

# Облікова картка дисертації

## I. Загальні відомості

**Державний обліковий номер:** 0822U101028

**Особливі позначки:** відкрита

**Дата реєстрації:** 19-12-2022

**Статус:** Захищена

**Реквізити наказу МОН / наказу закладу:**



## II. Відомості про здобувача

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Ведель Дмитро Вікторович

2. Vedel Dmytro V

**Кваліфікація:**

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Вид дисертації:** доктор філософії

**Шифр наукової спеціальності:** 132

**Назва наукової спеціальності:** Механічна інженерія. Матеріалознавство

**Галузь / галузі знань:**

**Освітньо-наукова програма зі спеціальності:** Не застосовується

**Дата захисту:** 09-12-2022

**Спеціальність за освітою:** Інженерне Матеріалознавство

**Місце роботи здобувача:** Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05416930

**Місцезнаходження:** вул. Кржижановського, буд. 3, м. Київ, 03142, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Сектор науки:** Не застосовується

### III. Відомості про дисертацію

**Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради):** ДФ 26.207.003

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича  
Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05416930

**Місцезнаходження:** вул. Кржижановського, буд. 3, м. Київ, 03142, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Сектор науки:** Не застосовується

### IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

**Повне найменування юридичної особи:** Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича  
Національної академії наук України

**Код за ЄДРПОУ:** 05416930

**Місцезнаходження:** вул. Кржижановського, буд. 3, м. Київ, 03142, Україна

**Форма власності:**

**Сфера управління:** Національна академія наук України

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Сектор науки:** Не застосовується

### V. Відомості про дисертацію

**Мова дисертації:**

**Коди тематичних рубрик:** 55.23.09, 55.09.43

**Тема дисертації:**

1. Стійкість до окиснення та високотемпературна міцність ультрависокотемпературної композиційної кераміки на основі ZrB<sub>2</sub> та ZrB<sub>2</sub>-SiC
2. Oxidation resistance and high temperature strength of ultrahigh temperature composite ceramics based on ZrB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub> – SiC

**Реферат:**

1. Дисертаційну роботу присвячено дослідженню закономірностей впливу тугоплавких добавок (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C, MoSi<sub>2</sub>, WC, WSi<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> 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. Особлива увага приділяється системі ZrB<sub>2</sub>-SiC, як найбільш перспективній для практичного використання. Термодинамічні розрахунки для прогнозування складу композиційної кераміки

на основі  $ZrB_2$  показали, що додавання карбідів ( $VC$ ,  $NbC$ ,  $TiC$ ,  $HfC$ ,  $TaC$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ) та силіцидів ( $WSi_2$ ,  $MoSi_2$ ) призводить до взаємодії між компонентами. У випадку додавання силіцидів взаємодія відбувається з утворенням стабільного бориду добавки ( $WB$ ,  $MoB$ ). При додаванні карбідної складової взаємодія відбувається, у першу чергу, із оксидами ( $ZrO_2$ ,  $B_2O_3$ ), які знаходяться на поверхні дибориду цирконію, що призводить до утворюється  $ZrC$  та бориду добавки. Здатність до відновлення оксидів зростає в ряді  $VC > NbC > TiC > HfC > TaC > Mo_2C > WC$ . Результати термодинамічних розрахунків підтверджено експериментальними дослідженнями. У роботі методом гарячого пресування отримували композити на основі дибориду цирконію з добавками  $Cr_3C_2$ ,  $CrB_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $MoSi_2$ ,  $WC$ ,  $WSi_2$ ,  $W_2B_5$  у кількості 3–20 об.%. У результаті вивчення структури композиційних матеріалів показано, що додавання вже 5 об.% карбіду ( $Cr_3C_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ) активує процес спікання за рахунок взаємодії між компонентами з утворенням нових тугоплавких сполук. Карбідні добавки ( $Cr_3C_2$ ,  $WC$ ,  $Mo_2C$ ), які безпосередньо вводились у шихту, відсутні в структурі отриманого матеріалу. Натомість, за рахунок реакції взаємодії карбіду із оксидом цирконію, який виступає в ролі домішки, утворюються тверді розчини на основі карбіду цирконію, які є найбільш термодинамічно стабільними фазами. При додаванні силіцидних добавок ( $WSi_2$  чи  $MoSi_2$ ) спостерігається утворення  $WB$  чи  $MoB$ ,  $SiC$  та легкоплавких прошарків на основі  $SiO_2$ . При додаванні  $CrB_2$  чи  $W_2B_5$  утворюються тверді розчини на основі  $ZrB_2$ . Незалежно від виду добавки на границі зерен дибориду цирконію відбувається утворення твердих розчинів на його основі з формуванням структури ядро-оболонка, що підтверджено за мікрорентгеноспектральним аналізом (МРСА) та методами рентгенівської дифракції (РФА). Міцність кераміки  $ZrB_2$ –тугоплавка сполука при кімнатній температурі становила 500–600 МПа. При підвищенні температури випробування до 1800 °С міцність матеріалів знижується до 180 МПа у випадку силіцидних добавок ( $MoSi_2$ ,  $WSi_2$ ), у той час як при введенні карбідних добавок ( $Mo_2C$ ,  $WC$ ) міцність становить від 240 до 600 МПа. Така різниця пов'язана із структурою та фазовим складом: у матеріалах із силіцидними добавками на границях зерен присутні легкоплавкі фази, а додавання карбідів зменшує їх кількість та сприяє утворенню більш тугоплавких сполук  $ZrC$ ,  $MeB$  ( $MoB$ ,  $WB$ ) на границях зерен, що ускладнює рух тріщини під час руйнування. Встановлено залежність стійкості до окиснення від вмісту добавки для композиційних керамік систем  $ZrB_2$ – $MeC$  та  $ZrB_2$ – $MeB_2$ . Оптимум корозійної стійкості кераміки досягається при ~5 об.% добавки  $MeC$  або  $MeB_2$ . Менший вміст добавки не дозволяє повністю ущільнити матеріал, більший вміст (від 5 об.%) призводить до утворення кратерів та тріщин в окалині за рахунок нижчої стійкості до окиснення добавки  $Cr_3C_2$ ,  $CrB_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$  чи  $W_2B_5$ . Силіцидні добавки підвищують стійкість до окиснення кераміки на основі  $ZrB_2$  за рахунок утворення на поверхні стабільного боросилікатного скла, що забезпечує нормальну роботу композиту при температурі 1500 °С протягом 50 год. При введенні до дибориду цирконію добавок карбідів ( $Mo_2C$ ,  $WC$ ) чи боридів ( $CrB_2$ ,  $W_2B_5$ ) на поверхні композитів не утворюється захисна плівка, тому вони можуть працювати при температурі 1500 °С до 5 год. У роботі апробовано ідею про створення кераміки на основі дибориду цирконію з високими показниками жаростійкості та жароміцності за рахунок одночасного введення добавок силіциду молібдену ( $MoSi_2$ ), як найбільш жаростійкого компонента, та карбіду вольфраму ( $WC$ ), як найбільш жароміцного. Виявлено, що в процесі отримання композиційних матеріалів системи  $ZrB_2$ – $MoSi_2$ – $WC$  відбувається хімічна взаємодія між компонентами, що призводить до утворення нових фаз ( $Mo$ ,  $W$ ) $B$ , ( $Zr$ ,  $Mo$ ,  $W$ ) $B_2$  та присутність оксидів  $ZrO_2$  та  $SiO_2$ ). Встановлено, що вміст 15 об.%  $MoSi_2$  у композиті  $ZrB_2$ – $MoSi_2$ – $WC$  забезпечує стійкість до окиснення (10 мг/см<sup>2</sup>), але при цьому зменшує жароміцність (145 ± 35 МПа). У результаті зменшення вмісту  $MoSi_2$  до 7,5 об.% жароміцність підвищується (175 ± 28 МПа), однак це призводить до погіршення жаростійкості (15 мг/см<sup>2</sup>). Вміст 5 об.%  $WC$  не призводить до повного очищення матеріалу  $ZrB_2$ – $MoSi_2$ – $WC$  від оксидних фаз, а тому не вдається забезпечити необхідний рівень високотемпературної міцності (>300 МПа).

2. The thesis is devoted to the research of the regularities of the influence of refractory compounds ( $Cr_3C_2$ ,  $CrB_2$ ,  $Mo_2C$ ,  $MoSi_2$ ,  $WC$ ,  $WSi_2$ ,  $W_2B_5$ ,  $SiC$ ,  $HfC$ ,  $TaC$ ) and technologies of obtaining (hot pressing, pressureless sintering and combined technology) on the formation of structural phase composition and properties of ceramics based on zirconium diboride. Thermodynamic calculations for predicting the phase composition of composite ceramics based on  $ZrB_2$  showed that the addition of carbides ( $VC$ ,  $NbC$ ,  $TiC$ ,  $HfC$ ,  $TaC$ ,  $Mo_2C$ ,  $WC$ ) or silicides ( $WSi_2$ ,  $MoSi_2$ )

leads to interactions between components. In the case of the addition of silicides, the interaction occurs with the formation of a stable mono boride (WB, MoB). The carbide additive interacts with oxides (ZrO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) located on the surface of zirconium diboride, which leads to the formation of ZrC and monoboride. The ability to reduce oxides increases in the range VC > NbC > TiC > HfC > TaC > Mo<sub>2</sub>C > WC. The results of thermodynamic calculations were confirmed by experimental studies. Composites based on zirconium diboride with the addition of Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C, MoSi<sub>2</sub>, WC, WSi<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> in the amount of 3–20 vol% were prepared by hot pressing. As a result of studying the structure of composite materials it is shown that the addition of 5 vol.% carbide (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C, WC) activates the sintering process due to the interaction between the components with the formation of new refractory compounds. The initial carbide additives (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, WC, Mo<sub>2</sub>C), which were present in a charge, are absent in the structure of as-sintered material. Due to the reaction of the interaction of carbide with zirconium oxide, which acts as an impurity, solid solutions based on zirconium carbide are formed, which are the most thermodynamically stable phases. The addition of silicide compounds (WSi<sub>2</sub> or MoSi<sub>2</sub>), the formation of WB or MoB, SiC and low-melting layers based on SiO<sub>2</sub> is observed. The addition of CrB<sub>2</sub> or W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> lead to formation, solid solutions based on ZrB<sub>2</sub> are formed. Independent of the type of additive there are formation of core-shell structures, where core is ZrB<sub>2</sub> and shell solid is solutions based on ZrB<sub>2</sub>, which is confirmed by energy dispersive spectra (EDS) and X-ray diffraction (XRD). The flexural strength of “ZrB<sub>2</sub> – refractory compounds” at room temperature was 500–600 MPa. At 1800 °C flexural strength of materials decreases to 180 MPa in the case of silicide additives (MoSi<sub>2</sub>, WSi<sub>2</sub>), while with the carbide additives (Mo<sub>2</sub>C, WC) the strength is from 240 to 600 MPa. This difference is related to the structure and phase composition: in materials with silicide additives at the grain boundaries there are low-melting phases, while addition of carbides reduces their number and promotes the formation of more refractory compounds ZrC, MeB (MoB, WB) at grain boundaries. The dependence of oxidation resistance on the additive amount for composite ceramics of ZrB<sub>2</sub> – MeC and ZrB<sub>2</sub> – MeB<sub>2</sub> systems has been established. The optimum amount of MeC or MeB<sub>2</sub> addition for oxidation resistance is ~ 5 vol.%. The lower content does not allow to fully densify ceramics, the higher content (from 5 vol.%) results in the formation of craters and cracks in the oxide scale due to lower oxidation resistance of the additive Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, Mo<sub>2</sub>C, WC or W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>. Silicide additives significantly increase the oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub>-based ceramics due to the formation of a stable borosilicate glass on the surface, which ensures the normal operation of the composite at a temperature of 1500 °C for 50 hours. In the same time addition of carbides (Mo<sub>2</sub>C, WC) or borides (CrB<sub>2</sub>, W<sub>2</sub>B<sub>5</sub>) to zirconium diboride does not form a protective film on the surface of the composites, which decrease operation time to 5 hours at 1500 °C. The idea of developing ceramics based on zirconium diboride with high oxidation resistance and high temperature flexural strength due to the simultaneous introduction of additives of molybdenum silicide (MoSi<sub>2</sub>) as the most oxidation resistant component and tungsten carbide addition (WC) which significantly increase high temperature flexural strength. It was found that in the process of obtaining composite materials of the ZrB<sub>2</sub> – MoSi<sub>2</sub> – WC system there is a chemical interaction between the components, which leads to the formation of new phases (Mo, W) B, (Zr, Mo, W) B<sub>2</sub> and the presence of oxides ZrO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>. There is the content of 15 vol.% MoSi<sub>2</sub> in the composite ZrB<sub>2</sub> – MoSi<sub>2</sub> – WC provides oxidation resistance (10 mg / cm<sup>2</sup>), but high temperature flexural strength (145 ± 35 MPa). As a result of reducing the MoSi<sub>2</sub> content to 7.5 vol.%, the high temperature flexural strength increases (175 ± 28 MPa), but this leads to a decrease of oxidation resistance (15 mg / cm<sup>2</sup>). The content of 5 vol.% WC does not lead to complete purification of the material ZrB<sub>2</sub> – MoSi<sub>2</sub> – WC from oxide phases, and therefore it is not possible to provide the required level of high temperature strength (> 300 MPa).

**Державний реєстраційний номер ДіР:**

**Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки:**

**Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності:**

**Підсумки дослідження:**

**Публікації:**

**Наукова (науково-технічна) продукція:**

**Соціально-економічна спрямованість:**

**Охоронні документи на ОПІВ:**

**Впровадження результатів дисертації:**

**Зв'язок з науковими темами:**

## **VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Григорьев Олег Миколайович

2. Grigoriev Oleg M.

**Кваліфікація:** 01.04.07

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Сектор науки:** Не застосовується

## **VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів**

**Офіційні опоненти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Прихна Тетяна Олексіївна

2. Prikhna Tetyana Oleksiyivna

**Кваліфікація:** 05.00.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Сектор науки:** Не застосовується

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Богомол Юрій Іванович

2. Bohomol Yurii I.

**Кваліфікація:** 05.16.06

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Сектор науки:** Не застосовується

**Рецензенти**

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Подрезов Юрій Миколайович

2. Podrezov Yuri Mykolayovich

**Кваліфікація:** 01.04.07

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Сектор науки:** Не застосовується

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові:**

1. Литвин Роман Валерійович

2. Lytvyn Roman V

**Кваліфікація:** 05.02.01

**Ідентифікатор ORCID ID:** Не застосовується

**Додаткова інформація:**

**Повне найменування юридичної особи:**

**Код за ЄДРПОУ:**

**Місцезнаходження:**

**Форма власності:**

**Сфера управління:**

**Ідентифікатор ROR:** Не застосовується

**Сектор науки:** Не застосовується

## VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
голови ради**

Згалат-Лозинський Остап Броніславович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові  
головуючого на засіданні**

Згалат-Лозинський Остап Броніславович

**Відповідальний за підготовку  
облікових документів**

**Реєстратор**

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є  
відповідальним за реєстрацію наукової  
діяльності**



Юрченко Т.А.