

# НОВІТНІ БАГАТОКОМПОНЕНТНІ ВИСОКЕНТРОПІЙНІ МАТЕРІАЛИ КОНСТРУКЦІЙНОГО ТА ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

Цикл робіт на здобуття державної премії України в галузі науки та  
техніки 2021 року



- ✓ Інститут проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України



- ✓ Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України



- ✓ Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України



- ✓ Фізико-технічний інститут низьких температур імені Б.І. Вєркіна НАН України

Висунуто Вченовою радою Інституту проблем матеріалознавства  
імені І.М. Францевича НАН України

# Автори роботи

**ГОРБАНЬ Віктор Федорович** – доктор технічних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України.

**ФІРСТОВ Георгій Сергійович** – доктор фізико-математичних наук, заступник директора Інституту металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України.

**АНДРЕЄВ Анатолій Опанасович** – доктор технічних наук, провідний науковий співробітник Національного наукового центру Харківський фізико-технічний інститут НАН України.

**КАРПЕЦЬ Мирослав Васильович** – доктор фізико-математичних наук, професор, в.о. завідувача кафедри матеріалознавства та термічної обробки Національного технічного університету України «КПІ» ім. І. Сікорського

**КРАПІВКА Микола Олександрович** – кандидат фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України.

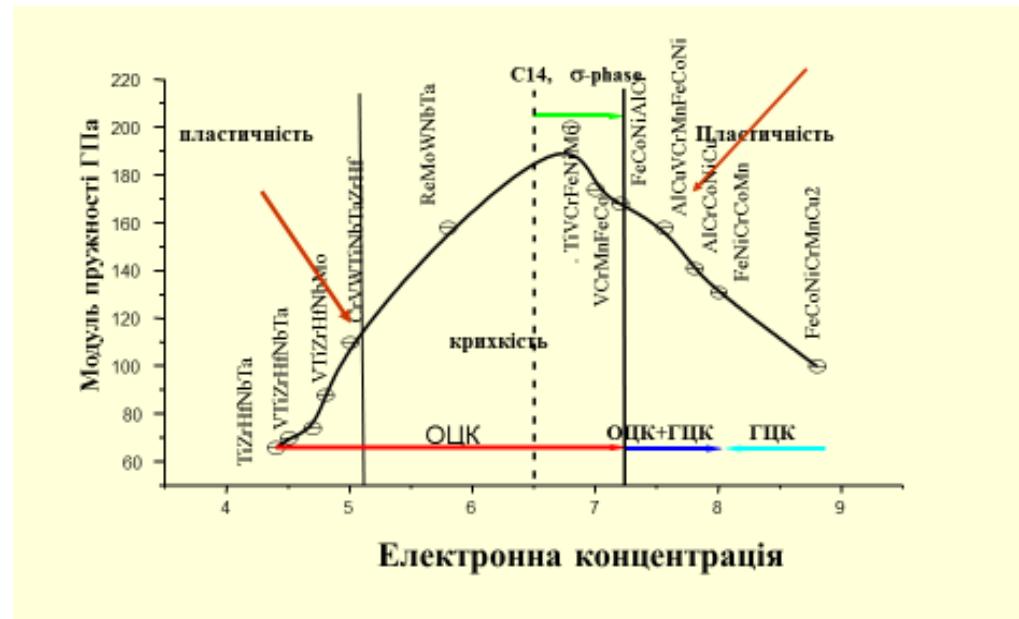
**РОГУЛЬ Тамара Григорівна** – кандидат фізико-математичних наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України.

**ТАБАЧНІКОВА Олена Дмитрівна** – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник Фізико-технічного інституту низьких температур імені Б.І. Вєркіна НАН України.

**БРОДНІКОВСЬКИЙ Микола Павлович** – кандидат фізико-математичних наук, завідувач відділу Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України.

- ✓ У представленому циклі робіт створено принципово новий клас матеріалів – багатокомпонентні сплави конструкційного та функціонального призначення з високою науково-технічною та інноваційною складовою і високим рівнем конкурентоспроможності (зокрема, з поєднанням високотемпературної міцності і низькотемпературної пластичності, жаростійкістю, сплавів з ефектом пам'яті форми, покріттів на їх основі, тощо) у порівнянні з відомими традиційними сплавами.
- ✓ Авторами на підставі фундаментальних досліджень особливостей фазо та структуроутворення в багатокомпонентних високоентропійних матеріалах з урахуванням електронної будови, атомнорозмірних факторів, дисторсій кристалічної гратки, ентальпії змішування започатковано новий матеріалознавчий напрямок – „матеріалознавство багатокомпонентних сплавів, інтерметалідів і сполук”, показано можливість отримання в них нового рівня раніш недосяжних механічних і функціональних властивостей, у тому числі розширення спектру матеріалів із мартенситними перетвореннями.

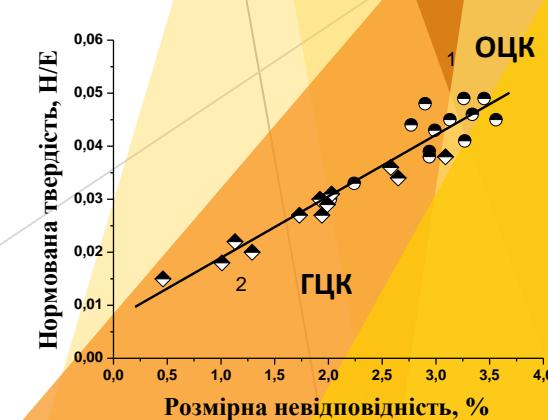
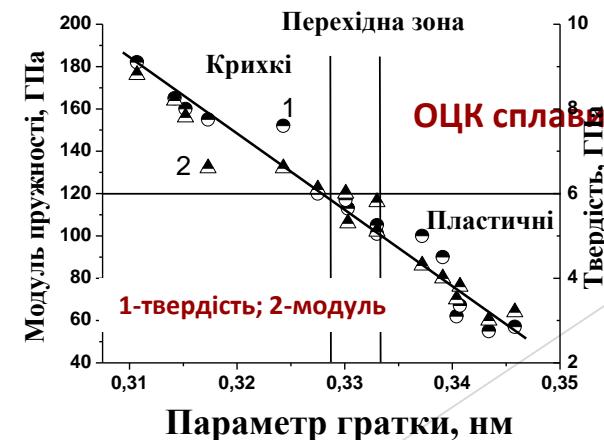
# Вплив електронної концентрації ( $C_{sd}$ ), енталпії змішування ( $\Delta H$ ), дисторсії кристалічної гратки ( $\Delta a/a$ ) на фазовий склад, параметри гратки (а) та властивості полікомпонентних сплавів



- Стабільність фаз із різним типом граток, у цілому, відповідає раніше виконаним розрахункам Кауфмана та Петтіфора для чистих металів та бінарних сплавів.
- З точки зору досягнення оптимального співвідношення міцності та пластичності бажано вибирати склади, що демонструють не тільки пластичність, але і мають достатньо високі значення модуля пружності. Це суттєво спрощує напрямки пошуку оптимальних складів.
- При електронних концентраціях, які відповідають межі стабільності фаз, можливим є прояв мартенситних перетворень, що дозволяє розроблення принципово нових сплавів та інтерметалідів, які демонструють надпружну поведінку та ефект пам'яті форми.

Досліджено більше 500 полікомпонентних сплавів

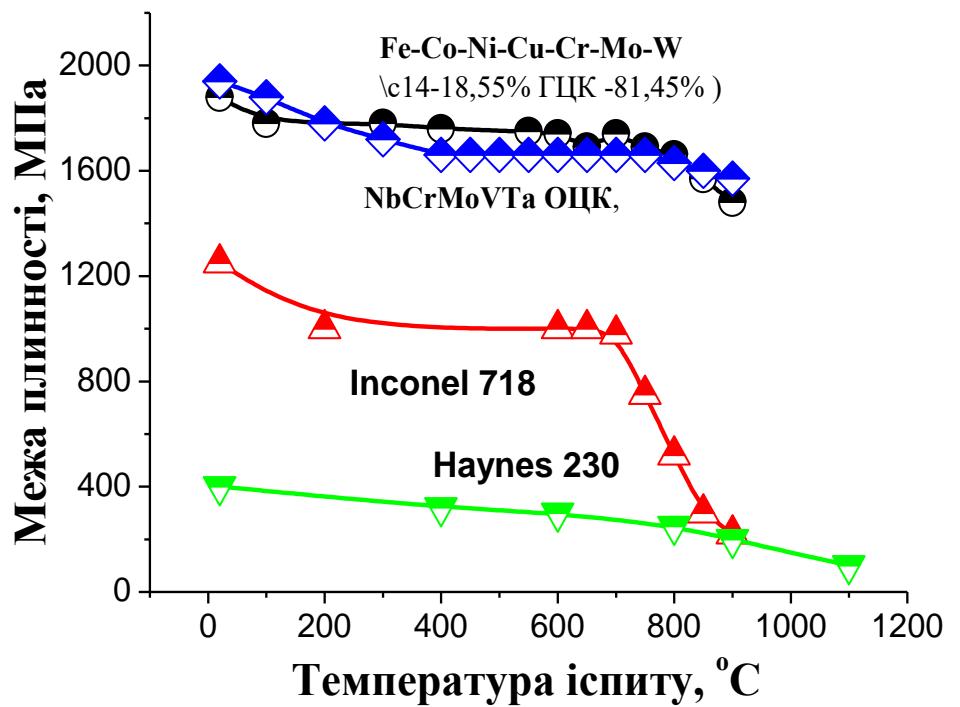
| Склад   | $C_{sd}$ , ел/ат | $a_{\text{розр.}}$ , нм | $\Delta a/a$ , % | $\Delta H$ , кДж/моль | $a_{\text{візи}}$ , нм | $H_{IT}$ , ГПа | $E_r$ , ГПа | $\sigma_{es}$ , ГПа |
|---|------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|------------------------|----------------|-------------|---------------------|
| TiZrHfNbTa  | 4,4              | 0,3437                  | 4,46             | 2,81                  | 0,3477                 | 3,8            | 88          | 1,169               |
| TiZrHfNbTaW   | 4,6              | 0,3391                  | 3,68             | -2,04                 | 0,3382                 | 9              | 130         | 2,764               |
| TiZrHfVNbTaMo   | 4,71             | 0,3336                  | 4,93             | -1,4                  | 0,33260                | 5,1            | 110         | 1,593               |
| TiZrHfNbRe  | 4,8              | 0,3412                  | 5,04             | -16,9                 | 0,3449                 | 4,4            | 95          | 1,353               |
| AlTiVCrNbMo   | 4,8              | 0,3162                  | 3,75             | -13,4                 | 0,3185                 | 6,8            | 178         | 2,186               |
| TiZrVNbRe   | 5,0              | 0,3294                  | 4,67             | -16                   | 0,3329                 | 6              | 169         | 1,930               |
| VTaMoWCr  | 5,6              | 0,3104                  | 3,84             | -3,6                  | 0,3182                 | 10             | 210         | 3,330               |
| AlVCrMoMnFeCo   | 6,85             | 0,3015                  | 4,99             | -14,1                 | 0,3046                 | 7,2            | 155         | 2,322               |
| Cr <sub>20</sub> Fe <sub>20</sub> Co <sub>20</sub> Al <sub>20</sub> Ni <sub>10</sub> Mn <sub>10</sub> | 6,9              | 0,2961                  | 4,7              | -18,1                 | 0,2999                 | 5,2            | 150         | 1,677               |
| MnFeCoNiCr  | 8,0              | 0,3574                  | 0,91             | -4,22                 | 0,3603                 | 2,4            | 131         | 0,750               |
| CrFeCoNiMnCu <sub>0,5</sub>   | 8,27             | 0,3578                  | 0,84             | -0,48                 | 0,3622                 | 3,3            | 105         | 1,032               |
| CrFeCoNiMnCu <sub>2</sub>   | 8,85             | 0,3585                  | 0,94             | 4,54                  | 0,3632                 | 2,8            | 98          | 0,861               |
| CrFeCoNiMnCu <sub>3</sub>   | 9,12             | 0,3589                  | 0,94             | 5,88                  | 0,3644                 | 2,6            | 96          | 0,805               |



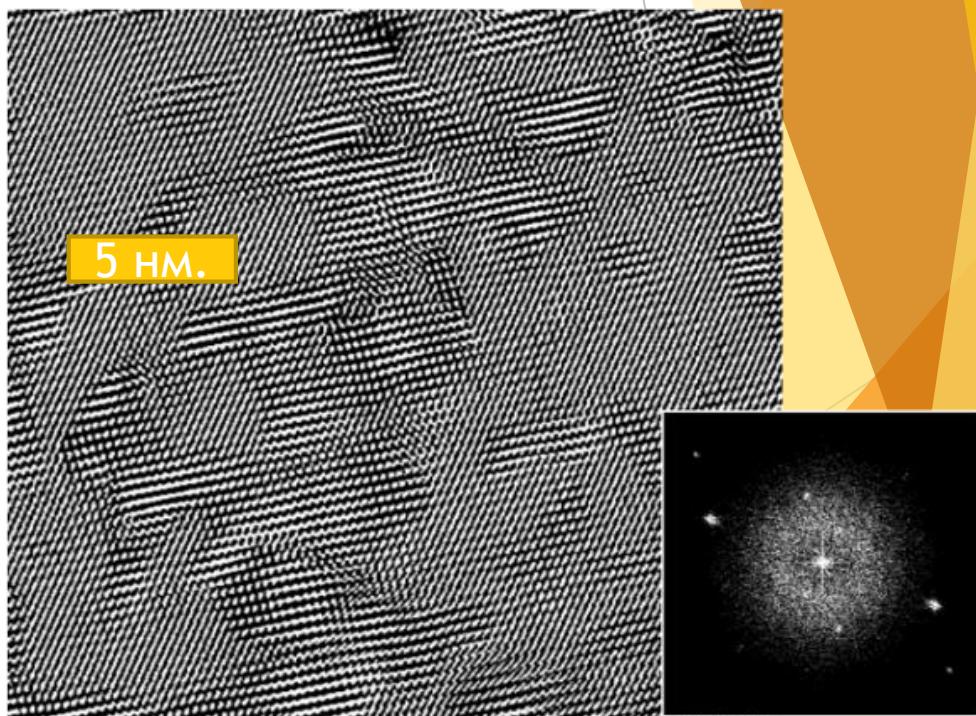
# Можливості високоентропійних сплавів

Встановлено принципову можливість розробки новітніх (високоентропійних) сплавів, здатних замінити сплави типу Inconel та Haynes для температур 800-1050 °C

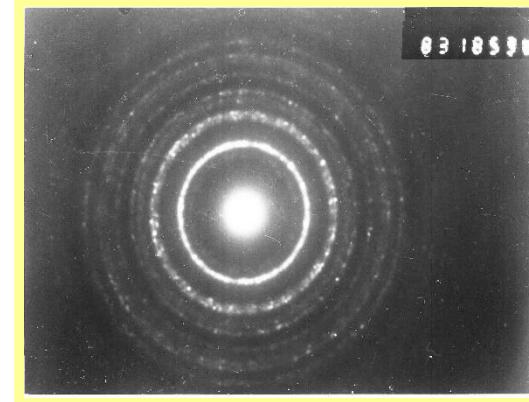
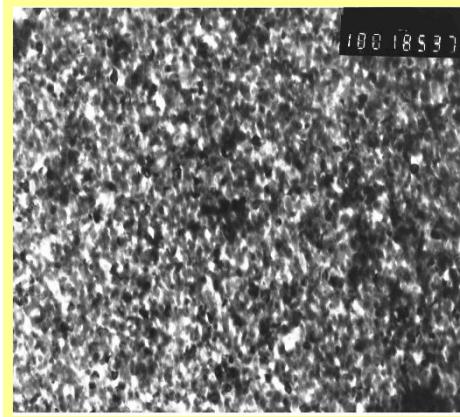
Встановлено, що в спеціально сконструйованих ВЕСах високе „атермічне” змінення (характерне „плато” на температурній залежності напруження плинності) може існувати у більш широкому інтервалі температур (0,2-0,6) $T_{пл}$



Вперше показано кластерну будову високоентропійних сплавів



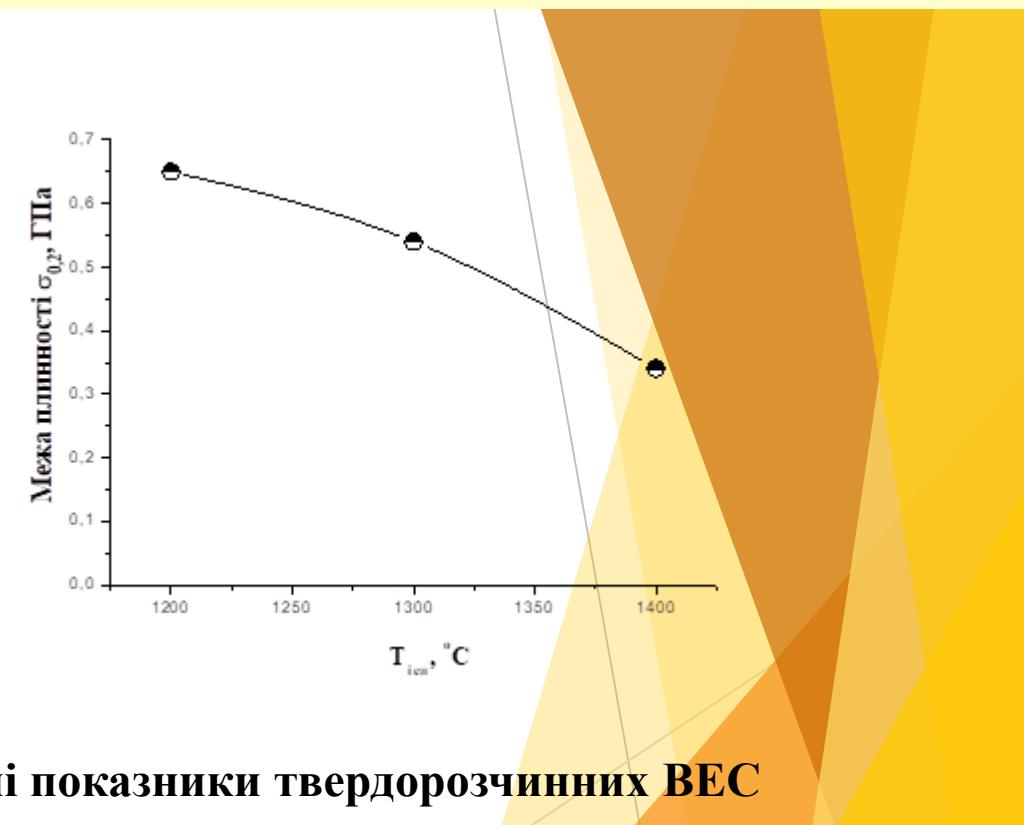
**Структура та властивості літого ОЦК сплаву системи Ti-Zr-Co-Ni-Cu-Ga-Si отриманого при швидкості охлаждення 800 К/сек**



*Діаметр злита 10 мм*

$H_{IT} = 11,0 \text{ ГПа}$ ,  $E = 115 \text{ ГПа}$ ,  
 $H/E = 0.102$ ,  $\sigma_{0,01} = 2450 \text{ МПа}$

**Вплив температури на межу плинності сплаву системи NbCrMoVTa при деформації на стиск.**



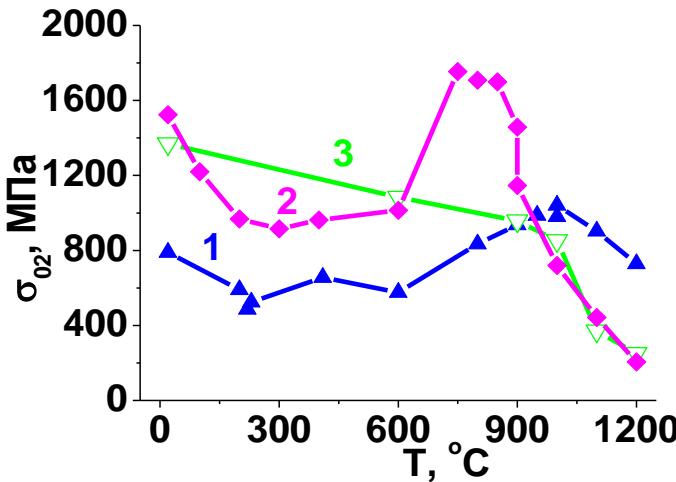
**Рекордні показники твердорозчинних ВЕС**

|                            | TiZrVN<br>TaHf | NbCrMo<br>VTa | NbTiAl<br>CrMo | $\text{Co}_{17,5}\text{Cr}_{12,5}\text{Fe}_{55}$<br>$\text{Ni}_{10}\text{Mo}_5$ |
|----------------------------|----------------|---------------|----------------|---|
| Температура (K)            | 300            | 1673          | 1473           | 4,2   |
| $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | 9,2            | 11,5          | 7,4            | 8,7   |
| $\sigma_{B}$ , МПа         | 1420           | 450           | 365            | 1650  |
| $\delta$ , %               | 22             | 42            | 32             | 38  |

# Нові жароміцні та жаростійкі сплави

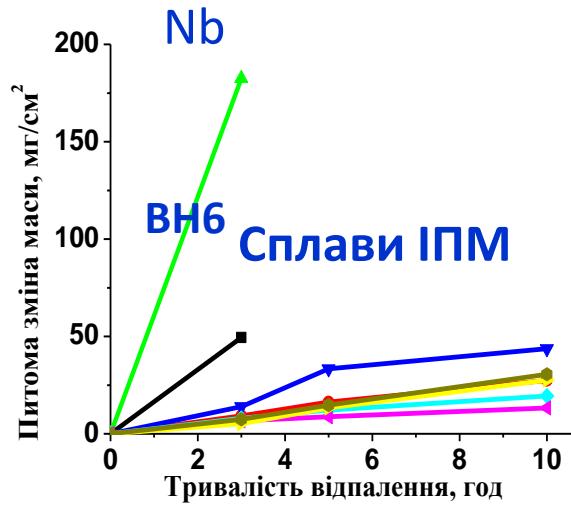
| <b>Замовник</b>      | <b>Технічне завдання на розробку</b>  | <b>Отримано</b>   |
|----------------------|---|---|
| ДП «Міноборонмпром»  | -Сплав для модернізації вузла космічної техніки із властивостями $\rho < 7 \text{ г/см}^3$ ; $\sigma_{02} \geq 500 \text{ МПа}$ при $1000^\circ\text{C}$ ;<br>-технологію виготовлення виробів із нього: литво, механічна обробка, зварювання   | -сплав із $\rho = 6,35 \text{ г/см}^3$ ; $\sigma_{02} = 860 \text{ МПа}$ при $1000^\circ\text{C}$ ; виготовлені вироби                  |
| ДП «КБ Південне      | -Жароміцний і жаростійкий сплав із міцністю $\sigma_{02} \geq 50 \text{ МПа}$ при $1200^\circ\text{C}$ ;-виготовити зразок кромки повітря забірника космічного човника (програма Горизонт 2020)   | -сплав із $\sigma_{02} = 82 \text{ МПа}$ при $1200^\circ\text{C}$ ; - зразки пройшли стендові випробування                              |
| ДП «КБ Південне      | -Жароміцний сплав із міцністю $\sigma_{02} \geq 400 \text{ МПа}$ при $1000^\circ\text{C}$ та $E \leq 90 \text{ ГПа}$ для мембрани, яка передає рух між ізольованими камерами з різницею тиску до 20 атм. при температурі до $1000^\circ\text{C}$ ); - технологію виготовлення виробів із нього: прокатка, механічна обробка, термічна обробка | -сплав із $\sigma_{02} = 420 \text{ МПа}$ при $1000^\circ\text{C}$ , $E = 82 \text{ ГПа}$ ; технологія деформування, механічної обробки |
| ДП «Івченко-Прогрес» | -Ливарний сплав для лопаток газотурбінного двигуна AI-450 з довготривалою міцністю $140 \text{ МПа}$ впродовж 40 годин при $1200^\circ\text{C}$ ;-технологію виплавки промислових заготовок для литва лопаток газотурбінного двигуна AI-450   | -Сплав з $\sigma=145 \text{ МПа}$ при $1200^\circ\text{C}$ впродовж 40 годин;   |
| ДП «Івченко-Прогрес» | Сплав, що деформується та зварюється, для корпусних виробів з міцністю $\geq 60 \text{ МПа}$ при $1250^\circ\text{C}$   | -Сплав з $\sigma=80 \text{ МПа}$ при $1200^\circ\text{C}$ ;<br>-Технологія деформування та зварювання                                   |

# Нові жароміцні жаростійкі сплави зі зниженою питомою вагою

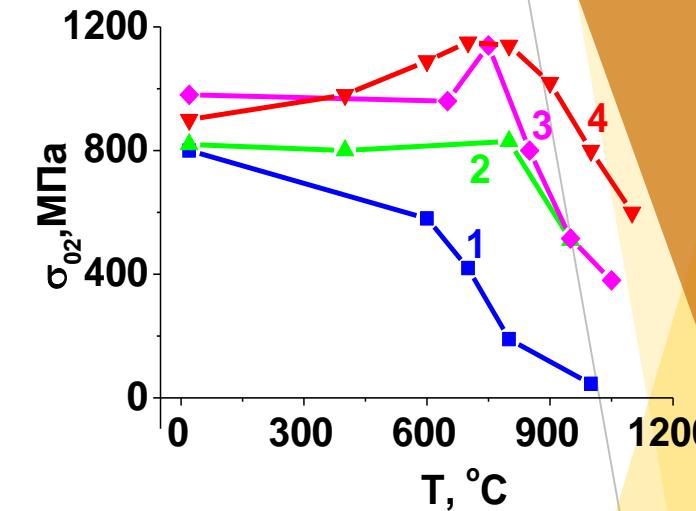


Сплави ІПМ НАНУ:

- 1 - Nb-Mo-Zr-C,  $\rho = 8,6 \text{ г}/\text{см}^3$ ;
- 2 - Nb-Ti-Al-Mo-Cr,  $\rho = 7,4 \text{ г}/\text{см}^3$ ;
- 3 - Nb-Ti-Al-Zr-Cr-Si,  $\rho = 6,4 \text{ г}/\text{см}^3$



Жаростійкість сплавів ІПМ суттєво вища, ніж Nb та відомого сплаву ВН6



Кращі світові досягнення :

- 1 - NiAlCoCrCuFe,  $\rho = 8,8 \text{ г}/\text{см}^3$ ;
- 2 - HESA високоентропійний суперсплав,  $\rho = 8,9 \text{ г}/\text{см}^3$ ;
- 3 - CMSX-2,  $\rho = 9,3 \text{ г}/\text{см}^3$ ; 4 - CMSX-10,  $\rho = 9,2 \text{ г}/\text{см}^3$

Сплави, розроблені в ІПМ НАНУ, мають більшу жароміцність, ніж сплави 1-3, і наближаються до монокристального сплаву 4, який значно дорожчий (містить реній). Значною перевагою сплавів ІПМ НАНУ є нижча питома вага.

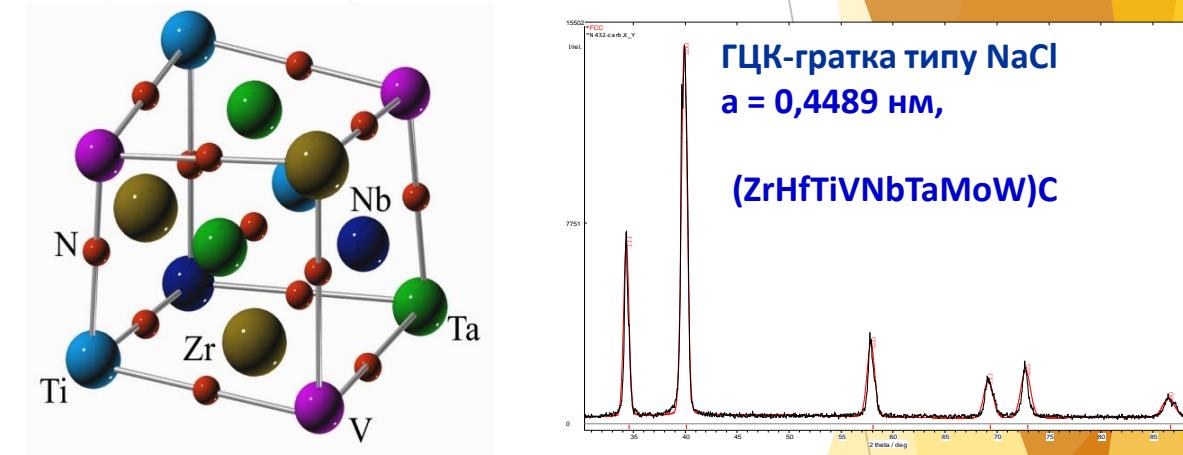
# Новий клас тугоплавких високоентропійних сполук - полікомпонентні карбіди, нітриди, бориди та оксиди

Вперше в світі синтезовано та систематично досліджено більше 40 полікомпонентних карбідів, нітридів, боридів та оксидів.

Визначені типи та параметри кристалічних граток, твердість, модуль пружності та деякі експлуатаційні характеристики (зносостійкість, коефіцієнти тертя тощо)

- За рівнем властивостей полікомпонентні тугоплавкі сполуки переважають подвійні та потрійні сполуки
- 5-8 компонентні карбіди системи  $(\text{ZrHfTiVNbTaMoW})\text{C}$  мають одну гратку
- Рекордні модулі пружності та твердість демонструють всі полікомпонентні тугоплавкі сполуки (таблиця)
- Карбіди та нітриди - перспективні матеріали для лезвійних інструментів
- Оксиди відрізняються високою жаростійкістю та низьким коефіцієнтом тертя
- Бориди мають добре перспективи для розробки нового класу високотемпературних діборидів із підвищеними механічними та емісійними характеристиками

Створені матеріали знайшли практичне використання у якості покриттів із підвищеним рівнем властивостей



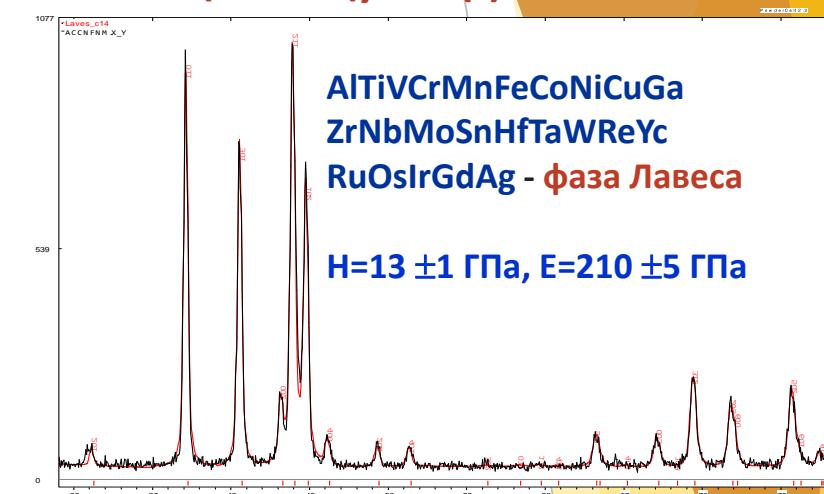
| Склад ВЕС                          | $H_{IT}$ , ГПа | $E$ , ГПа |
|------------------------------------|----------------|-----------|
| $(\text{TiVZrTaNb})\text{N}$       | $64 \pm 4$     | 650       |
| $(\text{AlTiVCrNbMo})\text{B}$     | $50 \pm 5$     | 520       |
| $(\text{TiZrHfVNbTa})\text{C}$     | $43 \pm 4$     | 375       |
| $(\text{FeCoNiAlVMo})_2\text{O}_3$ | $33 \pm 4$     | 320       |

# Новий клас полікомпонентних фаз Лавеса, $\sigma$ - і $\mu$ -фаз та інтерметалідів з мартенситним перетворенням

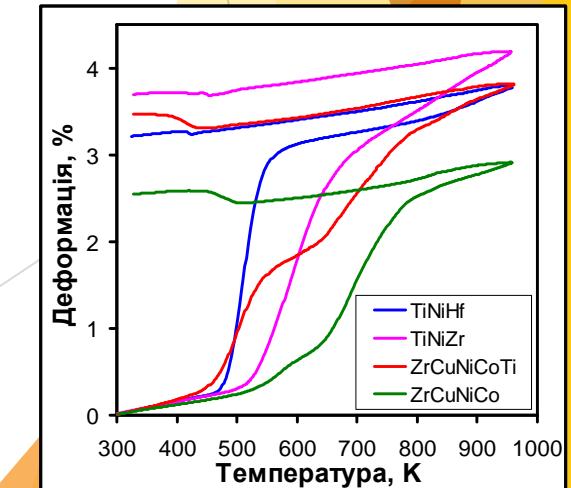
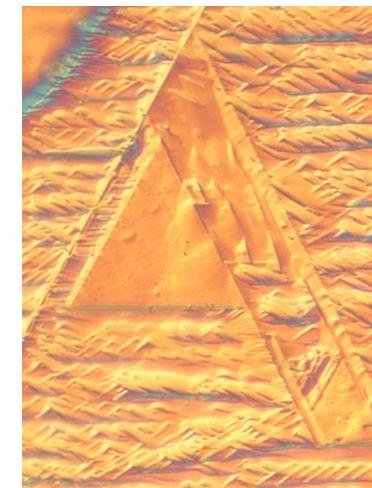
Встановлено принципи вибору складів, при яких отримуються:

- $\sigma$ -фази з набору елементів, які утворюють її у подвійних системах
- $\mu$  – фази також утворюються на основі елементів, що утворюють їх у подвійних системах. Найвища твердість 15,5 ГПа і модуль 300 ГПа притаманні фазі  $(\text{CoNiCr})_3 (\text{MoW})_2$
- фази Лавеса C14 формуються при наявності у суміші двох елементів з ентальпією змішування біля 30 кДж/моль при «середній» ентальпії не вище 7 кДж/моль, електронна концентрація 6-7 ел./атом
- полікомпонентні інтерметаліди з ефектом пам'яті форми при електронних концентраціях близько 7 -7,3 ел./ат. з елементів, які попарно утворюють фазу B2

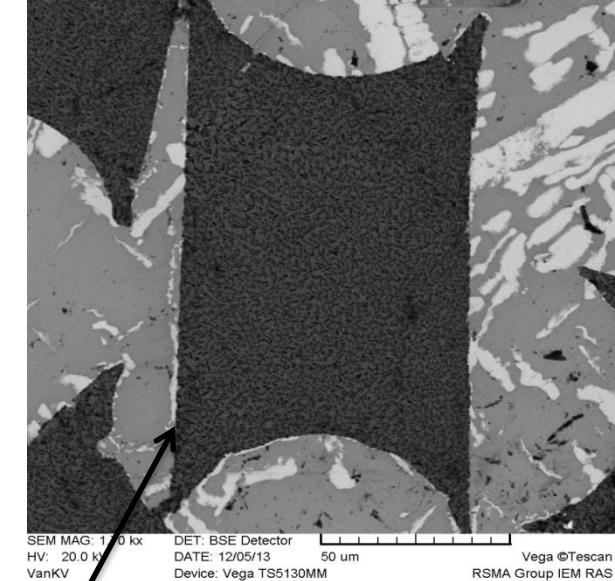
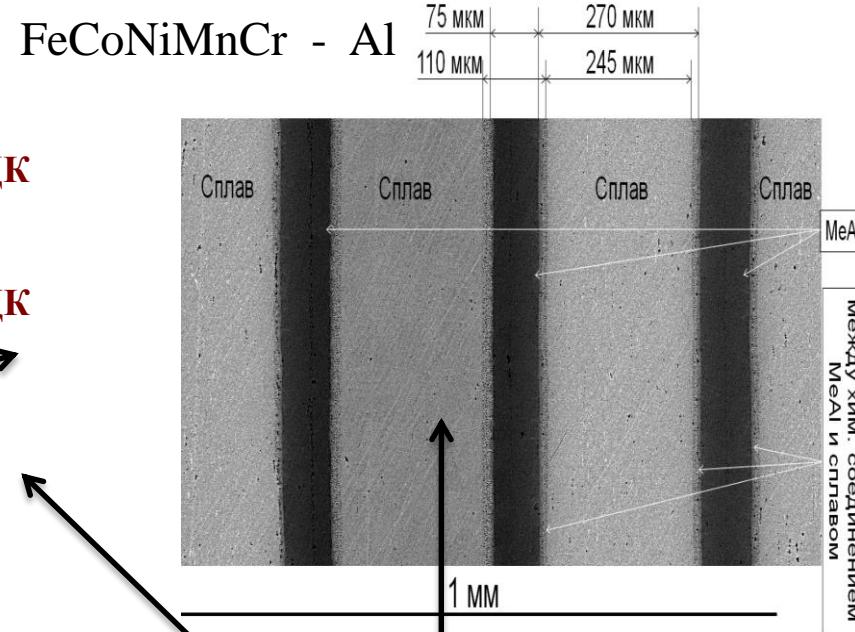
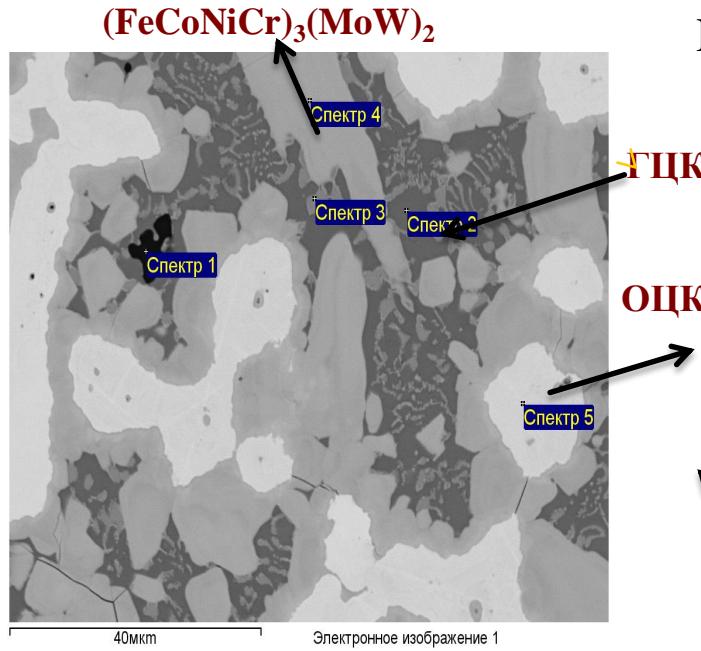
Вперше отримано фазу C14, що вміщує 26(!) елементів



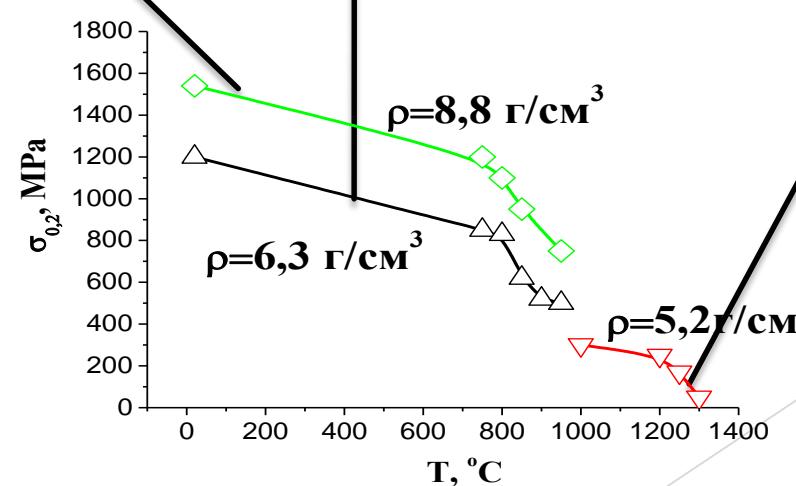
Полікомпонентні інтерметаліди з пам'яттю форми



# Новий клас композиційних матеріалів з використанням ВЕС у якості матриці



литий природний композит системи CrMoWFeCoNi які вміщують ОЦК (біла фаза -6,1 ел/ат), ГЦК (чорна фаза -7,8 ел/ат) інтерметалічна високоентропійна  $\mu$ -фазою (сіра- 7,2 ел/ат).



# Промислова технологія отримання моно- та багатошарових різноманітних покриттів з полікомпонентних сплавів

Розроблена технологія виготовлення мішеней з полікомпонентних сплавів для модернізованої установки «БУЛАТ-6»

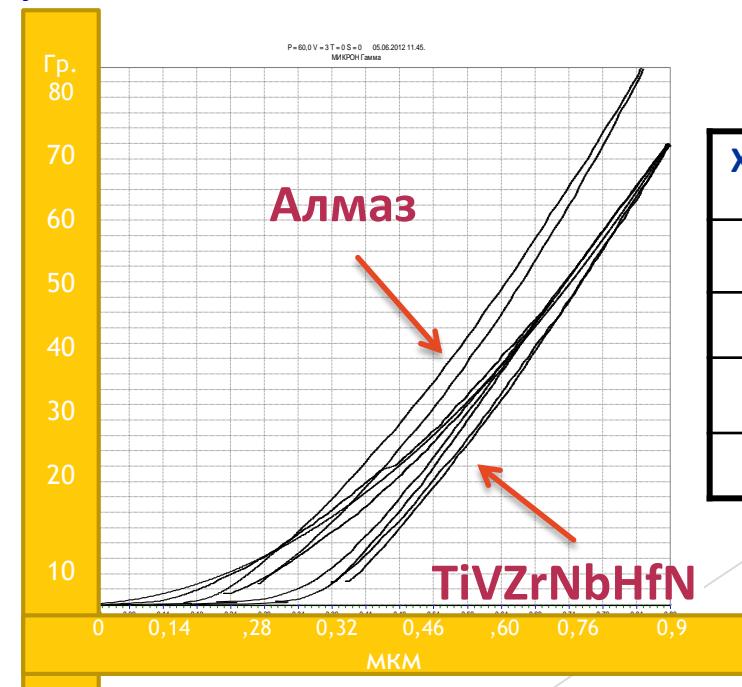
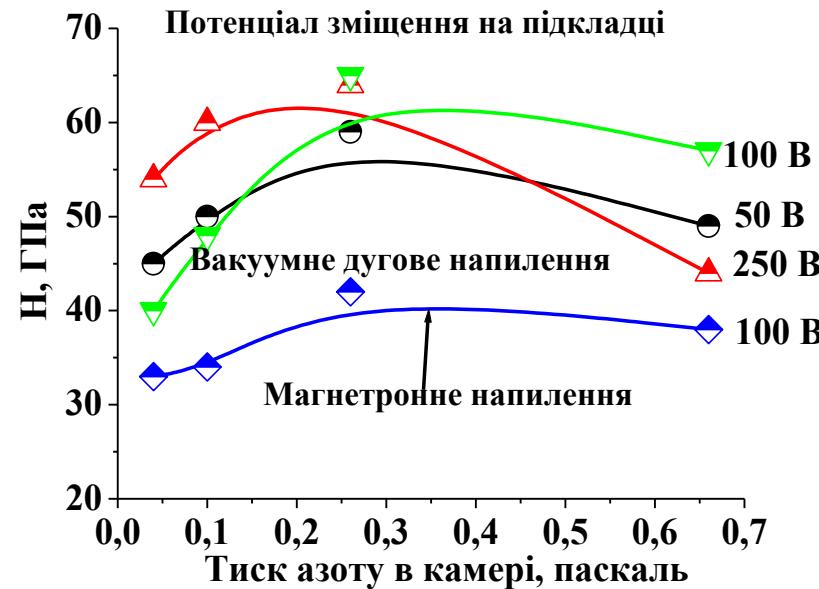
| Склад ВЕС                                 | Тип покриття | H, ГПа | E, ГПа | f в парі з алмазом |
|---|--------------|--------|--------|--------------------|
| TiZrHfNbTaCr                              | Металеве     | 19±0,6 | 210±5  | 0,23               |
| (TiVZrHfNbTa)N                            | Нітридне     | 58±4   | 550±8  | 0,07               |
| (TiZrHfVNbTa)C                            | Карбідне     | 43±4   | 480±7  | 0,11               |
| (FeCoNiAlVMo) <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Оксидне      | 33±4   | 400±5  | 0,045              |

Отримано рекордні показники твердості



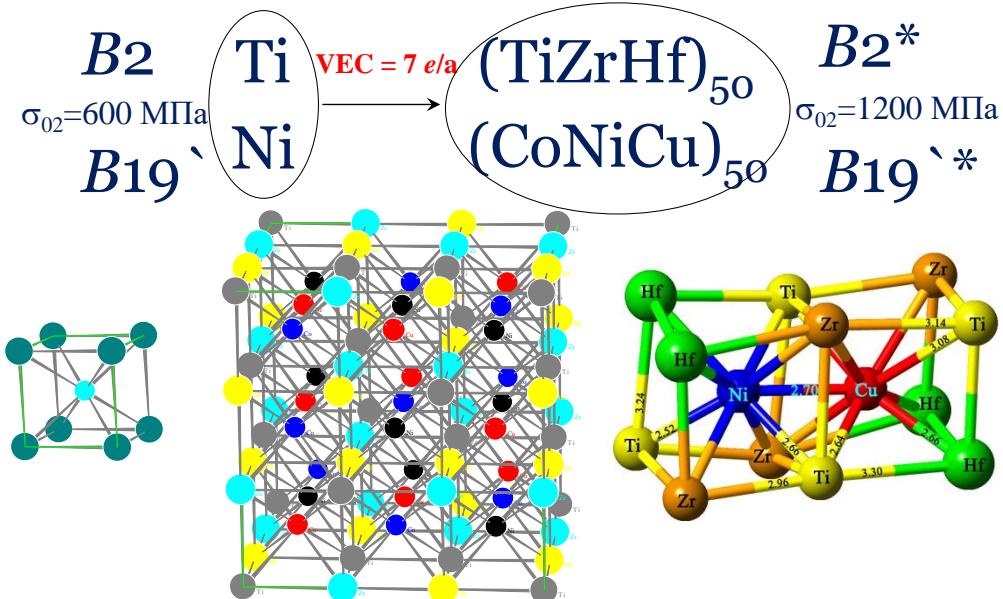
Вплив технології напилення та технологічних параметрів на властивості нітридних покриттів на основі сплаву

TiVZrNbHf

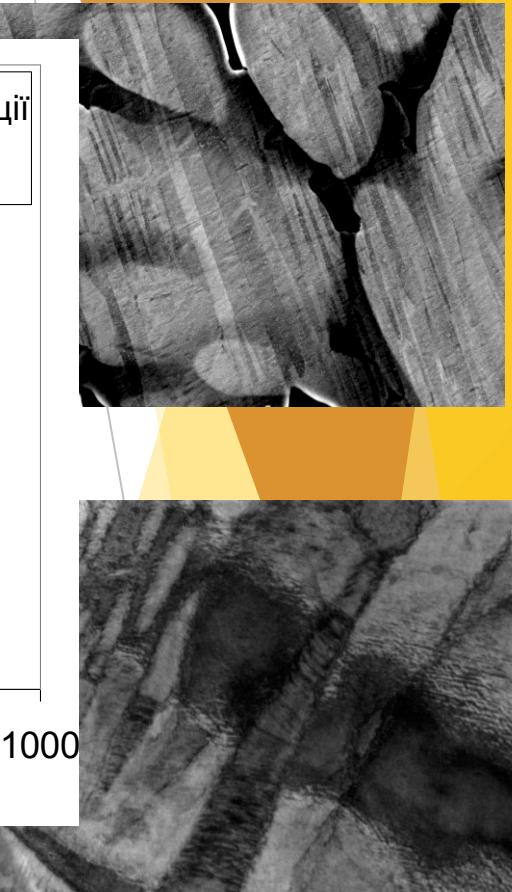
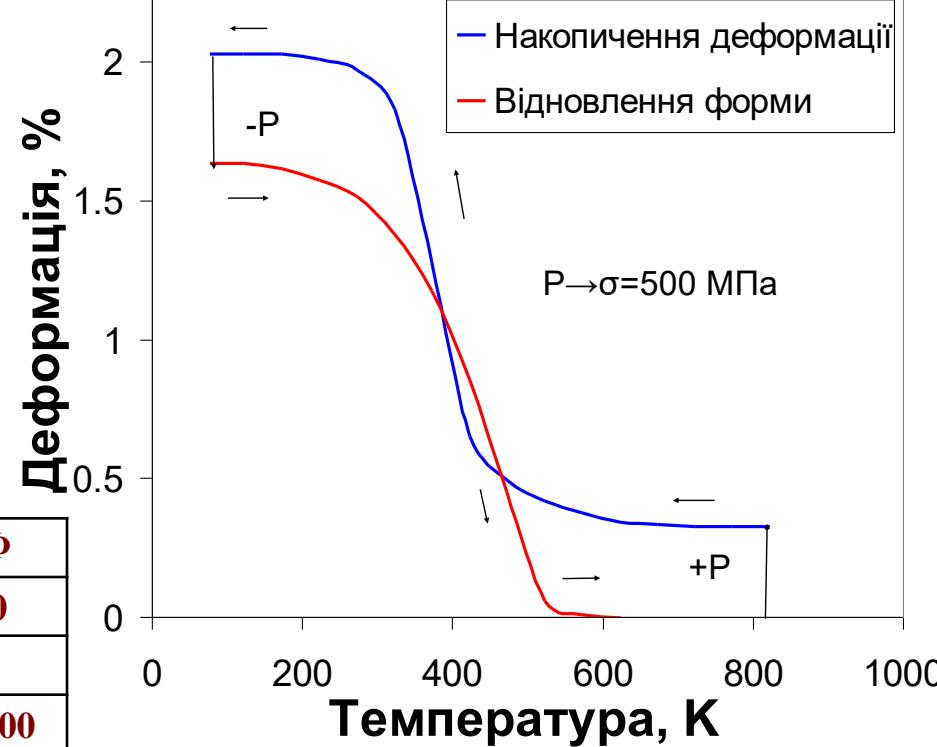


# Новий клас високоентропійних сплавів з пам'яттю форми

Високоентропійні сплави з пам'яттю форми переважають існуючі завдяки стабільності функціональних характеристик у широкому інтервалі температур.



| Властивості                           | NiTi     | ВЕСПФ       |
|---------------------------------------|----------|-------------|
| Температурний інтервал, К             | 77 – 390 | 77 – 900    |
| Модуль Юнга, ГПа                      | 45       | 70 – 80     |
| Межа плинності, МПа                   | 70 – 600 | 1200 – 1500 |
| Відновлювана деформація, %            | 8 → 1    | стабільно 3 |
| Виконувана робота, Дж/см <sup>3</sup> | 10–20    | 30          |



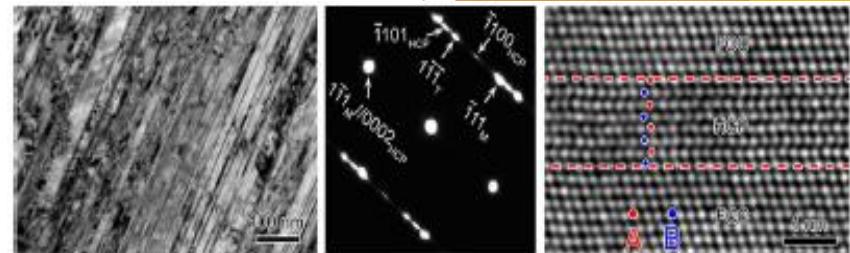
Переваги розроблених сплавів пов'язані зі спотвореною  $B2$  структурою, яка спричиняє їх високу міцність і забезпечує деформацію за мартенситним механізмом не ускладнену дислокаційною пластичністю навіть за високих температур.

# Полікомпонентні сплави для кріогенного застосування в області температур 4,2-0,5 К

## Порівняльна таблиця механічних властивостей TRIP ВЕСів та кріогенної сталі

|                      | $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ |      |      |     | $\text{Co}_{17.5}\text{Cr}_{12.5}\text{Fe}_{55}\text{Ni}_{10}\text{Mo}_5$ |      |      |     | Кріогенна сталь<br>12Х18Н10Т [*] |
|----------------------|--|------|------|-----|---|------|------|-----|----------------------------------|
| Температура (К)      | 0,5  | 4,2  | 77   | 300 | 0,5   | 4,2  | 77   | 300 | 20                               |
| $\sigma_{0.2}$ , МПа | 536  | 606  | 450  | 230 | 920   | 1075 | 846  | 465 | 1630                             |
| $\sigma_{UTS}$ , МПа | 1274   | 1513 | 1384 | 758 | 1480  | 1651 | 1512 | 849 | 1830                             |
| $\delta$ , %         | 54   | 47   | 48   | 50  | 45  | 38   | 55   | 47  | 24                               |

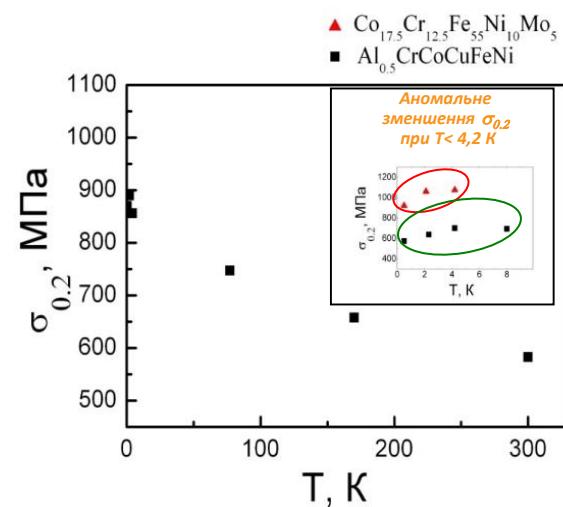
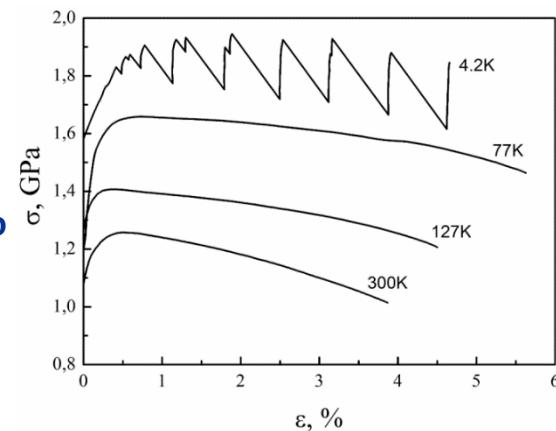
\* Довідник "Стали и сплавы для криогенной техники", Металлургия, 1984



У  $\text{FeCoCrNi}$  ВЕС під час кріогенної деформації відбувається фазова  $\text{ГЦК} \rightarrow \text{ГЦУ}$  трансформація структури [Q. Lin, J. Liu et al., MATER. RES. LETT., 2018, V. 6, N4, 236-243]

Пластичність  $\delta$  TRIP ВЕСів при низьких температурах  $\sim$  вдвічі перевищує  $\delta$  для кріогенної сталі при приблизно одинакових значеннях міцності

Типові деформаційні криві TRIP ВЕС  $\text{CrMnFeCoNi}_2\text{Cu}$  при одноосьовому розтягненні зі швидкістю  $10^{-4} \text{ с}^{-1}$



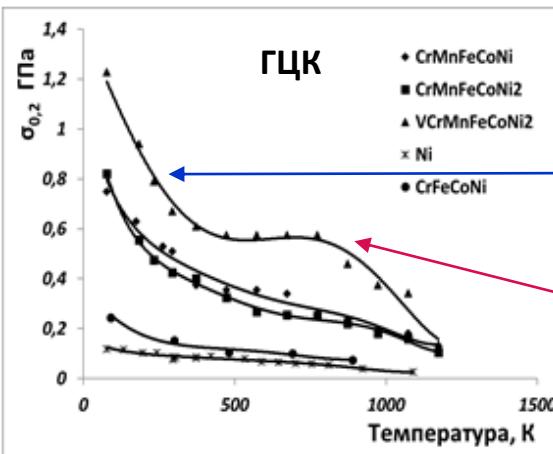
Температурні залежності межі плинності  $\sigma_{0.2}$

Причиною аномалії є зміна характеру пластичного руху дислокацій від термоактиваційного до інерційного

Перехід від плавного характеру пластичної деформації до стрибкоподібної при  $T < 20 \text{ K}$  пов'язаний з низькотемпературним посиленням процесів фазових перетворень, двійникуванням та локалізацією пластичності.

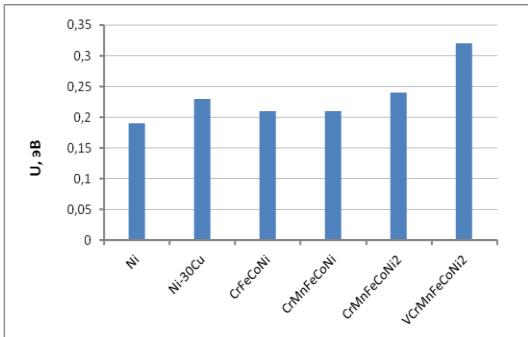
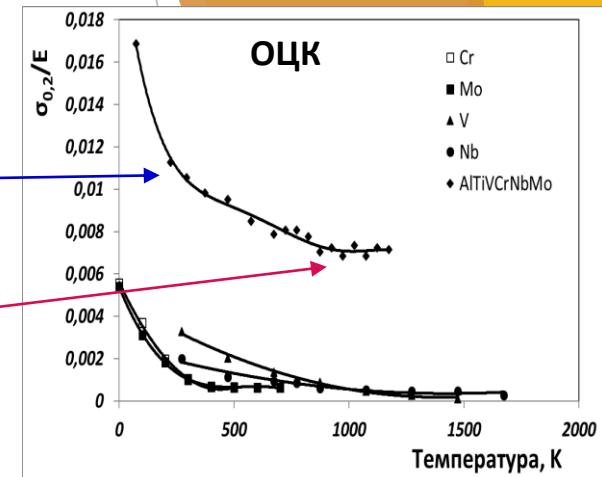
# Термоактиваційний аналіз

Вперше для полікомпонентних систем на основі термоактиваційного аналізу розділено вплив особливостей будови твердих розчинів на температурозалежну  $\sigma_0(T, \dot{\epsilon})$  та "атермічну" ( $\sigma_a$ ) складові межі плинності:  $\sigma = \sigma_0(T, \dot{\epsilon}) + \sigma_a$

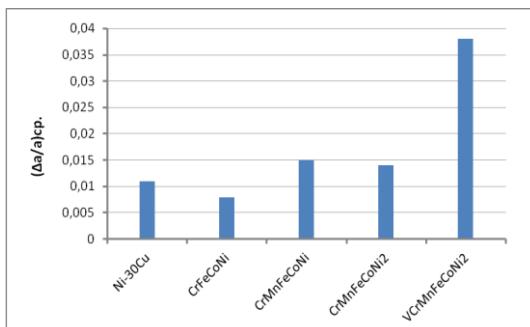
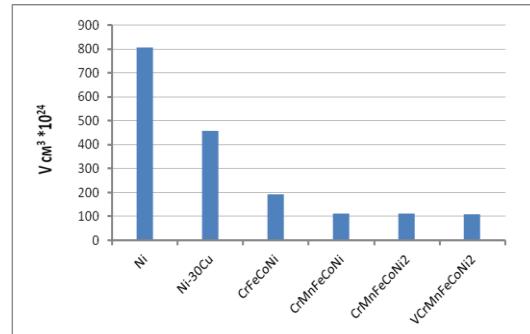


Підвищення  
температурозалежної  
складової

Різке підвищення  
атермічної складової



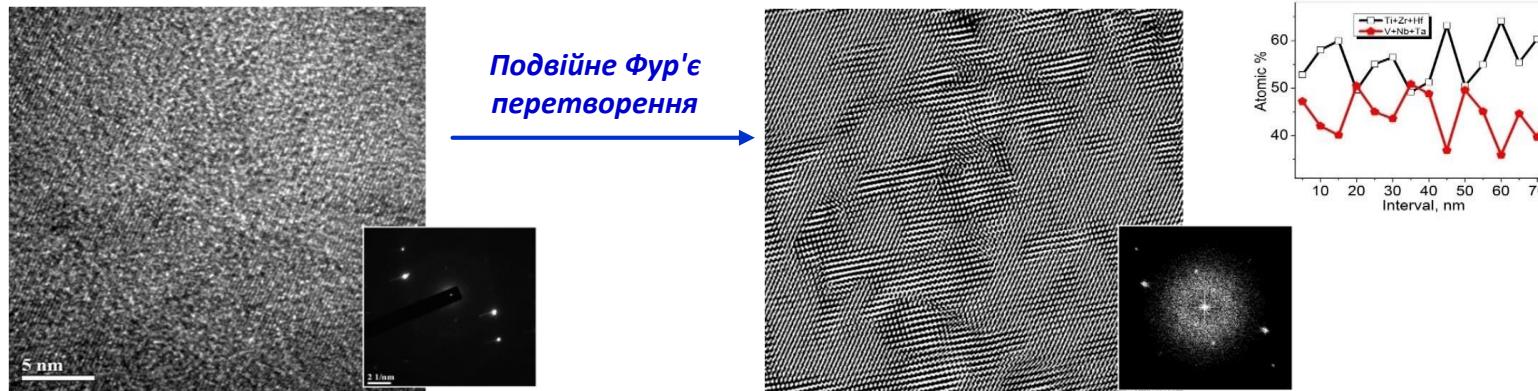
Аналіз параметрів, що характеризують процес термоактивованого руху дислокацій (енергія активації руху дислокаций  $U_0$  та активаційний об'єм  $V$ ), проводили за методикою Трефілова та Мільмана.



- Встановлено, що різке підвищення температурозалежної складової  $\sigma_0(T, \dot{\epsilon})$  при переході від чистих металів до полікомпонентних твердих розчинів пов'язано зі суттєвим зменшенням активаційного об'єму  $V$  та обумовлено зростанням пікорівневих дисторсій  $(\Delta a/a)_{cp}$ , які підвищують спротив рухові дислокацій з боку спотвореної кристалічної гратки.
- Водночас різко підвищується рівень „атермічної“ складової  $\sigma_a$ .
- Енергія активації руху дислокаций  $U_0$  лишається сумірною із величинами, характерними для чистих металів.

# Аномально високе атермічне твердорозчинне змінення

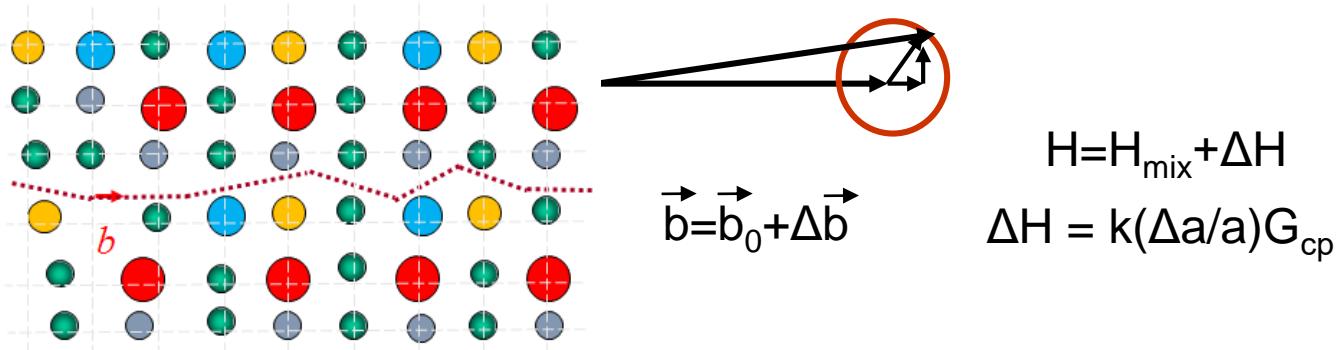
## Специфічна нанокластерна структура в сплаві TiZrHfVNbTa зумовлена пікорівневими дисторсіями та локальною хімічною неоднорідністю на нанорівні



**Теоретично розрахований  
нанокластер в сплаві TiZrVNbMo**

*Картузов В.В., Бекенев В.Л.*

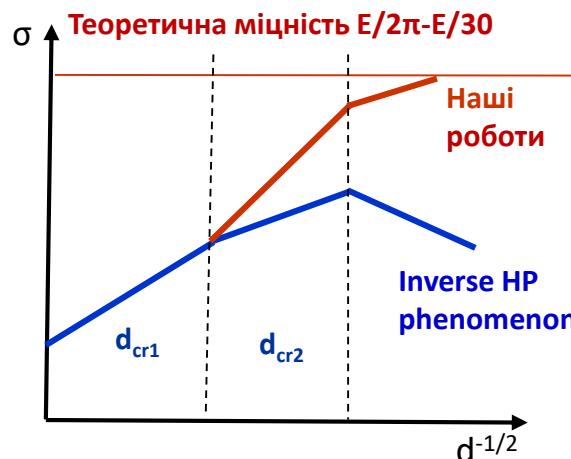
Високе атермічне твердорозчинне змінення в полікомпонентних твердих розчинах пов'язане зі зміною вектора Бюргерса уздовж дислокаційної лінії (як по довжині, так і по напрямку) і появою складової, яка є перпендикулярною до площині ковзання і пропорційною параметру  $(\Delta a/a)_{cp.}$ , що характеризує розмірні дисторсії кристалічної гратки сплавів.



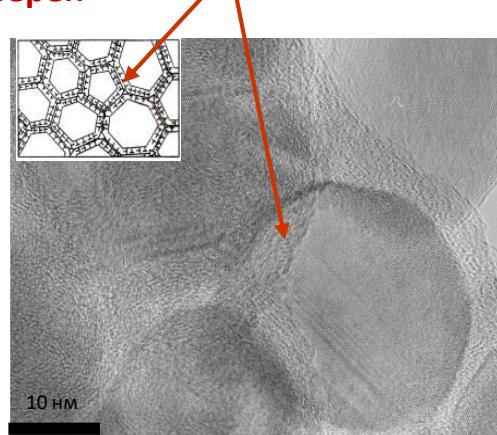
## Рух дислокації у полікомпонентному твердому розчині

Підвищенню «атермічної» складової межі плинності сприяють бар'єри, що не можуть бути подолані дислокаціями за рахунок термічної активації. Це «осереднені» пікорівневі дисторсії кристалічної гратки, нанокластери, частинки других фаз, межі зерен, включення твердих фаз (інтерметалідів, сполук).

# Границозмінені стани. Концепція “корисного” легування



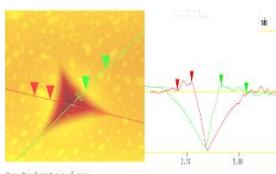
Сегрегація “корисних” елементів заліковує “слабкі місця” у межах зерен



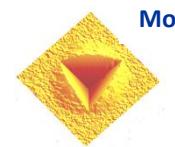
Твердість сягає величин  $\approx E/10$

Відбиток піраміди Берковича на зразках матеріалів

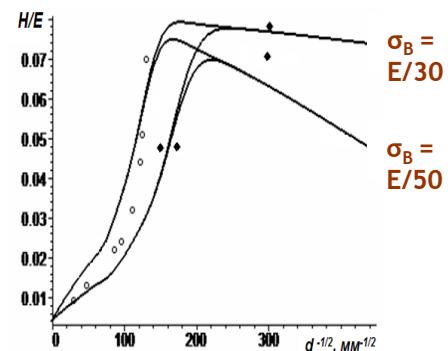
Змінені межі зерен



Слабкі межі зерен



Залежність нормованої на модуль Юнга  $E$  твердості  $H$  від розміру зерен при значеннях міцності міжзеренного матеріалу  $E/30$  і  $E/50$  для хрома



Загачення меж зерен елементами, які підсилюють міжатомну взаємодію, дозволяє досягти гранично можливого змінення, що у рази вище міцності так званих високоміцних матеріалів, яка не перевищує  $E/100-E/150$ .

Вперше отримано узагальнене рівняння  $\sigma(d)$ , яке враховує принципову зміну механізму пластичності в окресі двох критичних розмірів зерен та за допомогою сигмоїдальних функцій об'єднує рівняння  $\sigma_1(d) = \sigma_0 + k_y d^{-1/2}$  (при  $d > d_{cr1}$ ), рівняння  $\sigma_2(d) = \sigma_0 + k_1 d^{-1}$  (при  $d_{cr1} > d > d_{cr2}$ ) та рівняння, що описує залежність межі плинності у нанодіапазоні розмірів зерен як  $\sigma_3(d) = \{1 - [(d - t)/d]^2\}\sigma_B + [(d - t)/d]^2\sigma_{th}$ , де  $d$  – розмір зерна,  $t$  – товщина межі поділу,  $\sigma_B$  – міцність матеріалу межі поділу,  $\sigma_{th}$  – міцність нанозерен, що дорівнює теоретичній  $E/30$ .

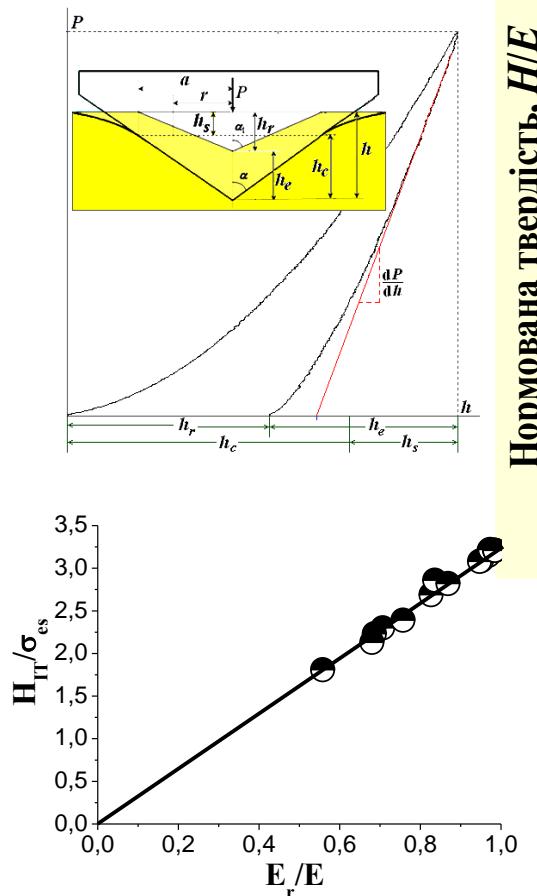
Для полікомпонентних систем таке заліковування може мати місце за рахунок пікорівневих зміщень атомів різних сортів та розмірів без суттєвого збагачення меж зерен, як це має місце в малолегованих сплавах. Встановлено, що у діапазоні виконання залежності  $\sigma_1(d)$  пікорівневі зміщення атомів майже вдвічі ефективніше підвищують член  $k_y d^{-1/2}$  у порівнянні із членом  $\sigma_0$  (або зернограничне змінення у порівнянні із твердорозчинним).

Підвищення якості меж зерен є важливим фактором для покращення жароміцності

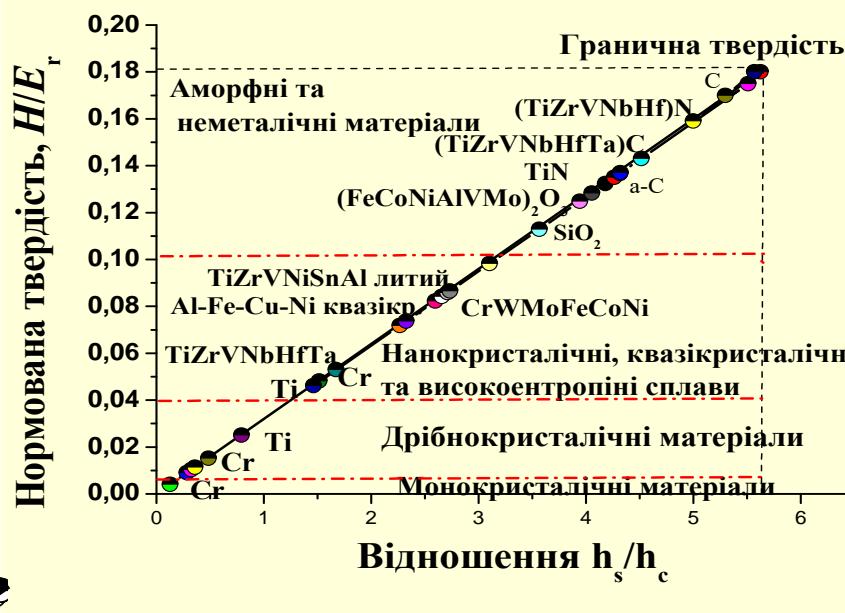
# Методологія експресної оцінки рівня властивостей методами автоматичного індентування

Отримано оригінальне „рівняння індентування”

$H/E_r = 0,3206(h_s/h_c)$ , яке дозволило широко використати методи автоматичного індентування для експресної оцінки механічних властивостей матеріалів – нормованої твердості  $H/E_r$  (показник структурного стану) та межі пружності при індентуванні  $\sigma_{es} = H_{IT}/3,24(E_r/E)$



Крім автоматичного індентування для експресної оцінки властивостей ( $H_{IT}, E, \sigma_{es}$ ) використовувалися вимірювання гарячої твердості та механічні випробування на стиск, розтяг і згин у широкому діапазоні температур



Для експресної оцінки рівня змінення введено уявлення про „теоретичну” твердість ( $E/5-E/10$ ).

Полікомпонентні (високоентропійні) матеріали демонструють значення  $H/E$ , які наближаються до „теоретичної” величини, а високоентропійні нітридні покриття – значення, близькі до алмазу

| Матеріал       | $E, \text{ГПа}$ | $H_{\text{теор.}}, \text{ГПа}$ | $H_{\text{експ.}}, \text{ГПа}$ | $H/E$  | $H_{\text{теор.}}/H_{\text{експ.}}$ |
|----------------|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------|-------------------------------------|
| Алмаз          | 1004            | 99,7                           | 98                             | 0,0975 | 0,98                                |
| (TiVzrNbHf)N   | 660             | 84,2                           | 64                             | 0,0969 | 0,76                                |
| (TiZrHfVNbTa)C | 590             | 73,5                           | 54                             | 0,0915 | 0,73                                |

Порівняння межі пружності на згин та при індентуванні

| Сплав      | Індентування         |                           | Згин            |                                     |
|------------|----------------------|---------------------------|-----------------|-------------------------------------|
|            | $H_{IT}, \text{ГПа}$ | $\sigma_{es}, \text{ГПа}$ | $E, \text{ГПа}$ | $\sigma_{\text{пруж.}}, \text{ГПа}$ |
| P6M3Ф5K5   | 12,8                 | 4,38                      | 245             | 4,08                                |
| P12M3Ф2K5  | 12,6                 | 3,82                      | 221             | 3,51                                |
| TiNbHfReZr | 4,40                 | 1,35                      | 95              | 1,26                                |

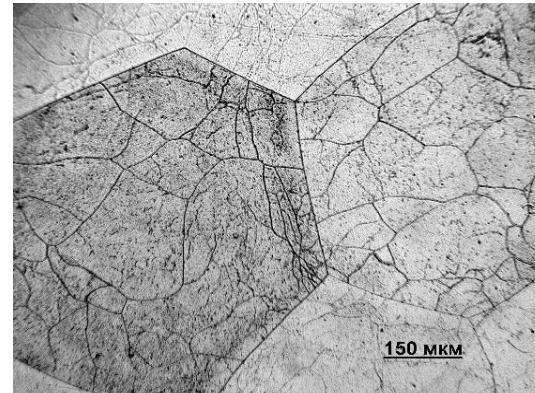
## Розробка для ДП “ІВЧЕНКО-ПРОГРЕС”

Розроблено багатокомпонентний жароміцний сплав на основі системи Nb-Ti-Al-Cr-Mo із щільністю  $7,4 \text{ г/см}^3$ , межею плинності при  $1200^\circ\text{C}$  –  $365 \text{ МПа}$  та високою жаростійкістю для авіаційних двигунів.

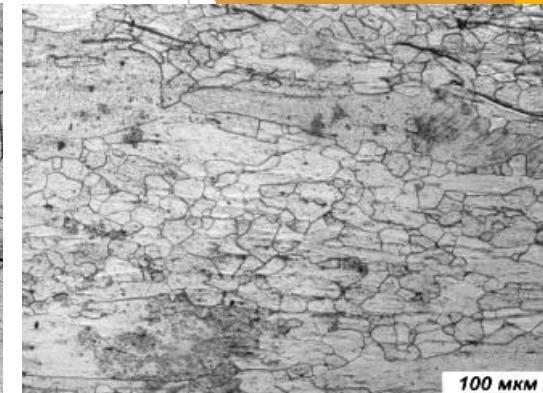
При температурі  $1250^\circ\text{C}$  міцність знаходиться в межах  $90$  –  $250 \text{ МПа}$ , а відносна деформація до руйнування при  $20^\circ\text{C}$  змінюється від  $7$  до  $30\%$ .

Для сплавів розроблено технологію прокатки.

Сплави розроблені для корпусних виробів ракетної техніки



Литий стан

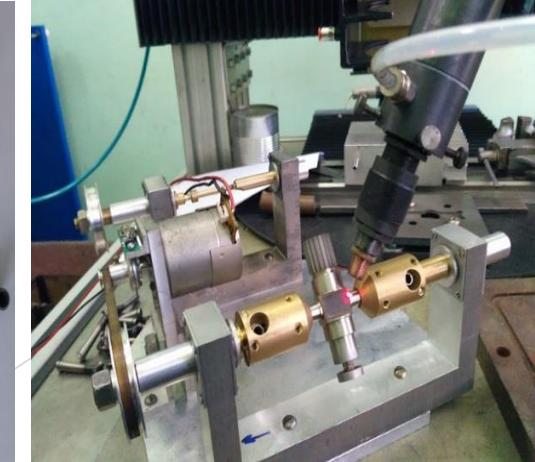
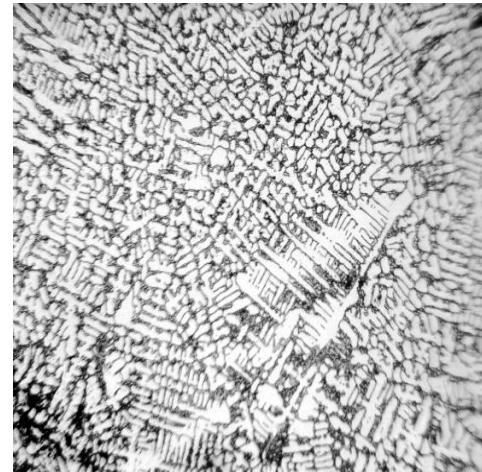


Після прокатки

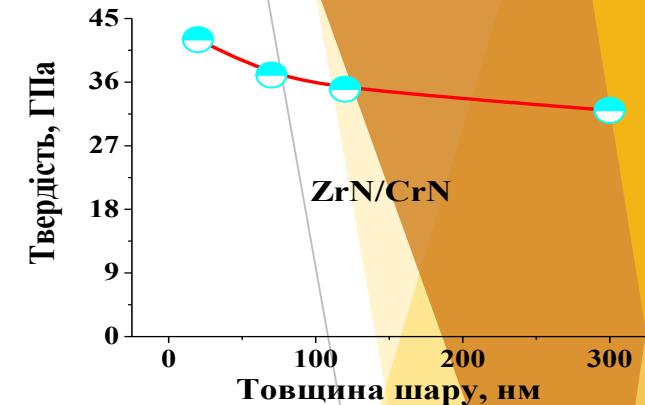
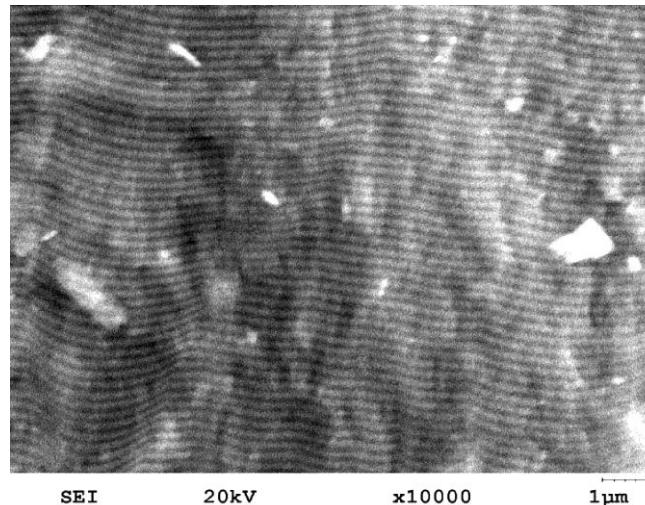
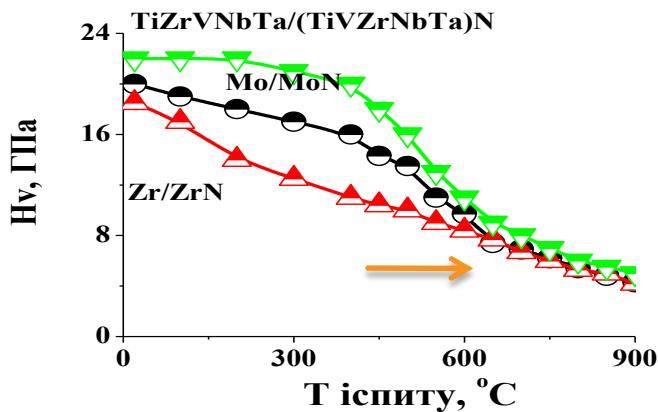
## Розробки для нанкінської корпорації «ЧЕНЬ ГУАН»

Розроблено евтектичний сплав системи Nb-Ti-Al-Cr-Zr-Si, жаростійкість якого на  $2$  порядки вища, ніж у ніобію,  $\rho = 6,3 \text{ г/см}^3$ ;  $\sigma_{02} = 860 \text{ МПа}$  при  $1000^\circ\text{C}$  для модернізації вузла космічної техніки.

Розроблено технології виготовлення виробів з нього за допомогою механічної обробки та зварювання (разом із ІЕЗ імені Е.О. Патона)



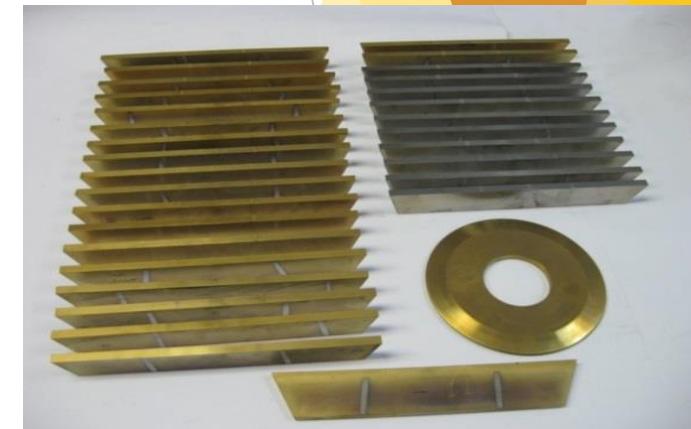
**Вперше в світі розроблено промислову технологію вакуумно-дугового нанесення  
багатошарових надтвердих покриттів товщиною до 100 мкм з використанням  
високоентропійних сплавів**



Накатні ролики з  
 $\text{TiN}/\text{CrN}$  покриттям



Матриця для штампування з  
 $\text{TiN}/\text{MoN}$  покриттям



Ножі з Р6М5, зміцнені  $\text{ZrN}/\text{TiN}$   
(на рис. зліва) та  $\text{TiN}/\text{Mo}_2\text{N}$  (справа)



АКТ  
ПРОІЗВОДСТВЕННИХ ИСТИРТАНІЙ ДОЛБЯКОВ  
ІЗ СТАЛИ Р6М5К5МП С ВИСОКОЕНТРОПІЙНИМ  
ПОКРИТІМ TiZrNbVHN

Долбяки в кількості 5 шт. из быстрорежущей стали Р6М5К5МП с высоконтропийным покрытием TiZrNbVHN, нанесенным в ННЦ ХФТИ в 2012 г., устанавливались на станок для нарезания зубьев на детали из стали 16ХН3ВФМБ-Ш (HRC 28...32).

Допуск на профиль зволінення – 4 мкм.

Биение зубчатого венца – 5 мкм.

Модуль – 1.

1. Количество деталей обработанных долбяком без покрытия – 2-3 шт.
2. Количество деталей обработанных долбяком с покрытием – 13-15 шт.
3. Фактический коэффициент повышения стойкости – 5-7 раз.

От ГП ХМЗ «ФЭД»  
Начальник ИП 17  
Главный технолог

А.В. Фадеев  
Н.А. Крутовой

От ННЦ ХФТИ  
Ведущий научный сотрудник  
Младший научный сотрудник  
Инженер-исследователь

А.А. Андреев  
В.А. Столбовой  
И.В. Сердюк

# Вперше в світі розроблена промислова технологія нанесення високоентропійних нітридних покриттів на різноманітний інструмент із забезпеченням підвищеної стійкості



## Покриття на основі сплавів $(\text{TiVZrHfNb})\text{N}$ , $(\text{TiVZrTaHfNb})\text{N}$ , $(\text{TiVZrHfNb})\text{N/CrN}$



УЗГОДЖЕНО  
Голова Національного науково-технічного інституту  
М.В.  
АКТ  
ВИРОБНИЧИХ ВИПРОБУВАНЬ ПУАНСОНІВ  
ІЗ СТАЛИ Х12МФ З БАГАТОШАРОВИМ ПОКРИТІМ  
З ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВА TiZrNbVHN

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Голова ТОВ «Кіїв-Профіль»  
Я.О. Фікс  
25.03.2020

АКТ  
ВИРОБНИЧИХ ВИПРОБУВАНЬ ПУАНСОНІВ  
ІЗ СТАЛИ Х12МФ З БАГАТОШАРОВИМ ПОКРИТІМ  
З ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВА TiZrNbVHN

Поверхня пулансонів з інструментальною сталі 1.3343 (Р6М5) була зміщена в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» для підвищення ресурсу роботи. Зміщення поверхні пулансонів здійснювалось в модернізованій вакуумно-дуговій установці типу «булат-6» шляхом нанесення багатошарових високоентропійних покриттів (TiZrNbVHN)/CrN. Кількість зміщених пулансонів діаметром 2 мм і 3 мм заввишки 72 мм склала 150 штук.

Виробничі випробування в ТОВ «Кіїв-Профіль» були проведені в січні-березні на прокатно-пробивних лініях ЛНА-300 і ЛПВ-300 при здійсненні пробивання отворів в сталевих стрічках Ø8мм з ОВІО товщинами 0,2 ... 0,25 мм. Випробування пулансонів закінчувалася при появи задирок або зміні діаметра на обробленому матеріалі.

Випробування показали, що працездатність пулансонів з покріттям збільшилася в 3-4 рази в порівнянні з пулансонами без покріття.

От ОOO «Кіїв-Профіль»  
Начальник виробництва  
Інженер-конструктор

Д. Г. Джавахалзе  
О. М. Лавриненко

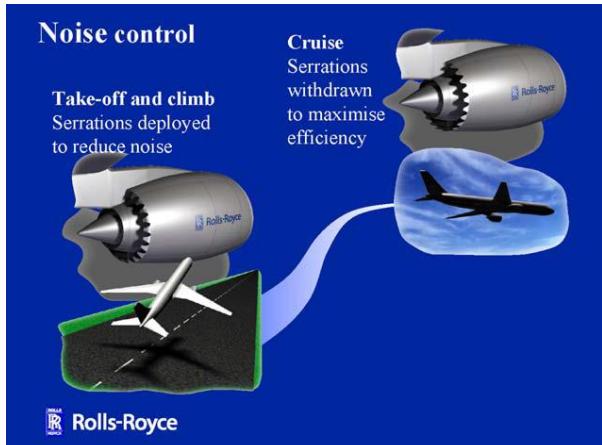
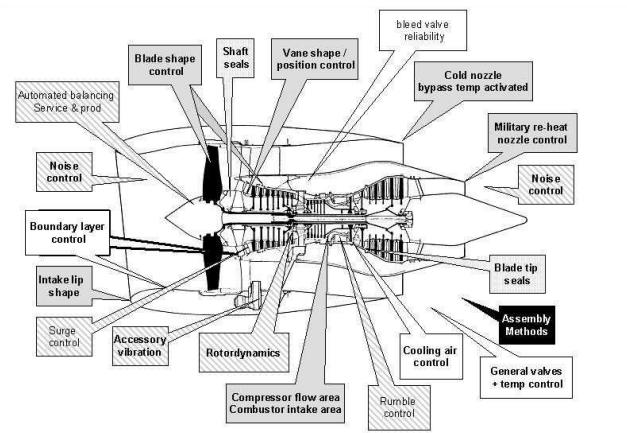
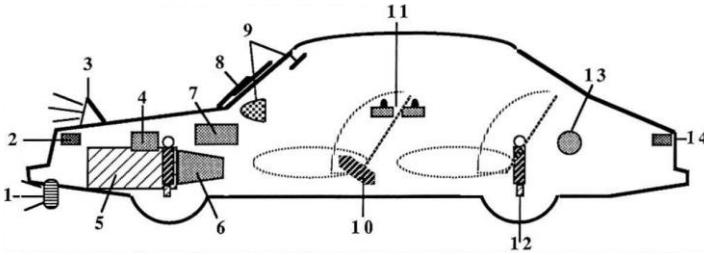
От ННЦ ХФТИ  
Начальник лабораторії  
Провідний науковий співробітник  
Старший науковий співробітник  
Провідний інженер-дослідник

В. О. Столбовой  
О. А. Андреев  
І. В. Сердюк  
А. В. Доломанов

# Полікомпонентні матеріали з пам'яттю форми



Venus Rover CAD



- **Авіакосмічний комплекс** — двигуни, смарт-датчики, силові приводи, гасіння вібрацій
- **Автобудівний комплекс** — датчики, силові приводи
- **Ядерна енергетика** — використання у системах захисту перегріву реакторів, управління
- **Видобувна галузь** — маніпулятори, дозатори потоку газу або нафти при бурінні свердловин
- **Верхня межа використання** промислових сплавів з ЕПФ (TiNi, на основі Cu) не перевищує 390 К

► Вперше для високотемпературного (до 900 К) використання в ІМФ НАНУ розроблено низку сплавів з однократною пам'яттю форми – сплави TiNiZr та TiNiHf ( $\varepsilon_B \approx 3.7\%$ , 450-550 К), сполука Ni<sub>3</sub>Ta ( $\varepsilon_B \approx 5\%$ , 600-700 К) та сполуки на основі ZrCu з додаванням Ni, Co та Ti ( $\varepsilon_B \approx 3.5\%$ , 400-600 К).

► Для надвисокотемпературного застосування синтезований інтерметалід HfIr температурний інтервал пам'яті форми якого ( $\varepsilon_B \approx 1\%$ ) варіюється у межах 900-1300 К завдяки відхиленням від стехіометрії.

► Розроблені високоентропійні сплави з пам'яттю форми (полікомпонентні інтерметаліди TiZrHfCoNiCu, CoNiCuAlGaIn) демонструють стабільне відновлення форми не менше  $\varepsilon_B = 2\%$  в широкому інтервалі температур (77-900 К).

## Практичне використання

---

Високий рівень розроблених багатоелементних жароміцних, жаростійких сплавів забезпечив їх застосування у кінцевих користувачів:

- По замовленню КБ “Південне” та Нанкінської корпорації “Чень Гуан” (КНР) розроблено 6-ти компонентний евтектичний сплав для модернізації вузла космічної техніки та технологію виготовлення виробів з нього. Замість вказаних у технічному завданні  $\rho < 7 \text{ г/см}^3$ ;  $\sigma_{0,2} \geq 500 \text{ МПа}$  при  $1000^\circ\text{C}$  отримано сплав з  $\rho = 6,35 \text{ г/см}^3$ ;  $\sigma_{0,2} = 860 \text{ МПа}$  при  $1000^\circ\text{C}$ .
- Для КБ «Південне» розроблено та передано замовнику: однофазний 5-ти елементний прокатаний сплав для застосування в якості мембрани для передачі руху між ізольованими камерами з різницею тиску до 20 атм при температурі до  $1000^\circ\text{C}$  (розробка для впровадження у КНР); розроблено жароміцний і жаростійкий сплав та виготовлено конструкцію з нього, яка пройшла стендові випробування при температурі  $1200^\circ\text{C}$  (робота проводилася в рамках створення жаростійких конструкцій космічного човника в рамках європейської програми Горизонт 2020).

- Для ДП «Івченко-Прогрес» розроблено та передано замовнику:
  - ливарний сплав для робочих та соплових лопаток газотурбінного двигуна з довготривалою міцністю 140 МПа впродовж 40 годин при 1200 °C;
  - сплав, що деформується, для корпусних виробів з міцністю не менше 60 МПа при 1250 °C;
  - спільно з АТ «TiТехнології» розроблена технологія аргонно-дугової виплавки промислових заготовок для литва робочих та соплових лопаток газотурбінного двигуна ДП «Івченко-Прогрес».
- Технологія нанесення надтвердих покриттів  $(\text{TiVZrNbHfTa})\text{N}$  на сталі Р6М5К5МП та Р18 передана для використання державному підприємству ХМЗ «ФЕД». Встановлено збільшення працевздатності в 4-5 разів інструменту з нанесеним надтвердим покриттям при нарізанні зубців шестерен із загартованої сталі.
- В межах партнерського проекту УНТЦ Р427 на загальну суму 85 000 \$ розроблено та передано корпорації Боїнг сплав системи  $\text{TiNiHfNb}$  з оборотною високотемпературною пам'яттю форми у 2 % при температурах вищих за 150 °C.
- Підписано угоду на 2021-2022 рр. з Пекінським інститутом авіаційних матеріалів стосовно проектування та дослідження складу жароміцних високоентропійних сплавів, їх структури та властивостей на загальну суму 490 000 \$.

**Авторами розроблені наукові основи створення принципово нового класу матеріалів – багатоелементних сплавів (у тому числі високоентропійних) з регульованою структурою і високим комплексом фізико-механічних та функціональних властивостей (зокрема, з поєднанням високотемпературної міцності і низькотемпературної пластичності, жаростійкістю, сплавів з ефектом пам'яті форми, покриттів на їх основі, тощо), які є конкурентоспроможними в порівнянні з відомими традиційними матеріалами.**

**Розробки екологічно чисті, спрямовані як на підвищення якісних характеристик та конкурентоспроможності вітчизняної продукції, так і на вирішення проблем критичного імпортозаміщення, вкрай важливого для України**

► Кількість публікацій: 243, в т.ч. 6 монографій, 1 підручник, отримано 16 авторських свідоцтва на винаходи та корисні моделі. 237 статей (177 – у англомовних журналах з імпакт-фактором). Загальна кількість посилань на публікації авторів/h-індекс роботи, згідно баз даних даних Web of Science – 2174/23, Scopus – 2525/25, Google Scholar – 4370/35. За даною тематикою захищено 2 докторські та 7 кандидатських дисертацій.