**Звіт про науково-дослідну роботу: „ Розробка складів і технологій одержання конструкційної, ультра - високотемпературної кераміки на основі бориду цирконію з підвищеними значеннями високотемпературної міцності, ерозійної стійкості і стійкості до окислення”**

**Мета роботи -** розробити склади і режими одержання гарячим пресуванням (ГП) керамічних композиційних матеріалів конструкційного призначення на основі диборидів, дослідити структурну чутливість комплексу фізико-механічних властивостей нової кераміки.У прикладному плані ставиться завдання розробки керамічні конструкційні матеріалів для інтервалу робочих температур 20–2000оС, включно, в умовах окислювальних газових середовищ, що містять продукти згоряння палива.

**Терміни виконання наукової роботи**: початок І кв. 2019р.

закінчення IV кв. 2019 р.

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

**Скорочений зміст висновків рецензентів.**

В обох рецензіях зазначено, що всі дослідження теми виконуються з кінцевим прикладним завданням – розробити склади ультрависокотемпературної кераміки (УВТК) для покриттів, що забезпечують збільшення часу експлуатації углерод-углеродних композиційних матеріалів (УУКМ) до початку руйнування поверхні не менш, ніж на 20 хвилин (УВТК сполуки ZrB2-15MoSi2) і на 12 хвилин (УВТК сполуки ZrB2-3SiC-5WC). Можливі сфери застосування УВТК покриттів на УУКМ – вкладиші і розтруби надзвукової частини сопел твердопаливних ракетних двигунів, гострі кромки і носові обтікачі надзвукових летальних апаратів.

Основні результати роботи націлено на отримання кінцевого прикладного завдання – розробити склади та технології отримання як компактної кераміки так і покриттів з підвищеним рівнем експлуатаційних характеристик відповідно до технічних завдань можливих замовників для авіакосмічної промисловості, в енергетиці та в інших галузях техніки. Саме цими додатками, які визначають технологічний і науковий рівень України як держави в ряду інших країн, визначається актуальність роботи.

Робота є актуальною, важливою і оригінальною, виконаною на високому науковому рівні, її результати достовірні і перспективні для продовжування. Отриманні нові наукові результати мають прикладне значення в області матеріалознавства УВТК.

Звіт по темі підлягає схваленню та утвердженню.

**Пропозиції про подальше використання результатів роботи.**

Виконані дослідження направлено на розширення  робочого температурного інтервалу кераміки до 2000 оС; сумісно з КБ «Прогрес» - 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.  Можлива сфера застосування випробуваних УВТК -покрить на УУКМ - вкладиші і розтруби надзвукової частини сопел твердопаливних ракетних двигунів, гострі кромки і носові обтічники надзвукових літальних апаратів.

Дані про реєстрацію роботи: № 0118U006290

**РЕФЕРАТ**

**Мета наукових досліджень:** розробити склади і режими одержання гарячим пресуванням (ГП) керамічних композиційних матеріалів конструкційного призначення на основі диборидів, дослідити структурну чутливість комплексу фізико-механічних властивостей нової кераміки.У прикладному плані ставиться завдання розробки керамічні конструкційні матеріалів для інтервалу робочих температур 20–2000оС, включно, в умовах окислювальних газових середовищ, що містять продукти згоряння палива.

**Основні результати роботи:**

1. Вивчено умови одержання, структура та властивості міцності кераміки систем ZrB2–15% об.MoSi2, ZrB2–15% об.WSi2 Розроблено технології отримання кераміки методом ГП (ТГП  1770–1840оС (для кераміки  ZrB2–MoSi2), 1900оС (для кераміки ZrB2–WSi2) та 2170–2250 оС (для кераміки ZrB2–SiC); при ізотермічній витримці 45–60 хвилин).

2. Вивчено основні структурні характеристики кераміки (пористість, фазові склади та розміри зерен фаз). У кераміці з добавками WC, WSi2, Mo2C, MoSi2 та B4C  утворюються тверді розчини на основі ZrB2. Залежно від характеристик використаних порошків ZrB2 при ГПБЗА, а також від технології ГП (ВГП і ГПБЗА) може мати місце утворення значної кількості (до 10% об.) ZrO2. Це дозволяє істотно змінювати напружено-деформований стан кераміки в області низьких температур і зернограничну міцність при високих температурах та переводити матрицю кераміки з ZrB2 від напружень розтягу до напружень стиснення і вибірково збільшувати як низько-, так і високотемпературну міцність. Навколо вихідних зерен ZrB2 утворюються тверді розчини (Zr,Me)B2, при додаванні WSi2, WC, CrB2 и MoSi2, формуються структури типу ядро–оболонка. Найбільш стабільними фазами є SiC, B4C и ZrB2. Навпаки, WSi2, WC, CrB2 та MoSi2 реагують при спіканні, розкладаються з утворенням твердих розчинів і нових сполук.

3. Напружено-деформований стан УВТК ZrB2–SiC досліджено методом рентгенівської тензометрії. Підвищення рівня внутрішніх напружень в кераміці з ростом температури в&apos;язко-крихкого переходу Tve ми пов&apos;язуємо зі збільшенням міцності границь зерен. Високий рівень внутрішніх напружень в фазах свідчить про придушення їх високотемпературної в&apos;язкої релаксації в умовах високої міцності границь зерен. Для таких станів ми отримуємо високу міцність самої кераміки при високих температурах.

4.  Розроблено склади і технологію отримання УВТК в атмосфері СО–СО2.. Оптимізацію складів і режимів виготовлення виконано в рамках структурного конструювання кераміки за схемою: склади і технологія отримання → зерногранична міцність кераміки → механічні та службові характеристики. Атестація при кімнатній температурі показала досягнення характеристик відповідних тех. завданню замовника – міцність при кімнатній температурі – до 700 МПа, тріщиностійкість ~5.5 MПa∙m1/2.У режимах дослідно-промислового виробництва для кераміки ZrB2–SiC рівень міцності при кімнатній температурі і 1800оСзмінювався в межах 380–420 МПа і 216–253 МПа відповідно.

5. Стійкість до окислення композитів на основі дибориду цирконію зростає в ряду від карбідів до силіцидів. Найвищу стійкість до окислення мають матеріали з силіцидними добавками в особливості добавка силіциду молібдену, який може забезпечити роботу матеріалу при 1500оС більше десятка годин.

6. Максимальна швидкість окислення у корозійностійких композитах на основі ZrB2 становить 1,4 мг/(см2∙год) а в той час як мінімальна 0,6 мг/(см2∙год). Оптимальна товщина для використання даних матеріалів в якості жаростійких становить 500 мкм.

7. Порівняння отриманих результатів з літературними при температурі 1400 та 1500 оС і витримці 2 години, показує, що розроблена кераміка має дуже високу стійкість до окислення в порівнянні з аналогами.

8. Виконано дослідження процесу ерозії УВТК в потоці продуктів згоряння від високотемпературного плазмового пальника при температурі потоку ~1600 °С. Механізмом, що визначає абляцію, є руйнування сформованого оксидного шару і відшарування лускатих оксидів. В умовах термоерозійного впливу  надзвукового  потоку продуктів  згоряння  у  стехіометрічних  повітряно-паливних сумішах з температурою 2100 ° С випробувані УВТК-покриття забезпечують збільшення часу експлуатації УВТК до початку руйнування поверхні не менше, ніж на 20 хвилин (УВТК сполуки ZrВ2 – 15 MoSi2) і на 12 хвилин (УВТК сполуки ZrВ2 – 3 SiС – 5 WC).

10. Можлива сфера застосування випробуваних УВТК та УВТК покриттів – зовнішні поверхні на УУКМ, вкладиші і розтруби надзвукової частини сопел твердопаливних ракетних двигунів, гострі кромки і носові обтічники надзвукових літальних апаратів**,** високотемпературні вузли ГТД та ін. машини і апарати.

**Ключові слова:** Диборид цирконію, УВТК, взаимодія, структура, напружено-деформований стан, окислення, ерозійна стійкість.

**Публікації**

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 вольфраму при розмелі методами рентгенографії //сборник “Электронная микроскопия и прочность материалов”2016 г.,вып 22.,стр.100-117.

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

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 термоерозійних 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.

4. 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 кераміки на основі ZrB2 при окисленні.- Порошковая металлургия. – 2017. – № 9/10– С.110-119.

5.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.

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

[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),  [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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Григорьєв О.Н., Панасюк А.Д., Подчерняєва И.А., Нешпор И.П., Юречко Д.В., Высокотемпературное окисление композиционной керамической системы ZrB2-MoSi2-AlN// Порошковая металлургия 2019.- №1/2.-С.124-130.

Григорьєв О.Н., Подчерняєва И.А., Юречко Д.В., А.У. Стельмах, М.А.Васильковская, В.М.Панашенко Структурно-фазовые превращения в плазменном покрытии ZrB2-SiС-AlN на подложкеC/C – SiC в результате ее высокотемпературного термоциклического нагрева//Порошковая металлургия 2019.- №5/6.-С.120-130.

Мазур П.В., Ведель Д.В.,Котенко В.А., Мосина Т.В., ГригорьєвО.М.  Структура і деякі властивості кераміки ZrB2-SiC-Cr3C2 отриманої вакуумним спіканням / / Наукові нотатки. – 2019. – №66.