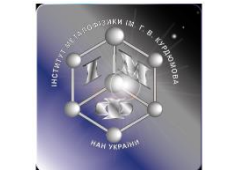
ВИКОРИСТАННЯ БАГАТОЕЛЕМЕНТНОГО ПІДХОДУ ДЛЯ СТВОРЕННЯ МАТЕРІАЛІВ З УНІКАЛЬНИМИ ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Цикл робіт на здобуття державної премії України в галузі науки та техніки 2020 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 Вченою 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, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства імені І.М. Францевича НАН України.

КРАПИВКА 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.

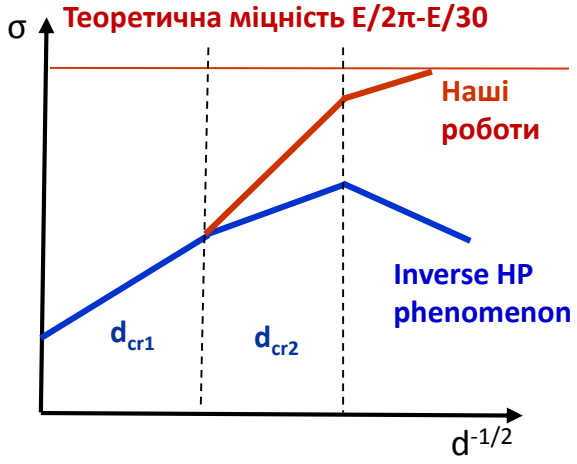
Наукова новизна

- В роботі об'єднано досягнення авторів у напрямку отримання регульованого, у тому числі екстремального, зміцнення з новими підходами, що відкрились завдяки започаткуванню принципово нового напрямку у матеріалознавстві (J.W. Yeh, B.Cantor – 2004 р.).
- Вперше на теренах колишнього СРСР і саме в Україні, починаючи з 2006 р., на основі концепції “корисного” легування розроблено наукові основи створення нового покоління конструкційних та функціональних матеріалів з логічним переходом до полікомпонентних (високоентропійних) сплавів.
- Крім високої ентропії, яка забезпечує термічну стабільність структур, полікомпонентний підхід суттєво розширив вибір шляхів “корисного” легування з метою свідомого керування пікорівневими дисторсіями для підвищення твердорозчинного зміцнення та, особливо, для заліковування “слабких місць” у межах поділу, а також вибір елементів, які суттєво підвищують жаростійкість матеріалів.
- Створено низку новітніх матеріалів для використання у екстремальних умовах у широкому діапазоні температур від 4,2 К до 1500-1600 К з високими питомими характеристиками міцності, жароміцності, підвищеною зносостійкістю, жаростійкістю, розширеним температурним інтервалом прояву ефектів надпружності, пам'яті форми.

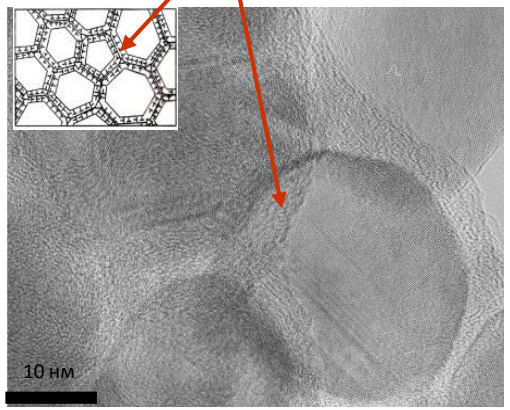
Напрями розробок

- ✓ Теоретичні основи формування граничнозміцнених станів з використанням концепції “корисного” легування. Методологія експресної оцінки рівня властивостей методами автоматичного індентування.
- ✓ Вплив електронної концентрації, розміру атомів, ентальпії змішування, дисторсій на фазовий склад, параметри гратки та властивості полікомпонентних сплавів.
- ✓ Новий клас полікомпонентних сполук (карбідів, нітридів), фаз Лавеса, σ- і μ-фаз та інтерметалідів з мартенситним перетворенням.
- ✓ Природа аномального зміцнення полікомпонентних систем. Роль твердого розчину та меж поділу. Термоактиваційний аналіз.
- ✓ Нові жароміцні сплави та композити.
- ✓ Розробка наукових основ отримання нового класу металевих, нітридних, карбідних і оксидних полікомпонентних покриттів з високою ентропією методами вакуумно-дугового розпилення та розпилення у плазмі стисненого розряду.
- ✓ Нові полікомпонентні (у тому числі високоентропійні) сплави з високотемпературним ефектом пам’яті форми.

Граничнозміцнені стани. Концепція “корисного” легування



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

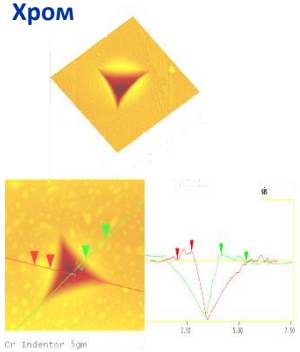


Твердість сягає величин ≈ E/10

Відбиток піраміди Берковича на зразках матеріалів

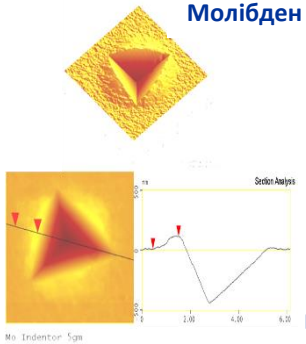
Зміцнені межі зерен

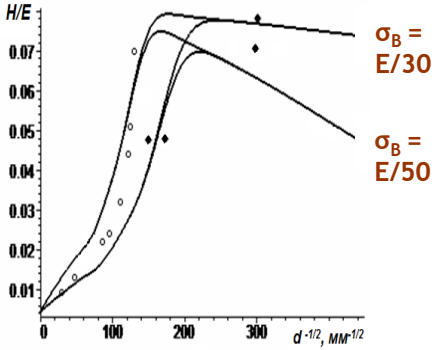
Хром



Слабкі межі зерен

Молібден





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

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

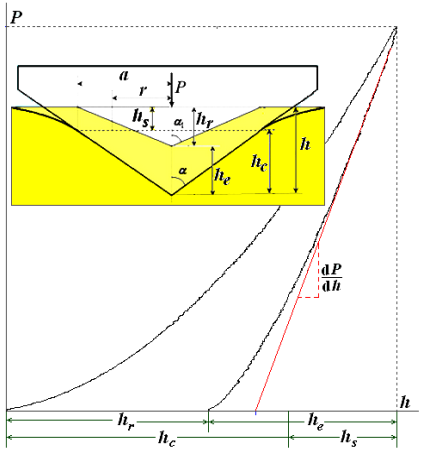
Вперше отримано узагальнене рівняння σ(d), яке враховує принципову зміну механізму пластичності в окресі двох критичних розмірів зерен та за допомогою сигмоїдальних функцій об'єднує рівняння $\sigma_1(d)= \sigma_0+ k_y d^{-1/2}$ (при $d > d_{cr1}$), рівняння $\sigma_2(d)= \sigma_0+ k_1 d^{-1}$ (при $d_{cr1} > d > d_{cr2}$) 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, σ_B – міцність матеріалу межі поділу, σ_{th} – міцність нанозерен, що дорівнює теоретичній E/30.

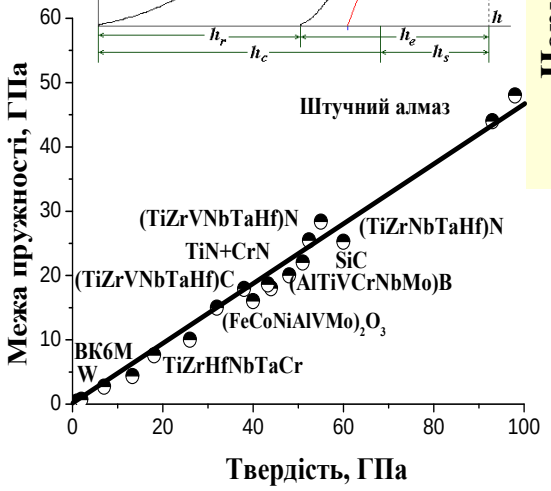
Для полікомпонентних систем таке заліковування може мати місце за рахунок пікорівневих зміщень атомів різних сортів та розмірів без суттєвого збагачення меж зерен, як це має місце в малолегованих сплавах. Встановлено, що у діапазоні виконання залежності $\sigma_1(d)$ пікорівневі зміщення атомів майже вдвічі ефективніше підвищують член $k_y d^{-1/2}$ у порівнянні із членом σ_0 (або зернограничне зміцнення у порівнянні із твердорозчинним).

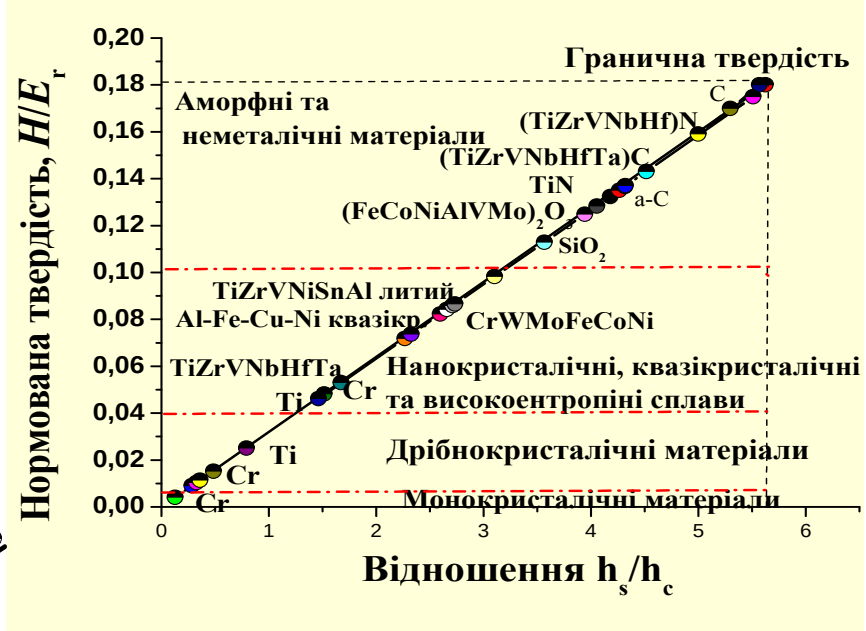
Підвищення якості меж зерен є важливим фактором для покращення жароміцності

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, σ_{es}) використовувалися вимірювання гарячої твердості та механічні випробування на стиск, розтяг і згин у широкому діапазоні температур

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

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

Матеріал	E, ГПа	$H_{теор.}$, ГПа	$H_{експ.}$, ГПа	H/E_r	$H_{теор.}/H_{експ.}$
Алмаз	1004	99,7	98	0,098	0,98
(TiVZrNbHf)N	650	84.2	64	0,098	0,76
(TiZrHfVNbTa)C	590	73,5	54	0,091	0,73
Cr (наноструктурований, збагачений киснем)	279	21,3	18,7	0,067	0,86

Порівняння межі пружності на згин та при індентуванні

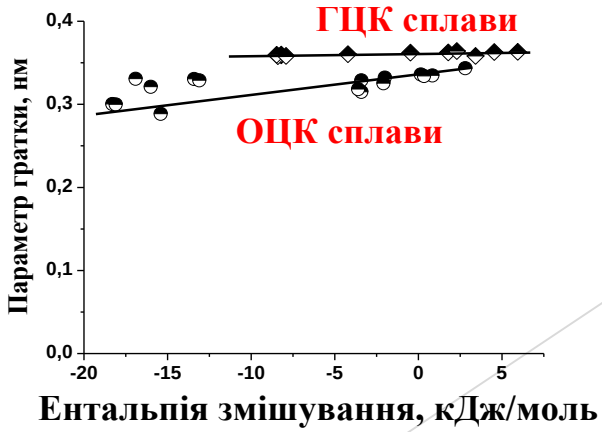
Сплав	Індентування		Згин	
	H_{IT}, ГПа	σ_{es}, ГПа	E, ГПа	$\sigma_{пруж}$, ГПа
Р6М3Ф5К5	12,8	4,38	245	4,08
Р12М3Ф2К5	12,6	3,82	221	3,51
TiNbHfReZr	4,40	1,35	95	1,26

Вплив електронної концентрації (C_{sd}), ентальпії змішування (ΔH), дисторсій кристалічної гратки (Δa/a) на фазовий склад, параметри гратки (a) та властивості полікомпонентних сплавів

Досліджено більше 500 полікомпонентних сплавів

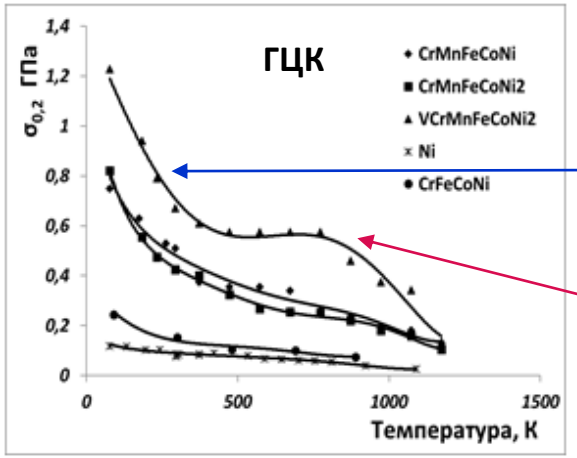
Склад	C_{sd}, ел/ат	$a_{розр}$, нм	Δa/a, %	Δ H, кДж/моль	$a_{визн}$, нм	H_{IT}, ГПа	E_r, ГПа	σ_{es}, ГПа
TiZrHfNbTa	4,4	0,3437	4,46	2,81	0,3477	3,8	88	1,169
TiZrHfNbTaW	4,6	0,3391	3,68	-2,04	0,3382	9	130	2,764
TiZrHfVNbTaMo	4,71	0,3336	4,93	-1,4	0,33260	5,1	110	1,593
TiZrHfNbRe	4,8	0,3412	5,04	-16,9	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
$Cr_{20}Fe_{20}Co_{20}Al_{20}Ni_{10}Mn_{10}$	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
$CrFeCoNiMnCu_{0.5}$	8,27	0,3578	0,84	-0,48	0,3622	3,3	105	1,032
$CrFeCoNiMnCu_2$	8,85	0,3585	0,94	4,54	0.3632	2,8	98	0,861
$CrFeCoNiMnCu_3$	9,12	0,3589	0,94	5,88	0,3644	2,6	96	0,805

- 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.



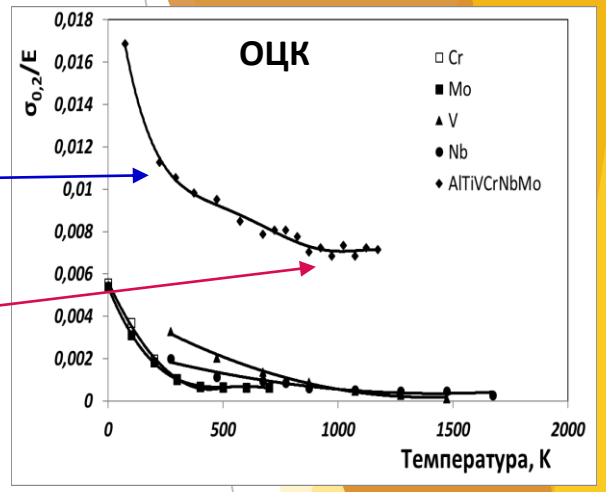
Термоактиваційний аналіз

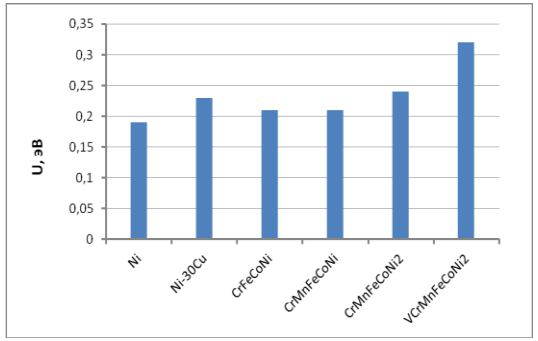
Вперше для полікомпонентних систем на основі термоактиваційного аналізу розділено вплив особливостей будови твердих розчинів на температурнозалежну $\sigma_0(T,\acute{\varepsilon})$ та "атермічну" (σ_a) складові межі плинності: $\sigma = \sigma_0(T,\acute{\varepsilon}) + \sigma_a$

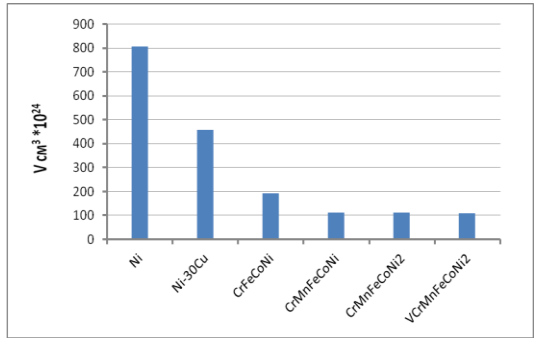


Підсилення температурнозалежної складової

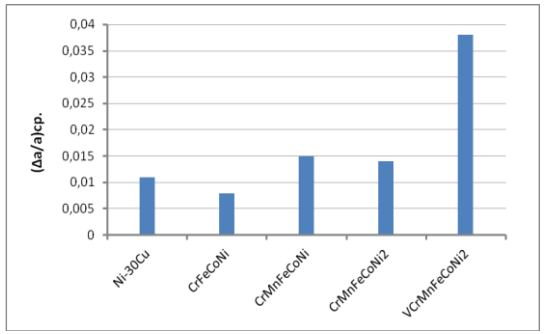
Різке підвищення атермічної складової







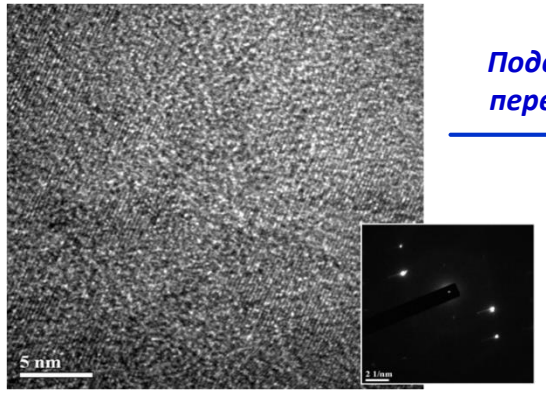
Аналіз параметрів, що характеризують процес термоактивованого руху дислокацій (енергія активації руху дислокацій U_0 та активаційний об'єм V), проводили за методикою Трефілова та Мільмана.



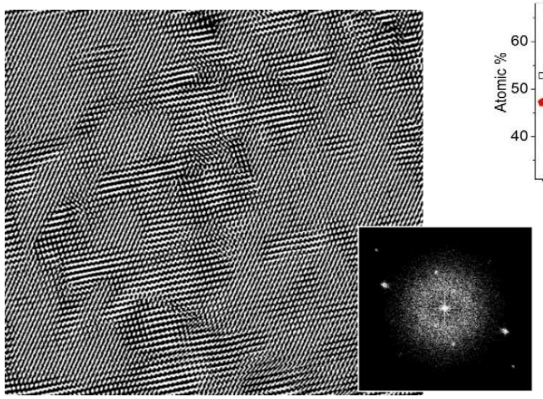
- **Встановлено, що різке підсилення температурнозалежної складової σ_0 $(T,\acute{\varepsilon})$ при переході від чистих металів до полікомпонентних твердих розчинів пов'язано зі суттєвим зменшенням активаційного об'єму V та обумовлено зростанням пікорівневих дисторсій $(\Delta a/a)_{ср}$, які підвищують спротив рухові дислокацій з боку спотвореної кристалічної гратки.**
- **Водночас різко підвищується рівень „атермічної" складової σ_a.**
- **Енергія активації руху дислокацій U_0 лишається сумірною із величинами, характерними для чистих металів.**

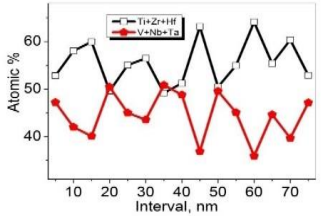
Аномально високе атермічне твердорозчинне зміцнення

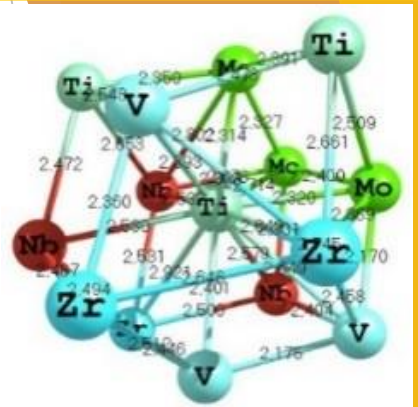
Специфічна нанокластерна структура в сплаві TiZrHfVNbTa зумовлена пікорівневими дисторсіями та локальною хімічною неоднорідністю на нанорівні



Подвійне Фур'є перетворення



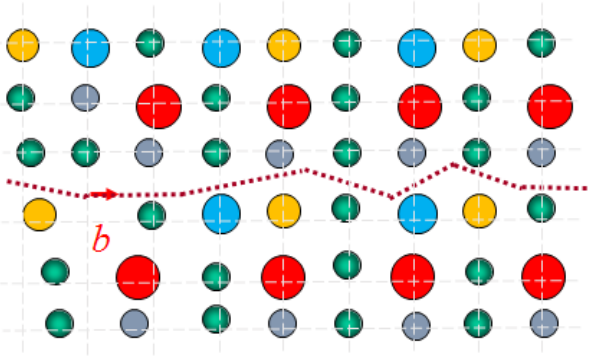


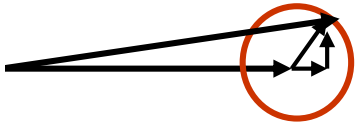


Теоретично розрахований нанокластер в сплаві TiZrVNbMo

Картузов В.В., Бекеньов В.Л.

Високе атермічне твердорозчинне зміцнення 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 $(\Delta a/a)_{ср.}$, що характеризує розмірні дисторсії кристалічної гратки сплавів.





$$\vec{b}=\vec{b}_0+\Delta\vec{b}$$

$$H=H_{mix}+\Delta H$$

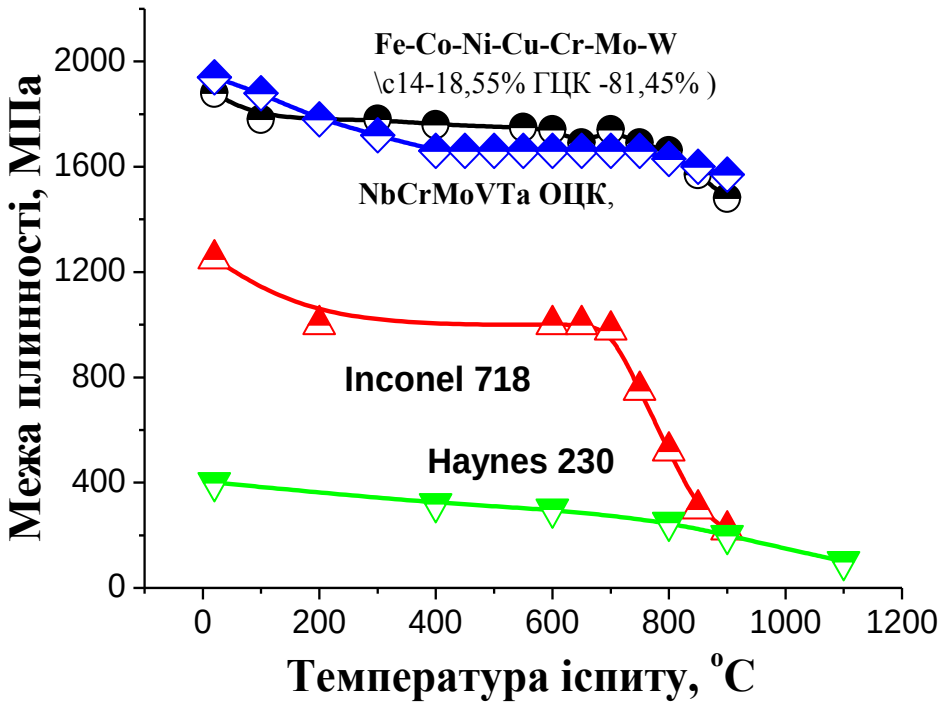
$$\Delta H = k(\Delta a/a)G_{cp}$$

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).

Жароміцність ВЕСів

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

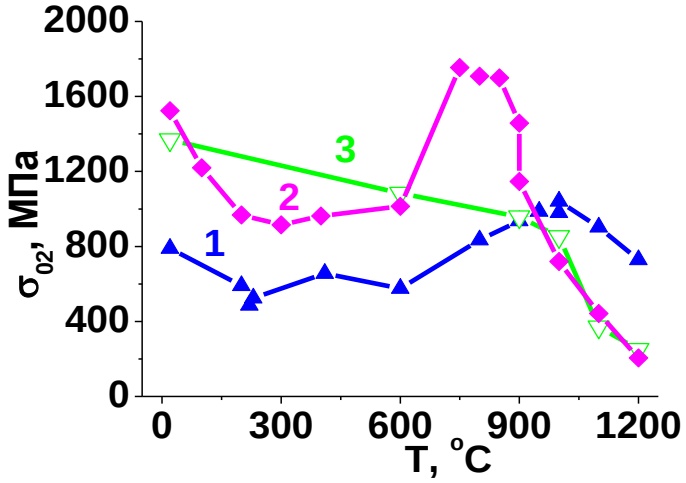


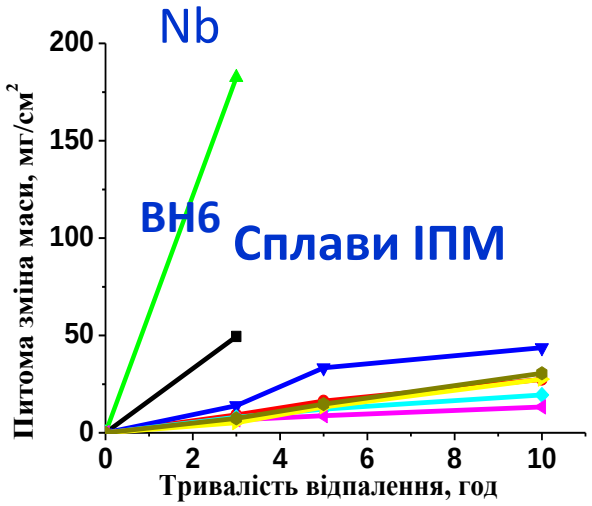
Визначено електронні концентрації, при яких можливе сполучення низькотемпературної пластичності і високого “атермічного” зміцнення та досягнення високої жароміцності зі зниженою питомою вагою сплавів.

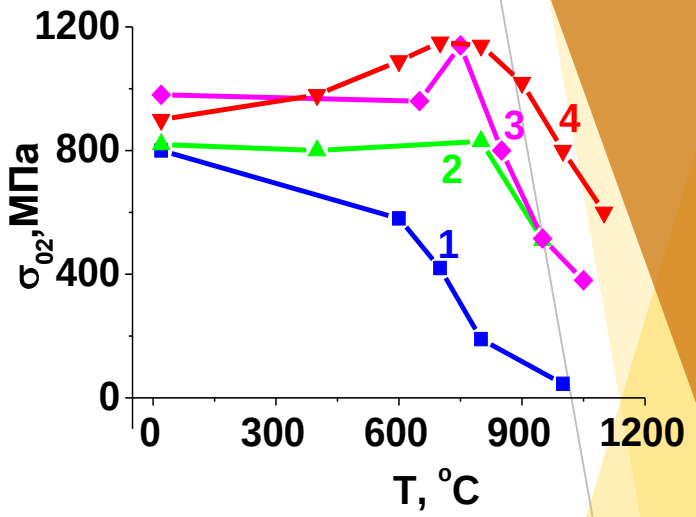
Встановлено, що в спеціально сконструйованих ВЕСах високе „атермічне” зміцнення (характерне „плато” на температурній залежності напруження плинності) може існувати у більш широкому інтервалі температур (0,2-0,6)$T_{пл}$ на відміну від традиційних сплавів, для яких „плато” спостерігається у більш „вузькому” інтервалі температур (0,2-0,35)$T_{пл}$.

Появі “плато” в полікомпонентних твердих розчинах сприяють: лінійне зростання динамічних спотворень кристалічної гратки (середньоквадратичних зміщень атомів з ідеальних положень) із підвищенням температури; можливий прояв ефектів поліелементного динамічного деформаційного старіння; особливий стан меж поділу.

Нові жароміцні жаростійкі сплави зі зниженою питомою вагою системи Nb-Ti-Al, леговані Cr, Zr, Mo, Si, що знайшли попит у кінцевих користувачів







Сплави ІПМ НАНУ:
1 - Nb-Mo-Zr-C, r = 8,6 г/см³;
2 - Nb-Ti-Al-Mo-Cr, r = 7,4 г/см³;
3 - Nb-Ti-Al-Zr-Cr-Si, r = 6,4 г/см³

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

Кращі світові досягнення :
1 - NiAlCoCrCuFe, r = 8,8 г/см³;
2 - HESA високоентропійний суперсплав, r = 8,9 г/см³;
3 -CMSX-2, r = 9,3 г/см³; 4 - CMSX-10, r = 9,2 г/см³

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.

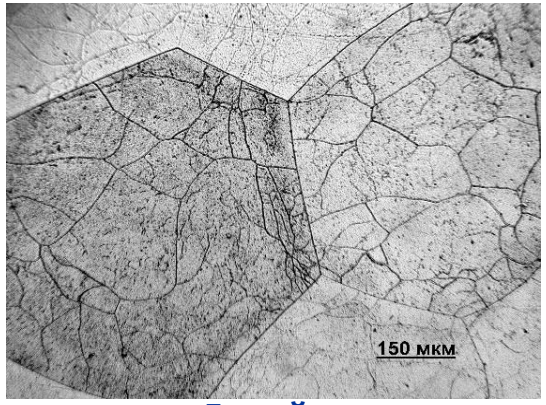
Розробка для ДП “ІВЧЕНКО-ПРОГРЕС”

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

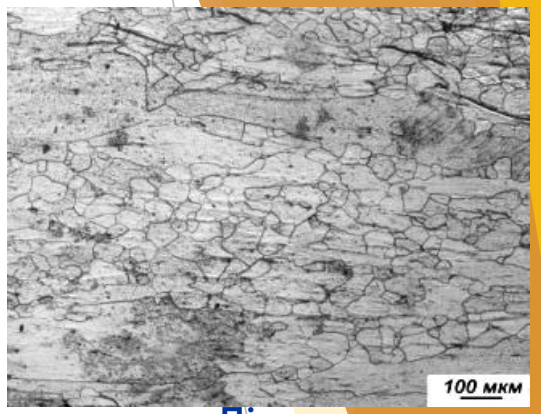
При температурі 1250 ^{o}C міцність знаходиться в межах 90 – 250 МПа, а відносна деформація до руйнування при 20 ^{o}C змінюється від 7 до 30%.

Для сплавів розроблено технологію прокатки.

Сплави розроблені для корпусних виробів ракетної техніки



Литий стан

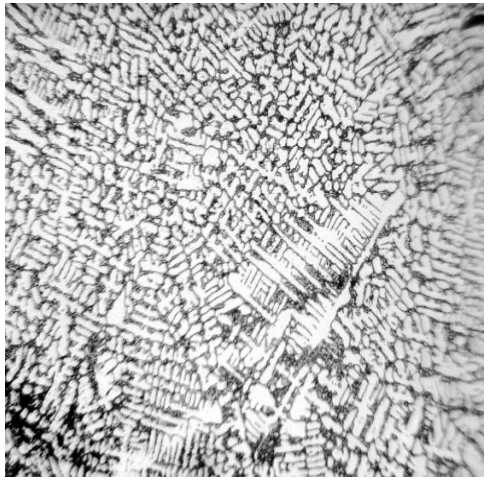


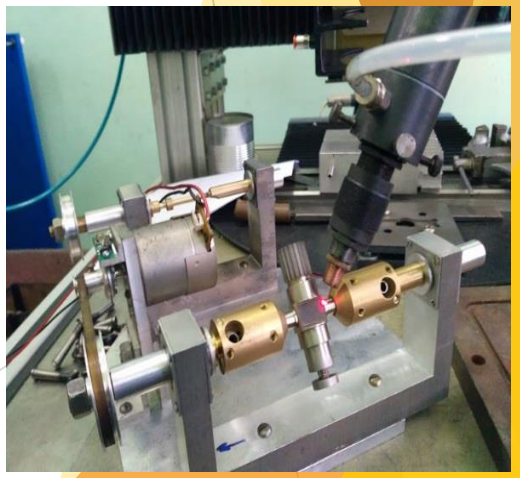
Після прокатки

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, ρ = 6,3 г/см^3; σ_{02} = 860 МПа при 1000 ^{o}C для модернізації вузла космічної техніки.

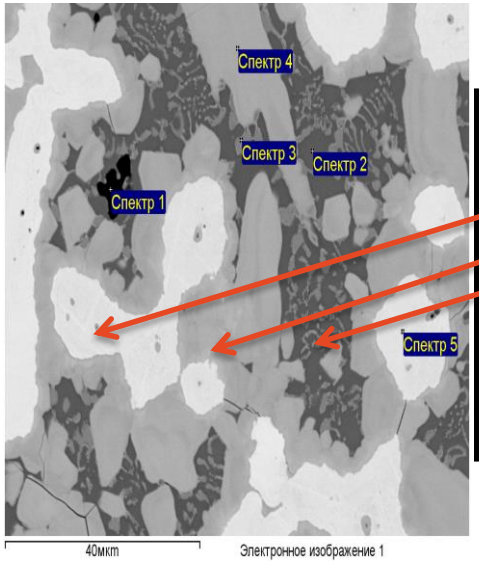
Розроблено технології виготовлення виробів з нього за допомогою механічної обробки та зварювання (разом із ІЕЗ імені Є.О. Патона)





З використанням ВЕСів у якості матриці створено новий клас композиційних матеріалів

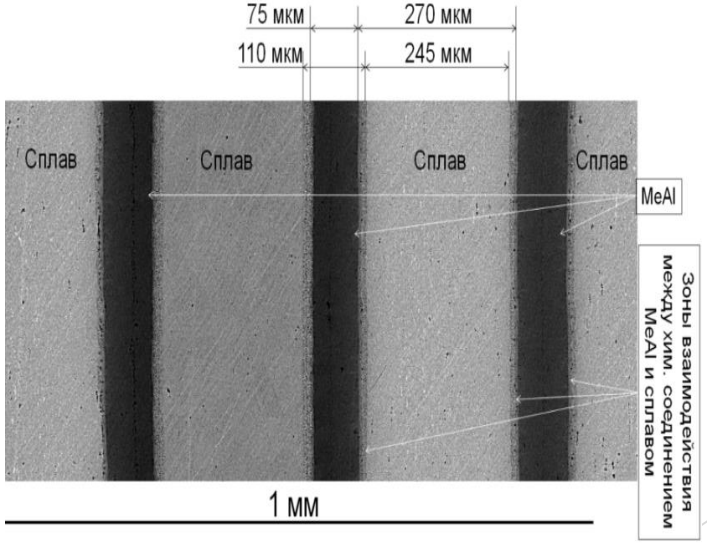
In situ **композит FeCoNiCrMoW з межею пропорційності в інтервалі 20-850 °С на рівні 1600-1200 МПа**



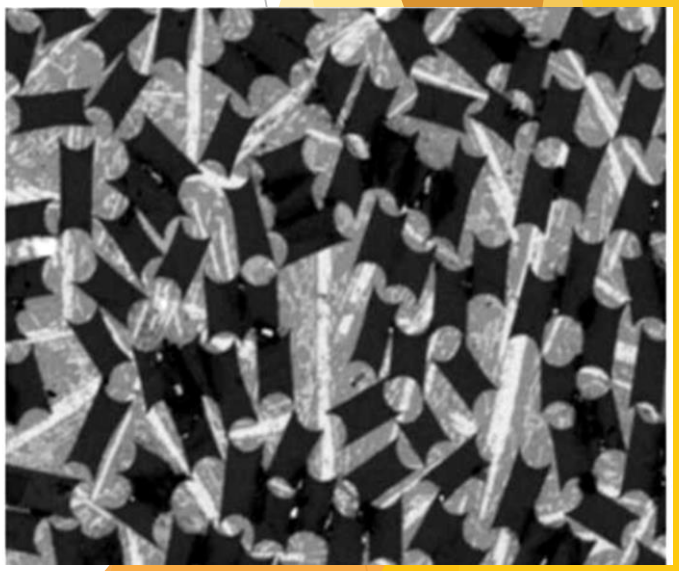
	ОЦК	μ-фаза	ГЦК
W	59.4	18.8	3.46
Mo	30.4	21.2	8.95
Cr	6.92	15.7	20.3
Fe	2.22	16.1	18.7
Co	1.00	16.2	18.7
Ni	0.00	11.8	25.7

Шаруваті композити ВЕС-алюмінід з межею пропорційності в інтервалі 750-950 °С на рівні 1200-1000 МПа, а при 950 °С – 525 МПа при питомій вазі до 6,0 г/см³

Матриця FeCoNiMnCr, прошарки Me_3Al



Композит ВЕС-оксидне волокно. Такі композити мають "металевий" тип поведінки за рівнем тріщиностійкості при низьких температурах і питому вагу до 5 г/см³. Межа міцності даного композиту при 1200 °С становить 250 МПа

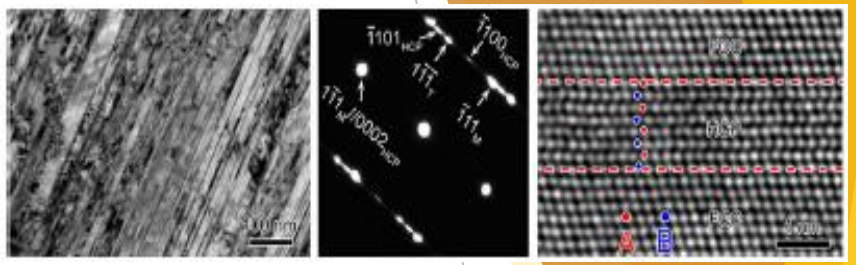


Полікомпонентні сплави для кріогенного застосування в області температур 4,2-0,5 К

Порівняльна таблиця механічних властивостей TRIP ВЕСів та кріогенної сталі

	$Fe_{50}Mn_{30}Co_{10}Cr_{10}$				$Co_{17.5}Cr_{12.5}Fe_{55}Ni_{10}Mo_5$				Кріогенна сталь 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
σ_{UTS}, МПа	1274	1513	1384	758	1480	1651	1512	849	1830
δ, %	54	47	48	50	45	38	55	47	24

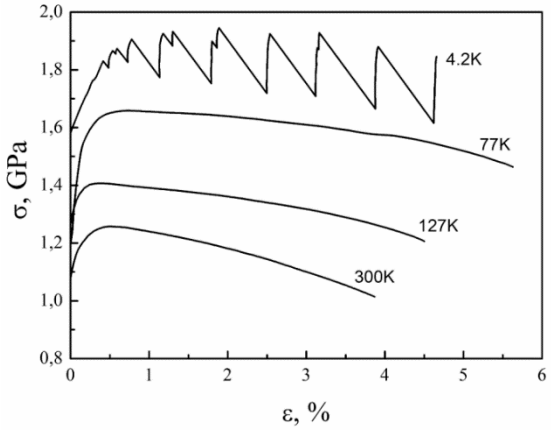
** Довідник "Стали и сплавы для криогенной техники", Металлургия, 1984*

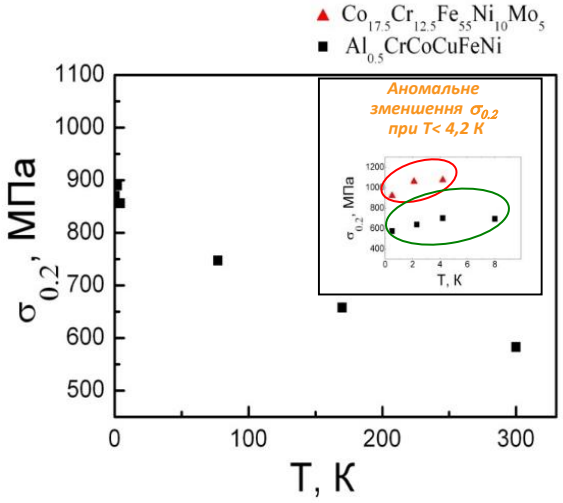


У FeCoCrNi ВЕС під час кріогенної деформації відбувається фазова ГЦК→ГЩУ трансформація структури [Q. Lin, J. Liu et al., MATER. RES. LETT., 2018, V. 6, N4, 236-243]

Пластичність δ TRIP ВЕСів при низьких температурах ~ вдвічі перевищує δ для кріогенної сталі при приблизно однакових значеннях міцності

Типові деформаційні криві TRIP ВЕС $CrMnFeCoNi_2Cu$ при одноосьовому розтягненні зі швидкістю 10^{-4} c^{-1}





Температурні залежності межі плинності $\sigma_{0.2}$

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

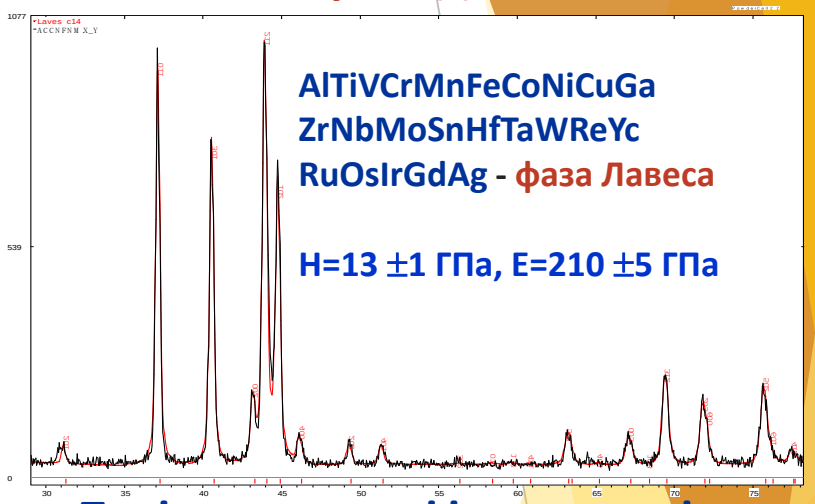
Перехід від плавного характеру пластичної деформації до стрибкоподібної при T<20 К пов'язаний з низькотемпературним посиленням процесів фазових перетворень, двійникуванням та локалізацією пластичності.

Новий клас полікомпонентних фаз Лавеса, σ- і μ-фаз та інтерметалідів з мартенситним перетворенням

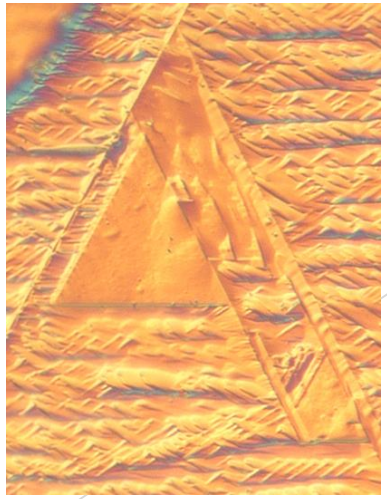
Встановлено принципи вибору складів, при яких отримуються:

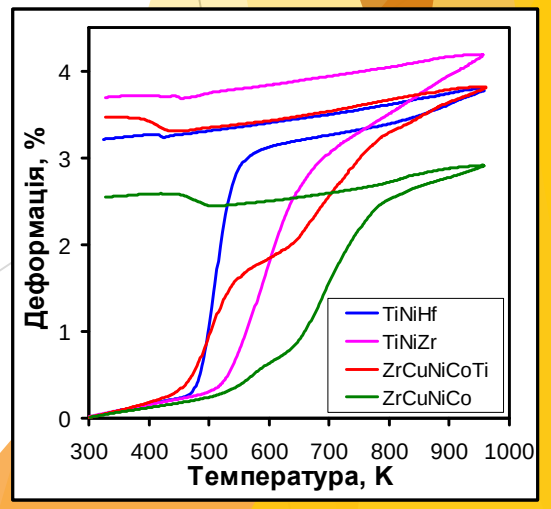
- σ–фази з набору елементів, які утворюють її у подвійних системах
- μ – фази також утворюються на основі елементів, що утворюють їх у подвійних системах. Найвища твердість 15,5 ГПа і модуль 300 ГПа притаманні фазі $(CoNiCr)_3$ $(MoW)_2$
- фази Лавеса C14 формуються при наявності у суміші двох елементів 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





Високоентропійні сплави з пам’яттю форми

Створено новий клас матеріалів з пам’яттю форми, який переважає існуючі завдяки стабільності функціональних характеристик у широкому інтервалі температур.

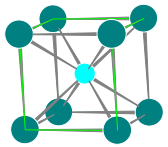
B2
σ_{02}=600 МПа
B19`

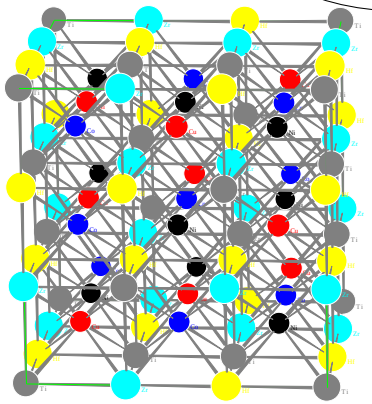
Ti
Ni

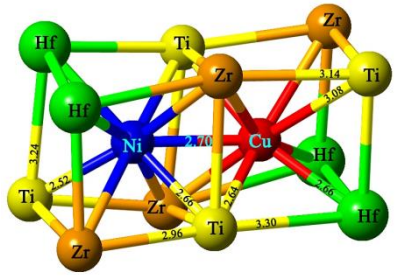
VEC = 7 *e/a*

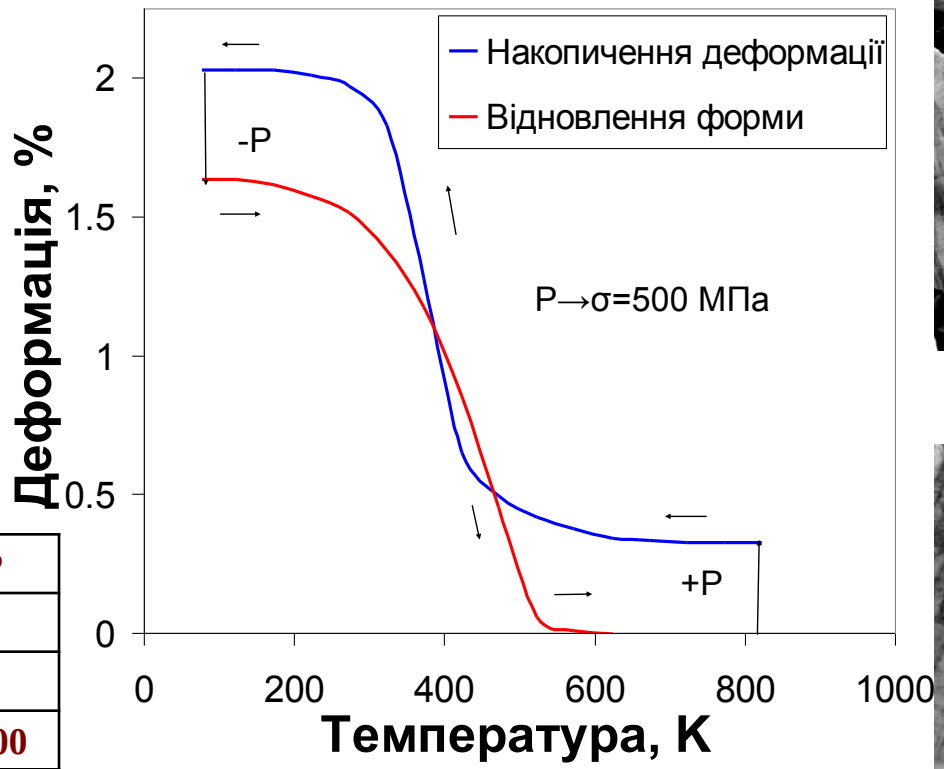
$(TiZrHf)_{50}$
$(CoNiCu)_{50}$

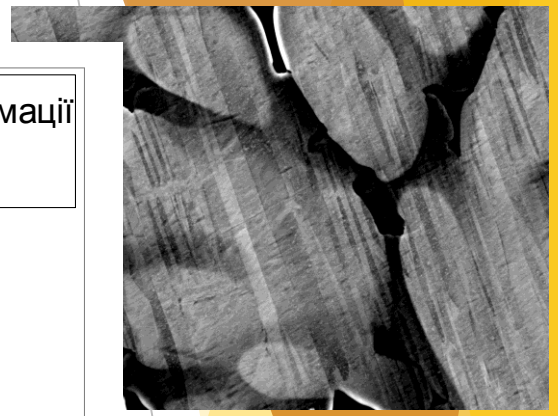
*B2**
σ_{02}=1200 МПа
*B19`**









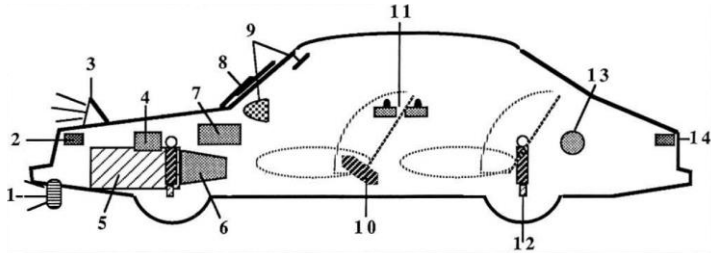


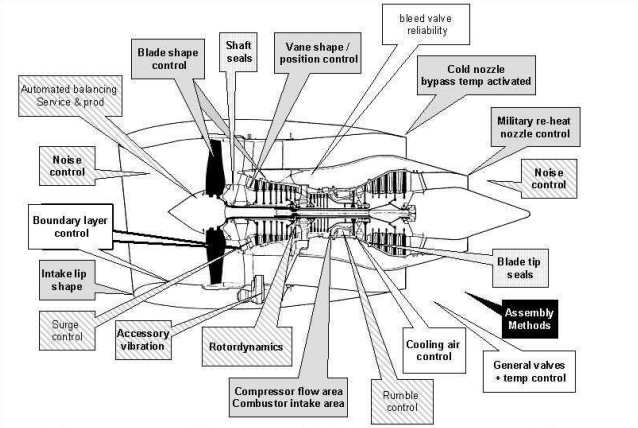
Властивості	NiTi	ВЕСПФ
Температурний інтервал, К	77 – 390	77 – 900
Модуль Юнґа, ГПа	45	70 – 80
Межа плинності, МПа	70 – 600	1200 – 1500
Відновлювана деформація, %	8 → 1	стабільно 3
Виконувана робота, Дж/см^3	10–20	30

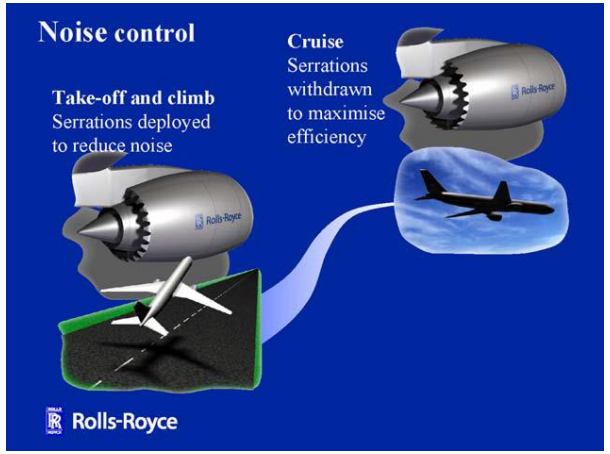
Переваги розроблених сплавів пов’язані зі спотвореною B2 структурою, яка спричиняє їх високу міцність і забезпечує деформацію за мартенситним механізмом не ускладнену дислокаційною пластичністю навіть за високих температур.

Полікомпонентні 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**

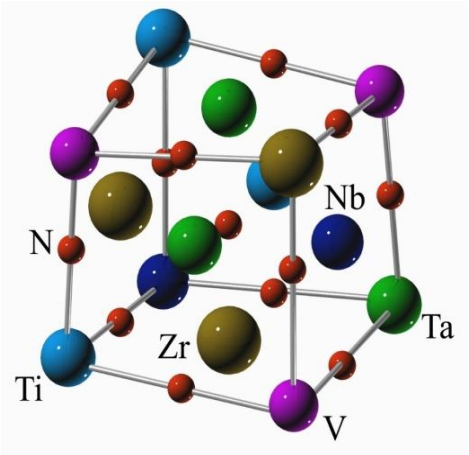
- Вперше для високотемпературного (**до 900 К**) використання в ІМФ НАНУ розроблено низку сплавів з однократною пам`яттю форми – сплави TiNiZr та TiNiHf (**ε_B≈3.7%, 450-550 К**), сполука Ni_3Ta (**ε_B≈5%, 600-700 К**) та сполуки на основі ZrCu з додаванням Ni, Co та Ti (**ε_B≈3.5%, 400-600 К**).
- Для надвисокотемпературного застосування синтезований інтерметалід HfIr температурний інтервал пам`яті форми якого (**ε_B≈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 **ε_B=2%** в широкому інтервалі температур (**77-900 К**).

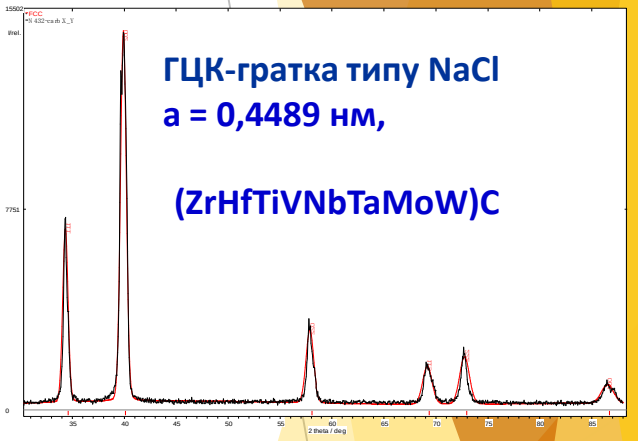
Полікомпонентні карбіди, нітриди, бориди та оксиди

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 (ZrHfTiVNbTaMoW)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 добрі перспективи для розробки нового класу високотемпературних диборидів із підвищеними механічними та емісійними характеристиками





Склад ВЕС	H_{IT}, ГПа	E, ГПа
(TiVZrTaNb)N	64±4	650
(AlTiVCrNbMo)B	50±5	520
(TiZrHfVNbTa)C	43±4	375
$(FeCoNiAlVMo)_2O_3$	33±4	320

Створено новий клас тугоплавких високоентропійних сполук, які вже знайшли практичне використання у якості покриттів із підвищеним рівнем властивостей

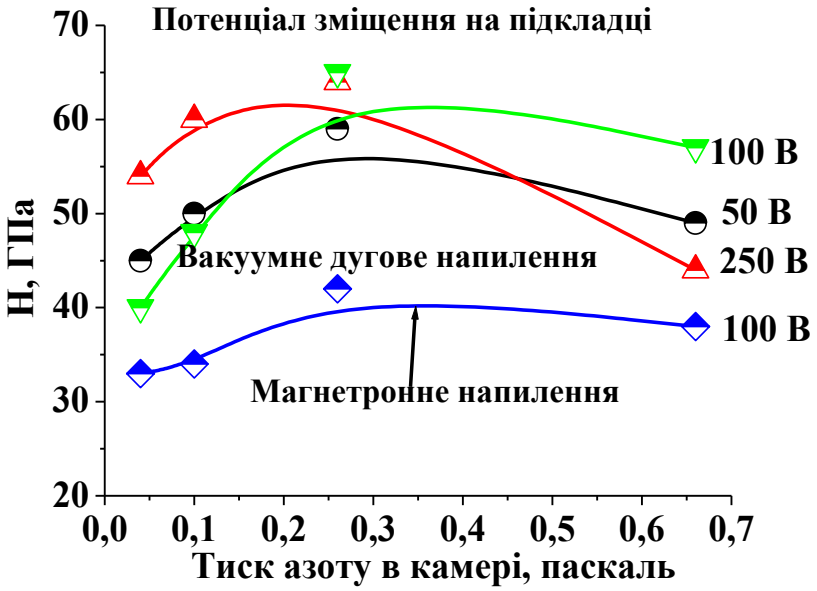
Промислова технологія отримання моно- та багатошарових різноманітних покриттів з полікомпонентних сплавів

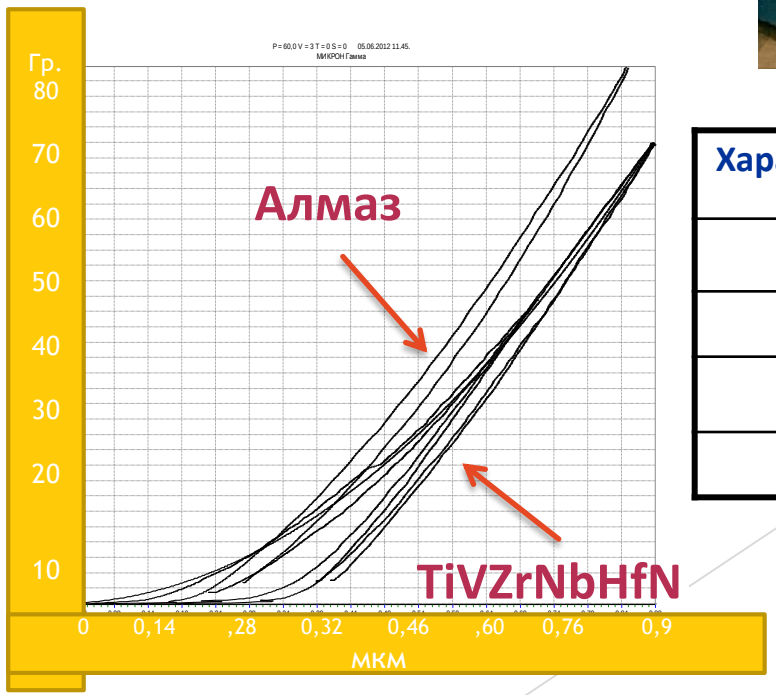
Розроблена технологія виготовлення мішеней з полікомпонентних сплавів для модернізованої установки «БУЛАТ-6»

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
$(FeCoNiAlVMo)_2O_3$	Оксидне	33±4	400±5	0,045

Отримані рекордні показники твердості

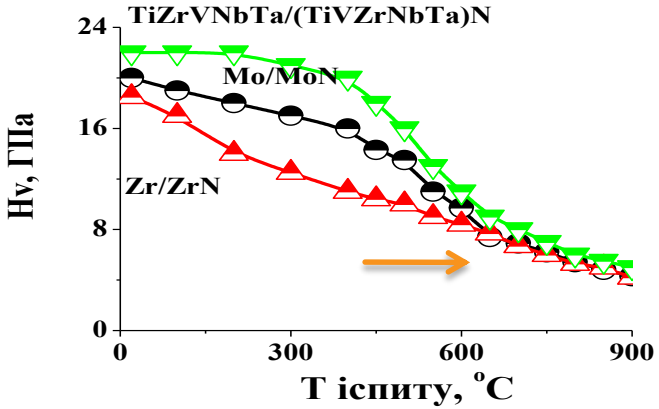
Вплив технології напилення та технологічних параметрів на властивості нітридних покриттів на основі сплаву TiVZrNbHf

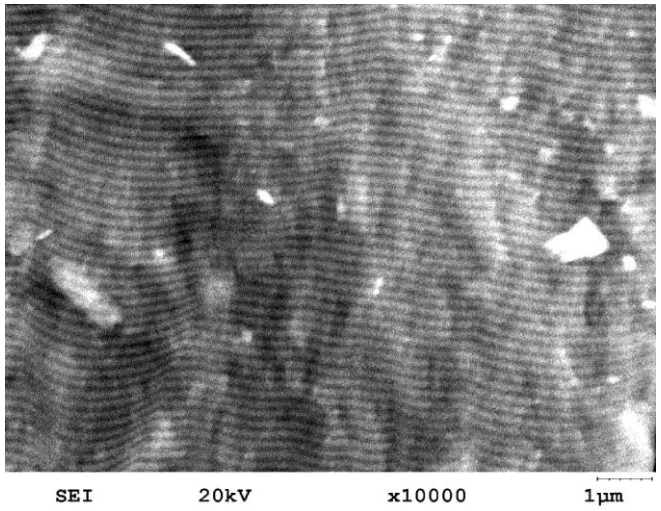


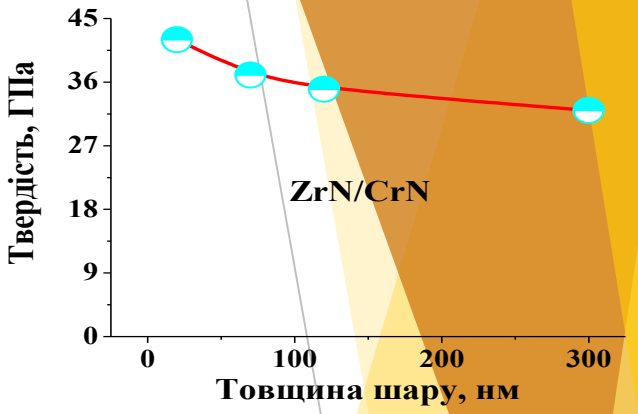


Характеристики	Алмаз	(TiVZrNbHf)N
H, ГПа	98,5	64
E_r, ГПа	547	430
E, ГПа	1004	650
σ_{es}, ГПа	55,2	34,7

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

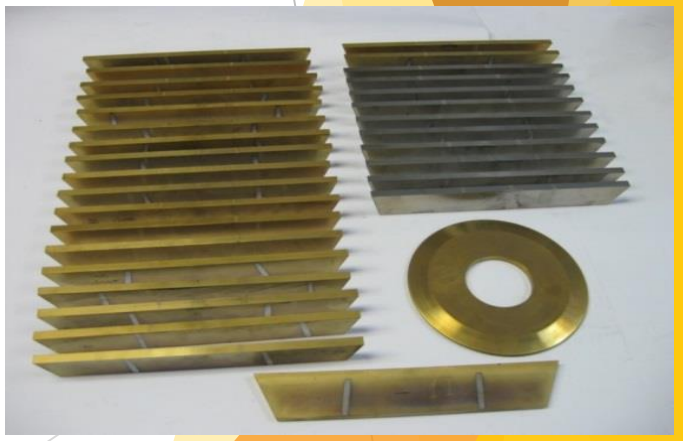






Накатні ролики з TiN/CrN покриттям

Матриця для штампування з TiN/MoN покриттям



Ножі з Р6М5, зміцнені ZrN/TiN (на рис. зліва) та TiN/Mo_2N (справа)

US pat. № 4.554.201, 1985 Multylayer coating of metal-cutting tools. .A.Andreyev та інш.; А.с. № 1352825 1987 Сверхтвердый многослойный материал. Андреєв А.А., та інш.

Основні висновки

- Створено теоретичні основи формування граничнозміцнених станів з використанням концепції “корисного легування“; експериментально підтверджено можливість досягнення „теоретичної” міцності (твердості).
- Розроблено методологію експресної оцінки рівня зміцнення і структурного стану металів та покриттів методами автоматичного індентування.
- З’ясовано закономірності впливу електронної концентрації, ентальпії змішування, параметру гратки, дисторсій на структуру та властивості полікомпонентних сплавів. Запропоновано підходи для вибору складів полікомпонентних сплавів з необхідними фізико-механічними властивостями.
- Започатковано новий напрямок у матеріалознавстві – розроблення полікомпонентних (високоентропійних) інтерметалідів та сполук з унікальними властивостями.
- Встановлено природу аномально високого твердорозчинного атермічного зміцнення та принципову можливість розробки новітніх високоентропійних сплавів (ВЕСів), здатних замінити сплави типу Inconel та Heynes для температур експлуатації 800-1050 ^{o}C та вище.

- Створено низку жароміцних, жаростійких та водночас пластичних середньоентропійних сплавів на основі ніобію із зниженою питомою вагою (6,4-7,2 г/см^3) з можливістю експлуатації при температурах 1150-1200 ^{o}C; відпрацьована технологія лазерного зварювання.
- Отримано композиційний матеріал «ВЕС-оксидне волокно», який має високі характеристики міцності при 1200 ^{o}C на рівні 250 МПа.
- Запропоновано полікомпонентні сплави для кріогенного застосування, у яких поєднуються високі характеристики міцності та пластичності.
- Розроблено технологію виготовлення катодів та оптимізовано технологічні параметри вакуумно-дугового напилення, які дозволяють отримати одно- та багатошарові високоентропійні металеві, нітридні, карбідні та оксидні покриття з рекордними фізико-механічними властивостями при товщині від 4 до 100 мкм.
- Розроблена промислова технологія нанесення високоентропійних нітридних надтвердих покриттів на різні типи інструменту для лезвійної обробки жароміцних сталей.
- Створено нові матеріали з ефектом пам’яті форми при підвищених температурах, які, завдяки наявності дисторсій кристалічної гратки, демонструють стабільні властивості в інтервалі температур до 650 ^{o}C.

Практичне використання

Високий рівень отриманих результатів по розробленню багатоелементних жароміцних, жаростійких сплавів з низькою питомою вагою 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 $\rho < 7$ г/см^3; $\sigma_{0,2} \geq 500$ МПа при 1000 ^{o}C отримано сплав з $\rho = 6,35$ г/см^3; $\sigma_{0,2} = 860$ МПа при 1000 ^{o}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 ^{o}C (розробка для впровадження у КНР);
  розроблено жароміцний і жаростійкий сплав та виготовлено конструкцію з нього, яка пройшла стендові випробування при температурі 1200 ^{o}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 ^{o}C;

сплав, що деформується, для корпусних виробів з міцністю не менше 60 МПа при 1250 ^{o}C;

спільно з АТ «ТіТехнолоджи» розроблена технологія аргонно-дугової виплавки промислових заготовок для литва робочих та соплових лопаток газотурбінного двигуна ДП «Івченко-Прогрес».

•Технологія нанесення надтвердих покриттів (TiVZrNbHfTa)N на сталі Р6М5К5МП та Р18 передана для використання державному підприємству ХМЗ «ФЕД». Встановлено збільшення працездатності 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 TiNiHfNb з оборотною високотемпературною пам'яттю форми у 2 % при температурах вищих за 150 ^{o}C.

•Підписано протокол наміру з Пекінським інститутом авіаційних матеріалів стосовно проектування та дослідження складу жароміцних високоентропійних сплавів, їх структури та властивостей на загальну суму 490 000 $.

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

СОГЛАСОВАНО
Главный инженер ННЦ ХФТИ
М.В. Соединатров

УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер ГП ХМЗ «ФЭД»
В.А. Фадеев
29.11.2012

АКТ
ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ ДОЛБЯКОВ
ИЗ СТАЛИ Р6М5К5МП С ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫМ
ПОКРЫТИЕМ TiZrNbVHfN

Долбяки в количестве 5 шт. из быстрорежущей стали Р6М5К5МП с высокоэнтропийным покрытием TiZrNbVHfN, нанесенным в ННЦ ХФТИ в 2012 г., устанавливались на станке для нарезания зубьев на детали из стали 16ХН3ВФМБ-Ш (HRC 28…32).

Допуск на профиль эвольвенты – 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 — А.В. Фадеев
Главный технолог — Н.А. Круговой

От ННЦ ХФТИ
Ведущий научный сотрудник — А.А. Андреев
Младший научный сотрудник — В.А. Столбовой
Инженер-исследователь — И.В. Сердюк

УЗГОДЖЕНО
Гол. інженер ННЦ ХФТІ
М.В. Соединатров

ЗАТВЕРДЖУЮ
Гол. інженер ТОВ «Київ-Профіль»
Я.О. Фікс
25.03.2010

АКТ
ВИРОБНИЧИХ ВИПРОБУВАНЬ ПУАНСОНІВ
ІЗ СТАЛІ Х12МФ З БАГАТОШАРОВИМ ПОКРИТТЯМ
З ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВА TiZrNbVHf

Поверхня пуансонів з інструментальної сталі 1.3343 (Р6М5) була зміцнена в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» для підвищення ресурсу роботи. Зміцнення поверхні пуансонів здійснювалося в модернізованій вакуумно-дуговій установці типу «Булат-6» шляхом нанесення багатошарових високоентропійних покриттів (TiZrNbVHf)N/CrN. Кількість зміцнених пуансонів діаметром 2 мм і 3 мм заввишки 72 мм склало 150 штук.

Виробничі випробування в ТОВ «Київ-Профіль» були проведені в січні-березні на прокатно-пробивних лініях ЛНА-300 і ЛПВ-300 при здійсненні пробивання отворів в сталевих стрічках 08кп і 08Ю товщиною 0,2 ... 0,25 мм. Випробування пуансонів закінчувалися при появі задирок або зміні діаметра на оброблюваному матеріалі.

Випробування показали, що працездатність пуансонів з покриттям збільшилася в 3-4 рази в порівнянні з пуансонами без покриттів.

От ООО «Київ-Профіль»
Начальник виробництва — Д. Г. Джавахадзе
Інженер-конструктор — О. М. Лавриненко

От ННЦ ХФТІ
Начальник лабораторії — В. О. Столбовий
Провідний науковий співробітник — А. О. Андреєв
Старший науковий співробітник — І. В. Сердюк
Провідний інженер-дослідник — А. В. Доломанов

Покриття на основі сплавів (TiVZrHfNb)N, (TiVZrTaHfNb)N, (TiVZrHfNb)N/CrN

Представлений цикл робіт узагальнює принципово важливі наукові та методологічні досягнення, які отримані авторами на новому для світового матеріалознавства напрямку, пов’язаному із розробкою нового класу полікомпонентних (у тому числі високоентропійних) матеріалів і практично важливі результати, що вже використовуються вітчизняними підприємствами високотехнологічного спрямування.

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

Публікації авторів циклу добре відомі вітчизняній та світовій науковій спільноті.

Кількість публікацій: 234, в т.ч. 6 монографій, 1 підручник, 227 статей (177 – у англомовних журналах з імпакт-фактором). Загальна кількість посилань на публікації авторів / h-індекс роботи, згідно баз даних, складає відповідно: Web of Science – 1947/20, Scopus– 2225/22, Google Scholar –3958/30.