**Звіт про науково-дослідну роботу: „Процеси консолідації та формування властивостей нових високотемпературних зносо-, корозійно-, ерозійно- та ударостійких керамічних та композиційних матеріалів конструкційного призначення на основі боридів та інших безкисневих тугоплавких сполук”**

**Мета роботи** - дослідження процесів фазо- і структуроутворення безкисневої кераміки і керметів евтектичних систем на основі тугоплавких боридів в умові високотемпературної взаємодії з металами, змочування, формування покриттів і спрямованої кристалізації; структурної чутливості опору корозії і високотемпературному окисленню, крипу, зносу та термоерозії. Встановлення впливу співвідношення Ті/Zr, на взаємодію на поверхні поділу фаз при спрямованій кристалізації евтектичних боридних сплавів системи Sm6-(Ті,Zr)В2 та габітус кристалів диборидної фази.

Терміни виконання наукової роботи: початок І кв. 2012 р.

закінчення IV кв. 2015 р.

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

**Скорочений зміст висновків рецензентів.**

Представлена науково-дослідна робота присвячена вирішенню актуальної проблеми - управлінню процесами фазо- і структуроутворення безкисневої кераміки евтектичних систем на основі тугоплавких боридів в умовах високотемпературної взаємодії з металами, змочування, формування покриттів та спрямованої кристалізації, корозії і високотемпературного окислення, крипу, зносу та термоерозії. В роботі проведено дослідження механізмів активації спікання евтектичних систем на основі бориду цирконію, структурної чутливості і механічних властивостей ультра високотемпературної кераміки систем ZrВ2-МоSi2 (SіС) з домішками СГ3С2, Сг та ін. Досліджено природу відмінностей властивостей кераміки, отриманої з різними активуючими спікання домішками, а також умов спікання (вакуумне гаряче пресування і гаряче пресування в атмосфері СО-СО2), яка зводиться до відмінностей в зерномежевії міцності формуючихся матеріалів і їх дефектного стану. Отримані дані дозволяють оптимізувати методи отримання, склади і структуру кераміки для забезпечення необхідних механічних властивостей (міцність при стисненні, розтягненні і вигині, твердість, тріщиностійкість). Вивчено механічні властивості ультра високотемпературних керамічних композитів (УВТК). Досліджено високотемпературна міцність ультрависокотемпературної кераміки, горячепресуемої в присутності активаторів спікання. Кераміка має міцність в інтервалі 500-730 МПа при кімнатній температурі і практично зберігає її при високотемпературних випробуваннях (1500 °С) будучи отриманої в умовах вакуумного гарячого пресування з домішками карбіду бору, карбіду і силіциду вольфраму. Методами рентгенівської тензометрії досліджено напружено-деформований стан ультрависокотемпературної кераміки ZrВ2-SіС. Виявлено збільшення рівня внутрішніх напружень в кераміці зі збільшенням температури гарячого пресування, що нами пов'язувалося з ростом зернограничної міцності із зростанням температури спікання. Розвиток процесів повзучості кераміки супроводжувалося релаксацією як псевдомакронапряженій, так і мікронапруг, що є вказівкою на механізм повзучості кераміки - зернограничного в'язка течія з мікрорастресківаніем, коли сам процес повзучості не супроводжується зміною дефектної структури самих зерен. Представлена робота виконана на високому науковому рівні із застосуванням сучасних експериментальних методів та фізико-хімічних уявлень про механізми спікання та формування механічних та службових властивостей кераміки. Отримані результати вносять вагомий внесок в розробку перспективних композиційних матеріалів високотемпературного призначення. В цілому звіт заслуговує високої оцінки, а дослідження механізмів та закономірностей фазо- і структуроутворення УВТК матеріалів в різних умовах синтезу і іспитів фізико-механічних властивостей, а також удосконалення розроблених та розробку нових КМ треба продовжувати.

**Пропозиції про подальше використання результатів роботи.** Виконані дослідження є базовими для розробки нових ультрависокотемпературних матеріалів які спікаються при знижених температурах (1600-1800 °С). Розроблені матеріали є перспективними для створення систем персонального захисту нового покоління та для використання у інших галузях (ядерна енергетика, зберігання та транспортування радаційних матеріалів). Матеріали можуть бути рекомендовані як зносо- та корозійностійкі покриття на титанових сплавах та в якості високотемпературних керамічних матеріалів широкого призначення.

Дані про реєстрацію роботи: № 0112U002087

**РЕФЕРАТ**

**Мета роботи**- дослідження процесів фазо- і структуроутворення безкисневої кераміки і керметів евтектичних систем на основі тугоплавких боридів в умові високотемпературної взаємодії з металами, змочування, формування покриттів і спрямованої кристалізації; структурної чутливості опору корозії і високотемпературному окисленню, крипу, зносу та термоерозії. Встановлення впливу співвідношення Ті/Zr, на взаємодію на поверхні поділу фаз при спрямованій кристалізації евтектичних боридних сплавів системи Sm6-(Ті,Zr)В2 та габітус кристалів диборидної фази. **Об’єкт дослідження** - ультрависокотемпературна кераміка систем ZrB2 – МоSі2(SіС) з домішками Сr3С, Сr та ін. **Методи дослідження** - рентгенівська дифрактометрія, оптична та електронна мікроскопія, механічні випробування. При виконанні теми були використані установки вакуумного гарячого пресування з реєстрацією кінетики усадки і гарячого пресування без захисної атмосфери. У рамках виконаної роботи отримані основні наступні результати: показано, що теплові характеристики кристалів (температура Дебая і величина динамічних теплових зсувів атомів) у значній мірі залежить від структурного стану матеріалу. При високих температурах в евтектичних системах, принаймні, у дифузійних зонах поблизу міжфазних границь, вищевказані теплові характеристики компонентів виявляються істотно відмінними від таких в однофазному стані, і має місце істотне ослаблення міжатомних зв'язків і збільшення амплітуди теплових коливань атомів. Це явище може бути основною причиною підвищеної дифузійної активності в приграничних об'ємах фаз в евтектичних системах і стимулювати збільшення швидкостей ряду високотемпературних процесів (спікання порошків, повзучість та ін.). Комп'ютерне моделювання контактного плавлення і пов'язані з ним властивості інтерфейсу в бінарній евтектиці виконані в рамках стандартної моделі теорії фазових полів (ТФП) з незмішуваністю компонентів у твердій фазі. Показано, що модель пророкує існування при температурі вище евтектичної нового типу трифазних (тверда фаза-рідина-тверда фаза) рівноважних станів, що описують явище сепарації фаз у рідкій евтектиці, спостережуване в експерименті. Отримані результати також дають можливість пояснити експерименти по контактному плавленню і формуванню дифузійної зони в бінарних евтектичних системах. Моделювання фазових евтектичних взаємодій методами молекулярної динаміки показало, що інтерфейс із контакту ідеальних кристалів компонент при повному розпаді бінарної евтектики нижче точки евтектики є нерівновагомим. Результати щодо цього погоджуються з результатами моделювань на основі ТФП. Досліджено кінетику спікання і фазові взаємодії у дифузинних контактних зонах Сr3С2 і ZrB2. Встановлено, що використання Сr3C2 як активатора спікання ZrB2 знижує температуру гарячого пресування з температур порядку 2200°С до 1500... 1750 °С залежно від концентрації Сr3С2. Проведено дослідження взаємодії бориду цирконію із хромом зі зміною концентрації ZrB2 у сплаві від 4 до 77% по масі. Показано, що процес протікає по механізму контактного плавлення характерного для евтектичних систем. Досліджено кінетику ущільнення, формування структури і механічні властивості кераміки на основі бориду цирконію при комбінованому введенні в систему активуючих спікання добавок вуглецю, бориду вольфраму, а також силіцидів цирконію і вольфраму. Показано, що ефективними добавками для кераміки із дибориду цирконію є силіцид і борид вольфраму, які не тільки дозволяють знизити температуру спікання і активувати процес ущільнення кераміки, але також забезпечує максимальну міцність зразків. Процеси усадки бориду цирконію без добавок відбуваються в умовах структурною перебудовою бориду, що спікається з формуванням азимутальної текстури. Вивчено механічні властивості ультрависокотемпературних керамічних композитів (УВТК) сполуки ZrB2 - 30 мас.% БіС. Для кераміки характерно чисто лінійно-пружне поводження аж до її руйнування. Проте, вперше виявлений гістерезис при циклічному навантаженні ZrB2- SiС УВТК композитів. Зафіксовано параметри R-кривої при руйнуванні матеріалу. 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 МПа при кімнатній температурі і практично зберігає її при високотемпературних випробуваннях (1500 °С). При одержанні кераміки без захисної атмосфери (у середовищі СО-СО2) кераміка знижує міцність починаючи з температури порядку 1000 °С і при температурі 1500 °С має міцність в інтервалі 90-200 МПа. Втрата високотемпературної міцності кераміки отриманої без захисної атмосфери пов'язується зі зміною сполуки зернограничних фаз у таких умовах спікання. В умовах випробувань на стиск у вакуумі розроблена методика дослідження повзучості УВТК. Методика дозволяє визначати поріг повзучості, залежність деформації від температури і часу, встановити температурну залежність швидкості повзучості і визначити енергію активації процесу, а також виконувати оцінку внеску високотемпературної деформації в ущільнення кераміки при її спіканні під тиском. Для УВТК кераміки досліджених систем процес повзучості розвивався в інтервалі температур 1700-2100 °С із переходом до руйнування кераміки при деформаціях у середньому 50-60% (при мінімальному рівні деформації при руйнуванні 25 %). Методами рентгенівської тензометрії досліджений напружено-деформований стан ультрависокотемпературної кераміки ZrВ2-SіС. По деформаційному зрушенню дифракційних ліній фаз ZrB2 і SіС визначали рівень термічних псевдомаконапруг у фазах; по розширенню кривих рівень мікронапруг другого роду, зв'язаних, в основному, з неоднорідними полями напруг локалізованих в області границь зерен. Виявлено збільшення рівня напруг у кераміці із збільшенням температури гарячого пресування, що нами пов'язувалося з ростом зернограничної міцності з ростом температури спікання.

**Ключові слова:** УЛЬТРАВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА КЕРАМІКА, ДИБОРИД ЦИРКОНІЮ, КАРБІД ХРОМУ, БОРИД ХРОМУ ГАРЯЧЕ ПРЕСУВАННЯ, КІНЕТИЧНІ КРИВІ УЩІЛЬНЕННЯ, РЕНТГЕНІВСЬКИЙ ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ І РЕНТГЕНІВСЬКА ТЕНЗОМЕТРІЯ, КОНТАКТНА ВЗАЄМОДІЯ, ДИФУЗІЙНІ ЗОНИ, ЕВТЕКТИКА, АМПЛІТУДА КОЛИВАНЬ АТОМІВ І КОЕФІЦІЄНТИ ДИФУЗІЇ В ЕВТЕКТИЦІ.

**Публікації**

Лавренко В.О., Григорьев О.М., Коротєєв О.В., Котенко В.А. Особливості процесу високотемпературного окиснення на повітрі керамічних матеріалів системи ZrВ2-МоSі2 //Порошковая металлургия.- 2012 - №1/2. - С. 131-137.

Лавренко В.О., Коротєєв О.В., Григорьев О.М., Котенко В.А. Особливості високотемпературного окиснення на повітрі до 1700 °С керамік систем ZrВ2-SіС і ZгВ2- SіС-ZrSі2 // Порошковая металлургия. - 2012. - №3/4. - С. 110-116.

И.А. Подчерняева, В.А. Лавренко, А.Д. Панасюк [и др.] Формирование слоистой структуры на поверхности керамики SіС-Al2O3-ZrO2 при высокотемпературном окислении // Порошковая металлургия. - 2013. - №1/2. - С. 87-94.

О.Н. Григорьев. Керамика и керметы на основе бескислородных тугоплавких соединений // Порошковая металлургия. - 2013. - №1/2. - С. 100-116.

И.А. Подчерняева, А.Д. Панасюк, Г.А. Фролов Д.В., Юречко, М.А. Васильковская, А.М. Блощаневич / Лазерное покрытие на основе ZrB2 на графите / Порошковая металлургия. - 2014. - №11/12. - с. 43-46.

Григорьев О.Н., Фролов Г.А., Евдокименко Ю.И., Кисель В.М.,Панасюк А.Д., Мелах Л.М., Котенко В.А., И.П. Нешпор, Коротєєв А.В. //Поведение ультра-высокотемпературной керамики в условиях окисления, эрозии в газовых потоках и при воздействии концентрированного солнечного излучения.-Збірка”Космічні дослідження в Україні 2012- 2014”, звіт до СОБРАЛ, Київ, Академ пер.

Т.В.Мосина Контактная прочность, трещиностойкость и абразивный износ композиционных материалов системы ТіN-А1N//Новые огнеупоры, 2014., №9., с.49-52.

Мосіна Т.В., Нешпор І.П., Григорьев О.М., Панасюк А.Д., Пасічний В.В.,Фролов Г.О., Коротєєв О.В//Дослідження корозійної стійкості ультрависоко-температурної кераміки на основі бориду цирконію під впливом концентрованого сонячного опромінення Порошковая металлургия № 3/4,2015,стр.77-83.

О.М. Григорьев, Б.О. Галанов, О.В. Коротєєв, Т.В. Мосина, В.А. Котенко, Л.М Мелах, Н.Д. Бега, В.Б Вінокуров, Л.І Кліменко, А.В. Степаненко//Структурообразование и механические свойства диборида циркония в присутствии активирующих спекание добавок.Сборник “Электронная микроскопия и прочность материалов”2015 г.,вып13.

Подчерняева И.А., Верхотуров А.Д., Востриков Я.А., КоневцовЛ.А. Формирование и свойства композиционных ЭИЛ-покрытий на сталях ШХ15 и Р6М5 с использованием новых керамических материалов Упрочняющие технологии и покрытия. -2015.-№2.-С. 34-39.

Подчерняева И. А., Клименко С.А., Береснев В.М., Панашенко В.М., Торяник И.Н., Клименко С.А., Копейкина М.Ю. Формирование трибоплёнки в поверхностном слое магнетронного покрытия системы АІ-Ті-Сг-N-В на нитриде бора в условиях точения закалённой стали. Порошковая металлургия. - 2015. - №3/4. - С. 17-31.

Верхотуров А.Д., Востриков Я.А. Взаимосвязь вторичной электронной эмиссии с параметрами электронной структуры атомов мишени.// Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.// -2015.-№9.-С. 1-10.

Погребняк А.Д., Демьяненко А.А., Пшик А.В., Кравченко Ю.А., Соболь О.В., Береснев В.М., Атекига Н., Коnо К., Оуоshi К., Такеба У., Подчерняева И.А. Структурные особенности и физико-механические свойства аморфоподобных покрытий АlN-ТіВ2-ТіSі2 Сверхтвёрдые материалы. - 2015. - №5. - С. 25-38.

Немченко У.С., Береснев В.М., Клименко С.А., Подчерняева И.А., Турбин П.В., Андреев А.А. Износостойкость многокомпонентного покрытия системы (Ti-Zr-Hf-V-Nb- Ta)N при повышенной температуре Сверхтвёрдые материалы. - 2015. - №5. - С. 39-44.

Подчерняева И.А., Клименко С.А., Береснев В.М., Панашенко В.М., Торяник И.Н., Клименко С.Ан., Копейкина М.Ю. Формирование трибоплёнки в поверхностном слое магнетронного покрытия системы Al-Ti-Cr-N-B на нитриде бора в условиях точения закалённой стали // Порошковая металлургия. - 2015. - №3/4. - С. 17-31.

Подчерняева И.А., Панашенко В.М., Верхотуров А.Д., Востриков Я.А. Взаимосвязь вторичной электронной эмиссии с параметрами электронной структуры атомов мишени // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2015. - №9. - С. 1-10.

М. Parco Camacaro, I. Fagoaga, O. Grigoriev, L.Silvestroni, I. Neshpor. ZrB2-based ceramic thermal sprayed coatings/ E-MRS Fall Meeting , 15-18\* September,2015 Warsaw University o1 Technology, Poland, abstract, p.140.

O.Grigoriev, L.Silvestroni, I. Neshpor. The study of ZrB2-based ultra-high temperature ceramics oxidation resistance/ E-MRS Fall Meeting , 15-18\* September,2015 Warsav University of Technology, Poland, abstract, p.144.