

ЗАСТОСУВАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ У ТЕНЗОСЕНСОРАХ

Павло Гамула, доцент, к.т.н., PhD, Михайло Мигаль, аспірант,

Національний університет «Львівська політехніка», Україна;

e-mail: pavlo.r.hamula@lpnu.ua

Анотація

Проведено дослідження фізико-хімічних характеристик високоентропійного сплаву MoNbTaVW та потенціал його застосування в тензометричних сенсорах для моніторингу стану композиційних конструкцій, зокрема вітрових турбін. Проаналізовано можливості використання цього матеріалу для забезпечення точності вимірювань механічних напружень, зважаючи на його термостійкість, стійкість до корозійних впливів і радіаційного випромінювання. Доведено, що MoNbTaVW демонструє стабільність структури при високих температурах, перевищуючи показники традиційних металів, що застосовуються в сенсорних системах. Особливу увагу приділено питанням сумісності сплаву з композиційними матеріалами, такими як полімери, армовані вуглецевим (CFRP) і скловолокном (GFRP), для запобігання деламінації та мінімізації залишкових напружень. Проаналізовано механізми впливу дефектної структури матеріалу на електричний опір, що має ключове значення для стабільності роботи тензосенсорів. Доведено, що унікальна кристалічна структура високоентропійного сплаву сприяє зниженню міграції вакансій, що забезпечує довготривалу стабільність електричних характеристик. Розглянуто методи нанесення плівкових покриттів MoNbTaVW, які впливають на чутливість сенсорів. Проведено аналіз процесів магнетронного розпилення для формування тонких плівок зі збереженням однорідності та мінімальним рівнем залишкових напружень. Доведено, що контроль параметрів осадження, зокрема робочого тиску та температури субстрату, суттєво впливає на електромеханічні властивості матеріалу. Також проаналізовано можливості калібрування тензосенсорів, зокрема врахування ефектів викривлення при біаксіальному навантаженні. Доведено, що застосування математичних моделей, заснованих на теорії балки Ейлера-Бернуллі, дозволяє зменшити похибку вимірювань за рахунок точнішого визначення напружень у структурі. Отримані результати свідчать про те, що застосування високоентропійного сплаву MoNbTaVW у складі сенсорних систем дозволяє підвищити їхню довговічність, чутливість та стабільність в умовах експлуатації вітроенергетичних установок.

Ключові слова:

Електричний Опір, Композиційні Матеріали, Біаксіальне Навантаження, Магнетронне Розпилення, Калібрування Сенсорів, Вітрові Турбіни.

1. Вступ

Високоентропійні сплави (ВЕСи) привертають значну увагу завдяки унікальному поєднанню механічних, термічних та хімічних властивостей, що робить їх перспективними для застосування в екстремальних умовах. Їхня термічна стабільність, висока температура плавлення, видатна механічна міцність, висока ударна в'язкість, стійкість до окислення та корозії роблять їх об'єктом активних досліджень і розробок. Ці властивості значною мірою залежать від конкретного хімічного складу та методу синтезу. Однією з важливих галузей використання ВЕСів є тензометричні сенсори, де матеріали повинні забезпечувати високу стабільність характеристик у широкому діапазоні температур, витримувати механічні навантаження та протидіяти корозійним впливам.

2. Постановка проблеми

Інтеграція тензосенсорів у композитні системи супроводжується низкою проблем, зокрема необхідністю узгодження коефіцієнтів теплового розширення, мінімізації структурних дефектів та збереження точності вимірювань у довготривалій перспективі. Врахування цих факторів є критичним для розробки надійних тензосенсорів, здатних ефективно працювати в складних експлуатаційних умовах.

3. Мета дослідження

Метою статті є дослідження фізико-хімічних властивостей високоентропійного сплаву MoNbTaVW та розглядання потенціалу його використання у структурі тензосенсора для моніторингу стану виготовлених з армованих вуглецевим волокном полімерів лопатей вітрових турбін.

4. Викладення основного матеріалу дослідження

Високоентропійні сплави (ВЕСи) в останній час все частіше постають в якості класу матеріалів з притаманним високим потенціалом для використання у деформаційних сенсорах (тензосенсорах) для систем, у структуру яких входять комплексні композитні матеріали, які характеризуються схильністю деформуватися за певних умов. У поточному дослідженні розглядатиметься сплав MoNbTaVW, якому притаманна унікальна комбінація властивостей, які роблять його потенційно ефективним у середовищах, які характеризуються екстремальними температурними умовами, високим механічним навантаженням та корозійними впливами.

MoNbTaVW визначається здатністю зберігати структурну цілісність при температурах до 1500°C, значно перевищуючи поріг кристалізації чистого вольфраму на приблизно 400°C. Така термальна стабільність в першу чергу підкріплюється високою енергією утворення вакансій (областей у межах ґратки, в яких відсутній один, або декілька атомів) приблизно 3.48 eV., що результує у вигляді меншої дифузії атомів, оскільки знижена концентрація вакансій при вищих температурах мінімізує індуктивний мікроструктурний дрейф [1]. Загалом така властивість йде паралельно із надійністю тензосенсорних вимірювань. Більш того, потенційно корисним є факт, який полягає у сумісності коефіцієнту теплового розширення (coefficient of thermal expansion – CTE) з керамічними композитами, як карбідами кремнію (SC) та бору (B₄C). Близьке узгодження CTE означає, що не відбуватиметься явище деламінації шарів всередині композитного матеріалу, або між сенсором, та створюватиметься міцна адгезія між ними. У даному контексті важливим є врахування поведінки теплового подовження, яке виражається за посередництва лінійного співвідношення:

$$\Delta l/l_0 = \alpha \Delta T \quad (1)$$

де $\Delta l/l_0$ являє собою відносну зміну у довжині, α репрезентує CTE, ΔT відповідає коливанням температури. Як вже було зазначено, у рамках застосування із композитними матеріалами, забезпечення того, що тензосенсор матиме α змінну, сумісну із керамічною матрицею є критично важливим з метою уникнення термомеханічної напруги. Враховуючи це, модель на базі параметра Грюнайзена (γ_G) та рівняння стану Бірча–Мурнагана третього порядку надає змогу сполучити температуру Дебая (θ_D) із стисненням ґратки. Цей взаємозв'язок наводиться таким чином:

$$\theta_D(V) = \theta_{D_0} \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\gamma_G} \quad (2)$$

при чому співвідношення між тиском та об'ємом виражається так:

$$P(V) = \left(\frac{3}{2} \right) B \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-7/3} - \left(\frac{V}{V_0} \right)^{-5/3} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B' - 4) \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} - 1 \right] \right\} \quad (3)$$

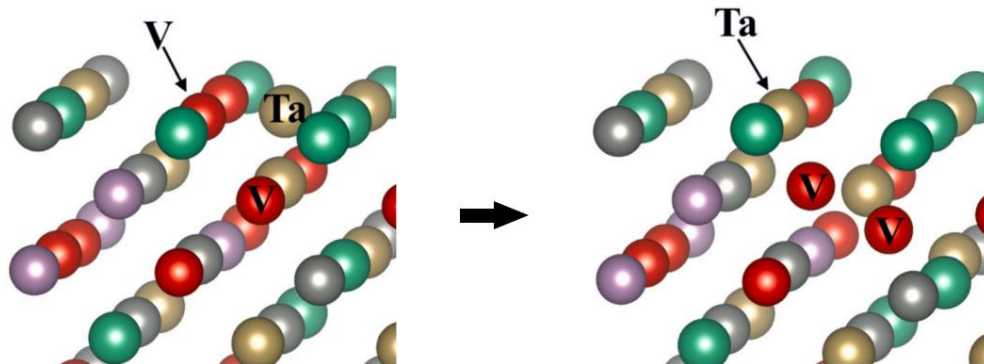
де B позначає модуль всебічного стиску, B' – його похідну за тиском, а V_0 є опорним (референтним) об'ємом матеріалу. Ці формулювання створюють основу для передбачення поведінки ВЕСу, забезпечуючи, що сенсор стабільно працюватиме навіть за умов значного термічного циклування, що є необхідним у контексті застосування, наприклад, у моніторингу лопатей турбін і компонентів гіперзвукових апаратів [2,3].

MoNbTaVW суміщає в собі високотемпературну міцність вольфраму та характерну ефективну деформацію ґратки, зумовлену наявністю ванадію, оскільки його великий невідповідний об'єм сприяє порушенню регулярного узгодження атомів, покращуючи резистивність сплаву до тріщин та переломів за умов високих напруг. Наявність таких характеристик у матеріалі робить його незамінним у випадку застосувань в композитних системах на базі полімерів, армованих вуглецевим волокном (carbon fiber reinforced polymers – CFRP) та армованих склом (glass fiber-reinforced polymer – GFRP). Загальна ефективність з точки зору стійкості до механічних навантажень може бути представлена як поєднання притаманної вольфраму міцності та додаткового ефекту зміцнення, спричиненого спотвореннями кристалічної ґратки. Механічна реакція може бути змодельована за врахування критичної напруги σ_c , яка є підвищеним параметром невідповідності ґратки δ , який також є функцією вмісту ванадію. Ефективна границя плинності ($\sigma_{y,eff}$) далі апроксимується таким виразом:

$$\sigma_{y,eff} \approx \sigma_{y,W} + k\delta \quad (4)$$

де $\sigma_{y,W}$ позначає границю плинності чистого вольфраму, а k є константою пропорційності.

Маючи об'ємноцентровану (body-centered cubic – BCC) структуру ґратки, MoNbTaVW відіграє роль захисного матеріалу від інтенсивних нейтронного та іонізуючого випромінювань. Дефекти, спричинені такими впливами у випадку з матеріалами з іншими ґратковими структурами, накопичуються та знижують ефективність з часом. Сплаву MoNbTaVW притаманна висока енергія формування як для обох вакансій, так і для пар Френкеля (оцінюється у близько 7.34 eV). Наявність ванадію сприяє утворенню міжатомних (“ванадій-ванадій”) розщеплень, що зображено на рисунку:



Ці розщеплення між атомами відіграють роль центрів повторного зв'язування, знижуючи концентрацію дефектів у стаціонарному стані та пригнічуючи набухання пор [5]. Динаміка повторного зв'язування може бути вираженою за допомогою спрощеного рівняння швидкості, де концентрація дефектів D змінюється згідно з:

$$\frac{dD}{dt} = G - R(D) \quad (5)$$

де G репрезентує швидкість генерації дефектів за умов випромінювання, та $R(D)$ – швидкість повторного зв'язування, посилена наявністю розщеплень між атомами. Висока швидкість зв'язування передбачає, що електричні та механічні властивості залишатимуться здебільшого незмінними.

Щодо хімічної стійкості, MoNbTaVW притаманна властивість, яка передбачає формування захисних оксидних шарів, головним чином за рахунок ніобію, танталу та вольфраму (Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , WO_3), роблячи його відносно хімічно стабільним в морських умовах, конкретно у фундаментах офшорних вітрових турбін. Оксидативна резистивність диктується термодинамічною стабільністю, яка виражається у вигляді низької вільної енергії Гіббса для формування оксидів окремих компонентів сплаву (ΔG_{ox}) [6]. Узагальнення даного аспекту представляється так:

$$\Delta x^2 = k_p t \quad (6)$$

у даному виразі Δx представляє товщину оксидного шару, а k_p є константою параболічної швидкості, низьке значення якої означає повільне формування оксидної плівки на MoNbTaVW.

Ключовою вимогою у контексті високоєфективних тензосенсорів є їхня здатність виявляти малі зміни в характері напруги функціональних компонентів конструкції, виходячи зі змін у електричному опорі. У розглядуваному ВЕСі, цей критерій виконується за посередництва комбінації високої конфігураційної ентропії та залежних від дефектів механізмів розсіювання електронів. Загальний електричний опір (ρ_{total}) сплаву може бути представлений в якості суми залишкового напруження (ρ_{res}) та впливу s-d розсіювання (ρ_{sd}):

(7)

де $N(E_F)$ позначає щільність станів електронів на рівні Фермі, α та β представляються в якості коефіцієнтів, які реєструють відносні впливи залишкового опору та залежні від температури процеси розсіювання. Низька рухомість вакансій у сплаві також гарантує, що відбуватиметься мінімальний дрейф опору з часом.

Останнім релевантним у рамках цього дослідження, але не менш важливим аспектом високоентропійного сплаву MoNbTaVW вважається його здатність до самовідновлення (self-healing) [7]. Ця здатність обумовлюється тими самими динаміками дефектів, які є причиною його стійкості до впливів іонізаційного випромінювання. Як вже було згадано, ванадій, який характеризується стійкою схильністю до формування міжатомних розщеплень у ґратці, спрощує рекомбінацію мікродефектів без необхідності зовнішнього енергетичного бар'єру активації [8]. Узагальнення даного механізму здійснюється з використанням чистої концентрації дефектів, яка підтримується на низькому рівні рівноваги, і таким чином зберігаються функціональні властивості сенсора. Динаміка мікродефектів виражається таким чином:

$$D_{eq} \sim \frac{G}{(R_0 + \delta R)} \quad (8)$$

де R_0 відповідає внутрішній швидкості рекомбінації, в той час як δR позначає міжатомні розщеплення. Відсутність значного енергетичного бар'єру для міграції дефектів передбачає можливість постійного "лікування" матеріалу.

Як правило, ВЕСи, які інтегруються у структуру тензосенсорів, мають форму тонких плівок. Критично важливими параметри плівок, які впливають на ефективність матеріалу, є товщина, метод нанесення, міцність адгезії, залишкові напруження, питомий електричний опір, морфологія поверхні та мікроструктурна стабільність. У випадку тензосенсорів на базі MoNbTaVW, оптимальна товщина плівки відповідає діапазону між 200 та 500 nm [9]. Тонші плівки, приблизно 100 nm, можуть підвищити коефіцієнт чутливості сенсора (деформації), тим не менш маючи проблеми із аспектами, пов'язаними з адгезією, або із механічною крихкістю. Хоча товщі плівки, які перевищують 1 μm , знижують чутливість та спричиняють опосередковані напруженнями деформації. Метод нанесення визначає щільність плівки, її однорідність та концентрацію дефектів. Серед доступних технологій, RF/DC магнетронне розпилення є найефективнішим для досягнення низької пористості та високої адгезивності до субстратів. Під час нанесення, робочий тиск типово підтримується в діапазоні 1 та 5 mTorr, при чому температура субстрата має сягати від кімнатної температури до 600°C, в залежності від необхідних мікроструктурних властивостей – вищі температури спричиняють підсилений ріст зерен, що знижує питомий електричний опір, але водночас може підвищувати крихкість матеріалу.

Підвищення адгезивності типово здійснюється із застосуванням адгезійного шару 5–10 nm титану або хрому перед нанесенням високоентропійної плівки. Значення залишкового напруження як правило відповідає ± 100 МПа, відповідно до сили розпилення та умов нанесення. Питомий електричний опір коливається від 40 до $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Чутливість до деформацій, яка кількісно визначається тензосенсорним фактором, зазвичай перебуває у значеннях 2-4.

Враховуючи міжфазну зсувну напругу, передбачається, що ефективна напруга, яка переноситься з композитного матеріалу до ВЕС-плівки являє собою функцію товщини плівки (t_f), її модуль Юнга (E_f), та характерної довжини (L), до якої застосовується деформація. У даному випадку напруга зсуву (τ) виражається наступним чином:

$$\tau = \left(\frac{E_f \cdot t_f}{L} \right) \cdot \varepsilon \quad (9)$$

де ε репрезентує застосовану деформацію до композиту. У цьому формулюванні, враховуючи, що τ перевищить критичну силу адгезії, забезпечуватиметься цілісність сенсору [10].

Беручи більш конкретно до уваги тензосенсорний фактор (gauge factor – GF), який відображає електромеханічну реакцію системи, визначаючи відносну зміну в опорі ($\frac{\Delta R}{R_0}$) на одиницю деформації (ε), ефективна напруга, застосована до плівки (ε_{eff}), має бути прямо пропорційною до напруги, застосованої до композиту (ε_{comp}), опосередковуючись ефективним коефіцієнтом зчеплення (C_{eff}):

$$\varepsilon_{eff} = C_{eff} \cdot \varepsilon_{comp} \quad (10)$$

Таким чином, результат сенсору може виражатися так:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = GF \cdot \varepsilon_{eff} \quad (11)$$

В межах цього формулювання, коефіцієнт зчеплення залежить від ступеня міжфазної адгезії та механічного опору між плівкою та композитом [11].

У контексті поточного дослідження розглядатиметься застосування ВЕСів для виявлення пошкоджень у лопатях вітрових турбін, головними матеріалами у виготовленні яких є GFRP та CFRP. У зв'язку із складністю структури лопатей, та їхньої композиції, кожний вид пошкодження може бути викликаний декількома причинами. Тож, типові види пошкоджень включають:

- тріщини на задній кромці – є типовими, виникаючи в області з'єднання двох половин оболонки лопаті, проявляючись у вигляді поздовжніх, або поперечних дефектів;
- пошкодження від блискавок – залишається значною загрозою, незважаючи на впроваджені ІЕС 61400-24 стандартів. CFRP, будучи сильно вразливим до блискавок, особливо в умовах високогір'я у вітрових електростанціях, типово зазнає повної втрати функціональних властивостей при ударах блискавок в межах одного метра від кінчика лопаті. Поверхневі контамінанти, як бруд, солі можуть виконувати роль рецепторів струму, згублюючи ефект пошкодження;
- корозія та забруднення передньої кромки – підвищують аеродинамічний опір та знижують річне енерговиробництво до 25%. Дощові краплі, град та інші повітряні частинки сприяють декомпозиції поверхні лопаті, в той час як фактори навколишнього середовища у вигляді вологості та накопичення комах надалі прискорюють деградацію. З часом, повторення описаних факторів сприяє створенню ямок та канавок;
- обмерзання лопатей – навіть незначне накопичення льоду змінює форму лопаті, також підвищуючи опір та турбулентність. Накопичення льоду також може спричинити масовий дисбаланс у структурі, що може впливати у вигляді нерегулярних вібрацій, які підвищують швидкість зношування інших деталей [12].

З метою точної фіксації розподілення деформацій, тензосенсор налаштовується за принципом вимірювального моста Уїтстона (Wheatstone bridge) [13], компенсуючи температурні варіації та забезпечуючи диференційне вимірювання механічних навантажень. Механічні навантаження застосовуються за посередництва контрольованого біаксіального тесту на втому, симулюючи реалістичні операційні навантаження у лопатях вітрових турбін [14]. Тензосенсор піддається навантаженню у площині згину та в поперечному напрямку, впливаючи на окремі компоненти, які мають бути розділеними для точного вимірювання, яке досягається завдяки калібраційному методу, який враховує викривлення, та який походить від теорії балки Ейлера-Бернуллі [15]. Реакції на деформації у різних положеннях тензосенсорів вздовж лопатів зіставляється зі згинальними моментами за допомогою узагальненого оберненого перетворення матриці деформації-викривлення:

$$\begin{bmatrix} \kappa_x \\ \kappa_y \end{bmatrix} = B \begin{bmatrix} \varepsilon_1 - \varepsilon_{10} \\ \varepsilon_2 - \varepsilon_{20} \\ \vdots \\ \varepsilon_n - \varepsilon_{n0} \end{bmatrix} \quad (12)$$

де κ_x та κ_y відображають основні викривлення композитної структури, а B є матрицею перетворення, вилученою з калібраційних навантажень.

5. Висновок

Високоентропійні сплави (ВЕС) є перспективним класом матеріалів, що поєднують унікальні фізико-механічні властивості, такі як висока термічна стабільність, міцність, стійкість до окислення та корозії. Їхній склад і методи синтезу відіграють ключову роль у визначенні кінцевих характеристик, що робить ВЕС предметом активних досліджень. Завдяки своїм винятковим властивостям, ці сплави знаходять застосування в аерокосмічній галузі, промислового обладнанні та системах енергогенерації, що відкриває нові горизонти для інженерних і технологічних розробок.

Конфлікт інтересів

Автори заявляють, що фінансових чи інших потенційних конфліктів щодо цієї роботи немає.

Список використаної літератури

- [1] S. El-Hadad, "High Entropy Alloys: The Materials of Future", *International Journal of Materials Technology and Innovation*, 2022, Vol. 2, doi:10.21608/IJMTI.2022.118565.1046.
- [2] J. Stewart, J. Startt, R. Dingreville, "A molecular dynamics study on the Mie-Grüneisen equation-of-state and high strain-rate behavior of equiatomic CoCrFeMnNi", *Materials Research Letters*, 2023, Vol. 11, pp. 1055-1062, doi:10.1080/21663831.2023.2280635.
- [3] T. Katsura, T. Tange, "A Simple Derivation of the Birch–Murnaghan Equations of State (EOSs) and Comparison with EOSs Derived from Other Definitions of Finite Strain", *Minerals*, 2019, Vol. 9, p. 745, doi:10.3390/min9120745.

- [4] A.X. Lin-Vines, J. Wilson, A. Fraile, L. Evitts, M.J.D. Rushton, J.O. Astbury, W.E. Lee, S. Middleburgh, "Defect behaviour in the MoNbTaVW high entropy alloy (HEA)", *Results in Materials*, 2022, Vol. 15, p. 100320, doi:10.1016/j.rinma.2022.100320.
- [5] Z. Fan, T. Yang, B. Kombaiah, X. Wang, P. Edmondson, Y. Osetsky, K. Jin, C. Lu, H. Bei, L. Wang, K. More, W. Weber, Y. Zhang, "From suppressed void growth to significant void swelling in NiCoFeCr complex concentrated solid-solution alloy", *Materialia*, 2020, Vol. 9, p. 100603, doi:10.1016/j.mta.2020.100603.
- [6] A. Krishna, N. Radhika, A. Pramanik, N. Jeyaprakash, "Experimental study on microstructural and corrosion behaviors of friction stir processed steel with CoCrFeCuTi HEA reinforcement and effect of annealing", *Science China Technological Sciences*, 2024, Vol. 68, doi:10.1007/s11431-023-2606-1.
- [7] S. Zhang, N. van Dijk, S. van der Zwaag, "A Review of Self-healing Metals: Fundamentals, Design Principles and Performance", *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, Vol. 33(9), pp. 1167-1179, doi:10.1007/s40195-020-01102-3.
- [8] R. Gray, M. Rushton, S. Murphy, "Molecular dynamics simulations of radiation damage in YBa₂Cu₃O₇", *Superconductor Science and Technology*, 2022, Vol. 35, doi:10.1088/1361-6668/ac47dc.
- [9] A. Xia, R. Franz, "Thermal Stability of MoNbTaVW High Entropy Alloy Thin Films", *Coatings*, 2020, Vol. 10, p. 941, doi:10.3390/coatings10100941.
- [10] H. Quang, D. Nguyen Trong, N. Cuong, B. Tinh, H. Duc, C. Van, U. Sarac, Ş. Tălu, "Determination of Young modulus and stress-strain curve for single Fe and binary FeC interstitial alloy", *Journal of Composites Science*, 2022, Vol. 6, pp. 1-17, doi:10.3390/jcs6090250.
- [11] M. Zolfipour Aghdam, N. Soltani, A. Kochuri, H. Asemani, "A new Gauge-Factor formula to Reach Stable Sensitivity in New Strain-Gauge Sensors", *Journal Name*, 2022, Vol. X, pp. XX-XX.
- [12] W. Wang, Y. Xue, C. He, Y. Zhao, "Review of the Typical Damage and Damage-Detection Methods of Large Wind Turbine Blades", *Energies*, 2022, Vol. 15(15), p. 5672, doi:10.3390/en15155672.
- [13] G. İrsel, "Research on electrical strain gages and experimental stress analysis: Case study for a full Wheatstone bridge", *Journal Name*, 2021, Vol. 12, pp. 783-792, doi:10.24012/dumf.1051434.
- [14] T. Lake, J. Hughes, M. Togneri, A. Williams, P. Jeffcoate, R. Starzmann, N. Kaufmann, I. Masters, "Strain gauge measurements on a full-scale tidal turbine blade", *Renewable Energy*, 2021, pp. 985-996, doi:10.1016/j.renene.2021.01.137.
- [15] D. Lisitano, J. Slavič, E. Bonisoli, M. Boltežar, "Strain proportional damping in Bernoulli-Euler beam theory", *Mechanical Systems and Signal Processing*, 2020, Vol. 145, p. 106907, doi:10.1016/j.ymssp.2020.106907.