НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ім. В. М. Бакуля

кайдаш оксана миколаївна Каше

УДК 621.762 :620.3 : 666.3

НАУКОВІ ОСНОВИ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПРИ СПІКАННІ З СУБМІКРОННИХ ТУГОПЛАВКИХ КАРБІДІВ І НІТРИДІВ ВИСОКОТЕХНОЛОГІЧНОЇ КЕРАМІКИ для машинобудівної промисловості

05.02.01 - Матеріалознавство

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

дисертації на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

Київ-2018

Дисертацією є рукопис Робота виконана в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

Науковий консультант:

академік НАН України, доктор хімічних наук, професор

Туркевич Володимир Зіновійович директор Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор Волкогон Володимир Михайлович завідувач відділу інструментального матеріалознавства Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

член-кореспондент НАН України, доктор технічних наук, професор

Лобода Петро Іванович

декан інженерно-фізичного факультету, завідувач кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського» МОН України

доктор технічних наук, професор Санін Анатолій Федорович завідувач кафедри технології виробництва Дніпровського національного університету ім. Олеся Гончара МОН України

Захист відбудеться <u>«22» листопада</u> 2018 р. о <u>13:30</u> на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.230.01 при Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України за адресою: вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України за адресою: вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074 та на сайті Інституту в розділі «Спецрада Д 26.230.01».

Автореферат розіслано <u>«19» жовтня</u> 2018 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради Д 26.230.01 доктор технічних наук, професор

В. І. Лавріненко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Керамічні матеріали мають низьку густину і відзначаються високою твердістю, підвищеною корозійною стійкістю, хімічною інертністю та виготовляються з доступної, недорогої сировини. Високотехнологічну кераміку виробляють з тугоплавких сполук, які є основою для різального, деформуючого інструменту, деталей газотурбінних двигунів, легких підшипників, обладнання для харчової та фармацевтичної промисловості, ендопротезів, підкладок високоенергетичних пристроїв, бронепластин для індивідуального захисту або захисту транспортних засобів, торцевих ущільнень різних типів насосів для нафтохімічної, газової та хімічної промисловості, деталей клапанів і запірно-регулюючої арматури тощо. Для цього класу матеріалів специфічною особливістю є висока твердість і границя плинності в широких інтервалах температур. У той же час безкиснева кераміка належить до крихких матеріалів, тобто її використання стримує низька в'язкість руйнування, недостатня міцність, мала пластичність, погана здатність до спікання. Тому основна вимога в практиці створення сучасних керамічних матеріалів – це підвищення тріщиностійкості при збереженні рівня міцності і твердості з одночасним забезпеченням значного зростання функціональних чи експлуатаційних характеристик.

У багатьох областях техніки при створенні нових конструкцій або їх технологічного удосконалення розробники часто стикаються з досягнутими межами властивостей матеріалів. До раніше відомих матеріалів пред'являються нові вимоги: по легкості, тріщиностійкості, міцності, високій жорсткості, довговічності, стійкості до корозії. Для їх одержання вивчають процеси спікання тугоплавких сполук та формування їх структури у дослідних центрах при провідних фірмах США, Швеції, Японії, Республіки Корея, Китаю, Індії, в академічних і галузевих інститутах Росії, Грузії, Білорусі тощо. В Україні поглиблені дослідження проводять у ІПМ ім. І.М. Францевича, ІНМ ім. В.М. Бакуля, НТУУ КПІ ім. І. Сікорського. За останні десятиліття досягнуто прогресу у підвищенні міцності кераміки за рахунок використання нанодисперсних систем та нових технологій консолідації.

Незважаючи на значний обсяг проведених досліджень, комплексна проблема створення щільних керамічних матеріалів з підвищеними характеристиками в'язкості руйнування, міцності, достатньої твердості, працездатних в умовах жорсткого абразивного зношування, агресивних корозійних середовищ, підвищених температур і механічних навантажень залищається невирішеною.

Актуальними для створення матеріалів з високим рівнем фізико-механічних та функціональних властивостей є дослідження еволюції зернової структури при вільному спіканні нітридів і карбідів з гетеродесмічними міжатомними зв'язками, в тому числі для сполук з переважно ковалентним типом зв'язку. Надзвичайно актуальним є вивчення особливостей реакційного гарячого пресування у поєднанні з прогнозною оцінкою механічних характеристик та аналізом корозійної, аероабразивної, гідроабразивної стійкості композитів, що забезпечує створення гетеромодульних СМС-матеріалів зі значним підвищенням тріщиностійкості і міцності та покращенням експлуатаційних властивостей. Значний інтерес для забезпечення стабільної та стійкої роботи, подальшого удосконалення конструкції і зростання параметрів електровакуумних НВЧ-приладів представляють матеріали, які надійно працюватимуть в умовах підвищених теплових і механічних навантажень у вакуумі та матимуть покращені енергетичні характеристики при одночасному зменшенні їх маси і габаритів. Важливе практичне значення має підвищення економічної ефективності виробництва за рахунок виключення високого тиску з процесу виготовлення кераміки та зниження вартості обробки виробів внаслідок використання заготовок складної форми. Вся вищезазначена високотехнологічна кераміка має велике народно– господарське значення та важлива для розвитку машинобудування.

Актуальною науково-технічною проблемою є створення високотехнологічної кераміки з покращеними фізико-механічними, фізико-хімічними та функціональними характеристиками шляхом вивчення особливостей спікання тугоплавких карбідів і нітридів з гетеродесмічними міжатомними зв'язками, закономірностей формування їх мікроструктури та керування структурно-чутливими властивостями композитів. Використання нано- та субмікронних вихідних порошків, прискіпливе встановлення закономірностей вільного спікання за різних термодинамічних умов та реакційного спікання під тиском композиційних матеріалів, здатних працювати в умовах жорсткого абразивного зношування, агресивних корозійних середовищ, підвищених теплових і механічних навантажень, дозволить підвищити ефективність використання виробів та оснастки у різних галузях машинобудування.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертація відповідає основним науковим напрямкам роботи Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України і є узагальненням наукових результатів, отриманих при виконанні планових, держбюджетних, цільових тем і міжнародних грантів та проектів, у яких автор була виконавцем та відповідальним виконавцем: Державні бюджетні теми № ДР 0195U002550 «Дослідження закономірностей високотемпературного деформування матеріалів на основі Si₃N₄ та розробка лазерних методів модифікації поверхні», № ДР 0195U026450 «Разработка физико-химических основ получения тугоплавких материалов в процессе сверхскоростного синтеза и уплотнения», № ДР 0107U002662 «Дослідження особливостей процесів спікання легованих нітридів алюмінію, кремнію, а також карбідів кремнію, бору з метою модифікації механічних, тепло- та електрофізичних властивостей матеріалів на їх основі», № ДР 0112U002163 «Дослідження процесів спікання матеріалів на основі карбіду бору, нітриду алюмінію з добавками тугоплавких сполук V, Ті, Мо, Si та оптимізація структури і фізико-механічних властивостей», № ДР 0117U000389 «Розробка жаростійких і жароміцних керамічних композитних конструкційних матеріалів з малою питомою вагою та плівкових гетероструктур для роботи в екстремальних умовах», № ДР 019U036730 Тантал 1/3 «Розробка високоміцних керамічних і композиційних матеріалів», міжнародний проект УНТЦ № 476 «Розробка високоміцної кераміки для деформуючого інструменту», контракт 3698 «Титан-ІІ» «Разработка высокопрочных керамических и алмазосодержащих композиционных материалов».

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягає у комплексному дослідженні та розробці наукових принципів формування структури і властивостей високотехнологічної кераміки з нанодисперсних і субмікронних порошкових композицій тугоплавких карбідів і нітридів при вільному спіканні та реакційному гарячому пресуванні для створення композиційних матеріалів з поліпшеними фізикомеханічними, фізико-хімічними та функціональними характеристиками.

Відповідно до поставленої мети необхідно було вирішити такі завдання:

– вивчити *структурні механізми* вільного спікання матеріалів з нанодисперсних порошків тугоплавких карбідів та нітридів як базові дані для створення нових керамічних матеріалів з регульованою мікроструктурою та властивостями;

– встановити закономірності рідкофазного вільного спікання сполук з переважно ковалентним типом хімічного зв'язку, визначити особливості формування структури матеріалів з нанодисперсних Si_3N_4 -композицій і обґрунтувати можливість підвищення рівня і зменшення розсіювання властивостей за рахунок застосування спеціальних технологічних підходів; вивчити вплив структурних факторів на процес окиснення на повітрі та теплопровідність нітридокремнієвих композитів;

– дослідити закономірності *реакційного спікання під тиском*, розвиток структури і рівень властивостей B_4C -матеріалів та визначити вплив утворення *in situ* високомодульних фаз диборидів або їх твердих розчинів на зростання характеристик *тріщиностійкості, міцності, абразивне зношування* та *корозійну* стійкість;

– узагальнити результати досліджень по оцінці діелектричної проникності AlN–матеріалів у HBЧ–діапазоні та *оптимізувати* параметри структури; визначити вплив мікроструктури композитів AlN–Y₂O₃–нано(SiC–C) на *діелектричні* властивості, *явища переносу* (теплопровідність, електропровідність) і *поглинання* електромагнітної енергії; для *порівняння* двофазних композитів оцінити величину *поглинання* ня в залежності від структурних та діелектричних характеристик матеріалів.

Об'єкт дослідження – вільне спікання тугоплавких карбідів і нітридів з міжатомними зв'язками різної природи, реакційне гаряче пресування, механізми формування структури та властивостей високотехнологічної кераміки.

Предмет дослідження – формування структури кераміки на основі субмікронних тугоплавких сполук (металоподібних TiN, TiC, переважно ковалентних Si₃N₄, B₄C, іонно–ковалентного AlN), одержаної вільним спіканням та реакційним гарячим пресуванням в залежності від складу та технологічних особливостей процесу спікання; фізико–механічні (тріщиностійкість, міцність, твердість), фізико– хімічні (окиснення, корозійна стійкість) характеристики кераміки, функціональні (явища переносу і поглинання електромагнітної енергії) та експлуатаційні властивості (абразивна стійкість, електропровідність за підвищеної температури).

Методи дослідження: оптична та скануюча растрова електронна мікроскопія з мікроаналізом, просвічуюча електронна мікроскопія, субмікронна раманівська спектроскопія, диференційний термічний аналіз, термогравіметрія і дериватографія, рентгенівський фазовий та структурний аналіз, визначення теплопровідності, електричного опору, вимірювання діелектричної проникності і тангенса діелектричних втрат, затухання мікрохвильової енергії; механічні випробування: твердість за Віккерсом та Кнупом, нанотвердість, границя міцності під час згинання (триточковий метод), тріщиностійкість; тестування на гідро–, аероабразивну, корозійну стійкість.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у наступному:

1. Вперше виявлено стадійність структурних перетворень при вільному спіканні нанодисперсних порошків тугоплавких фаз проникнення TiN, TiC, яка обумовлена розвитком наступних твердофазних механізмів: формування безпористих агрегатів нанодисперсних частинок → *монокристалізація* агрегатів (формування центрів рекристалізації) → збиральна рекристалізація. Показано, що *дифузійна* коалесценція (хемокоалесценція) сприяє швидкій монокристалізації зерен внаслідок присутності кисню і наявності вакансій в підґратці титану.

2. Вперше встановлено явище аномальної рекристалізації при спіканні нанодисперсного нітриду титану, яке протікає внаслідок появи вище 1300 °С границь зерен з високою рухливістю, що обумовлено їх відривом від зернограничних пор.

3. *Вперше* на наномасштабному рівні визначено *границю плинності* ТіN, яка дорівнює 14,5 ГПа, при вивченні *пружнопластичного* переходу в полікристалічному ТіN і вимірюванню твердості та модуля пружності методом *наноіндентування*.

4. Визначено, що у *вільноспеченій* щільній кераміці з *нанодисперсних* порошкових композицій Si₃N₄–Y₂O₃–Al₂O₃–(ZrO₂) формування субмікронної *самоармованої* структури з великим вмістом утворених *in situ* анізометричних зерен з високим фактором форми та трансформаційне зміцнення, внаслідок фазового перетворення у ZrO₂, забезпечує *одночасне* зростання міцності до $R_{\rm bm}$ 1000 МПа і тріщиностійкості $K_{\rm Ic}$ до (6,6÷8,5) МПа·м^{1/2}.

5. Вперше при нанодеформуванні B_4C виявлено явище різкого пружнопластичного переходу (*pop-in*), пов'язане з гомогенним зародженням першої дислокаційної петлі при зануренні індентора Берковича, що обумовлено локальною втратою стійкості кристалографічної ґратки. Вперше експериментально оцінено теоретичну міцність на зсув 23 ГПа (G/9), та визначено граничну твердість B_4C 50 ГПа.

6. Визначено закономірності процесу *реакційного спікання* під тиском системи B_4C-TiH_2 , виявлені структурні особливості утворення та розкладу твердого розчину B_4C-Ti , що обумовлює у матричній фазі карбіду бору появу субмікронної внутрішньозернової пористості та *дисперсійне* зміцнення нано-включеннями TiC. Утворення в міжзернових границях *in situ* високомодульних фаз на основі TiB₂ і TiC з твердих розчинів Ti-B-C(-O) забезпечує *дисперсне* зміцнення і спричинює зростання тріщиностійкості композитів K_{Ic} на 60% до 6,0 МПа·м^{1/2} при підвищенні на 20% рівня міцності R_{bm} до 500 МПа у порівнянні з монофазним B₄C.

7. Вперше розроблено комп'ютерну модель композиту, яка дозволила провести порівняльний аналіз зростання тріщини в мікроструктурах гетеромодульних матеріалів B₄C–MeB₂, визначити енергетичні витрати на зростання тріщини, оцінити *тріщиностійкість* матеріалу, що проектується, та оптимізувати його структуру.

8. Вперше теоретично оцінено та експериментально визначено діелектричну проникність є вільноспечених AlN-композитів, розраховано граничну перколяційну лінію та оптимізовано структурні параметри матеріалу з максимальним значенням $\varepsilon/\varepsilon_{\partial} = 2,8$: фактором форми $\Theta = 3,9$ за об'ємної концентрації молібдену 17,5%.

9. Вперше для порівняння двофазних композитів запропоновано оцінку поглинання L: $L \approx c \times \varepsilon \times tg\delta/\rho$ по концентрації поглинаючої фази c, діелектричній проникності є, тангенсу кута діелектричних втрат $tg\delta$ і питомому електричному опору ρ .

Практичне значення отриманих результатів.

Розроблено технологію *вільного спікання* перспективних конструкційних матеріалів з *нанодисперсних* порошкових композицій Si₃N₄–Y₂O₃–Al₂O₃–(ZrO₂) та показано високу відтворюваність і зменшення розсіювання характеристик міцності одержаної щільної кераміки з *in situ* сформованою *самоармованою* структурою, границею міцності під час згинання $R_{\rm bm}$ 860 МПа÷1060 МПа, тріщиностійкістю $K_{\rm Ic}$ 6,1 МПа·м^{1/2}÷8,5 МПа·м^{1/2}, твердістю за Кнупом *HKN* 15,9 ГПа÷17,6 ГПа. Виготовлено зносостійку технологічну оснастку складної форми для *деформуючого інструменту* (фільєри, волоки для протягання дроту) і випробувано на заводі «Укркабель».

Розроблено технологію гарячого пресування з реакційним спіканням, що дозволило одержати СМС-композити з підвищеною на $(50\div80)$ % в'язкістю руйнування, на $(20\div40)$ % міцністю та у 1,5–1,7 рази зносостійкістю у порівнянні з монофазним В₄С, які перспективні для використання у жорстких умовах *гідро- та аероабразивного зношування*. З гетеромодульних композитів В₄С–5% ТіВ₂ виготовлено *абразивостійкі сопла* для піскоструминного апарату, які пройшли дослідно–промислове випробування на ДП «Завод 410 ЦА». Одержано композити В₄С– $(5\div7)$ % (VB₂–TiB₂) придатні для використання в якості ущільнень в умовах активних *корозійних* і жорстких *високоабразивних середовищ*. Керамічні *торцеві ущільнення* для відцентрових насосів успішно пройшли випробування на TзOB МНВЦ «Епсілон ЛТД».

Оптимізована за структурними параметрами високотеплопровідна кераміка перспективна для широкого впровадження у нових приладах електронної техніки для *ізоляції* та *відводу тепла*. У НДІ автоматизації експериментальних досліджень НТУУ «КПІ ім. Ігоря Сікорського» випробувано партію виробів з AlN–кераміки та актом використання підтверджено застосування деталей в конструкції потужних транзисторів як проміжних *власних радіаторів*, які знаходяться під високим потенціалом, *термоелектричних перетворювачів напруги* у термоелектрорушійну силу на рівні 10 мкВ та еталону напруги змінного струму (*еталону Вольта*).

Особистий внесок здобувача. Здобувач особисто провела комплексне дослідження та розробила наукові принципи формування структури високотехнологічної кераміки з нанодисперсних і субмікронних композицій тугоплавких карбідів і нітридів, визначила методологічні підходи до конструювання безкисневої кераміки, виконала постановку задач досліджень, визначила мету, вибрала об'єкти та методи досліджень, провела експериментальні роботи, нею обґрунтовані методики приготування сумішей, спеціальні режими спікання. Основні узагальнюючі положення, висновки дисертаційної роботи і рекомендації належать здобувачу. Надруковані праці за темою дисертації виконані автором особисто та у співавторстві.

Електронномікроскопічні дослідження структури та аналіз результатів проведено разом з д. ф.–м. н. Г. С. Олєйнік та д. ф.–м. н. В. М. Ткачем. Ренгенівський фазовий та структурний аналіз та аналіз результатів проведено разом з В. В. Шумейко, к. т. н. П. П. Іценко, субмікронний раманівський аналіз – разом з д. ф.–м. н. В. В.Стрельчуком, к. ф.–м. н. О. Ф. Коломисом. Процес окиснення нітридокремнієвих матеріалів та аналіз результатів зроблений разом з к. т. н. В.Кодашем, корозійні випробування матеріалів з карбіду бору та аналіз результатів – з к. т. н. М. А. Марініч, експлуатаційні характеристики нітридалюмінієвих матеріалів та аналіз результатів – разом з д. т. н. І. П. Фесенко, к. т. н. В. І. Часником. У співавторстві з д. ф.–м. н. С. М. Дубом вивчено фізико–механічні властивості матеріалів (нанотвердість, $K_{\rm Ic}$, границю плинності), з д. т. н. О. О. Лещуком, к. т. н. В. І. Часником та д. ф.–м. н. В. І. Кущем проведено теоретичні розрахунки та проаналізовано результати. Автор вважає за честь подякувати усім співавторам за сприяння у проведенні досліджень та, зокрема, академіку НАН України В. З. Туркевичу за цінні рекомендації у постановці задач наукових досліджень та критичне обговорення результатів.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи обговорювались на: International Conference "Novel processes and materials in powder metallurgy" (Kyiv, Ukraine, 25-28 November 1997), семінарі з представниками Центру морських досліджень США: ONR, NSWCCD (Київ, Україна, 3–5 листопада 2010), IX Intern. Confer. High Temperature Materials Chemistry (Pennsylvania, USA, 19-23 May 1997), «Функциональные и конструкционные материалы» (Донецк, Украина, 19–21 октября 2009), II Міжнар. наук. конфер. "Наностуктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина" (Київ, Україна, 19-22 жовтня 2010), «Сучасні проблеми трибології» (Київ, Україна, 19–21 травня 2010), СІМТЕС 2014, 13-th Ceramics Congress, Symposium CB, «Progress in Non Conventional and Novel Manufacturing Routes to Ceramics» (Montecatini Terme, Italy, 8-13 June 2014), «Порошковая металлургия: ее сегодня и завтра» (Київ, Україна, 2012), 3-5 Міжнар. конфер. HighMatTech (Київ, Україна: 3-7 жовтня 2011, 7-11 жовтня 2013, 5-8 жовтня 2015), XVII-XX Міжнар. конференціях «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения» (Трускавець, Україна: 14-20 вересня 2014, 13-19 вересня 2015, 18-23 вересня 2016, 17-22 вересня 2017), 4-6 Міжнар. Самсонівських конференціях "Материаловедение тугоплавких соединений" (Київ, Україна: 21-23 травня 2014, 24-25 травня 2016, 22-24 травня 2018).

Дисертаційна робота у 2018 р. в повному обсязі доповідалася та була схвалена на науковому семінарі ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, засіданні кафедри високотемпературних матеріалів та порошкової металургії інженерно–фізичного факультету НТУУ КПІ ім. І. Сікорського, розширеному науковому семінарі відділу № 48 «Фізико–хімії і технології наноструктурної кераміки та нанокомпозитів» ППМ ім. І.М. Францевича НАН України, засіданні кафедри фізики металів фізичного факультету КНУ ім. Т. Шевченка.

Публікації. Матеріали дисертації повною мірою викладено у 48 наукових працях, з них 22 статті у провідних наукових фахових виданнях України та інших держав, що входять до міжнародного індексу цитованості International Citation Index of Journal Impact Factor & Indexing і цитуються міжнар. наукометричними базами (SCOPUS, Thomson Reuters тощо), в т. ч. без співавторів 8 статей. Згідно з SCOPUS та Web of Science, особистий індекс цитованості Хірша (*h–index*) автора 3.

Структура і обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку літератури з 382 найменувань і 5 додатків. Загальний обсяг дисертації: 363 сторінок, з 122 рисунками, 44 таблицями.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі розкрито стан наукової проблеми, обґрунтована актуальність дисертаційної роботи, сформульовані мета і основні задачі досліджень, які необхідно вирішити для її виконання, визначена наукова новизна та та практична цінність одержаних результатів, показано зв'язок роботи з науковими програмами. Висвітлений особистий внесок здобувача, представлені відомості про апробацію результатів роботи та кількість публікацій.

У першому розділі зроблено аналіз закономірностей формування структури при спіканні нанорозмірних та мікронних порошків тугоплавких безкисневих спо-

лук в залежності від технологічних параметрів різних видів спікання, розміру та морфології вихідних зерен, вмісту і складу активуючих домішок та способів виробництва. Оцінені переваги та недоліки різних технологій.

Основу сучасної теорії формування дрібнозернистих керамік генетичного походження складають роботи Н. Gleiter, В. В. Скорохода, В. Н. Троїцького, R. Uyeda, Т. Nishimura, K. Lu, M. Mitomo, A. B. Рагулі, Y.–W. Kim, Y. I. Lee, C.–J. Wang тощо.

Проаналізовані основні підходи для одержання конструкційних керамік на основі ковалентних сполук (Si₃N₄, SiC, AlN, ZrO₂), які відрізняються підвищеними характеристиками міцності. Використані результати наукових робіт S. Prochazka, R. Hamminger, C. Greskovich, E. Бухарина, J. Calame, D.Abe, W. Bocker, T. Ekström, П. С. Кислого, М. А. Кузенкової, І. П. Фесенко. Роботи по оцінці впливу різних факторів на структуру і властивості керамік, часто протирічать одна одній.

У зв'язку з цим виникає необхідність у комплексному дослідженні та розробці наукових принципів формування структури і властивостей високотехнологічної кераміки з нанодисперсних і субмікронних порошкових композицій тугоплавких карбідів і нітридів, встановленні технологічних параметрів одержання в умовах вільного спікання та реакційного спікання під тиском щільних матеріалів, вивченню впливу густини, розміру та морфології зерен, фазового складу на поліпшення рівня фізико-механічних, фізико-хімічних та функціональних властивостей композитів.

Другий розділ характеризує об'єкти дослідження та висвітлює використані та розроблені методики та основні методи дослідження.

Нанодисперсні порошки TiN та *суміші* TiN–Ni виготовлено фірмою «Неомат» (Латвія) азотуванням титану в плазмі високочастотного розряду, нанодисперсні порошки TiC виготовлено в Інституті нових хімічних проблем РАН (РФ) в результаті реакції титану з вуглецем в низькотемпературній водневій плазмі. Порошки були монокристалами з структурою типу NaCl розміром 10 нм–80 нм. Вміст кисню ~3%.

Вихідні нанодисперсні композиції $Si_3N_4-Al_2O_3-Y_2O_3(-ZrO_2)$ одержано шляхом азотування кремнію напівпровідникової чистоти, з добавками оксидів алюмінію, ітрію і цирконію у плазмохімічному реакторі (фірма «Неомат», Латвія). Матеріали виготовлено з різним вмістом ZrO₂ (від 0% до 10%), і з попередньо газотермічно оброблених порошків (ГТО). В табл. 1 наведено склад композиції з 5% ZrO₂. Діапазон розмірів частинок в агрегатах складає 10 нм–60 нм. Попередня газотермічна обробка складалася з багатоступінчастого відпалу для зниження питомої поверхні, вмісту вільного кремнію і вуглецю та подальшої гомогенізації композиції. Обробка сумішей здійснювалася в футерованому Si₃N₄ барабані кулями з Si₃N₄ в середовищі ацетону.

Склад	пп	Фазовий склад, % Вміст компоненту, % (за масою)					сою)								
нанокомпозиції,	1111, 12/10	α / β–	7 rO	Si V	si v						\mathbf{C} : \mathbf{V} A1 7		Домішки		
% (за масою)	M /1	Si_3N_4	ΣIO_2	ы _{заг}	ar I	AI	Ζſ	$Si_{\text{Bi}\pi}$	С	Fe, Ca					
Si ₃ N ₄ -2% Al ₂ O ₃ -	25	11/56	1	527	28	0.0	25	1 2	0.11						
5% Y ₂ O ₃ -5% ZrO ₂	23	44 / 30	Ŧ	52,7	3,0	0,9	5,5	1,2	0,11	Сліди					
той же, після ГТО	13	32 / 68	+	_	ļ			0,2	0,02	сліди					

Таблиця 1 – Склад і питома поверхня (ПП) Si₃N₄– нанокомпозицій

Для дослідження використані промислові порошки B_4C , виготовлені в Україні на Запорізькому абразивному комбінаті (ЗАК) за ДГСТ 5744–74 та Донецькому заводі хімреактивів (ДЗХР) за ТУ6–09–668–76. Для активації спікання були обрані добавки VC, ТіH₂ та ТіB₂. Порошки AlN (ДЗХР, ТУ6–09–110–75) синтезовані прямим азотуванням Al порошку в атмосфері азоту.

Для вимірювання усадки використовували високотемпературний дилатометр.

Спікання проводили в шахтній печі ЕСШВ–1.2,5/22и1 з вольфрамовим нагрівачем у вакуумі або у середовищі особливо чистого азоту під тиском 1,3 МПа за температури 1400 °С–1900 °С протягом 0,5 год. Спікання під тиском (гаряче пресування) композитів здійснювали на пресі виробництва ІНМ НАН України (модель 17.612). Матеріалом пресформ служив графіт МПГ–7.

Для дослідження *кінетики високотемпературного окислення* на повітрі вільноспеченої Si₃N₄–кераміки використали Q–1500D і Derivatograph–C.

Аероабразивне зношування вивчали на відцентровому прискорювачі твердих абразивних частинок згідно методики ГОСТ 23.201–78. Абразив – порошок SiC.

Для *оцінки корозійної стійкості* матеріалу та *гідроабразивного зношування* знімали анодні потенціодинамічі криві з використанням потенціостата П–5848.

Третій розділ присвячено вивченню *структурних механізмів* формування полікристалічних матеріалів з тугоплавких фаз проникнення TiC і TiN при вільному спіканні у різних термодинамічних умовах та керметів TiN–Ni, виготовлених з *нанодисперсних* композицій. Вивчено *пружнопластичний перехід* при наноіндентуванні нітриду титану та вперше виміряна *границя плинності* TiN. Еліпсометричним методом Бітті визначені *дисперсійні залежності оптичних постійних* для TiN, Ti(C, N), TiC та проаналізовано оптичні електронні переходи.

Порівнюючи процес ущільнення з аналізом структурних перетворень при вільному спіканні *нанодисперсного* карбіду титану за *T* 1000 °C–2000 °C зроблено висновок, що формування зернової структури відбувається у твердій фазі і проходить етапи: утворення безпористих агрегатів частинок (1000 °C–1200 °C) (рис. 1) \rightarrow формування і гомогенізація твердого розчину TiC–O в агрегатах \rightarrow монокристалізація агрегатів і виникнення між ними висококутових рухомих границь (1200 °C–1400 °C) \rightarrow збиральна рекристалізація (> 1400 °C) \rightarrow > 1600 °C (рис. 2) – збиральна рекристалізація границь з порами.

Встановлено, що при спіканні *нанодисперсного* ТіN, як і для ТіC, центрами зростання зерен стають не вихідні нанодисперсні частинки, а *монокристальні утворення* (розмірами до 0,15 мкм) на їх основі сформовані за $T_{cn} = 1000$ °C. Розчинення кисню в ТіN і заміщення ним азоту активують *дифузійну коалесценцію* (хемокоалесценцію) частинок, і агрегати швидко перетворюються на монокристальні зерна.

Після утворення монокристальних зерен з висококутовими границями, здатними до пересування, відбувається *збиральна рекристалізація* ТіN, яка супроводжується зменшенням спотворення гратки, зростанням областей когерентного розсіювання і розміру зерна (рис. 3–5). Постійна гратки ТiN зростає (рис. 3, δ) і за T = 1700 °C наближається до табличних значень, що пов'язано зі зняттям мікронапружень в наночастинках (див. рис. 3, a). Помітний ріст зерна проходить вже за T = 1300 °C див. (рис. 4) – це початкова температура рекристалізації – і основною



Розмір частинок, мкм



Рисунок 1 – Гістограми розподілу частинок за розміром (оцінка за методом відкольних частинок) (*a*), мікроелектронограми від відкольних частинок і типовий вигляд відкольних частинок в карбіді титану, спеченому зі зв'язкою за *T*: 1000 °C (δ), 1200 °C (β) і 1400 °C (ϵ)





Рисунок 2 – Гістограми розподілу зерен за розміром (оцінка за методом реплік) (*a*) та зображення зерен (δ , e, c) в TiC, спеченому за T: 1600 °C (δ), 1800 °C (e) і 2000 °C (c)

9



Рисунок 3 – Залежність розмірів областей когерентного розсіювання *D* (*a*), постійної гратки *a* (*б*), мікронапружень Δ*a*/*a* (*b*) і розміру зерна *d* (*c*) від температури спікання нанодисперсного порошку нітриду титану в середовищі азоту (*1*) і у вакуумі (*2*)

структурною складовою матеріалу є монокристалічні зерна. В ТіN формуються великі зерна з обідком замкнених у них пор (рис. 4, в), а на гістограмах розподілу зерен в ТіN з'являється другий максимум (рис. 4, а). Це свідчить про розвиток аномальної рекристалізації, викликаної відривом зернограничних пор від границь (явище встановлено вперше). При подальшому нагріванні агрегати поводяться як полікристалічні зерна з дислокаційною структурою у вигляді субзеренних границь, яка може забезпечити деформацію підстроювання або акомодацію, як за рахунок дифузійних процесів, так і за рахунок зернограничних переміщення лислокацій. При вільному спіканні зазвичай реалізуються три стадії масопереносу, що визначають ущільнення і формування зернової структури в матеріалах: І – в'язка течія; II – поверхнева дифузія; III – зерногранична дифузія.

Співставлення морфологічних змін мікроструктури з високою швидкістю їх ущільнення за 1200 °С вказує на те, що процес утворення вихідних агрегатів не залежить від кристалічної структури порошків (див. схему на рис. 6) і обумовлений ефектом надпластичності нанодисперсних систем (зернограничним ковзанням), яке златне забезпечити швидкість ущільнення вищу, ніж дифузійно-в'язка течія. Спочатку зернограничне ковзання протікає в максимально чистому вигляді, завдяки правильному огранюванню вихідних частинок, в результаті цього утворюються високоміцні агрегати без зміни вихідної огранки зерен.

Процесс монокристалізації агрегатів ТіN супроводжується формуванням рівновісних зерен. Це підтверджує розвиток *поверхневої дифузії* (ІІ–*ї* стадії масопереносу).



Рисунок 4 – Гістограми розподілу частинок за розміром (оцінка за методом реплік) (*a*), і зображення зерен в ТіN, спеченому в азоті за *T* 1200 °C (*б*), 1300 °C (*b*) і 1400 °C (*c*)







Рисунок 5 – Гістограми розподілу частинок за розміром (оцінка за методом реплік) (*a*), і зображення зерен в TiN, спеченому в азоті за T 1500 °C (δ), 1600 °C (e) і 1700 °C (c)

11



Рисунок 6 – Схема еволюції зернової структури при спіканні нанопорошків. * літературні дані [І.П.Фесенко, 1999]

Протікання збиральної рекристалізації за T > 1300 °C свідчить про визначальну роль *зернограничної дифузії* — (ІІІ—*ї* стадії масопереносу), діагностичною ознакою якої є прямолінійні фрагменти на границях зерен TiN (рис. 5).

Оцінена рушійна сила збиральної рекристалізації ΔG , і сила протидії *F*, спричинена присутністю пор. Якщо $\Delta G > F$, реалізується умова міграції границі з порами (випадок TiC), якщо $\Delta G < F$, границі відриваються від пор і як наслідок – аномальна рекристалізація (випадок TiN). Саме ця особливість визначає той факт, що за T = 1700 °C в TiN розмір зерна досягає 15 мкм і більше, а в TiC – тільки 2 мкм.

Зроблено висновок, що поліпшення здатності до спікання порошків в ряду TiC–TiN–TiN_{1-x}O_x–TiO пов'язане з <u>прогресуючою дестабілізацією підґратки титану</u>. Зростання міцності відносно слабких Me–X–зв'язків в ряду TiC–TiN–TiO викликає ослаблення міцних, структуроутворюючих Ti–Ti–зв'язків (їх примусове скорочення і делокалізацію) і, як наслідок, дестабілізацію всієї ґратки в цілому (а надлишкова енергія ґратки знімається шляхом утворення в ній вакансій Ti). Саме <u>присутність</u> <u>кисню і наявність вакансій в підґратці титану</u> активує *дифузійну коалесценцію* частинок (хемокоалесценцю), в результаті чого, як показано нами, полікристалічні агрегати швидко перетворюються на монокристальні зерна.

Метод гідродинамічного пресування подолав труднощі компактування нанодисперсних порошків традиційними методами та дозволив одержати заготовки великих розмірів для подальшого ущільнення вільним спіканням за T = 1700 °C. Тристадійним методом, що включає гідродинамічне пресування сферичних заготовок (1,2 ГПа, П_{вих}= 50%), їх дегазацію і спікання, отримані кулі з П ~3% (рис. 7).



Рисунок 7 – Спечені зразки та керамічні кулі з нанодисперсного TiN

Вивчено *пружнопластичний перехід* при наноіндентуванні полікристалічного TiN, виміряно твердість та модуль пружності та *вперше* визначено *границю плинності* нітриду титану, що дорівнює 14,5 ГПа.

Аналіз дисперсійних залежностей оптичних постійних TiN, Ti(C,N), TiC (коефіцієнта відбиття R, діелектричної проникності ε_1 світлової провідності σ), визначених еліпсометричним методом Бітті, показав вплив дефектності по азоту і присутності кисню в TiN_x, та заміщення азоту вуглецем в TiCN на зміну їх оптичних властивостей. Показано, що при заміщенні азоту вугле-

цем в TiCN квантові переходи будуть індукуватися в IЧ-області за рахунок зміщення енергетичних станів поблизу рівня Фермі в TiCN в порівнянні з TiN і TiC.

Четвертий розділ присвячено вивченню механізму формування структури самоармованих матеріалів на основі ковалентного Si₃N₄ при <u>вільному спіканні</u> з нанокомпозицій з питомою поверхнею 10 м²/г–22 м²/г. Виявлено вплив технологічних параметрів спікання, роль добавки ZrO₂, попередньої газотермічної обробки вихідних композицій та особливостей структурно-фазових перетворень на мікроструктуру і міцність вільноспечених матеріалів. Досліджено кінетику високотемпературного окиснення на повітрі нітридокремнієвих матеріалів та встановлено визначальну роль вмісту і складу зв'язуючої фази на процес окиснення. Вивчено вплив структурних факторів на рівень теплопровідності та показано, що найзначнішу роль грає присутність кисню та добавок алюмінію.

ДТА показав, що екзоефект за 1075 °С обумовлений процесом газовиділення, який очищує поверхню порошків від адсорбованих газів. Рідка фаза утворюється завдяки плавленню оксидів за T = 1220 °C - 1400 °C і сприяє одержанню щільних матеріалів, але значно погіршує їх високотемпературні властивості – міцність і опір повзучості. Ефективне рішення підвищення високотемпературних властивостей матеріалу – кристалізація міжзернової фази. При охолодженні композитів в інтервалі T = 1290 °C-1050 °C спостерігається девітрифікація (*кристалізація* рідкої фази).

За T = 1475 °C утворюється Si₃N₄. У структурі матеріалу присутні зерна Si₃N₄ трьох морфологічних різновидів (рис. 8): два види рівновісних (округлі та поліедрічні) і видовжені з морфологічно прямолінійними поверхнями огранки по довжині.



вільноспеченого Si₃N₄-композиту (зображення на просвіт) з зернами різної морфології. Стрілками відмічено ділянки склофази.

100 нм

У ділянках зосередження округлих зерен, в потрійних стиках і в місцях спряження зерен різної морфології міститься зв'язуюча склофаза. Вона утворює як суцільні прошарки товщиною менше 1 нм-2 нм, так і переважно ізольовані включення розмірами 5 нм-60 нм. Об'ємний вміст склофази фази не перевищує 5% (у ГТОкомпозиціях – до 7%). У матеріалах вільноспечених за $T = 1660 \,^{\circ}\text{C} - 1750 \,^{\circ}\text{C}$ з різних композицій за даними рентгенофазового аналізу міститься тільки β-Si₃N₄. Стабілізований ZrO₂ знаходиться в тетрагональной модифікації. Кількісна частка і розмір зер-

на змінюється як з ростом температури спікання, так і з вмістом ZrO₂ (табл. 2 і мікроструктура на рис. 9). Всі досліджені матеріали мають субмікронну мікроструктуру. Розмір зерна Si_3N_4 становить 0,3 мкм–0,7 мкм; включень ZrO_2 – до 0,6 мкм. Присутність аморфного Si₃N₄ у вихідних композиціях сприяє процесу зародкоутворення великої кількості нанодисперсних зерен Si₃N₄ і значного подрібнення структури.

	pi	Діапазо івновісни	н розмірії х зерен, м	B IKM	Характеристика анізометричних зерен: вміст,% (фактор форми)				
<i>T</i> _{cr} ,°C	Скла	Склад вихідних порошків: (Si ₃ N ₄ -2% Al ₂ O ₃ -5% Y ₂ O ₃)*-(0÷10%) Zr							
	Si ₃ N ₄ *	Si ₃ N ₄ *- 5ZrO ₂	Si ₃ N ₄ *- 10ZrO ₂	Si ₃ N ₄ *- 5ZrO ₂ - ГТО	Si ₃ N ₄ *	Si ₃ N ₄ *– 5ZrO ₂	Si ₃ N ₄ *- 10ZrO ₂	Si ₃ N ₄ *– 5ZrO ₂ – ΓΤΟ	
1660	0,1–0,2	0,1–0,3	0,3–0,5	—	15 (2–3)	15 (3)	15 (3)	—	
1700		0,1–0,5	0,4–0,5	—	—	30 (3–4)	40 (4–5)	—	
1750		0,3–0,4	0,7	0,3–0,4		50 (5)	50 (5)	70 (4–5)	

Таблиця 2 – Вплив *Т* вільного спікання на зернову структуру Si_3N_4 -матеріалів



Рисунок 9 – Типові електронні мікрофрактограми (зображення на просвіт вугільних реплік від зломов) матеріалів з Si₃N₄-2% Al₂O₃–5% Y₂O₃–5% ZrO₂, отриманих вільним спіканням з нанокомпозицій за температури: 1660 °C (*a*), 1700 °C (*б*), 1750 °C (*в*) та спечених за 1750 °C з газотермічно обробленої композиції (*г*)

Зі збільшенням вмісту ZrO₂ значення границі міцності під час згинання і тріщиностійкості *одночасно* зростають (рис. 10), а твердість практично не змінюється. Твердість за Кнупом *HKN* отриманих матеріалів відносно невисока. Як правило, вищу твердість мають грубозернисті матеріали з залишковою α -фазою Si₃N₄. Дрібнозерниста субмікронна структура завжди має нижчу тріщиностійкість в порівнянні з грубозернистою мікронною. А збільшення в'язкості руйнування в результаті огрубіння структури зазвичай "оплачується" зниженням міцності.



Рисунок 10 – Зміна границі міцності під час згинання R_{bm} (1), тріщиностійкості K_{1c} (2) і твердості *HKN* (3) матеріалів Si₃N₄–2% Al₂O₃–5% Y₂O₃–(ZrO₂) з ростом вмісту ZrO₂ від 0% до 10% (за масою). Вільне спікання (T_{cn} = 1750 °C, 1 год): a – вихідних композицій, δ – ГТО–композицій

Міцність одержаних Si₃N₄-матеріалів висока 850 МПа-1000 МПа і співставна з рівнем міцності гарячепресованих композитів (рис. 10). Тип руйнування – міжзерновий (інтеркристалітний), що зазвичай спостерігається в дрібнозернистих матеріалах. Високий рівень властивостей обумовлений утворенням субмікронної структури. Збільшення $R_{\rm bm}$ і $K_{\rm Ic}$ вільноспечених композитів забезпечується дією наступних факторів: висока *дисперсність зерен*, переважно *ізольовані включення склофази, однорідність розподілу зерен різної морфології* і Zr-вміщуючих фаз, присутність анізотропних зерен, що обумовлюють самоармування, трансформаційне зміцнення ZrO₂ (внаслідок фазового перетворення тетрагон. \rightarrow моноклин.). Найвища $R_{\rm bm}$ 1060 МПа притаманна для композицій з ГТО-оброблених сумішей і спричинена зменшенням вдвічі (до 0,4 мкм) розміру і підвищенням до 70% кількості анізометричних зерен (табл. 2).

Досліджено кінетику високотемпературного окиснення на повітрі до 1600 °С кераміки, вільноспеченої з нанодисперсних композицій Si₃N₄–2% Al₂O₃–5% Y₂O₃– (0÷10)% ZrO₂ (рис. 11). Помітний приріст маси починається за T = 1000 °C і різко зростає за 1400 °C. На поверхні окиснених матеріалів присутній кристобаліт (β –SiO₂), Y₂Si₂O₇, тетрагональний ZrO₂, ZrSiO₄ і Si₂ON₂ (рис. 12). Зі зростанням тривалості процесу окиснення кількість Y₂Si₂O₇ і ZrSiO₄ збільшується, а ZrO₂ знижується. Після руйнування оксидної плівки рентгенівський фазовий аналіз прошарку під окалиною показав присутність оксинітриду Si₂ON₂.





Рисунок 11 – Питомий приріст маси в залежності від ізотермічної витримки за 1380 °С композитів: Si₃N₄-2% Al₂O₃-5% Y₂O₃ (*1*); Si₃N₄-2% Al₂O₃-5% Y₂O₃-5% ZrO₂ (*2*); Si₃N₄-2% Al₂O₃-5% Y₂O₃-10% ZrO₂ (*3*)

Рисунок 12 – Інтенсивність рентгенівських піків як функція часу окиснення за T = 1380 °C композиту Si₃N₄–2% Al₂O₃–5% Y₂O₃–5% ZrO₂

Зовнішня поверхня окалини має велику кількість пор, які ймовірно виникли через розрив бульбашок з азотом, утвореним внаслідок дисоціації Si₃N₄ (рис. 13).

Встановлено вплив вмісту і складу зв'язуючої фази на окиснення вільноспечених Si_3N_4 -матеріалів, та визначено, що швидкість контролюється дифузією кисню крізь безперервний шар кристобаліту (β -SiO₂), який утворюється на поверхні розділу окалина – кераміка. Оскільки в оксинітриді Si_2ON_2 швидкість дифузії кисню нижча, ніж в SiO₂, то прошарок під окалиною діє як додатковий дифузійний бар'єр.



Рисунок 13 – Мікроструктура окалини, що утворюється на кераміці Si₃N₄-2% Al₂O₃-5% Y₂O₃-10% ZrO₂ під час окиснення за *T*: 1380 °С (*a*); 1600 °С (*б*)

Визначено теплопровідність нітридокремнієвої кераміки та вивчено вплив *структурних факторів* (щільності, розміру зерна, наявності міжзернової оксидної фази) на величину *теплопровідності*. Показано, що найзначнішу роль грають розподіл і товщина склофази (за рахунок присутності *кисню*) та вміст домішок *алюмінію*, завдяки утворенню твердого розчину SiAlON, оскільки теплопровідність падає через скорочення вільного пробігу фононів внаслідок різниці мас атомів і утворення вакансій, які працюють, як місця розсіювання фононів.

Отримані результати є основою технології виготовлення методом вільного спікання перспективних конструкційних матеріалів з нанодисперсних порошкових композицій. Підтверджено високу відтворюваність характеристик міцності одержаної щільної кераміки з in situ сформованою самоармованою структурою, зерном субмікронного розміру 0,4 мкм–0,7 мкм, низьким вмістом склофази, трансформаційним зміцненням внаслідок фазового перетворення в ZrO₂, границею міцності під час згинання (860÷1060) МПа, тріщиностійкістю K_{Ic} (6,1÷8,5) МПа·м^{1/2} і твердістю за Кнупом *HKN* (15,9÷17,6) ГПа. З матеріалів виготовлено зносостійку технологічну оснастку складної форми для *деформуючого інструменту* (вічка, фільєри, волоки для протягання дроту), яка пройшла випробування на заводі «Укркабель».

П'ятий розділ присвячений вивченню закономірностей реакційного спікання під тиском, особливостей розвитку структури у системі B_4C –TiH₂ та у потрійних системах B_4C –(VC–TiH₂), B_4C –(TiB₂–TiH₂) і вимірюванню їх фізико–механічних властивостей. Встановлені закономірності *аероабразивного зношування* матеріалів системи B_4C –TiB₂ та механізм їх руйнування. Оцінена стійкість до гідроабразивного зношування СМС–матеріалів у пульпі з води і піску. Встановлений зв'язок між корозійною стійкістю та складом B_4C –VB₂–кераміки в агресивному середовищі 5% HCl. Вперше при нанодеформуванні B_4C виявлено явище різкого пружнопластичного переходу (*pop–in*), оцінено теоретичну міцність на зсув та визначено граничну твердість B_4C . Вперше розроблено комп'ютерну модель та проведено порівняльний аналіз зростання тріщин в мікроструктурах гетеромодульних матеріалів B_4C – MeB₂ для оцінки тріщиностійкості матеріалу та оптимізації його структури.

Встановлено особливості процесу гарячого пресування з реакційним спіканням системи B_4C -TiH₂ та розвиток структури гарячепресованих композитів (рис. 14), що складаються з зерен матричної фази (тверд. р–ну B_4C -Ti) і утворених



Рис. 14 – Мікроструктура поверхні зламу матеріалу, отриманого реакційним гарячим пресуванням з В₄С–15% ТіН₂. Стрілками відмічені зони пористості (див. виноски) всередині зерен В₄С

in situ міжзернових дисперсних фаз на основі ТіВ₂ i TiC (табл. 3, рис. 15), присутність яких у вигляді ізометричних включень високомодульних фаз спричинює дисперсне зміинення, ефективно перешкоджає поширенню тріщин і забезпечує підвищення трішиностійкості на 60% до 6,0 МПа[•]м^{1/2} і на 20% рівня міцності R_{bm} до 500 МПа у порівнянні з

монофазним B₄C. Виявлені структурні особливості утворення та розпаду тв. р-ну B₄C-Ti, що обумовлює появу внутрішньозернової субмікронної пористості у мат-



Рисунок 15 – Мікроструктура шліфа композиту B₄C–15% ТіВ₂ з позначеною лінією сканування (*a*) і спектри розподілу елементів (б)

ричній фазі B₄C (виноски рис. 14) та дисперсійне зміцнення нановключеннями TiC, що додатково підвищують тріщиностійкість композиту. Показано, що ведення добавок TiH2, TiB2, VC в потрійних системах В₄С-ТіВ₂-ТіН₂ та забезпечує утво- $B_4C-VC-TiH_2$ рення in situ тв. р-ну на основі диборидів ТіВ₂-ТіВ₂-втор. та VВ₂-ТіВ₂ (табл. 4) і формування гетеромодульної структури з рівнем властивостей підвищеним на (40÷ 60)%. Одержані матеріали з високою $K_{\rm Ic}$ до 5,4 МПа м^{1/2}, підвищеною міцністю R_{bm} до 580 МПа та твердістю HKN до 21 ГПа придатні для використання в умовах жорсткого абразивного зношування.

Таблиця 3 –	Склад	вихідних	сумішей	і ГП	композитів	(2200°)	°C, 30	МПа,	0,5	год)
,	, ,	, ,	2			`	,	,		

Вихідна суміш,	Вміст фаз в ГП композиті В ₄ С–МеВ ₂ , % (за масою)
% (за масою)	– оцінка за даними рентгенівського аналізу
B ₄ C	99% В ₄ С-1% С _{вільн}
B ₄ C–15% TiH ₂	81% B ₄ C–15% (ТіВ ₂ –С, ТіС–В)–4% С _{вільн}
B ₄ C-15% VC	82,5% B ₄ C-9% VB ₂ -C (I)-5,5 VB ₂ -C (II)-3% С _{вільн}
B ₄ C-7,5% TiH ₂ -7,5% VC	82% B ₄ C-14% (Ti,V)B ₂ -С-4% С _{вільн}

	Параметри гратки		Параметри гратки			Фаза	
Склад композиту	a = b c		a = b c		<i>c</i> / <i>a</i>	Ψά3ά	
В ₄ С (вихідн. порошок)	0,5604	1,209	_	_	2,16	B ₄ C	
В ₄ С монофазний	0,5604	1,207	_	_	2,15	B ₄ C	
P.C. 15% TiP. C	0,5610	1,212	_	_	2,16	B ₄ C	
$B_4C - 15\% 11B_2 - C$	—	_	0,3040	0,3250	1,07	TiB ₂ –C	
	0,5595	1,206	_	_	2,16	B ₄ C	
B ₄ C-15% VB ₂ -C	_	_	0,3018	0,3210	1,06	$VB_2-C(I)$	
	_	_	0,3018	0,3110	1,03	VB_2-C (II)	
$\mathbf{P} \subset 150/(\mathbf{T}; \mathbf{V})\mathbf{P} \subset \mathbf{C}$	0,5596	1,206	_	_	2,16	B_4C	
$D_4C = 15\%$ (11, V) $D_2 = C$	_	_	0,2997	0,3068	1,02	$(Ti,V)B_2-C$	

Таблиця 4 – Параметри ґратки фаз в гарячепресованих композитах В₄С-МеВ₂

Властивості та приклади застосування виготовлених гарячепресованих СМС-композитів на основі карбіду бору показані у табл. 5.

Таблиця 5 – Фізико-механічні та електрохімічні властивості ГП В₄С-матеріалів

В ₄ С полікристалічний $R_{bm} = 370$ МПа, <i>HKN</i> = 24,6 ГПа, $K_{Ic} = 3,2$ МПа·м ^{1/2} i = 0,3 мА/см ²	$B_4C-5\% VB_2$ (добавка VC) $R_{bm} = 460 M\Pi a,$ $HKN = 20,8 \Gamma\Pi a,$ $K_{Ic} = 3,8 M\Pi a \cdot M^{1/2}$	B ₄ C-15% TiB ₂ (добавка TiH ₂) $R_{bm} = 583 \text{ MПа},$ $HKN = 19,9 \Gamma\Pi a,$ $K_{Ic} = 5,3 \text{ MПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ $i = 5,8 \text{ A} \cdot \text{м}^2$	B₄C–15% (Ti,V)B₂ (добавка TiH ₂ –VC) $R_{bm} = 563 \text{ MПa},$ <i>HKN</i> = 20,4 ГПа, $K_{Ic} = 4,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
	$B_4C-10\% VB_2$ (добавка VC) $R_{bm} = 410 M\Pi a,$ <i>HKN</i> 24,5 ГПа, $K_{Ic} = 4,1 M\Pi a \cdot M^{1/2}$	В ₄ С-10% ТіВ ₂ (добавкаТіН ₂ -ТіВ ₂) $R_{bm} = 528 \text{ МПа},$ $HKN = 25,9 \Gamma \Pi a,$ $K_{Ic} = 5,4 \text{ МПа·м}^{1/2}$	
3388356 ***	Мікросопла і розмельні кулі		Сопла і ущільнення

Зносостійкість усіх матеріалів знижується зі збільшенням кута атаки абразивних частинок (рис. 16). При найменшому куті атаки 15° зносостійкість керамічних матеріалів максимальна і вона у 15–20 разів вища, ніж за кута атаки 90°. Зносостійкість одержаних B_4C -матеріалів у 3,4–10,3 рази перевищує зносостійкість реакційнозв'язаного SiC за всіх кутів атаки абразивних частинок.

Встановлено, що матеріали B_4C –(5÷10)% Ti $B_2 \in$ *найстійкішими* при *аероабра*зивному зношуванні (криві 2, 3 на рис. 16) і їх зносостійкість у 1,4–1,7 разів вища за зносостійкість полікристалічного B_4C .



Рис. 16 – Залежність відносної зносостійкості є від кута атаки α абразивних частинок для кераміки: B₄C (1), B₄C–5% TiB₂ (2), B₄C–10% TiB₂ (3), B₄C–15% TiB₂ (4), реакційно–зв'язаний SiC (5)

механізмом Переважаючим руйнування за малих кутів атаки (15°) абразивних частинок є стирання, а за великих кутів атаки (90°) спочатку відбувається вибивання міжзернової фази дибориду титану, а потім спостерігається крихке руйнування за рахунок видалення зерен В₄С. Працездатність отриманих гетеромодульних матеріалів В₄С-ТіВ₂ підтверджена актом дослідно-промислового випробування керамічних сопел для аероструминної обробки на ДП «Завод 410 ЦА».

Розроблено метод експресоцінки стійкості до *гідроабразивного зношування* у пульпі з води та піску СМС-матеріалів шляхом вивчення

корозійної стійкості по густині струму розчиненя *i* при вибраному потенціалі φ . Встановлено, що найвищу корозійну стійкість має гарячепресований композиційний матеріал B₄C–10% TiB₂, який поєднує високу твердість *HKN* 22,4 ГПа з підвищеною тріщиностійкістю $K_{\rm Ic}$ 5,3 МПа·м^{1/2}.

Проведена експрес–оцінка *корозійної стійкості* композитів в агресивному середовищі 5% HCl в залежності від складу гарячепресованої B₄C–VC–кераміки шляхом співставлення анодних потенціодинамічних кривих. Показано, що найперспек-



Рис. 17 – Потенціодинамічні криві анодного розчинення в 5% HCl кераміки, виготовленої з B₄C (*1*), B₄C–2,5% VC (*2*), B₄C–5% VC (*3*), B₄C–10% VC (*4*), B₄C–15% VC (*5*), VC (*6*)

тивніші для ущільнень при транспортуванні агресивних хімічних реагентів є композити, виготовлені $B_4C-(2,5\div5)\%$ VC. Вони 3 найвищу стійкість поєднують корозійну (див. криві 2 і 3 на рис. 17) з високою $R_{\rm bm} = 460 \ {\rm M\Pi a},$ тріщиностійкістю міцністю $K_{\rm Ic} = 3,8$ МПа м^{1/2} та достатньою твердістю. З розроблених матеріалів виготовлені корозійностійкі керамічні торцеві ущільнення для відцентрових насосів, які пройшли досліднопромислове випробування на ТзОВ МНВЦ «Епсілон ЛДТ».

Видалення дефектного поверхневого шару під час електролітичного травлення поверхні дозволило вперше спостерігати гомогенне зародження дислокацій в карбіді бору при зануренні індентора Берковича. На кривій занурення індентора (рис. 18) у В₄С при навантаженні $P_c \sim 8$ мН і переміщенні ~80 нм спостерігається *рор-іп*. В цей же час залежність середнього контактного тиску (СКТ) від переміщення індентора для B₄C зростає від нуля до 49,7 ГПа, після утворення сходинки СКТ падає до 45 ГПа і потім не змінюється. Отже, *pop–in* на кривій занурення індентора в карбіді бору – це перехід від пружної до *пружнопластичної деформації*



Рис. 18 – Діаграма занурения індентора Берковича для $B_4C(1)$ та залежність СКТ від переміщення вершини індентора (2)



Рис. 19 – Експериментальна (○) і розрахункові (▼1, •2) криві пружного занурення індентора Берковича для В₄С; модуль пружності дорівнює 520 ГПа (▼, 1) і 440 ГПа (•, 2)

Найкращий наноконтакті. збіг в експериментальної і розрахункової кривої пружного занурення індентора Берковича для В₄С отримано при значенні модуля пружності 440 ГПа (рис. 19). Для сферичного індентора максимальні зсувні напруження τ_{3} В області контакту: $\tau_{3} \approx 0,47 p_{\rm cp}$, де $p_{\rm cp}$ - середній контактний тиск. Зсувні напруження в контакті в момент пружнопластичного переходу наближаються до теоретичної міцності В₄С при зсуві, а СКД – до теоретичної (пружної) твердості.

Близькість величини максимальних зсувних напружень в момент зародження пластичної течії до теоретичної міцності В₄С при зсуві вказує на те, що відбулося гомогенне зародження першої дислокаційної петлі в області контакту в результаті локальної втрати стійкості кристалографічної ґратки. Експериментально оцінена теоретична міиність при зсуві кардорівнює 23 ГПа біду бору $(\sim G/9).$ Визначена гранична твердість карбіду бору складає 50 ГПа. Низька рухливість дислокацій в B₄C приводить до того, що його гранична твердість (50 ГПа) близька до пружнопластичної (45 ГПа).

Розроблено комп'ютерну модель зображення структури (програма OOF2, програмне середовище Python) та проведено порівняльний аналіз зростання тріщини в мікроструктурах матеріалів основі карбіду бору: B_4C , $B_4C-15\%$ TiB₂, $B_4C-7\%$ Al₂O₃ (рис. 20). В табл. 6 наведена характеристика B_4C -композитів та порівняння експериментальних даних з результатами розрахунків тріщиностійкості K_{Ic} .

	-	37		• •		• •	~
	6	Vonotemo	nuomuno	MOTO10 10 11D	D T/O	$n h 1 \pi \tau$	00011
гаолиня	() -		пистика	матспашк	3 8 4		
Гаозпіцл	0	1 Iupunto	privilina	mareplasil	5 114	род	00p,
		1	1	1			

No	Опис матеріацу	$K_{\mathrm{I}c}, \mathrm{M}\Pi\mathrm{a}\cdot\mathrm{m}^{1/2}$		
J 12	Onne mareplany	експер.	розрах.	
1	Монофазний B ₄ C	2,5	2,9	
2	В ₄ С-15% TiB ₂ (високомодульні включення 2 мкм-7 мкм)	6,0	7,5	
3	B ₄ C-7%Al ₂ O ₃ (низькомодульні включення 0,2 мкм-0,3 мкм)	3,9	5,0	



Рисунок 20 – Розвиток тріщини в керамічних матеріалах: B₄C (1), B₄C–15% TiB₂ (2), B₄C–7% Al₂O₃ (3)

Найбільшу енергію руйнування має мікроструктура кераміки В₄С-ТіВ₂ внаслідок затримки тріщини перед високомодульними включеннями ТіВ2 мікронного розміру. Розроблена дозволяє визначати методика енергетичні витрати на зростання тріщини, оцінити тріщиностійкість гетеромодульного матеріалу, що проектується та оптимізувати його структуру.

Має місце розходження розрахункових і експериментальних значень тріщиностійкості. Це пояснюється неврахуванням у розрахунковій моделі ряду факторів, що впливають на поведінку тріщини на мікроструктурному рівні. Однак тенденція в розрахунках має загальну зако-

номірність: матеріали з більш високим *реальним* коефіцієнтом тріщиностійкості мають більш високе розрахункове значення. Невраховані в моделі керамічного матеріалу пористість та залишкові температурні напруження, очевидно, знижують його тріщиностійкість.

В шостому розділі наведені результати теоретичної та експериментальної *оцінки діелектричної проникності* є вільноспечених композитів AlN–Mo для оптимізації структурних параметрів матеріалу з діелектричною матрицею і металічними включеннями за умови відсутності макроскопічної електропровідності. Визначено вплив структури композитів AlN–Y₂O₃–нано(SiC–C) на *твердість, явища переносу* і рівень *поглинання* електромагнітної енергії. Для двофазного композиту запропоновано співвідношення: $L \approx c \times \varepsilon \times tg\delta/\rho$, яке дозволяє оцінити величину *поглинання* L по концентрації поглинаючої фази *c*, діелектричній проникності є, тангенсу кута діелектричних втрат $tg\delta$ і питомому електричному опору ρ , і *порівняти між собою* різні матеріали *об'ємних поглиначів* для використання в HBЧ–приладах.

Результати оцінки діелектричної проникності (є) наведені на рис. 21. Цифри на кривих – це відношення діелектричної проникності композиту є до діелектричної проникності непровідної матричної фази $\varepsilon_{\rm d}$. Максимальні значення діелектричної проникності в композитах з провідними частинками *сфероїдного* виду складають $\varepsilon = 22-24$, при діелектричній проникності діелектричної матриці AlN $\varepsilon_{\partial} = 8-8,5$. Розрахована та побудована гранична перколяційна лінія $p_{\rm c}$ (позначена штрихами на рис. 21), яка визначає можливі значення Θ до порогу перколяції при різній об'ємній концентрації частинок *c*. На теоретичній граничній перколяційній лінії $p_{\rm c}$ точкою (•) відмічена максимально досяжна діелектрична проникність ($\varepsilon/\varepsilon_{\partial}$)_{макс} = 2,8 при



Рисунок 21 – Теоретично визначені залежності фактора форми θ від об 'ємного вмісту провідних сфероїдних частинок *с*. Цифри на кривих – співвідношення є композиту до ε_{∂} непровідної матричної фази; експериментальними точками (о) відмічено композити: к*1* – AlN–16,6% Mo з θ =2,4; к2 – AlN–17,9% Mo з θ =2,9; к3 – AlN–24,0% Mo з θ =1,3



Рисунок 22 – Залежність відношення теоретично визначених значень $\varepsilon/\varepsilon_{\pi}$ до максимальної величини ($\varepsilon/\varepsilon_{\pi}$)_{макс} = 2,8 від фактора форми θ , при відношенні провідних сфероїдних та сферичних частин 100:0 (*1*), 80:20 (*2*) та 50:50 (*3*)

оптимальному значенні фактора форми $\theta_{\text{теор}} = 3,9$ та об'ємному вмісті провідних сфероїдних частинок Мо $c_{\text{теор}} = 17,5\%$. Експериментальні AlN-композити з різним

вмістом провідної фази молібдену позначено точками к1 – к3. Поряд показана їх мікроструктура.

Позитивною якістю композитів з частинками *сфероїдного* виду (крива *l* на рис. 22) є *широкий інтервал* значень фактора форми, при якому можливо отримати в композиті максимальні значення діелектричної проникності.

Характеристика структурного стану модельної системи діелектричного композиту $AlN-Y_2O_3$ -нано-(SiC-C) включала дослідження *явищ переносу* (електропровідності та теплопровідності) і *оптичних характеристик* за допомогою коливальної (рама-

нівської) спектроскопії, мікрорентгеноспектрального і рентгенівського аналізів та вивчення взаємодії структури з мікрохвильовою енергією.



Рисунок 23 – Структура композиту вільно спеченого (1800 °С, N₂, 1 год) з AlN-Y₂O₃-16% нано-(SiC-C) Нано-(SiC-C) розчиняється в кристалічній ґратці гексагонального AlN, тому за результами MPCA в усіх зернах композиту (рис. 23) присутній і C, і Si. Кількість дефектів зростає на порядок, бо до точкових дефектів, утворених внаслідок присутності кисню, додаються дефекти, утворені при розчиненні в гратці нітриду алюмінію кремнію і вуглецю.

Серед активних раманівських мод нітриду алюмінію сильною є дозволена неполярна мода E_2^{high} , пов'язана з коливаннями атомів Al та N, її уширення характеризує концентрацію точкових дефектів структури, обумовлених присутністю домішкового кисню. Розширення рама-

нівського піка E_2^{high} (рис. 24, б, табл. 7) в композиті у порівнянні з еталоном свідчить про утворення твердого розчину між AlN і SiC. Саме утворення твердого розчину 2*H*-AlN-6*H*-SiC забезпечує високі значення твердості $HV_{15H} = 15,3$ ГПа.



Рисунок 24 – Раманівські спектри еталонного зразка AlN (*a*) та одержаного вільним спіканням композиту AlN–Y₂O₃–16% нано–(SiC–C) (б)

Таолиця 7 – Пашвширина рамані	\mathbf{L}_2	теплопровід	
Зразки нітриду алюмінію різного генезису	Напівширина піка E_2^{high} см ⁻¹	λ, Вт/(м·К)	Примітка
pisitor o remesitely			
Mouorpuotor AIN	50	—	Perlin, 1993
монокристал Ану	3	_	Kuball, 2001
Вільноспечений	2,1 (без кисню)	—	McNeil, 1993
полікристалічний AlN	4,7 (2,5% кисню)	—	
Вільноспечений: без добавок	7,9	110	$L_{22} = 2010$
з оксидом ітрію	6,5	240	Lee, 2010
ГП (еталон) полікристаліч. AlN	9,5	53	рис. 24, а
Вільноспечений	76,2		
AlN-Y ₂ O ₃ -16% нано-(SiC-C)	75,0	35	рис. 24, б

	•	•	r high ·	• • •	A 1NT
аолиня / – Напівни	рина раманів	ського піка	E_2^{max} 1 теплої	провілність л	AIN
		• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	-2		'

У діапазоні частот (9,5–10,8) ГГц коефіцієнт поглинання енергії мікрохвиль L матеріалу AlN–Y₂O₃–нано–(SiC–C) з ростом кількості добавки (SiC–C) з 16% до 32% (рис. 25) лінійно зростає майже у чотири рази з 3,0 дБ/см до 11,5 дБ/см.

Питомий електричний опір AlN–композиту із підвищенням температури знижується з 3×10^6 Ом·см (290 K) до 1×10^6 Ом·см (500 K), що типово для діелектриків та напівпровідників (рис. 26). Енергія активації електропровідності композиту AlN– Y_2O_3 –16% (SiC–C) в інтервалі (385–500) К становить 0,09 еВ, а у (290–385) К – 0,04 еВ. Вона характерна для *домішкового механізму провідності* в AlN.







Експериментально встановлено, що між теплопровідністю і рівнем поглинання, як правило, існує *обернена* залежність. При додаванні 2% Мо (замість SiC) у композит AlN-4% Y₂O₃-50% SiC коефіцієнт поглинання *L* знижується з 39 дБ/см до 37 дБ/см, але при цьому теплопровідність λ зростає у 1,5 рази до 54 Вт/(м·К) (табл. 8). При введенні в композит 8% Мо діелектрична проникність є зменшується у 1,5 рази до (20,4 ± 0,2), а діелектричні втрати (*tg* δ) знижуються втричі до (46 ± 2). Необхідно обирати потрібний склад з врахуванням усіх характеристик матеріалу.

Визначено оптимальний склад композиту AlN–4% Y_2O_3 –46% SiC–4% Мо, що забезпечує зниження пористості до 3%, *одночасне підвищення* як коефіцієнта поглинання до (42 ± 3) дБ/см – на 15%, так і теплопровідності до (65 ± 3) Вт/(м·К) – на 20%. Особливістю цих композитів є їх *підвищена термостабільність*, обумовлена протилежними температурними коефіцієнтами електроопору напівпровіднику SiC та тугоплавкого металу Мо. За результатами роботи подані: заявка на корисну модель № и 201807547 за 05.07.18 р. та заявка на винахід № а 201807548 за 05.07.18 р.

Для *двофазного* композиту запропоновано співвідношення: $L \approx c \times \varepsilon \times tg\delta/\rho$, яке дозволяє оцінити величину *поглинання* L по відомій концентрації поглинаючої фази c, діелектричній проникності є, тангенсу кута діелектричних втрат $tg\delta$ і питомому електричному опору ρ , а також *порівняти між собою* різні матеріали поглиначів для їх використання в HBЧ–приладах.

Позитивними якостями розроблених матеріалів на основі AlN (табл. 9, рис. 27) є значні рівні поглинання НВЧ-випромінювання, висока теплопровідність і міцність, низька густина, екологічно чисте виробництво і нешкідливість готових матеріалів, можливість їх утилізації, порівняно невисока вартість.

Таблиця 8 – Склад і характеристика вільноспечених AlN–композитів: пористість П, теплопровідність λ, діелектрична проникність ε, тангенс кута діелектричних втрат *tg*δ, коефіцієнт поглинання HBЧ–енергії L

Склад композиту, %	П %	λ,	C	<i>tg</i> δ,	L,
(за масою)	11, 70	Вт/(м∙К)	С	×10 ⁻³	дБ/см
AlN-4Y ₂ O ₃ -48SiC-2Mo	6	54 ± 3	$26{,}5\pm0{,}5$	100 ± 5	37 ± 3
AlN-4Y ₂ O ₃ -46SiC-4Mo	3	65 ± 3	$26,0 \pm 0,5$	80 ± 5	42 ± 3
AlN-4Y ₂ O ₃ -42SiC-8Mo	2	49 ± 2	$20{,}4\pm0{,}2$	46 ± 2	45 ± 3
AlN-4Y ₂ O ₃ -50SiC [Т.Сербенюк]	8	37 ± 2	$31,0 \pm 0,5$	150 ± 10	39 ± 3
AlN-4Y2O3-40Mo [І.Фесенко]	< 1	76 ± 4	$26{,}5\pm0{,}5$	100 ± 5	35 ± 2

Таблиця 9 – Фізико-механічні та функціональні властивості AlN-матеріалів

Дисперсний порошок AlN								
ГП		Активуючі,	добавки (Y ₂ O ₃)					
$\lambda = 50 \text{ Bt/(M·K)}$	ГП	ГП Вільне спікання						
ρ = 10 ¹³ Ом∙м	λ= 90 Вт/(м·К)	90 Вт/(м.К) Добавки Добавки Добавки						
	$\rho = 10^{13} \text{ Om} \cdot \text{M}$	10^{13} OM·M TiN, TiC, TiB ₂ Mo, W SiC, hahoSiC-						
	ε = 9,5 (91 П ц)	$\lambda = 73 - 87 \text{ BT/(M·K)}$	$\lambda = 70 - 85 \text{ BT/(M·K)}$	λ = 35 - 80 BT/(M·K)				
		<i>HV</i> ₁₅ =10,5–12,6 ГПа	$HV_{15} = 10,5$ ГПа	<i>HV</i> ₁₅ =10,2–15,3 ГПа				
		ε = 15-24 (3,2 ΓΓμ) $tg\delta = 0,025$	ε = 11-23 (3,0 ΓΓμ) tgδ = 0,022	<i>L</i> = 3–36 дБ/см (9,5–10,8 ГГц)				





Кулі (ø75 мм)

Підкладки для мікрохвильових приладів Contraction of the second

Деталі (металізовані

AlN-ізолятори) для

поглинання мікрохвиль



Триступеневий колектор широкосмугової малогабаритної лампи біжучої хвилі

Рисунок 27 – Приклади застосування вільноспечених AlN-матеріалів

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

В роботі вирішено науково-технічну проблему створення високотехнологічної кераміки з покращеними фізико-механічними, фізико-хімічними та функціональними характеристиками шляхом встановлення структурних механізмів спікання тугоплавких карбідів і нітридів з гетеродесмічними міжатомними зв'язками, закономірностей формування їх мікроструктури та направленого керування властивостями композитів. Проблема розв'язана шляхом зміни дисперсності вихідних нано- та су-

бмікронних порошкових композицій, їх фазового складу, прискіпливого визначення закономірностей вільного спікання за різних термодинамічних умов та реакційного спікання під тиском гетеромодульних матеріалів. Розроблено і виготовлено кераміку придатну для роботи в умовах жорсткого абразивного зношування, агресивних корозійних середовищ, збільшених теплових навантажень, що підвищило ефективність використання виробів та оснастки у різних галузях машинобудування.

1. Виявлено стадійність при вільному спіканні нанодисперсних порошків тугоплавких фаз проникнення TiN, TiC, яка обумовлена розвитком різних механізмів твердофазних *структурних перетворень*: формування безпористих агрегатів нанодисперсних частинок \rightarrow монокристалізація агрегатів (формування центрів рекристалізації) \rightarrow збиральна рекристалізація, та поліпшення здатності до спікання матеріалів у ряду TiC \rightarrow TiN \rightarrow TiN_xO_y \rightarrow TiO. Особливістю є те, що центрами зростання зерен стають не вихідні *нанодисперсні* частинки, а *монокристальні утворення* на їх основі (розміром ~ 0,15 мкм). Доведено, що протікання *збиральної рекристалізації* не залежить від кристалічної структури тугоплавких сполук. Показано, що присутність домішок кисню і існування вакансій в підґратці титану активує *дифузійну коалесценцію* (хемокоалесценцію), яка сприяє швидкій монокристалізації агрегатів.

2. Активовано дифузійні транспортні механізми за рахунок використання нанодисперсних композицій Si₃N₄–Y₂O₃–Al₂O₃–(ZrO₂) і розроблено процес рідкофазного спікання з високою відтворюваністю результатів для виготовлення щільної *самоармованої* кераміки зі сформованими *in situ* анізотропними субмікронними зернами, трансформаційним зміцненням внаслідок фазового перетворення в ZrO₂, низьким вмістом склофази, міцністю $R_{\rm bm} > 1000$ МПа, підвищеною тріщиностійкістю до $K_{\rm Ic} = 6,6$ МПа·м^{1/2} і *HKN* до 15,9 ГПа. Застосування спеціальних технологічних підходів – попередньої газотермічної обробки нанопорошків – за рахунок зменшення вдвічі розміру зерна та підвищення до 70% вмісту анізометричних зерен з високим фактором форми, забезпечило зменшення розсіювання і підвищення рівня міцності $R_{\rm bm}$ на 10% до 1060 МПа, $K_{\rm Ic}$ – на 30% до 8,5 МПа·м^{1/2}, *HKN* – до 17,6 ГПа.

3. Для високотемпературного використання вільноспечених Si_3N_4 -матеріалів вивчено механізм окиснення на повітрі до 1600 °С та встановлено вплив вмісту і складу зв'язуючої фази на швидкість процесу, що контролюється дифузією кисню крізь утворений на поверхні розділу окалина – кераміка безперервний шар кристобаліту (β -SiO₂) та додатковий дифузійний бар'єр з прошарку збагаченого Si₂ON₂.

4. Визначено вплив структурних факторів (щільності, розміру зерна, міжзернової оксидної фази) на теплопровідність Si_3N_4 -кераміки. Показано, що найзначнішу роль грає розподіл і товщина склофази (присутність кисню) та вміст домішок алюмінію (утворення твердого розчину SiAlON), оскільки теплопровідність падає через скорочення вільного пробігу фононів внаслідок різниці мас атомів і утворення вакансій, які працюють, як місця розсіювання фононів.

5. Вперше зафіксовано явище різкого пружнопластичного переходу (*pop-in*) при нанодеформуванні B_4C . Визначена гранична твердість B_4C складає 50 ГПа. Експериментально оцінена теоретична міцність при зсуві B_4C дорівнює 23 ГПа (*G*/9).

6. Визначено закономірності процесу *реакційного спікання* під тиском та виявлено структурні особливості утворення матеріалів у системах B₄C–(VC–TiH₂), B₄C– (TiB₂–TiH₂). Встановлено, що утворення та розклад твердих розчинів Ti–(V)–B–C(– O) забезпечує *дисперсійне* зміцнення композитів за рахунок утворення *in situ* диборидів TiB₂–TiB₂–*вторинний* та VB₂–TiB₂ та обумовлює зростання тріщиностійкості до 60% і міцності до 40% у порівнянні з монофазним B₄C.

7. Встановлено закономірності *аероабразивного зношування* матеріалів B_4C -Ti B_2 за різних кутів атаки абразивних частинок. Максимальна зносостійкість спостерігається за найменшого кута атаки 15° і вона у 20 разів вища, ніж за кута атаки 90°. Переважаючим *механізмом руйнування* за малих кутів атаки є стирання, а за великих кутів атаки – крихке руйнування за рахунок видалення зерен B_4C .

8. Для підвищення експлуатаційних характеристик вивчено корозійну стійкість в агресивному середовищі 5% HCl в залежності від складу кераміки шляхом співставлення анодних потенціодинамічних кривих. Показано, що найвищу корозійну стійкість мають СМС-композити складу $B_4C-(2,5\div5)$ % VC. Розроблено метод експрес-оцінки стійкості до гідроабразивного зношування СМС-матеріалів у пульпі з води з піском. Встановлено, що найвищу корозійну стійкість має композиційний гарячепресований матеріал $B_4C-10\%$ TiB₂, який поєднує високу твердість *HKN* 22,4 ГПа і тріщиностійкість K_{Ic} 5,3 МПа·м^{1/2}

9. Розроблено комп'ютерну модель та проведено порівняльний аналіз зростання тріщин в мікроструктурах гетеромодульних матеріалів B₄C–MeB₂, що дозволяє визначати енергетичні витрати на зростання тріщини, проводити оцінку тріщиностійкості матеріалу, що проектується, та оптимізувати його структуру.

10. Оптимізовано структурні параметри композиційного матеріалу AlN–Mo з діелектричною матрицею і металічними включеннями для досягнення максимальної діелектричної проникності композиту $\varepsilon(c, \theta)$ за умови відсутності макроскопічної електропровідності. Розрахована гранична перколяційна лінія $p_c(c)$. Визначена максимально досяжна діелектрична проникність $\varepsilon/\varepsilon_0 = 2,8$ при оптимальному значенні фактора форми $\Theta = 3,9$ та об'ємному вмісті 17,5% провідної фази молібдену.

11. Для підвищення експлуатаційних характеристик визначено вплив структури композитів AlN–Y₂O₃–нано(SiC–C) на твердість, *явища переносу* (теплопровідність, електропровідність), питомий *електричний опір* в температурному інтервалі (290–500) К і *поглинання* електромагнітної енергії у мікрохвильовому діапазоні.

12. Для двофазного композиту запропоновано *оцінку* величини поглинання L згідно співвідношення: $L \approx c \times \varepsilon \times tg\delta/\rho$, з урахуванням концентрації поглинаючої фази c, діелектричної проникності ε , тангенса кута діелектричних втрат $tg\delta$ і питомого електричного опору ρ , яке да ε можливість *порівняти* між собою різні матеріали поглиначів для використання їх в НВЧ–приладах.

13. Отримані результати є основою технології виготовлення методами вільного спікання та реакційного спікання під тиском перспективних композитів, працездатність яких підтверджена актами дослідно-промислового випробування керамічних сопел для аероструминної обробки на ДП «Завод 410 ЦА», зносостійкої оснастки для деформуючого інструменту (фільєр) – на заводі «Укркабель», корозійностійких керамічних торцевих ущільнень для відцентрових насосів – на ТзОВ МНВЦ «Епсілон ЛДТ», діелектричної високотеплопровідної кераміки для ізоляції та відводу тепла – у НДІ автоматизації експериментальних досліджень НТТУ «КПІ» ім. Ігоря Сікорського.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

Монографії:

1. Фесенко І. П. / Алюмонітридні функціональні матеріали, одержані з нанодисперсних та мікронних порошків гарячим пресуванням та вільним спіканням / І. П. Фесенко, М. М. Прокопів, В. І. Часник, **О. Н. Кайдаш**, Г. С. Олійник, М. А. Кузенкова // Монографія ред. М.В.Новікова. К.: ІВЦ АЛКОН, 2015. 172 с. (*Здобувач* проаналізувала структуру і їі зв'язок з діелектричними характеристиками композитів).

2. Фесенко І. П. / Теплопровідність надтвердих матеріалів: Теоретична оцінка. Експериментальне визначення. Довідник. 2-ге вид. / І. П. Фесенко, В. З. Туркевич, М. М. Прокопів, О. М. Кайдаш, О. О. Бочечка, Н. В. Сергієнко, В. І. Часник, Т. Б. Сербенюк, В. С. Мошіль, О. В. Харченко, В. Б. Свердун, В. І. Лавріненко, В. М. Ткач, О. С. Осіпов, В. В. Івженко, О. П. Подоба, А. А. Марченко, М. П. Гадзира. Н. К. Давидчук, Г.С.Олійник, О. Б. Згалат–Лозинський. А. В. Букетов, Г. П. Кисла, Ю. О. Струміна, Ю. М. Туз, В. В. Стрельчук, О. Ф. Коломис, Я. О. Подоба, Л. В. Відута, В. Б. Нечитайло, Е. С. Геворкян, Д. В. Часник, Я. В. Мартинюк. Корсунь-Шевченківський : ФОП Майдаченко І. В., 2018. 68 с. (Здобувач визначила вплив структури на теплопровідність Si₃N₄₋кераміки).

Статті у виданнях, що входять до Міжнародних наукометричних баз:

3. Kryl Ya. A. Some physico-chemical and technological properties of silicon nitride powders / Ya. A. Kryl, **O. N. Kaidash**, E. Yu. Pavlova // J. Superhard Materials. 1993. V. 15, No. 3. P. 23–30. (*Здобувач* проаналізувала порошки Si₃N₄ різного походження).

4. Kaidash O. N. Properties of nanomaterials of the Si_3N_4 -Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ system / O. N. Kaidash // J. Superhard Materials. 1998. V. 20, No. 1. P. 34–40.

5. **Kaidash O. N.** Activated sintering and interaction in the titanium nitride – nickel system / O. N. Kaidash // Ceramics International. 1998. V. 24, No. 2. P. 157–162. doi: 10.1016/S0272–8842(97)00046–1.

6. **Kaidash O. N.** Evolution of the grain structure during sintering nanodispersed powders of carbide and nitride titanium / O. N. Kaidash // J. Superhard Materials. 1998. V. 20, No. 6. C. 26–36.

7. Kaidash O. N. The influence of ZrO_2 on the formation of structure and properties of materials prepared from nanodispersed Si_3N_4 – Al_2O_3 – Y_2O_3 composites / O. N. Kaidash, N. V. Danilenko, V. M. Vereshchaka // J. Superhard Materials. 1999. V. 21, No. 6. P. 63–70. (*Здобувач* самостійно одержала з нанокомпозицій Si_3N_4 -матеріали, встановила закономірності формування структури та фізико-механічних властивостей).

8. Kaidash O. N. Effect of oxygen on sintering plasmachemical powders of nonoxide high-melting compounds / O. N. Kaidash // Ceramics International. 2000. V. 26, No. 3. P. 303–313. doi: 10.1016/S0272–8842(99)00057–7.

9. Kaidash O. N. Special Features of Structural Transformations in Sintering a Nanodispersed Monophase Powder of Titanium Nitride Produced by Plasmachemical Synthesis / O. N. Kaidash // J. Superhard Materials. 2010. V. 32, No. 4. P. 236–249. doi: 10.3103/S1063457610040039.

10. Ivzhenko V. V. Special features of the formation of the structure and properties of the materials from the $B_4C - TiH_2$ powder system in reaction sintering under pressure / V. V. Ivzhenko, **O. N. Kaidash**, G. F. Sarnavskaya, S. N. Dub, V. A. Popov,

L. M. Bologova, S. A. Lisovenko // J. Superhard Materials. 2011. V. 33, No. 1. P. 34–43. doi: 10.3103/S1063457611010059. (*Здобувач* одержала кераміку B₄C–TiB₂ та провела аналіз розвитку структури).

11. **Kaidash O. N.** Heat conductivity, physico-mechanical properties and interrelations of them and structures of pressureless sintered composites produced of Si_3N_4 -Al_2O_3-Y_2O_3(-ZrO_2) nanodispersed system / O. N. Kaidash, I. P. Fesenko, Ya. A. Kryl // J. Superhard Materials. 2014. V. 36, No. 2. P. 96–104. doi: 10.3103/S106345761402004X. (*Здобувач* рідкофазним спіканням одержала Si₃N₄-матеріали, дослідила структуру та визначила вплив основих факторів на теплопровідність).

12. Ivzhenko V. V. Study of aeroabrasive wear of hot-pressed materials of the B_4C -Ti B_2 system / V. V. Ivzhenko, A. O. Kryl', Ya. A. Kryl', O. N. Kaidash, A. A. Leshchuk, S. N. Dub, G. F. Sarnavskaya // J. Superhard Materials. 2014. V. 36, No. 3. P. 187–192. doi: 10.3103/S106345761403006X. (Здобувач одержала композити, виявила особливості структури, встановила її взаємозв'язок з аероабразивною стійкістю).

13. Dub S. N. Initiation of a plastic flow in boron carbide at nanoindentation / S. N. Dub, V. I. Kushch, **O. N. Kaidash**, V. P. Sereda, T. S. Panasyuk // J. Superhard Materials. 2015. V. 37, No. 1. P. 8–13. doi: 10.3103/S1063457615010025. (Здобувач підготувала В₄С-матеріали і електролітично протравила шліфи для виявлення границь зерна).

14. Fesenko I. P. Studies of the ceramic material produced by pressureless sintering from the AlN–Y₂O₃–(Si–C) powder composition using electron microscopy, Raman spectroscopy and measurements of the thermal conductivity and microwave radiation / I. P. Fesenko, V. I. Chasnyk, O. F. Kolomys, **O. M. Kaidash**, N. K. Davydchuk, T. B. Serbenyuk, E. F. Kuz'menko, M. P. Gadzyra, O. O. Lyeshchuk, V. V. Strel'chuk, V. B. Galyamin, S. V. Tkach, E.I. Fesenko, P.S. Shmegera, Yu. I. Azima, H. Recht, H. Vollstädt // J. Superhard Materials. 2015. V. 37, No. 2. P. 73–81. doi: 10.3103/ S1063457615020021. (*Здобувач* самостійно вільним спіканням отримала AlN–матеріали, дослідила особливості структури та визначила вплив основних факторів на теплопровідність).

15. Chasnyk V. I. Theoretical and Experimental Estimations of the Dielectric Permittivity of AlN–Mo Pressureless Sintered Composites at the Frequencies of 3.2–10.0 GHz / V. I. Chasnyk, I. P. Fesenko, **O. M. Kaidash**, V. I. Kushch, G. P. Zakharchuk // J. Superhard Materials. 2017. V. 39, No. 4. C. 230–242. doi: 10.3103/S1063457617040037. (*Здобувач* вільним спіканням отримала AlN–матеріали, виявила особливості морфології зерен провідної фази та визначила вплив структурних факторів на діелектричну проникність).

16. Kaidash O. N. Corrosion resistance of the hot–pressed B_4C –VC ceramic system / O. N. Kaidash, V. Z. Turkevych, M. A. Marinich, I. P. Fesenko, V. S. Belovol, V. N. Tkach // J. Superhard Materials. 2018. V. 40, No. 3. P. 222–225. doi: 10.3103/S1063457618030103. (Здобувач самостійно отримала ГП композити, дослідила фазовий склад, структуру та встановила її взаємозв'язок з корозійною стійкістю матеріалів в соляній кислоті).

Статті у фахових виданнях:

17. Атаманенко Б. А. Исследование эллипсометрических параметров зеркально отраженного света в области электронного поглощения TiN, Ti(CN), TiC / Б. А. Атаманенко, **О. Н. Кайдаш**, Л. И. Робур, В. П. Сорока, И. А. Шайкевич // Сверхтвердые материалы. 1992. № 1. С. 21–26. (*Здобувач* самостійно одержала матеріали системи з TiN–TiC та дослідила їх структуру і встановила зв'язок з оптичними характеристиками). 18. Ивженко В. В. Кинетические закономерности горячего прессования СМСкомпозитов B₄C-15(VC-TiH₂) / В. В. Ивженко, **О. Н. Кайдаш**, Н. М. Про-копив, П. П. Иценко, Г. Ф. Сарнавская // Породоразрушающий и металообраба-тывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. научн. тр. Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2015. Вып. 18. С. 440-444. (*Здобувач* самостійно отримала ГП композити, дослідила фазовий склад та структуру, встановила її взаємозв'язок з рівнем фізико-механічних характеристик).

19. Ивженко В. В. Получение композитов B₄C–TiB₂ с повышенной вязкостью разрушения / В. В. Ивженко, **О. Н. Кайдаш**, Г. Ф. Сарнавская, В. А. Попов // Породоразрушающий и металлобрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. тр. Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля НАН Украины, 2010. Вып. 13. С. 235–239 (*Здобувач* самостійно одержала матеріали та встановила зв'язок структури композиту з рівнем механічних характеристик).

20. Кайдаш О. Н. Кинетика высокотемпературного окисления нанокерамики Si₃N₄–Al₂O₃–Y₂O₃–ZrO₂ / О. Н. Кайдаш // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. научн. тр. Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2011. Вып. 14. С. 565–571.

21. Кайдаш О. Н. Свободное спекание и свойства нанодисперсной системы $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3$ / О. Н. Кайдаш // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2011. Т. 9, Вип. 4. С. 895–902.

22. Ивженко В. В. Горячепрессованные многофункциональные керамические материалы на основе ковалентных соединений / В. В. Ивженко, О. Н. Кайдаш, Г. Ф. Сарнавская, В. А. Попов // Вісник українського матеріалознавчого товариства. 2011. Вип. 4. С. 76–84. (Здобувач самостійно виготовила композити на основі нітриду кремнію та карбіду бору та сформулювала закономірності розвитку структури).

23. **Кайдаш О. Н.** Спекание и свойства самоармированных материалов Si₃N₄– Y₂O₃–Al₂O₃–ZrO₂ / О. Н. Кайдаш // Породоразрушающий и металлообраба– тывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. научн. тр. Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2012. Вып. 15. С. 579–584.

24. Кайдаш О. Н. Исследование гидроабразивного износа горячепрессованных материалов системы B₄C-TiB₂ / О. Н. Кайдаш, В. В. Ивженко, М. А. Маринич, И. П. Фесенко, Г. Ф. Сарнавская, В. Н. Ткач, В. С. Беловол // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. научн. тр. Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2013. Вып. 16. С. 497–501. (Здобувач самостійно одержала композити та дослідила структуру матеріалів, встановила взаємозв'язок структури з корозійною стійкістю матеріалів).

Матеріали конференцій, які засвідчують апробацію:

25. Kodash V. Yu. Oxidation Resistance of Silicon Nitride Ceramics with ZrO₂ Additives / V. Yu. Kodash, **O. N. Kaidash**, S. F. Korablev, N. V. Danilenko // Electrochemical Society Proceedings. 1997. V. 97–39. P. 820–831. IX International Conference on High Temperature Materials Chemistry, Pennsylvania, USA, 19–23 May 1997. (*Здобувач* виготовила композити, встановила закономірності окиснення Si₃N₄-матеріалів, очна участь).

26. Кайдаш О. Н. Влияние особенностей *in situ* сформированной структуры на свойства спеченной нанодисперсной системы Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃-ZrO₂ /

О. Н. Кайдаш // Сб. тез. Междун. конфер. «Функциональные и конструкционные материалы» Донецк : НТЦ Реактивэлектрон НАН Украины, 2009. С. 24. (заочна участь).

27. Кайдаш О. Н. Природа аномальной рекристаллизации при спекании нанодисперсного нитрида титана / О. Н. Кайдаш // Труды II Междунар. Самсоновской конференции "Материаловедение тугоплавких соединений", 18–20 мая 2010, Киев: ИПМ НАН Украины, 2010. С. 161. (очна участь).

28. Кайдаш О. Н. Свободное спекание и свойства нанодисперсной системы $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3$ / О. Н. Кайдаш // Тезисы II Междунар. научн. конф. "Нано-стуктурные материалы—2010: Беларусь—Россия—Украина". Киев: "НВК Комункомплекс Украина", 2010. С. 804. (очна участь).

29. Ивженко В. В. Конструкционная керамика на основе карбида кремния для пар трения торцевых уплотнений насосов / В. В. Ивженко, **О. Н. Кайдаш**, Г. Ф. Сарнавская, В. А. Попов // Тези доп. Міжнар. наук.-техн. конфер. «Сучасні проблеми трибології». – К.: ІВЦ АЛКОН НАН України, 2010. – С. 163. (Здобувач самостійно встановила особливості формування структури і її зв'язок з фізико-механічними властивостями гарячепресованої кераміки, очна участь).

30. Кайдаш О. Н. Самоармированные материалы, полученные свободным спеканием нанодисперсной системы Si_3N_4 – Al_2O_3 – Y_2O_3 – ZrO_2 / О. Н. Кайдаш // Тезисы 3–й Международной конференции *H*igh*M*at*T*ech 2011, 3–7 октября 2011, Киев: ИПМ НАН Украины, 2011. С. 227. (очна участь).

31. **Kaidash O. N.** The influence of ZrO_2 Additives on High–Temperature Oxidation of Si₃N₄ Ceramics / O. N. Kaidash // Труды III Междунар. Самсоновской конференции "Материаловедение тугоплавких соединений" 23–25 мая 2012, Киев: ИПМ НАН Украины, 2012. С. 109. (очна участь).

32. Ивженко В. В. Особенности горячего прессования системы B₄C–TiH₂ / В. В. Ивженко, О. Н. Кайдаш, Г. Ф. Сарнавская, В. А. Попов // Труды III Междунар. Самсоновской конференции "Материаловедение тугоплавких соединений", 23–25 мая 2012, Киев: ИПМ НАН Украины, 2012. С. 87. (Здобувач виявила особливості гарячого пресування з реакційним спіканням, очна участь).

33. Ивженко В. В. Износостойкие материалы на основе карбида бора с повышенной электропроводностью / В. В. Ивженко, **О. Н. Кайдаш**, Г. Ф. Сарнавская // Тез. докл. 4 Международной конференции *HighMatTech* 2013, 7–11 октября 2013, Киев: ИПМ НАНУ, 2013. С. 249. (*Здобувач* одержала ГП композити, дослідила фазовий склад, структуру, встановила взаємозв'язок з фізико-механічними властивостями, очна участь).

34. Евдокимов И. Н. Конечно–элементный анализ роста трещин в керамических материалах на основе В₄С / И. Н. Евдокимов, А. А. Лещук, **О. Н. Кайдаш** // Труды IV Междунар. Самсоновской конфер. "Материаловедение тугоплавких соединений", 21–23 мая 2014, Киев, Украина, ИПМ НАН Украины: Киев 2014. С. 52. (Здобувач виготовила В₄С-матеріали, провела електролітичне травлення для виявлення границь зерна та аналіз особливостей мікроструктури, очна участь).

35. Novikov M. V. Phase Transitions in BN and AlN Loaded in Diamond Anvils at Room Temperature / M. V. Novikov, L. K. Shvedov, I. A. Petrusha, I. P. Fesenko, B. Yu. Lushpenko, V. Z. Turkevich, V. I. Chasnyk, **O. N. Kaidash** // CIMTEC 2014, 13–*th* Ceramics Congress,Symposium CB, Progress in Non Conventional and Novel Manufacturing Routes to Ceramics, 8–13 June 2014, Montecatini Terme, Italy, CB : P. 20. (*Здобувач* одержала матеріали, встановила закономірності структуроутворення, заочна участь). 36. Ивженко В. В. Исследование смачиваемости материалов на основе SiC, B₄C, Si₃N₄, AlN базальтовым расплавом / В. В. Ивженко, **О. Н. Кайдаш**, Г. Ф. Сарнавская // Труды V Междунар. Самсоновской конфер. «Материаловедение тугоплавких соединений и композитов», Киев, 24-25 мая 2016. С. 19. (*Здобувач* виготовила СМС-матеріали, провела дослідження структури, очна участь).

37. Кайдаш О. Н. Структурное состояние свободноспеченных материалов AlN–Y₂O₃–(SiC–C) / О. Н. Кайдаш, І. П. Фесенко, В. І. Часник, В. В. Стрельчук, О. Ф. Коломис, С. В. Ткач // Труды VI Международной Самсоновской конференции 22–24 мая 2018, С. 48. (*Здобувач* вільним спіканням отримала AlN–матеріали, встановила розвиток структури та визначила її вплив на теплопровідність, очна участь).

додатково відображають наукові результати дисертації:

38. Олейник Г. С. Микроструктурные типы самоармированных керамик / Г. С. Олейник, Н. В. Даниленко, **О. Н. Кайдаш** // Сб. научн. трудов "Ceramics 50", Polish Ceramic Bulletin 12, Polish Academy of Science–Krakow Division Paper of the Commission on Ceramic Science Polish Ceramic Society. 1996. С. 217–234. (Здобувач проаналізувала процес спікання самоармованих Si₃N₄-композитів).

39. Кайдаш О. Н. Структурные превращения при спекании высокодисперсного порошка ТіС плазмохимического синтеза / О. Н. Кайдаш, М. А. Кузенкова, Г. С. Олейник, Н. В. Даниленко // Сб. научн. тр. Нанокристаллические материалы. НАН Украины. Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича, Киев, 1998. С. 66–79. (Здобувач самостійно виготовила матеріали з нано-ТіС, встановила особливості формування структури при різних термодинамічних умовах).

40. Ивженко В. В. Износо– и ударостойкая керамика на основе ковалентных соединений Si₃N₄, B₄C, SiC / В. В. Ивженко, **О. Н. Кайдаш**, Г. Ф. Сарнавская, В.А. Попов // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. Серия Материаловедение. НАН Украины, ИСМ им. В.Н. Бакуля. К., 2011. С. 153–161. (*Здобувач* дослідила структуру Si₃N₄, B₄C і її зв'язок з ударною стійкістю та зносостійкістю)

41. Фесенко I. П. Електричний опір вільно спеченого композиту на основі нітриду алюмінію з додаванням нанорозмірного карбіду кремнію / Фесенко I. П., Бочечка О. О., Романко Л. О., Сербенюк Т. Б., **Кайдаш О. М.,** Ткач С. В., Кузьменко Є. Ф., Часник В. І., Гадзира М. П., Давидчук Н. К., Галямін В. Б., Стрельчук В. В., Коломис О. Ф. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. научн. тр., Трускавец, 17– 22 сентября 2017. Киев: ИСМ им. В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2017. Вып. 20. С. 343– 348. (Здобувач виготовила та проаналізувала структуру кераміки).

42. Dub S. N. The ElasticPlastic Transition During Nanoindentation of Titanium Nitride / S. N. Dub , V. A. Belous, G. N. Tolmacheva, **O. N. Kaidash**, A. I. Lukyanov, Yu. P. Ushchapovskii // J. Superhard Mater. 2018. V. 40, No. 4, P. 295–297. doi: 10.3103/S106345761804010X (*Здобувач* виготовила матеріал та встановила особливості структури монофазного TiN).

АНОТАЦІЯ

Кайдаш О.М. Наукові основи формування структури і властивостей при спіканні з субмікронних тугоплавких карбідів і нітридів високотехнологічної кераміки для машинобудівної промисловості – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – Матеріалознавство – Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля Національної академії наук України, м. Київ, 2018.

У дисертації вирішено науково-технічну проблему створення високотехнологічної кераміки з покращеними фізико-механічними, фізико-хімічними та функціональними характеристиками шляхом встановлення структурних механізмів спікання тугоплавких карбідів і нітридів з гетеродесмічними міжатомними зв'язками, закономірностей формування їх мікроструктури та направленого керування властивостями композитів. Проблема розв'язана шляхом використання нано- та субмікронних порошкових композицій, зміни їх фазового складу, визначення закономірностей вільного спікання та реакційного спікання під тиском.

Захищаються результати досліджень структурних механізмів формування матеріалів з нанодисперсних TiN, TiC, радикального впливу кисню на дифузійну коалесценцію. Рідкофазним спіканням Si₃N₄-нанокомпозицій одержано самоармовану кераміку зі сформованими *in situ* субмікронними анізотропними зернами, трансформаційним зміцненням в ZrO₂, одночасним зростанням $R_{\rm bm} > 1000$ МПа і $K_{\rm Ic}$ до (6,6÷ 8,5) МПа·м^{1/2}. Вивчено вплив структурних факторів на процес окиснення на повітрі до 1600 °C і теплопровідність таких матеріалів.

Вперше при нанодеформуванні карбіду бору спостерігався різкий пружнопластичний перехід (*pop–in*), оцінена теоретична міцність на зсув (23 ГПа) та гранична твердість (50 ГПа). Вперше проведено порівняльний аналіз зростання тріщин в гетеромодульних композитах B_4C –MeB₂, оцінена тріщиностійкість та оптимізовано структуру. Встановлено, що під час реакційного спікання під тиском у B_4C –(VC– TiH₂), B_4C –(TiB₂–TiH₂) утворення та розклад твердих розчинів Ti–(V)–B–C(–O) забезпечує *дисперсійне* зміцнення за рахунок формування *in situ* диборидів TiB₂–TiB₂– *вторин*. та VB₂–TiB₂ та обумовлює зростання K_{Ic} до 60% і R_{bm} до 40%. Абразиво– та корозійностійкі торцеві ущільнення, сопла для піскоструминної обробки, зносостійка оснастка з розроблених композитів пройшли дослідно–промислові випробування.

Оптимізовано структуру AlN–Мо композиту з діелектричною матрицею і металічними включеннями для досягнення максимальної діелектричної проникності. Для порівняння двофазних композитів запропоновано оцінку поглинання *L*. Високофункціональна AlN–кераміка використана для ізоляції та відводу тепла.

Ключові слова: нітрид титану, нітрид кремнію, карбід бору, нітрид алюмінію, високотехнологічна кераміка, вільне спікання, реакційне спікання під тиском, мікроструктура, тріщиностійкість, корозійна стійкість, абразивна стійкість, поглинання

АННОТАЦИЯ

Кайдаш О.Н. Научные основы формирования структуры и свойств при спекании из субмикронных тугоплавких карбидов и нитридов высокотехнологичной керамики для машиностроительной промышленности – Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.02.01 – Материаловедение – Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля Национальной академии наук Украины, г. Киев, 2018.

В диссертации решено научно–техническую проблему создания высокотехнологичной керамики с улучшенными физико–механическими, физико-химическими и функциональными характеристиками путем установления структурных механизмов спекания тугоплавких карбидов и нитридов с гетеродесмичными межатомными связями, закономерностей формирования их микроструктуры и направленного управления свойствами. Проблема решена за счет использования нано– и субмикронных композиций, изменения их фазового состава, определения закономерностей свободного спекания и реакционного спекания под давлением. Установлены структурные механизмы формирования материалов из нанодисперсных TiN, TiC, радикальное влияние кислорода на диффузионную коалесценцию. Жидкофазным спеканием Si₃N₄–нанокомпозиций получено самоармированную керамику с образованными *in situ* анизотропными зернами, трансформационным упрочнением в ZrO₂ и одновременным ростом $R_{\rm bm} > 1000$ МПа и трещиностойкости $K_{\rm Ic}$ до (6,6÷ 8,5) МПа·м^{1/2}.

Впервые при нанодеформировании карбида бора наблюдался резкий упругопластический переход (*pop-in*), оценена теоретическая прочность на сдвиг (23 ГПа) и определена предельная твердость B₄C (50 ГПа). Впервые проведен сравнительный анализ роста трещин в хрупких гетеромодульних композитах B₄C–MeB₂, оценена трещиностойкость и оптимизирована структура. Установлено, что при реакционном спекании под давлением в B₄C–(VC–TiH₂), B₄C–(TiB₂–TiH₂) образование и распад тв. р-ов Ti–(V)–B–C(–O) обеспечивает дисперсионное упрочнение за счет формирования *in situ* диборидов TiB₂–TiB₂–*emop*. и VB₂–TiB₂ и рост K_{Ic} до 60%, а R_{bm} до 40%.

Оптимизирована структура AlN–Мо материала с диэлектрической матрицей и металлическими включениями для достижения макс. диэлектрической проницаемости. Для сравнения двухфазных композитов предложено оценку поглощения *L*.

Ключевые слова: нитрид титана, нитрид кремния, карбид бора, нитрид алюминия, высокотехнологичная керамика, свободное спекание, реакционное спекание под давлением, микроструктура, трещиностойкость, коррозионная стойкость, абразивная стойкость, поглощение

ANNOTATION

Kaidash O.M. Scientific fundamentals of formation of structure and properties during sintering from submicron refractory carbides and nitrides of advanced ceramics for the mechanical engineering – Manuscript.

Thesis for Doctor of Science (Engineering) degree in the 05.02.01 Specialty – Materials Science – V. M. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2018.

The thesis is devoted to the solution of the scientific and technical problem of the creation of advanced ceramics based on refractory carbides and nitrides with increased mechanical, chemical and functional characteristics, able to operate in conditions of rigid abrasion wear, corrosive media, increased thermal and mechanical loads in products and equipment for various branches of mechanical engineering. The problem was solved by establishing the laws of pressureless sintering, reactive sintering under pressure, the

features of microstructure formation from submicron compounds with heterodesmic interatomic bonds and control of structure–sensitive properties.

Scientific positions and research results of structural mechanisms of formation of nanopowders TiN, TiC by pressureless sintering, radical influence of oxygen on recrystallization processes are defended. Scientific principles for optimizing the structure of pressureless sintered self–reinforced Si₃N₄–materials from nanodispersed powder compositions have been developed, which made it possible to produce the dense ceramics with a high content of *in situ* formed anisometric grains with a high aspect ratio, simultaneous growth of strength to 1000 MPa and fracture toughness to (6.6÷8.5) MPa·m^{1/2}. The influence of structure on the oxidation process in the air up to 1600 °C was studied. It has been established that oxidation rate is controlled by diffusion of oxygen through a continuous layer of cristobalite (β –SiO₂) forming on the surface of the interface of scale – ceramics.

For the first time was observed *pop-in* under nanoindentation of B_4C , an experimental estimate of the theoretical shear strength has been defined as 23 GPa (*G*/9) and the ulimate (ideal) hardness has been found to be 51 GPa.

For the first time a computer model was developed and a comparative analysis of the growth of cracks in brittle heteromodule B₄C-MeB₂ materials was carried out, which makes it possible to evaluate the fracture toughness of the material and optimize its structure. It has been established that during reaction sintering under pressure in the systems B₄C-(VC-TiH₂), B₄C-(TiB₂-TiH₂) the formation and decomposition of solid solutions of Ti-(V)-B-C(-O) provide dispersion strengthening of composites due to in situ formation solid solution of diborides of TiB₂-TiB₂-secondary and VB₂-TiB₂ and causes growth of fracture toughness to 60% and strength to 40%. The regularities of abrasive wear of B₄C-TiB₂-materials at different impinging angles of abrasive particles were established. The maximum wear resistance is observed at the lowest angle of impact 15° and it is 20 times higher than at the angle of impact 90°. The dominant mechanism of destruction at small angles is erasure, and for the big impact angles – fragile destruction of grains of B₄C. A method of express-evaluation of resistance to hydro-abrasive wear of CMC-materials has been developed by studying of the corrosion resistance. It has been established that the highest corrosion resistance has B₄C-10TiB₂, which combines of high hardness *HKN* 22.4 GPa and increased fracture toughness K_{Ic} 5.3 MPa·m^{1/2}. Corrosion resistance of B₄C-VC-ceramics was investigated in an aggressive environment of 5% hydrochloric acid. Abrasive and corrosion-proof sealing seals, sand blasting nozzles, wearresistant tools for deformation from developed composites have been successfully tested.

The structure of the AlN–Mo material with a dielectric matrix and metallic inclusions has been optimized to achieve maximum dielectric permittivity. The maximum attainable permittivity is determined with the optimum value of the aspect ratio 3.9 and the volume content of 17.5% Mo. For a two–phase composite an estimation of the attenuation L has been proposed. AlN–ceramics with increased functional characteristics is used for isolation and heat sink in the design of high–power transistors, the Volta standard, thermoelectric voltage converters, etc.

Keywords: titanium nitride, silicon nitride, boron carbide, aluminum nitride, advanced ceramics, pressureless sintering, reaction sintering under pressure, microstructure, fracture toughness, corrosion resistance, abrasive resistance and attenuation