

## ВІДГУК

рецензента

на дисертаційну роботу **Веделя Дмитра Вікторовича** на тему: *«Стійкість до окиснення та високотемпературна міцність ультрависокотемпературної композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  та  $ZrB_2-SiC$ »* подану на здобуття наукового ступеня доктора філософії з галузі знань 13 «Механічна інженерія» за спеціальністю 132 – Матеріалознавство

### Актуальність теми дисертації

Ультрависокотемпературна кераміка (УВКТ) широко використовується при виробництві деталей літальних апаратів, конструктивних елементів авіаційних та ракетних газотурбінних і турбореактивних двигунів. Актуальною задачею є розробка ультрависокотемпературних керамічних матеріалів, які здатні працювати за температур вище 1600 °С. Диборид цирконію є перспективним матеріалом для створення УВТК, оскільки характеризується високою температурою плавлення, стійкістю до окислення та термоудару, теплопровідністю. Досягнути одночасно високої жаростійкості та жароміцності можна шляхом введення до дибориду цирконію добавок інших тугоплавких сполук. Введення добавок тугоплавких карбідів, боридів та силіцидів до дибориду цирконію сприяє формуванню на поверхні композиційних матеріалів захисних оксидних плівок та перешкоджає поширенню тріщин в структурі матеріалу. Надзвичайно важливою задачею є розробка методики отримання одночасно міцної та жаростійкої кераміки для роботи в екстремальних умовах, яка включає оптимізацію складу композиційного матеріалу та способу режимів консолідації. Тому поставлені в дисертаційній роботі Д.В. Веделя задачі дослідження закономірностей впливу тугоплавких добавок та технологій отримання на формування структурно-фазового складу та властивостей кераміки на основі дибориду цирконію є важливими і актуальними.

Іншим підтвердженням актуальності роботи є її зв'язок з науково-дослідними темами Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за період 2017-2021 рр: *«Дослідження процесів деформації і руйнування кераміки на основі бориду цирконію до 1800 °С і розробка нових ультрависокотемпературних матеріалів»*; *«Розробка складів і технологій одержання конструкційної, ультрависокотемпературної кераміки на основі бориду цирконію з підвищеними значеннями високотемпературної міцності, ерозійної стійкості і стійкості до окислення»*, *«Фізико-хімічні та технологічні основи отримання високотемпературної кераміки та in-situ композитів на базі безкисневих тугоплавких сполук для авіа-космічної техніки та газотурбінних двигунів»*.

### **Оцінка змісту та завершеності дисертації**

Дисертаційна робота Веделя Д.В. складається із вступу та шести розділів, загальних висновків, списку літературних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи становить 192 сторінки, об'єм основного тексту 168 сторінок, список використаних джерел включає 141 найменування.

У **вступі** обґрунтовано актуальність вибраної теми дослідження, встановлено зв'язок роботи з науковими програмами, сформовано мету і задачі досліджень, вказано об'єкт та предмет дослідження, представлено методи досліджень, визначено наукову новизну і практичне значення роботи. Вказано особистий внесок здобувача, дані про апробацію і публікацію результатів досліджень та структуру і обсяг дисертації.

У **першому** розділі роботи проведено аналіз науково-технічних та патентних джерел про сучасний стан розробки композиційних матеріалів на основі дибориду цирконію, вплив добавок тугоплавких сполук та методів консолідації на структуру та властивості композиційної кераміки. Висвітлено властивості монофазного дибориду цирконію та обґрунтовано доцільність введення добавок силіцидів та карбідів. Виконано огляд сучасних даних про

стійкість до окиснення та високотемпературну міцність композиційної кераміки на основі дибориду цирконію в залежності від режимів спікання. На основі аналізу зібраної інформації зроблено висновок про доцільність виконання запланованих в роботі досліджень.

У **другому** розділі зазначено методи атестації та характеристики вихідних матеріалів, технологічні режими та методи ущільнення композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$ . Описано фізичні методи дослідження матеріалів та їх фізико-механічних характеристик за різних температурних умов.

У **третьому** розділі здобувачем виконано термодинамічний розрахунок фазоутворення та окиснення композиційної кераміки на основі дибориду цирконію методом термодинамічних потенціалів. Аналіз впливу середовища на фазоутворення показав, що для системи  $ZrB_2$ -SiC оксиди цирконію та кремнію залишаються на всьому етапі гарячого пресування у захисній атмосфері. В атмосфері CO в матеріалі починаються процеси відновлення вже при температурі 1210 °C, що призводить до зменшення кількості оксидів. Здатність до відновлення оксидів зростає в ряді: VC, NbC, TiC, HfC, TaC, Mo<sub>2</sub>C, WC.

У **четвертому** розділі досліджено структуру та властивості композиційної кераміки на основі дибориду цирконію в залежності від вмісту добавок тугоплавких сполук – боридів  $CrB_2$  і  $W_2B_5$ , силіцидів  $MoSi_2$  і  $WSi_2$  та карбідів  $Mo_2C$  і WC. Здобувачем показано, що додавання тугоплавких боридів, карбідів та силіцидів активує процес ГП на основі бориду цирконію. Найбільшу активаційну здатність мають сполуки на основі хрому внаслідок утворення рідкої фази при спіканні. Введення добавок боридів призводить до утворення неперервного ряду твердих розчинів із вираженою оболонкою  $(Zr,W)B_2$  навколо зерен дибориду цирконію. Найвища високотемпературна міцність матеріалів досягається при додаванні 5% карбиду вольфраму, а найвища стійкість до окислення при додаванні 15%  $MoSi_2$ . Аналіз отриманих результатів дозволив здобувачу зробити висновок про перспективність

системи  $ZrB_2-SiC$  з карбідними добавками для досягнення максимальних характеристик жароміцності та жаростійкості композиту.

У п'ятому розділі досліджено структуроутворення та властивості композиційної кераміки на основі  $ZrB_2-SiC$ . Показано, що потрібні композити системи  $ZrB_2-15\%SiC-MeC$  мають стійкість до окиснення на рівні найбільш корозійно стійкого  $ZrB_2-15\%MoSi_2$ , однак вищу міцність при температурі 1800 °C. Встановлена залежність високотемпературної міцності та стійкості до високотемпературного окиснення від структури композиційної кераміки – розміру зерен та товщини зернограничного прошарку з твердого розчину на основі дибориду цирконію. Відмічено, що застосування вакуумного спікання призводить до помітного зростання зерна порівняно з методами ГП та ВТО+ГП. Тестування механічних характеристик композитів після високотемпературного окиснення показало, що найвищу залишкову міцність має матеріал системи  $ZrB_2-15\%MoSi_2$  за рахунок того, що в процесі окиснення на поверхні зразків утворюється щільна захисна плівка з мінімальною кількістю кратерів і дефектів.

У шостому розділі здобувачем проведено математичне моделювання процесів окиснення композитної кераміки. Модель враховує утворення трьох шарів окалини на поверхні зразку - верхній шар на основі боросилікатного скла, проміжний шар на основі оксиду цирконію, та нижній шар збіднений на бор та кремній. Моделювання показало, що склад окалини формується вже при температурі 1100-1400 °C і лишається майже незмінним, тому при вищих температурах стійкість до окиснення переважно визначається дифузією кисню в середину матеріалу. Показано, що менший розмір зерен композиту сприяє швидкому окисненню поверхні та утворенню захисного шару окалини, який запобігає проникненню кисню всередину матеріалу.

Сформульовані висновки відповідають тексту роботи і змісту проведених досліджень та відображають основні наукові результати роботи.

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

При виконанні досліджень використано комплекс сучасних та взаємодоповнюючих методів вивчення структури й властивостей матеріалів – оптична і електронна мікроскопія, рентгеноструктурний аналіз, механічні випробування в широкому діапазоні температур, що забезпечує високу достовірність отриманих результатів.

Науково-практичні результати, наукові положення та висновки, розвинуті у дисертації, є достатньо обґрунтованими і базуються на аналізі явищ та процесів та на комплексі досліджень сучасного рівня.

Висновки, що сформульовані в роботі, не суперечать класичним уявленням щодо формування структури та властивостей матеріалів і добре корелюються з міжнародними дослідженнями керамічних матеріалів на основі дибориду цирконію.

### **Основні наукові результати та їх наукова новизна**

До найбільш вагомих науково-практичних результатів, отриманих при виконанні даної роботи, на мій погляд відносяться наступні:

1. Вперше проведено систематичне дослідження закономірностей впливу структурно-фазового складу композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  з добавками тугоплавких сполук (карбідів, силицидів, боридів) на стійкість до високотемпературного окислення та жароміцність. Введення тугоплавких добавок  $SiC$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ,  $HfC$ ,  $TaC$ ,  $W_2B_5$  до кераміки на основі дибориду цирконію призводить до формування твердих розчинів на поверхні зерен  $ZrB_2$  та очищення міжзеренних границь від кисню, що сприяє підвищенню жаростійкості та жароміцності композитів. Застосований підхід дозволив отримати матеріал з одночасно високою стійкістю до окислення та міцністю на згин при високих температурах ( $T=1600-1800$  °C).

2. Вперше протестовано довготривалу корозійну стійкість композиційних матеріалів на основі  $ZrB_2$  з добавками 15 об.% SiC- 5 об.% карбіду ( $Mo_2C$ , WC, HfC, TaC) при температурі 1500 °C з витримкою 50 годин та визначено залишкову міцність. Показано, що мінімальна залишкова міцність окисненої кераміки на основі  $ZrB_2$  становить ~60% від початкової.
3. В роботі вперше запропоновано комбіновану технологію спікання високотемпературної УВТК на основі  $ZrB_2$ , яка складається з попереднього вакуумного відпалу з наступним гарячим пресуванням. Метод дозволив отримати композити на основі  $ZrB_2$  з вищою в 1,5 рази стійкістю до окислення та міцністю при температурі 1600 °C порівняно з композитами, отриманими методами гарячого пресування та спікання.

### **Повнота викладу результатів дисертаційної роботи в публікаціях**

Основний зміст дисертаційної роботи Веделя Д.В. викладений у 14 наукових працях, серед яких 8 наукових статей у фахових виданнях, що індексуються міжнародними наукометричними базами даних (Scopus, Web of Science) та 2 патенти на корисну модель. Результати також представлені на 6 конференціях. На підставі аналізу опублікованих автором робіт можна стверджувати, що матеріали дисертації достатньо повно висвітлені у публікаціях, пройшли апробацію і є достовірними та науково-обґрунтованими.

### **Зауваження та запитання до дисертації**

1. Відображення даних на рис. 4.1 «Залежність щільності від вмісту тугоплавкої складової» на мій погляд не зовсім коректне. Для деяких складів крім вмісту добавки змінювався також режим ГП, а саме температура або час витримки. Наприклад, відповідно до таблиці 2.2 методичної частини, матеріал з 15%  $CrB_2$  ущільнювали 10 хв, а матеріал з 20%  $CrB_2$  – 20 хв.

Виникає питання, що вплинуло більше на щільність, вміст добавки чи час витримки?

2. В п. 2.8 методичної частини зазначено, що неізотермічний нагрів в печі відбувався зі швидкістю 3-10 град/хв, а на рис 4.9 наведено дані для швидкості нагріву до 20 град/хв. Як технологічно був організований неізотермічний нагрів в широкому інтервалі швидкостей?
3. Чим пояснюється низька високотемпературна міцність композиту  $ZrB_2-SiC-Cr_3C_2$  на рівні 30-40 МПа? (рис. 5.6а).
4. В роботі показано, що наявність зернограничного прошарку з твердого розчину на периферії зерен дибориду цирконію в більшості випадків підвищує високотемпературну міцність композиту шляхом релаксації механічних напружень за рахунок пластичної деформації. Чи є припущення про оптимальний діапазон товщини такого прошарку, за межами якого позитивний вплив пластичної (відносно  $ZrB_2$ ) фази на міцність матеріалу буде зменшуватись або зникне?
5. В розділі 5.3 на стор. 129 сказано, що окиснення не впливає на міцність кераміки  $ZrB_2-15\%MoSi_2$ . Проте, з рисунку 5.31 видно, що залишкова міцність матеріалу на 10-15% вища ніж до окиснення. За рахунок чого це відбувається?
6. В розділі 6 варто було б привести саму математичну модель окиснення кераміки та розв'язання системи диференціальних рівнянь для розрахунку дифузійної та хімічної констант. Без цього недостатньо розкритими виглядають фізичний зміст констант та закономірності їх впливу на окиснення встановлені запропонованою математичною моделлю.

Наведені зауваження не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи та не знижують високого рівня досягнутих у роботі наукових результатів.

## Загальні висновки стосовно дисертаційної роботи

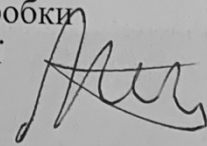
Дисертаційна робота Веделя Д.В. «Стійкість до окиснення та високотемпературна міцність ультрависокотемпературної композиційної кераміки на основі  $ZrB_2$  та  $ZrB_2-SiC$ » є завершеним комплексним дослідженням, в якому здобувачем одержані нові наукові та науково-практичні результати в галузі матеріалознавства, які ефективно вирішують наукову і прикладну задачу розробки жаростійкості та жароміцності композиційної кераміки на основі дибориду цирконію.

Дисертація відповідає спеціальності 132 Матеріалознавство, тому що вона присвячена розробці перспективних матеріалів із заданим складом, структурою й рівнем властивостей та способу їх одержання, у ній досліджуються фізичні і механічні властивості матеріалів.

Дисертаційна робота за обсягом виконаних досліджень, новизною та науковою значимістю отриманих результатів та їх рівнем повністю відповідає вимогам Наказу Міністерства освіти і науки України №40 від 12 січня 2017 р. «Про затвердження Вимог до оформлення дисертації», та вимогам, передбаченим пунктом 10 «Порядок присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р., а її автор-Ведель Дмитро Вікторович – заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132-Матеріалознавство.

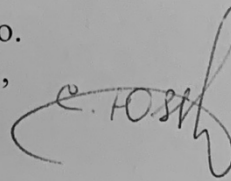
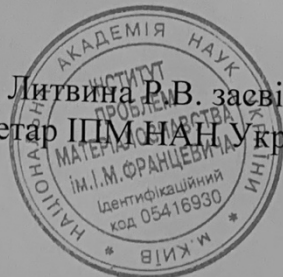
### Рецензент,

Завідувач лабораторії фізики та технології обробки матеріалів концентрованими потоками енергії у відділі №21 ІПМ НАН України, к.т.н.



Роман ЛИТВИН

Підпис к.т.н. Литвина Р.В. засвідчую.  
Учений секретар ІПМ НАН України,  
к. ф.-м. н.



Валерій КАРТУЗОВ