

References

1. Andrievskii, R.A., & Ragulia, A.V. (2005). *Nanostrukturnye materialy* [Nanostructured materials]. Moscow: Izdatelskii tsentr «Akademii» [in Russian].
2. Havrylova, V. S., Mykhalchuk, V. M., Zhylytopva, S. V., et al. (2015). Patent of Ukraine 107527.
3. Myshak, V.D., Semynoh, V.V., Homsa, Yu.P., et al. (2008). Epoksydni nanokompozyty. Struktura ta vlastyvoli [Epoxy nanocomposites. Structure and properties]. *Polimernyi zhurnal – Polymer journal*, 30, 2, 144–151. [in Ukrainian].
4. Melnychuk, D.O., Melnychuk, S.D., Voitsitskyi, V.M., et al. (2016). *Analitychni metody doslidzhen. Spektroskopichni metody analizu: teoretychni osnovy i metodyky* [Analytical research methods. Spectroscopic methods of analysis: theoretical foundations and methodologies]. D.O. Melnychuk, (Ed.). Kyiv: TsP «Kompynt» [in Ukrainian].
5. Shcherbatiuk, M.M., Brykov, V.O, & Martyn, H.H. (2015). *Pidhotovka zrazkiv roslynnykh dlia elektronnoi mikroskopii (toretychni ta praktychni aspekty). Metodychnuu posibnyk. [Preparation of plant tissue samples for electron microscopy (theoretical and practical aspects). Methodical manual]*. Kyiv: «Talkom» [in Ukrainian].
6. Gun'ko, V.M., Turov, V.V., Krupska, T.V., et al. (2015). Effects of strongly aggregated silica nanoparticles on interfacial behavior of water bound to lactic acid bacteria. *RSC Adv.*, 5, 7734–7739. <https://doi.org/10.1039/C4RA15220D>.
7. Gavrilova, V.S., Pashchenko, E.A., Zhil'tsova, S.V., et al. (2017). Thermal and physico-mechanical properties of antifriction solid lubricant for cold plastic deformation of titanium alloys. *J. Superhard Materials*, 38, 6, 405–415. doi.org/10.3103/S1063457617060041

УДК 542.91:621.762

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-446-450

Н. В. Сергієнко; О. М. Кайдаш, І. П. Фесенко, доктори технічних наук,
О. В. Харченко, канд. техн. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,
м. Київ, 04074, E-mail: oka07@ism.kiev.ua*

ВПЛИВ ОКСИДНИХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕС ГАРЯЧОГО ПРЕСУВАННЯ І ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИПАРНИКІВ

Вивчено вплив активуючих добавок оксидів алюмінію і магнію на усадку гарячепресованого матеріалу $TiB_2-BN-AlN$. Одержані щільні композити випробували у вакуумній металізаційній установці. Показано, що присутність кисню в гарячепресованому матеріалі знижує якість покриттів, отриманих при випаровуванні з його поверхні алюмінію, за рахунок переходу присутнього в композиті кисню в матеріал покриття.

Ключові слова: композиційний матеріал, гаряче пресування, диборид титану, випарник, вакуумна металізаційна установка

Створення нових машин, апаратів, та інтенсифікація технологічних процесів значною мірою обумовлені наявністю матеріалів з певним рівнем електрофізичних властивостей. Розробка високотемпературних матеріалів потрібна для здійснення процесу вакуумної металізації, за допомогою якого можна наносити металеві покриття на найрізноманітніші матеріали. Металізовані матеріали знаходять застосування в електронній, хімічній

промисловості, приладобудуванні та інших галузях. Для кожного конкретного технологічного процесу в залежності від застосованого обладнання, його продуктивності, необхідної чистоти конденсату використовуються різні матеріали.

Дибориду титану TiB_2 в порівнянні з іншими диборидами перехідних металів IV–VI груп притаманна найбільша жорсткість ґратки (гексагональна сингонія, структурний тип AlB_2), про що свідчить його висока твердість і температура плавлення [1, 2]. Крім цього, такі властивості дибориду титану як низька питома вага і висока хімічна стабільність роблять його одним з найбільш перспективних матеріалів при створенні компонентів та виробів з високою термостійкістю. Для забезпечення заданих експлуатаційних характеристик випарників необхідно отримати високоміцний термостійкий матеріал. Термостійкість забезпечується завдяки введенню до складу значної кількості нітриду бору.

Як відомо, для активування спікання тугоплавких сполук використовують різні добавки металів, оксидів, сполук кремнію та ін. [1]. Одержання кераміки високої щільності, близької до теоретичної, є важливим фактором. Відомо, що пористість матеріалу підвищує електричний опір композиту і цей вплив досить точно описується рівнянням Оделевського [3]:

$$\rho = \rho_0 \cdot (1 - 1,5\Pi),$$

де ρ і ρ_0 – відповідно питомий електроопір пористого і безпористого матеріалу ($\text{у Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$); Π – об'ємний вміст пор, тобто пористість в частках одиниці, для діапазону пористості $0 < \Pi < 0,67$.

Окрім цього, як показали наші подальші дослідження, збільшення пористості керамічного матеріалу всього на 5 % у 2,5–3 рази знижує ресурс його роботи у виробі. Тому перед матеріалознавцями першочерговою задачею, яка потребує вирішення, є пошук ефективних добавок для покращення усадки.

Метою дослідження було вивчення впливу добавок оксидів алюмінію і магнію на покращення усадки керамічної системи TiB_2 –BN–AlN під час процесу гарячого пресування і підвищення кінцевої щільності матеріалу.

Порошок дибориду титану, одержаний методом СВС у СКТБ, м. Єреван, складається зі друзок розміром порядку 20 мкм. Порошок нітриду алюмінію виробництва Донецького заводу хімреактивів (ДЗХР) отриманий шляхом прямого азотування алюмінію в печі в потоці азоту. Основна фракція порошку має розмір 20–40 мкм, питома поверхня складає $1,5 \text{ м}^2/\text{г}$. До складу шихти вводили невелику кількість оксиду, що не перевищував 5 % (за масою). Розмол здійснювали у вібромліні в середовищі спирту протягом 2,5–3 год для різних сумішей до середнього розміру частинок 10 мкм. Нітрид бору гексагональний виробництва Запорізького абразивного комбінату з середнім розміром частинок 5 мкм розмолу не потребує і дошихтовувався до суміші пізніше.

Гаряче пресування композиції проводили на експериментальному пресі конструкції ІНМ НАН України з індукційним нагрівом графітової пресформи за $1950 \text{ }^\circ\text{C}$ і тиску 30 МПа. Контроль температури здійснювали за допомогою пірометричного перетворювача температури ППТ-131. Щільність і пористість визначали за методикою, регламентованою ДСТУ ISO 5017:2014.

Випробування керамічних матеріалів провели у вакуумній металізаційній установці за $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, тиску $13 \times 10^{-8} \text{ МПа}$, робочий струм в первинному ланцюзі трансформатора – до 20 А.

Кінетичні криві усадки матеріалів з різними оксидними добавками в залежності від тривалості ізотермічної витримки при гарячому пресуванні наведені на рис. 1, 2.

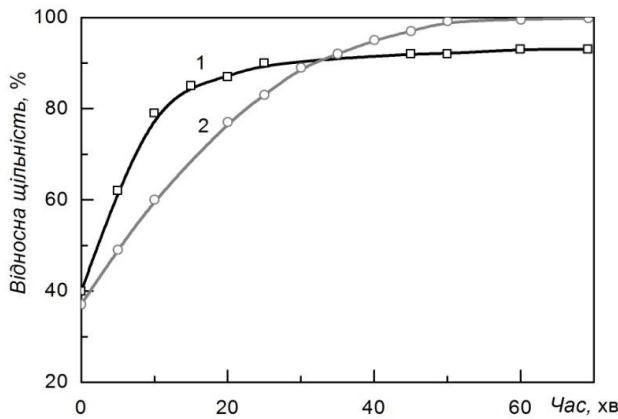


Рис. 1. Зміна відносної щільності композиту $TiB_2-BN-AlN$ з доданнями оксиду алюмінію протягом ізотермічної витримки за гарячого пресування ($1950\text{ }^\circ\text{C}$, тиск 30 МПа): $1\% Al_2O_3$ (1); $5\% Al_2O_3$ (2)

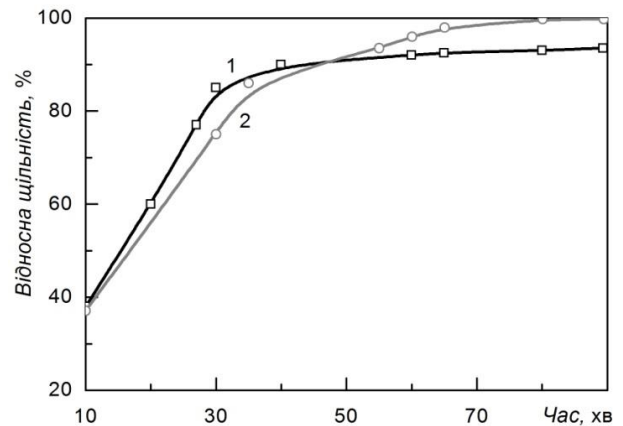


Рис. 2. Зміна відносної щільності матеріалу $TiB_2-BN-AlN$ з доданнями оксиду магнію протягом ізотермічної витримки за гарячого пресування ($1950\text{ }^\circ\text{C}$, тиск 30 МПа): $1\% MgO$ (1); $5\% MgO$ (2)

З рис. 1 видно, що для суміші $TiB_2-BN-AlN$ з доданням $1\% Al_2O_3$ після витримки протягом 30 хв усадка значно сповільнюється, за наступні 40 хв приріст щільності складає всього 5% і кінцева щільність матеріалу досягає тільки 95%. При введенні до складу композиту більшої кількості добавки – до 5% (за масою) Al_2O_3 гаряче пресування протягом 70 хв дозволяє досягнути теоретичної щільності матеріалу. Аналогічну активуючу дію справляє і додання до композиції оксиду магнію (рис. 2).



Рис. 3. Світлина виготовлених керамічних випарників

Структура гарячепресованої кераміки складалася з основних фаз дибориду титану з зернами середнього розміру 5–10 мкм, крупних зерен нітриду алюмінію та фази нітриду бору, що було підтверджено рентгенівським фазовим та мікрорентгеноспектральним аналізом.

Гарячим пресуванням порошкової системи $TiB_2-BN-AlN$ з активуючими усадку доданнями оксидів Al_2O_3 та MgO були отримані щільні керамічні матеріали, з яких виготовили випарники (рис. 3).

Результати випробувань керамічних матеріалів проведених у вакуумній металізаційній установці зведені в таблицю.

Як видно з таблиці, випарники показали високий термін служби і хорошу корозійну стійкість (прожогів, наскрізних тріщин у них не спостерігалось). Максимальний термін служби мали випарники з $5\% Al_2O_3$, що мають високу (теоретичну) щільність.

Оскільки ці керамічні матеріали працюють в контакт з перегрітим розплавленим алюмінієм, то було встановлено, що в процесі експлуатації відбувається їх поступове руйнування. Спочатку утворюється твердий розчин алюмінію в дибориді титану, далі по границям зерен TiB_2 відбувається утворення інтерметаліду $TiAl_3$, що приводить до руйнування матеріалу внаслідок розклинювання, оскільки об'єм новоутвореного інтерметаліду більший за об'єм дибориду титану.

Результати випробувань випарників, виготовлених з керамічної системи складу TiB₂-BN-AlN з активуючими гаряче пресування добавками оксидів, у виробничих умовах

Вид і кількість добавки оксидів до системи TiB ₂ -BN-AlN, % (за масою)	Строк служби, год	Вид робочої поверхні в кінці строку служби і характер руйнування
1 % Al ₂ O ₃	6,0	Розпушення структури, проникнення алюмінію крізь випарник
3 % Al ₂ O ₃	10,0	Робоча поверхня широка, з окремими заглибленнями
5 % Al ₂ O ₃	13,0	Структура щільна, робоча поверхня без значних заглиблень
3 % MgO	8,5	Розпушення структури, просочення випарника алюмінієм

В результаті утворюються дрібні тріщини. Їх розвитку додатково сприяє проходження струму крізь випарник, який викликає місцевий перегрів у вершинах щойно зароджених тріщин. В свою чергу, поява тріщин в матеріалі полегшує подальше проходження корозійних процесів і негативно позначається на тривалості його експлуатації.

Було встановлено, що конденсат, отриманий у вакуумній металізаційній установці під час роботи випарників, виготовлених з матеріалів з оксидними добавками 3 % і 5 %, має матову поверхню. Хімічний аналіз конденсату підтвердив наявність в ньому кисню, що переходить з присутнього в композиті кисню (з оксидів) в матеріал покриття. А це негативно позначається на якості одержаних покриттів.

Таким чином, оксидні добавки, підвищуючи щільність матеріалу і покращуючи технологічність процесу гарячого пресування, одночасно знижують чистоту покриття, одержаного за допомогою такого матеріалу у вакуумній металізаційній установці.

Висновки

1. Встановлено, що оксидні добавки Al₂O₃ та MgO в порошкову систему TiB₂-BN-AlN активують усадку при гарячому пресуванні і приводять до підвищення щільності матеріалу.

2. Присутність кисню в гарячепресованому матеріалі знижує якість покриттів, отриманих при випаровуванні з його поверхні алюмінію, за рахунок переходу присутнього в композиті кисню в матеріал покриття.

N. V. Sergienko, O. M. Kaidash, I. P. Fesenko, O. V. Kharchenko

V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

INFLUENCE OF THE OXIDE ADDITION ON A HOT PRESSING PROCESS AND PERFORMANCES CHARACTERISTICS OF THE EVAPORATORS

The effect of activating additives of aluminum and magnesium oxides on the shrinkage of hot-pressed material TiB₂-BN-AlN was studied. Produced dense composites were tested in a vacuum metallization unit. It was shown that the presence of oxygen in the hot-pressed material reduces the quality of the coatings obtained by evaporation of aluminum from its surface, due to the transition of oxygen present in the composite into the coating material.

Key words: composite material, hot pressing, titanium diboride, evaporator, vacuum metallization unit

Н. В. Сергиенко, О. Н. Кайдаш, И. П. Фесенко, О. В. Харченко

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ ДОБАВОК НА ПРОЦЕСС ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСПАРИТЕЛЕЙ

Изучено влияние активирующих добавок оксидов алюминия и магния на усадку горячепрессованных материала TiB_2 -BN-AlN. Полученные плотные композиты испытали в вакуумной металлургической установке. Показано, что присутствие кислорода в горячепрессованных материалах снижает качество покрытий, полученных при испарении с поверхности алюминия, за счет перехода присутствующего в композите кислорода в материал покрытия.

Ключевые слова: композиционный материал, горячее прессование, диборид титана, испаритель, вакуумная металлургическая установка

Література

1. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. – 376 с.
2. Goldschmidt H. J. Interstitial Alloys. Chapter 6. Borides. Plenum. – New York; Butterworths, London, 1967. – P. 254–295.
3. Оделевский В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем // Журнал технической физики (ЖТФ). – 1951. – Т. 21. – Вып. 6. – С. 667–685.

Надійшла 16.04.21

References

1. Samsonov, G. V., Serebryakova, T. I., & Neronov, V. A. (1975). *Borides*. Moscow: Atomizdat [in Russian].
2. Goldschmidt H. J. (1967). *Interstitial Alloys. Ch. 6. Borides*. (pp. 254–295). Plenum. New York; Butterworths, London.
3. Odelevskiy, V. I. (1951). Calculation of the generalized conductivity of heterogeneous systems. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki – Journal of Technical Physics*, 21, 6, 667–685 [in Russian].

УДК 678.6/.7; 544.23.057; 544.25.057

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-450-457

Є. О. Пашенко, д-р техн. наук; **Д. О. Савченко**, **С. А. Кухаренко**, кандидати технічних наук; **В. М. Бичихін**, **О. М. Кошкін**, **А. Г. Довгань**; **І. В. Лещук**, **О. В. Лажевська**, кандидати технічних наук

Институт надтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины, вул. Автозаводська, 2, м. Київ, 04074, Україна, E-mail: lab6_1@ukr.net

ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРИ МЕТАЛОПОЛІМЕРІВ НА НАДМОЛЕКУЛЯРНОМУ РІВНІ ОРГАНІЗАЦІЇ

Досліджені процеси утворення тривимірних сітчастих полімерів гібридної природи та виявлено, що отримані просторово зшиті полімери мають шарувату будову, яка поєднує плоскі фрагменти конденсованих ароматичних ядер і ділянки графен-графанових структур. Отримані олігомери мають набір перспективних характеристик для їх використання в якості теплостійких