**Звіт про науково-дослідну роботу: „ Структурно-фазові перетворення у високотемпературних процесах спікання, орієнтованої кристалізації, термомеханічного впливу та окислення композиційних матеріалів та покриттів на основі боридів та боровміщуючих тугоплавких сполук”**

**Мета роботи** - дослідження процесів фазо- і структуроутворення композиційних матеріалів евтектичних систем на основі тугоплавких боридів в умовах спікання, термомеханічного впливу, змочування розплавами металів, формування покриттів та спрямованої кристалізації; дослідження структурної чутливості опору корозії і високотемпературному окисленню та зносу. Вивчення впливу взаємодії на поверхні розділу фаз на процеси кристалізації та енергію опору розповсюдження тріщини.

Терміни виконання наукової роботи: початок І кв. 2016 р.

закінчення IV кв. 2018 р.

**Керівник роботи**: Григор'єв Олег Миколайович, д. ф.-м. н., чл.-кор. НАНУ, (Email:oleggrig@ipms.kiev.ua)

**Скорочений зміст висновків рецензентів.**

В результаті виконаної работи вперше розвинено технології вакуумного спікання (без зовнішнього тиску) і гарячого пресування без захисної атмосфери ультра - високотемпературної кераміки (УВТК), що забезпечують зниження температур спікання на 300-400 °С. В технологічному плані актуальними та перспективними є дослідження в області попедедньої механоактивації порошків кераміки, що для композиції 80об%ZrB2 +15%обSiC+5%обB4C дозволили різко збільшити швидкість спікання, отримати високу щільність та низьку пористість при формуванні УВТК в умовах гарячого пресування..

В цілому, на основі розроблених принципів структурного конструювання УВТК, розроблено склади і режими одержання УВТК на основі бориду цирконію з міцністю понад 400 МПа при температурі 1800°С, з деформацією повзучості < 5\*10-5 (при температурах 1900-1930°С і напрузі 50 МПа) і з опором окисленню на повітрі менше 1 мг / см2год., що перевищує світові досягнення.

В роботі виконано модіфікування поверхні кераміки системи ZrB2–SiC для підвищення її міцності та корозійної стійкості шляхом нанесення магнетронних покриттів.

Досліджено закономірності окислення розроблюваної ультрависокотемпературної кераміки і покриттів на основі дибориду цирконію. Детально вивчена ламінатна будова, яка утворюється при окисленні шарів окалини, вивчено процеси дифузії кисню і пов'язані з киснем хімічні реакції в шарах. З використанням розвинених математичних моделей процесів утворення шарів і формування загальної товщини окисленого шару виконано математичне моделювання процесу окислення. Це дозволило оптимізувати склади кераміки і покриттів, що забезпечують мінімізацію загальної товщини окисленого шару і відпрацювати склади і технологію отримання кераміки з різко зменшеною швидкістю окислення (в 3-8) разів в порівнянні з раніше розробленою керамікою, як в Україні, так і в світі.

Актуальність, новизна, практичне значення і надійність результатів представленої роботи дозволяє вважати її повністю відповідає вимогам, які пред'являють до робіт в галузі матеріалознавства УВТК. Робота перспективна для подальшого продовження.

**Пропозиції про подальше використання результатів роботи.**

Виконані дослідження направлено на розширення робочого температурного інтервалу кераміки до 2000 оС; сумісно з КБ «Прогрес» та КБ «Южное» - аналіз застосування нових матеріалів в конструкціях ГТД та в об’єктах аерокосмічної техніки з робочою температурою 1800–2000 оC. УВТК може бути використана не тільки у вигляді тривимірних виробів, але і бути основою для теплозахисних покриттів на жароміцних металевих матеріалах і сплавах.

Дані про реєстрацію роботи: № 0116U004765

**РЕФЕРАТ**

**Мета наукових досліджень**. Дослідження процесів фазо- і структуроутворення композиційних матеріалів евтектичних систем на основі тугоплавких боридів в умовах спікання, термомеханічного впливу, змочування розплавами металів, формування покриттів та спрямованої кристалізації; дослідження структурної чутливості опору корозії і високотемпературному окисленню та зносу. Вивчення впливу взаємодії на поверхні розділу фаз на процеси кристалізації та енергію опору розповсюдження тріщини.

У прикладному плані робота спрямована на розширення робочого температурного інтервалу кераміки до 2000 оС; спільно з КБ «Прогрес» і КБ «Південне» – аналіз застосування нових матеріалів в конструкціях ГТД та в об’єктах аерокосмічної техніки з робочими температурами 1800–2000 оC.

**Об’єкт дослідження** – ультрависокотемпературна кераміка систем ZrВ2 – MoSi2(SiC)

з добавками третіх тугоплавких сполук у вигляді боридів, карбідів, силіцидів.

**Методи дослідження** – рентгенівська дифрактометрія, оптична та електронна мікроскопія, механічні випробування. При виконання теми були використані установки вакуумного гарячого пресування з реєстрацією кінетики усадки і гарячого пресування без захисної атмосфери.

В рамках виконаної роботи отримано наступні результати:

1. Комп'ютерне моделювання контактного плавлення і пов'язані з ним властивості інтерфейсу в бінарній евтектиці виконано в рамках стандартної моделі теорії фазових полів (ТФП) з незмішуваністю компонентів у твердій фазі. Отримані результати дають можливість пояснити результати експериментів з контактного плавлення і формування дифузійної зони в бінарних евтектичних системах.
2. Моделювання фазових евтектичних взаємодій методами молекулярної динаміки показало, що інтерфейс контакту ідеальних кристалів компонентів при повному розпаді бінарної евтектики нижче точки евтектики є нерівноважним. Відбувається утворення стаціонарної дифузійної зони кінцевої ширини, з порушенням просторової структури (порядку). Ширина дифузійної зони зростає при наближенні до евтектичної температури.

Показано, що нижче евтектичної точки стаціонарний інтерфейс має складну структуру: між кристалічними компонентами утворюється шар, у якому дифузія атомів на порядки більше характерних значень для твердого стану. Цей шар можна розглядати як квазідвомірну рідину. Результати щодо цього узгоджуються з результатами моделювань на основі ТФП.

1. Представлені результати досліджень кінетики ущільнення, рентгенівського фазового аналізу і повзучості УВТК підтверджують ефективність спільного використання як активаторів спікання кераміки на основі ZrВ2 карбідів бору і хрому. Порівняння даних дозволяє вважати, що матеріал, отриманий із складу 80%ZrВ2+2%Cr3C2+18%B4C при температурі 2075 °С перевершує по сопротивлению високотемпературній повзучості керамічні матеріали, розроблені раніше в 2015 р.
2. Досліджено високотемпературну міцність ультрависокотемпературної кераміки, отриманої в умовах вакуумного гарячого пресування у присутності активаторів спікання – добавок карбіду бора, карбіду і силіциду вольфраму. Кераміка має міцність в інтервалі 500- 730 MПa при кімнатній температурі і практично зберігає її при високотемпературних випробуваннях (1500 оC). Знайдено втрату високотемпературної міцності кераміки, отриманої без захисної атмосфери, пов'язана зі зміною зернограничних фаз сполук у таких умовах спікання.
3. Застосування попередньої механоактивації шихт кераміки УВТК дозволило різко збільшати швидкість спікання, одержати високу щільність і низьку пористість кераміки при формуванні УВТК в умовах гарячого пресування.
4. Реалізований спосіб одержання УВТК в режимі реакційного гарячого пресування, який дозволяє знизити температуру гарячого пресування і забезпечити однорідність структури з підвіщеням міцнісних і службових характеристик.
5. Показано, що можуть бути отримані керамічні матеріали, що зберігають при 1500- 1800 °C міцність порядку 80-110% від міцності при кімнатній температурі.
6. Показано, що додавання дибориду хрому підвищує стійкість до окислення в 1,85 рази при температурах 1300 - 1400 ° С і зменьшує її приблизно на ~ 15% при температурі 1500 ° С, що пов'язано зі збільшенням значень констант дифузії в шарах матеріалу, особливо у випадку ZrB2- 15% SiC-5% СrB2. Однак, утворення нової фази (ZrSiO4) в процесі окислення може збільшити високотемпературну стійкість кераміки на основі дибориду цирконію завдяки зменшенню хімічної та дифузійної активності матеріалу. Також варто відзначити, що циркон (ZrSiO4) має менший коефіцієнт дифузії кисню, ніж ZrO2.
7. Встановлено, що початок процесу окислення кераміки ZrB2 до ZrO2 і B2O3 має місце при температурах ~ 750 oC. Вище 1100 oC - відбувається утворення SiO2, через реакцію кремниймістких елементів (MoSi2 та SiC) з киснем. Таким чином, відбувається утворення стійкого шару окалини з боросилікатного скла, що протидіє впливу агресивного середовища.
8. Моделювання процесу окислення підтверджує адекватність запропонованої моделі і пояснює поведінку матеріалу при окисленні. Так, збільшення дифузійної і хімічної констант, свідчить про підвищення стійкості до окислення кераміки на основі ZrB2.
9. Найвищу швидкість окислення 2,07 (мг / см2) / год. при 1500 оС при витримці 5 годин має склад ZrB2–5WC, а мінімальну - ZrB2–15%MoSi2 – 0,59 (мг/см2)/год. Порівняння отриманих результатів з літературними при температурі 1300,1400,1500 оС і витримці 2 години, показує, що розроблена кераміка має дуже високу стійкість до окислення в порівнянні з аналогами.
10. Захист поверхні УВТК оксидними покриттями і покриттями карбід кремнію– оксид, що наносяться методами магнетронних технологій, дозволяє отримати структуру покриттів і їх границь розділу з підкладкою з високою однорідністю та низькою дефектністю порівняно зі структурою самої кераміки, що і пояснює спостерігаєме двократне підвищення міцності кераміки з нанесеними покриттями.
11. Виконане дослідження взаємодії борида цирконію із хромом у межах квазібінарної діаграми стану Cr–ZrB2 із зміною концентрації борида цирконію від 4 до 77%. Показане, що процес протікає по механізму контактного плавлення, характерного для евтектичних систем. Евтектичний сплав змочує поверхню борида із крайовим кутом змочування перебуває в області 1780 °С при концентрації ZrB2 у сплаві близько 16мас.% близьким до 40о і взаємодіючи з нею з утвором більш тугоплавких сполук, зникає.
12. Фазовий склад продуктів взаємодії залежить від співвідношення компонентів у сплаві і температури, представляючи собою подвійні і потрійні сполуки, побудовані, в основному, на базі кристалічних решіток боридів цирконію і хрому. Евтектичний характер квазібінарної діаграми стану Cr–ZrB2, невеликий кут змочування евтектикою поверхні борида, фазові перетворення в продуктах взаємодії, розташованих у межзеренних прошарках, а також можливість рівномірного розподілу за обсягом шихти через парову фазу роблять хром перспективним матеріалом для його використання в якості добавки, що активує процес спікання.
13. Проведене дослідження взаємодії борида цирконію з нікелем у межах квазібінарної діаграми стану ZrB2–Ni з зміною концентрації борида цирконію від 3,5 до 93% мас.. Показано, що процес протікає по механізму контактного плавлення, характерного для евтектичних систем. Температура плавлення евтектики перебуває в області 1250 °С при концентрації 13% мас. ZrB2 у сплаві. Евтектика ZrB2–Ni змочує поверхню борида із крайовим кутом змочування близьким до 50°, взаємодіючи з нею та утвором більш тугоплавких сполук, зникає.
14. Фазовий склад продуктів взаємодії ZrB2–Ni залежить від співвідношення компонентів у сплаві, представляючи собою подвійні, потрійні і більш складні сполуки, побудовані, в основному, на базі кристалічних решіток інтерметалідів Ni5Zr і Ni7Zr2 шляхом їхнього легування бором і вуглецем. Евтектичний характер квазібінарної діаграми стану

ZrB2–Ni обмежує верхня температурна межа використання цих матеріалів і матеріалів на їхній основі в контактних парах паливної апаратури. З врахуванням можливої твердофазної взаємодії такою межею може бути температура не більш 1000 °С.

1. Отримано високотемпературне покриття системи ZrB2 – МоSi2 на графіті шляхом імпульсного лазерного оплавлення (ЛО) на повітрі зразка графіту із заздалегідь нанесеними на робочу поверхню порошковими шарами. ЛО супроводжується інтенсивним фазообразованием в шарах і на міжфазній границі. Основними фазами поверхні є ZrB2, МоSi2, Mo5Si3, ZrC. Покриття, що формується за участю рідкої фази, армоване волокнами завтовшки ~ 1 мкм і характеризується градієнтною зміною складу у напрямі до основи, що припускає підвищену адгезійну міцність покриття.
2. Вивчено склад і структуру покриттів на основі ZrB2 з добавками MoSi2, SiC, AlN, отриманих на металевих сплавах методом високошвидкісного повітрянопаливного напилення. Встановлено можливість застосування композиційних порошків з незначною кількістю NiCr зв’язки (2…10 мас.%) за рахунок інтенсивної адгезійної взаємодії компонентів. В процесі формування покриттів мають місце фазові перетворення, що ініційовані високотемпературними термодінамічно нерівноважними процесами, у тому числі за участю кисня. Покриття твердістю ~ 15 ГПа та пористістю S 4% характеризуються зеренною структурою без тріщин, мають товщину керамічного шару 60-120 мкм і однакову товщину шару міжфазної взаємодії на границі кераміки з NiCr сплавом і нержавіючою сталлю (~ 10 мкм).

**Ключові слова**:

УЛЬТРАВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА КЕРАМІКА, ДИБОРИД ЦИРКОНІЮ, ГАРЯЧЕ ПРЕСУВАННЯ, РЕНТГЕНІВСЬКИЙ ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ І РЕНТГЕНІВСЬКА ТЕНЗОМЕТРІЯ, КОНТАКТНА ВЗАЄМОДІЯ, ДИФУЗІЙНІ ЗОНИ, ЕВТЕКТИКА, АМЛІТУДА КОЛИВАНЬ АТОМІВ І КОЕФІЦІЄНТИ ДИФУЗІЇ В ЕВТЕКТИЦІ, СТРУКТУРО- І ФАЗОУТВОРЕННЯ, ХІМІЧНА МІКРОНЕОДНОРІДНІСТЬ, ЗЕРНОГРАНИЧНА МІЦНІСТЬ, ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА МІЦНІСТЬ, ПОВЗУЧІСТЬ, СПРЯМОВАНА КРИСТАЛІЗАЦІЯ.

.

1. (

**Публікації**

Мосіна Т.В. Нешпор І.П.,Григорьєв О.М., Пасічний В.В., В.П.Коновал, Г.Ф.Горбачев, О.О.Зубарев.//Дослідження взаємодії кераміки системи ZrB2-MoSi2 з розплавов базальту Порошковая металлургия 2016. – №5/6. – С..130-136.

2. О.Н. Григорьев В.Б, Винокуров В.Б, Коротеев, Т.В.Мосина Л.М. Мелах и др.,//Кинетика усадки, структурообразование и механические свойства борида циркония в присутствии активирующих спекание добавок.Порошковая металлургия 2016. – №11/12. – С.130-139.

3. Подчерняева И.А., Григорьев О.Н., Панасюк А.Д., Евдокименко Ю.И., Кисель В.М., Юречко Д.В. Высокотемпературные покрытия на основе ZrB2 на металлических сплавах, полученные высокоскоростным воздушнотопливным напылением /Порошковая металлургия. – 2016. – №11/12. – с.110-115.

4. Подчерняева И.А., Григорьев О.Н., Панасюк А.Д., Юречко Д.В. Высокотемпературные лазерные покрытия системы ZrB2-MoSi2 на графите / Сверхтвердые материалы. – 2016. – №5. – с. 50-62.

5. Григорьев О.Н., М.Д.Бега, Винокуров В.Б., Б.О.Галанов, .В.Картузов, П.В.Мазур, Н.М.Роженко, А.В.Степаненко.Дослідження структури порошку карбіду вольфрвму при розмелі методами рентгенографії //сборник “Электронная микроскопия и прочность материалов”2016 г.,вып22.,стр.100-117.

6. Т.П.Гребенюк, Т.В.Дубовик, М.С. Ковальченко, Л.А. Клочкова, А.А.Рогозинская, В.И.Субботин. Структура и свойства керметов на основе карбида титана с добавками других карбидов //Порошковая металлургия 2016. – №1/2. – С.66-72.

7. Григорьєв O.М.,Нешпор I.П., Moсiнa T.В., Винокуров В.Б., Коротєєв О.В., Ведель Д.В. //Вплив технології отримання ультра-високотемпературної ке-раміки на основі ZrB2 на її корозійну стійкість.-Наукові нотатки., міжвузівський збірник за галузями знань «Технічні науки». Вип.58., 2017., с.94-99.

8. Евдокименко Ю.І.,Кисіль В.М.,Фролов Г.О., Григорьев О.М., Бучакова С.В.,Нешпор I.П., Moсiнa T.В., Коротєєв О.В.,.Бега Н.Д. //Дослідження термоеро-зійних характеристик ультрависокотемпературної кераміки в умовах високотемпературного нагрівання у надзвуковому потоці продуктів згоряння.- Наукові нотатки., міжвузівський збірник за галузями знань «Технічні науки». вип.58., 2017., с.145-152.

9. Григорьєв O.М., Нешпор I.П.., Moсiнa T.В., Винокуров В.Б., Коротєєв О.В., Бурячек O.В., Ведель Д.В., Степанчук А.М.//Поведінка ультра-високотемпературної кера-міки на основі ZrB2 при окисленні.- Порошковая металлургия. – 2017. – № 9/10– С.110-119.

10.О.Н. Григорьев, Л.М. Мелах, А.В. Коротеев.,С.М. Иванов,Н.Д. Бега., В.А. Котенко /Ударостойкая керамика системы В4С-TiSi2.- Наукові нотатки., міжвузівський збірник за галузями знань «Технічні науки». Вип.58., 2017., с.86-93.

11.Grigoriev O.N.., Neshpor, I.P.., Mosina, T.V.,.,Stepanchuk, A.N., Silvestroni, L..-Behavior of Ultrahigh-Temperature ZrB2-Based Ceramics in Oxidation .- Powder Metallurgy and Metal Ceramics .- 2018

12. Г.Л.Жунковсковский,.Т.В. Мосина,.И.П. Нешпор,.О.Н. Григорьев, В.А. Котенко..- Контактное заимодействие диборида циркония с никелем и его сплавами. 1.Особенности контактного взаимодействия в системе ZrB2-Ni. - Порошковая металлургия. – 2018. – № 9/10. – С.69-75.

13. Г.Л.Жунковсковский,.Т.В. Мосина,.И.П. Нешпор,. О.Н. Григорьев,. В.А. Котенко. Контактное заимодействие диборида циркония с никелем и его сплавами Контактное взаимодей-ствие в системе борид циркония - нихром. - Порошковая металлургия. – 2018. – № /. – С.Порошковая металлургия. – 2018. – № /. – С.

14. Нешпор I.П., Moсiнa T.В.,. Григорьєв O.М., Ведель Д.В., Васін .-.Модифікування поверхні кераміки системи ZrB2–SiC для підвищення її корозійної стійкості-Порошковая металлургия. – 2018. – № 5/6. – С.37-45.

15. [Григор´єв О.М.](http://www.materials.kiev.ua/science/emp_info.jsp?id=18), [Панасюк А.Д.](http://www.materials.kiev.ua/science/emp_info.jsp?id=131), [Подчерняєва І.О.](http://www.materials.kiev.ua/science/emp_info.jsp?id=132) [Подчерняєва І.О.](http://www.materials.kiev.ua/science/emp_info.jsp?id=132), [Нешпор І.П.](http://www.materials.kiev.ua/science/emp_info.jsp?id=19), [Юречко Д.В.](http://www.materials.kiev.ua/science/emp_info.jsp?id=377).-Мезанизм вісокотемпературного окисления композиционной керамики на основе системіы ZrB2–SiC–AlN .-Порошкова металургія - , 2018 , №01/02 , C.93-98.

16. [Григор´єв О.М.](http://www.materials.kiev.ua/science/emp_info.jsp?id=18), [Коновал В.П.](http://www.materials.kiev.ua/science/emp_info.jsp?id=378), [Панасюк А.Д.](http://www.materials.kiev.ua/science/emp_info.jsp?id=131), Хорунов В.Ф., Взаємодія композитів на основі подвійного бориду (Ti, Cr)B2 з нікелевим сплавом.- Порошкова металургія - , 2018 , № 03/04 , C.134-140.

17. О.Григорьев, И. Подчерняева, Г. Фролов, М. Парко, И. Нешпор, Ю. Евдокименко, В. Кисель, Д. Ведель, М. Кютемейер Окисление плазменного покрытия на основе ZrB2 на углерод-углеродных подложках в высокотемпературных потоках продуктов сгорания. / Космічні дослідження в Україні, звіт до COSPAR 2016-2018, Київ 2018, с.153 – 159

18. Г.А. Фролов, О.Н.Григорьев, В.П. Солнцев, Ю.И. Евдокименко, В.М. Кисель , И.П. Нешпор Разработка металлических и керамических теплозащитных покрытий для многоразовых космических аппаратов. / Космічні дослідження в Україні, звіт до COSPAR 2016-2018, Київ 2018, с.139 -147

19. О.М.Григорьев, А.Д.Панасюк, И.А.Подчерняева, Д.В.Юречко, И.П. Нешпор Механизм высокотемпературного окисления керамики на основе ZrB2 системы ZrB2-SiC-AlN. / Порошковая металургия, 2018, № 1-2, с.93-98

20. О.Н.Григорьев, В.Б.Винокуров, Б.А.Галанов, Л.М.Мелах, А.В.Быстренко.Спекание ультравысокотемпературной керамики: процессы на границах зерен и формирование свойств.-Наука про матеріали: досягнення та пепспективи.К. Академперіодика.-том1.2018 р.-с.121-152

21.Vasin, A.V., Neshpor, I.P., Mosina, T.V.,,Nazarov, A.N., Grigoriev, O.N. -Amorphous SiOxCy(:Er) films deposited by RF-magnetron sputtering on ZrB2–SiC ceramics: Antioxidation and strengthening effects  .- Surface and Coatings Technology.-2018

22. Method to improve the oxidation resistance of ZrB2-based ceramics for reusable space systems. Laura Silvestroni, Simone Failla, Neshpor Irina, Oleg Grigoriev / Journal of the European Ceramic Society, Volume 38, Issue 6, June 2018, Pages 2467-2476 Modeling / Simulation / Optimization, 5-8 July 2017, Athens, Greece. V. II. P. 386 – 395