

ВІДГУК

офіційного опонента

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

З розвитком машинобудування ставляться нові та більш жорсткі вимоги до сучасних матеріалів, які працюють в різних умовах (градієнтних термічних полях, ударних навантаженнях, агресивних високотемпературних середовищах, знакозмінних напруженнях тощо). Важливою проблемою в сучасному матеріалознавстві є проектування та створення принципово нових матеріалів із заданими властивостями. Дані матеріали можна було успішно використовувати в авіо-космічній техніці, ракетобудуванні та машинобудуванні в цілому. На сьогодні особливу увагу приділяють керамічним безкисневим матеріалам, так як саме вони можуть працювати за температур $> 1500^{\circ}\text{C}$ де звичайні жаростійкі та жароміцні сплави вичерпали свій ресурс. Найбільш перспективним з цієї точки зору є кераміка на основі диборидів перехідних металів, а зокрема кераміка на основі дибориду цирконію. Такий матеріал уже знайшов своє застосування в авіакосмічній промисловості в якості обтікачів літальних апаратів за рахунок високої теплопровідності, стійкості до окислення та термостійкості. Однак, на сьогоднішній день не вирішена задача створення кераміки на основі дибориду цирконію з одночасно високою жаростійкістю та жароміцністю за температур 1600°C .

Вищенаведена **актуальність** теми дисертаційної роботи Веделя Д.В., яка присвячена впливу складу та технологій отримання композиційної кераміки на високотемпературні властивості кераміки на основі ZrB_2 .

Підтвердженням актуальності дисертаційної роботи є її зв'язок з науково-дослідними роботами «П-6-20 «Дослідження процесів деформації і руйнування кераміки на основі бориду цирконію до 1800°C і розробка нових ультрависокотемпературних матеріалів, № держреєстрації 0120U101175, 2020-2021 рр.» та З. ІІ-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». Також слід відмітити, що було виготовлено деталі газотурбінного двигуна на основі дибориду цирконію для ДП «Івченко-Прогрес».

Оцінка змісту та завершеності дисертації

Дисертаційна робота Веделя Д.В. складається із вступу та шести розділів, загальних висновків, списку використаної літератури та додатку. Загальний обсяг роботи становить 192 сторінки, об'єм основного тексту 166 сторінок, список використаних джерел включає 141 найменування.

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

У **першому** розділі роботи проведено аналіз науково-технічних та патентних джерел про сучасний стан композитів на основі ZrB_2 , вплив різних сполук (металів тугоплавких сполук) та технологій отримання на структуру та властивості кераміки. Висвітлено проблему створення жароміцної та жаростійкої композиційної кераміки на основі ZrB_2 . Дисертант в повній мірі обґрунтував доцільність введення тугоплавких

сполук (силіцидів та карбідів) та технологій отримання, які повинні забезпечити високі високотемпературні властивості кераміки.

У **другому** розділі зазначено методики дослідження, характеристики вихідних матеріалів, які використовувались в роботі, технологічні параметри отримання високотемпературної кераміки на основі ZrB_2 , методи вимірювання високотемпературної міцності та стійкості до високотемпературного окислення.

У **третьому** розділі дисертантом проведено термодинамічні розрахунки процесів взаємодії тугоплавких сполук (силіцидів карбідів) із диборидом цирконію враховуючи поверхневі домішки оксиду цирконію та оксиду бору. Важливим результатом є відновлення оксидів карбідними добавками вже за температури $\sim 1300^\circ\text{C}$, що вказує на перспективність їх введення до дибориду цирконію. Розрахунок стабільності фаз під час процесу окислення показав, що під час окислення відбувається формування не тільки оксидних, але і інших фаз (диборидів чистих металів) та залежить від парціального тиску кисню в окалині.

У **четвертому** розділі дисертантом досліджено вплив боридів (CrB_2 , W_2B_5), силіцидів ($MoSi_2$, WSi_2) та карбідів (Mo_2C , WC) та їх кількості на структуру та властивості композиційної кераміки на основі дибориду цирконію. Дисертантом показано, що фазовий склад кераміки залежить від типу тугоплавкої сполуки та узгоджується із термодинамічними розрахунками. Проаналізований вплив добавок та їх кількості на високотемпературні властивості кераміки. Показано, що введення 5 об.% карбідної складової, Mo_2C чи WC , дозволяє отримати композит із міцністю за температури 1800°C від 245 МПа та 580 МПа, відповідно. В той же час, стійкість до окислення композитів ZrB_2 -карбідна добавка за температури 1500°C є значно низькою в порівнянні із композитами ZrB_2 -силіцидна добавка. Дисертантом доведено, що потрібна системи ZrB_2 -(7.5-15 об.%) $MoSi_2$ -5 об.% WC не дозволяє забезпечити одночасно жаростійкість та жароміцність. Тому було зроблено висновок, що перспективними системами будуть ZrB_2 -SiC- карбідні добавки.

У **п'ятому** розділі дисертантом встановлено, що процес формування структури в системі ZrB_2 -15 об. % SiC - 5 об. % карбідна добавка (Mo_2C , WC , TaC чи HfC), залежить від карбідної добавки та технології отримання. Дисертант акцентує увагу на тому, що високотемпературна міцність та стійкість до високих температур залежать від стану границь зерен, а саме від структури ядро-оболонка, а товщина зернограничного прошарку залежить від технології отримання. Проаналізований вплив різних зернограничних прошарків $(\text{Zr},\text{Mo})\text{B}_2$, $(\text{Zr},\text{W})\text{B}_2$, $(\text{Zr},\text{Hf})\text{B}_2$, $(\text{Zr},\text{Ta})\text{B}_2$ на жароміцність показав, що при формуванні $(\text{Zr},\text{W})\text{B}_2$ на границі зерен відбувається переважно транскритсальтне руйнування, що забезпечує міцність за температури 1800°C приблизно 800 МПа. Стверджується, що структура ядро-оболонка впливає не тільки на міцність, а і на стійкість до високотемпературного окислення з короткою до 15 хв і довгою витримкою до 50 год. Формування щільної бездефектної трьох шарової окалини, в композитах на основі ZrB_2 -15 об. % SiC - 5 об. % добавка на основі карбідів, дозволило дещо знизити стійкість до окислення, але зберегти міцність після окислення на рівні 80% від початкової.

У **шостому** розділі дисертантом проведено математичне моделювання процесів окислення з використанням трьох шарової моделі. Встановлено, що на стійкість до окислення впливає три основні параметри, розмір зерна та структура ядро оболонка і шар на основі SiO_2 - B_2O_3 який легований металічними елементами. Зменшення розміру зерна призводить до прискореного формування захисної плівки, яка знижує дифузію кисню в середину матеріалу. Структура ядро-оболонка змінює механізм окислення та призводить до формування стабільних високотемпературних фаз ZrSiO_4 , $(\text{Zr},\text{Hf})\text{O}_2$ та інших. Підтверджено, що легування SiO_2 - B_2O_3 металічними елементами зменшує швидкість дифузію кисню через даний шар, що підвищує стійкість до окислення.

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

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

Основні наукові положення та отримані результати представлені в дисертації Веделя Д.В. достатньо обґрунтовані. В роботі дисертантом чітко визначено мету і основні завдання наукового дослідження, а також об'єкт та предмет дослідження. Вирішення поставлених завдань здійснювалось за допомогою перевіреного та атестованого обладнання, згідно існуючих стандартів та оригінальних методик. Застосування фундаментальних наукових основ, які апробовано за допомогою сучасних методів дослідження (лазерна гранулометрія, скануюча електронна мікроскопія, трансмісійна електронна мікроскопія, рентгенофазовий аналіз, математичне моделювання, методи визначення високотемпературних властивостей) дозволило отримати достовірні результати дослідження, які добре корелюються з міжнародними дослідженнями у сфері композиційних керамічних матеріалів на основі дибориду цирконію.

Основні наукові результати та їх наукова новизна

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 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. Введення тугоплавких добавок (SiC , Mo_2C , WC , HfC , TaC , W_2B_5) 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 ($T=1600-1800\text{ }^{\circ}\text{C}$).

- 2 Вперше досліджено процеси окислення композиційних матеріалів на основі ZrB_2 з добавками 15 об. % SiC- 5 об. % карбіду (Mo_2C , WC, HfC, TaC) при температурі $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ з витримкою 50 годин для визначення довготривалої корозійної стійкості (стійкості до окислення) та впливу окислення на залишкову міцність. Показано, що після окислення при температурі $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ з витримкою 50 годин мінімальна міцність кераміки на основі ZrB_2 становить $\sim 60\%$ від початкової, а після окислення при температурі $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ з витримкою в 5 годин - $\sim 50\%$ від початкової.
- 3 В роботі вперше запропоновано комбіновану технологію отримання високотемпературної УВТК на основі ZrB_2 , яка поєднує в собі попередній вакуумний відпал з подальшим гарячим пресуванням. Застосування розробленої технології дозволяє отримувати композити на основі ZrB_2 з вищою в 1,5 рази стійкістю до окислення та міцністю при температурах $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ порівняно з композитами, отриманими методами гарячого пресування та спікання.

Крім зазначеної наукової новизни, результати дисертаційної роботи Веделя Д.В., на мій погляд мають важливе практичне застосування, адже запропоновані склади керамік та технології їх отримання можуть бути рекомендовані для виробництва виробів, які працюють в екстремальних умовах експлуатації за температур від $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в окислювальному середовищі.

Повнота викладу результатів дисертаційної роботи в публікаціях

Основний зміст дисертаційної роботи Веделя Д.В. викладений у 10 наукових працях, з яких 5 статей, включені до міжнародної наукової бази даних SCOPUS, 2 статі у фахових виданнях України. Результати апробовані на 5 конференціях. Аналізуючи внесений доробок автора, можна стверджувати, що матеріали дисертаційної роботи пройшли широку апробацію є достовірними та науково-обґрунтованими.

Зауваження по дисертації

1. В роботі проводились термодинамічні розрахунки взаємодії в системах ZrB_2 -карбідна добавка та ZrB_2 -силіцидна добавка. Однак в роботі також розглядається система ZrB_2 -SiC-карбідна добавка. Відповідно до результатів електронної мікроскопії в композиті ZrB_2 -15 об.% SiC спостерігали і фазу SiO_2 , тому було б цікаво навести розрахунки і з врахуванням наявності домішки SiO_2 . При введенні карбідної складової (Mo_2C , WC , HfC , TaC) у структурі матеріалу можливе виділення вільного вуглецю. Чи можливе його формування з точки зору термодинамічних розрахунків і чи спостерігали його в мікроструктурі композиту?
2. При визначенні стійкості до окислення подвійних систем, розділ 4 та 5, дисертант використовував ваговий метод, рисунки 4.9, 4.10, 4.11, 5.18. Відомо, що для диборидів і боридів перехідних металів можливе випаровування борного ангідриду. Чи враховувалась можливість такого випаровування із поверхні під час окислення і чи могло це вплинути на отримані результати?
3. В розділі 5, дисертантом стверджується, що при формуванні твердих розчинів на границях зерен змінюється високотемпературна міцність матеріалів. З тексту дисертації не зрозуміло, як змінювалась міцність матеріалів, спечених у вакуумі,

у яких кількості твердого розчину була найбільшою, і як це впливало на стійкість матеріалу до окиснення?

4. В розділі 4 та 5 дисертантом показано у окиснених шарах матеріалів наявність сполук MoO_3 та WO_3 , температура випаровування яких становить $\sim 1155^\circ\text{C}$. Чим можна пояснити присутність цих фаз, якщо температура довготривалого окиснення становила 1500°C ?
5. Під час довготривалого окислення, автором було відмічено утворення значної кількості тетрагонального діоксиду цирконію, рисунок 5.24, тобто під час окислення відбуваються поліморфні перетворення в одному із шарів окалини. Відомо, що під час поліморфних перетворень в окалині можливе виникнення внутрішніх напруг, між окалиною та основним шаром. З тексту дисертації не зрозуміло чи спостерігали відшарування окалини від основи? Чи можливо було визначити процент перетворення моноклінного діоксиду цирконію в тетрагональний? Чи впливало дане поліморфне перетворення на експлуатаційні властивості кераміки при високих температурах?
6. В розділ 5 автор досліджував залишкову міцність керамічних матеріалів після окислення. Цікаво було б також з'ясувати, яким чином стан поверхні, зокрема формування кратерів та неоднорідностей, як видно з рисунку 5.32, впливав на залишкову міцність під час згинання і який чинник – дефектність поверхні чи товщина окалини мали більший вплив на знеміцнення досліджених керамічних матеріалів?

Наведені зауваження, втім, не применшують загальної високої оцінки дисертаційної роботи та не знижують рівня її наукової і практичної цінності.

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 ZrB_2 та ZrB_2-SiC » є завершеною науковою працею, містить одержані автором нові наукові та прикладні результати в галузі матеріалознавства, які в сукупності вирішують проблему жаростійкості та жароміцності композиційної кераміки на основі дибориду цирконію.

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. № 144, а її автор-Ведель Дмитро Вікторович – заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132-Матеріалознавство.

Офіційний опонент,
академік НАН України,
д. т. н., професор, академік
Міжнародної академії кераміки,
завідувач відділу технологій надвисоких
тисків функціональних структурованих
керамічних композитів та дисперсних
матеріалів Інституту надтвердих матеріалів
ім. В.М. Бакуля НАН України

Тетяна ПРИХНА

Підпис Т. О. Пріхни засвідчую:
т.в.о. Вченого секретаря
Інституту надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України, к. т. н.

Алла СИНЧУК

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 ZrB_2 та ZrB_2-SiC » є завершеною науковою працею, містить одержані автором нові наукові та прикладні результати в галузі матеріалознавства, які в сукупності вирішують проблему жаростійкості та жароміцності композиційної кераміки на основі дибориду цирконію.

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. № 144, а її автор-Ведель Дмитро Вікторович – заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132-Матеріалознавство.

Офіційний опонент,
академік НАН України,
д. т. н., професор, академік
Міжнародної академії кераміки,
завідувач відділу технологій надвисоких
тисків функціональних структурованих
керамічних композитів та дисперсних
матеріалів Інституту надтвердих матеріалів
ім. В.М. Бакуля НАН України

Підпис Т. О. Пріхні засвідчую:
т.в.о. Вченого секретаря
Інституту надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України, к. т. н.



Тетяна ПРИХНА

Алла СІНЧУК