**ВІДГУК**

Офіційного опонента на дисертаційну роботу

Веделя Дмитра Вікторовича на тему: *«Стійкість до окиснення та високотемпературна міцність ультрависокотемпературної композиційної кераміки на основі ZrB2 та ZrB2-SiC»* подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 – «Механічна інженерія» за спеціальністю 132 – Матеріалознавство.

1. **Актуальність теми дисертації**

Розвиток машинобудування в новітній час, вимагає створення нових конструкційних матеріалів. Основною потребою є розробка матеріалів, які володіють одночасно високою жаростійкістю та жароміцністю. Використання нікелевих сплавів обмежується температурами 1400оС, C/C чи C/C-SiC композити можуть працювати обмежений час за температур 1500-1600оС, а композити на основі дисиліцидів мають низьку жароміцність за температур вище 1600оС. Одними із перспективних матеріалів, які можуть працювати за температур 1600оС і вище є диборид цирконію та диборид гафнію. Розробка композитів на основі дибориду гафнію ускладнена двома факторами: висока ціна за одиницю продукцію та висока питома вага. Тому на сьогоднішній день ведуться розробки композитів на основі дибориду цирконію із високими показниками жаростійкості та жароміцності. Такі матеріали знаходять своє застосування авіаційній та космічній промисловості, в якості обтікачів літальних апаратів. Однак, актуальною задачею є створення кераміки на основі дибориду цирконію з одночасно високою жаростійкістю та жароміцність за температур 1800оС і вище.

***Актуальність*** дисертаційної роботи Веделя Д.В., полягає у вивченні впливу складу та технологій отримання композиційної кераміки на жаростійкість та жароміцність кераміки на основі ZrB2.

Дисертаційної робота виконувалась разом із науково-дослідними роботами «ІІ-6-20 «Дослідження процесів деформації і руйнування кераміки на основі бориду цирконію до 1800°С і розробка нових ультрависокотемпературних матеріалів, № держреєстрації 0120U101175, 2020-2021 рр.» та 3. ІІІ-17-18 (Ц) «Розробка складів і технологій одержання конструкційної, ультрависокотемпературної кераміки на основі бориду цирконію з підвищеними значеннями високотемпературної міцності, ерозійної стійкості і стійкості до окислення», № держреєстрації 0118U006290, 2017-2019 рр». Одним із ключових факторів актуальності роботи в прикладному значенні є виготовлено деталі газотурбінного двигуна на основі дибориду цирконію для ДП «Івченко-Прогрес».

1. **Загальна характеристика роботи.**

Дисертаційна робота Веделя Д.В. складається з анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку використаної літератури та додатку. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 192 сторінки, об’єм основного тексту 166 сторінок, який включає 92 рисунка та 13 таблиць, список використаних джерел включає 141 найменування.

У **вступі** розкрито актуальність обраного напрямку досліджень, суть теми, подано формулювання мети, основних завдань та методів досліджень, визначено наукову новизну отриманих результатів та обґрунтовано їх практичне значення, подано інформацію щодо апробації основних результатів роботи та перелік публікацій по матеріалах дослідження.

У **першому розділі** за результатами огляду науково-технічної літератури наведено аналіз сучасного стану виcокотемпературної кераміки на основі диборидів перехідних металів IV-IV групи періодичної системи хімічних елементів. Показано, що найбільш перспективною основою високотемпературної кераміки є диборид цирконію за рахунок високої температури плавлення, теплопровідності, стійкості до абляції та окислення. Вказано, що висока температура плавлення не дозволяє отримати щільні матеріали з достатнім рівнем фізико-хімічних властивосте. Аналіз міжнародної літератури показав, що добавками тугоплавких сполук знижують температуру отримання за рахунок реакційного гарячого пресування з можливістю формування рідкої фази. Однак, не всі добавки дозволять забезпечити оптимальний рівень властивостей.

З іншого боку, показано, що не тільки склад впливає на структуру і властивості, а і технологія отримання. Серед всіх технологій: гаряче пресуваня, спікання без прикладання тиску, електророзрядне спікання та інші, найбільш широковживаним є технологія гарячого пресування, яка дозволяє отримувати матеріали готової форми. Основним недоліком даної технології є забрудненість кисневмісними фазами, які погіршують високотемпературні властивості.

Тому, дисертантом в повній мірі обґрунтував доцільність введення тугоплавких сполук (силіцидів та карбідів), а також технологій отримання чи технологічних прийомів, які повинні забезпечити високі значення високотемпературної міцності та стійкості до окислення.

У **другому розділі** представлена характеристика вихідних матеріалів, які використовувались в роботі. Наведений опис обладнання, яке використовувалось для отримання композиційних матеріалів: гарячий прес, високотемпературна піч для спікання. Наведені схеми та устаткування при вимірюванні міцності за високих температур, а також стійкості до окислення. Також, дисертантом, описано обладнання, на якому проводились рентгеноструктурні, оптичні дослідження, а також дослідження структури методом електронної мікроскопії з використанням мікро рентгеноспектрального аналізу.

У **третьому розділі** наведено термодинамічні характеристики матеріалів, які були використанні у термодинамічних розрахунках. Використовуючи метод «Gibbs Energy Minimization» було обраховано можливість та ймовірну кількість утворення нових фаз в процесі гарячого. Показано, що силіцидні (MoSi2, WSi2) і карбідні (NbC, VC, TiC, TaC, Mo2C, WC) добавки вступають у реакцію із диборидом цирконію та утворюють нові фази: MeB, SiC, ZrC та інші. Дисертантом акцентується увага, що використання карбідів молібдену та вольфраму повинно призвести до очищення матеріалів від кисню за рахунок реакції відновлення, тому саме на цих добавках акцентується увага в наступних розділах. З точки зору стійкості до окислення диборидів перехідних металів, розглядається можливість формування не тільки оксидів, а моноборидів чи чистих металів. Таке припущення, було зроблено через розгляд діаграми стабільності диборидів в координатах Log(pB2O3(g)) vs Log(pO2(g)).

У **четвертому розділі** дисертантом досліджено вплив кількості та виду добавки (боридів, силіцидів, карбідів) на структуру та високотемпературні властивості композитів на основі дибориду цирконію. Фазовий та структура кераміки в першу чергу залежала від добавки. Введення силіцидів та карбід призвело до реакційного гарячого пресування з утворенням нових тугоплавких сполук та формуванням структури ядро оболонка. Слід відмітити, що фаз, які слугували вихідних компонентами не було виявлено у структурі гаряче пресованого композиту. Автором встановлено, що оптимальною кількістю добавки з точки зору механічної міцності та стійкості до окислення є введення 5 об.% карбідної складової. Найкращі результати високотемпературної міцності за температурами 1800оС досягалися при додаванні карбідів молібдену (~245 МПа) та вольфраму (~580 МПа). Однак, дані композити демонстрували низьку стійкість до окислення (~ 20 мг/cм2). Введення 7.5-15 об. % MoSi2 призвело до підвищення стійкості до окислення (~ 15-12 мг/cм2) з одночасним різким падінням високотемпературної міцності (~138-165 МПа) за рахунок збереження оксидних фаз на границі зерен. Наступним кроком було перехід від систем ZrB2-тугоплавка сполука до системи ZrB2-SiC- тугоплавка сполука, так як система ZrB2-SiC демонструє середні значення стійкості до окислення, однак низьку високотемпературну міцність.

У **п’ятому розділі** показано, що структури композиційних керамік систем ZrB2-тугоплавка сполука та ZrB2-15 об.% SiC- 5 об.% тугоплавка сполука (Mo2C, WC, TaC, HfC, W2B5) не відрізняються. Дисертант стверджує, що карбід кремнію не вступає в реакцію та залишається інертним. В даному розділі акцентується увага на формуванні структури ядро-оболонка, де ядром виступає диборид цирконію, а оболонкою твердий розчин на основі дибориду цирконію. Показано, що товщина оболонки в першу чергу залежить від технології отримання кераміки. Кераміка, яка була ущільнена за високих температур та довготривалій витримці має оболонку товщиною ~ 2,7 μm, у випадку короткого часу витримки ~ 0,8 μm. Однак фазовий склад болонки залишається не змінним. Формування прошарків на границях зерен призвело до різних механізмів руйнування при високотемпературних випробуваннях на згин. Стверджується, що формування жорстких оболонок (Zr,W)B2, на границях зерен, призводить до руйнування переважно за транскристалітним механізмом, що вимагає більшої енергії на руйнування і відповідає високій міцності (797±45 МПа). В той час, як формування (Zr,Mo)B2 призводить до значної пластичної деформації матеріалу і як наслідок низької міцності (210±29 МПа).

З іншого боку автор роботи показав, що зернограничні фази складу (Zr, Me)B2 впливають на високотемпературну стійкість до окислення. У випадку, коли під час окислення, відбувається формування нових високотемператуних фаз (Zr,Hf)O2, ZrSiO4, та інших спостерігається значне підвищення стійкості до окислення в порівнянні із базовою композицією ZrB2-15 об. % SiC. Така висока стійкість до окислення спостерігалась за рахунок формування щільної трьох шарової окалини, що призвела до уповільнення процесів дифузії кисню в середину матеріалу. Формування щільних без дефектних шарів на поверхні матеріалу дозволило зберегти міцність після окислення на рівні 60-80%, а в деяких випадках повністю зберегти залишкову міцність кераміки.

У **шостому розділі** використано модернізовану математичну моделі окислення В.Б. Галанова для тугоплавких диборидів. В моделі розглядається трьох шарова окалина з двома константами в кожному шарі: дифузійна (*Ki*) , яка відповідає за дифузії кисню через окалину та хімічна (*hi*), яка відповідає за швидкість проходження реакції. Використана модель є адекватною, так як, повністю узгоджується із експериментальним результати. Показано, що на дифузійну та хімічну константи впливає склад композиційної кераміки, технологія отримання кераміки та температура окислення. Введення добавок, які формують щільні шари на поверхні кераміки (SiO2-B2O3, ZrO2) призводить до пониження дифузійної константи і, як наслідок, стійкості до окислення. Зменшення розміру зерна кераміки, призводить до швидшого формування захисного окисленого шару.

Встановлено, що найбільший вплив на довготривалу стійкість до окислення, мають дифузійні константи в перших двох шарах, так як сформована окалина уповільнює дифузію кисню в середину матеріалу. Зменшити дифузію кисню можливо за рахунок формування стабільних високотемпературних фаз ZrSiO4, (Zr,Hf)O2 та інших, які мають менший коефіцієнт дифузії по кисню чим ZrO2.

Сформульовані в роботі висновки відповідають основному змісту проведених досліджень і тексту дисертаційної роботи та відображають основні наукові результати роботи.

1. **Ступінь обґрунтування наукових положень, висновків і рекомендації, їх достовірність і новизна.**

Основні наукові положення, теоретичні та практичні результати представленні в дисертації Веделя Д.В. обґрунтовані на достатньому рівні. В роботі, дисертантом чітко визначено мету і основні завдання наукового дослідження, як і об’єкти та предмети дослідження. Поставленні завдання вирішувались з використанням сучасного атестованого обладнання, згідно існуючих стандартів та оригінальних методик, які використовуються в міжнародній практиці. Застосування фундаментальних наукових основ, які апробовано за допомогою сучасних методів дослідження, а саме: скануюча електронна мікроскопія з високою роздільною здатністю, трансмісійна електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз, математичне моделювання, визначення стійкості до високотемпературного окислення та визначення високотемпературної міцності за температури 1800 оС дозволило отримати достовірні результати дослідження, які відповідають з міжнародними стандартам досліджень у сфері композиційних керамічних матеріалів на основі дибориду цирконію.

1. **Наукова новизна отриманих в роботі результатів.**

До найбільш вагомих наукових положень, отриманих результатів виконання даної роботи, на мій погляд відносяться наступні:

1. Вперше проведено систематичне дослідження закономірностей впливу структурно-фазового складу композиційної кераміки на основі ZrB2 з добавками тугоплавких сполук (CrB2, W2B5, Cr3C2, Mo2C, WC, HfC, TaC, SiC, MoSi2, WSi2) на стійкість до високотемпературного окислення та жароміцність. Введення тугоплавких добавок (SiC, Mo2C, WC, HfC, TaC, W2B5) до кераміки на основі дибориду цирконію призводить до формування структури «кільце-оболонка» та очищення міжзеренних границь від кисню, що сприяє підвищенню жаростійкості та жароміцності композитів. Варіюванням складом тугоплавкої добавки та технологічними режимами отримання композитів можна керувати структурно-фазовим складом композиційної кераміки на основі дибориду цирконію та створювати матеріали з одночасно високою стійкістю до окислення та міцністю на згин при високих температурах (Т=1600-1800 oС).
2. Встановлено, що кількістю добавок боридів чи карбідів перехідних металів ІV-VI групи можна впливати на стійкість до окислення композитів систем ZrB2-(Cr3C2, Mo2C,WC) та ZrB2-(CrB2, W2B5). Введення добавок (Mo2C,WC, W2B5) в кількості 5 об.% забезпечує одночасно високу стійкість до окислення при температурі 1500 оС та максимальну щільність композиту (>98%) за рахунок взаємодії під час гарячого пресування.
3. В роботі вперше запропоновано комбіновану технологію отримання високотемпературної УВТК на основі ZrB2, яка поєднує в собі попередній вакуумний відпал з подальшим гарячим пресуванням. Застосування розробленої технології дозволяє отримувати композити на основі ZrB2 з вищою в 1,5 рази стійкістю до окислення та міцністю при температурах 1600 оС порівняно з композитами, отриманими методами гарячого пресування та спікання.
4. Для прогнозування процесу окислення кераміки на основі дибориду цирконію при температурі 1500 оС розвинуто модель Галанова В.Б. для структур поверхневих окислених шарів кераміки на основі бориду цирконію, яка відрізняється тим, що використовується реальна трьох шарова структура окалини по перетину (перший шар-SiO2-B2O3/ другий шар – на основі ZrO2-SiO2/ третій шар – збідненний на бор та кремній).

Крім зазначеної наукової новизни, результати дисертаційної роботи Веделя Д.В., на мій погляд мають важливе практичне застосування, так як запропоновані композиційні матеріали та технології їх отримання можуть використовуватися для виробництва пристроїв чи деталей, які працюють в екстремальних умовах експлуатації за температур від 1600оС в агресивному середовищі.

1. **Повнота викладу результатів дисертаційної роботи в публікаціях.**

Зміст дисертаційної роботи Веделя Д.В. поданий у десяти наукових працях, з яких 5 статей, включених до міжнародної наукової бази даних SCOPUS, 2 статі у фахових виданнях України та два патенти на корисну модель. Результати роботи пройшли апробацію на 5 міжнародних конференціях. Оцінюючи особистий внесок автора, а також імпакт фактор журналів, які відносять до Q1, можна стверджувати, що матеріали дисертаційної роботи пройшли широку апробацію є достовірними та науково-обґрунтованими.

1. **Зауваження по дисертації**
2. Дисертант у роботі часто застосовує не зовсім коректну термінологію. Наприклад, «з’єднання» замість «сполука», «розміцнення» замість «знеміцнення».
3. Робота містить значну кількість як орфографічних, так і стилістичних помилок.
4. Підпис до таблиці 1.2 «Механічні властивості ZrB2–15%SiC залежно від вмісту карбіду кремнію [20]» – не коректний, мабуть повинно бути «Механічні властивості ZrB2–15%SiC в залежності від розміру зерна [20]».
5. Оформлення і підписи до деяких рисунків містять не досить коректну інформацію. Наприклад, на рисунку 4.1 не вказана ні температура спікання, ні час витримки; рисунок 5.8 е, є – аналогічні підписи, а з – не пояснено; рис. 5.25 д-л – без пояснень, 6.1 а, б – без пояснень; рисунок 6.3 – підписи осей відсутні. Також порядок рисунків після 5.32, 5.38 і 5.36 – не коректний.
6. Дисертант стверджує, що високотемпературна міцність отриманих композитів у великій мірі залежить від вмісту кисню, і при цьому вказує, що застосування вакуумного спікання, а також відпалу значно знижує вміст оксидної фази. Чи не покращились би результати по високотемпературній міцності і стійкості до окиснення, якби було використано гаряче пресування або іскроплазмове спікання саме у вакуумі, а не на повітрі, як було описано в роботі?
7. Не зовсім зрозуміло з роботи яка мотивація була при виборі температури спікання і часу ізотермічної витримки для кожної системи.
8. В роботі досить детально описані закономірності фазоутворення при отриманні композитів, проте мало уваги приділено механізмам ущільнення як під час гарячого пресування, так і під час вакуумного спікання. Не зовсім зрозуміло, чи у всіх системах спостерігалося рідкофазне спікання, і наскільки це виправдано під час гарячого пресування з практичної точки зору, з огляду на лише одноразове застосування графітових прес-форм.
9. **Загальні висновки стосовно дисертаційної роботи**

На підставі вищенаведеного вважаю, що дисертаційна робота Веделя Д.В. «Стійкість до окиснення та високотемпературна міцність ультрависокотемпературної композиційної кераміки на основі ZrB2 та ZrB2-SiC» є завершеною науковою працею, містить одержані автором нові наукові та прикладні результати в галузі

Text, letter

Description automatically generated