

Остан Згалаг-Лозинський, Андрій Рагула

ЗАКОНОМІРНОСТІ СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ ТА ФОРМУВАННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПЗИТИВ НА ОСНОВІ ТУГОПЛАВКИХ НІТРИДІВ ТИТАНУ, АЛЮМІНІЮ ТА КРЕМНІЮ В УМОВАХ СПІКАННЯ З КОНТРОЛЬОВАНОЮ ШВИДКІСТЮ УЩІЛЬНЕННЯ

Вступ

Нанокристалічна кераміка на сьогоднішній час є новим та перспективним об'єктом досліджень, що пов'язано з цілим рядом унікальних властивостей, які матеріал набуває при переході в нанокристалічний стан [1, с.34; 2, с.40; 3, с.173, 4, с.131; 5, с.161, 6, с.2181]. Прикладом зацікавленості в розвитку даного напрямку матеріалознавства може слугувати той факт, що 2001 рік у США був проголошений пріоритетним для розвитку нанотехнологій з виділенням значних коштів на їх розвиток. Світовий ринок продуктів нанотехнологій в 2001 – 2002 році оцінюється в 30 – 50 мільярдів доларів з тенденцією приросту біля 10 % на рік.

Суттєвою відмінністю нанокристалічних матеріалів є прояв так званого „розмірного ефекту”. Згідно “розмірного ефекту” для ряду тугоплавких сполук твердість, як і міцність, зростає зі зменшенням розміру зерна в матеріалі. Базисом даної закономірності є відоме рівняння Петча-Холла, згідно якого можна підвищити твердість матеріалів, в тому числі і тугоплавких сполук, за рахунок надання їм наноструктурного стану. Перспективним з точки зору створення нових наноструктурних матеріалів з суттєво поліпшеними фізико-механічними та електричними властивостями є кераміка на основі тугоплавких сполук. Останні дослідження в області спікання нанокристалічних порошків тугоплавких сполук відкрили новий шлях до удосконалення функціональних характеристик матеріалу за рахунок “розмірного ефекту”. На основі тугоплавких сполук було отримано матеріали, твердість яких сягала твердості алмазу. Отриманню щільної нанокристалічної кераміки з високими значеннями структурно чутливих властивостей, такими як тріщиностійкість, твердість, міцність та інші важливі фізико-механічні характеристики, також приділяється багато уваги. Проведено ряд досліджень зі спікання нанопорошків тугоплавких сполук, які в результаті показали на можливість розробки нових підходів до спікання нанопорш-

ків тугоплавких сполук з отриманням наноструктурної кераміки.

Доповненням до задачі отримання наноструктурних матеріалів на основі тугоплавких сполук є ідея поєднання в одному матеріалі властивостей його складових компонентів – тобто створення наноструктурних композиційних матеріалів на основі нітридів титану, алюмінію та кремнію, що ввібрали б в себе найкращі властивості кожного з компонентів, відкриває нові можливості в технології цих матеріалів [3, с.173; 4, с.131; 6, с.2181]

Методи очищення поверхні порошоків тугоплавких сполук від таких небажаних домішок, як кисень, вуглець та органічні речовини дозволяють виділити найбільш прийнятні шляхи розробки методик обробки матеріалів перед консолідацією.

Особливу увагу приділено консолідації нанокристалічних порошоків тугоплавких сполук з метою отримання щільної нанокристалічної кераміки. Проведений аналіз літературних даних про консолідацію нанокристалічних порошоків тугоплавких нітридів титану, алюмінію та кремнію виявив дві істотні проблеми. По перше, це захист порошоків від окислення під час їхнього виробництва і зберігання, оскільки нанокристалічні порошки адсорбують своєю поверхнею велику кількість газів: азот, кисень, хлор, вологу і т.д. Частина з них видаляються під час нагрівання у вакуумі чи робочому газі (азот, аргон, водень і т.і.). Але при високих температурах, враховуючи швидкоплинність процесу спікання, залишковий кисень може вкорінюватися в ґратки нітридів з утворенням оксинітридів чи оксидів у поверхневому шарі. У подальшому новосформовані фази можуть як прискорювати, так і сповільнювати процес спікання, а отже і впливати на структуру та властивості матеріалу. По друге, це потреба у виборі відносно простого і дешевого методу консолідації порошоків тугоплавких сполук для одержання щільної наноструктурної кераміки з покращеними властивостями.

Розгляд сучасних теорій впливу „розмірного ефекту” на аномальну твердість нанокристалічних матеріалів дозволив виявити, що для розуміння аномальної поведінки нанокристалічних систем потрібно вирішити ряд актуальних на сьогоднішній час проблем: 1) отримання щільної наноструктурної кераміки з мінімальним вмістом домішок, 2) отримання інформації про границі зерен в нанокристалічних матеріалах та наявність дислокацій при переході розміру зерна через „критичну” позначку, коли має місце зворотній закон Петча-Холла; 3) аналіз отриманих результатів для виявлення механізмів аномальної твердості та „пом'якшення” матеріалів з наддрібною структурою та прогнозом

структури в спеченому матеріалі для досягнення максимуму його властивостей; 4) отримання наноструктурної кераміки об'ємом більше ніж 1 см^3 з однорідним розподілом структурних елементів.

Метою роботи є дослідження закономірностей структуроутворення нанокристалічних композитів на основі тугоплавких нітридів (TiN , Si_3N_4 , AlN) в процесах спікання з контрольованою швидкістю ущільнення, вивчення їх механічних і електричних властивостей та поведінки в режимі деформації при високих температурах для отримання матеріалів з суттєво покращеними фізико-механічними властивостями.

Для досягнення означеної мети в роботі були поставлені та вирішувались такі задачі:

- Розробка методів термообробки та зберігання нанопорошків тугоплавких сполук до спікання в вакуумі та газових середовищах для захисту їх від окислення та активації поверхні.
- Дослідження еволюції пористої та зернистої структури під час спікання нітридів титану з постійною швидкістю нагрівання та її зв'язку з механічними властивостями з подальшою розробкою оптимальних режимів спікання.
- Використання методики спікання з постійною швидкістю ущільнення нанокристалічних порошків TiN та композицій: 95 % TiN + 5 % AlN ; 95 % TiN + 5 % Si_3N_4 ; 50 % TiN - 50 % Si_3N_4 .
- Дослідження механічних та електричних властивостей спеченої кераміки.
- Вивчення еволюції структури та властивостей нанокераміки при деформації при високих температурах.

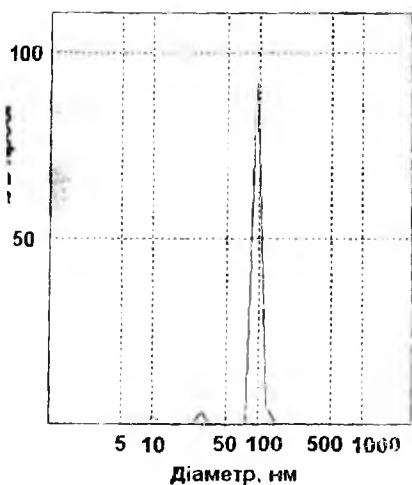
Експериментальна частина

Для атестації первинних нанопорошків та їх сумішей використовували такі методи: полюй-рентгеноструктурний та рентгенофазовий аналізи на приладі XRD 7 та ДРОН-3М; хімічний аналіз (за ГОСТ 27417-87 визначення кисню); гранулометрію на приладі "Zetasizer 1000 HS"; інфрачервону спектроскопію на приладі "Specord IR-75"; вимірювання питомої поверхні методом BET за адсорбцією азоту. Структурні дослідження нанокристалічних матеріалів прозодили за допомогою просвічуючої та скануючої мікроскопії високого розділення. Гранулометричний та хімічний склад первинних нанокристалічних порошків приведені в табл.1, а розподіл частинок за розмірами нанопорошків нітриду титану – на рис 1.

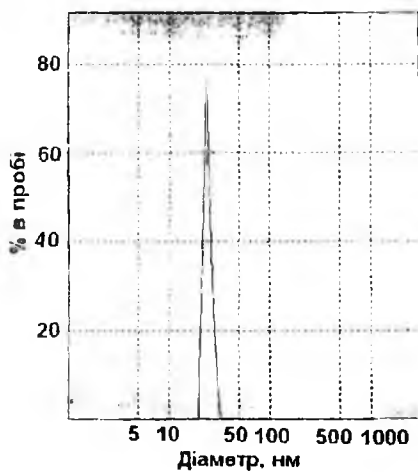
Таблиця 1

Гранулометричний та хімічний склад первинних нанокристалічних порошків

Порошок	Покриття для захисту	Розмір кристалітів, [нм]	Питома поверхня, [м ² /г]	Параметр ґратки, нм	[O], %	[N], %
TiN33	Відсутнє	15	33	0,4233± 0,0001	3,8	20,3
TiN33A	АСІ	15	33	0,4241 ± 0,0001	1,8	19,8
TiN25A	АСІ	45	25,7	0,4244 ± 0,0001	1,81	19,2
AlN	Відсутнє	20 – 50	27	-	2,8	-
β-Si ₃ N ₄	АСІ	30-50	70	-	2,1	-



TiN33



TiN33A

Рис 1. Розподіл частинки за розмірами нанопорошків нітриду титану

Еволюцію пористої та зернистої структури вивчали за допомогою вакуумної дилатометрії та аналізу ізотерм сорбції азоту за методом Хорвата-Кавазое. Механічні властивості отриманих матеріалів досліджували за допомогою методів наноіндентування в сукупності з визначенням мікро- і макротвердості. Також використовували методи визначення гарячої твердості нанокристалічних матеріалів та проводили тести на їх деформування при високих температурах. Для визначення електроопору було використано чотиризондовий метод виміру електропровідності.

Приготування і контроль нанокристалічних порошків тугоплавких сполук здійснювали у вакуумі та газових середовищах. Прилад складається з трьох основних систем: вакуумна система, система подачі та очищення газів та піч з кварцовим реактором. Основними характеристиками установки є: робочий вакуум до $3 \cdot 10^{-3}$ мм. рт. ст., робочий тиск газу (водень, азот, аргон) – 1,5 атм., максимальна потужність – 1,2 кВт, інтервал робочих температур термообробки 20 – 900 °С (похибка регулювання температури не більша, ніж ± 1 °С).

Спінання у вакуумі проводили за допомогою вакуумного дилатометра, оснащеного CAD системою (робочий вакуум не гірше $5 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст., максимальна температура процесу 2000 °С). Спінання в азоті та водні проводили в газовій печі "High Temperature Expert" (робочі гази: водень, аргон, азот, тиск робочого газу в камері – 20 кПа, максимальна робоча температура – 2200 °С) фірми "Thermal Technology Inc."

Методика приготування порошків до термообробки та виготовлення зразків полягала в наступному. По перше, це покриття нанокристалічних порошків тугоплавких сполук поверхнево-активною речовиною – алкенилсукцинімідом (АСІ), що включає в себе: приготування розчину АСІ в циклогексані; змішування нанокристалічного порошку нітрида титану чи композиції на його основі з розчином АСІ в циклогексані; обробку ультразвуком отриманої суміші протягом 20 хв. при температурі 45 °С; перемішування в магнітній мішалці протягом 20 хв. при температурі 45 °С; обробку ультразвуком протягом 20 хв. при температурі 45 °С; сушку в обертальному випаровувачі з постійним відкачуванням парів; грануляцію.

Оптимізація температурно-часового режиму спікання базувалася на роботах Палмора і Рагулі та полягала в отриманні температурно-часового профілю, для матеріалу який досліджується. На основі отриманої бази даних будували „кінетичне поле відгуку” Базуючись на ньому, вибирали декілька профілів „температура – час”. За найбільш оптимальний проміж них вибирають той профіль, що відповідає умовам по швидкості

ущільнення, яка повинна не перевищувати максимальну допустиму швидкість ущільнення в кінці першої стадії спікання.

Мікроструктуру спечених зразків вивчали за зломом зразка на растровому електронному мікроскопі JEOL, а поліровану поверхню спеченого матеріалу - на скануючому електронному мікроскопі OXFORD. Просвічуючий електронний мікроскоп Hitachi (200kV) використовували для аналізу границь зерен і дефектів, а також використовували оптичний мікроскоп для аналізу поверхні зразків.

Структурні дослідження доповнювали визначенням областей когерентного розсіювання та розрахунку розміру зерен за методикою Уорела-Авербаха на програмі "Auto Quan" версії 2.4.0.1. Отже, електронна спектроскопія в сукупності з хімічним аналізом та інфрачервоною спектроскопією були проведені для визначення розчинення домішок в термообробленій та спеченій кераміці в залежності від методу обробки нанопорошків до консолідації. Дослідження еволюції пористої структури під час спікання нанокристалічних порошків проводили на приладі „ASAP 2000M”, що визначає ізотерми сорбції азоту для визначення розподілу наддрібних пор в матеріалі.

Методи характеризації властивостей спеченої кераміки включали: вимірювання нанотвердості та модуля пружності матеріалів на приладі „Nanoindentor”; тест на мікротвердість на приладі ПМТ-3 при навантаженні 50г, а визначення макротвердості та тріщиностійкості – проводили на приладі MICROMET-2103 при навантаженні 2000 г. Гарячу твердість матеріалів досліджували в діапазоні температур від 200 °С до 900 °С з кроком 100 °С при навантаженні 200 г у вакуумі $\sim 10^{-3}$ мм. рт. ст. Вивчення поведінки спечених зразків під тиском було проведено на машині для механічних випробувань в діапазоні температур 1200 – 1400 °С з різними швидкостями навантаження. Вимірювання електричного опору спеченої кераміки 50 %TiN + 50 %Si₃N₄ проводили при температурі 25 °С на обладнанні з чотиризондовим методом вимірювань малих опорів.

Результати дослідження

1. Поставлено дві задачі: зберегти за допомогою поверхнево-активної речовини нанокристалічні порошки нітридів титану та композитів на його основі від окислення впродовж періоду зберігання та перед спіканням видалити поверхнево активні речовини з його поверхні [1, с.34], для чого було розроблено та апробовано дві схеми термообробки нанокристалічних порошків (рис.2 і 3).

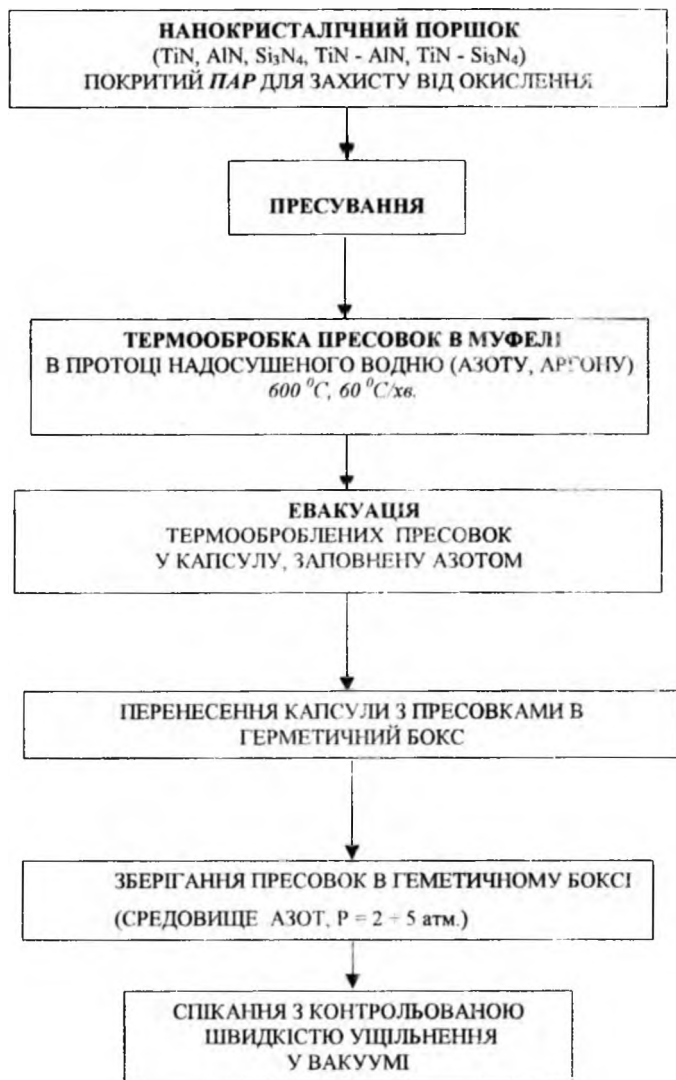


Рис. 2. Схема термообробки нанокристалічних порошків тугоплавких сполук перед спіканням в вакуумі

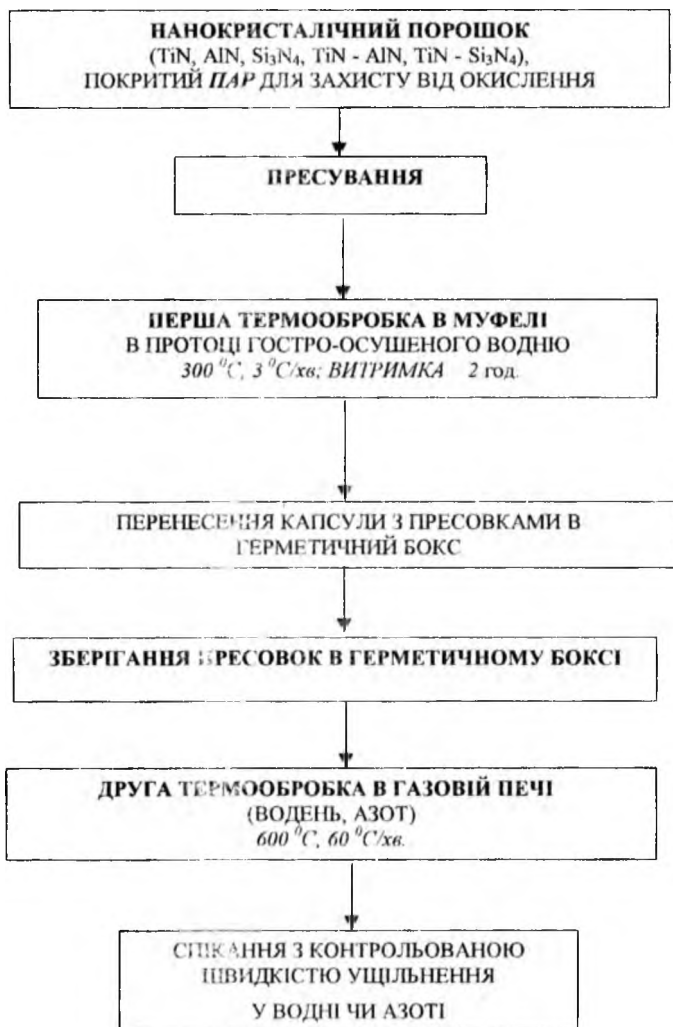


Рис.3. Схема термообробки нанокристалічних порошків тугоплавких сполук перед спіканням у водні чи азоті

Виявлено, що обробка і спікання нанокристалічних порошків нітридів титану, як і нанокомпозитів на його основі, не захищених від впливу навколишнього середовища на поверхню матеріалу, призводить до утворення оксидних і оксинітридних фаз у спеченому матеріалі. В той час як обробка порошків нітридів титану в газових середовищах призводить до часткового видалення захисної речовини. При проведенні термообробки нанопорошків тугоплавких сполук в газових середовищах оптимальним газом є водень. Використання азоту в якості газу для термообробки можливе лише при проведенні процесу за другою схемою термообробки.

2 При спіканні нанокристалічних порошків нітридів титану та композитів на його основі вирішено два завдання [2, с40]: потреба у відносно простому і дешевому методі консолідації для одержання щільної наноструктурної кераміки на основі тугоплавких сполук; надання високих механічних та електричних властивостей кераміці за рахунок „розмірного ефекту”. Дослідження еволюції наддрібнопористої (рис.4) та зернової (рис.5) структури у кераміці на основі нітриду титану при спіканні з різними швидкостями нагрівання дало можливість виділити ділянку, в якій спостерігається інтенсивна усадка і несуттєва зміна розміру зерна, що надалі дозволило провести додаткову оптимізацію процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення зі зниженням температури при досягненні 90 – 95% щільності з наступною витримкою для отримання щільної кераміки і збереженням розміру зерен спеченого матеріалу в межах нанообласті та істотним зниженням температури процесу.

Загальна схема оптимізованого процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення показана на рис. 6, а розрахований за допомогою „поля кінетичного відгуку” режим для нанокристалічного порошку нітриду титану – на рис.7, що вперше дозволив отримати наноструктурну кераміку із зерном ~ 50 нм (вихідний порошок 15 нм) та чистими границями зерен (рис.8). Застосування ж оптимізованого методу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення у водні та азоті дозволило отримати наноструктурні композити (95 % TiN + 5 % AlN; 95 % TiN + 5 % Si₃N₄ та 50 % TiN + 50 % Si₃N₄) об'ємом 1,5 – 2 см³ з рівномірним розподілом структурних елементів в об'ємі матеріалу, та розміром зерен не більше, ніж 70 нм (рис.9).

При проведенні досліджень визначено вплив середовища при отриманні нанокристалічних композиційних матеріалів на основі нітриду титану: для композиції 95 % TiN + 5 % AlN найбільш оптимальним є спікання в азоті, в той час як для композицій 95 % TiN + 5 % Si₃N₄ та 50 % TiN + 50 % Si₃N₄ найкращі результати отримані при спіканні у водні.

3. Властивості нанокристалічних матеріалів на основі безкисневих тугоплавких сполук. На прикладі нітриду титану проведено теоретичну оцінку взаємозв'язку розміру зерна та твердості наноматеріалів. Визначено, що максимальна твердість для TiN досягається при розмірі зерна в 10 нм (рис.10).

Отримані дані свідчать про перспективність розробки нових технологій, що дозволяють зменшити розмір зерна в спеченій кераміці на основі нітриду титану для досягнення максимальних властивостей спеченого матеріалу.

Вперше за використанням оптимізованих режимів спікання з контрольованою швидкістю ущільнення було отримано щільний нітрид титану з розміром зерен менше, ніж 70 нм, та низьким вмістом кисню, який демонстрував надзвичайно високі показники твердості ($26,8 \pm 2,47$ ГПа), що безпосередньо пов'язано з проявом "розмірного ефекту". Дані за гарячою твердістю нанокристалічних матеріалів на основі нітриду титану в порівнянні з матеріалами, розмір зерна в яких більше ніж 1 мкм, показують, що нанокристалічна кераміка на основі нітриду титану більш стійка при підвищених температурах (рис.11)

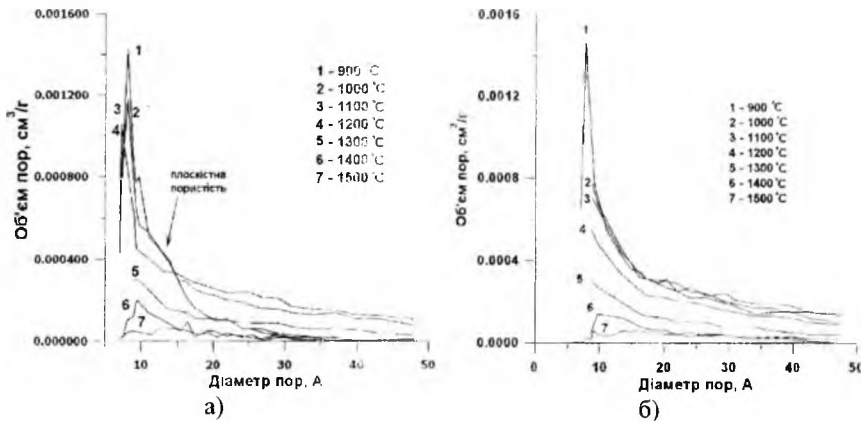
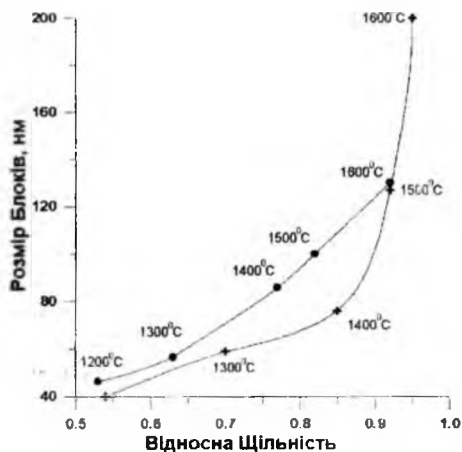
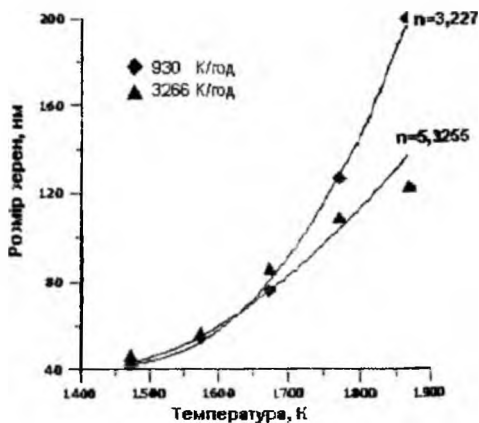


Рис.4. Еволюція структури наддрібних пор при спіканні в „повільному” і „швидкому” режимі нагрівання:

- а) „Повільний” режим нагрівання ($930^{\circ}\text{C}/\text{год}$);
- б) „швидкий режим нагрівання



а) зміна розміру блоків і пористості в умовах неізотермічного нагрівання з швидкістю \bullet - 3266⁰/год, \blacktriangle - 930⁰/год



б) зміна розміру блоків і пористості в залежності від температури

Рис. 5. Співання з контрольованою швидкістю ущільнення нанокристалічних порошоків тугоплавких сполук

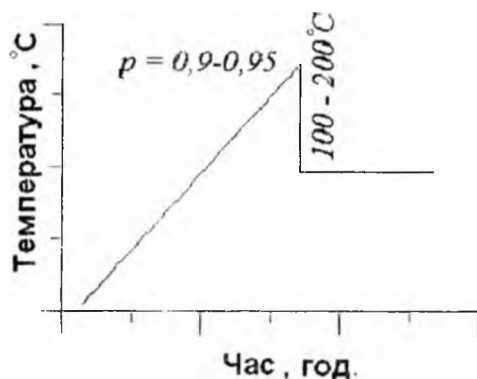


Рис.6 Оптимальними режимами спікання з контрольованою швидкістю ущільнення

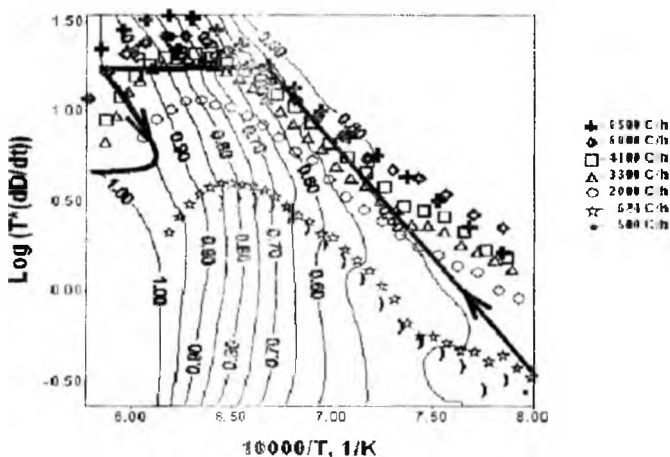


Рис.7. Кінетичне поле від уку з оптимальними режимами спікання з контрольованою швидкістю спікання, розраховані для TiN

Рис.8

СТРУКТУРНІ ДОСЛІДЖЕННЯ
нанокристалічних зразків нітриду титану



двійникова границя зерен



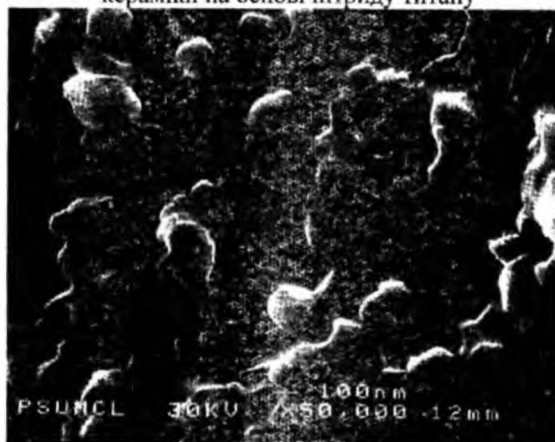
великокутова границя зерен



зернограничні дислокації в нітриді титану

Рис.9

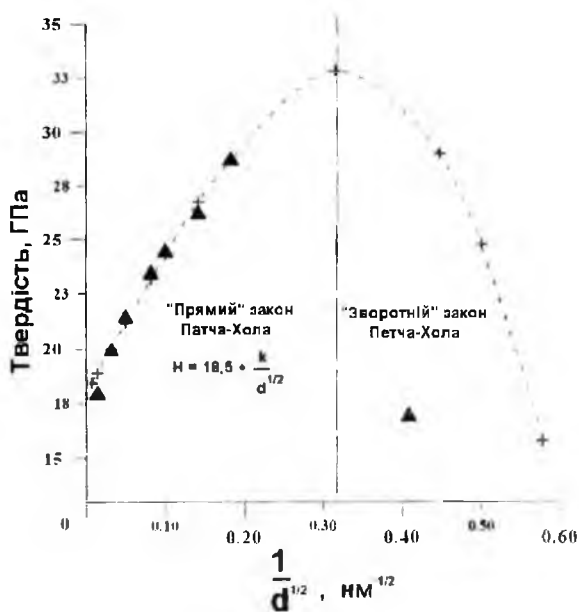
МІКРОСТРУКТУРИ
кераміки на основі нітриду титану



Отриманий за оптимізованим режимом спікання
з контрольованою швидкістю ущільнення TiN
 $T=1250^{\circ}\text{C}$, $\gamma=98,5\%$



Отриманий за оптимізованим режимом спікання
з контрольованою швидкістю ущільнення TiN
 $T=1200^{\circ}\text{C}$, $\gamma=98,4\%$



+ - прогнозована твердість, Δ - експериментальні значення.

Рис.10. Вплив "розмірного ефекту" на твердість нітриду титану

$$H = H_3 (1-f) + H_{23} f,$$

$$H_3 = H_{03} + k_3 d^{1/2},$$

$$H_{23} = H_{023} + k_{23} d^{1/2},$$

Критичний розмір зерен

Існування скупчення дислокацій в нітриді титану

$$d_c = \frac{Gb}{(1-\nu)H} = 10 \text{ нм}$$

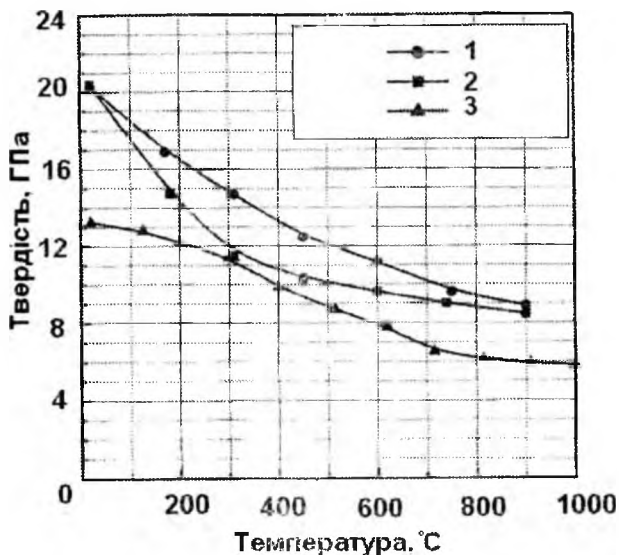


Рис. 11. Температурна залежність твердості нітриду титану
 1 – TiN33 (розмір зерен ~50 нм, щільність ~ 98 %);
 2 – TiN33A (розмір зерен ~ 50 - 70 нм, щільність – 98 %);
 3 – TiN1000 (розмір зерен ~ 1 мкм, щільність – 94 %)

Наноструктурний композит складу 50 % TiN + 50 % Si₃N₄ мав електроопір $1,05 \cdot 10^{-1}$ Ом·см, що дає можливість застосування таких матеріалів в електророзрядних машинах. Додатково проведені тести на гаряче деформування наноконкомпозитів на основі нітрида титану виявили, що спечені наноструктурні матеріали з пористістю до 20 % можна деформувати при 1400°C в режимі надпластичності ($2,23 \cdot 10^{-4} \text{с}^{-1}$) з зменшенням пористості до 5% та зміною його форми. Крива деформації та типова структура нанокристалічного матеріалу, деформованого при високих температурах, приведені на рис. 12 і 13

Отримані результати вказують на перспективність застосування даного методу як для зменшення пористості нанокераміки з прогнозованим зростанням зерен в 2-3 рази, так і в перспективі для отримання матеріалів довільної форми.

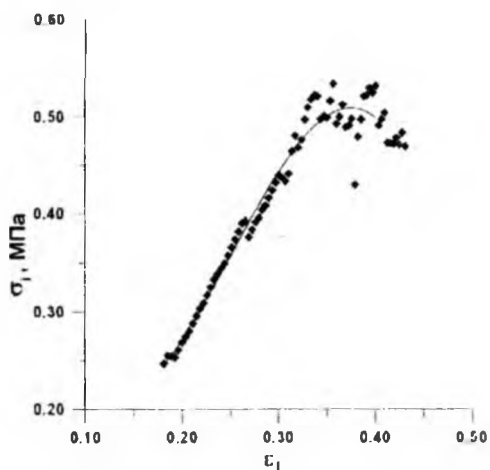


Рис 12 Деформація нанокристалічних матеріалів на основі нітриду титану при високих температурах

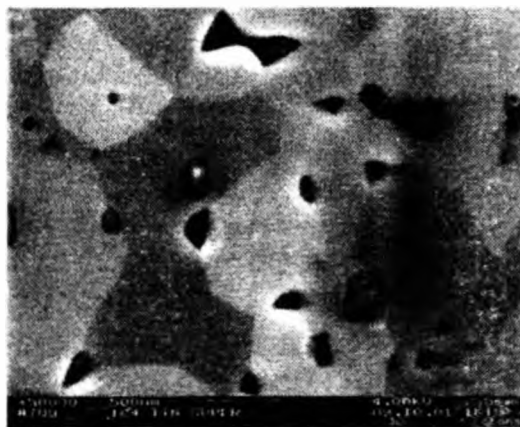


Рис 13. Структура деформованого зразку 95 мас.% TiN - 5 мас % AlN (x 50 000)

Властивості нанокристалічної кераміки TiN приведені в табл.2, а нанокристалічної кераміки складу: TiN + 5 % AlN; TiN + 5 % Si₃N₄; TiN + 50 % Si₃N₄ – в табл.3.

Таблиця 2
Властивості нанокристалічної кераміки (TiN)

Параметри процесу та характеристики продукту	TiN25A	TiN33A
Термообробка	В азоті	У водні
Відносна щільність	0,98	0,985
Параметр ґратки, нм	4,2411	4,2362
Вміст кисню, %	2,95	2,34
Температура завершення процесу, °С	1400	1250
Розмір пор, нм	100-120	~30
Розмір зерна, нм	~150	50-70
Мікротвердість (P=0,5 Н), ГПа	20±2,2	23±0,5
Нанотвердість (P=120 мН), ГПа	22,4±0,26	26,8±2,47
Тріщиностійкість, МПа*м ^{0,5}	2,4±0,1	4,2±0,4
Фазовий аналіз	TiN	TiN

Таблиця 3
Властивості нанокристалічних матеріалів на основі нітрида титану, отриманих в оптимізованих режимах спікання з контрольованою швидкістю ущільнення

Композиція	Умови спікання	Пористість	Розмір зерна, нм		HV, ГПа	E, ГПа	K _{1c} , МПа*м ^{1/2}	ρ, Ом*с *М
			TiN	AlN/Si ₃ N ₄				
TiN	Вакуум, 1250 ⁰ С	1,5	50-70	-	26,8±2,47		4,2	-
TiN + 5 % AlN	Азот, 1750 ⁰ С	2,3	360	140	17,03±0,75		4,61	-
TiN + 5 % Si ₃ N ₄	Водень, 1550 ⁰ С	2,8	50-70	<50	20,5±0,6	309	4,68	-
TiN + 50 % Si ₃ N ₄	Водень, 1550 ⁰ С	0	50-70	30-40	19,8±0,8	373	5,39	0,105

Висновки

1. Розроблено методики термообробки та зберігання до спікання нанокристалічних порошоків тугоплавких сполук у вакуумі і газових середовищах (водень, азот та аргон) з метою їх очищення та захисту від окислення. Досліджено та апробовано дві технологічні схеми обробки, які дозволяють вилучити захисне покриття з поверхні нанокристалічного порошку.
2. Вивчено кінетику спікання кераміки на основі нітриду титану в неізотермічних режимах з різними швидкостями нагрівання і з контрольованою швидкістю ущільнення. Дослідження еволюції наддрібнопористої та зернистої структури дозволило визначити область (1200 – 300 °С) найбільш сприятливих умов та режимів спікання нанокристалічних порошоків нітриду титану для отримання наноструктурної кераміки з „чистими” границями зерен.
3. Оптимізація процесу спікання з контрольованою швидкістю ущільнення дозволила суттєво знизити кінцеву температуру процесу на 300-400 °С при умові досягнення однакової щільності 98 %, а також істотно сповільнити зростання розміру зерна в матеріалі.
4. Спіканням в оптимізованих режимах з контрольованою швидкістю ущільнення нанокристалічних порошоків нітрида титану та композицій на його основі було отримано наноструктурні композиційні матеріали з розміром зерен 50-70 нм та об'ємом понад 1,5 см³.
5. Показано доцільність використання водню для спікання композицій TiN + Si₃N₄ до розміру зерна 30 – 70 нм при температурі 1550 °С. Властивості таких наноструктурних композитів були суттєво поліпшені не лише за рахунок внеску кожної з фаз, але й завдяки зменшенню розміру зерен.
6. Проведено теоретичну оцінку взаємозв'язку розміру зерен та твердості наноструктурних матеріалів з урахуванням внеску границь зерен у загальну твердість нанокристалічного матеріалу. Визначено, що максимальна твердість для нітрида титану досягається при розмірі зерен у 10 нм, що співпадає з критичним розміром зерна, в якому існують скупчення дислокацій. В подальшому розмір зерен нітриду титану в 10 нм використовується як маркер для створення композиційних матеріалів на його основі.
7. Гаряче деформування чистого нітрида титану та нанокмполітів на його основі виявили перспективність застосування даного методу для

зменшення пористості нанокераміки та отримання матеріалів довільної форми.

8. На прикладі нанокристалічних порошків нітрида титану розроблено методи термообробки та зберігання до спікання нанокристалічних порошків безкисневих тугоплавких сполук в вакуумі та газових середовищах (азот, водень та аргон) з метою очищення поверхні від захисної речовини та небажаних домішок. Вперше завдяки оптимізації режимів спікання з контрольованою швидкістю ущільнення отримано щільні нанокристалічні композити TiN + AlN і TiN + Si₃N₄ (розмір зерен 30-70 нм та щільність до 98 – 99% від теоретичної).

9. Вперше досліджено взаємозв'язок між структурою та механічними і електричними характеристиками отриманих наноконкомпозитів. Для нітрида титану проведено прогноз зміни твердості в залежності від розміру зерен та знайдено, що оптимальне співвідношення розмір зерна – твердість досягається при розмірі зерна 10 нм

10. Доведено доцільність використання водню як захисного газу при спіканні композитів TiN - Si₃N₄

1. О.Б. Згалат-Лозинский, А.В. Рагуля, В.В.Скорород и др. Спекание нанокристаллических порошков тугоплавких соединений I. Хранение и предварительная обработка нанокристаллических порошков нитрида титана. //Порошковая Металлургия . – 2001 . - №9/10 . – С. 34.
2. О.Б. Згалат-Лозинский, В.Н. Буланов, И.И. Тимофеева и др. Спекание нанокристаллических порошков тугоплавких соединений II. Неизотермическое спекание нанокристаллических порошков нитрида титана. //Порошковая Металлургия . – 2001 . - №11/12 . – С. 40.
3. Zgalat-Lozynskyy O.B., Ragulya A.V., Herrmann M. Non-isothermal sintering of titanium nitride nanopowders // Functional Materials . – 2001 . – Vol.8 . - №1 . – P. 173.
4. Zgalat-Lozynskyy O.B., Ragulya A.V., Herrmann M. High Melting Point Nanocrystalline Ceramics // Proc. 15th International Plansee Seminar . – Plansee . – Austria . – 2001 . – P. 131.
5. Zgalat-Lozynskyy O.B., Ragulya A.V., Herrmann M. Rate-controlled Sintering of Nanostructured Titanium Nitride Powders: NATO Science Series // Series II:Mathematics, Physics and Chemistry . - Vol. 16 : Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology. - 2000 . – P. 161

6. Zgalat-Lozynskyy O.B., Ragulya A.V., Herrmann M TiN-based Nanocrystalline ceramics // Proc. 7th Conference of the European Ceramic Society. – Brugge . – Belgium . – 2001 . – P. 2181.

Zgalat-Lozynskyy O., Ragulya A. Regularity of structure and properties formation for nanocomposites based on high-melting titanium, aluminium and silicon nitrides under rate-controlled sintering. The purpose of the research were legitimacies of structure formation for nanocomposites based on high-melting nitrides (TiN, Si₃N₄, AlN) under rate-controlled sintering processes; analysis of their mechanical, electrical properties and behaviours under heat deformation. Researcher designs techniques of heat treatment and storage of nanocrystalline nitrides powders up to a sintering in vacuum and gas media (hydrogen, nitrogen and argon) with the purpose of their clearing and protection against oxidation

Optimized sintering process with controlled speed of shrinkage (RCS) has been successfully applied for TiN-based nanocomposites. Fully dense composite materials with grain sizes 50-70 nm and volume from above 1,5 cm³ have been obtained using optimized RCS-method. Moreover, the RCS-method was applied for sintering nanocomposites TiN - 5 wt % Si₃N₄ and TiN - 50 wt. % Si₃N₄ and fully dense nanoceramics (30-50 nm) have been obtained at the temperature as lower as 1550 °C. The properties of obtained nanocomposites have been measured detected as for TiN - 5 wt. % Si₃N₄ hardness - 20,5 ± 0,6 GPa and fracture toughness 4,68 MPa m^{1/2}; for TiN - 50 wt % Si₃N₄ 19,8 ± 0,8 GPa and 5,39 MPa m^{1/2} respectively.

Author determined that the maximum hardness for titanium nitride is reached at grain size of 10 nm (coincides a critical size of pile-up dislocations existence). The researches on heat deforming of titanium nitride and nanocrystalline composites on its basis demonstrate advantages of the given method for reduction porosity of nanocrystalline materials. Fig.14, Tabl. 3, Litr.6.