

5. Восстановление плит медных кристаллизаторов непрерывной разливки стали методом наплавки трение с перемешиванием. / В. И. Зеленин, М. А. Полещук, Е. В. Зеленин и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 13. – К.: Изд-во «ЛОГОС», 2010. – С. 476–479.

Надійшла 03.08.21

References

1. Sederkvist, L. (2005). Svarka na tysiacheletia [Welding for a millennium]. Svetsaren-2005, 2, 31–32 [in Russian].
2. Масато, Т. (2009). Kristallizatory ustanovok nepreryvnoi razlivki stali ot «Mashima Kosan» [Continuous casting molds from «Mashima Kosan»]. Electroplating and thermal spraying'09: *Mezhdunarodnyi nauchno-prakticheskii seminar – International scientific and practical seminar*. (pp. 1–19). Екатеринбург [in Russian].
3. Shtrikman, M. M. (2007). Sostoianie i razvitie processa svarki treniem lineinykh soedinenii (obzor) [State and development of the process of friction welding of linear joints (review)]. *Svarochnoe proizvodstvo – Welding production*, 10, 25–32.
4. Zelenin, V. I., Tretiak, N. G., Lukash, V. A., et al. (2009). Instrumenty dlia naplavki medi treniem s peremeshivaniem [Friction Stirred Copper Cladding Tools] *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 12, 464–466 [in Russian].
5. Zelenin, V. I., Poleshchuk, M. A., Zelenin E. V., et al. (2010). Vosstanovlenie plit mednykh kristallizatorov nepreryvnoi razlivki stali metodom naplavki treniem s peremeshivaniem [Restoration of plates of copper molds for continuous casting of steel by surfacing, friction with stirring]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 13, 476–479 [in Russian].

УДК 539.216:621.762

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-430-439

В.В. Івженко, канд. техн. наук, **С. М. Дуб**, д-р техн. наук, **В.М. Ткач**, д-р фіз.-мат. наук,
Т.О. Косенчук

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

РОЗРОБКА ТЕРМОСТІЙКОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ НІТРИДУ КРЕМНІЮ З ПІДВИЩЕНОЮ ЗНОСОСТІЙКІСТЮ

Вивчені закономірності спікання під тиском матеріалів з порошкових систем $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3$, $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3-TiH_2$. Досліджені особливості формування структури, фазовий склад і властивості отриманих матеріалів. Визначено, що структура матеріалу системи $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3-TiH_2$ складається з основної матричної фази і другої фази в вигляді включень, у якій титан, азот і кремній є основними елементами. Показано, що додатково при спіканні проходить значна дифузія до включень ітрію. Встановлено, що при збільшенні вмісту оксиду алюмінію тріщиностійкість матеріалу зменшується з 5,3 до 4,8 МПа·М^{0,5}, а зносостійкість – на ~8%.

Встановлено, що при введенні в вихідну шихту гідриду титану до 15 % TiH_2 тріщиностійкість композиту збільшується з 5,3 до 7,1 МПа·М^{0,5}, а зносостійкість – на ~22%.

Ключові слова: нітрид кремнію, нітрид титану, спікання під тиском, ущільнення, структура, тріщиностійкість, твердість, зносостійкість.

Нітрид кремнію має значний потенціал для виготовлення високотемпературних, зносостійких та корозійностійких матеріалів внаслідок високої твердості, міцності, високого опору повзучості та значної стійкості до окислення [1].

Технологія спікання під тиском (гарячого пресування) широко використовується в порошковій металургії тугоплавких сполук для отримання матеріалів з мінімальною пористістю. Змінюючи параметри процесу, а саме температуру, тиск, тривалість витримки, можна отримувати матеріали з різною структурою.

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України має 40-річний досвід розробки нітридкремнієвих матеріалів. Розроблено ряд технологічних процесів виготовлення з них виробів для використання в машинобудуванні, металургії, космічній техніці [2–8].

Мета роботи полягає у вивченні закономірностей формування структури та властивостей матеріалів з порошкової системи Si_3N_4 – Y_2O_3 – Al_2O_3 – TiH_2 і розробки композиту з високою зносостійкістю до температур 1200 °С.

Для дослідження використовували порошок нітриду кремнію виробництва ІСМ РАН (РФ) з вмістом α -фази 79%, середнім розміром часток 12,5 мкм; оксиду ітрію марки ІТО-І ОСТ 48-2081 виробництва КГЗК (Киргизія) розміром часток 6,3 мкм; оксиду алюмінію розміром часток 0,3 мкм. Хімічний склад і дисперсність вихідних порошків Si_3N_4 і Y_2O_3 надані в табл. 1.

Таблиця 1. Хімічний склад і дисперсність вихідних порошків

№	Порошок	d, мкм	Вміст елементів, %					
			N	Si _{св.}	Fe	O	Ca	Cl
1	Si_3N_4 79% α -фази	12,5	38,1	0,12	0,1	1,55	–	–
2	Y_2O_3	6,3	–	–	0,05	–	0,01	0,1

Розмелювання порошку нітриду кремнію проводили в шаровому млині в вологому середовищі з використанням твердосплавних мелючих тіл. Тривалість розмелу становила 48 год. Після розмелу питома поверхня порошку становила 6,3 м²/г, а середній розмір часток – 1,1 мкм. Розмел порошку оксиду ітрію проводили на високоенергетичному планетарному активаторі МПФ-1 (Гефест, РФ) на протязі 2 хв. Порошкові системи готувались змішуванням компонентів в сталевому барабані тілами з оксиду алюмінію на протязі 24 год.

Зразки отримували гарячим пресуванням в графітових пресформах при температурі 1750 °С під тиском 25 МПа протягом 60–120 хв. Пресформи нагрівали індукційним способом. В якості параметра спікання використовували усадку по довжині зразку та величину F , яка дорівнює

$$F = l_1 - l_2 / l_1 - l_3,$$

де l_1 , l_2 , l_3 – довжина спресованого, спеченого та компактного тіла.

Густина і пористість матеріалу розраховували за методикою, регламентованою ДСТУ EN ISO 3369:2014. Вимірювання твердості по Вікерсу H_V (при навантаженні 150 Н) проводили на цифровому мікротвердомірі *Matsuzawa MXT70*. Відбиток пірамідки вивчали на

оптичному мікроскопі *NU-2E* виробництва фірми *Carl Zeiss* при 750-кратному збільшенні. Визначення характеристик міцності спечених матеріалів проводили на універсальній розривній машині *FP-10 Heckert* методом трьохточкового згину на призматичних зразках розміром 5 мм×3,5 мм×35 мм при відстані між опорами 30 мм. Швидкість навантаження становила 2 мм/хв. Визначення тріщиностійкості (в'язкості руйнування K_{Ic}) проводили по методу Еванса–Чарльза по довжині радіальних тріщин з кутів відбитка індентора Віккерса. Розрахунок зносостійкості матеріалів проводили з використанням результатів досліджень залежності зносостійкості композиційного матеріалу від його твердості та тріщиностійкості [9], а саме формули

$$S = H_V^{0.5} \cdot K_{Ic}^{0.75}$$

де: S – зносостійкість, H_V – твердість, K_{Ic} – тріщиностійкість.

Зразки матеріалів досліджували в ТОВ «Технології Високих Енергій». Визначення кількісного та якісного фазового складу проб проводились з використанням рентгенівського дифрактометра *Inel EQUINOX-1000*, у мідному випромінюванні ($\text{CuK}\alpha = 0,15418$ нм) в умовах ковзаючої геометрії з кутом падіння рентгенівського випромінювання відносно поверхні зразку 5° із реєстрацією дифрагованого випромінювання на кутах 2θ від 10 до 110° радіальним позиційно-чутливим детектором. Зйомку зразків проводили при напрузі на рентгенівській трубці 30 кВ та силі струму 15 мА. Аналіз отриманих рентгенівських спектрів здійснено з використанням програмного забезпечення *Match*, шляхом порівняння порошкових дифрактограм зразків з даними бази.

Фрактографічні дослідження поверхні шліфів проводилися на скануючому растровому електронному мікроскопі *ZEISS EVO 50 XVP* при збільшенні до 5000 крат. Рельєф поверхні вивчався з використанням детектора SE 1-електронів (детектор вторинних електронів (контраст рельєфу), а розподіл фаз одержували із застосуванням детектора *SZ BSD* (детектора фазового контрасту).

Система $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ перспективна для створення керамічних матеріалів високотемпературного призначення [10]. Ця система має найбільшу високотемпературну міцність, твердість (в порівнянні з системами $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3$) і в разі кристалізації міжзеренних фаз високу стійкість до дифузійної повзучості.

В табл. 2 приведені результати досліджень твердості при температурах 20; 1000; 1200; 1300 °С матеріалів систем $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ і $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO}$, отриманих спіканням при температурі 1750 °С, тиску 25 МПа, витримці 60 хв.

Таблиця 2. Твердість нітридкремнієвих матеріалів

№	Матеріал з шихти складу, мас. %	Температура, °С Твердість, ГПа			
		20	1000	1200	1300
1	93% Si_3N_4 , 7% MgO	10,7	7,0	5,4	4,4
2	90% Si_3N_4 , 10% Y_2O_3	14,0	10,3	7,5	5,8

Твердість матеріалів системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ більше твердості матеріалів системи $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--MgO}$ при температурі 20 °С на ~ 30 %, при 1000 °С – на ~ 45 %, при 1200 °С – на ~ 40 %, при 1300 °С – на ~ 30 %.

Але разом з цим кераміка з нітриду кремнію з домішками оксиду ітрію характеризується низькою стійкістю до окислення. За літературними даними при температурах вище 1000–1200 °С відбувається деградація міцності за рахунок інтенсивного окислення [10]. Підвищити окалиностійкість матеріалів $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ можливо введенням

оксиду алюмінію. Зазвичай сумарна кількість Y_2O_3 та Al_2O_3 не перевищує 10 мас.%. При цьому найбільша міцність спостерігається при вмісту Y_2O_3 – 6-8 мас.%, і Al_2O_3 – 2-4 мас.%.
 В роботі досліджували матеріали наступних вихідних складів: 90% Si_3N_4 , 8% Y_2O_3 , 2% Al_2O_3 ; 90% Si_3N_4 , 6% Y_2O_3 , 4% Al_2O_3 . Кінетику ущільнення матеріалів вивчали при наступних режимах гарячого пресування: нагрів до температури 1400 °С, витримка 60 хв., додавання тиску, нагрів до температури 1750 °С зі швидкістю 30 град/хв., спікання при тиску 25 МПа. Попередньо зразки матеріалів пресували при кімнатній температурі при тиску 150 МПа. На рис. 1 представлені залежності

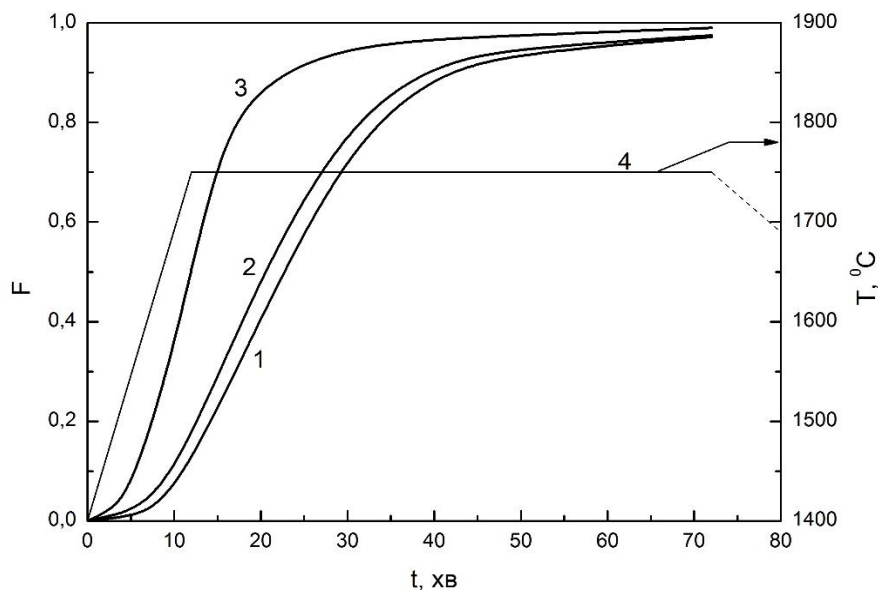


Рис. 1. Залежність ступеня ущільнення (F) матеріалів 90 Si_3N_4 -8 Y_2O_3 -2 Al_2O_3 (1), 90 Si_3N_4 -6 Y_2O_3 -4 Al_2O_3 (2), 93 Si_3N_4 -7 MgO (3) від часу спікання під тиском (t) і температури (T); залежність температури (T) від часу спікання під тиском (t) (4)

відносної зміни розмірів зразків $\varnothing 80$ мм масою 200 г. Для порівняння надана залежність відносної зміни розміру зразка $\varnothing 80$ мм масою 200 г матеріалу системи Si_3N_4 - MgO .

Дослідження показали, що ущільнення зразків з нітриду кремнію з домішками оксидів ітрію та алюмінію починається при температурах значно більш високих, ніж зразків з нітриду кремнію з домішкою оксиду магнію, а саме при ~ 1700 °С проти ~ 1500 °С. Швидкість ущільнення зразка матеріалу 90 Si_3N_4 -8 Y_2O_3 -2 Al_2O_3 на першій стадії спікання нижче, ніж зразка матеріалу 90 Si_3N_4 -6 Y_2O_3 -4 Al_2O_3 , і значно нижче, ніж зразка матеріалу 93 Si_3N_4 -7 MgO . Але на другій стадії спікання під тиском швидкість ущільнення зразків матеріалів, отриманих з шихт 1 і 2, суттєво вище, ніж зразка матеріалу, отриманого з шихти 3. Друга стадія ущільнення настає в матеріалах з нітриду кремнію з домішками оксидів ітрію і алюмінію через ~ 35 хв., тоді як в матеріалі системи Si_3N_4 - MgO через ~ 15 хв.

З метою відпрацювання процесу спікання під тиском матеріалів на основі нітриду кремнію та оксидів ітрію й алюмінію були проведені дослідження впливу температури та часу витримки на пористість та тріщиностійкість кераміки. Дослідження проводили на зразках діаметром 80 мм, отриманих при тиску 25 МПа. В табл. 3 представлені результати досліджень.

Як показує аналіз результатів досліджень зразків матеріалів оптимальною температурою спікання є 1750 °С (при більш високих температурах спостерігається значна дисоціація нітриду кремнію), оптимальною витримкою є 120 хв.

Таблиця 3. Вплив температури та часу витримки на пористість і тріщиностійкість матеріалів 90 Si₃N₄–6 Y₂O₃–4 Al₂O₃

№	Температура, °С	Час витримки, хв.	Пористість, %	Тріщиностійкість, МПа·М ^{0,5}
1	1700	60	8	3,8
2	1700	90	5	4,3
3	1700	120	5	4,6
4	1750	60	5	4,4
5	1750	90	3	4,7
6	1750	120	3	4,8

В табл. 4 представлені механічні властивості, твердість та зносостійкість матеріалів складу 90% Si₃N₄, 8% Y₂O₃, 2% Al₂O₃ та 90% Si₃N₄, 6% Y₂O₃, 4% Al₂O₃, отриманих при 1750°С, витримці 120 хв., тиску 25МПа.

Таблиця 4. Механічні властивості, твердість та зносостійкість матеріалів на основі нітриду кремнію та оксидів ітрію й алюмінію

№	Властивість	Матеріал 90 Si ₃ N ₄ – 8 Y ₂ O ₃ –2 Al ₂ O ₃	Матеріал 90 Si ₃ N ₄ – 6 Y ₂ O ₃ –4 Al ₂ O ₃
1	Границя міцності під час згинання, МПа	550	520
2	Тріщиностійкість, МПа·М ^{0,5}	5,3	4,8
3	Твердість, ГПа	14,0	14,0
4	Зносостійкість	13,1	12,1

Результати обчислень зносостійкості показують, що кращу зносостійкість при температурі 20 °С має матеріал складу 90% Si₃N₄, 8% Y₂O₃, 2% Al₂O₃.

З метою збільшення механічних властивостей гарячепресованого матеріалу 90 Si₃N₄– 8 Y₂O₃–2 Al₂O₃ були проведені дослідження впливу домішки гідриду титану в вихідну шихту на структуру та властивості композиції Si₃N₄–Y₂O₃–Al₂O₃–TiN. Кінетику ущільнення матеріалу з вихідної шихти складу 76,5% Si₃N₄, 6,8% Y₂O₃, 1,7% Al₂O₃, 15 % TiH₂ досліджували при наступних режимах гарячого пресування: нагрів до температури 1400 °С, витримка 60 хв, додавання тиску, нагрів до температури 1750 °С зі швидкістю 30 град/хв, витримка при тиску 25 МПа на протязі 60 хв. Впливу гідриду титану на швидкість ущільнення нітриду кремнію з домішками оксидів ітрію та алюмінію при вказаних параметрах гарячого пресування не виявлено.

Зразки отриманого матеріалу були досліджені методами структурного та мікрорентгеноспектрального аналізів. Мікроструктура та результати проведеного МРСА показані на рис. 2 і в табл. 5.

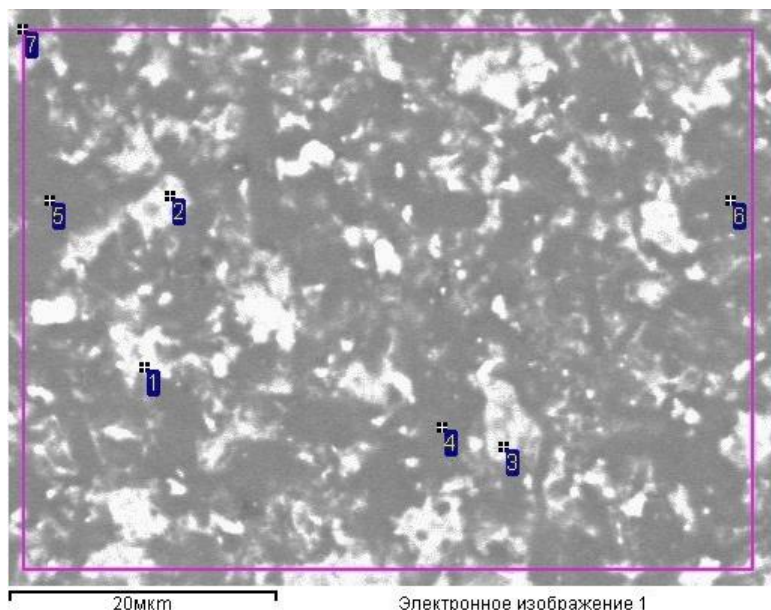


Рис. 2. Мікроструктура поверхні шліфа матеріалу 76,5 Si_3N_4 -6,8 Y_2O_3 -1,7 Al_2O_3 -15 TiN

Таблиця 5. Результати МРСА матеріалу 76,5 Si_3N_4 -6,8 Y_2O_3 - 1,7 Al_2O_3 -15 TiN , номер спектру відповідає позначкам у мікроструктурі на рис. 2

Спектр	В стат.	C	N	O	Al	Si	Ti	Y	W	Итог
1	Да	9.04	18.42	8.44	1.31	12.21	41.83	3.14	5.61	100.00
2	Да	7.91	14.20	8.90	1.12	7.20	49.08	6.65	4.94	100.00
3	Да	4.90	10.49	17.21	3.10	9.95	45.33	7.48	1.54	100.00
4	Да	7.71	31.94	5.38	1.64	52.17	0.39	0.56	0.21	100.00
5	Да	3.90	34.93	1.56	0.92	57.39	0.41	0.70	0.19	100.00
6	Да	4.93	34.70	3.12	1.66	52.44	2.32	0.60	0.24	100.00
7	Да	7.45	25.58	7.66	2.06	40.29	10.48	4.48	2.01	100.00
Макс.		9.04	34.93	17.21	3.10	57.39	49.08	7.48	5.61	
Мин.		3.90	10.49	1.56	0.92	7.20	0.39	0.56	0.19	

Дослідження шліфів показало утворення рівномірної структури в матеріалі. Структура матеріалу складається з основної матричної фази (позн. 4–6 на рис. 2) і другої фази в вигляді включень (позн. 1–3), у якій вміст титану становить 41,83–49,68 мас. %, азоту – 10,49–18,42 мас.%, кремнію – 7,20–12,21 мас.%, присутні також вуглець, кисень, ітрій, алюміній.

Був виконаний також порівняльний аналіз вмісту ітрію в різних зонах матричної фази і включеннях. Встановлено, що у всіх випадках вміст ітрію у включеннях більше, ніж в матриці. Це вказує на певну дифузію ітрію до включень активного титану в процесі спікання і утворення складних сполук. Зразки отриманого матеріалу були досліджені методом рентгенофазового аналізу. Результати досліджень надані у табл. 6.

Таблиця 6. Результати кількісного рентгенофазового аналізу матеріалу 76,5 Si_3N_4 -6,8 Y_2O_3 -1,7 Al_2O_3 -15 TiN

№	Назва фази	Вміст фази, мас %
1	Silicon Nitride	48,1
2	Aluminum Titanium Oxide	16,2
3	Silicon Oxide (Cristobalite, syn)	14,6
4	Silicon Oxide (Stishovite)	11,8
5	Yttrium Silicate	8,0

В табл. 7 представлені результати досліджень механічних властивостей матеріалів з шихт вихідного складу: 90 % Si₃N₄, 8 % Y₂O₃, 2 % Al₂O (1); 81 % Si₃N₄, 7,2 % Y₂O₃, 1,8 % Al₂O₃, 10 % TiH₂ (2); 76,5 % Si₃N₄, 6,8 % Y₂O₃, 1,7 % Al₂O₃, 15 % TiH₂ (3). Для порівняння наведені властивості матеріалів з вихідної системи Si₃N₄-MgO-TiH₂ (4-6). Матеріали були отримані при тиску 25 МПа і витримці 60 хв.

Міцність матеріалів на основі нітридів кремнію та титану при використанні в якості активатора ущільнення комбінованої домішки 8 Y₂O₃-2 Al₂O₃ вище, ніж матеріалів з домішкою оксиду магнію. Але збільшення тріщиностійкості цих матеріалів з ростом включень нітриду титану становить всього ~ 15 %, тоді як матеріалів з домішкою оксиду магнію – 40-50 %.

Таблиця 7. Механічні властивості гарячепресованих матеріалів на основі нітридів кремнію і титану

№	Склад шихти, мас.%	Границя міцності під час згинання, МПа	Тріщиностійкість, МПа·М ^{0,5}
1	90 % Si ₃ N ₄ , 8 % Y ₂ O ₃ , 2 % Al ₂ O	591	5,0
2	81,0 % Si ₃ N ₄ , 7,2 % Y ₂ O ₃ , 1,8 % Al ₂ O, 10 % TiH ₂	648	5,2
3	76,5 % Si ₃ N ₄ , 6,8 % Y ₂ O ₃ , 1,7 % Al ₂ O, 15 % TiH ₂	589	5,7
4	95 % Si ₃ N ₄ , 5 % MgO	523	4,9
5	85,5 % Si ₃ N ₄ , 4,5 % MgO, 10 % TiH ₂	603	6,0
6	80,75 % Si ₃ N ₄ , 4,25 % MgO, 15 % TiH ₂	568	7,4

З метою досягнення більшої енергії руйнування матеріалу Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃-TiN були проведені дослідження впливу часу витримки при спіканні під тиском 25 МПа на тріщиностійкість матеріалів. В табл. 8 наведені отримані результати. Зразки для досліджень були отримані з шихт складу 90 % Si₃N₄, 8 % Y₂O₃, 2 % Al₂O (1-2); 76,5 % Si₃N₄, 6,8 % Y₂O₃, 1,7 % Al₂O, 15 % TiH₂ (3-5).

Таблиця 8. Вплив часу витримки під тиском на тріщиностійкість матеріалів Si₃N₄-8 Y₂O₃-2 Al₂O₃ та Si₃N₄-6,8 Y₂O₃-1,7Al₂O-15 TiN

№	Матеріал	Температура, °C	Час витримки, хв.	Тріщиностійкість, МПа·М ^{0,5}
1	90 Si ₃ N ₄ -8 Y ₂ O ₃ -2 Al ₂ O ₃	1750	60	5,0
2	90 Si ₃ N ₄ -8 Y ₂ O ₃ -2 Al ₂ O ₃	1750	120	5,3
3	76,5 Si ₃ N ₄ -6,8 Y ₂ O ₃ -1,7 Al ₂ O-15 TiN	1750	60	5,7
4	76,5 Si ₃ N ₄ -6,8 Y ₂ O ₃ -1,7 Al ₂ O-15 TiN	1750	90	6,7
5	76,5 Si ₃ N ₄ -6,8 Y ₂ O ₃ -1,7 Al ₂ O-15 TiN	1750	120	7,1

Результати досліджень показують, що при збільшенні часу витримки під тиском тріщиностійкість матеріалу Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃-15TiN підвищується до 7,1 МПа·М^{0,5} (на ~ 25%). На наш погляд, таке підвищення K_{1c} виникає внаслідок кращого ущільнення

матеріалу, що приводить до зменшення кількості дефектів і збільшення термонапруженого стану в матеріалі.

В табл. 9 представлені механічні властивості, твердість та зносостійкість матеріалів складу 90 % Si_3N_4 , 8 % Y_2O_3 , 2 % Al_2O_3 та 76,5 % Si_3N_4 , 6,8 % Y_2O_3 , 1,7 % Al_2O_3 , 15 % TiN , отриманих при 1750°C, витримці 120 хв., тиску 25 МПа.

Таблиця 9. Механічні властивості, твердість та зносостійкість матеріалів Si_3N_4 -8 Y_2O_3 -2 Al_2O_3 та Si_3N_4 -6,8 Y_2O_3 -1,7 Al_2O_3 -15 TiN

№	Властивість	Матеріал 90 Si_3N_4 -8 Y_2O_3 -2 Al_2O_3	Матеріал 76,5 Si_3N_4 - 6,8 Y_2O_3 - 1,7 Al_2O_3 -15 TiN
1	Тріщиностійкість, МПа·М ^{0,5}	5,3	7,1
2	Твердість, ГПа	14,0	13,4
3	Зносостійкість	13,1	15,9

Результати обчислень показують, що зносостійкість матеріалу 76,5 Si_3N_4 - 6,8 Y_2O_3 -1,7 Al_2O_3 -15 TiN становить 15,9, що на ~ 22% більше, ніж у матеріалів 90 Si_3N_4 - 8 Y_2O_3 - 2 Al_2O_3 .

Використання отриманих результатів суттєво збільшить ресурс роботи виробів з нітриду кремнію, які працюють в умовах аероабразивного і механічного зносу при температурах до 1200 °С.

Висновки

1. Досліджені кінетика спікання під тиском матеріалів системи Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 та вплив параметрів процесу на тріщиностійкість, твердість і зносостійкість матеріалів складу 90 % Si_3N_4 , 8 % Y_2O_3 , 2 % Al_2O_3 , 90 % Si_3N_4 , 6 % Y_2O_3 , 4 % Al_2O_3 . Встановлено, що при збільшенні вмісту оксиду алюмінію тріщиностійкість матеріалу зменшується з 5,3 до 4,8 МПа·М^{0,5}, а зносостійкість – на ~ 8%.

2. Досліджена структура матеріалів вихідної системи Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiH_2 , отриманих спіканням під тиском в графітових прес-формах в середовищі CO_2 . Визначено, що структура матеріалу складається з основної матричної фази і другої фази в вигляді включень, у якій титан, азот і кремній є основними елементами. Показано, що додатково при спіканні проходить значна дифузія до включень ітрію.

3. Досліджений вплив параметрів спікання під тиском матеріалів вихідної системи Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiH_2 на тріщиностійкість, твердість і зносостійкість матеріалів, отриманих з порошкових композицій з 10 % TiH_2 і 15 % TiH_2 . Встановлено, що при введенні в вихідну шихту гідриду титану до 15 % TiH_2 тріщиностійкість збільшується з 5,3 до 7,1 МПа·М^{0,5}, а зносостійкість – на ~ 22%.

V.V. Ivzhenko, S.N. Dub, V.N. Tkach, T.A. Kosenchuk

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

DEVELOPMENT OF HEAT RESISTANT MATERIAL BASED ON SILICON NITRIDE WITH INCREASED WEAR RESISTANCE

The regularities of sintering under pressure of materials from powder systems Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 , Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiH_2 are studied. The peculiarities of the structure formation, phase composition and properties of the obtained materials are investigated. It is determined that the material structure of the Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - TiH_2 system consists of the main matrix phase and the second phase in the form of inclusions in which titanium, nitrogen and silicon are the main elements. It is shown that in addition during sintering there

is a significant diffusion to yttrium inclusions. It was found that with increasing alumina content, the crack resistance of the material decreases from 5.3 to 4.8 MPa M^{0.5}, and wear resistance – by ~ 8%. It was found that when titanium hydride is introduced into the initial charge up to 15% TiH₂, the crack resistance of the composite increases from 5.3 to 7.1 MPa M^{0.5}, and wear resistance – by ~ 22%.

Key words: silicon nitride, titanium nitride, sintering under pressure, seals, structure, crack resistance, hardness, wear resistance.

В.В. Ивженко, С. Н. Дуб, В.Н. Ткач, Т.А. Косенчук

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

РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ПОВЫШЕННОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ

Изучены закономерности спекания под давлением материалов из порошковых систем Si₃N₄–Y₂O₃–Al₂O₃, Si₃N₄–Y₂O₃–Al₂O₃–TiH₂. Исследованы особенности формирования структуры, фазовый состав и свойства полученных материалов. Установлено, что структура материала системы Si₃N₄–Y₂O₃–Al₂O₃–TiH₂ состоит из основной матричной фазы и второй фазы в виде включений, в которой титан, азот и кремний являются основными элементами. Показано, что дополнительно при спекании проходит значительная диффузия к включениям иттрия. Установлено, что при увеличении содержания оксида алюминия трещиностойкость материала уменьшается с 5,3 до 4,8 МПа М^{0.5}, а износостойкость – на ~ 8%. Установлено, что при введении в исходную шихту гидроксида титана до 15% TiH₂ трещиностойкости композита увеличивается с 5,3 до 7,1 МПа М^{0.5}, а износостойкость – на ~ 22%.

Ключевые слова: нитрид кремния, нитрид титана, спекание под давлением, уплотнение, структура, трещиностойкость, твердость, износостойкость.

Література

1. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
2. Ivzhenko V., Kuzenkova M., Svirid A., Dub S. Structure and properties of silicon and titanium nitrides – base materials // Proc. of Second Int. Symp. on brittle matrix composites (ВСМ-2). – Cedzyna, 1988. – P. 31–32.
3. Совершенствование конструкционных керамических материалов и керамических узлов турбины // Науч.–техн. отчет № 4500 о НИР “Аксиома–89”. Разд. ГТД; Науч.–исслед. ин–т двигателей. – М., 1989. – 89 с.
4. Совершенствование конструкционных керамических материалов и керамических узлов турбины // Науч.–техн. отчет № 4557 о НИР “Аксиома–89”. Разд. ГТД; Науч.–исслед. ин–т двигателей. – М., 1990. – 61 с.
5. Гогоци Ю. Г., Завада В. П., Ивженко В. В., Зудин Н.Н., Траскавский В.В. Прочность нитридо-кремниевой керамики в различных средах // Сверхтвердые матер. – 1990. – № 3. – С. 25–30.
6. Атаманенко Б.А., Ивженко В.В., Примак Л.П., Робур Л.И., Токайло Ю.И., Шайкович И.А. Исследование гетерофазной керамики Si₃N₄–TiN эллипсометрическим методом // Сверхтвердые матер. – 1991. – № 3. – С. 27–33.
7. Лавринович А. В., Крыль Я. А., Ивженко В. В., Исаков А.А., Назаров В.Г. Влияние механической обработки и отжига на свойства нитридокремниевой керамики // Сверхтвердые матер. – 1991. – № 3. – С. 33–36.
8. Ивженко В.В., Кайдаш О.Н., Сарнавская Г.Ф., Дуб С.Н., Попов В.А. Износо- и ударостойкая керамика на основе ковалентных соединений Si₃N₄, W₄C, SiC // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – Серия Материаловедение. – ИСМ им. В.Н. Бакуля. – К., 2011. – С. 153–161.

9. Майстренко А.Л., Дуб С.Н. Прогнозирование износостойкости хрупких материалов по твёрдости и трещиностойкости // Заводская лаборатория. - 1993. - №1. - С. 52–54.
10. Riley R. M. Silicon nitride and related materials // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83, N 2. – P. 245–265/

Надійшла 16.06.21

References

1. Andrievskii, R.A., & Spivak I.I. (1984). *Nitrid kremniia i materialy na yeho osnove [Silicon nitride and materials based on it]*. Moscow: Metallurgiiia [in Russian].
2. Ivzhenko, V., Kuzenkova, M., Svirid, A., Dub, S. (1988). Structure and properties of silicon and titanium nitrides – base materials. *Proc. of Second Int. Symp. on brittle matrix composites (BCM-2)*, 31–32.
3. Nauchno–tekhnicheskii otchet № 4500 o NIR «Aksioma–89» [Scientific and technical report No. 4500 on R&D «Axiom-89». (1989). (rep.). *Sovershenstvovanie konstruksionnykh keramicheskikh materialov i keramicheskikh uzlov turbiny [Improvement of structural ceramic materials and ceramic turbine assemblies]*. (Ser. Разд. ГТД, pp. 1–89). Moscow: Nauch.–issled. In–t dvigatelei [in Russian].
4. Nauchno–tekhnicheskii otchet № 4500 o NIR «Aksioma–89» [Scientific and technical report No. 4557 on R&D «Axiom-89». (1990). (rep.). *Sovershenstvovanie konstruksionnykh keramicheskikh materialov i keramicheskikh uzlov turbiny [Improvement of structural ceramic materials and ceramic turbine assemblies]*. (Ser. Разд. ГТД, pp. 1–61). Moscow: Nauch.–issled. In–t dvigatelei [in Russian].
5. Gogotsi ,Yu.G., Zavada, V.P., Ivzhenko, V.V., et al. (1990). Prochnost nitrido-kremnievoi keramiki v razlichnykh sredakh [Strength of silicon nitride ceramics in various environments]. *Sverkhtverdye materialy. – Superhard materials*, 3, 25–30 [in Russian].
6. Atamanenko, B.A., Ivzhenko, V.V., Primak, L.P., et.al. (1991). Issledovanie heterofaznoi keramiki Si₃N₄–TiN ellipsometricheskim metodom [Investigation of Si₃N₄-TiN Heterophase Ceramics by the Ellipsometric Method]. *Sverkhtverdye materialy. – Superhard materials*, 3, 27–33 [in Russian].
7. Lavrinovich, A.V., Kryl, Ya.A., Ivzhenko, V.V., et.al. (1991). Vliianie mekhanicheskoi obrabotki i otzhiha na svoistva nitridokremnievoi keramiki [Effect of mechanical treatment and annealing on the properties of silicon nitride ceramics]. *Sverkhtverdye materialy. – Superhard materials*, 3, 33–36 [in Russian].
8. Ivzhenko, V.V., Kaidash, O.N., Sarnavskaia, G.F. et.al. (2011). Iznoso- i udarostoikaia keramika na osnove kovalentnykh soedinenii Si₃N₄, B₄C, SiC. [Wear- and shock-resistant ceramics based on covalent compounds Si₃N₄, B₄C, SiC]. *Sintez, spekanie i svoistva sverkhtverdyykh materialov – Synthesis, sintering and properties of superhard materials*. (pp. 153–161). Kiev: V. N. Bakul Institute for Superhard Materials [in Russian].
9. Maistrenko, A.L., & Dub, S.N. (1993). Prohnozirovanie iznosostoikosti khrupkikh materialov po tverdosti i treshchinostoikosti [Prediction of wear resistance of brittle materials by hardness and crack resistance]. *Zavodskaia laboratoriia – Factory laboratory*, 1, 52–54. [in Russian].
10. Riley, R. M. (2000). Silicon nitride and related materials. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 83, 2, 245–265.