

Відгук

офіційного рецензента на дисертаційну роботу Веделя Дмитра Вікторовича „Стойкість до окиснення та високотемпературна міцність ультрависокотемпературної композиційної кераміки на основі ZrB_2 та ZrB_2-SiC ”, що представлена на здобуття ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 „Матеріалознавство”, технічні науки.

Актуальність теми дисертації.

Подана до захисту дисертаційна робота Веделя Д. В. присвячена вирішенню важливої проблеми: розробці наукового підґрунтя для створення ультра високотемпературних композиційних керамічних матеріалів, які здатні працювати за температур вище 1600 °С і можуть бути використані для виробництва обтікачів літальних апаратів, конструктивних елементів авіаційних та ракетних газотурбінних та турбореактивних двигунів.

Дисертаційна робота пов'язана з виконанням науково-дослідних робіт за рядом держбюджетних тем Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України: II-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; III-5-19 «Наукові основи створення нового класу волокнистих та матричних композитів, включаючи спрямовано-закристалізовані евтектичні матеріали на основі боридних та карбідних систем», № держреєстрації 0119U100784, 2019-2021 рр; III-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. III-23-17(Ц) «Фізико-хімічні та технологічні основи отримання високотемпературної кераміки та in-situ композитів на базі безкисневих тугоплавких сполук для авіа-космічної техніки та газотурбінних двигунів», № держреєстрації 0117U001059, 2017-2021 рр.

Дисертаційна робота Веделя Д. В. є логічним розвитком наукового напрямку з створення ультра високотемпературної диборидної кераміки із високою жаростійкістю та жароміцністю, який плідно розвивається науковою школою Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України під керівництвом чл.–кор. НАН України О.М. Григор'єва. Наукові напрацювання та технічні знахідки зробили запропоновану порошкову технологію конкурентоздатною в порівнянні з існуючими методами отримання матеріалів цього класу. Вибір дибориду цирконію, як основи такої кераміки, є логічним та зрозумілим, оскільки ця сполука має високу температуру плавлення, стійка до окислення та термоудару. Для підвищення жаростійкості та жароміцності автор пропонує раціональне легування шляхом додавання інших тугоплавких сполук. Оптимізація хімічного складу разом з вибором найбільш прийнятних технологічних режимів дозволили автору роботи

отримати матеріали на основі дибориду цирконію, які поєднують надзвичайно високу міцність та жаростійкість в області надвисоких температур.

Практична значимість роботи пов'язана з різким зростанням попиту на високотемпературні матеріали у зв'язку із створенням авіаційної та ракетної техніки нового покоління, здатної досягати гіпершвидкостей, які набагато перевищують швидкість звуку. Своєчасність її постановки викликана практичною відсутністю систематизованих знань стосовно оптимальних складів диборидної кераміки та технологічних операцій, які гарантують необхідний рівень властивостей відповідальних деталей, що працюють в екстремальних умовах. Ці ключові питання успішно вирішуються автором запропонованої дисертації.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій та їх достовірність.

Обґрунтованість результатів дослідження, отриманих в дисертаційній роботі Веделя Д. В., забезпечена використанням широкого інструментарію сучасних матеріалознавчих та фізичних методів досліджень. В роботі використані різноманітні методи аналізу структури та фазового складу. Експерименти виконані на сучасних приладах растрової спектроскопії, рентгенівського мікроаналізу, оптичної металографії. Результати механічних випробувань та дані про жаростійкість узгоджені з фазовими та структурними змінами. Достовірність отриманих в дисертації теоретичних напрацювань, положень, висновків і рекомендацій підтверджено їх збігом з експериментальними даними та співпадінням результатів експериментів, отриманих різними методами. Сформульовані положення і висновки по роботі, що рецензується, не протирічають фундаментальним металознавчим та фізичним теоріям.

Новизна роботи полягає в наступному:

- Оцінюючи наукову новизну отриманих результати слід, насамперед, зазначити, що в роботі вперше систематично досліджено закономірності впливу структурно-фазового складу композиційної кераміки на основі ZrB_2 з добавками тугоплавких сполук (CrB_2 , W_2B_5 , Cr_3C_2 , Mo_2C , WC , HfC , TaC , SiC , $MoSi_2$, WSi_2) на стійкість до високотемпературного окислення та жароміцність. В роботі запропоновані науково обґрунтовані принципи керування структурно-фазовим складом композиційної кераміки на основі дибориду цирконію для створення матеріалів з одночасно високою стійкістю до окислення та міцністю на згин при високих температурах ($T=1600-1800$ °C).

- Встановлено, що вольфрам вмістний твердий розчин $(Zr,W)B_2$ позитивно впливає на міцність при температурі 1800 °C, за рахунок формування жорстких границь. Для досягнення максимальних значень міцності слід використовувати карбід вольфраму, який в процесі спікання додатково очищує матеріал від домішок кисню та забезпечує переважно транскристалітне руйнування матеріалу.

- Встановлено, що стійкість до окислення композитів систем $ZrB_2-(Cr_3C_2, Mo_2C, WC)$ та $ZrB_2-(CrB_2, W_2B_5)$ можна контролювати оптимізацією вмісту добавок боридів чи карбідів перехідних металів IV-VI групи. Введення добавок (Mo_2C, WC, W_2B_5) в кількості 5 об.% забезпечує одночасно високу стійкість до окислення при температурі 1500 °C та максимальну щільність композиту (>98%) за рахунок взаємодії під час гарячого пресування.

- Вперше досліджено вплив окислення композиційних матеріалів на основі ZrB_2 з добавками 15 об.% SiC- 5 об.% карбиду (Mo_2C, WC, HfC, TaC) на залишкову міцність. Показано, що після окислення при температурі 1500 °C з витримкою 50 годин мінімальна міцність кераміки на основі ZrB_2 становить ~60% від початкової, а після окислення при температурі 1600°C з витримкою в 5 годин - ~50% від початкової.

Значення результатів роботи для науки та практики.

В роботі вирішено важливе науково практичне завдання - створення нових композиційних матеріалів на основі ZrB_2 з високим рівнем як жаростійкості, так і жароміцності при температурах (1800°C), що відповідає потребам до матеріалів відповідальних деталей різних пристроїв авіакосмічної техніки (обтікачі літальних апаратів, конструкційні елементів авіаційних та ракетних газотурбінних та турбореактивних двигунів).

Сформульовані в роботі базові принципи структуроутворення в досліджених системах дозволили запропонувати оригінальні технічні рішення для отримання порошкових сплавів на основі дибориду цирконію, які мають задовільні механічні та службові характеристики і є конкурентними з аналогічними матеріалами, що отримані за іншими технологіями

На основі проведених досліджень було обрано склади та розроблено технологію отримання композиційних керамічних матеріалів систем $ZrB_2-15\%SiC-5\%Mo_2C$ та $ZrB_2-15\%SiC-5\%WC$, що мають одночасно високі показники високотемпературної міцності та стійкості до високотемпературного окислення (Патент №143727 та Патент № 146510).

Для ДП «Івченко-Прогрес» виготовлено зразки кераміки на основі дибориду цирконію для виготовлення дослідних деталей газотурбінного двигуна. За результатами дослідно-виробничих випробувань встановлено, що розроблені керамічні матеріали можуть бути використані для виготовлення конусів та сегментів (Акт від 14.09.2021 р).

Повнота опублікованих результатів дисертації.

Основні результати дисертації Веделя Д. В. опубліковані в 14 наукових працях, у тому числі 8 статей у наукових фахових виданнях (з них 3 статі у виданнях іноземних держав з індексом (Q1)) , 5 у виданнях, включених до міжнародних наукометричних баз, 2 патенти, 4 тези доповідей в збірках матеріалів конференцій. Загальна кількість публікацій відповідає вимогам п. 8 постанови Кабінету Міністрів про «Порядок присудження та скасування

рішення про присудження ступеня доктора філософії» затвердженого від 12 січня 2022 року.

Оцінка змісту роботи.

Обсяг і структура дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 6 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел та додатків. Робота ілюстрована 13 таблицями, 92 рисунками. Список використаних джерел містить 141 найменування. Робота викладена на 171 сторінці.

У **вступі** проаналізовано стан наукової проблеми, обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та задачі дослідження, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, показано зв'язок роботи з науковими програмами, надано рекомендації із застосування матеріалів дисертації, показаний особистий внесок здобувача, наведено відомості про апробацію результатів роботи та публікації.

Перший розділ роботи **„Літературний огляд”**. В цьому розділі автор обґрунтовує вибір дибориду цирконію, як основи композиційного високотемпературного матеріалу та формулює загальні вимоги до сучасної ультрависокотемпературної кераміки. Надається інформація про властивості монофазного дибориду цирконію та вплив легуючих елементів на структуру, фазовий склад та механічні характеристики композиційних матеріалів на основі дибориду цирконію. Аналізується сучасний рівень високотемпературної міцності, який досягнутий для кераміки на основі дибориду цирконію та розглядаються існуючі теоретичні моделі та практичні результати стосовно стійкості до окиснення композиційної кераміки на основі дибориду цирконію

Другий розділ **„Методична частина”**. Він присвячений методам атестації вихідної сировини та отриманих матеріалів. Розглянуті та обґрунтовані технологічні операції, які входять до технологічного ланцюга отримання порошкової композиційної кераміки. Описані фізичні методи дослідження матеріалів. Особлива увага приділена методам механічних випробувань та методикам дослідження високотемпературного окиснення матеріалів.

В третьому розділі, якій має назву **„Термодинамічний аналіз процесу фазоутворення та окиснення кераміки на основі бориду цирконію”**, викладені фізико хімічні основи, які є базою для розрахунків можливої взаємодії кераміки на основі дибориду цирконію з тугоплавкими сполуками. Розглянута термодинаміка процесу окиснення кераміки на основі дибориду цирконію. Проведені термодинамічні розрахунки показали, що введення до кераміки на основі ZrB_2 добавок карбідів призводить до очищення ZrB_2 від домішок. Здатність до відновлення оксидів зростає в ряді: VC, NbC, TiC, HfC, TaC, Mo_2C , WC. Процес відновлення оксидів розпочинається при температурах 1200-1400°C. Основними продуктами реакції оксиду цирконію та оксиду бору із карбідом є утворення відповідного бориду та карбиду цирконію, які є найбільш термодинамічно стабільними фазами під час процесу відновлення.

Четвертий розділ: „*Структуроутворення та властивості кераміки на основі ZrB_2 з добавками карбідів, боридів та силіцидів*”. Для аналізу процесів, які відбуваються під час гарячого пресування в роботі детально досліджено вплив кожної добавки на структуру та фазовий склад кераміки на основі ZrB_2 . Проаналізовано вплив сполук на основі хрому, вплив карбіду та силіциду молібдену, вплив силіциду, карбіду та бориду вольфраму.

Визначені механічні властивості композиційної кераміки систем ZrB_2 -тугоплавка сполука та їх стійкість до окислення. Показано, що додавання тугоплавких боридів, карбідів та силіцидів активує процес гарячого пресування виробів на основі бориду цирконію. Найбільшу активаційну здатність мають сполуки на основі хрому, внаслідок того, що процес відбувається в присутності рідкої фази. При взаємодії карбідів з боридом цирконію відбувається взаємодія з утворенням нових високотемпературних фаз, таких як MoB/WB та твердих розчинів на основі ZrC . Найвища міцність матеріалів досягається при додаванні карбідів, в особливості карбіду вольфраму. Таке підвищення міцності пов'язане із двома факторами: утворенням бориду вольфраму, який, як відомо, має ступінчатий характер руйнування при температурі вище $1500^\circ C$ та зменшенням кількості оксидів на границі.

Встановлено, що одними із ефективних добавок, які значно підвищують корозійну стійкість, є $MoSi_2$ і WSi_2 за рахунок утворення на поверхні матеріалу стійкого боросилікатного скла, однак додавання силіцидів негативно впливає на високотемпературну міцність в порівнянні із карбідами. Але одночасне додавання до дибориду цирконію $MoSi_2$ та WC не призводить до максимізації стійкості до високотемпературного окиснення та жароміцності за рахунок того, що в структурі не відбувається повного відновлення оксидів (ZrO_2 , SiO_2). Одночасно в результаті окиснення відбувається утворення легкоплавкої летучої евтектики між оксидами молібдену та вольфраму, що не дозволяє отримати щільну окалину на поверхні матеріалу.

П'ятий розділ „*Структуроутворення та вплив технології на властивості композиційної кераміки на основі ZrB_2-SiC* ” є найбільш важливим в практичному плані. В ньому аналізується вплив технологічних факторів на механічні властивості композиційної кераміки на основі ZrB_2 та стійкість до високотемпературного окиснення. Окремо розглянуто питання про вплив окиснення на міцність кераміки на основі ZrB_2 . Узагальнені дані про вплив технології на високотемпературну міцність та стійкості до окиснення композитів на основі ZrB_2 та ZrB_2-SiC надані в табл. 5.4. Встановлено, що технологія отримання композиційної кераміки впливає на високотемпературні міцність та стійкість до високотемпературного окислення. Ключовим фактором в цих аспектах є товщина зернограничного шару, кінцевий фазовий склад кераміки та розмір зерен.

З отриманих результатів випливає, що матеріали $ZrB_2-15\%SiC$ із карбідними добавками та додатковою вакуумною термічною обробкою мають найкращі показники міцності при високій температурі за рахунок додаткового очищення границь зерен від оксидів, що значно підвищує високотемпературну міцність. Стійкість до окиснення даних композитів на рівні найкращого

композиційного матеріалу $ZrB_2-15\%MoSi_2$, за рахунок створення на поверхні матеріалу стійких до окиснення шарів, що дозволить використовувати дані матеріали в екстремальних умовах експлуатації.

Розділ шостий „*Моделювання процесу окиснення кераміки на основі дибориду цирконію*”. Результати цього розділу дозволяють прогнозувати та покращити розуміння того, які саме добавки та яка саме технологія підвищують стійкість до окиснення кераміки на основі бориду цирконію. Запропонована модель дозволяє прогнозувати поведінку дослідженого класу матеріалів під час окиснення. Відповідно до розроблено моделі встановлені найважливіші параметри, які визначають стійкість композиційної кераміки до високотемпературного окиснення. Звертається увага на важливу роль розміру зерна, при зменшенні якого збільшується його питома поверхня, внаслідок того утворюється більш стійкий боросилікатний шар на поверхні матеріалу. За допомогою моделювання процесу окиснення було показано, що зменшення розміру зерна кераміки призводить до збільшення хімічної активності під час окиснення і, як наслідок, швидкого утворення на поверхні стійких шарів, які зменшують дифузії кисню, як це відбувається на матеріалах отриманих комбінованою технологією.

Моделювання процесу окиснення композиційної кераміки при температурах 1400-1600 °C показало, що стійкість до окиснення в першу чергу визначається дифузією кисню в середину матеріалу, так як склад окалини формується вже при температурі 1100-1400 °C; підвищення температури призводить до росту шарів та незначної зміни фазового складу в них. Тому зменшення саме дифузійної константи призводить до підвищення стійкості до високотемпературного окиснення

В результаті спільного аналізу процесу окиснення за результатами експериментальної роботи і моделювання обрано складу керамік на основі ZrB_2 , які забезпечують утворення найбільш стійких до окиснення при поверхневих шарів з високою стійкістю до окиснення.

Зауваження

1. Автор дисертації отримав надзвичайно високу жароміцність досліджених матеріалів до температури 1800 °C. Але випробування проводились у вакуумі. Жаростійкість матеріалу також надзвичайно висока до температури 1500 °C. Але в реальних умовах матеріал піддається окисленню з одночасним навантаженням. Доцільно було б оцінити як вплине на працездатність одночасна дія обох факторів.
2. В роботі проведено цікаве дослідження впливу окиснення на залишкову міцність (рис.5.31). Розглянуто вплив кінетики та температури окиснення. Зважаючи на використання кераміки для роботи в екстремальних умовах, доцільно більш ретельно дослідити початкову ділянку кінетичної кривої, а залишкову міцність вимірювати не при кімнатній температурі, а в умовах, які наближені до експлуатаційних.

3. В таблицях, де наведені результати випробувань на міцність, наприклад, табл. 4.2 та 5.2, звертає на себе увагу значний розкид значень. Оскільки стабільність роботи виробів багато в чому залежить від відтворюваності результатів, для більшої впевненості в працездатності отриманого матеріалу доцільно було б провести статистичний аналіз, наприклад в рамках статистики Вейбула.
4. Дисертаційну роботу присвячено дослідженню закономірностей впливу тугоплавких добавок (Cr_3C_2 , CrB_2 , Mo_2C , MoSi_2 , WC , WSi_2 , W_2B_5 SiC , HfC , TaC) та технологій отримання (гаряче пресування, вакуумне спікання та комбінована технологія) на формування структурно-фазового складу та властивостей кераміки на основі дибориду цирконію. В назві роботи „Стойкість до окиснення та високотемпературна міцність ультрависокотемпературної композиційної кераміки на основі ZrB_2 та $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ ”. З тексту дисертації не зрозуміло: яку особливу роль автор відводить карбиду SiC .
5. В роботі є декілька недоліків оформлення, які утруднюють аналіз результатів. Наприклад, дрібний текст важливої для розуміння результатів схеми методу отримання і введення легуючих елементів (Рис. 1.4). На рис. 1.9 не зрозумілі пояснюючі підписи.
6. Слід зазначити, що робота написана досконалою науковою мовою, наведені автором малюнки дозволяють більш наочно уявити процеси, які відбуваються в досліджених матеріалах. Проте, іноді зустрічаються орфографічні та синтаксичні помилки та невдалі вирази. Зокрема не зовсім зрозуміло та непослідовно використовуються терміни „окислення” та „окиснення”. Наприклад, в назві „окиснення” в меті та задачах „окислення”.

Зазначені зауваження не впливають на позитивну оцінку роботи.

Загальні висновки стосовно дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота Веделя Д. В. є закінченою науковою працею, в якій вирішена актуальна проблема розробки наукового підґрунтя для створення ультрависокотемпературних композиційних керамічних матеріалів на основі ZrB_2 та $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$, структурно фазовий стан яких дозволяє реалізувати комплекс фізико – механічних властивостей, які є необхідними для практичного використання в галузі авіа-космічної техніки.

Викладені в дисертації наукові положення, висновки та практичні рекомендації є обґрунтованими на належному науковому рівні. Всі результати дослідження опубліковані в авторитетних фахових наукових виданнях і пройшли апробацію на вітчизняних та міжнародних конференціях і семінарах відповідного профілю.

Підсумовуючи вище сказане, можна констатувати, що дисертаційна Веделя Дмитра Вікторовича „Стойкість до окиснення та високотемпературна міцність ультрависокотемпературної композиційної кераміки на основі ZrB_2 та $\text{ZrB}_2\text{-$

SiC” є завершеним дослідженням, в якому отримані науково обґрунтовані результати, що мають наукову новизну і значимість. В сукупності вона є значним досягненням для розвитку нового напрямку фізичного металознавства розробці наукових принципів створення ультрависокотемпературної композиційної кераміки на основі ZrB_2 . Дисертаційна робота Веделя Д. В. у галузі знань 13 – «Механічна інженерія» за спеціальністю 132 «Матеріалознавство» відповідає «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених Наказом Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 року № 40», а також вимогам «Порядку присудження та скасування рішення про присудження ступеня доктора філософії» затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 року №44 зі змінами.

Зав. від. фазових перетворень
Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України
д. ф.-м. н.

Підпис д. ф.-м. н. Ю. М. Подрезова засвідчую.
Вчений секретар ІПМ НАН України
к.ф.-м.н.



Юрій ПОДРЕЗОВ

Валерій КАРТУЗОВ

