытие-контртело), f
Белоруссия	0,41	15-20	5,71	16,8±0,85	49	0,21
Украина	0,37	16-18	5,52	21±0,9	60	0,25

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ШЛИФПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Петасюк Г.А., Пащенко Е.А., Лавриненко В.И., Ильницкая Г.Д., Шатохин В.В.,
Зайцева И.Н., Пасичный О.О., Смоквина В.В.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2, Киев, 04074, Украина, e-mail: gil-ism@ukr.net, izaitseva@ukr.net

Исследование оценки качества покрытий металлизированных шлифпорошков синтетического алмаза выполняли на алмазах марки АС20 зернистости 100/80. Шлифпорошки алмаза металлизированные методом химического восстановления Ni и Cu порошки алмаза были покрыты тонкодисперсным порошком алюминия марки АСД крупностью –40 мкм методом обкатки в присутствии специального связующего. Высушенные образцы спекали в печи в воздушной среде при температуре 850 °С.

Автоматизированную диагностику морфометрических характеристик порошков алмаза выполняли на приборе DiaInspect.OSM. При выполнении настоящей работы диагностировались морфометрические характеристики шлифпорошков АС20 100/80 исходного, металлизированных Ni и Cu, а также металлизированных композиционным покрытием Ni–Al и Cu–Al [1]. Для более полной оценки морфометрических характеристик зерен алмаза дополнительно вычисляли однородность морфометрических характеристик, которые определяли системно-критериальным методом [2].

Толщину покрытия (h) определяли по формуле

$$h = \frac{\rho_a}{6\rho_M} \mu D \varphi,$$

где $\rho_a = 3,52 \text{ г/см}^3$ – плотность алмаза; ρ_M – плотность металла покрытия (г/см^3); D – средний размер зерен алмаза; μ – степень металлизации, которая определяется как отношение массы металла, израсходованного на покрытие, к массе исходного порошка; $\varphi = 0,7$ – фактор формы.

Расчет производили на основании внешней удельной поверхности металлируемого порошка, приняв 3D модели зерна в форме шара.

В результате проведенных вычислений установлено, что металлизация увеличивает размерные характеристики зерен шлифпорошков. Наблюдается улучшение формы зерен за счет

зарадания неровностей поверхности зерен шлифпорошков увеличивается их округлость, улучшается симметрия. Одновременно с этим увеличивается однородность порошков алмаза по этим характеристикам, особенно для шлифпорошков с покрытием Cu–Al.

Очень наглядной в смысле геометрической интерпретации и информативности в прикладном плане является новая морфометрическая характеристика A_{gs} , показывающая относительную долю светлой части в общей площади проекции зерна.

Установлено, что из совокупности морфометрических характеристик исследуемых шлифпорошков наиболее чувствительной и приемлемой к оценке металлизации является относительная доля светлой части в общей площади проекции зерна. Показано, что металлизация приводит к существенному (в 1,5–2 раза) увеличению этой характеристики по сравнению с исходным шлифпорошком. Такая высокая степень чувствительности может служить обоснованием для ее использования при разработке критериев оценки качества покрытия.

Поэтому относительная доля светлой части в общей площади проекции зерна может быть использована для оценки качества металлизации шлифпорошков синтетического алмаза, а именно по критериям степени металлизации и равномерности толщины металлизированного покрытия на поверхности зерен порошка.

1. Петасюк Г.А. Диагностика морфометричних характеристик порошків надтвердих матеріалів засобами цифрової обробки зображень // Відбір і обробка інформації. – 2009. – Вип. 30 (106). – С. 138–145.

Петасюк Г.А. Інтерпретаційні і прикладні аспекти деяких морфологічних характеристик порошків надтвердих матеріалів // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 2. – С. 79–94

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА, ДИБОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА ИЗ РАСПЛАВОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Малышев В.В., Папроцкая Е.А., Гавриленко Н.В., Ясько А.М., Бошицкая Н.В.⁽¹⁾

Университет «Украина»

ул. Львовская 23, Киев 03115, Украина, viktor.malyshev.igic@gmail.com

⁽¹⁾Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина

Разработаны способы нанесения покрытий W_2C , TiB_2 и ZrB_2 электролизом ионных расплавов. Исходя из закономерностей электроосаждения вольфрама, циркония, углерода и бора из расплавов, термодинамического анализа напряжений разложения соответствующих соединений, технологических особенностей процесса для осаждения покрытий карбида вольфрама выбран галоидно-оксидный расплав $NaCl-LiF-Na_2WO_4-Na_2CO_3$, а для осаждения покрытий диборидов титана и циркония – галоидный расплав $NaCl-KCl-NaF-K_2TiF_6 (K_2ZrF_6)-KBF_4$.

Для изучения влияния параметров электролиза на свойства и структуру покрытий W_2C выбран оптимальный расплав $NaCl-LiF-5,0 \text{ мас.}\% Na_2WO_4-0,4 \text{ мас.}\% Na_2CO_3$. Сплошные осадки получены при 1073-1173 К. Сцепленные равномерные беспористые покрытия получены при катодной плотности тока 2–15 A/dm^2 и скорости осаждения 2-20 $\mu m/ч$. Выход покрытий W_2C по току – до 40–50%, их толщина до 50 μm .

Крупнокристаллическую структуру получающихся покрытий измельчали применением реверсивного режима ведения электролиза. Удалось увеличить толщину карбидного покрытия до 100 μm . Оптимальные параметры реверсного режима: $\tau_k = 45 \text{ с}$, $\tau_a = 1,5 \text{ с}$, $i_k = 8-10 \text{ A/dm}^2$, $i_a = 20-30 \text{ A/dm}^2$.

Электрохимически активными частицами при электровосстановлении TiB_2 в расплаве $(K,Na)Cl-NaF-TiCl_3-KBF_4$ являются смешанные гетероядерные комплексы титана и бора, которые образуются при взаимодействии комплексов титана и бора. Температурный порог начала ВЭС диборида титана – 873-973К. Интервал оптимальных температур для получения покрытий 1073 – 1193 К при катодной плотности тока 5-25 A/dm^2 .

На основе хроновольтамперметрических исследований установлено, что для обеспечения устойчивого разряда совместных комплексов

циркония и бора необходимо поддержание в расплаве $KCl - NaCl$ молярного соотношения $[Zr(IV)+B(III)]:[F^-] > 1:4$ (при соотношении $[Zr(IV)] : [B(III)] = 1:2$). Исследования показали, что температурный порог начала синтеза в изучаемом расплаве 923-943 К, интервал оптимальных температур для получения покрытий 1073-1173 К при катодной плотности тока 5-20 A/dm^2 .

Среднее количество пор на 100 cm^2 при оптимальных режимах нанесения покрытий составляет обычно 4-7 для покрытий карбида вольфрама и диборида циркония, 6-9 для покрытий диборида титана, что свидетельствует об их практической беспористости.

Микротвердость покрытий карбида молибдена составляет 18-19 ГПа, карбида вольфрама – 29-31 ГПа, диборида титана – 30-32 ГПа, диборида циркония – 31-32 ГПа.

В результате нанесения карбидмолибденовых покрытий износостойкость стальных образцов увеличилась в 5-7 раз, карбидвольфрамовых – в 6-9 раз, диборидтитановых – в 8-10 раз, диборидциркониевых – в 8-11 раз. Абразивная стойкость образцов стали 45 с карбидмолибденовыми покрытиями увеличилась в 4-6 раз, карбидвольфрамовыми – в 7-8 раз, диборидтитановыми – в 7-9 раз, диборидциркониевыми – в 8-10 раз.

Коррозионную стойкость изделий из стали 3, покрытых W_2C , TiB_2 и ZrB_2 проверяли в 3%-ном растворе хлорида натрия в течение 96 ч., в концентрированных HCl (38 мас.%), H_2SO_4 (95,1 мас.%) и H_3PO_4 (8,9 мас.%) кислотах комнатной температуры в течении 20 ч. и нагретых до 80°C, разбавленных до 9,5 мас. долей растворов этих же кислот в течении 8,5 ч. Коррозионная стойкость изделий возрастает в 10–3000 раз по сравнению с коррозионной стойкостью самой подложки, а в отдельных средах покрытые образцы практически не корродируют.

ЭЛЕКТРОЛИЗНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК КАРБИДА МОЛИБДЕНА И УПРАВЛЕНИЕ ИХ СТРУКТУРОЙ

Кущевская Н.Ф., Малышев В.В., Петриченко А.Н., Юхименко В.А., Папроцкая Е.А.,
Бошицкая Н.В.⁽¹⁾

Университет «Украина»

ул. Львовская 23, Киев 03115, Украина, viktor.malyshev.igic@gmail.com

⁽¹⁾Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина

Пленки карбида молибдена из электролита $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{CO}_3$ осаждаются при равенстве (в пределах 2,5 мол.%) концентраций молибдата и карбоната лития. При этом их концентрации не должны превышать 20-25 мол.%

Сплошные пленки карбида молибдена получены при 1073-1223 К и плотности тока до $0,5 \text{ А/см}^2$. При температурах ниже 1073 К и плотности тока выше $0,5 \text{ А/см}^2$ получены высокодисперсные порошки карбида молибдена с удельной поверхностью до $30 \text{ м}^2/\text{г}$. Равномерные сплошные беспористые пленки из электролита $\text{Na}_2\text{WO}_4 - 5 \text{ мол. \% MoO}_3 - 10 \text{ мол. \% Li}_2\text{CO}_3$ при 1173 К получены при плотности тока от 0,01 до $0,10 \text{ А/см}^2$. Скорость осаждения пленок в исследуемом интервале плотности тока составляет 5-25 мкм/ч, выход по току карбида молибдена в виде сплошного осадка – до 80%. Максимальная толщина пленок до 100 мкм. При повышении температуры с 800 до $950 \text{ }^\circ\text{C}$ средний размер зерен кристаллов увеличивался от 11,3 до 17,8 мкм при одинаковой катодной плотности тока $0,075 \text{ А/см}^2$.

При электроосаждении карбида молибдена происходит эпитаксиальное осаждение карбида на подложку. Одним из способов уменьшения размеров зерен является наложение импульсов тока в начале электролиза либо осаждение в реверсном режиме. Катодная плотность постоянного тока во всех опытах составляла $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$. При начале электролиза с катодного импульса зерна в осадке становятся мельче. Например, при амплитуде импульса 30 А/см^2 и его продолжительности 40-50 мс их размер изменяется с 10-14 мкм до 3-5 мкм. Уменьшением размера зерен, по-видимому, можно объяснить незначительное увеличение микротвердости осадка: с 1860 до 1990 кг/мм^2 .

Рентгеновские исследования показали, что начальные импульсы до 30 А/см^2 не влияют на ориентацию осадка. Независимо от начального импульса карбидо-молибденовый осадок имеет

структуру (110). При наложении импульсов тока до 30 А/см^2 во время электролиза увеличивается лишь дефектность слоев, объясняемая возникновением новых зародышей металла на каждом зерне осадка. При наложении импульсов тока с амплитудой более 50 А/см^2 осадок перерождается в губчатый и слабо сцеплен с подложкой. По-видимому, это характерно для условий практически полного обеднения прикатодного слоя электролита димолибдат- и карбонат ионами. Тип осадка при этом можно объяснить вторичным восстановлением ионов $\text{M}_2\text{O}_7^{2-}$ и CO_3^{2-} атомами натрия, выделяющимися на катоде по первичной реакции и диффундирующими от него.

Применение реверсного режима ведения электролиза позволяло измельчить крупнокристаллическую структуру и увеличить толщину покрытий до 200 мкм. Оптимальными параметрами являются следующие: отношение $\square_k/\square_a = 20-40$, длительность анодного периода – 0,5-2,0 с, плотность его тока – $0,15-0,50 \text{ А/см}^2$.

Изменение плотности тока от величины $0,005 \text{ А/см}^2$ до $0,10 \text{ А/см}^2$ не приводит не только к изменению фазового состава получаемого продукта, но и характера электрокристаллизации в начальные промежутки времени. При дальнейшем увеличении плотности тока, наряду с ростом слоев Mo_2C , происходит образование оксида лития. При достижении предела растворимости Li_2O в приэлектродном слое происходит пассивация поверхности осадка карбида из-за блокирования оксидом лития. Это приводит к нарушению устойчивости плоского фронта и образованию осадка карбида в виде порошка. Особенно это характерно при снижении температуры синтеза. Таким образом, температурный режим электроосаждения является наиболее важным параметром для кристаллизации карбида молибдена в виде сплошного осадка.

РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ЗІ СКЛОПОКРИТТЯМИ

Кухаренко С.А.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України
04074, м. Київ, Україна, вул. Автозаводська, 2, E-mail: svetlana0401@ukr.net

Покриття, які наносять на різні матеріали, набувають в останній час все більшого значення. Широкого розповсюдження на практиці одержали покриття, що формуються із силікатних розплавів. Вони прості в виконанні і не потребують складного обладнання. Такі покриття виконують роль перехідного шару між зернами абразиву та зв'язкою і підвищують міцність закріплення абразивного порошку в матриці інструменту. Склопокриття, що наносяться на порошки алмазу і кубічного нітриду бору (сBN), повинні не тільки обумовлювати високу зносостійкість інструменту із надтвердих матеріалів (НТМ), а й забезпечувати покращену якість оброблюваної поверхні, більшу продуктивність при шліфуванні в'язких матеріалів, наприклад залізовуглецевих сплавів, або твердого сплаву спільно зі сталлю.

Найбільш ефективними при одержанні склопокриттів для порошків НТМ є стекла з різними температурами трансформації. Їх розплави визначаються високою змочувальною здатністю і адгезією до абразивних зерен. По відношенню до алмазу найменший кут змочування і найбільшу роботу адгезії має скло в системі $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, а для сBN – скло в системі $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Для підвищення механічної міцності в скловідні покриття і матеріали вводять дисперсні частинки, які гальмують утворення і ріст мікротріщин. Найбільш перспективними наповнювачами є тугоплавкі оксиди, такі як Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 .

Для перевірки цього припущення виготовляли агрегати із порошків алмазу чи сBN з окремими стеклами в системах $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ і $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ та з сумішшю стекло з додаванням тугоплавких оксидів Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 . Порошки НТМ зі склопокриттям мають вигляд агрегатів, які складаються з 5–20 зерен НТМ, покритих і зв'язаних між собою склом. Хороше змочування тугоплавких оксидів Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 ($\theta < 90$ град) розплавами стекло при формуванні агрегатів зумовлює рівномірний розподіл їх частинок в скляній матриці. Найбільш відповідальною операцією при нанесенні склопокриттів є термообробка, під час якої

завершуються всі фізико-хімічні процеси, що забезпечують одержання агрегатів з оптимальними фізико-механічними характеристиками. Критерієм вибору температури нанесення склопокриттів був показник міцності агрегатів (міцність навантаження на зерно).

При формуванні покриттів на порошки алмазу скло системи $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, а на порошки сBN скло системи $\text{PbO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ – оптимальна температура 780–800 °С, про що свідчать найбільші показники міцності агрегатів. Поєднання суміші стекло з різними температурами трансформації в указаних оксидних системах дозволило при нанесенні склопокриттів на порошки НТМ знизити температуру термообробки на 150–250 °С в залежності від виду абразиву. Це дуже важливо для зниження енергомісткості термічного оброблення і для підвищення фізико-механічних властивостей склопокриттів. У сумішах двох або кількох розм'якшених стекло відбуваються дифузійні потоки іонів, спрямовані від міжфазної границі вглиб частинок скла. Дифузія є фізико-хімічною властивістю скла, регулювання якої дає можливість регулювати фізико-механічні властивості інструментальних композитів. За рахунок використання суміші стекло різного хімічного складу міцність агрегатів із алмазів і сBN в 1,5 рази вища чим сформованих із чистого скла.

Введення в таке склопокриття в якості наповнювачів тугоплавких оксидів (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2), які не утворюють стекло, але при розчиненні в стеклах не послаблюють, а зміцнюють склоподібну сітку, дозволило підвищити міцність агрегатів в 2,8–3 рази в порівнянні з агрегатами із суміші стекло без добавок. Регулюванням дифузії багатокомпонентних стекло у таких системах можна регулювати також властивості абразивного шару інструменту (наприклад, міцність, утримання зерен НТМ у зв'язуючому, зносостійкість).

Це забезпечує нові властивості інструменту, виготовленому на основі такого композиційного матеріалу.

РОЛЬ ІНТЕРФЕРЕНЦІЇ ПРИ ПОСИЛЕННІ МАГНІТООПТИЧНИХ ЕФЕКТІВ В ТОНКОПЛІВКОВИХ СТРУКТУРАХ Fe, Co, Ni/ОКСИД РЗМ

Касумов А. М., Караваєва В.М., Шаповал К.О.,
Литвиненко Ю.М., Перепелиця М. О., Лашкар'юв Г.В.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, Київ, 03142, Україна. e-mail: kasumov@ipms.kiev.ua

Тугоплавкі оксиди рідкісноземельних металів (РЗМ) знаходять широке застосування в нанотехнологіях. Недавно було показано, що в тонкоплівкових структурах, що складаються з контактних шарів металів групи заліза (Fe, Co, Ni) і оксидів РЗМ, здійснюється обмінна f-d взаємодія між незаповненими f- і d- оболонками атомів, що входять до складу даних шарів [1]. Обмінна взаємодія впливає на впорядкованість магнітної структури шарів металів, що може викликати підвищення їх намагніченості. У свою чергу зростання намагніченості призводить до посилення залежних від неї магнітооптичних ефектів. Оскільки на розповсюдження світла в багатошарових структурах сильно впливає інтерференція, то представляє інтерес визначити її роль підсиленні магнітооптичних ефектів в структурах (Fe, Co, Ni)/оксид РЗМ.

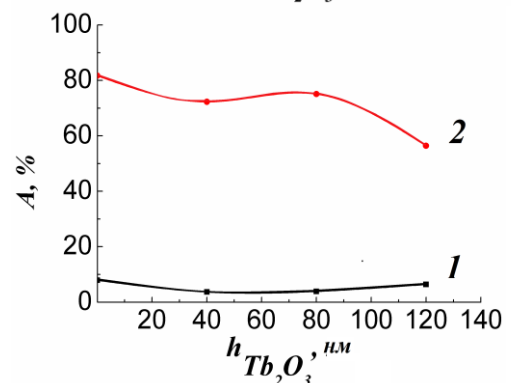
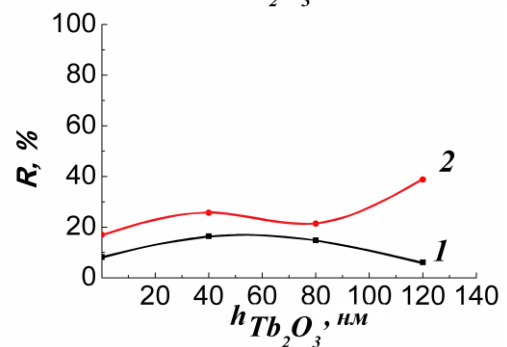
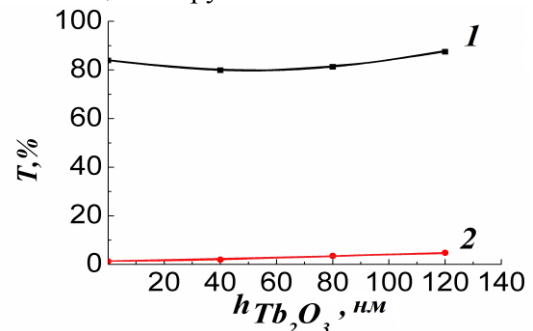
В якості прикладу розглянемо структуру Fe/Tb₂O₃.

На представленому рисунку показана залежність коефіцієнтів пропускання T , відбивання R і поглинання A від товщини h шару Tb₂O₃ даної структури у випадку тонкого 30 нм (1) і товстого 120 нм (2) шару Fe. Довжина хвилі світла дорівнює 620 нм.

Як видно з рисунка, криві $T(h)$, $R(h)$, $A(h)$ в основному володіють значними екстремумами, що є свідками сильного впливу інтерференції на проходження, відбиття та поглинання світла в даній плівковій структурі. І тільки на кривій (2) залежності $T(h)$ при великому значенні товщини 120 нм шару заліза екстремуми відсутні, що свідчить про зниження впливу інтерференції за даних умов. Звідси можна зробити наступний висновок.

У світлі, що проходить через структуру, в якій спостерігаються, наприклад, такі магнітооптичні явища, як ефект Фарадея, слід очікувати, що його підсилення за рахунок f-d взаємодії шарів буде проходити без впливу інтерференції у випадку використання товстих (120 нм) шарів Fe, Co, Ni. В той же час, у відбитому світлі, де зазвичай спостерігається ефект Кера, екстремуми на кривих $R(h)$, тобто і

вплив інтерференції не зникають навіть при великій товщині шару Fe.



Тобто вплив інтерференції на підсилення ефекта Кера за рахунок f-d взаємодії в структурах (Fe, Co, Ni)/оксид РЗМ залишається значним для всіх розглянутих товщин шарів металу. Дані експериментальні висновки підтверджуються теоретично.

[1].A.M. Kasumov, V.M. Karavaeva, K.O. Shapoval, M.A. Perepelitsa, G.V. Lashkaryov, Spectral dependence of Faraday effect in nanosize Tb₂O₃/ Fe structure.1-st European Conf. on Innovations in Technical and Natural Science, Vienna – Prague, October 20, 2017, P.127-129.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК NiSi И NiSi₂

Драненко А.С., Кошелев М.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина, e-mail: silica-lum@ukr.net

Силициды переходных металлов широко используются в современной пленочной кремниевой индустрии, поскольку они имеют металлическую электропроводность, достаточно высокие температуры плавления, высокую коррозионную стойкость и обладают способностью к окислению. Диоды Шоттки, невыпрямляющие контакты к мелкозалегающим активным элементам, межэлементные соединения, электроды затворов в структуре металл-окисел-полупроводник – далеко не полный перечень областей применения силицидов в технологии сверхбольших интегральных схем (СБИС). Весьма перспективными являются хорошо проводящие силициды никеля, имеющие проводимость на порядок выше по сравнению с поликремнием и сохраняющие стабильность свойств до температур порядка 1070 К.

Целью настоящей работы является изучение высокотемпературного окисления тонких пленок NiSi и NiSi₂ на воздухе.

Тонкие пленки NiSi и NiSi₂ получали методом вжигания пленки никеля в пластины монокристаллического кремния ориентации (111), легированные фосфором со слоем природного диоксида кремния на поверхности толщиной приблизительно 6-10 нм. Пленки никеля наносили методом электронно-лучевого осаждения в вакууме $2 \cdot 10^{-4}$ Па со скоростью осаждения 0,3 нм/с. При этом толщина пленок Ni составляла ~200 нм. Затем образцы тонкопленочной системы Ni(200нм)/Si(111) отжигали в вакууме $7 \cdot 10^{-3}$ Па при температурах $T = 973$ К и $T = 1273$ К в течение одного часа в печи с безмасляной откачкой.

Свеженапыленные и отожженные пленки исследовали методом "на отражение" при помощи электронографа ЭМР-100. Рассчитанные величины межплоскостных расстояний сравнивали с соответствующими табличными значениями.

Термогравиметрические (ТГ) кривые пленок NiSi и NiSi₂ снимали на приборе "Derivatograph Q-1500-D" в интервале температур 300 – 1270 К на воздухе при навеске пробы ~ 20 мг и скорости нагрева 5 К/мин. При этом при высокотемпературном окислении пленки формировались с обеих сторон кремниевой подложки.

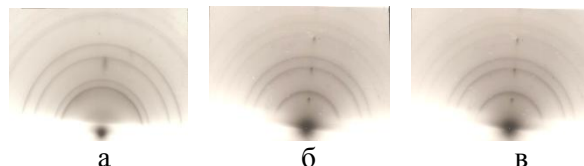


Рис. 1. Электронограммы тонкопленочной системы Ni(200нм) / Si(111): а) исходное состояние; б) отжиг при температуре 970 К; в) отжиг при температуре 1270 К.

Электронограммы, имеющие вид рефлексов в виде колец, свидетельствуют о том, что пленки имеют поликристаллическую структуру (рис.1). В исходном состоянии, в тонкопленочной системе Ni(200 нм)/Si(111) присутствует фаза никеля (ГЦК кристаллическая решетка рис 1а). При отжиге данной системы при температуре 970 К образуется фаза NiSi орторомбической структуры; при этом остатков фазы никеля не наблюдается (рис.1б). Это означает, что реакция силицидообразования прошла по всему объему металлической пленки. При более высокой температуре отжига 1270 К образуется NiSi₂ кубической структуры (рис.1в).

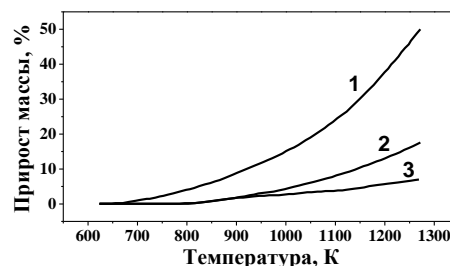


Рис.2. ТГ кривые окисления подложки кремния(1), пленок силицида никеля (2) и дисилицида никеля (3).

На рис.2 приведены ТГ кривые высокотемпературного окисления подложки монокристаллического кремния и тонких пленок NiSi и NiSi₂. Процесс окисления пленок NiSi и связанный с ним прирост массы образцов начинается при температуре 930 К, что приблизительно на 100 К ниже начала окисления пленок NiSi₂. При дальнейшем росте температуры скорость окисления пленок NiSi выше, чем у пленок NiSi₂, и при температуре 1270 К прирост массы пленок NiSi в 3 раза больше, чем для пленок NiSi₂.

СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ОКАЛИНИ НА СПЛАВИ $Nb_{36}Cr_{16}Al_{16}Ti_{16}Zr_{16}$ ПІД ЧАС ОКИСНЕННЯ ПРИ $1000^{\circ}C$

Бродніковський М.П., Рокицька О.А., Мінаков М.В., Здольнік С.М., Безверхий В.І.,
Бащенко О.В.

Інститут проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича, вул.Кржижанівського 3, м.Київ

Завдяки поєднанню високих механічних характеристик та високій температурі плавлення Nb сплави є перспективними матеріалами для високотемпературного застосування у аерокосмічній галузі. Проте їх суттєвим недоліком є їх низька стійкість до окиснення. Для підвищення жаростійкості сплавів на основі ніобію перспективним напрямком є створення багатокомпонентних сплавів, які містять підвищену кількість Ti, Al, Si та Cr. Проте це в свою чергу сприяє формуванню в сплавах великої кількості крихких інтерметалідних фаз, які різко знижують їх фізико-механічні властивості.

Тому одним із можливих варіантів вирішення цієї складної проблеми є створення матеріалів нового покоління – так званих високоентропійних сплавів (ВЕС), концепцію яких було запропоновано китайським професором Yeh [1].

В роботі проведено дослідження жаростійкості мультикомпонентного сплаву $Nb_{36}Cr_{16}Al_{16}Ti_{16}Zr_{16}$ під час високотемпературного окиснення. Сплав було одержано методом аргонно-дугової плавки з невитратним електродом. Дослідження стійкості до окиснення було проведено в електричній печі опору в середовищі спокійного повітря при температурі $1000^{\circ}C$ і витримкою до 10 годин. Фазовий склад сплаву у вихідному стані та після відпалення було досліджено методом РФА на дифрактометрі Дрон-3М у S_{α} випромінюванні. Обробку даних проводили з використанням програми PowderCell 2.4.

У литому стані сплав $Nb_{36}Cr_{16}Al_{16}Ti_{16}Zr_{16}$ містить дві фази – ОЦК твердий розчин та інтерметалід (фаза Лавеса) на основі $ZrCr_2(C14)$, що має гексагональну кристалічну ґратку.

На поверхні сплаву під час окиснення при температурі $1000^{\circ}C$ протягом перших 5 годин формується тонка окалина (рис.1).

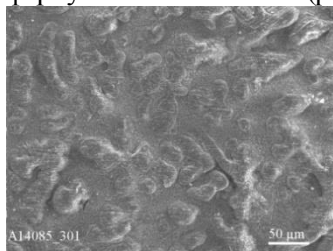


Рис.1 - Морфологія окалини сплавів після окиснення при температурі $1000^{\circ}C$ протягом 6 годин

Проведеним рентгенівським фазовим аналізом встановлено, що на поверхні сплаву формується складна багатозона окалина (таб.1), яка містить оксид $Nb_2Zr_6O_{17}$ з орторомбичною кристалічною ґраткою (*Ima2*) який утворюється за реакцією між Nb_2O_5 та ZrO_2 [2] і рутилоподібний оксид $Ti_{0,952}Nb_{0,048}O_2$ що має тетрагональну кристалічну ґратку (*P42/mmm*) і загальну формулу $Ti_{1-x}Nb_xO_2$ [3]. Оскільки Ti та Cr розчиняються в Nb_2O_5 і утворюють власні оксиди зі структурою рутилу ($\alpha-TiO_2$, $\alpha-CrO_2$) з близькими параметрами ґраток [4] і з можливістю їх взаємного розчинення, тому в даному сплаві окрім $Ti_{0,952}Nb_{0,048}O_2$ є також присутній ще один складний рутилоподібний оксид $Cr_{0,5}Nb_{0,5}O_2$ (*P42/mmm*).

Таблиця 1 - Фазовий склад окалини, тип структури та параметри ґратки відповідних фаз після окиснення сплаву при температурі $1000^{\circ}C$ протягом 10 годин

Фазовий склад окалини	Тип структури	Параметри ґратки, нм		
		a	b	c
$Nb_2Zr_6O_{17}$	<i>Ima2</i>	4,0796	0,4998	0,5310
$Ti_{0,952}Nb_{0,048}O_2$	<i>P42/mmm</i>	0,46336		0,3006
$Cr_{0,5}Nb_{0,5}O_2$	<i>P42/mmm</i>	0,4497		0,3010

Порівняння значень зміни питомої маси зразків дослідженого сплаву із значенням для нелегованого ніобію при окисненні протягом 2-х годин при температурі $1000^{\circ}C$ показало (табл.2), що розроблений сплав має у 26 разів вищу стійкість до високотемпературного окиснення, що свідчить про його значно вищу жаростійкість.

Таблиця 2 – Зміна питомої маси нелегованого Nb та сплаву $Nb_{36}Cr_{16}Al_{16}Ti_{16}Zr_{16}$

Сплав	q, мг/см ²
Nb	300
$Nb_{36}Cr_{16}Al_{16}Ti_{16}Zr_{16}$	11,46

Література:

1. J. W.Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, S. J. Chen. High-entropy alloys—a new era of exploitation // MaterialsScienceForum. – 2007. <http://www.scientific.net/MSF.560.1>.
2. J. Galy, R.S. Roth. The crystals structure of $Nb_2Zr_6O_{17}$ // J. Solid State Chem. -1973- №7- p.277-285.
3. R. Smith. The development of oxidation –resistant niobium alloys.//J. Less-Common Metals-1960 - v2 -p.191-206.
4. Г.Б.Бокий. Кристаллохимия.-М.:Наука-1971-400с

СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ОКАЛИНИ НА СПЛАВИ $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{20}\text{Al}_{10}$ ПІД ЧАС ОКИСНЕННЯ ПРИ 900°C

Карпець М.В., Рокицька О.А., Якубів М.І., Крапівка М.О., Горбань В.Ф.
Інститут проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича, вул.Кржижанівського 3, м.Київ

Останнім часом широко досліджується новий клас матеріалів, які мають низьку вільну енергію та високу ентропію змішування, так звані високоентропійні сплави [1]. Такий інтерес до них обумовлений наявністю підвищених експлуатаційних характеристик в широкому температурному інтервалі [2, 3]. Метою даної роботи є дослідження структурних перетворень високоентропійного сплаву $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{20}\text{Al}_{10}$ під час тривалого високотемпературного окиснення, оскільки фазовий склад таких сплавів відіграє значну роль для їх майбутнього застосування, а інформація про зміну фазового складу при підвищених температурах дозволяє в подальшому оптимізувати режими експлуатації виробів на їх основі.

Високоентропійний сплав системи $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{20}\text{Al}_{10}$ отриманий методом аргонно-дугової плавки з невитратним електродом. Дослідження стійкості до окиснення було проведено в електричній печі опору в середовищі спокійного повітря при температурі 900°C і витримкою до 50 годин. Фазовий склад сплаву досліджували на дифрактометрі ДРОН УМ-1 в монохроматичному $\text{Cu}_{K\alpha}$ випромінюванні. Обробку даних дифрактометричного експерименту проводили з використанням програми PowderCell 2.4.

У литому стані сплав $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{20}\text{Al}_{10}$ має дендритну структуру (рис.1). За даними рентгеноструктурного аналізу сплав містить два твердих розчини на основі ГЦК та ОЦК структур з параметрами ґратки $a=0,3603$ нм та $a=0,2862$ нм відповідно (рис 2 а).

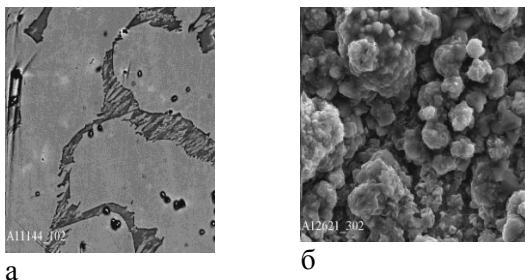


Рисунок 1 – Мікроструктура сплаву у вихідному стані(а) та морфологія окалини після окиснення при 900°C протягом 50 год(б)

Після окиснення при 900°C протягом 50 годин на поверхні сплаву утворюється тонка суцільна плівка, без видимих сколів та тріщин (рис.1,б), яка має високі захисні властивості, що за даними рентгеноструктурного аналізу пояснюється формуванням складної багатофазної окалини, яка містить оксид хрому Cr_2O_3 та шпінель NiCr_2O_4 (рис 2, б). Оскільки товщина окалини є тонкою і становить лише 3-5 мкм, на дифрактограмі спостерігаються також відбиття від матричної фази ГЦК твердого розчину.

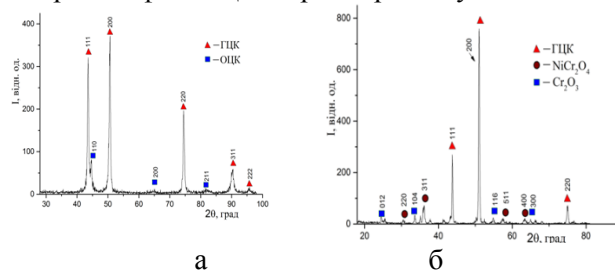


Рисунок 2 – Дифрактограми поверхні сплаву у вихідному стані (а) та після відпалу 50 год (б)

Таким чином, високоентропійний сплав $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{25}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{20}\text{Al}_{10}$ має високі характеристики жаростійкості і є перспективним конструкційним матеріалом для високотемпературного застосування.

Література:

1. High-entropy alloys – a new era of exploitation / J. W. Yeh, Y. L.Chen, S.J. Lin// MaterialsScienceForum. – 2007. - v.560. – P. 1.
2. Високотемпературные механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов с объемной нанокристаллической структурой / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапівка, Э. П. Печковский, А. В. Самелюк // Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. – М: ИМЕТ РАН. – 2011. – С. 396.
3. Влияние деформирования на фазовый состав и физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов / В. Ф. Горбань, В. А. Назаренко, Н. И. Даниленко, М. В. Карпець, Н. А. Крапівка, С. А. Фирстов, Е. С. Макаренко//Деформация и разрушение материалов. – 2013. – №9. – С.2.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Исиленко С.А., Куприенко П.Й.⁽¹⁾, Тельников Е.Я.⁽²⁾

Киевский национальный университет строительства и архитектуры,
Киев 03037, Воздухофлотский проспект 31, tkd362@ukr.net

⁽¹⁾Киевский национальный университет строительства и архитектуры,
Киев 03037, Воздухофлотский проспект 31, tkd362@ukr.net

⁽²⁾Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
Киев 03680, ул. Кржижановского 3, evg.telnikov@ukr.net

В основе процесса изготовления толсто пленочных нагревательных элементов лежит трафаретная печать композиционных материалов в виде паст на керамическую или металлическую с диэлектрическим покрытием подложку с последующей термообработкой полученных слоев при температурах 650 -850° С. В целом технология состоит из ряда последовательных идентичных циклов в результате выполнения которых получаем на выбранной подложке набор вакуум-плотных чередующихся диэлектрических и токопроводящих пленок. Схематическое расположение слоев приведено на рисунке 1[1].

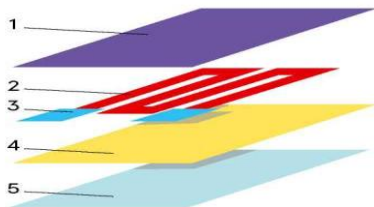


Рисунок 1. Расположение слоев в нагревательном элементе.

Защитный диэлектрический слой на основе алюмо-силикатных оксидов ($Al-Si_xO_y$). Сопротивление изоляционного слоя не менее 50 МОм, при толщине 150мкм.

2. Пленочная дорожка из резистивной пасты на основе боридов никеля-хрома ($Ni-Cr_xB_y$), удельное поверхностное сопротивление пленки 0,05-50 Ом/см², температурный коэффициент сопротивления (ТКС) – положительный.

3. Контактная паста на основе боридов никеля, удельное поверхностное сопротивление пленки 0,01 – 0,05 Ом/см², прочность сцепления с подложкой не менее 50 кг/см².

4. Диэлектрический слой на основе алюмо-силикатных оксидов ($Al-Si_xO_y$).

Сопротивление изоляционного слоя не менее 50 МОм, при толщине 150мкм напряжения пробоя составляет не менее 1250В.

5. Керамическая подложка типа ВК-94, ВК-96или металлическая подложка типа AISI 430, AISI 408, 04X17,08X17,15X25Т.

Использование тугоплавких соединений, в частности боридов никеля и хрома ($Ni-Cr_xB_y$)[2] в качестве токопроводящей фазы резистивных композиций позволило создать толсто пленочные нагревательные элементы с широким спектром электрофизических и эксплуатационных свойств:

- для напряжений питания от 1,5 В до 720 В и удельным поверхностным сопротивлением резистивных пленок от 0,02 до 50 Ом/см²;
- электрическая прочность диэлектрических слоев составляет не менее 1250 В;
- удельную максимальную мощность рассеивания может достигать – 50 Вт/см²;
- максимальная рабочая температура –650° С.

Разработанные толсто пленочные нагревательные элементы успешно используются в конвекторах и калориферах бытового и промышленного применения, на предприятиях, ЖБИ изделий, промышленных парогенераторах, системах общепита и многих других, экономия электроэнергии достигается за счет конструктива изделий и особенности нагревательных элементов.

1. Hascard, M., Pitt, K., Thick-film Technology and Applications, Electrochemical Publications LTD, 1997, ISBN 0901150355.

2. Бориды / Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов. - Москва: Атомиздат, 1975.

ТОЛСТЫЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ НАНОПЛАСТИНОК ГРАФЕНА И СТЕКЛА

Паустовский А. В., Шелудько В. Е., Тельников Е. Я., Марчук А. К.,
Креницкий В. В.⁽¹⁾, Тарасюк О. П.⁽²⁾, Рогальский С. П.⁽²⁾

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина, e-mail: dep65@ipms.kiev.ua

⁽¹⁾Технический центр НАН Украины

ул. Покровская, 13, Киев, 04070, Украина, e-mail: krem@tc.nasu.kiev.ua

⁽²⁾ Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины

Харьковское шоссе, 50, Киев, 02160, Украина, e-mail: sergei.rogalsky@gmail.com

Уникальные свойства графена – квазидвумерного (2D) материала предопределили его применение в различных устройствах – высокочастотных транзисторах, солнечных батареях, сенсорах, катализаторах, суперконденсаторах. Однако вопрос применения графена в качестве проводящей фазы при изготовлении плёнок по толстоплёночной технологии, представляющей собой нанесение на подложку композита на основе проводящей фазы и стеклосвязующего методом трафаретной печати, остаётся мало исследованным и, соответственно, свойства таких плёнок практически не изучены.

Цель данной работы: исследовать возможность использования графена в качестве проводящей фазы при изготовлении толстых плёнок, и изучить их структуру, а также некоторые электрофизические свойства.

Для получения пасты были использованы следующие компоненты: графеновые нанопластины производства фирмы “Grafen Chemical Industries Co.”, Анкара, Турция, обладающие следующими характеристиками:

Диаметр (ориентировочный), мкм	5, 10, 44
Содержание кислорода, %	1
Чистота, %	96-99
Удельная поверхность, м ² /г	13-15
Средняя толщина, нм	50-100,

а также боросиликатное стекло марки СЦ3-55 и органическое связующее (3 %-ный раствор этилцеллюлозы в α -терпинеоле). Подложка – алюмооксидная керамика ВК94-1 с предварительно нанесёнными контактными площадками из Ag-содержащей пасты производства фирмы “ESL”, США. Содержание графена в пасте составляло 1, 3, 5, 10, 15 % (мас.). Толстые пленки были получены

методом трафаретной печати на подложку с последующей сушкой на воздухе при температуре $T = 100$ °С и термообработкой в шахтной вакуумной электропечи типа СШВЗ-1.2,5/25-ИЗ, (уровень вакуума – 10^{-5} атм) при температуре $T = 800$ °С в течение 10 мин. Толщина плёнки составила ~200 мкм. Структуру пленки изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM-6490 LV японской фирмы “JEOL”, снабжённом энергодисперсионной приставкой для проведения количественного микроанализа. Также в данной работе исследовались вольтамперные характеристики, температурные зависимости электросопротивления, был определён температурный коэффициент сопротивления (ТКС).

Показано, что введение от 1 до 3 % (мас.) графена не приводит к появлению электропроводности композита. И только при содержании графена 5 % (мас.) начинает формироваться проводящий кластер. Проведен количественный микроанализ углерода и элементов стеклосвязующего, исследована микроструктура и электрофизические свойства плёнок. Установлено повышенное содержание углерода в поверхностном слое плёнки, показана линейность вольтамперных характеристик, что говорит о выполнении закона Ома и обнаружено уменьшение электросопротивления с ростом температуры. ТКС отрицательный и равен $[(-6,3)-(-8,2)] \cdot 10^{-4}$ К⁻¹. Сделан вывод о возможности использования графена в качестве проводящей фазы в толстоплёночной технологии.

Авторы выражают благодарность компании “Grafen Chemical Industries Co.”, Анкара, Турция за предоставленные для исследования образцы нанопластинок графена.

БАРЬЕРНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОПЛЕНКИ НА МЕТАЛЛАХ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ НЕКОНТРОЛИРОВАННОГО РАСТЕКАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИПОЕВ

Найдич Ю.В., Габ И.И., Стецюк Т.В., Костюк Б.Д., Шахнин Д.Б.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, 03680, Киев-142, Кржижановского, 3, gab@ipms.kiev.ua

⁽¹⁾Университет «Украина», ул. Львовская, 23, 03115 Киев, Украина, shakhnin@ukr.net

Исследована возможность использования углеродных и оксидно-алюминиевых нанопленочных покрытий на меди, коваре и ниобии в качестве барьерных, которые бы ограничивали растекания по ним как легкоплавких припойных материалов олова и свинца, так и среднеплавких серебра и германия и еще более тугоплавких меди и никеля. Определены минимальные толщины углеродных и оксидно-алюминиевых пленок, которые могут полностью ограничивать растекание приведенных выше припоев по поверхностям металлов, покрытых исследуемыми неметаллическими нанопокрывтиями.

Установлена зависимость порога смачивания легкоплавкими металлами оловом и свинцом барьерных углеродных и оксидно-алюминиевых пленок, нанесенных на медь, от их толщины при нагревании пленок в интервале температур 250 – 600 °С.

Исследованы изменения структуры углеродных и алюмооксидных барьерных пленок различной толщины на меди и алюмооксидных пленок на коваре и ниобии

при отжиге их в интервале температур 950 – 1460 С.

Определена пригодность углеродных пленок на меди, а также алюмооксидных пленок на коваре и ниобии в качестве барьерных для предотвращения растекания расплавленных германия, серебра и припоя Пср-72.

Обнаружена непригодность алюмооксидных пленок на коваре в качестве барьерных для предотвращения растекания расплавленной меди, а также алюмооксидных пленок на ниобии для предотвращения растекания расплавленного никеля.

На основе проведенных исследований рекомендованы для практического применения при прецизионной пайке меди в качестве барьерных углеродные и алюмооксидные пленки толщиной 50 – 100 нм при использовании оловянных, серебряных и медно-серебряных припоев; алюмооксидные пленки такой же толщины на коваре при пайке серебряными и медно-серебряными припоями, а также алюмооксидной пленки толщиной до 200 нм на ниобии при пайке серебряными, медно-серебряными и медными припоями.

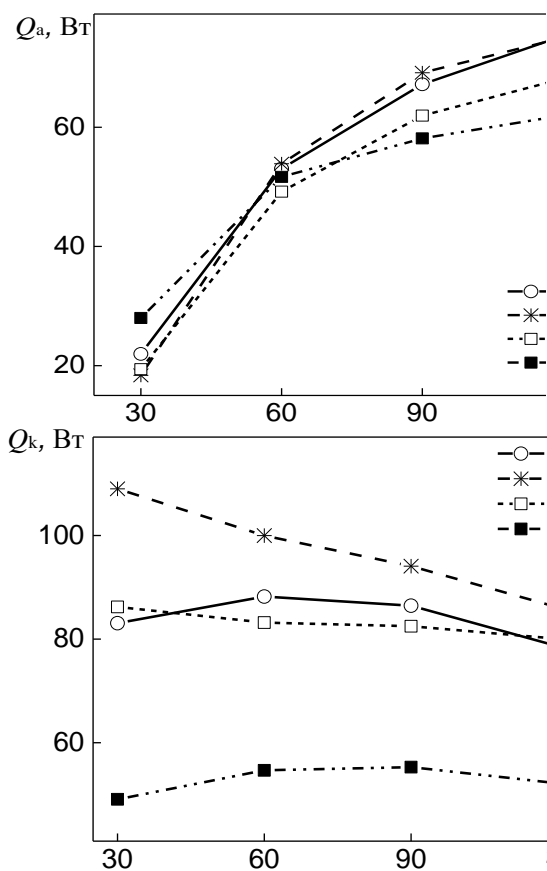
КІНЕТИКА ТЕПЛОВИХ ПОТОКІВ ДО ЕЛЕКТРОДІВ ПРИ ЕЛЕКТРОІСКРОВОМУ ЛЕГУВАННІ

Белік В. Д., Литвин Р. В.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, 03142 м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3, e-mail: vasiliiy.belik@gmail.com

Розрахунок теплових потоків проводили на основі рішення теплової задачі, що дозволило встановити взаємозв'язок між температурою електроду і потужністю теплового потоку до нього [1]. Реєстрація температури електродів відбувалася шляхом фіксації показників термопар при різних параметрах процесу електроіскрового легування.

На рисунку наведено залежності інтенсивності теплового потоку до аноду (Q_a) та катоду (Q_k) від часу легування при значеннях шпаруватості імпульсів: 16.8 (1); 17.0 (2); 16.2 (3); 17.4 (4).



Встановлено, що в процесі електроіскрового легування величина напруги між анодом і катодом практично не залежить від розміру міжелектродного проміжку. Це узгоджується з гіпотезою існування шару

позитивних іонів біля поверхні катоду, що впливають на процес виникнення катодних струменів.

Залежності інтенсивності теплових потоків до електроду і підкладки від часу легування істотно розрізняються між собою. Це пояснюється тим, що інтенсивність нагріву зони легування визначається двома основними процесами: омичним розігрівом і катодними струменями. При цьому, внесок кожного з цих процесів в нагрів катоду і аноду різний і залежить від параметрів процесу легування.

Встановлено наявність як мінімум двох режимів електроіскрового легування, що розрізняються по інтенсивності теплових потоків до аноду і катоду. Отримані електроіскрові покриття мають характерні саме для певного режиму властивості і характер формування.

Встановлено, що термокінетика активних зон електродів істотно змінюється в процесі нанесення покриттів. Це вказує на те, що інтенсивність теплових потоків до електродів пов'язана зі станом робочої поверхні електродів та еволюцією змінених шарів при легуванні. Варіювання електричними і геометричними параметрами легування дозволяє реалізувати окремі теплові режими масопереносу і таким чином керувати процесом формування електроіскрового покриття.

Запропоновано концепцію ступінчастого корегування параметрів іскрового легування з урахуванням товщини зміненого шару та теплового режиму активних зон електродів для контрольованого пошарового формування структури градієнтних електроіскрових покриттів.

Посилання:

1. Белик В. Д. Исследование влияния температуры подложки на процесс электроискрового легирования, структуру и механические свойства покрытий. I. Кинетика нагрева подложки в процессе электроискрового легирования / В. Д. Белик, Р. В. Литвин, М. С. Ковальченко // Порошковая металлургия. – 2011. – № 11/12. – С. 30–39.

ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ ТИТАНА И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ АЗОТОМ, УГЛЕРОДОМ И КИСЛОРОДОМ

Соловар А.Н., Бобина М.Н., студ. Романишин Р.

Национальный технический университет Украины «Киевский Политехнический Институт имени Игоря Сикорского», 03056 г. Киев, ул. Политехническая, 35, корп. №9, lexh84@ukr.net

Высокая прочность, низкая плотность и хорошая коррозионная стойкость – основные свойства, благодаря которым титан и его сплавы получили широкое использование в авиационной, автомобильной, химической промышленности и медицине. В то же время применение титана без специальных поверхностных обработок в определенных случаях невозможно. Создание новых комплексных покрытий способов их нанесения возможно при условии изучения химизма и термодинамических условий таких процессов, а также проведение анализа равновесного состава системы с участием основных компонентов смеси, используют для насыщения и компонентов исходного сплава, который обрабатывается.

Были рассчитаны реакции образования карбидов, нитридов и оксидов титана, протекающих при насыщении титана и титановых сплавов углеродом, азотом и кислородом.

При проведении расчетов более 800 химических реакций учитывали возможность присутствия в реакционном пространстве хлоридов, оксихлоридов и других соединений титана различной валентности, углерода, его оксидов (CO , CO_2), азота, кислорода, продуктов их взаимодействия между собой и хлором (COCl , COCl_2 , NCN , NCO , NO , N_2O , NO_2 , NO_3 , N_2O_3 , N_2O_5 , NOCl , CO_2Cl), а в продуктах реакций - карбида титана TiC , нитрида титана TiN , оксидов титана (TiO , TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O_5 , Ti_4O_7), оксидов углерода. Расчеты проводили с помощью программы HSC CHEMISTRY.

Анализ приведенных данных показывает, что при насыщении титана и титановых сплавов углеродом, азотом и кислородом возможно образование диффузионного слоя, состоящего из карбида, нитрида и оксидов титана. При этом, наибольшее термодинамическая вероятность образования в диффузионном слое карбида титана TiC и оксида TiO_2 . Образование нитрида титана TiN при введении азота наиболее вероятно по реакции обмена из карбида TiC .

Для анализа физико-химических условиях насыщения использовали термодинамический подход, основанный на определении равновесного состава закрытой системы. Можно считать, что результаты расчетов моделируют состав реакционной среды для определенного содержания соответствующих реагентов.

Расчеты проводили с помощью стандартной программы с базой термодинамических данных, позволяющей осуществлять поиск равновесного состава закрытой системы с максимумом энтропии

Исследованы равновесные составы реакционной среды при различном соотношении исходных компонентов (Ti-Cl-C , Ti-Cl-C-N , Ti-Cl-C-O-N , Ti-Cl-C-O-N , Ti-Cl-C-O-N). Рассмотрены также влияние водорода на термодинамическую вероятность химических реакций, протекающих и состав газовой и конденсированных фаз в реакционной среде.

Анализ полученных данных по химизму и термодинамике протекающих процессов, и определению равновесного состава реакционной среды в широком интервале температур, позволяет обоснованно подойти к разработке нового способа и установлению рационального расхода исходных реагентов при комплексном насыщении титана и титановых сплавов углеродом, азотом и кислородом. асчеты показали, что в присутствии водорода реакции образования нитрида и карбида титана более вероятными, чем аналогичные реакции без его участия.

Экспериментально подтверждена возможность нанесения на поверхность титана и титановых сплавов комплексных покрытий с участием углерода, азота и кислорода. Установлено, что в зависимости от состава исходных компонентов, использованных для создания реакционной среды, на поверхности титана и титановых сплавов образуются слои на основе нитрида титана TiN , карбида титана TiC , карбида и нитрида титана - TiC и TiN , карбида и оксидов титана - TiC , TiO_2 , TiO . Под покрытием находится зона твердого раствора элементов насыщения (N , C , O) в титане, толщина которой зависит от температуры и времени насыщения.

ПОВЫШЕНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТИТАНОВОГО СПЛАВА VT9 ЗА СЧЕТ АЗОТИРОВАНИЯ

Соловар А.Н., Бобина М.Н., студ. Карпухин Е.А.

Национальный технический университет Украины «Киевский Политехнический Институт имени Игоря Сикорского», 03056 г. Киев, ул. Политехническая, 35, корп. №9, lex84@ukr.net

Проблема повышения уровня и стабильности механических свойств конструкционных титановых сплавов в настоящее время является одной из самых актуальных проблем авиа- и моторостроения. Важным становится вопрос сохранения высокой пластичности, ударной вязкости и одновременное повышение прочности, износостойкости. Все это привело к необходимости развивать технологии упрочнения и защиты поверхностей изделий различного рода покрытиями. Целью работы было повышение триботехнических характеристик титанового сплава VT9 за счет азотирования.

Азотирование титанового сплава VT9 проводили при температуре 950°C в течении 2 часов. Кроме того, в реакционную среду вводили гидрид титана - 16 г/м² насыщающей поверхности. Гидрид титана разлагается при температуре выше 400°C с образованием атомарного водорода. Как известно, водород активирует процесс азотирования переходных металлов [1].

При азотировании титанового сплава VT9 без дополнительной активации процесса водородом на поверхности образовалось покрытие, состоящее из нитрида титана толщиной 2 мкм.

В случае активации процесса азотирования водородом на поверхности образца из сплава VT9 образовался слой нитрида титана TiN ($a = 0,42342$ нм) толщиной 3,0-3,5 мкм, микротвердостью (15,5-16,0) ГПа. Под ним расположен твердый раствор азота в α -титане ($a = 0,29284$ нм, $c = 0,46978$) толщиной 30-35 мкм.

Исследование износостойкости проводили на установке 2070СМТ-1.

Материал контртела - закаленная и отпущенная сталь У8А в виде диска ($R = 25$ мм, $h = 10$ мм), поверхностная твердость составляла 62 HRC. Скорость вращения контртела 2 и 3 м/с, нагрузка - 2 кг. Время испытания каждого образца - 3 минуты. Из

полученных данных следует, что после азотирования, наблюдается повышение износостойкости поверхности и изменения массы обработанных и необработанных образцов. При скорости вращения контртела - 200 об/мин, для образцов, азотированных без активации процесса насыщения, триботехнические характеристики повысились в 1,7 раза. Для азотированных с активацией - в 2,4 раза. В случае увеличения скорости вращения контртела до 300 об/мин: азотированного без активации - повышение в 7 раз; азотированного с активацией - в 16,8 раз. Изменения массы объясняется тем, что на необработанной поверхности развиваются процессы схватывания, а на обработанной - механического износа.

Процессы схватывания характеризуются не только повышением показателей износостойкости, но и интенсивным образованием на контактирующих поверхностях надрывов и вырывов чередующихся между собой.

Также наблюдается налипание титанового сплава на поверхность контртела, размазывание его в направлении движения, что свидетельствует о интенсивном развитии пластической деформации в поверхностных слоях. Поверхностная деформация, как отмечено в работах [2] в этом случае способствует образованию ювенальных поверхностей трения, их сближения, образование металлических связей и обуславливает интенсивность и характер разрушения поверхности трения.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Минкевич А. Н.* Химико - термическая обработка металлов и сплавов - М.: Машиностроение, 1965. - 491 с.

2. *Арзамасов Б.Н.* Химико-термическая обработка металлов в активизированных газовых средах - М.: Машиностроение, 1979. 322 с.

Материалы в системах $ZrO_2-Ln^I_2O_3-Ln^{II}_2O_3-Ln^{III}_2O_3$, где Ln^I, Ln^{II}, Ln^{III} – лантаноиды, для термобарьерных покрытий

Лакиза С. Н., Рубан А. К., Гречанюк Н. И., Редько В. П., Глабай М. С., Дудник Е. В.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,

ул. Кржижановского, 3, Киев-142, 03680, Украина

E-mail: dep25@ipms.kiev.ua

Термобарьерные покрытия (ТБП) широко используются в современных газотурбинных двигателях для снижения температуры металлических поверхностей в секциях турбины и камерах сгорания с целью увеличения их сроков эксплуатации и предотвращения деградации основного материала. Требования к материалам верхнего керамического покрытия ТБП следующие: низкая теплопроводность $< 2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$; высокий коэффициент термического расширения; фазовая стабильность между комнатной и рабочей температурами; устойчивость к спеканию при высокой температуре, низкий модуль Юнга; эрозионная устойчивость. В верхнем слое покрытия до температуры 1200°C используют ZrO_2 , стабилизированной Y_2O_3 (YSZ), в виде метастабильной t' модификации. На сегодняшний день материал, который бы отвечал всем перечисленным выше критериям при температуре эксплуатации более 1200°C , не найдено. При разработке новых материалов для верхнего керамического слоя ТБП существуют два основных подхода. Один фокусируется на твердом растворе $ZrO_2-Y_2O_3$ -оксиды лантаноидов. Другой касается цирконатов РЗЭ со структурой типа пироклора, которые характеризуются фазовой стабильностью до плавления.

Особая роль оксидов лантаноидов проявляется при стабилизации диоксида циркония. Механизм трансформационного упрочнения ZrO_2 определен с помощью, в том числе, построения диаграммы системы $ZrO_2-Y_2O_3$ [1]. Построение, в дальнейшем, диаграмм состояния систем с участием оксидов других лантаноидов позволила установить концентрационные зависимости областей существования моноклинной (M), тетрагональной (T) и кубической флюоритоподобной (F) структур диоксида циркония [2].

Одновременное легирование диоксида циркония несколькими стабилизаторами Ln_2O_3 (Ln =лантаноиды) выдвинуло на повестку дня вопрос о влиянии количества и процентного

содержания этих стабилизаторов на протяженность фазовых полей M-, T-, F-фаз в двойных системах $ZrO_2-Ln_2O_3$. Эти данные необходимы при создании мишеней для напыления термобарьерных покрытий в передовых газотурбинных двигателях.

Взаимодействие в двойных и более компонентных системах с участием оксидов лантаноидов и построение диаграмм состояния таких систем даст ответ на вопрос об образовании новых фаз на основе тройных соединений, их взаимодействие с другими фазами системы, а также протяженность полей фаз с различной структурой оксидов лантаноидов.

В работе сделан прогноз взаимодействия в системах $ZrO_2-Ln_2O_3$ (Ln =лантаноиды) и $Ln^I_2O_3-Ln^{II}_2O_3-Ln^{III}_2O_3$ и приведены экспериментальные данные, которые его проверяют.

Образцы синтезированы из порошков ZrO_2 и Ln_2O_3 марки "Ч" керамическим методом и отожжены в среде воздуха при 1400°C в течение 12 ч.

После охлаждения образцы проанализированы методом рентгенофазового анализа (РФА) (ДРОН-3М, $CuK\alpha$ -излучения, Ni-фильтр). Образцы повторно перетерли в агатовой ступке, спрессовали в таблетки, отожгли в тех же условиях и подвергли РФА. Подобие дифрактограмм свидетельствовало о достижении равновесия при 1400°C .

В работе приведены данные о взаимодействии в системах $ZrO_2-Ln_2O_3$ и $Ln^I_2O_3-Ln^{II}_2O_3-Ln^{III}_2O_3$, где Ln =лантаноиды.

Литература

1. Stubican V. S., Hink R. C., Ray S. P. Phase equilibria and ordering in the system $ZrO_2-Y_2O_3$ // J. Am. Ceram. Soc. – 1978. – Vol. 61, №1-2. – P. 17–21.
2. Лакиза С. М. Діаграми стану систем $Al_2O_3-ZrO_2-Ln_2O_3$ (Ln =лантаноїди): Дис ... докт. хім. наук: 02.00.04. – Захищена 29.01.2009; Затв. 08.07.2009.– К., 2009. – 447 с.: іл. – Бібліогр.: с. 407–447.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Fe-Al

Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Бурлаченко А.Н.

Институт электросварки им.Е.О. Патона НАН Украины,
03680, Киев, ул. Малевича, 11, Украина
e-mail borisov@pwi.ru.kiev.ua

Интерметаллиды железа Fe₃Al и FeAl, которые обладают высокой жаростойкостью при 600-1000°C, сопротивлением коррозии в агрессивных серосодержащих средах и изнашиванию, представляют собой перспективный материал для разработки новых защитных покрытий. Однако недостатком интерметаллидов железа являются их низкие пластичность и сопротивление удару при комнатной температуре, недостаточное сопротивление ползучести в области умеренных температур.

На основании материаловедческого анализа диаграмм фазового равновесия многокомпонентных систем с участием Fe и Al были выбраны легирующие элементы (а именно Ti, Mg, Cr, Zr и La) и разработаны составы покрытий с повышенными по сравнению с интерметаллидами системы Fe-Al механическими и физико-химическими свойствами.

Порошки для нанесения газотермических покрытий получали методом механохимического синтеза (МХС), а для получения покрытий методом электродуговой металлизации изготавливали порошковые проволоки.

Для изучения условий формирования покрытий из легированных порошков при плазменном напылении (ПМ) была использована компьютерная модель CASPSP, а изучение физико-химических процессов, которые при этом происходят, проводили путем анализа поведения частиц материала на последовательных стадиях процесса ГТН: при прохождении в объеме газовой струи (путем сбора частиц в водяную ванну), при деформации в момент удара об основу (сплет-тест), при формировании слоя покрытия.

Анализ физико-химических и теплофизических процессов в условиях детонационного напыления (ДН) был проведен

с привлечением метода математического планирования эксперимента и регрессионного анализа результатов эксперимента.

Одним из способов улучшения механических характеристик Fe-Al интерметаллидов является перевод этих материалов в наноструктурное состояние.

В связи с этим было проведено исследование формирования газотермических покрытий с предварительным переводом порошка в наноструктурное (8,8 нм) и аморфное состояние на этапе механохимического синтеза.

Полученные разными методами Fe-Al покрытия были исследованы с определением их износостойкости (абразивной, газоабразивной), жаростойкости, коррозионной стойкости. Механические характеристики покрытий были определены методом микроиндентирования.

По комплексу характеристик разработанных интерметаллидных FeAl-покрытий, обладающих высокой жаростойкостью при 700°C, коррозионной стойкостью в средах 3% NaCl, 0,5MН₂SO₄, сопротивлением газоабразивному изнашиванию при 550°C, они могут быть рекомендованы для практического применения для защиты от окисления, коррозии и газоабразивного изнашивания узлов котлов ТЭЦ и мусоросжигающих заводов. Они являются перспективными для участия в решении проблем теплоэнергетики в части повышения температуры перегретого пара (до 600-650°C), что позволит повысить КПД паровых турбин, и переходу на пониженный коэффициент излишка воздуха на процесс горения, что позволит решить экологическую проблему снижения выброса NO_x в атмосферу и вместе с тем уменьшить развитие низкотемпературной коррозии в теплоагрегатах.

СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД МІКРОПЛАЗМОВОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ СПЛАВУ $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$

Горбань В.Ф., Карпець М.В., Борисов Ю.С.¹, Рокицька О.А., Крапивка М.О., Самелюк А.В.

Інститут проблем матеріалознавства ім.І.М.Францевича, вул. Кржижанівського 3, м.Київ, Україна

¹Інститут електрозварювання ім. Б.Є.Патона, вул. Казимира Малевича, буд. 11.

Квазікристалічні фази та їхні апроксиманти є перспективними матеріалами для використання в якості покриттів, оскільки їм характерні високі значення твердості та низькі значення коефіцієнту тертя. Автори [1] методами газотермічного напилення трьохкомпонентного сплаву $Ti_{60}Cr_{32}Si_8$ на повітрі в присутності кисню та плазмового напилення на повітрі та у вакуумі, спробували одержати покриття з квазікристалічною ікосаедричною структурою. Усі одержані покриття містили легований твердий розчин на основі β -Ti та фазу Лавеса $TiCr_2$, а при газотермічному та плазмовому напиленні на повітрі спостерігалось також утворення великої кількості оксидних фаз.

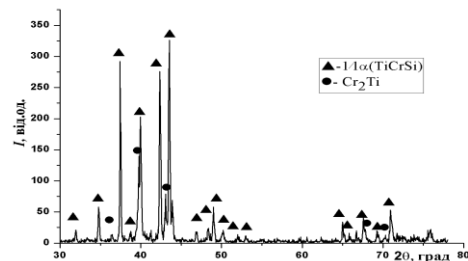
Метою даної роботи було дослідження структури та фазового складу покриттів із сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ отриманих методом мікроплазмового напилення.

Сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ було виплавлено з елементів високої чистоти в дуговій печі МИФИ-9-3 в атмосфері високочистого аргону. Для якісного введення кисню в процесі виготовлення сплавів використовувався високо-чистий плавлений кварц SiO_2 .

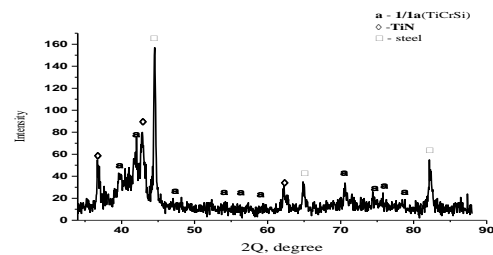
Покриття наносили на сталеву підкладку, використовуючи метод мікроплазмового напилення в атмосфері повітря. Фазовий склад вихідного сплаву та одержаних покриттів досліджували методом рентгенівської дифрактометрії (ДРОН-УМ1) у монохроматичному CuK_{α} -випромінюванні. В якості монохроматора використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Обробку даних проводили з використанням програми для повнопрофільного аналізу дифракційних картин PowderCell 2.4.

Вихідний литий сплав $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$ є двофазним і містить апроксимант квазікристалічної фази $1/1\alpha(TiCrSi)$ (78% мас) та інтерметалід $TiCr_2$ (рис.1, а). В одержаному плазмовому покритті, фіксується до 30 % мас. апроксиманту $1/1\alpha(TiCrSi)$, а основною фазою є мононітрид титану TiN (52 % мас). Оскільки дане покриття є тонким, на дифрактограмі реєструються максимуми від підкладки з ГЦК

структурою нержавіючої сталі (рис1, б). Наявність в покритті нітриду титану TiN є перспективним, оскільки відомо, що матеріали на його основі характеризуються високими показниками зносостійкості, саме тому вони мають широке застосування для зниження коефіцієнту тертя.



а



б

Рис. 1. Дифрактограми литого сплаву (а) та плазмового покриття (б)

Для оцінки механічних властивостей покриття використовували метод автоматичного індентування. Визначено, що значення твердості покриття становить 5,5 Гпа, а модуль пружності - 165 ГПа.

Проведене дослідження продемонструвало принципову можливість використання сплаву $Ti_{60}Cr_{30}Al_3Si_2(SiO_2)_5$, який містить апроксимант квазікристалічної фази в якості матеріалу покриття для роботи при підвищених температурах та навантаженнях, оскільки він має стабільний фазовий склад та високі механічні властивості.

Література

1. Bandyopadhyay P.P., Hadad M., Siegmann S., Jaeggi C. Microstructural and tribological aspects of thermally sprayed Ti-Cr-Si coatings. // Surf. Coat. Technol. -2008-v.2008-p.35-45.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ZrN/CrN ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

Максакова О.В., Бондар О.В., Погребняк А.Д.

Сумский государственный университет, ул. Римского-Корсакова, 2, Сумы, Украина,
maksakova.tereshenko@gmail.com

Промышленное внедрение тонких покрытий на основе ZrN, используемых в машиностроении, ремонтной и инструментальной промышленности для упрочнения режущего инструмента и пар трения ограничивается удовлетворительным сочетанием их трибологических (износостойких и антифрикционных) и физико-механических свойств [1]. Решение возможностей и областей применения пленок на основе ZrN возможно за счет осаждения многослойных структур с использованием CrN в качестве второго чередующегося слоя [2]. Геометрия многослойной структуры, состоящей из чередующихся слоев, позволяет получать дополнительный эффект, который возникает в результате произведения свойств отдельных слоев, составляющих структуру. Цель работы – установления зависимости технологических условий формирования многослойных ZrN/CrN покрытий методом вакуумно-дугового осаждения и их механических свойств.

Многослойные ZrN/CrN пленки на поверхность тестовых образцов из стали 12X18H10T ($20 \times 20 \times 2 \text{ mm}^3$) осаждали методом вакуумно-дугового испарения двух однокомпонентных катодов из циркония и хрома в активном газе азота (99,95 %) при различном сочетании технологических параметров: ток дуги (I_d) составлял 100 А, давление азота (P_N) варьировалось в диапазоне от 0,029 до 0,43 Па, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм, температура подложки (T_S) – 250 °С, постоянный отрицательный потенциал ($-U_S$) был в интервале –70 и –150 В.

Морфологические особенности поверхности и сечения пленок изучали на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 400. Фазовый состав определялся по дифрактограммам, полученным в Cu-K α -излучении с участков пленок с использованием рентгеновского дифрактометра Panalytical X'Pert D.

Микротвердость композиций определяли на микротвердомере Struers Duramin-5 с нагрузкой в 25 кгс.

Полученные многослойные покрытия имеют крупнокапельную поверхностную структуру. Наблюдается значительное количество микрокапельной фракции, средний размер микрокапель составляет 6 мкм. На РЭМ-снимках боковых сечений просматривается однородность чередующихся слоев ZrN (светлые) и CrN (темные). Хорошо видно, что сначала слои повторяют рельеф подложки, но по мере роста пленки слои выравниваются. Известно, что большую роль в механических свойствах покрытий играет граничная структура между подложкой и покрытием. В исследованных образцах хорошую адгезию покрытия и подложки обеспечивает переходной слой шириной 0,3–0,45 мкм. Анализ рентгенодифракционных спектров многослойных покрытий показывает наличие двух фаз ZrN и CrN, соответствующих формируемому слою. Преобладающим типом текстуры является [200]ZrN для всех образцов.

Установлено, что отрицательный потенциал смещения и рабочее давление комплексно влияют на механические свойства покрытий. При $P_N = 0,43$ Па формируется пленка с максимальным значением микротвердости 4685 HV_{0,025}. При малых $P_N = 0,029$ Па и росте $-U_S$ до –150 В значение микротвердости уменьшается до 2795 HV_{0,025}.

Исследования были выполнены в рамках госбюджетных НДР № 0117U003923 и 0116U006816.

[1] S. Luridiana, A. Miotello, Thin Solid Films 290–291, (1996).

[2] S.-H. Huang, S.-F. Chen, Y.-C. Kuo, C.-J. Wang, J.-W. Lee, Y.-C. Chan, H.-W. Chen, J.-G. Duh, T.-E. Hsieh, Surface and Coatings Technology 206, (2011).

ДИФФУЗИОННЫЕ ЖАРСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТАЛЕЙ 08X17T И Ст. 45

Борисова А.Л.⁽¹⁾, Цимбалиста Т.В.⁽¹⁾, Капорик Н.И.⁽¹⁾, Васильковская М.А.⁽²⁾

⁽¹⁾Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины,
03150, Киев, ул. Казимира Малевича, 11, Украина
e-mail: borisov@pwi.ru.kiev.ua

⁽²⁾Институт проблем материаловедения им. Франкевича,
03680 Киев, ул. Крижижановского, 3, Украина, e-mail: kiparis-gpk@ukr.net

К наиболее перспективным диффузионным методам получения жаростойких покрытий на сталях относятся процессы алитирования и хромоалитирования [1]. При этом помимо жаростойкости диффузионное насыщение поверхности металлов и сплавов алюминием и одновременное или последовательное насыщение алюминием и хромом приводит к повышению коррозионной и эрозионной стойкости. Среди многочисленных методов алитирования и хромоалитирования наиболее широкое распространение получил метод насыщения в порошковых смесях.

В настоящей работе проведено исследование процессов алитирования и хромоалитирования стали 08X17T (применяется для внешних вторичных излучателей рекуператоров) и стали Ст. 45 (для выяснения возможной замены легированной стали на углеродистую).

Процессы алитирования и хромоалитирования проводили в специальных контейнерах с плавким затвором при температуре 900-950°C в течение 2-5 ч. Основными компонентами порошковых смесей были:

а) порошок алюминиевой пудры (источник алюминия при алитировании), смесь порошков хрома и алюминия (при хромоалитировании);

б) порошок фтористого алюминия AlF_3 (активатор процесса);

в) порошок окиси алюминия (инертная добавка, предотвращающая спекание частиц порошков алюминия и смеси алюминия с хромом);

г) порошок гидрида титана (для извлечения остатков кислорода из порошковой смеси).

В результате исследования образцов после испытаний при 1000°C методами

рентгенофазового анализа и рентгеноспектрального микроанализа было установлено, что в процессе окисления на поверхности образцов образуется тонкий слой Al_2O_3 , под которым располагается интерметаллид FeAl (в случае алитирования) или FeAl, легированный хромом (в случае хромоалитирования), постепенно переходящие в твердые растворы. При этом область твердых растворов увеличивается по сравнению с исходными. Таким образом, содержание алюминия уменьшается в результате образования оксидной пленки и рассасывания в основе.

Проведенные исследования позволили установить закономерность процесса окисления при температурах до 1000°C, а путем построения параметрических диаграмм жаростойкости [2] производить оценку долговечности защитных деталей для любых температур до 1000°C.

Наиболее высокую жаростойкость в диапазоне 800-1000°C имеют хромоалитированные покрытия, которые повышают стойкость стали 08X17T при 1000°C более, чем в 25 раз. Вопрос о замене стали 08X17T на алитированную углеродистую сталь 45 будет решен после испытаний покрытий на вторичных излучателях рекуператоров на огневом стенде Института газа НАНУ в 2018 г.

Литература.

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник. Борисенко Г.В., Васильев Л.А., Ворошнин Л.Г. и др. Металлургия, 1981. -424 с.
Никитин В.И. Расчет жаростойкости металлов. -М. : Металлургия, 1976. -208 с.

ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЯ НАПРУЖЕНИХ ПЛІВОК Si-C-N

Козак А. О., Порада О. К., Іващенко В. І., Іващенко Л. А., Томіла Т. В.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України;
вул. Кржижановського, 3, 03680, м. Київ, o-porada@ukr.net;

При плазмохімічному осадженні плівкового Si-C-N із гексаметилдісилазану збільшення напруги зміщення сприяє їх твердості [1]. Одним із факторів збільшення твердості є напруженість плівок спричинена підвищенням швидкості нанесення матеріалу, несумісністю матеріалів плівки і підкладки та наклепом зарядженими частинками в зростаючому полі зміщення. Напруженість робить плівку температурно нестабільною. Метою роботи було оцінити величину напруженості через зміну твердості плівки після помірного відпалу у вакуумі. Плівки отримано за режимами роботи [1] на кремнієвих підкладках КДБ-7,5 осадженням при різних напругах зміщення на підкладці (U_d): -5, -100, -150 та -250 В. Осаджені плівки відпалювали у вакуумі при температурі 600°C упродовж 120 хв. Дослідження велись за методиками XRD, FTIR та тестуванням твердості по Кнупу.

Після відпалу структура плівок залишається рентгеноаморфною. Твердість плівок, осаджених при $U_d = -250$ В після відпалу помітно зменшується, тоді як твердість плівок отриманих при $U_d = -5, -100$ і -150 В суттєво не змінюється (Рис. 1).

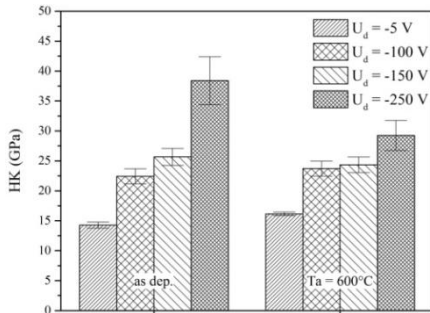


Рис. 1. Твердість за Кнупом плівок Si-C-N осаджених при різному зміщенні на підкладці та відпалених при 600°C

Із FTIR спектрів (Рис.2) плівок осаджених при $U_d = -250$ В помітно зменшення інтенсивності поглинання у височастотному крилі широкої смуги пропускання ($\sim 1251 \text{ cm}^{-1}$) відпалених зразків в порівнянні з не відпаленими. В цій області знаходяться C-N і Si-CH₃ зв'язки [2].

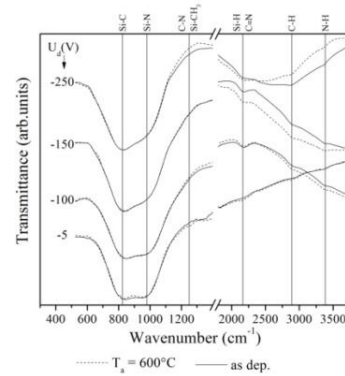


Рис. 2. FTIR спектри осаджених при різному зміщенні і відпалених Si-C-N плівок Вони властиві для sp^3 гібридизації і сприяють створенню великих внутрішніх напружень в плівках [3]. Руйнування цих зв'язків і їх прерозподіл може спричинити формування нанорозмірних порожнин [4], що очевидно також зменшує твердість плівок. Враховуючи те, що Si-H є слабшими зв'язками в порівнянні з C≡N [5,6], поглинання при 2180 cm^{-1} є суперпозицією двох типів зв'язків де переважає C≡N компонент. Таким чином, сильно зв'язані атоми азоту і вуглецю, пом'якшують аморфну матрицю, зменшують внутрішні напруження в об'ємі плівок, що збільшує їх термічну стабільність [7].

Отже, осаджені при $U_d = -250$ В плівки Si-C-N помітно напружені, що додає до їх твердості. Відпал при 600°C знімає напруженість, а заодно зменшує та стабілізує твердість. Це можна використати для осадження та відпалу плівок в одному технологічному циклі. Можливо, при осадженні плівок при температурі вище 500°C не буде потреби в додатковому відпалі для зняття напруженості плівок Si-C-N, але це потрібно дослідити.

- [1] Наноструктурное материаловедение, 2014, № 3-4, -с. 3-14
- [2] J. Alloy. Compd. 552 (2013) 111–118
- [3] PHOTONICS LETTERS OF POLAND, VOL. 3 (2), 70-72 (2011)
- [4] J.Korean Phys. Soc. 48 (2006) 1680-1685
- [5] Phys. stat. sol. (b) 143, 345 (1987)
- [6] J.Nuc. Mat. 438 (2013) S1092–S1095
- [7] Applied Surface Science 185 (2002) 262-266.

Секция 4 (D).

***Наноструктурные тугоплавкие
соединения.***

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С МАТРИЦАМИ Al_2O_3 И SiO_2 И РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ В НИХ НАНОЧАСТИЦАМИ Co

Байбара А.Е. , Лашкарев Г.В. , Радченко М.В. , Дмитриев А.И. , Бугаева М.Е. , Петросян Л.И. , Стельмах Я.А.⁽¹⁾ , Крушинская Л.А.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения им. Францевича, Национальная академия наук Украины, ул. Кржижановского 3, Киев, Украина, 03680, e-mail: baibaraoleksii@gmail.com

⁽¹⁾Институт электросварки им. Е.О.Патона, Национальная академия наук Украины, ул. Антоновича, 68, Киев, Украина, 03650, e-mail: 4stelmakh@gmail.com

Ферромагнитные наноконпозиты (ФМНК) представляют собой диэлектрическую матрицу с распределенными в ней магнитными наночастицами. Научная и практическая значимость таких материалов обусловлена тем, что путем технологического управления размером, концентрацией и формой ферромагнитных однодоменных наночастиц возможно придать ФМНК необходимые свойства.

ФМНК с ферромагнитными наночастицами Co в диэлектрических матрицах Al_2O_3 и SiO_2 были выращены методом двухтигельного электронно-лучевого напыления в виде тонких слоев толщиной от 0,8 до 3 мкм на поликорковых подложках.

Электрические, магнитные и термоэлектрические свойства исследованы в области температур $5 \div 290$ К и в магнитных полях до 5 кЭ.

Для ФМНК с обеими диэлектрическими матрицами были проведены просвечивающая, сканирующая и электронная микроскопия, которые показали что в случае ФМНК Co/Al_2O_3 наблюдаются наночастицы (НЧ) Co размерами 10-20 нм, а в ФМНК Co/SiO_2 НЧ Co - с размерами 7-13 нм. С ростом концентрации Co размеры НЧ возрастают.

Измерены температурные зависимости удельного сопротивления ФМНК с разными матрицами. В моттовских координатах $\ln(\rho/\rho_{77}) \propto (1/T)^{1/4}$ в диапазоне температур $95 \div 290$ К эта зависимость является линейной и объясняется прыжковым механизмом транспорта электронов по локализованным состояниям с переменной длиной прыжка.

Нами впервые был обнаружен эффект гигантской положительной термоэдс в магнитном поле для ФМНК Co/Al_2O_3 . Предложен механизм возникновения спин-

зависимой гигантской положительной термоэдс в магнитном поле в условиях прыжкового типа проводимости электронов по немагнитным центрам локализации, основанный на эффекте уменьшения рассеяния электронов магнитными центрами благодаря параллельному направлению спинов и магнитных моментов упомянутых центров при включении магнитного поля [1].

В случае матрицы SiO_2 , обнаружена отрицательная магнитотермоэдс, то есть уменьшение термоэдс при включении магнитного поля. В результате химического взаимодействия Co и SiO_2 создается смесь наноразмерных ферромагнитных силицидов кобальта и антиферромагнитного CoO, что вызывает пространственные флуктуации их магнитных моментов, приводящие к увеличению рассеяния электронов.

Из магнитных измерений ФМНК с разными матрицами определена температура перехода в состояние спинового стекла. Для матрицы SiO_2 она сдвинута в сторону больших температур (50 К). В отличие от Co/Al_2O_3 композит Co/SiO_2 продемонстрировал значительно меньшую коэрцитивную силу, что также является результатом влияния силицидных фаз кобальта и антиферромагнитного CoO.

[1] G.V.Lashkarev, M.V.Radchenko et al., Phys. Stat. Sol. (b), **254**, 1700153 (2017)

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА АДсорБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА МИКРОННЫХ ПОРОШКАХ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА

Зенков В.С., Куликов Л.М., Шевчук Н.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3, Киев-142, 03680, Украина; e-mail: kulikovl@ipms.kiev.ua

В настоящее время выполняются интенсивные исследования по созданию новых 2D многофункциональных наноматериалов на основе графеноподобных дихалькогенидов d-переходных металлов, в частности, наночастиц ("few-layers") или монослоев 2H-MoS₂. К актуальным задачам относится: создание высокочувствительных газовых наносенсоров, в т.ч. и влаги; управление полупроводниковыми свойствами в зависимости от особенностей реальных 2D наноструктур и состояния их поверхности.

Цель работы: кинетические и термодинамические характеристики адсорбционных и десорбционных процессов для паров воды на микронных порошках и графеноподобных наночастицах слоистого 2H-MoS₂. В настоящем докладе представлены результаты для микронных порошков 2H-MoS₂.

Известно, что при анализе адсорбционных свойств поверхностно-активных материалов важной задачей является выяснение особенностей взаимодействия адсорбата с адсорбентом, выяснение природы сил взаимодействия на границе раздела фаз, определяющих адсорбционную активность адсорбента, кинетику макро- и микропроцессов.

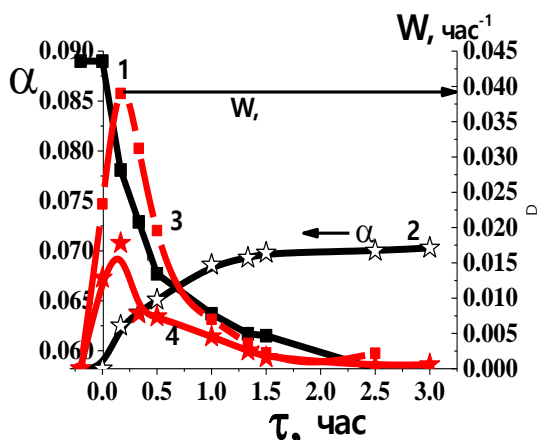


Рис. 1. Кинетические зависимости приведенной массы (α) и скорости десорбции (w) воды для микронных порошков 2H-MoS₂ при 15 °C: 1, 3 - десорбция (относительная влажность воздуха - 60 %); 2, 4 - адсорбция и скорости адсорбции (относительная влажность - 100

%). Полученные результаты позволяют характеризовать протекание процесса десорбции молекул воды с адсорбента по мере уменьшения относительной влажности в реакционной системе от 100 до 60 % (рис. 1, кр.1). Чувствительность адсорбционной системы характеризуется скоростью (w) десорбционного процесса (рис.1, кр.3). Определена величина максимального насыщения адсорбата парами воды при 100% влажности, степень и скорость уноса воды в условиях изменения влажности (до 60%). Представлены кинетические данные адсорбции, характеризующие степень и скорость насыщения 2H-MoS₂ при увеличении влажности от 60 до 100% (рис.1, кр. 2, 4).

На основании потенциальной теории выполнена оценка энергии связи молекул воды с неоднородной пористой структурой MoS₂. Представлены зависимости адсорбционных сил адсорбат - адсорбент, равновесного давления паров воды над поверхностью адсорбата, связанной с адсорбированным объёмным количеством воды. По экспериментальным зависимостям выполнена оценка энергии связи адсорбированного объёма воды.

На основании экспериментальных и расчётных данных построены изотермы адсорбции паров воды ($V=f(p)$, 15-50°C). Определены величины истинной адсорбции с высокой энергией связи, выполнены оценки параметров капиллярной конденсации паров воды с различными характеристиками пористости адсорбата. Кривая зависимости адсорбции от давления паров воды имеет S-образный вид с точкой перегиба около 15 мм³, что соответствует истинной адсорбции на адсорбционно активной поверхности микронных порошков 2H-MoS₂ (≈ 17 % от общего объёма).

Полученные результаты будут использованы для сравнительного анализа адсорбционных и десорбционных процессов паров воды на графеноподобных наночастицах 2H-MoS₂ при создании газовых наносенсоров влажности на их основе

СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ О-ДОПИРОВАННОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРАСТВОРИМОГО ОКСИДА НИТРИДА УГЛЕРОДА ИЗ СМЕСИ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ И МОЧЕВИНЫ

Бондаренко М.Э., Силенко П.М., Губарени Н.И., Хижун О.Ю., Остаповская Н.Ю., Фролова М.А.

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАНУ, ул. Кржижановского 3, 03680 Киев, Украина, e-mail: mebondarenko@ukr.net

Графитоподобный нитрид углерода (и его наноструктурированные и допированные, в частности, кислородом, производные), характеризующийся как нетоксичный и химически высокостойкий материал, привлекает особое внимание в качестве перспективного фотокатализатора для зеленой энергетики. Допирование нитрида углерода кислородом существенно улучшает его фотокаталитические свойства (в 5 раз ускоряет фотодеградацию метиленового синего и в 2 раза ускоряет выделение H_2) [1]. Одновременный синтез водорастворимого оксида нитрида углерода ($g-C_3N_4$)O (16% O) и нерастворимого кислород-содержащего нитрида углерода (O- $g-C_3N_4$) (7% O) проводили путем термической обработки смеси циануровой кислоты и мочевины (в соотношении 1:1). Самонесущая атмосфера, создаваемая пиролизом (без использования газа-носителя N_2 или Ar), и температура реакции ($550^\circ C$) являются двумя необходимыми условиями. Ранее О-допированный нитрид углерода и оксид нитрида углерода были синтезированы нами из одного прекурсора – меламин [2] или мочевины [3]. Позднее группа европейских ученых синтезировали оксид нитрида углерода (ОНУ) из мочевины в условиях сверхвысоких давлений (3 ГПа) в алмазной наковальне [4].

Восстановление синтезированных (из смеси циануровой кислоты и мочевины) образцов ОНУ проводили по методике, описанной для восстановления оксидов графита и графена гидрохиноном [5]. В соответствии с результатами РФЭ и ИК спектрометрии (рис. 1б) химические связи между атомами в гетероатомной плоскости восстановленного нитрида углерода (ВНУ) соответствуют связям в синтезированном нитриде углерода (СНУ). Однако, в соответствии с результатами рентгенофазового анализа (рис. 1а), RCN, состоящий из слабо связанных гетероатомных слоев азаграфена, имеет значительно большее (на 0,09 нм)

расстояние между смежными слоями, чем расстояние между слоями SCN (рис. 1в).

Установлено, что пиролиз смеси различных прекурсоров (циануровой кислоты и мочевины) дает продукт с меньшими кристаллическими доменами и большей площадью поверхности (а, следовательно, с более высокой каталитической активностью), чем пиролиз одного прекурсора (меламин или мочевины).

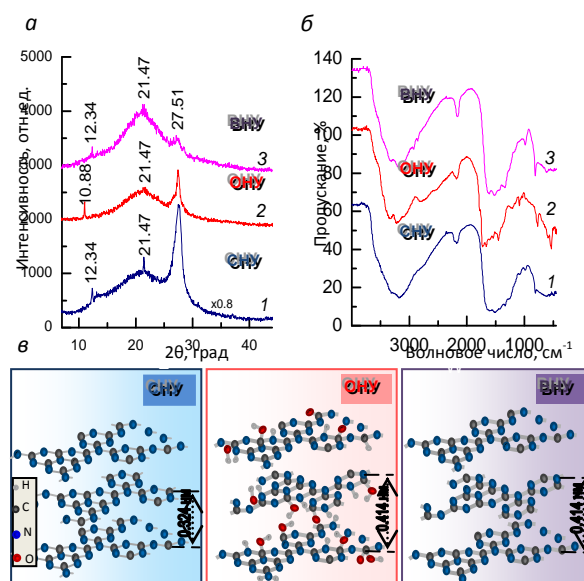


Рис. 1. Рентгеновские дифракционные (а) и ИК спектры (б); схематические атомные модели слоев (в) восстановленного нитрида углерода (ВНУ), нитрида оксидного углерода (ОНУ) и синтезированного нитрида углерода (СНУ)

References:

- [1] X. Liu, H.Ji, J. Wang et al, J. Colloid Interface Sci.505 (2017) 919–928.
- [2] A. Kharlamov, M. Bondarenko, G.Kharlamova, Diamond Relat. Mater. 61 (2016) 46-55.
- [3] A. Kharlamov, M. Bondarenko, G. Kharlamova, N. Gubareni, Diamond Relat. Mater. 66 (2016) 16-22.
- [4] K. Dziubek, M.Citroni, S. Fanetti et al, J. Phys. Chem. C 121 (2017) 19872–19879.
- [5] A. Kharlamov, M. Bondarenko, G. Kharlamova, V. Fomenko, J. Solid State Chem. 241 (2016) 115-120.

ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗНОГО НАНОКОМПОЗИТА С ДОБАВКАМИ ВОЛЬФРАМА РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

Осадчий А.А.⁽¹⁾, Назарчук С.Н.⁽²⁾, Бочечка А.А.⁽²⁾, Девин Л.Н.⁽²⁾, Гарбуз Т.А.⁽²⁾

⁽¹⁾ НТУУ «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», 03056, г. Киев, проспект Победы, 37, osadchiyoa@ukr.net

⁽²⁾ Институт сверхтвердых материалов им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 04074, г. Киев, ул. Автозаводская, 2

При создании новых инструментальных композиционных материалов, особенно на стадии оптимизации качества и отработки режимов спекания, важную роль играет оценка качества получаемых образцов. Наиболее перспективными методами такой оценки являются неразрушающие методы контроля. Среди этих методов наиболее полезную информацию о качестве спекания может дать измерение демпфирующих характеристик (декремента затухания колебаний), так как они являются чувствительными к пористости и наличию дефектов на границах зерен. Особенно полезным этот метод может оказаться для композитов, состоящих из наночастиц, так как они имеют большую площадь межзеренных границ, изучение которой оптическими методами проблематично.

Цель настоящей работы – определение связи демпфирующих характеристик с физико-механическими свойствами образцов композита, спеченных при различной температуре на основе алмазного нанопорошка с введенной добавкой нанопорошка вольфрама различного генезиса.

Методика исследования. Для приготовления образцов использовали алмазный нанопорошок статического синтеза АСМ5 0,1/0 в состоянии поставки. В порошок вводили вольфрамсодержащие добавки различного генезиса. Добавки I, II, были получены электроискровым методом из проволоки вольфрама в среде дистиллированной воды и этилового спирта, соответственно. В случае I частицы содержат различные оксиды вольфрама, II – частицы представляют собой ядро из чистого вольфрама окруженное карбидами вольфрама (W_2C и WC). Добавка III – порошок вольфрама (W). Металл из оксида восстанавливали отжигом приготовленных смесей в среде водорода. При получении частиц методом электроискрового диспергирования они имеют

сферическую форму с широким распределением по размерам 0,5–5 мкм.

В качестве оценки демпфирующей способности материала использовали значение логарифмического декремента колебаний δ , который определяли с помощью резонансного метода. Для реализации метода в ИСМ им. В.Н.Бакуля была разработана автоматизированная система на базе измерительной стойки «Звук-107» [1].

Результаты исследований демпфирующих характеристик нанокompозитов алмаз-карбид вольфрама с различными добавками, полученных при разных температурах спекания, показали что для нанокompозитов с добавкой W, W_2C , WC (II) увеличение температуры спекания приводило к увеличению логарифмического декремента затухания колебаний δ . Для нанокompозитов с добавкой оксидов вольфрама (I) и чистого вольфрама W (III) увеличение температуры спекания до значений 1840 и 1785 °C соответственно приводило к уменьшению δ , однако при дальнейшем росте температуры до 1900 °C логарифмический декремент затухания колебаний увеличивался. Минимальные значения демпфирующих характеристик наблюдали при значениях температуры спекания 1750–1850 °C. Низкие значения демпфирующих свойств в этом диапазоне температур спекания свидетельствуют о том что полученные образцы имеют низкую пористость и минимальное количество дефектов что очень важно для режущих материалов.

Литература

1. Осадчий О.А. Автоматизована система дослідження демпфуючих властивостей матеріалів / О.А. Осадчий, В.В. Гончар // Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Серія приладобудування. – Вип. 50. – К.: НТУУ «КПІ», 2015. – С.115-121.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ FeAl ПОРОШКА НА СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Талако Т.Д., Лецко А.И., Яковлева М.С.⁽¹⁾, Астахов Е.А.⁽²⁾

Институт порошковой металлургии, ул. Платонова, 41, г. Минск, 220005, Беларусь,
talako@tut.by

⁽¹⁾ Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича Национальной академии наук Украины, ул. Кржижановского, 3 Киев, 03680, Украина

⁽²⁾ Институт электросварки им. Е.О. Патона Национальной академии, ул. Казимира Малевича, 11, Киев, 03150, Украина, ev.astakhov@gaim.com

Благодаря сочетанию высокой прочности при повышенной температуре, превосходной коррозионной стойкости в окислительных, сульфидирующих или карбюризирующих средах до 1000 °С, относительно низкой плотности по сравнению с нержавеющей сталью и никелевыми суперсплавами, а также низкой стоимостью исходного сырья интерметаллидные сплавы на основе FeAl являются перспективными материалами для работы при средних температурах. Однако недостаточная пластичность при комнатной температуре и низкое сопротивление ползучести, а также склонность к охрупчиванию во влажной атмосфере ограничивают их промышленное применение в качестве конструкционных материалов. Защитные покрытия на основе алюминидов железа могут стать более привлекательной альтернативой.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) является перспективным способом получения порошков интерметаллидов при их сравнительно низкой стоимости. Ранее было показано, что порошок эвтектичного состава FeAl-FeAl₂, полученный методом СВС, является перспективным материалом для газотермического напыления защитных покрытий.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния эффектов модифицирования синтезируемого порошка на свойства детонационных покрытий из него.

Порошок был получен по технологии механоактивируемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для модифицирования использовали наноразмерные частицы SiO₂. Детонационное напыление осуществляли с помощью комплекса оборудования «Перун-С», разработанного в Институте электросварки им. Е.О. Патона.

Результаты исследования структуры показали, что небольшое количество добавок SiO₂ к реакционной смеси Fe-Al не приводит к существенному изменению фазового состава синтезируемого порошка. При этом наблюдается заметное измельчение структуры. Так, толщина пластинчатых кристаллов В2-фазы в модифицированном порошке составляет около 200-300 нм по сравнению с 0,5-1,5 мкм в немодифицированном материале.

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с микрорентгеноспектральным анализом (МРСА) высокого разрешения показало, что кремний, формирующийся в результате алюминотермического восстановления SiO₂, располагается преимущественно в В2-фазе и не обнаруживается в FeAl₂.

Детонационные покрытия из модифицированного порошка демонстрируют высокую стойкость к эрозии при комнатной и повышенной температурах. При температуре 550 °С основным механизмом изнашивания является эрозия оксидного слоя.

Кинетика окисления детонационных покрытий из модифицированного порошка на воздухе при 950 °С подчиняется параболическому закону с константой скорости, равной $1,094 \cdot 10^{-7} \text{ мг}^2/(\text{см}^4 \cdot \text{с})$. Это существенно ниже, чем для покрытий из немодифицированного порошка и связано, вероятно, с облегчением формирования α -Al₂O₃ и снижением содержания Fe₂O₃ в оксидной пленке.

Предложенный подход представляется эффективным способом повышения свойств газотермических покрытий на основе FeAl. Введение небольшого количества кремния представляет интерес для повышения рабочей температуры покрытий.

СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НИТРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО УДАРНОГО СЖАТИЯ

Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Даниленко А.И., Ярош В.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина, e-mail: britun@ipms.kiev.ua

Представлены результаты экспериментов по синтезу фазы высокого давления Si_3N_4 (кубической модификации γ) методом высокотемпературного ударного сжатия (ВТУС) [1].

Впервые кубическая фаза Si_3N_4 была получена при высоких давлениях статического сжатия [2]. Позднее синтез этой фазы был успешно осуществлен в условиях ударно-волнового сжатия в плоских ампулах с использованием меди в качестве добавки для закалки фазы высокого давления [3].

В представленной работе ударную обработку нитрида кремния проводили в цилиндрических ампулах сохранения, а в качестве добавки использовали соль KCl . Для создания высоких давлений применяли две схемы сжатия: 1 – в полый ампуле при генерировании ударной волны (УВ) ударом метаемой оболочки и 2 – в ампуле с центральным стержнем и генерированием УВ детонацией в слое взрывчатого вещества (ВВ), прилегающего к ампуле.

Для экспериментов готовили две смеси Si_3N_4 с KCl : смесь №1 содержала порошок β - Si_3N_4 без примеси α -модификации (средний размер частиц $\langle L \rangle \approx 10$ мкм), а смесь №2 – порошок, состоящий из 90% α и 10% β фаз ($\langle L \rangle \approx 1$ мкм). Сжатию подвергали смеси с исходными плотностями 1,1, 1,35 и 1,6 г/см³ и содержанием KCl от 80 до 90% (мас).

Содержание полиморфных модификаций Si_3N_4 в исходных образцах и в продуктах их ударного сжатия определяли по отношениям интегральных интенсивностей линий на рентгенограммах.

Для расчетов давления и температуры ударного сжатия были построены ударные адиабаты смесей $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{KCl}$ с разными

плотностями (построение проводили на основании литературных данных).

Были установлены следующие закономерности образования γ - Si_3N_4 :

– При использовании первой схемы сжатия (ВВ – типа аммонит) максимальная степень фазового превращения – 38% (мас) – получена на смесях с плотностью 1,35 г/см³ и содержанием добавки 90%.

– При сжатии смесей по второй схеме максимальный выход – 83% (мас) – получен при использовании ВВ типа ТГ на смесях с плотностью 1,1 г/см³ при содержании добавки 85%.

– По данным просвечивающей электронной микроскопии размер зерен γ - Si_3N_4 составлял 10-100 нм.

– Расчеты параметров ударного сжатия в разных ампулах при разных схемах нагружения показали, что при использовании 1-ой схемы сжатия максимальная степень перехода была получена при давлении 17 ГПа и температуре 2900 К, а в случае 2-ой схемы – при давлении 25 ГПа и температуре порядка 3400 К.

1. Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Боримчук Н.И., Ярош В.В. Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии.- Киев: Изд. Куприянова, 2005.-192 с.

2. Zerr A. Synthesis of cubic silicon nitride/ A. Zerr, G. Michie, G. Serghiou, M. Schwarz et al //Nature.- 1999.- Vol.400.- P.340-342.

3. Sekine T.. Shock induced transformation of β - Si_3N_4 to a high pressure cubic-spinel phase/ T. Sekine, H. He, T. Kobayashi, M. Zhang, F. Xu //Appl. Phys.Lett.- 2000.-Vol.76.- №25.-P.3706-3708.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ СТРУКТУРНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ УГЛЕРОДА ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ

Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Даниленко А.И., Ярош В.В.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, Киев, 03142, Украина, e-mail: britun@ipms.kiev.ua

Исследован процесс взаимодействия кремния с различными структурными модификациями углерода (сажей, графитом, алмазом) при ударном сжатии.

Для опытов использовали порошковые смеси с плотностями ρ_0 0,7; 0,9; 1,35 и 1,6 г/см³, причем для каждой плотности готовили три состава с содержанием кремния m_{Si}^0 20; 50 и 70% (мас). Ударное сжатие смесей проводили в цилиндрических ампулах сохранения, в которых генерирование ударной волны осуществлялось ударом метаемой оболочки. Скорость метания во всех опытах была одинаковой, а давление сжатия зависело от плотности и состава образцов.

Содержание фаз в продуктах ударного сжатия определяли с помощью количественного рентгенофазового анализа по методике, описанной в работе [1].

Для расчетов давления и температуры ударного сжатия были использованы ударные адиабаты смесей различного состава и плотности. Была также проведена оценка повышения температуры смесей за счет теплоты экзотермической реакции. При расчетах учитывали стандартную энтальпию образования SiC и ее зависимость от давления, температуры и агрегатного состояния исходных компонентов.

Для характеристики взаимодействия кремния с углеродной фазой определяли такие величины как степень взаимодействия δ_{Si} – отношение массы кремния, вступившего в реакцию, к массе исходного кремния m_{Si}^0 и выход карбида кремния m_{SiC} – отношение массы образовавшегося карбида к массе исходной смеси.

Расчеты показали, что в смесях кремния с графитом давление ударного сжатия

повышается с увеличением ρ_0 , но практически не зависит от m_{Si}^0 . При сжатии смесей кремния с алмазом давление ударного сжатия зависело как от плотности, так и от состава смесей. Температура процесса определялась суммой температуры ударного сжатия и температуры разогрева смеси за счет экзотермической реакции (последняя возрастала с увеличением m_{Si}^0).

Результаты экспериментальных исследований ударного сжатия смесей кремния с графитом и с сажей показали одинаковый вид зависимостей δ_{Si} от m_{Si}^0 , для которых характерно наличие максимума в области $m_{Si}^0 = 50\%$. Степень взаимодействия была выше в смесях с графитом. Первая особенность объясняется процессом коалесценции капель расплавленного кремния, а вторая – структурными различиями частиц графита и сажи.

В смесях кремния с алмазом наблюдалось снижение величины δ_{Si} при увеличении содержания кремния, что объясняется зависимостью пористости алмазных областей от состава смеси и давления ударного сжатия.

Опыты по ударному сжатию смесей алмаза с кремнием показали перспективность такого способа жидкофазного спекания алмазных порошков.

1. А.В.Курдюмов, В.Ф.Бритун, В.В.Ярош, А.И.Даниленко Влияние условий ударного сжатия на синтез карбида кремния // Порошковая металлургия.- 2015.- №7/8.- С. 3-12.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ И НИКЕЛЕМ

Стецюк Т.В., Клименко В.С.⁽¹⁾, Горецкий А.А.⁽¹⁾, Габ А.И.⁽¹⁾, Малышев В.В.⁽¹⁾

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины

ул. Кржижановского 3, Киев-142, 03680, Украина, tvst@ukr.net

⁽¹⁾Университет «Украина»

ул. Львовская 23, Киев 03115, Украина, viktor.malyshev.igic@gmail.com

Цель исследования – обоснование способа регулирования процессов структурообразования диоксида кремния, легированного атомами кобальта и никеля, при обработке его гидрогелей органическими растворителями на стадии созревания. Гидрогели получены золь-гель методом в водной среде в условиях основного (NH_4OH) катализа.

На *первой* стадии реакция полисоконденсации этилсиликатов с хлоридами переходных металлов кобальта и никеля приводит к образованию полимерных структур (металлокремнеземов), построенных из группировок Si-O-M-O (M - атом металла). Они также содержат соответствующие органические фрагменты, образующиеся в реакции конденсации с силоксано- и этоксигрупами матрицы. Это подтверждается смещением полосы поглощения ν_{as} (Si-O) в ИК-спектрах синтезированных продуктов по сравнению с соответствующим полосой поглощения кремнеземных ксерогелей ν_{as} (Si-O) 1093 см^{-1} и данными термогравиметрического анализа. Различия в смещении полосы поглощения ν_{as} (Si-O) 1093 см^{-1} связаны с разной термодинамической стабильностью образованных продуктов и с разной степенью включения атомов кобальта и никеля в основной силоксановых скелет.

На *второй* стадии при обработке полученных гидрогелей органическими растворителями продолжают процессы образования полимерных структур включения, построенных по принципу «хозяин-гость»: в гелевую структуру металокремнезема (хозяин) встраиваются молекулы более летучего вещества – органического растворителя (гость), что приводит к образованию клатратов. Если эти клатраты, имеют кристаллическую структуру, в которой оба соединения сохраняют свою химическую индивидуальность и связаны между собой только силами Ван-дер-Ваальса, то в гелевых системах между компонентами еще долго продолжают химические взаимодействия, определяющие дальнейшие структурные изменения системы

при термообработке. Так, в ИК-спектрах ксерогелей кремнеземов, легированных атомами кобальта и высушенных при $120 \text{ }^\circ\text{C}$, величина смещения характеристической полосы поглощения ν_{as} (Si-O) 1093 см^{-1} четко зависит от природы органического растворителя, которым обрабатывали гидрогели на стадии созревания.

Природа органических растворителей, использованных для обработки гидрогелей кремнеземов, легированных атомами никеля, и температура термообработки также влияют на характер конечных продуктов. Это характерно для полиникелькремнеземов, гидрогели которых были обработаны метилэтилкетонем и диметилформамидом.

Влияние органического растворителя на характер структур, образующихся на второй стадии синтеза, связан также с общей высокой чувствительностью металлокремнезёмовых структур к внешним факторам в пределах температурного интервала их формирования (как в жидкой фазе, так и на стадии влажного гидрогеля, содержащего значительное количество воды и этанола). Важное значение имеют также реакционная способность, донорно-акцепторные свойства, молекулярный объем, диэлектрическая проницаемость, способность сорбироваться гелем, стерические факторы и т.п.

Этилсиликатные гели являются пространственными кластерами и имеют трехмерную структуру, состоящую из фрагментов олигомерного типа. Гели, полученные из водных растворов, содержат гидроксильные группы на поверхности, а воду и углеводородные остатки, в виде включений, – внутри остова кремнезема. По-видимому, органический растворитель активно сорбируется гидрогелем внутри клатратов, а при повышении температуры удаляется вместе с водой и остаточными органическими фрагментами. Все эти преобразования, в зависимости от природы органического растворителя, в разной степени способствуют активации конечной структуры.

ОДНОСЛОЙНЫЕ И МНОГОСЛОЙНЫЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ХРОМА

Постельник А.А.⁽¹⁾, Соболь О.В.⁽¹⁾, Столбовой В.А.⁽²⁾

⁽¹⁾Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичева 2, 61002, г. Харьков, Украина, e-mail: annapostelnik@mail.ru

⁽²⁾Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая 1, 61108, г. Харьков, Украина, e-mail: stolbovoy@kipt.kharkov.ua

В настоящее время все большее внимание уделяют связи между условиями осаждения и структурой покрытия, т.к. покрытия являются одним из наиболее эффективных инструментов придания необходимых функциональных свойств поверхности (поверхностная инженерия). Использование высокопроизводительного вакуумно-дугового метода позволяет получать материалы покрытий, которые могут работать в условиях действия высоких температур и давлений при действии агрессивных сред и интенсивного износа. К числу наиболее перспективных материалов, обеспечивающих хорошую износостойкость и коррозионную стойкость лезвийных инструментов, работающих при высоких скоростях резания, относится нитрид хрома. Покрытие CrN проявляет высокую температурную стабильность и имеют более низкий коэффициент трения, чем TiN, который в настоящее время наиболее широко используется в промышленности.

Покрытия осаждались в модернизированной вакуумной установке «Булат-6», которая дополнительно оснащена генератором высоковольтных импульсов. Фазовый состав, структура и субструктурные характеристики изучались методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4). Изучение функциональных характеристик полученных покрытий производилось по изучению твердости и трибологических характеристик.

Установлено, что в конденсатах на основе Cr, которые имеют относительно низкую теплоту образования нитридов, с повышением давления от $2 \cdot 10^{-5}$ Торр до $4,8 \cdot 10^{-3}$ Торр фазовый состав изменяется в следующей последовательности $Cr \rightarrow \beta-Cr_2N \rightarrow CrN$. Подача высоковольтного напряжения в импульсной форме позволяет формироваться преимущественной ориентации кристаллитов с осью текстуры [110]. Полученная при импульсном влиянии структура позволяет повысить твердость покрытия до 32 ГПа и

понижить коэффициент трения до 0,32 в системе «алмаз – покрытия из нитрида хрома».

Переход к многослойному строению покрытий позволяет не только использовать преимущества CrN составляющей, но и достичь более высоких свойств. В работе проведено сравнительное исследование систем CrN_x/MoN_x и CrN_x/TiN_x с разным несоответствием периодов кристаллических решеток фаз в сопрягающихся слоях.

Определено, что в многопериодных покрытиях системы CrN_x/MoN_x с нанометровой толщиной слоев формируется двухфазная структура из CrN и $\gamma-Mo_2N$ фаз структурного типа NaCl. Из-за малой разницы в периодах (менее 0,5%) при $\Lambda < 20$ нм слои формируют когерентный межслойный интерфейс (с соответствием периодов решеток) для минимизации межфазной энергии. Использование при осаждении небольшого отрицательного потенциала смещения $U_b = -20$ В позволяет избежать существенного перемешивания на межслойных границах даже при наименьшем $\Lambda = 10$ нм. Сформированные в условиях вакуумно-дугового осаждения нитридные слои находятся под действием напряжений сжатия.

Установлено, что в системе CrN_x/TiN_x из-за относительно большого несоответствия периодов (более 2,5%) при формировании однопериодных структурных составляющих в слоях (CrN и TiN фазы структурного типа NaCl) эпитаксиальный рост не выявляется (вследствие большого деформационного фактора) даже при наименьшем $\Lambda = 10$ нм. Действие при этом деформационного фактора на межфазной границе (который препятствует проникновению дефектов и формированию нанотрещин) позволяет достичь сверхтвердого состояния.

Твердость многопериодных покрытий CrN_x/MoN_x (до 40 ГПа) ниже, чем CrN_x/TiN_x (до 50 ГПа). Это связано с более высокой твердостью TiN составляющей по сравнению с MoN.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В НАНОПЕРИОДНЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ

Соболь О.В.⁽¹⁾, **Мейлехов А.А.**⁽¹⁾, **Столбовой В.А.**⁽²⁾

⁽¹⁾Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», ул. Кирпичева 2, 61002, г. Харьков, Украина, e-mail: sool@kpi.kharkov.ua

⁽²⁾Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», ул. Академическая 1, 61108, г. Харьков, Украина, e-mail: stolbovoy@kpt.kharkov.ua

Осаждение вакуумно-дуговых покрытий происходит в условиях действия радиационного фактора из-за бомбардировки заряженными ускоренными частицами поверхности материала. Вакуумно-дуговые методы характеризуются высокой степенью ионизации и потому большинство частиц в поле источника ускоряются. Это определяет относительно высокую среднюю энергию осаждаемых частиц, их высокую подвижность и способность к образованию дефектов. В качестве базового в работе использовался нитрид циркония с большой отрицательной теплотой образования $-366,6$ кДж/моль. Большой интерес который проявляется к этой системе основан на характерном для нее уникальном сочетании высоких механических характеристик со стойкостью к окислению и радиационной стойкостью. В качестве второго слоя в многопериодных покрытиях использовались CrN и MoN с разной теплотой образования (CrN - 118 кДж/моль и MoN- 34 кДж/моль).

Покрытия были получены вакуумно-дуговым методом на модернизированной установке «Булат – 6». Давление рабочей (азотной) атмосферы при осаждении составляло $P_N = 4 \cdot 10^{-3}$ Торр, скорость осаждения при этом была около 2 нм/с. Осаждение осуществлялось из двух источников на поверхность образцов с размерами $20 \times 20 \times 2$ мм из austenitic steel 12Cr18Ni10Ti (analog of stainless steel SS 321). Одним источником был Zr, а другим Cr или Mo (в зависимости от типа многослойного покрытия). В качестве материалов катодов использованы: хром, молибден и цирконий, полученный методом электронно-лучевого плавления (ЭЛП); активный газ – азот (99,95 %). Толщина слоев в покрытии (h) определялась временем выдержки у источника и в среднем для слоя составляла $7, 10, 20, 40,$

75 и 150 нм, что соответствовало бислойному периоду средней толщиной около $14, 20, 40, 80, 150$ и 300 нм. В процессе осаждения на подложки подавался постоянный отрицательный потенциал смещения (U_b).

Фазовый состав, структура и субструктурные характеристики изучались методом рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-4) с использованием Cu-K α -излучения.

Чтобы понять пространственное распределение радиационно-стимулированных изменений в приграничных (межслоевых) областях в процессе осаждения высокоэнергетичных частиц в работе использовалось компьютерное моделирование. Для этого в работе использовалась программа, базирующаяся на приближенном методе двойных столкновений, TRIM.

Выявлено формирование фаз с кубической ГЦК кристаллической решеткой (ZrN и γ -Mo $_2$ N) в слоях многопериодной композиции ZrN/MoN и фаз CrN и ZrN в слоях многопериодной композиции CrN/ZrN с величиной периода Λ более 20 нм.

При $\Lambda = 20$ нм (и менее) рентгенографически проявляется образование твердых растворов для системы ZrN/MoN при $U_b = -110$ В, а для системы CrN/ZrN при $U_b = -70$ В.

Использование метода моделирования радиационно-стимулированных повреждений материала при облучении ионами позволило определить критическую толщину перемешивания в бислойных системах. Эта толщина составляет около 4 нм для системы ZrN/MoN и около 7 нм для системы CrN/ZrN.

Установлено, что при $\Lambda = 20$ нм достигается наибольшая твердость 44 ГПа. При Λ менее 20 нм наблюдается падение твердости, что можно связать с образованием твердого раствора в приграничных областях вследствие радиационно-стимулированного перемешивания.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МИКРО- И НАНОВОЛОКОН SiC НА УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ

Силенко П.М.¹, Шлапак А.Н.¹, Андрущенко Д.И.¹, Солонин Ю.М.¹, Рево С.Л.²,
Теселько П.А.², Копань В.С.².

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины им. И.Н. Францевича, 03168, Киев-142, ул. Кржижановского, 3, psylenko@ukr.net

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, 01033, г.Киев, ул. Владимирская, 60, тел. 239-33-33

В последние годы опубликовано несколько работ по исследованию процесса синтеза нановолокон SiC на подложках из углеродной ткани [1-2]. Такие объемные структуры могут быть использованы при разработке новых композитов, фильтров и др. Так, в [1] сообщается, что выращенный SiC *in-situ* на углеродном волокне играет решающую роль в определении окислительного сопротивления композита. В [2] рассмотрены вопросы роста нанопроводов SiC на поверхности гибкой углеродной ткани методом химического газофазного осаждения (CVD). Результаты исследования показали, что нановолокна SiC выращенные на углеродной ткани имеют потенциальное применение в электронных устройствах и плоских дисплеях.

Учитывая высокий интерес к вышеуказанным исследованиям, авторами данной работы были проведены исследования процесса синтеза микро- и нановолокон SiC на углеродной ткани методом CVD из метилтрихлорсилана (CH_3SiCl_3), разработанным в ИПМ НАН Украины им. И.Н. Францевича. В качестве катализаторов использовали микропорошки Fe, Co и Ni.

Экспериментальные исследования показали, что варьируя параметрами процесса синтеза можно получать покрытия как в виде пленок, так и микро- и / или нановолокон SiC. На рис. 1 представлены СЭМ – изображения осадка SiC на углеродной ткани. Как можно видеть из рисунка, осадок состоит из волоконного SiC.

Углеродная ткань с осадком волоконного SiC может быть использована в качестве фильтрующего материала для фильтров тонкой очистки газообразных и жидких веществ и в качестве арматуры для полимерных, металлических и керамических матриц.

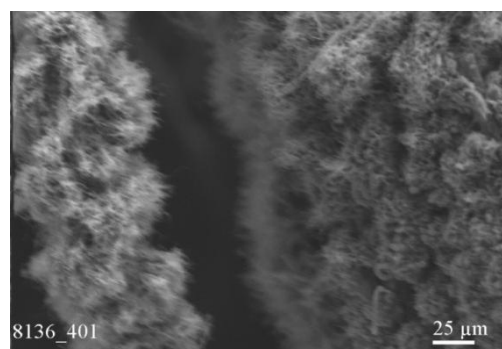
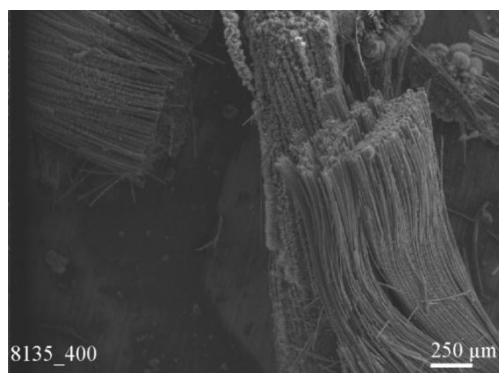


Рис. 1 - СЭМ - изображение осадка SiC на углеродной ткани

Публикация содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований по конкурсному проекту № Ф76 / 79-2017.

1. Prakash J., Sarkar P.S., Bahadur J., and Dasgupta K. Effect of *in-situ* grown SiC nanowire and dense SiC on oxidation resistance of carbon fiber/SiC nanowire/SiC matrix composite in high temperature atmospheric environment, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.02.034>.

2. Wu R., Zhou K., Wei J. et al. Growth of Tapered SiC Nanowires on Flexible Carbon Fabric: Toward Field Emission Applications // *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (23), pp. 12940–12945.

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED MATERIAL ON THE BASIS OF NANODIAMONDS MODIFIED BY SILICON

Senyut V.T., Valkovich I.V., Rzhetsky V. A.

The Join Institute of Mechanical Engineering NAS of Belarus

Akademitcheskaja str. 12, 220072, Minsk, Republic of Belarus, e-mail: vsenyut@tut.by

At the present time the search for new scientific approaches and technologies that allow to reduce the sintering pressure and, as a result, the cost of nanodiamond composite materials (CM) and improve their operating parameters is the challenge in the synthesis of new diamond materials. The elimination of metal impurities catalyzing the reverse transformation of diamond into graphite makes it possible to improve the physico-mechanical characteristics of synthesized CM based on nanodiamonds significantly [1].

Silicon is traditionally used as an additive activating for diamond powders sintering: it has a good fluidity, in the molten state it reacts intensely with carbon to form a refractory carbide which has a low coefficient of thermal expansion and a high hardness [2]. The addition of silicon additives into a charge based on diamond powders leads to the formation of silicon carbide in the carbon-silicon system under HPHT treatment which will promote the sinterability of superhard materials grains at lower pressures.

The aim of the work is to obtain CM based on nanodiamonds (ND) after their vacuum annealing, modifying by silicon and sintering under various conditions (vacuum, high pressures).

The ND powder of detonation synthesis produced by Sinta Co. (Minsk, Belarus) which is purified from impurities and non-diamond forms of carbon is used as a starting material. The ND modifying is made by their annealing under vacuum conditions for the purpose of ND surface graphitizing and at the reducing atmosphere. The ND powder modifying is produced by the method of chemical-thermal treatment by means of their annealing in the temperature range 600-900°C in the presence of silicon halides [1].

As a result of vacuum sintering of the obtained composite powder ND-Si the aggregates of ND particles with sizes from 0.1 to 5 µm of different morphology with abrasive ability are obtained. In addition to diamond, in the obtained powder there is the presence of silicon carbide (α -SiC) which is formed during the interaction of silicon and carbon under vacuum sintering conditions.

As a result of HPHT treatment of the ND-Si-SiC composite powder in the pressure range of 1.0-2.5 GPa, it is obtained the material based on polycrystalline diamond grains of 0.2-0.5 µm in size, the grains consist of ND crystallites in the range of 20–100 nm. Then the synthesized compacts are mechanically milled to the powder state (fig. 1.).

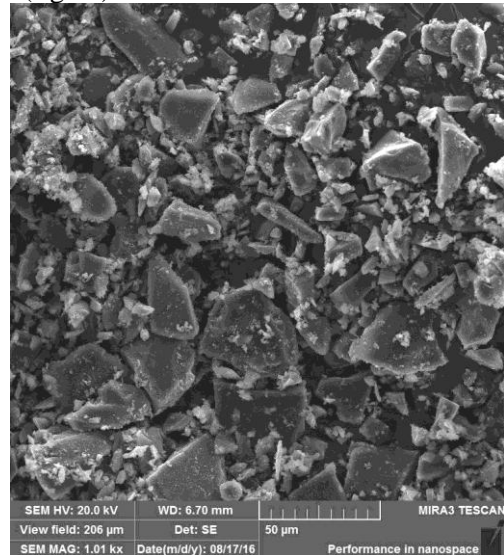


Fig.1. Diamond micron size particles on the basis of ND after Si modifying, HPHT treatment and milling

The mechanical milling of the synthesized compacts makes it possible to obtain a polycrystalline diamond micropowder with the particle size of up to 50 µm characterized by a submicron- and nanocrystalline structure.

1. Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and application / Ed. P.A. Vityaz. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2013. 381 p. (in Russian).

2. Shul'zhenko A.A, Voronin G.A, Osipov A.S Patent of the Russian Federation No. 1729086. A method for obtaining a composite material from diamond and silicon carbide. Published 11.27.1995.

ЖАРОСТІЙКІ АЛЮМОХРОМОВІ ПОКРИТТЯ НАНЕСЕНІ НА КОНСТРУКЦІЙНИЙ СПЛАВ ВТ6

Лоскутова Т.В., Смокович І.Я., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Корж М.М., Шведенко І.А.

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт імені Ігоря Сікорського» г. Киев, пр. Победы, 37, корпус 9, LoskTV@bigmir.net

Використання титану та титанових сплавів в багатьох галузях сучасної промисловості постійно зростає. Вони застосовуються для виготовлення ємностей та реакторів хімічної промисловості, теплообінної апаратури, трубопроводів, насосів нафтової промисловості, в авіа- та автомобілебудуванні, де головну роль відіграють висока питома міцність і підвищена стійкість до корозії. Однак, титан та титанові сплави мають недостатню жаростійкість та зносостійкість, що обмежує їх практичне використання як конструкційних матеріалів. Підвищення жаростійкості та експлуатаційних властивостей титанових сплавів може бути досягнуто шляхом нанесення на їх поверхню дифузійних покриттів. Одним із перспективних серед них є формування на поверхні сплавів дифузійних покриттів на основі елементів, які мають високу хімічну активність (алюміній, хром) і утворюють захисні пасивуючі оксидні плівки, що здатні підвищити жаростійкість металів.

Для нанесення алюмохромових покриттів застосовували контактний порошковий метод. В якості вихідних реагентів використовували порошкову суміш наступного складу, %мас: 28%Cr, 42%Al, 25%Al₂O₃, 5% NH₄Cl. Процес насичення реалізували в спеціальній герметичній металевій камері. Температура процесу 1050 °C, час – 4 години.

Після проведення ХТО на поверхні сплаву сформувалися багатошарові покриття, дифузійні шари яких розташовувалися паралельно фронту дифузії з чітко вираженими границями розділу. Зовнішній шар покриття на основі сполук Al₃Ti мав товщину 10,0 - 12,0 мкм. Проміжні шари: Al₂Ti, товщиною 4,0-5,0 мкм, AlTi і AlTi₃ – 3,0-4,5 мкм кожен. Безпосередньо до основи примикала зона α – Ti(Al), товщина якої дорівнює 3,0-4,0 мкм. Загальна товщина покриттів складала 26,0-30,0 мкм. Крім того, на зовнішній стороні покриттів рентгеноструктурно зафіксовано фазу Al₃(Ti,Cr). Товщина її не перевищувала 4,0-5,0 мкм.

Алюмохромовані зразки сплаву ВТ6 мають гладку сіру поверхню, жодних сколів чи відшарувань дифузійних шарів не спостерігається. Кожен шар покриття відділяється один від одного чіткою границею розділу і має свій відтінок. Шар на основі Al₃Ti – темно-сірого кольору. Кожен наступний шар у напрямку до матриці, на основі сполук Al₂Ti, AlTi, AlTi₃ та твердого розчину α-Ti(Al), відзначається все більш світлим сірим кольором. Поверхнева фаза Al₃(Ti,Cr), яка рентгеноструктурно фіксується на поверхні покриттів, мікроструктурно від Al₃Ti не відрізняється.

Жаростійкість алюмохромованого та необробленого сплаву ВТ6 визначали за зміною маси зразків розміром 10 × 5 × 3,5 мм впродовж 1-36 годин при температурах ізотермічної витримки 500, 700 та 900 °C. Встановлено, що на відміну від необробленого сплаву, окислення алюмохромованих покриттів при температурі 500 °C впродовж всього часу випробувань практично не відбувається: збільшення маси таких зразків не спостерігається, тоді як для сплаву без покриття приріст в масі при його окисленні складає: 0,0005-0,0033 г/м².

Відмінна захисна здатність покриттів зберігається і до 36 годин високотемпературних випробувань при T = 700, 900 °C. Встановлено, що приріст в масі алюмохромованих зразків становить 0,0112 г/м², що в 26 разів менше порівняно з приростом в масі необробленого сплаву (0,2866 г/м²). Рентгеноструктурно визначено, що після окислення в покритті зберігаються вихідні складові покриття: Al₃Ti, Al₂Ti, AlTi, при цьому на поверхні додатково фіксується фази Al₂O₃ та Cr₂O₃, які, як відомо, жаростійкі до температур 800 - 1000 °C.

Таким чином, отримані на поверхні ВТ6 алюмохромові покриття, завдяки здатності формувати на повітрі щільну поверхневу плівку окислів Al₂O₃ та Cr₂O₃, забезпечують його високу жаростійкість при температурах 500, 700, 900 °C впродовж 1-36 годин випробувань.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОПОРИСТОЙ НАНОКЕРАМИКИ $Al_2O_3-SiO_2$

Руденький С.О., Пономарьова К.Л., Носач Ю.О.

Национальный Технический Университет Украины

«Киевський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
ул. Політехнічна 35, корп. 9, Київ 03056, Україна, e-mail: ruserg@ukr.net

Основные проблемы при создании пористых проницаемых материалов – контроль распределения пор по размерам и сохранение достаточной прочности при высокой пористости [1,2]. Одним из перспективных материалов для создания капиллярно-пористых тел с контролируемым размером нанопор является система $Al_2O_3-SiO_2$.

Поэтому целью данной работы было изучить влияние технологических факторов на формирование структуры высокопористой керамики $Al_2O_3-SiO_2$ из нанопорошков оксида алюминия ($\alpha-Al_2O_3$), полученного криохимическим методом, и пирогенного диоксида кремния (марки А-175).

Материал высокопористой нанокерамики изготавливался с применением операций прессования и спекания [3].

Высокая пористость прессовок достигалась подбором грануло-метрического состава порошков и технологическими приемами в процессе изготовления.

Из приготовленной смеси формовали прессовки размером $\varnothing 10 \times 10$ в металлической пресс-форме в интервале давлений 50-250 МПа.

Спекание прессовок происходило в муфельной печи на воздухе при температуре $1250^\circ C$.

В работе исследовалось влияние содержания SiO_2 в интервале от 20 до 50 %об. и давления прессования на фазовый состав, микроструктуру, пористость, усадку и размер пор оксидной керамики.

Как показали результаты электронной микроскопии после спекания керамики, в

исследуемом интервале давлений прессования (50-100 МПа) имеет бипористую структуру: микропоры и нанопоры со средним диаметром соответственно 200 нм и около 30-40 нм.

Увеличение содержания нанопоршка SiO_2 больше 40% об. приводит к существенному уменьшению количества нанопор, увеличению диаметра микропор и уменьшению общей пористости керамики с 62 до 38%

Предположительно уменьшение количества нанопор и рост крупных открытых пор при спекании существенно зависит от количества вводимого нанопорошка SiO_2 , что проявляется в активизации диффузионно-вязкого механизма уплотнения керамики.

В тоже время увеличение давления прессования приводит к уменьшению усадки и общей пористости керамики до 42-38%.

Литература

1. Лукин Е.С. Оксидная керамика нового поколения и области ее применения / Е.С. Лукин, Н.А. Макаров, А.И. Козлов [и др.] // Стекло и керамика. – 2008. – № 10. – С. 28-31

2. Бакунов В.С. Особенности спекания оксидной керамики / Е.С. Лукин, В.С. Бакунов // Стекло и керамика. – 2011. – № 7. – С. 9-13.

3. Руденький С.О., Високопориста кераміка на основі кріодисперсного порошку Al_2O_3 / Руденький С.О., Степанчук А.М. Наукові нотатки // Міжвузівський збірник, випуск. 13, Луцьк.- 2003.- С. 286-295.

НАНОКРИСТАЛІЧНИЙ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИЙ СПЛАВ AlCoFeCrVTi СИНТЕЗОВАНИЙ МЕТОДОМ МЕХАНІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ І НАСТУПНИМ СПІКАННЯ

Чернявський В.В.⁽¹⁾, **Юркова О.І.**⁽¹⁾, **Кушнір В.В.**⁽¹⁾, **Бурчєня А.В.**⁽²⁾,

⁽¹⁾ КІП ім. Ігоря Сікорського, просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна;

yurkova@iff.kpi.ua; vadiky13@gmail.com; vlad987321@gmail.com;

⁽²⁾ Інститут надтвердих матеріалів НАН України, вул. Автозаводська, 2, Київ, 04074, Україна.

Високоентропійні сплави (ВЕС) це принципово новий клас матеріалів, який стрімко розвивається протягом останніх двох десятиліть [1]. ВЕС є перспективними матеріалами для застосування в багатьох сферах в зв'язку з їх високою міцністю, відмінною стійкістю до високотемпературного розм'якшення, високою пластичністю, зносостійкістю та корозійною стійкістю при кімнатній і високій температурах.

ВЕС характеризуються підвищеними фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками, порівняно з традиційними сплавами, за рахунок високого значення ентропії змішування, сильного спотворення кристалічної ґратки, низької дифузійної активності [1 2]. Отримання ВЕС з високою однорідністю та нанокристалічною структурою з метою підвищення фізико-механічних характеристик може бути досягнуто під час їх отримання методом механічного легування (МЛ) з наступним спіканням під тиском (СПТ) при низьких температурах для збереження вихідного структурного стану [3].

Метою роботи є вивчення процесу формування структури і властивостей сплаву AlCoFeCrVTi в процесі МЛ та спікання з одночасним прикладанням високого тиску.

В якості вихідних матеріалів використано порошки Al, Co, Fe, Cr, V та Ti з чистотою вище 99 % мас. Процес МЛ проводили в планетарному млині в середовищі бензину. В розмельних камерах з кулями Ø 10 мм з твердого сплаву марки ВК6М. Спікання порошкових сплавів після МЛ здійснювали на гідравлічному пресі для синтезу надтвердих матеріалів ДО 0044, з одночасним прикладанням тиску 4 ГПа і температури 800 °С протягом 30 хв. Формування фазового складу і структури на різних етапах МЛ 0,5; 1; 2; 5; 10 год. і після спікання проводили на рентгенівському дифрактометрі Ultima-IV, Rigaku

і скануючому електронному мікроскопі РЕММА-101А. Мікротвердість по Віккерсу визначали на приладі ПМТ-3 при навантаженні 1 Н.

За 10 годин МЛ в планетарному млині еквіатомної суміші порошків систем AlCoFeCrVTi, синтезовано однофазний ВЕС, що складається з твердого розчину заміщення з ОЦК структурою. Періоди кристалічної решіток твердого розчину становить $a=0,2904$, а розмір кристалітів близько 15 нм. Також незначний вміст карбіду вольфраму зафіксовано у ВЕС, як результат намелу під час МЛ.

Компактування порошків ВЕС AlCoFeCrVTi методом СПТ, показало, що сформований ОЦК-твердий, є метастабільними, оскільки при температурі спікання 800 °С відбувається розпад пересиченого твердого розчину, сплав складається з фаз із ОЦК та ГЦК кристалічними ґратками та незначної кількості карбіду вольфраму. Фаза з ГЦК- кристалічною структурою є домінуючою, її вміст становить близько 60 % мас. Період ГЦК та ОЦК фаз становить $a=0,3597$ та $a=0,2882$ нм, відповідно.

Встановлено, що після СПТ сплав AlCoFeCrVTi залишаються в нанокристалічному стані, розміри кристалітів становлять приблизно 50 нм, а пористість отриманого зразка не перевищує 1 об. %

Мікромеханічні дослідження мікротвердості по Віккерсу показали, що компактний сплав має мікротвердість на рівні $13,9\pm 0,4$ ГПа. Висока твердість пов'язана з твердорозчинним та нанокристалічним зміцненням сплаву.

1. J.W. Yeh et al. // J. Adv. Eng. Mater. – 2004. – V. 6, No. 5.– P. 299-303.

2. S. Varalakshmi et al. // Metall. Mater. Trans. A.– 2010. – V 41, No. 10. – P. 2703–2709.

3. Yurkova A.I. et al. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2016. – V 55, № 3-4. – P.152-163.

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ СИСТЕМЫ (Ti, Nb) -Al-C В ВОДОРОДЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ

Прихна Т.А., Остап О.П.⁽¹⁾, Свердун В.Б., Карпец М.В., Подгурская В.Я.⁽¹⁾, Сербенюк Т.Б., Зими ч Т.В., Cabioс'h Т.⁽²⁾, Chartier P.⁽²⁾, Дуб С.Н., Javorska L.⁽³⁾, Figel P.⁽³⁾, Syboroj J.⁽³⁾, Моциль В.Е., Ковылаев В.В.⁽⁴⁾, Пономарев С.⁽⁴⁾, Ромака В.⁽⁵⁾, Старостина А.В.

Институт сверхтвердых материалов Национальной академии наук Украины, ул. Автозаводская, 2, Киев, 04074, Украина, prikhna@ukr.net

¹ Физико-механический институт им. Карпенко Национальной академии наук Украины, ул. Наукова, 5, Львов, 79060, Украина, ostash@ipm.lviv.ua

²Universite de Poitiers, CNRS / Laboratoire PHUMAT, UMR 6630 CNRS Universite de Poitiers SP2MI, BP 30179, F-86962 Chasseneuil Futuroscope Cedex, Франция, thierry.cabioch@univ-poitiers.fr

³ Институт передовых технологий производства, ул. Wroclawska 37A, 30-011 Краков, Польша, Lucyna.Javorska@ios.krakow.pl

⁴EDL «Протон 21», ул. Черновола, 48а, Киевская область 08132, Вишневое, Украина, joul2003@yandex.ua

⁵ Львовский национальный политехнический университет, ул. Бандера, 12, Львов, 79013, Украина, vromaka@gmail.com

Разработанные материалы являются перспективными для водородных топливных элементов, демпфирующего материала в машиностроении, атомной промышленности, пантографах или подшипниках скольжения и т. д. Плотные материалы на основе МАХ-фаз систем Ti, Nb-Al-C, приготовленные горячим прессованием при 30 МПа стабильны в водороде и окислительных средах при 600 °С, примерно в два раза легче ($\rho = 4,27 \text{ г / см}^3$) и более устойчивы на воздухе (в течение 1000 часов), чем Cr-содержащие «Крофер» стали. Добавление Nb приводит к образованию примерно в 10 раз более тонкого поверхностно-окисленного слоя и, следовательно, к увеличению стабильности материала. Наиболее устойчивым среди изученных материалов на воздухе при 600 °С в течение 1000 часов оказался Ti_2AlC (73 мас.% Ti_2AlC). Исследование SEM этой матрицы показало состав около $\text{Ti}_{2,3}\text{AlCO}_{0,2}$ и наличие удлинённых частиц $\text{Ti}_{3,6}\text{AlC}_{1,9}\text{O}_{0,6}$. Несколько

менее стабильный был предварительно окисленный при 1200 °С (в течение 2 часов) материал Ti_3AlC_2 (89 мас.%). Материалы на основе Ti_3AlC_2 при комнатной температуре демонстрировали микротвердость 4.6-5.8 ГПа при нагрузке 5 Н, прочность при изгибе 500-570 МПа и предел прочности при сжатии 700-1300 МПа, вязкость разрушения $10,2 \pm 0,4 \text{ МПа}\cdot\sqrt{\text{м}}$ и $2,7 \cdot 10^6 \text{ См/м}$ электропроводность при 20 °С. Прочность при изгибе материала на основе Ti_3AlC_2 на воздухе при 20 °С составляла 535 МПа, после выдерживания при 600 °С в воздухе и водороде она уменьшалась до 490 и 500 МПа, соответственно. Для материалов на основе $(\text{Ti,Nb})_3\text{AlC}_2$ прочность при изгибе при 20 °С на воздухе составляла 480 МПа и увеличивалась на 10% после нагревания при 600 °С как на воздухе, так и в водороде. Оцененный коэффициент затухания и устойчивость к излучению МАХ-фаз были также высокими.

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ДИОКСИДА ТИТАНА В ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Широков А.В., Лобунец Т.Ф., Томила Т.В., Тищенко Н.И., Пацуй В.И., Рагуля А.В.
Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, Украина,
email: tomila@ipms.kiev.ua

Для создания промышленной технологии производства нанопорошков диоксида титана модификации анатаз была отработана лабораторная технология получения TiO_2 .

В основу выбора лабораторной технологии синтеза нанопорошков анатаза TiO_2 для адаптации к условиям опытно-промышленной технологии положено изучение эволюции пористой структуры промежуточных продуктов разложения гидроксида титана в неизотермических условиях.

В настоящей работе исследовано структурообразование в процессе различных режимов получения TiO_2 . Для получения порошков TiO_2 модификации анатаз в качестве исходного сырья использовали отмытый от сульфата железа полупродукт $\text{TiO}(\text{OH})_2$ Сумского химического завода. Для повышения технологических свойств порошок исходного сырья гранулировали с 3% раствором поливинилового спирта с последующей протиркой через сито и сушкой.

Нанопорошки исследовали методами: РФА, ИК-спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), адсорбционно-структурного анализа.

Свойства полученного нанодисперсного порошка TiO_2 совпадают со свойствами порошка TiO_2 , полученного по условиям синтеза лабораторной технологии.

Согласно РФА TiO_2 , полученный в полупромышленной оборотной печи синтеза, имеет модификацию анатаза тетрагональной сингонии с параметрами решетки $a=3.784(1)\text{Å}$ $c=9.493(7)\text{Å}$ (рис. 1).

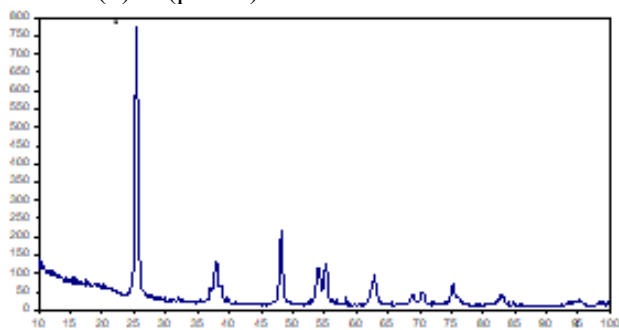


Рисунок 1 – Дифрактограмма TiO_2 , полученного в полупромышленной оборотной печи синтеза

По данным ПЭМ порошок полученного TiO_2 модификации анатаз достаточно агрегированный, но агрегаты мягкие, размером от 50 нм до 500 нм. Размер частиц порошка составляет 10 нм, частицы практически монодисперсные (рис. 2).

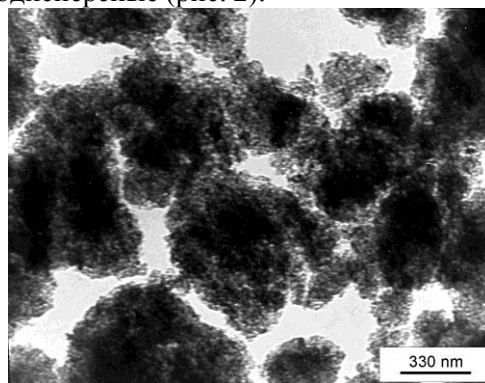


Рисунок 2 – ПЭМ изображение порошка TiO_2 , полученного по опытно-промышленной технологии

Согласно результатам адсорбционно-структурного анализа основным критерием завершения процесса синтеза TiO_2 является исчезновение сужений петель гистерезиса изотерм сорбции азота. Вторым критерием является размер частиц, рассчитанный из значений удельной поверхности. Полученные порошки относятся к нанодисперсным мезопористым системам, преимущественно слоистого строения, удельная поверхность составляет $60 - 70\text{ м}^2/\text{г}$, рассчитанный из данных значений удельной поверхности диаметр частиц $20 - 25\text{ нм}$, при среднем диаметре пор $10 - 12\text{ нм}$.

Выводы

1. В условиях опытно-промышленной технологии были получены нанопорошки диоксида титана модификации анатаз с параметрами решетки $a=3.784(1)\text{Å}$ $c=9.493(7)\text{Å}$ и размером частиц порядка 10 нм. Согласно данным адсорбционно-структурного метода полученные порошки относятся к нанодисперсным мезопористым системам, преимущественно слоистого строения с удельной поверхностью $60 - 70\text{ м}^2/\text{г}$, при среднем диаметре пор $10 - 12\text{ нм}$.

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ AlNiCoFeCrTiB_x ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКОЙ

Чернявский В.В., Юркова А.И., Витряк Т.В.

Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского

Просп. Победы, 37, Киев, 03056, Украина,

vadikv13@gmail.com; yurkova@iff.kpi.ua; alien_12@ukr.net.

Современное развитие техники выдвигает новые требования к деталям машин и механизмов, работающих в экстремальных условиях эксплуатации. Заметное место в решении указанной проблемы принадлежит методам и технологиям изменения свойств поверхностного слоя путем нанесения защитных упрочняющих покрытий из новых перспективных материалов, например, высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), обладающих уникальными свойствами [1, 2]. Контролируя состав ВЭС, можно достичь высокой твердости, износостойкости, коррозионной стойкости, стойкости к окислению при обычной и высокой температуре [1]. В настоящее время основным методом синтеза ВЭС являются литейные технологии, закалка расплава, а также механическое легирование и осаждение пленок и покрытий [1, 2]. Получение высокоэнтропийных композиционных покрытий методом электронно-лучевой наплавки имеет большие возможности для широкого использования.

Учитывая ограниченный характер сведений по формированию многокомпонентных высокоэнтропийных покрытий целью работы явилось изучение формирования в работе исследовано формирование структуры, фазового состава и микротвердости AlNiCoFeCrTiB_x ($x=0; 0,25; 0,5; 1$) покрытий, полученных методом электронно-лучевой наплавки на подложку из стали 45.

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что AlCoNiFeCrTiB_x покрытия, с содержанием бора $x=0-0,5$, состоят из 2-х твердых растворов замещения с ОЦК структурой, отличающиеся периодами кристаллической решетки (рис. 1). С увеличением содержания бора до $x=1$ в AlCoNiFeCrTiB покрытия наблюдается формирование одного ОЦК твердого раствора и дисперсных выделений боридов Cr_2B ; TiB_2 ; $\text{BCr}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}$ вследствие наличия избытка атомов бора, не растворившихся в решетке ОЦК-твердого раствора.

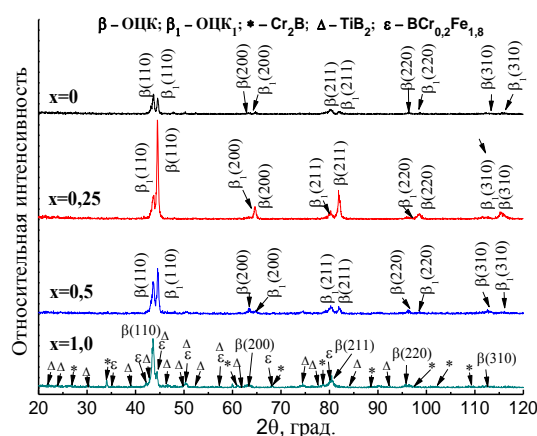


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции AlNiCoFeCrTiB_x покрытий, полученных методом электронно-лучевой наплавки

В AlCoNiFeCrTiB_x покрытиях наблюдается дендритный характер кристаллизации, а распределение компонентов в их объеме неоднородно и отличается от номинального состава.

С увеличением содержания бора до $x=1$ микротвердость AlNiCoFeCrTiB_x покрытий увеличивается до 14,2 ГПа (рис. 2), что значительно выше твердости покрытий, полученных методом лазерного плакирования.

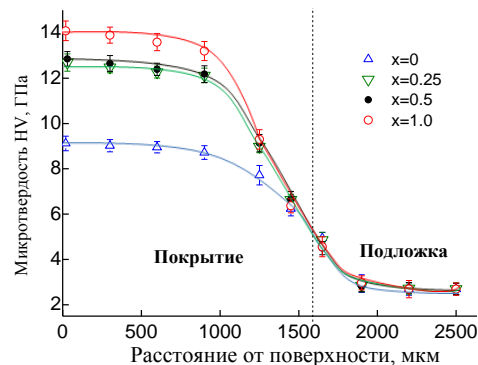


Рис. 2. Изменение твердости по толщине AlNiCoFeCrTiB_x покрытий, полученных методом электронно-лучевой наплавки

- [1] Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. // Materials Science Forum. - 2007. - 560. - P.1- 9.
[2] Yurkova A.I., Chernyavskii V.V., Gorban V.F. Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – July 2016. – Vol. 55. – Issue 3. – P. 152–163.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОРОШКАХ КАРБИДА БОРА

Петрова В.А., Гарбуз В.В., Романова Л.А.

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины.
ул. Кржижановского 3, Киев, 03680, Украина, wretrowa@ukr.net

Карбид бора (КБ) является одним из немногих материалов с широкой областью применения. Высокая температура плавления, термическая стабильность, твердость, низкая плотность, способность нейтронного поглощения (карбида, обогащённого изотопом бора ^{10}B), а также полупроводниковые свойства при высокой температуре объединены в уникальную комбинацию, характерную для этого соединения. Промышленные порошки карбида бора, как правило, представляют собой смесь политипов. Политипы стабильны при содержании углерода выше 8 и ниже 20 атомных процентов.

Целью настоящей работы явилось изучить температурные, кинетические (активационные и скоростные) характеристики общего окисления составляющих фазы КБ ($\text{C}_{\text{КБ}}$) и свободного углерода ($\text{C}_{\text{св}}$)($\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \uparrow$).

Энергетико-активационные характеристики реакций окисления КБ были рассчитаны с помощью метода Сванте Аррениуса [1, 2]. Полученные результаты представлены в таблице 1. Как видно из приведенных данных, $E_{\text{акт}} \text{C}_{\text{св}}$ равна 174,1 и 178,9 кДж/моль в области 973 - 1173 К, а для $\text{C}_{\text{КБ}}$: 29,2 и 40,8 кДж/моль при 1073 - 1473 К соответственно.

Табл. 1. Энергии активации скоростей реакций окисления свободного углерода и составляющих: углерода и бора - фазы КБ.

Т (К)	$E_{\text{акт}}, V_{\text{окс.}}$ кДж/моль			
	$\text{C}_{\text{св}}$		$\text{C}_{\text{КБ}}$	
	№1	№2	№1	№2
973-1173	174,1	178,9		
1073 - 1473			29,2	40,8

В интервале температур 973 – 1473 К скорости окисления свободного углерода при достижении 1173 К стабилизируются и составляют $(2,61 \pm 0,10) \cdot 10^{-5}$ моль \cdot с $^{-1}$ та

$(3,78 \pm 0,30) \cdot 10^{-5}$ моль \cdot с $^{-1}$ соответственно. Скорости окисления углерода фазы КБ – наименьшие. В изученном температурном интервале они составляют от $(4,58 - 3,89) \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ при 973К до $(1,94 - 1,81) \cdot 10^{-7}$ моль \cdot с $^{-1}$ при 1073 [3].

Реализована возможность прямого измерения примесей наночастиц свободного углерода в порошках промышленного карбида бора. Метод позволяет количественно определять примеси нанотрубок, нанолуковиц, поперечно-, конусно- и свернуто-слоевых нановолокон углерода и др. с пределом обнаружения до 0,25 - 0,10 % при относительной погрешности не хуже $\sigma_{\text{relate}} \sim \pm 5,0 - 3,0$ %. При этом разрешающая способность по температуре позволяет уверенно разделять многие наночастицы углерода с близкими характеристическими температурами (например: свернуто-слоевые волокна ($t_{\text{ок}} - 740^\circ\text{C}$); много стенные нано трубки ($t_{\text{ок}} - 760^\circ\text{C}$) двух стенные ($t_{\text{ок}} - 780^\circ\text{C}$) и одно стенные нано трубки ($t_{\text{ок}} - 800^\circ\text{C}$).

Данная методика значительно расширяет арсенал существующих инструментальных возможностей. В отличие от известных методов предложенный способ дает надежные, усредненные по большому объему пробы результаты с чувствительностью, которая удовлетворяет потребности современных технологий. Методика может быть использована, как основа процедура аттестации наноматериалов углерода в формате стандарта ISO.

1. Дж. Кемпбел. Современная общая химия. – М.: «Мир». – 1975. - Т. 2. – С. 172 – 175.
2. М. Фримантл. Химия в действии. В 2-х ч. Пер. с англ. - М.: «Мир». – 1991. - Ч. 1. – С. 425 – 427.
3. Гарбуз В.В. Вивчення окислення промислових порошків карбиду бору методами хімічного аналізу /В.В. Гарбуз, М.Д. Бега, В.А. Петрова, Л.С. Суворова, Л.М. Кузьменко, С.К. Шацьких // Порошковая металлургия, 2014. - № 7/8. – С. 151 – 158.

СТРУКТУРНО - ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОРОШКОВЫХ ЧАСТИЦ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Олейник Г.С., Тимофеева И.И

Институт проблем материаловедения им. И.Н.Францевича НАН Украины,
ул.Кржижановского,3, Киев, 03680, Украина, E-mail:oleynik@ipms.kiev.ua

В данной работе приведено обобщение данных по исследованию методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа структурных и фазовых превращений, которые осуществляются с ростом температуры карботермического синтеза некоторых представителей нитридов, карбидов, и боридов. (BN , AlN , Si_3N_4 , SiC , B_4C , TiB_2). Общей особенностью условий синтеза указанных соединений являлось использование в качестве исходной составляющей сахарозы как источника нанодисперсного углерода. Такой углерод является высокоэффективным восстановителем оксидов, используемых при синтезе.

В основу обобщения положены результаты исследования порошковых образцов (как модельных объектов), полученных при разработке технологий синтеза указанных соединений сотрудниками ИПМ НАНУ, принадлежащих к школе **Г.В.Самсонова***.

Выявлены общие закономерности структурообразования при синтезе исследованных соединений. Они определяются развитием следующих структурных превращений.

– На самой начальной стадии (для указанных соединений эта температура не более 1300°C) проходит синтез соединений с формированием нанодисперсных частиц (диапазон размеров монокристаллических частиц составляет 20—100 нм). На основе таких частиц формируются агрегаты различной плотности и размеров.

– Укрупнение частиц, обуславливающее разрыхлению агрегатов.

– Возникновение субструктуры в частицах: дефекты упаковки в кубическом (3C) SiC , полисинтетические двойники в (3C) SiC и B_4C , микродоменная субструктура в гексагональном (6H) SiC .

– Фазовые (3C→6H) и политипные (6H→многослойные политипы) переходы в карбиде кремния и фазовое $\alpha \rightarrow \beta$ превращение в нитриде кремния.

– Дальнейшее укрупнение частиц, возникновение мостиков срастания между ними и появление плоских элементов огранки частиц, а также частиц правильной огранки в целом.

– Синтез указанных соединений за счет развития газофазных реакций. В этом случае имеет место рост частиц анизометричной формы (это иглы, волокна, нити, тонкие пластинки с фактором формы, достигающем 10 единиц и более).

– Свободное спекание порошковых частиц с образованием границ межзеренного типа (собирательная рекристаллизация).

Для нитрида бора выявлено целый ряд особых структурных превращений при синтезе. Это формирование наночастиц в форме онионов различной кристаллогеометрии и их сростков как в твердой фазе на низкотемпературном этапе синтеза, так и в условиях развития газофазных реакций. В последнем случае имеет место также формирование нанотрубок различных размеров (по сечению и длине) с отличающимся фазовым составом и кристалломорфологией. Трубки цилиндрического сечения, как правило, составлены графитоподобной гексагональной фазой BN_r , ограненные – ромбоэдрической фазой BN_r . На стадии высокотемпературного синтеза проходит разрушение трубок обоих типов, причем имеет место также кристаллоориентированное фазовое превращение $\text{BN}_r \rightarrow \text{BN}_r$.

В целом названный метод карботермического синтеза с использованием высокоактивного углерода в зависимости от температуры процесса позволяет получать порошки различной размерности (от размеров монокристалльных частиц не более 100 нм и до десятков мкм), с отличающейся субструктурой в частицах, различными кристалломорфологией частиц и фазовым составом.

***Косолапова Т.Я., Бартницкая Т.С.,
Прилуцкий Э.В., Макаренко Г.Н,
Серебрякова Т.И., Яковлева Д.С.,
Крушинская Л.А...Ляшенко В.И. и др.**

СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ПОРОШКОВ НИТРИДА БОРА

Сартинска Л.Л.¹, Исаева О.Ф.², Рудько Г.Ю.^{2,3}, Тимофеева И.И.¹

¹Институт проблем материаловедения им. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановская, 3, Киев, 03680, Украина, e-mail: sart@ipms.kiev.ua

²Институт физики полупроводников им. Л.А. Лашкарева, НАН Украины, пр. Науки, 41, Киев, 03028, Украина, e-mail: oksanka.isayeva@gmail.com

³Национальный университет «Киево-Могилянская академия», ул. Г. Сковороды, 24, Киев, 04070, Украина, e-mail: g.yu.rudko@gmail.com

Нитрид бора (BN) является привлекательным материалом для применения благодаря ряду физико-химических, механических и других свойств. Однако, не смотря на это, исследованию светового излучения порошков BN уделялось мало внимания, поэтому процессы, приводящие к их световому излучению, далеко не полностью понятны. Таким образом, целью настоящей работы было исследование светоизлучающих свойств порошков BN различной морфологии и дисперсности, полученных различными процессами синтеза.

Были исследованы образцы порошка BN (Рис.1): турбостратного (1), пиролитического (6), компании Chempur (7) а, также, четыре вида порошка BN, синтезированных под воздействием концентрированного светового излучения в оптической печи повышенной мощности с ксеноновыми источниками излучения в среде азота без катализаторов. Последние были приготовлены путем нагревания исходных порошков: а – BN фирмы Chempur (2); б - аморфный порошок бора со средним размером частиц 0,05 мкм (3); в - порошок бора, загрязненный углеродом, со средним размером зерна 0,20 мкм (4); г - порошок бора фирмы Merk со средним размером зерна 2,00 мкм (5) (Рис.1).

Были исследованы структура, морфология и фазовый состав новых порошков методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) и порошковой рентгеновской дифракции (XRD). Фотолуминесценцию (PL) использовали для характеристики оптических свойств BN в условиях возбуждения между зонами и возбуждения через дефектные уровни при комнатной температуре. Исследования показали, что светоизлучающие свойства зависели от структуры, морфологии и фазового состава, то есть, эффективность светового излучения сильно зависит от процесса формирования частиц BN (Рис. 1). Наибольшие значения

интенсивности излучения наблюдаются для турбостратного и пиролитического BN, тогда как порошки, полученные в оптической печи без катализатора являются гораздо менее эффективными светоизлучателями.

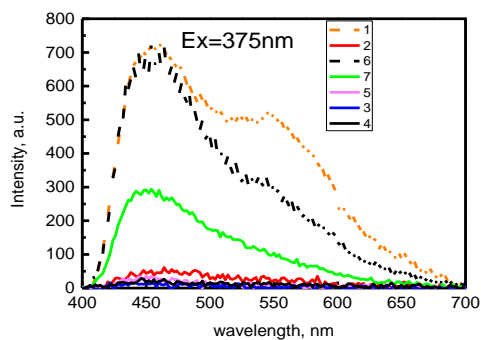
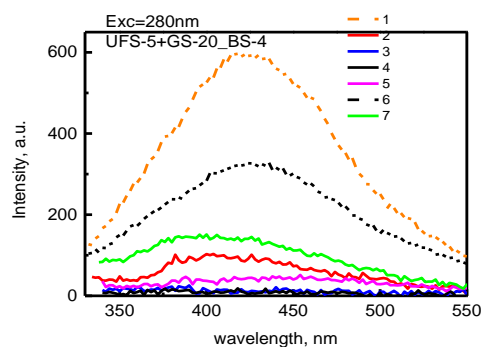


Рис. 1. Спектры фотолуминесценции различных порошков BN, детально описанных в тексте. Спектры измеряли при 280 нм (а) и 375 нм (б) возбуждения.

Было показано, что при возбуждении $\lambda_{exc}=280$ нм все типы наночастиц BN демонстрируют довольно широкую полосу люминесценции в видимом спектральном диапазоне с положениями максимумов, изменяющихся от 400 нм до 425 нм. При возбуждении $\lambda_{exc} = 375$ нм во всех спектрах наблюдается только низкоэнергетическая область этой полосы; кроме того, в спектрах двух типов образцов - турбостратного и пиролитического BN - появляется дополнительная полоса с максимумом при 550 нм.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Олейник Н.А.⁽¹⁾, Ильницкая Г.Д.⁽¹⁾, Петасюк Г.А.⁽¹⁾, Базалий Г.А.⁽¹⁾, Пюра Г.Г.⁽¹⁾, Цыба Н.Н.⁽²⁾

⁽¹⁾ Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская, 2, 04074, Киев, Украина, E-mail: oleynik_nonna@ukr.net

⁽²⁾ Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 1, 03164, Киев, Украина

Износостойкость абразивного инструмента в значительной степени зависит от прочности связи алмаза – связка. Это приобретает особое значение, если связка изготовлена на базе тугоплавких соединений.

Адсорбционная активность и увеличенная удельная площадь поверхности порошка способствует формированию связей между алмазными частицами и связкой.

Целью работы является исследование влияния способов жидкофазного модифицирования нанопорошков синтетического алмаза на формирование их физико-химических характеристик.

Нанопорошки алмаза марки АСУД 99 исследовали до и после модифицирования. Порошок модифицировали термохимической выдержкой в смеси хромовой и серной кислот, смеси азотной и серной кислот, а также в щелочном расплаве и нормализации поверхности дистиллированной водой при температуре кипения.

Адсорбционно-структурные и физико-химические характеристики нанопорошков алмаза определяли методом адсорбции азота при низких температурах, используя газоадсорбционный анализатор NOVA 2200 («Quantachrome», USA). Энергетическое состояние поверхности оценивали по величине адсорбционного и удельного адсорбционного потенциала и поверхностной энергии. Однородность порошков определяли с помощью системно-критериального метода количественной оценки однородности дисперсных СТМ. Удельную магнитную восприимчивость, удельное электросопротивление, массовую долю примесей определяли по методикам, разработанным в ИСМ им. В.М. Бакуля НАН Украины.

По результатам исследований установлено, что вследствие жидкофазного модифицирования исходного нанопорошка снижаются следующие показатели: содержание примесей – в 1,5–2,0 раза, удельная магнитная восприимчивость – в 2,2–3,2 раза; увеличиваются: удельное электросопротивление – на 1–2 порядка, удельная площадь поверхности – на 12–20 %, объем пор – на 4,0–12,0%, средний радиус пор – на 5,0–9,0%, адсорбционный потенциал – на 68%, удельный адсорбционный потенциал – на 53%.

Порошки после модифицирования имеют микро-мезопористую структуру с развитой мезопористостью.

В результате термохимической выдержки порошка в кислотной среде свободная поверхностная энергия составляет 802 та 805 Дж/г, в щелочной среде – 729 Дж/г.

Модифицирование поверхности порошка приводит к гетерогенному распределению адсорбционного потенциала. Показатель однородности распределения адсорбционного и удельного адсорбционного потенциала составляет 0,50 – 0,54. Удельный адсорбционный потенциал после термохимической выдержки в кислотной среде увеличивается от 0,78 до 3,13 Дж/м², в щелочной среде – от 0,78 до 2,76 Дж/м².

Применение разных способов жидкофазного модифицирования исходного нанопорошка алмаза марки АСУД 99 дает возможность влиять на формирование их физико-химических и адсорбционно-структурных характеристик, позволяет повысить значения показателей адсорбционной активности и удельной площади поверхности, а также однородность распределения адсорбционного и удельного адсорбционного потенциалов.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ НА КОНСОЛИДАЦИЮ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$

Марек И.О., Рубан О.К., Редько В.П., Дудник Е.В.

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
03142, Киев-142, ул. Кржижановского 3, отдел 25,
E-mail: mega_marekirina@ukr.net

Микроструктурное проектирование материалов медицинского назначения на основе ZrO_2 системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ основано на трех основных положениях: использование нанокристаллического порошка ZrO_2 , совместно легированного Y_2O_3 и CeO_2 ; получение регулярной микроструктуры образцов из этих порошков; спекания образцов при пониженной (≈ 1300 °C) температуре, обеспечивающей формирование мелкозернистой структуры изделий.

Сохранение высокой удельной поверхности исходного порошка, как фактора сохранения его активности, является необходимым, но не достаточным условием достижения требуемых прочностных характеристик спеченного материала. Свойства материала определяются совокупностью свойств исходных порошков, а также особенностями процесса их консолидации.

Цель работы: исследовать влияние температуры обработки исходных порошков системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ на их консолидацию,

Исходные порошки получены гидротермальным методом в щелочной среде. Полученные порошки термически обрабатывали в интервале 400 – 1300 °C. Для проведения исследований использованы порошки составов (мол. %): $90ZrO_2 - 2Y_2O_3 - 8CeO_2$ (1); $97ZrO_2 - 3Y_2O_3$ (2); $88ZrO_2 - 12CeO_2$ (3). Методом холодного одноосного прессования из порошков 1-3 сформованы заготовки, $d = 20$ мм.

Зависимость относительной плотности прессовок от температуры обработки порошков представлено на рис. 1, а спеченных при 1300 °C образцов – на рис.2

Формуемые порошки являются сложными по своему строению системами, так как состоят из агломератов первого и второго порядка, прочность которых увеличивается при увеличении температуры термической обработки. Кроме этого, в процессе обработки происходит фазовый переход $F - ZrO_2 \rightarrow T - ZrO_2$ и спекание порошков.

Характер зависимостей, приведенных на рис. 2, определяется фазовым составом

образцов, прочностными характеристиками агломератов исходных порошков и проявлением эффекта «зонального обособления»

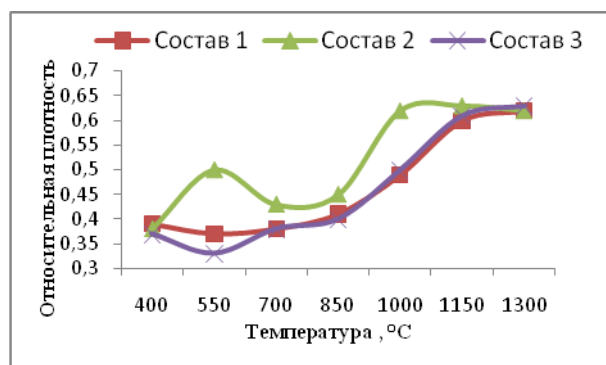


Рисунок 1 - Зависимость относительной плотности прессованных заготовок от температуры термической обработки исходных порошков системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$.

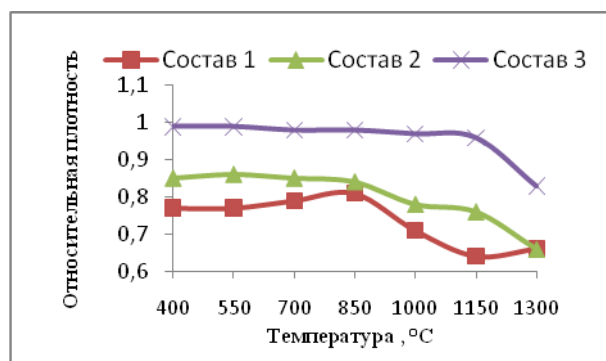


Рисунок 2 - Зависимость относительной плотности спеченных образцов от температуры термической обработки исходных порошков системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$.

Таким образом, для формирования регулярной микроструктуры материала необходима комплексная обработка исходных гидротермальных нанокристаллических порошков системы $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ для того, чтобы максимально нивелировать влияние «топохимической памяти» материала на его свойства.

УКРАИНСКАЯ НАЦИОНАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА (УНТП) «НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ» КАК ИНСТРУМЕНТ УСКОРЕННОГО ТРАНСФЕРА НАУЧНЫХ РАЗРАБОТОК В ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Чернышев Л.И., Белан И.И., Левина Д.А., Федорова Н.Е.

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

- | | |
|---|--|
| <p><u>Целью создания технологических платформ является :</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - реализация коммуникационного механизма на уровне государственно-частного партнерства для обеспечения научно-технологического и инновационного развития экономики Украины, создание эффективного научного пространства; - практическая реализация результатов научных исследований как предприятиями малого бизнеса, так и промышленностью в целом; - <u>объединение</u> промышленных предприятий и организаций научно-исследовательского сектора для <u>удовлетворения</u> потребностей промышленности Украины в новых материалах и технологиях их изготовления. Деятельность УНТП будет направлена на: - разработку стратегии развития исследований для потребностей отечественной промышленности, организации банка разработок «Новые материалы»; - решение вопросов трансфера научных разработок в промышленное производство; - установление научных, коммерческих и производственных отношений с зарубежными партнерами для участия в европейских двусторонних и многосторонних программах; | <ul style="list-style-type: none"> - решение правовых вопросов; - поиск инвесторов всех форм собственности; - создание предприятий, пилотных участков, стартапов и т.п.; - подготовка специалистов в области маркетинговой деятельности. <p>Координация УНТП будет осуществляться по таким научным направлениям:</p> <ul style="list-style-type: none"> - новые металлические материалы и покрытия; - передовая керамика (металлоподобные тугоплавкие соединения); - твердые сплавы и алмазосодержащие материалы; - композиты (на основе металлов, керамики, полимеров); - современные полимерные материалы; - углеродные материалы (фуллерены, графены, нанотрубки). <p>Институтами НАН Украины подготовлен первый вариант перечня инвестиционных проектов для УНТП. Он содержит около 50 проектов, имеющих важное значение для экономики Украины и относящихся к приоритетным направлениям – охране здоровья, жизнеобеспечению людей, охране окружающей среды, энергетике, транспорту.</p> |
|---|--|

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ IN-SITU КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ ТИТАНОВОЇ МАТРИЦІ, ЗМІЦНЕНІ СИЛІЦИДО-БОРИДОМ

Білоус О.О., Циганенко Н.І., Бондар А.А., Подрезов Ю.М., Фірстов С.О.

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна; e-mail: aa_bondar@ukr.net

Як було показано нами раніше [1], міцність і твердість високодисперсної потрійної евтектики (Ti) + Ti_6Si_2B + (Ti_5Si_3) (головна зміцнююча фаза Ti_6Si_2B ~200 нм в перерізі) вищі за бінарні сплави на основі титан-боридних та титан-силіцидних евтектик. Високий рівень границі плинності на стиск потрійних сплавів зберігається до високих температур і становить 470 МПа при 700°C. Метою нашого дослідження є підвищення характеристик жароміцності доевтектичних та евтектичних (Ti) + Ti_6Si_2B + (Ti_5Si_3) сплавів шляхом легування алюмінієм, оловом та цирконієм, а також шляхом високотемпературної деформації.

Досліджено сплави шести складів масою 4–5 кг, отриманих електронно-променевою гарнісажною плавкою. Зливки однорідні за складом та структурою, що впливає із даних досліджень структури та механічних випробувань. Досліджено евтектичний сплав Ti-9,6Si-3,7B (ат. %) [знайдено фази (Ti) і (Ti_6Si_2B)] і доевтектичні Ti-8,2Si-3,0B [(Ti) + (Ti_6Si_2B)] з незначною кількістю бориду TiB], Ti-0,7Zr-5,1Al-0,3Sn-8,0Si-3,9B, Ti-0,3Zr-0,5Al-2,9Sn-9,5Si-2,3B та Ti-1,2Zr-5,5Al-2,1Sn-8,7Si-2,5B (ат. %), а також сплав із конгломератною (Ti) + (TiB) + (Ti_5Si_3) структурою Ti-0,7Zr-5,5Al-3,6Sn-8,4Si-2,5B (ат. %). Найбільш дисперсна евтектика спостерігається в сплаві Ti-1,2Zr-5,5Al-2,1Sn-8,7Si-2,5B (ат. %).

Доевтектичний потрійний трифазний сплав Ti-8.2Si-3.0B (ат.%) в литому стані має високі характеристики міцності при кімнатній температурі (σ_{02} ~960 МПа), високу жароміцність – 349 МПа при 700 °С, помітну низькотемпературну мікропластичність (~0,5 %) та тріщиностійкість – 11 МПа·м^{0.5}.

Легування оловом та алюмінієм (до 5 ат. % та 5 ат. % відповідно) підвищує міцність на ~100 МПа, але на порядок зменшує мікропластичність порівняно з відповідним трикомпонентним сплавом. Великої міцності шестикомпонентних литих сплавів при кімнатній температурі (прогнозованої із даних

по твердості) не було досягнуто через абсолютну крихкість цих сплавів.

Всі досліджені сплави мають низьку пластичність у литому стані. Високотемпературна деформація (ковка на повітрі нагрітих до 1050°C зразків) підвищує мікропластичність доевтектичного трикомпонентного сплаву Ti-8,2Si-3,0B (ат. %) в 4-6 разів (до 2–3 %), а тріщиностійкість – в 3 рази (до 36 МПа·м^{0.5}) при збереженні високого рівня жароміцності (317 МПа при 700 °С).

Внаслідок високотемпературної деформації мікропластичність чотирикомпонентних сплавів зростає на порядок (до 0,2–0,3 %), тріщиностійкість – на 40 % (до 20 МПа·м^{0.5}). Шестикомпонентний сплав Ti-1,2Zr-5,5Al-2,1Sn-8,7Si-2,5B (ат. %), який у литому стані абсолютно крихкий, після деформації має пластичність на рівні 0,02–0,05 %, а його тріщиностійкість збільшилась вдвічі (до 26 МПа·м^{0.5}) відносно литого стану. При цьому його жароміцність (887 МПа при 700°C) майже втричі перевищує жароміцність деформованого потрійного титан-силіцидо-боридного сплаву.

Отже, післяковки шестикомпонентний Ti-Zr-Al-Sn-Si-B сплав на основі титану, зміцнений переважно Ti_6Si_2B фазою, має високі показники жароміцності 887 і 572 МПа при 700 і 800 °С, відповідно, що майже вдвічі перевищують показники одного з найбільш жароміцних титанових сплавів із силіцидним зміцненням Ti-1Mo-1Nb-5,5Zr-6Al-2,5Sn-6Si (мас. %) (330 МПа при 800 °С) та приблизно втричі вищі, ніж для Ti-5Zr-3Al-4Si (мас. %) ТИКАД (Mazur V.I. et al. USA пат., 1994, 1997) – 375 та 188 МПа при 600 °С і 800 °С.

Література

1. Velikanova, T.Ya.; Bondar, A.A. et al. "Titanium-boride composites: Influence of alloying on constitution and properties of titanium-boride eutectic alloys", In: Senkov, O.N.; Miracle, D.B.; Firstov, S.O. (Eds.), "Metallic Materials with High Structural Efficiency", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, 259-268 (2004).

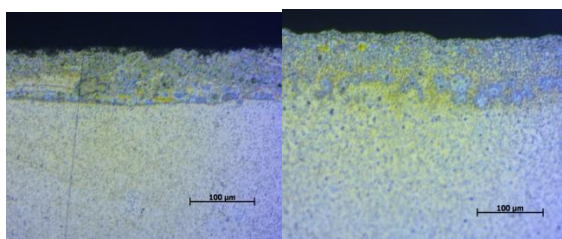
СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ НА ТВЕРДИХ СПЛАВАХ СИСТЕМИ ТК ПІСЛЯ БОРУВАННЯ ТА БОРОМІДНЕННЯ

Чернега С. М., Гриненко К.М., Войтюк Р. Ю.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут ім.Ігоря Сікорського " Україна, м. Київ, 03056, пр..Перемоги37, корп. 9, e-mail: smchernega@ukr.net

В роботі досліджено структуру, фазовий склад, мікротвердість та зносостійкість комплексних дифузійних боридних покриттів на твердому сплаві Т15К6, отриманих в порошкових сумішах за участю бору та міді, а також встановлення впливу насичуючого порошкового середовища на експлуатаційні характеристики покриттів.

Встановлено, що після дифузійного насичення твердих сплавів в боруючій суміші за температури 1145К протягом 4 годин формуються боридні покриття товщиною до 70 мкм. При боромідненні за 4 години насичення утворюються боридні покриття з товщиною дифузійного шару до 90 мкм (рис. 1).



а

б

Рис.1. Мікроструктури боридних покриттів на твердих сплавах Т15К6: а – після борування, 4 години, х500; б – після комплексного насичення бором та міддю, 4 години, 1145К, х500 (теплове травлення)

Для встановлення взаємозв'язку між фазовим складом і структурою, одержуваних дифузійних шарів після комплексного насичення бором та міддю, проводили фазовий рентгеноструктурний аналіз. Дифрактограми, зняті з поверхні зразка твердих сплавів Т15К6 з боридними покриттями в $\text{Cu } K\alpha_1$, $K\alpha_2$ монохроматичному випромінюванні

Cu_2P фіксуються фази TiB , WB , CoB , WC , TiC і Cu . Відповідно для міді зафіксовано дифракційні максимуми лінії (111), (200), (220), (311), (222).

Після борування на поверхні твердих сплавів отримуємо дифузійні покриття, мікротвердість яких становить 31 – 33 ГПа, основи – 13 – 13,5 ГПа. При комплексному насиченні твердого сплаву Т15К6 бором та міддю отримуємо більш в'язкі покриття із мікротвердістю 24 – 25 ГПа. Зменшення мікротвердості боридних покриттів, отриманих при комплексному насиченні бором та міддю узгоджується із результатами, отриманими для вуглецевих сталей.

Встановлено, що борування та бороміднення дозволяє підвищити мікротвердість поверхневих шарів твердих сплавів в 2,4 та 1,8 рази відповідно, що в свою чергу призводить до підвищення їх зносостійкості в 2 рази при боруванні і в 2,2 рази при боромідненні.

Висновки. В дифузійному боридному шарі на твердих сплавах системи ТК формуються фази: TiB , WB , CoB , WC , TiC (при комплексному боромідненні додатково виявлено фазу Cu) із мікротвердістю до 33 ГПа і 25 ГПа (відповідно) порівнянно із основним матеріалом (13,5 ГПа), і спостерігається підвищення зносостійкості твердих сплавів в 2 рази при боруванні і в 2,2 рази при боромідненні.

після борування виявили наявність дифракційних максимумів від площин, що належать фазам TiB , WB , CoB , WC , TiC , а на зразках після борування в середовищі з додаванням мідномістких сполук Cu_2O або

Пленарные	3
До 100-ліття Г.В.Самсонова П.С.Кислий Академік НАН України	4
Армированные керамические материалы Лобода П.И.	5
New Directions in Nanosized Particles and Functional Materials Dragan P. Uskoković	6
ПРЕССОВАНИЕ И СПЕКАНИЕ ПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ Ковальченко М. С.	7
УЛЬТРА-ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КЕРАМИКА: ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦАХ ЗЕРЕН ПРИ СПЕКАНИИ И ФОРМИРОВАНИЕ СВОЙСТВ Григорьев О.Н., Винокуров В.Б., Галанов Б.А., Быстренко А.В., Мелак Л.М., Нешпор И.П.	8
НАУЧНОЕ НАСЛЕДИЕ Г.В. САМСОНОВА В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ И ИЗНОСОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ Степанчук А.Н., Витрянюк В.К.	9
ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ Мильман Ю.В.	10
ТУГОПЛАВКИЕ СОЕДИНЕНИЯ И ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ Горбань В.Ф., Крапива Н.А., Андреев А.А. , Карпец М.В., Фирстов С.А., Даниленко Н.А.	11
ГРАФЕНОПОДОБНЫЕ ДИХАЛЬКОГЕНИДЫ d-ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫ НАНОСТРУКТУРЫ: ИЗ ПРОШЛОГО - В БУДУЩЕЕ Куликов Л.М.	12
ПОЛИКОМПОНЕНТНЫЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДЫ Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского, 3. Киев, 03680, Украина, E-mail sfirstov@ukr.net	13
ОПТИМІЗАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПЛІВОК n-ZnO ТА p-NiO, ОСАДЖЕНИХ МЕТОДАМИ МАГНЕТРОННОГО ТА ІОННО-ПРОМЕНЕВОГО РОЗПИЛЮВАННЯ Євтушенко А., Карпина В., Биков О., Оліфан О., Душейко М., Мамикін С., Ткач В., Лашкар'єв Г.	14
Секция 1 (А). Электронное строение и свойства тугоплавких соединений.	15
ПЕРШОПРИНЦИПІ ЗОННІ РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ Tl ₄ HgI ₆ Лаврентьев А.А., Габрельян Б.В., Ву Т.В., Лужний І.В., Парасюк О.В., Денисюк Н.М., Хижун О.Ю.	16
АВ ІНТІОТЕРМОДИНАМІКА 2H-MOS ₂ C ІСПОЛЬЗОВАНІМ ТЕОРІИ ФУНКЦІОНАЛА ЕЛЕКТРОННОЇ ПЛОТНОСТІ Васильев А. А.	17
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ НИТРИДОВ, СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ Урбанович В.С., Маликина Т.Д., Лавыш Е.О.	18

ПОЛИГОНИЗАЦИЯ В СТРУКТУРЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПАРОПРОВОДОВ Дмитрик В.В., Глушко А.В.	19
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТВЕРДОСТИ АЛМАЗАС ПРИМЕНЕНИЕМ АТОМНО- СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ И МИКРО-РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ Дуб С.Н., Литвин П.М., Стрельчук В.И., Николенко А.С., Стубров Ю. Петруша И.А., Ивахненко С.А., Taniguchi T.	20
ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ АМОРФНОГО ДИСИЛИЦИДА КОБАЛЬТА Стецун А.И.	21
АТОМНАЯ СТРУКТУРА АМОРФНОГО SiCN Шевченко Р.В., Иващенко В.И. Шевченко В.И.	22
STABILITY PROPERTIES OF NBC-SiC ALLOYS FROM FIRST PRINCIPLES Mediukh N.R., Ivashchenko V.I., Shevchenko V.I.	23
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ru-Rh-Ir Крикля Л.С., Корниенко К.Е., Хоружая В.Г.	24
АПРИОРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО ВЛИЯНИЯ НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ ФАЗ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ Баглюк Г.А., Шишкина Ю.А., Грицишина Л.Н.	25
АПРИОРНОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РОЛИ ПРИМЕСЕЙ, НЕКОНТРОЛИРУЕМЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ, НО ВЛИЯЮЩИХ НА СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ ПОРОШКОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ Баглюк Г.А., Марич М. В., Грицишина Л.Н.	26
К ВОПРОСУ О МАРТЕНСИТНОМ ПРЕВРАЩЕНИИ В ЗАКАЛЁННЫХ СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Hf-Nb Кедровский С.Н., Коваль Ю.Н., Слепченко В.Н., Бессмертная О.С.	27
ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ La ₂ O ₃ -Er ₂ O ₃ (Yb ₂ O ₃) Корнієнко О.А., Андрієвська О.Р.1 Чудінович О.В., Биков О.І., Самелюк А.В.1, Урбанович В.С	28
МАСШТАБНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТВЕРДОСТИ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ Мильман Ю.В., Голубенко А.А.	29
Пластичность тугоплавких соединений в широком интервале температур Мильман Ю.В., Чугунова С.И., Гончарова И.В.	30
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПРОФИЛИРОВАННЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО- ИНДУКЦИОННОГО ВЫРАЩИВАНИЯ Григоренко Г.М., Маркашова Л.И., Бердникова Е.Н., Шаповалов В.А., Половецкий Е.В., Якуша В.В., Никитенко Ю.А., Гниздыло А.Н.	31
ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Nb-Mo-W Тимошенко (Потажевська) О.А., Бондар А.А.	32
МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ Ti-TiV, ВИГОТОВЛЕНИХ ІЗ ПОРОШКОВИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ ГІДРИДУ ТИТАНУ Стасюк О.О., Баглюк Г.А.	33

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ LaB6-TiB2-Cu, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИСКРОПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ Соловьева Т.А., Солодкий Е.В., Тросникова И.Ю., Лобода П.И.	34
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ (LaB6-TiB2)-Cu Соловьева Т.А., Солодкий Е.В., Тросникова И.Ю., Лобода П.И.,	35
НАПРЯЖЕНИЯ В ПЛАВЛЕННОМ КАРБИДЕ ЦИРКОНИЯ Григорьев О.М. Степанчук А.Н., Ведель Д.В., Деркач Р.О.	36
ВЛИЯНИЕ S _r НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ КОМПОЗИТА ВНА/GLASS Куда А.А., Олифан Е.И., Коричев С.Ф	37
ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМ Ce-Sn і Ce-Ni-Sn К. Ю Пастушенко, П. П. Левченко, М. О. Шевченко, М.І. Іванов, В. С. Судавацова	38
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ДВОЙНОЙ СИСТЕМЕ BaO-ZrO ₂ Мищенко Д. Д., Богаченко А. Г., Галинич В. И., Нейло И. А., Брагинець В. И., Судавацова В. С.	39
Секция 2 (В). Синтез и спекание композиционных материалов на основе тугоплавких соединений и их свойства.	40
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ДОДЕКАБОРИДА АЛЮМИНИЯ И КАРБИДА БОРА Прихна Т.А., Барвицкий П.П., Мощиль В.Е.	41
КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ УВТК КЕРАМІКИНА ОСНОВІ ZrB ₂ В ІНТЕРВАЛІ ТЕМПЕРАТУР 1300–1500 ОС НА ПОВІТРІ Степанчук А.М., Григорьев О.М., Нешпор І.П., Ведель Д.В., Зубарев О.О., Берсудський Е.І.	42
ФОРМУВАННЯ ТУГОПЛАВКИХ БОРИДІВ МЕТОДОМ МЕХАНОСИНТЕЗУ. Сав'як М.П.	43
РЕАКЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ МЕТАЛЛОВ И СИСТЕМЫ С ДИНАМИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРОМ УСТОЙЧИВОСТИ Солнцев В.П., Солнцева Т.А.	44
Ti-C-V T-x-y ДИАГРАММА СО СМЕНОЙ ТИПА ТРЕХФАЗНОЙ РЕАКЦИИ. КОМПЬЮТЕРНОЕ КОНСТРУИРОВАНИЕ СПЛАВОВ Луцьк В.И.(1,2), Воробьева В.П.	45
О ПРЕОДОЛЕНИИ ХРУПКОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ Боровик В.Г.	46
ВЛИЯНИЕ ТКО НА ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА РЕЖУЩИХ ПЛАСТИН ИЗ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ Осадчий А.А., Прокопів Н.М., Девин Л.Н., Писаренко Е.Л.	47
СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ СВОБОДНОСПЕЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ AlN-Y ₂ O ₃ -(SiC-C) Кайдаш О. Н., Фесенко И. П., Часнык В. И., Стрельчук В. В., Коломыс А. Ф., Ткач С. В.	48
ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ АЛМАЗНИХ ПОЛІКРИСТАЛІВ ТА КОМПОЗИТІВ АЛМАЗ – МІДЬ І АЛМАЗ – МІДЬ – ТИТАН Чернієнко О.І., Бочечка О.О., Романко Л.О., Луцак Е.М., Клепко О.Ю	49

ВЛИЯНИЕ ЗЕРНОВОГО СОСТАВА ШИХТЫ НА ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХТВЕРДЫХ КОМПОЗИТОВ СИСТЕМЫ cVN - Al Я.М. Романенко, М. П. Беженар, Л.М. Девин, М.Є. Стахнив, Т.О. Гарбуз, С. В. Рычев	50
ОТРИМАННЯ НЕСТАНДАРТНИХ ТВЕРДИХ СПЛАВІВ Яковенко Р.В., Хоменко О.І., Орлова Л.М.	51
МНОГОСЛОЙНЫЕ КОМПОЗИТЫ ИЗ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА Гребенок Т. П., Радченко А.К., Иценко А. И., Золоев А.О.	52
ПРЕССОВАНИЕ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ СМЕСЕЙ Миницкий А.В., Сосновский Л.А. *, Лобода П.И.	53
ІСКРОПЛАЗМОВЕ СПІКАННЯ MgAl ₂ O ₄ Колесніченко В.Г., Замула М.В., Тищенко Н.І., Томила Т. В., Рагуля А.В.	54
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИИ TiV ₂ - TiN Петухов А.С., Маттиас Херманн(1), Ян Рател(1), Рагуля А.В.	55
КОМПОЗИЦІЙНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ МІДЬ – ВОЛЬФРАМ ДЛЯ КУМУЛЯТИВНИХ ЗАРЯДІВ Єпіфанцева Т.О., Власова О.В.	56
БЕЗОКСИДНОЕ СПЕКАНИЕ КОМПОЗИЦИИ ЧУГУН – СПЛАВ ВК-6, СВОЙСТВА И СТРУКТУРА Власова О.В., Сосновский Л.А.	57
ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІЇ НІТРИДУ КРЕМНІЮ З ЦИРКОНІЄМ У ВАКУУМІ Кудь І.В., Єременко Л.І., Зяткевич Д.П., Крушинська Л.А., Широков О.В., Лиходід Л.С., Уварова І.В.	58
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ БОРИДА ТИТАНА И СИЛИЦИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ Макаренко Г.Н., Тимофеева И.И., Крушинская Л.А., Мацера В.Е., Зяткевич Д.П.	59
ОДЕРЖАННЯ НАНОРОЗМІРНИХ ПОРОШКІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ Cr _{0,9} Ti _{0,1} Si ₂ I Cr _{0,9} Ta _{0,1} Si ₂ Кудь І.В., Єременко Л.І., Лиходід Л.С., Зяткевич Д.П., Васильківська М.А., Уварова І.В.	60
ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ НАНОРОЗМІРНИХ ПОРОШКІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ MoSi ₂ З ПЕРЕХІДНИМИ МЕТАЛАМИ Кудь І.В., Єременко Л.І., Лиходід Л.С., Зяткевич Д.П., Васильківська М.А., Уварова І.В.	61
ВПЛИВ ШВИДКОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НА СТРУКТУРУ МЕТАЛОКЕРАМІЧНОГО КОМПОЗИТУ НА ОСНОВІ ТИТАНУ Ремізов Д.О., Лобода П.І., Богомол Ю.І., Солодкий Є.В.	62
ВЛИЯНИЕ МАГНИТНО-АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ТВЕРДОСПЛАВНОГО ИНСТРУМЕНТА Бобін А.Б., к.т.н., доц. Бобіна М.М., студ. Петергеріна К.І., студ. Майстренко Е.В.	63
ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ УВТК КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrV ₂ В СИСТЕМЕ ZrV ₂ -ZrSiO ₄ -C В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИОННОГО ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ Григорьев О.Н., Людвинская Т.А., Нешпор И.П.,* Мосина Т.В., Головкова М.Е, Васильковская М.А, Бережинский И.А., Зубарев А.А., Панашенко В.М.,	64

<p>ПОВЕРХНЯ ЛІКВІДУСУ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ Al₂O₃-TiO₂-Y₂O₃ Тищенко Я. С., Лакиза С. М., Дуднік О. В.</p>	65
<p>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОВ VI-В ГРУППЫ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ С КОМПОНЕНТАМИ ВОЛЬФРАМАТНО- КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ Стецюк Т.В., Габ А.И., Кириленко С.В., Каминский Р.Н., Малышев В.В.</p>	66
<p>ТЕРМОДИНАМИКА РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ С ЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ МЕТАЛЛОВ VI-В ГРУППЫ И ИХ КАРБИДОВ Габ И.И., Габ А.И., Бакай И.А., Бережной Б.В., Малышев В.В.</p>	67
<p>ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiN₂-Si-C Супрун О.В., Баглюк Г.А.</p>	68
<p>ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГОРЯЧЕПРЕССОВАННОЙ КЕРАМИКИ W₄C- CrB₂-TiB₂ Волкогон В.М., Кутрань Т.Н., Ковальчук В.В., Степаненко А.В.</p>	69
<p>ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ Fe-ФХ800 Караимчук Е.С., Маслюк В.А., Грипачевский А.Н., Ситник Я.А.</p>	70
<p>МОДИФИЦИРОВАННЫЙ КАРБИДОМ ХРОМА РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННЫЙ КАРБИД КРЕМНИЯ Пинчук Н.А., Гадзыра Н.Ф.</p>	71
<p>КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СИНТЕЗИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ ЛИГАТУРОЙ В СИСТЕМЕ SiC-Fe₂O₃ Тимошенко Я.Г., Гадзыра Н.Ф., Давидчук Н.К.</p>	72
<p>КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ИНЕРТНОСТЬ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ И МНОГОРАЗОВЫЕ ТИГЛИ ИЗ НИХ ДЛЯ СИНТЕЗА, ЛИТЬЯ И ГОМОГЕНИЗАЦИИ СПЛАВОВ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ Ti, Zr, Hf, V, Nb. Найдич Ю.В., Красовский В.П., Красовская Н.А.</p>	73
<p>ПАЯНЫЕ МЕТАЛЛО-КВАРЦЕВЫЕ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ КАМЕРЫ ДЛЯ РАБОТЫ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ Красовский В.П., Габ И.И., Стецюк Т.В., Красовская Н.А.</p>	74
<p>ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВОГО СКЛАДУ ТИТАНАТА ДИСПРОЗИЯ, ОТРИМАНОВОГО МЕТОДОМ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ, ПІСЛЯВІДПАЛУ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 600...1650 °С Чернов І.О., Белаш М.М., Рудь Н.В., Слабоспицька О.О., Кулик Б.О., Колодій І.В., Кальченко О.С.</p>	75
<p>ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ КЕРАМИКИ ИЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА ЦИРКОНИЯ Чернов И.А., Лобач К.В., Саенко С.Ю., Слабоспицкая Е.А., Колодий И.В., Кальченко А.С.</p>	76
<p>РЕГУЛИРОВАНИЕ СОСТАВА КАТОДНЫХ ОСАДКОВ В ВОЛЬФРАМАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВАХ Малышев В.В., Папроцкая Е.А., Крошко А.В., Рыбальченко Д.С., Куровский В.Я.</p>	77

<p>ДВУХСЛОЙНЫЕ PCBN КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЛЕЗВИЙНОМ ИНСТРУМЕНТЕ</p> <p>Беженар Н.П., Романенко Я. М., Гарбуз Т.А., Коновал С.М.</p>	78
<p>ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ ТЕРМОМАГНИТНЫЕ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ</p> <p>Ситник Я.А., Маслюк В.А., Блощаневич А.М., Стегний А.И.</p>	79
<p>ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ТИСКУ БІЧНОЇ ПІДТРИМКИ МАТРИЦІ АВТ ТИПУ “КОВАДЛА ІЗ ЗАГЛИБЛЕННЯМИ” НА ДОСЯЖНИЙ РОБОЧИЙ ТИСК</p> <p>Боримський О. І., Полотняк С. Б.</p>	80
<p>ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ZNS:CU,MG, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ СВС.</p> <p>Бачериков Ю.Ю., Жук А.Г.1, Куричка Р.В.1, Охрименко О.Б.1, Гильчук А.В.</p>	81
<p>НОВАЯ ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ PCBN «КИБОРИТ» - СВАРКА ТРЕНИЕМ С ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ</p> <p>Беженар Н.П., Романенко Я. М., Гарбуз Т.А., Коновал С.М., Лукаш В.А., Зеленин В.И., Полещук М.А., Зеленин Е.В., Никитюк Ю.А.</p>	82
<p>РЕАКЦИОННОЕ СПЕКАНИЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМАХ СВN-АЛМАЗ-SiCw-AL И СВN-АЛМАЗ-CO-AL</p> <p>Боримский А. И., Быков А. И., Боримский И. А., Кулич В. Г., Крикун В. Н.</p>	83
<p>КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ cBN-VC-AL.</p> <p>Слипченко Е.В., Петруша И.А., Туркевич В. З.</p>	84
<p>НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ВИСОКОПЛОТНОЙ КЕРАМЫКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА</p> <p>Солодкий Е.В., Втерковський М.Я., Богомол Ю. И., Лобода П.И.</p>	85
<p>ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА БОРА ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИНФИЛЬТРАЦИИ</p> <p>Втерковський М.Я., Солодкий Е.В., Богомол Ю. И., Болбут В. В., Лобода П.И.</p>	86
<p>ОСОБЕННОСТИ МЕЖФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ</p> <p>Пашенко Е.А., Лажевская О.В., Кухаренко С.А., Черненко А.Н., Шатохин В.В., Савченко Д.А.</p>	87
<p>ГИБРИДНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ МЕТАЛЛОВ</p> <p>Пашенко Е.А., Лажевская О.В., Черненко А.Н., Кухаренко С.А., Щур Н.А., Савченко Д.А.</p>	88
<p>ДИНАМИКА УПЛОТНЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ WC+25 мас. % Co ПРИ УДАРНОМ СПЕКАНИИ</p> <p>Ковальченко М. С., Толочин А. И., Литвин Р. В.</p>	89
<p>АЛМАЗНЫЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НРНТ СПЕКАНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ n-СЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВ</p> <p>Шульженко А.А., Jaworska L., Соколов А.Н., Гаргин В.Г.</p>	90
<p>ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ Nb-Si-B</p> <p>Тросникова И.Ю., Лобода П.И., Левицкий А.Н.</p>	91

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА НИТРИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА Крушинская Л.А., Еременко Л.И., Широков А.В., Зяткевич Д.П., Кудь И.В., Лиходед Л.С.	92
СПЛАВИ СИСТЕМЫ CR3C2-ZRB2 Зерник В.Ю., Кисла Г.П., Сисоев М.О., Лобода П.И.	93
О КОНТАКТНОМ ПЛАВЛЕНИИ ПРИ ПЕРИТЕКТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИСТАЛИ МАЗУР В.И.	94
ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ КОМПОНЕНТОВ СМЕСИ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГЕТЕРОГЕННОГО МАТЕРИАЛА Cu –W Єпифанцева Т.А., Власова О.В., Штерн М.Б., Баглюк Г.А.	95
ВПЛИВ ЗЕРНИСТОСТІ ВИХІДНОГО hBN НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗОВАНИХ ПОРОШКІВ cBN Боримський І. О.	96
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ПОРОШКОВОЙ КАРБИДОСТАЛИ ПОЛУЧЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ШХ15 Баглюк Г. А., Уськова Н. А., Мамонова А. А., Бездорожев А. В.	97
ВЛИЯНИЕ СРЕДЫ НА ПРОЦЕССЫ СПЕКАНИЯ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ ТОКОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ. Грипас А.С., Захарченко П.В., Тельников Е.Я.	98
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ СПЕЧЕННОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КОМПОЗИТА СИСТЕМЫ Ti-B4C-Fe-Ni, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА Баглюк Г.А., Максимова Г.А., Молчановская Г.М.	99
КЕРАМИЧЕСКИЕ Материалы на основе AlN-Y2O3-C ДЛЯ ЭЛЕКТРОНИКИ Сербенюк Т. Б., Прихна Т. А., Свердун В. Б., Часнык В. И., Карпец М. В. Зимич Т. В.	100
ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЕЧЕННОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО КОМПОЗИТА СИСТЕМЫ Ti-B4C-Fe-Ni, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА Баглюк Г.А., Максимова Г.А.	101
КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ИНЕРТНОСТЬ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ И МНОГОРАЗОВЫЕ ТИГЛИ ИЗ НИХ ДЛЯ СИНТЕЗА, ЛИТЬЯ И ГОМОГЕНИЗАЦИИ СПЛАВОВ С БОЛЬШИМ СОДЕРЖАНИЕМ Ti, Zr, Hf, V, Nb. Найдич Ю.В., Красовский В.П., Красовская Н.А.	102
СВОЙСТВА ЗТА - ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ М. Ю. Смирнова-Замкова, О. К. Рубан, В. П. Редько, О. В. Дудник	103
ВЛИЯНИЕ БОРА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСТЕКЛЯННЫХ ФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Баглюк Г.А, Мамонова А.А., Уськова Н.А., Молчановская Г.М.	104
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИИ TiB2 –TiN Петухов А.С., Маттиас Херманн, Ян Рател, Рагуля А.В.	105

СТРУКТУРА И МИКРОТВЁРДОСТЬ КАРБОХРОМОВОГО ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ Максимова Г.А., Рево С.Л., Мельниченко М.М., Иваненко Е.А., Авраменко Т.Г., Силенко П.М.	106
КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ALB12C2 Муратов В. Б., Мазур П. В., Гарбуз В. В., Васильев А. А.	107
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОИСТЫХ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИЗМЕНЯЕМЫМ СОСТАВОМ БИСЛОЯ Кравченко Я.О., Бондар О.В., Погребняк А.Д.	108
HEAT-RESISTANT MATERIALS OBTAINED BY SHS-ELECTRIC ROLLING Tavadze G.F, Oniashvili G.SH, Aslamazashvili Z.G, Zakharov G. V	109
ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ TiB ₂ -TaB ₂ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИТОВ Урбанович В.С., Тимофеева И.И., Васильковская М.А., Маликина Т.Д.	110
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРО-/НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ, СПЕЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ Урбанович В.С., Маликина Т.Д., Jaworska L., Cygan S., Судник Л.В., Перевислов В.Н.	111
ЛЕГИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ МОЛИБДЕНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ ФТОРИДНО-БОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ Габ И.И., Малышев В.В., Шахнин Д.Б., Скаковец Ю.И., Товпыга В.В.	112
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАДОЛИНИЯ И КРЕМНИЯ Стецюк Т.В., Малышев В.В., Ускова Н.Н., Габ А.И., Мазий А.И	113
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГАДОЛИНИЯ И БОРА Габ И.И., Малышев В.В., Ускова Н.Н., Шахнин Д.Б., Билорусец В.В.	114
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СПЛАВАХ СИСТЕМЫ Ge-Yb Романова Л.А., Иванов М.И., Левченко П.П., *Кудин В.Г., Судавцова В.С.	115
ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ РАЗРЯДНО-ИМПУЛЬСНОЙ ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КАРБИДОТИТАНОВЫХ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ Липян Е.В., Сизоненко О.Н.	116
МЕХАНОСИНТЕЗ КЕРАМИЧНОГО КОМПОЗИТУ TiC-TiB ₂ Сав'як М.П., Тимофеева І.І., Івченко В.І., Васильківська М.А, Дубчак С.Ю., Уварова І.В.	117
ТЕРМОДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМИ Al-Ni-Gd Судавцова В.С., Царюк Д.В., Левченко П.П., Кудін В.Г.	118
СИНТЕЗ КАРБИДНЫХ ФАЗ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ ГРАФИТОМ И ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ IV-VI ГРУПП Михайлов В.В., Казак Н.Н., Агафий В.И., Янакевич А.И.	119

Секция 3 (С). Покрyтия и пленки на основе тугоплавких соединений	120
СВОЙСТВА ПЛЕНОК СПЛАВА Cr-Co-Cu-Fe-Mn-Ni КАК ФУНКЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ Шагинян Л.Р., Фирстов С.А., Крапивка Н.А., Даниленко Н.И., Горбань В.Ф., Бритун В.Ф.	121
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПЛЕНОК СПЛАВА СОСТАВА Cr-Co-Cu-Fe-Ni Шагинян Л.Р., Фирстов С.А., Крапивка Н.А., Котко А.В., Бритун В.Ф., Горбань В.Ф., Копылов И.Ф.	122
ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА НА ТИТАНОВОЙ ПОДЛОЖКЕ ПУТЕМ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕЛАМИНА Бондаренко М.Э., Силенко П.М., Губарени Н.И., Хижун О.Ю., Остаповская Н.Ю.	123
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МНОГОКАМЕРНЫМ ДЕТОНАЦИОННЫМ НАПЫЛЕНИЕМ Маркашова Л.И. , Григоренко Г.М. , Бердникова Е.Н. , Тюрин Ю.Н. , Колисниченко О.В. , Титков Е.П. , Половецкий Е.В.	124
СТРУКТУРНО- ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ В ПЛАЗМЕННОМ ПОКРЫТИИ ZrB ₂ -SiC-ALN НА C/C-SiC ПОДЛОЖКЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТЕРМОЦИКЛИЧЕСКОГО НАГРЕВА Григорьев О.Н, Подчерняева И.А., Борисов Ю.С , Юречко Д.В., Грищенко А.П , Васильковская М.А.	125
ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОРОШКОВИХ МАТЕРІАЛІВ СИСТЕМИ Fe(Ni)CrBSiC-TiB ₂ ПРИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОКИСНЕННІ Уманський О. П., Стороженко М. С., Кошелев М.П., Тимофєєва І.І., Васильківська М.А.	126
ПОВРЕЖДАЕМОСТЬ И СОПРОТИВЛЕНИЕ РАЗРУШЕНИЮ КРОМОК ТВЕРДОСПЛАВНЫХ РЕЖУЩИХ ИНСТРУМЕНТОВ С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ РАБОЧИМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ Родичев Ю. М.(1), Сорока Е. Б., Хворостяный В. В., Майборода В. С.	127
БИОМИНЕРАЛИЗАЦИЯ РАБОЧИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТРИБОЭЛЕМЕНТОВ Белевцев Р.Г., Лабунец В.Ф., Борисенко Ю.А., Городынский Р.В.	128
SOME SURFACE PROPERTIES OF SOLID LUBRICANT COATING (MoS ₂) DUE TO A LOW FREQUENCY IMPACT IN AN INDENTER ENVIRONMENT OF A METAL BODY K.Brahimi,K. Hamouda ,K. Djender , V.Ivanov, A. P Babichev	129
SYNTHESIS AND ANALYSIS OF THE WEAR AND ROUGHNESS Sayah. T., Bouti. S.	130
ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ WC, TiC, Mo ₂ C і TiB ₂ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ Паустовский А.В., Ткаченко Ю.Г., Куринная Т.В., Губин Ю.В., Терещенко В.С., Христов В.Г.	131
СИНТЕЗ КАРБИДНЫХ ФАЗ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОИСКРОВОМ ЛЕГИРОВАНИИ ГРАФИТОМ И ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ IV-VI ГРУПП Михайлов В.В., Казак Н.Н., Агафий В.И., Янакевич А.И.	132

ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ Ткаченко Ю.Г., Юрченко Д.З., Бритун В.Ф., Тимофеева И.И.	133
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОСАЖДЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ TiN ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ PVD Васильев В.В., Калиниченко А.И., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е.	134
ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ, ОСАЖДАЕМЫХ ИЗ НАКЛОННОГО ПУЧКА ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПУЛЬСНОГО ПОТЕНЦИАЛА СМЕЩЕНИЯ Калиниченко А.И., Перепёлкин С.С., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е.	135
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ВОЛЬФРАМАТНО-МЕТАФОСФАТНЫХ РАСПЛАВОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА Шахнин Д.Б., Малышев В.В., Болюх А.С., Жуков И.М., Куровский В.Я.	136
УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ ОСАДКОВ МОЛИБДЕНОВЫХ И ВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗМЕНЕНИЕМ АТМОСФЕРЫ В ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ Кущевская Н.Ф., Малышев В.В., Сапсай О.И., Третьяков А.В., Куровский В.Я.	137
КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННОГО АЛЮМИНИДА ТИТАНА Сироватка В.Л., Яковлева М.С.	138
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ДИБОРИДА ТИТАНА Сироватка В.Л., Яковлева М.С., Талако Т.Л., Лецко А. И.	139
ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ШЛИФПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА Петасюк Г.А., Пащенко Е.А., Лавриненко В.И., Ильницкая Г.Д., Шатохин В.В., Зайцева И.Н., Пасичный О.О., Смоквина В.В.	140
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА, ДИБОРИДОВ ЦИРКОНИЯ И ТИТАНА ИЗ РАСПЛАВОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Малышев В.В., Папроцкая Е.А., Гавриленко Н.В., Ясько А.М., Бошицкая Н.В.	141
ЭЛЕКТРОЛИЗНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК КАРБИДА МОЛИБДЕНА И УПРАВЛЕНИЕ ИХ СТРУКТУРОЙ Кущевская Н.Ф., Малышев В.В., Петриченко А.Н., Юхименко В.А., Папроцкая Е.А., Бошицкая Н.В.	142
РЕГУЛЮВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ЗІ СКЛОПОКРИТТЯМИ Кухаренко С.А.	143
РОЛЬ ІНТЕРФЕРЕНЦІЇ ПРИ ПОСИЛЕННІ МАГНІТООПТИЧНИХ ЕФЕКТІВ В ТОНКОПЛІВКОВИХ СТРУКТУРАХ Fe, Co, Ni/ОКСИД РЗМ Касумов А. М., Караваєва В.М., Шаповал К.О., Литвиненко Ю.М., Перепелиця М. О., Лашкар'єв Г.В.	144
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК NiSi и NiSi ₂ Драненко А.С., Кошелев М.В.	145
СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ОКАЛИНИ НА СПЛАВІ Nb ₃₆ Cr ₁₆ Al ₁₆ Ti ₁₆ Zr ₁₆ ПІД ЧАС ОКИСНЕННЯ ПРИ 1000°C Бродніковський М.П., Рокицька О.А., Мінаков М.В., Здольник С.М., Безверхий В.І., Башенко О.В.	146

СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ОКАЛИНИ НА СПЛАВИ Fe ₃₀ Ni ₂₅ Co ₁₅ Cr ₂₀ Al ₁₀ ПІД ЧАС ОКИСНЕННЯ ПРИ 900°C Карпець М.В., Рокицька О.А., Якубів М.І., Крапівка М.О., Горбань В.Ф.	147
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫХ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ Исиленко С.А., Куприенко П.Й., Тельников Е.Я.	148
ТОЛСТЫЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ НАНОПЛАСТИНОК ГРАФЕНА И СТЕКЛА Паустовский А. В., Шелудько В. Е., Тельников Е. Я., Марчук А. К., Креницкий В. В., Тарасюк О. П., Рогальский С. П.	149
БАРЬЕРНЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОПЛЕНКИ НА МЕТАЛЛАХ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ НЕКОНТРОЛИРОВАННОГО РАСТЕКАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРИПОЕВ Найдич Ю.В., Габ И.И., Стецюк Т.В., Костюк Б.Д., Шахнин Д.Б.	150
КІНЕТИКА ТЕПЛОВИХ ПОТОКІВ ДО ЕЛЕКТРОДІВ ПРИ ЕЛЕКТРОІСКРОВОМУ ЛЕГУВАННІ Белік В. Д., Литвин Р. В.	151
ТЕРМОДИНАМИКА ДИФФУЗИОННОГО НАСЫЩЕНИЯ ТИТАНА И ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ АЗОТОМ, УГЛЕРОДОМ И КИСЛОРОДОМ Соловар А.Н., Бобина М.Н., студ. Романишин Р.	152
ПОВЫШЕНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ9 ЗА СЧЕТ АЗОТИРОВАНИЯ Соловар А.Н., Бобина М.Н., студ. Карпунин Е.А.	153
Материалы в системах ZrO ₂ -LnI ₂ O ₃ -LnII ₂ O ₃ -LnIII ₂ O ₃ , где LnI, LnII, LnIII – лантаноиды, для термобарьерных покрытий Лакиза С. Н., Рубан А. К., Гречанюк Н. И., Редько В.П., Глабай М. С., Дудник Е.В.	154
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Fe-Al Борисов Ю.С., Борисова А.Л., Бурлаченко А.Н.	155
СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД МІКРОПЛАЗМОВОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ СПЛАВУ Ti ₆₀ Cr ₃₀ Al ₃ Si ₂ (SiO ₂) ₅ Горбань В.Ф. Карпець М.В., Борисов Ю.С.1, Рокицька О.А., Крапівка М.О., Самелюк А.В.	156
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ZrN/CrN ПОКРЫТИЙ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ИХ ФОРМИРОВАНИЯ Максакова О.В., Бондар О.В., Погребняк А.Д.	157
ДИФФУЗИОННЫЕ ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СТАЛЕЙ 08X17T И Ст. 45 Борисова А.Л.(1), Цимбалиста Т.В., КапорикН.И., Васильковская М.А.	158
ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЯ НАПРУЖЕНИХ ПЛІВОК Si-C-N Козак А. О., Порада О. К., Івашенко В. І., Івашенко Л. А., Томіла Т. В.	159
Секция 4 (D). Наноструктурные тугоплавкие соединения.	160
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С МАТРИЦАМИ Al ₂ O ₃ И SiO ₂ И РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ В НИХ НАНОЧАСТИЦАМИ Co Байбара А.Е. , Лашкарев Г.В. , Радченко М.В. , Дмитриев А.И. , Бугаева М.Е. , Петросян Л.И. , Стельмах Я.А., Крушинская Л.А.	161

КИНЕТИКА И ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА МИКРОННЫХ ПОРОШКАХ ДИСУЛЬФИДА МОЛИБДЕНА Зенков В.С., Куликов Л.М., Шевчук Н.В.	162
СОВМЕСТНЫЙ СИНТЕЗ О-ДОПИРОВАННОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА И ВОДОРАСТВОРИМОГО ОКСИДА НИТРИДА УГЛЕРОДА ИЗ СМЕСИ ЦИАНУРОВОЙ КИСЛОТЫ И МОЧЕВИНЫ Бондаренко М.Э., Силенко П.М., Губарени Н.И., Хижун О.Ю., Остаповская Н.Ю., Фролова М.А.	163
ДЕМПФИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗНОГО НАНОКОМПОЗИТА С ДОБАВКАМИ ВОЛЬФРАМА РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА Осадчий А.А., Назарчук С.Н., Бочечка А.А., Девин Л.Н., Гарбуз Т.А.	164
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ FeAl ПОРОШКА НА СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ Талако Т.Л., Лецко А.И., Яковлева М.С., Астахов Е.А.	165
СИНТЕЗ КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ НИТРИДА КРЕМНИЯ МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО УДАРНОГО СЖАТИЯ Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Даниленко А.И., Ярош В.В.	166
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КРЕМНИЯ С РАЗЛИЧНЫМИ СТРУКТУРНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ УГЛЕРОДА ПРИ УДАРНОМ СЖАТИИ Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Даниленко А.И., Ярош В.В.	167
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ И НИКЕЛЕМ Стецюк Т.В., Клименко В.С., Горещкий А.А., Габ А.И., Малышев В.В.	168
ОДНОСЛОЙНЫЕ И МНОГОСЛОЙНЫЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ХРОМА Постельник А.А., Соболев О.В., Столбовой В.А.	169
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ В НАНОПЕРИОДНЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ Соболев О.В., Мейлехов А.А., Столбовой В.А.	170
ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МИКРО- И НАНОВОЛОКОН SiC НА УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ Силенко П.М1., Шлапак А.Н1., Андрущенко Д.И1., Солонин Ю.М1., Рево С.Л2., Теселько П.А2., Копань В.С	171
SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED MATERIAL ON THE BASIS OF NANODIAMONDS MODIFIED BY SILICON Senyut V.T., Valkovich I.V., Rzhetsky V. A.	172
ЖАРОСТІЙКІ АЛЮМОХРОМОВІ ПОКРИТТЯ НАНЕСЕНІ НА КОНСТРУКЦІЙНИЙ СПЛАВ ВТ6 Лоскутова Т.В., Смокович І.Я., Хижняк В.Г., Погребова І.С., Корж М.М., Шведенко І.А.	173
ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОПОРИСТОЙ НАНОКЕРАМИКИ Al ₂ O ₃ -SiO ₂ Руденький С.О., Пономарьова К.Л., Носач Ю.О.	174
НАНОКРИСТАЛІЧНИЙ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИЙ СПЛАВ AlCoFeCrVTi СИНТЕЗОВАНИЙ МЕТОДОМ МЕХНІЧНОГО ЛЕГУВАННЯ І НАСТУПНИМ СПІКАННЯ Чернявський В.В. (1), Юркова О.І. (1), Кушнір В.В. (1), Бурченя А.В.	175

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ СИСТЕМЫ (Ti, Nb) -Al-C В ВОДОРОДЕ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ Прихна Т.А., Остап О.П. (1), Свердун В.Б., Карпец М.В., Подгурская В.Я. (1), Сербенюк Т.Б., Зимич Т.В., Cabioc'h T.(2), Chartier P.(2), Дуб С.Н., Javorska L.(3), Figel P.(3), Cyboron J. (3), Мощиль В.Е., Ковылаев В.В. (4), Пономарев С. Ромака В. (5), Старостина А.В.	176
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ДИОКСИДА ТИТАНА В ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ Широков А.В., Лобунец Т.Ф., Томила Т.В., Тищенко Н.И., Пацуй В.И., Рагуля А.В.	177
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ALNiCOFECRTIVX ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ НАПЛАВКОЙ Чернявский В.В., Юркова А.И., Витряк Т.В.	178
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СВОБОДНОГО УГЛЕРОДА В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПОРОШКАХ КАРБИДА БОРА Петрова В.А., Гарбуз В.В., Романова Л.А.	179
СТРУКТУРНО - ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОРОШКОВЫХ ЧАСТИЦ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА Олейник Г.С., Тимофеева И.И.	180
СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ПОРОШКОВ НИТРИДА БОРА Саргинска Л.Л., Исаева О.Ф., Рудько Г.Ю., Тимофеева И.И.	181
ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА Олейник Н.А., Ильницкая Г.Д., петасюк Г.А., Базалий Г.А., Пюра Г.Г., Цыба Н.Н.	182
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ НА КОНСОЛИДАЦИЮ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ ZrO2-Y2O3-CEO2 Марек И.О., Рубан О.К., Редько В.П., Дудник Е.В.	183
УКРАИНСКАЯ НАЦИОНАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ПЛАТФОРМА (УНТП) «НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ» КАК ИНСТРУМЕНТ УСКОРЕННОГО ТРАНСФЕРА НАУЧНЫХ РАЗРАБОТОК В ПРОМЫШЛЕННОСТЬ Чернышев Л.И., Белан И.И., Левина Д.А., Федорова Н.Е.	184
ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНІ ІN-SITU КОМПОЗИТИ НА ОСНОВІ БАГАТОКОМПОНЕНТНОЇ ТИТАНОВОЇ МАТРИЦІ, ЗМІЦНЕНІ СІЛЦИДОБОРИДОМ Білоус О.О., Циганенко Н.І., Бондар А.А., Подрезов Ю.М., Фірстов С.О.	185
СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ НА ТВЕРДИХ СПЛАВАХ СИСТЕМИ ТК ПІСЛЯ БОРУВАННЯ ТА БОРОМІДНЕННЯ Чернега С. М., Гриненко К.М., Войтюк Р. Ю.	186