

*к.т.н. Кучма С.Н.,
Стародубов С.Ю.
(ДонГТУ, г. Алчевск, Украина)*

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СПЕЦИАЛЬНЫЕ ТЕРМОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ЭЛИНВАРОВ

В статті на підставі літературних джерел виконано аналіз впливу хімічних елементів на міцність та термопружні властивості елінварів. З метою прогнозування та керування зазначеними властивостями новостворюваних сплавів запропоновано методологічний підхід до їх розробки.

Ключові слова: *елінвар, добротність, термопружні властивості, температурний коефіцієнт модуля пружності, температурний коефіцієнт частоти, комбінована деформаційно-термічна обробка, достарювання, інтерметалідна фаза.*

В статье на основе литературных источников выполнен анализ влияния основных химических элементов на прочностные и термоупругие свойства элинваров. С целью прогнозирования и управления указанными свойствами во вновь создаваемых сплавах предложен методологический подход к их разработке.

Ключевые слова: *элинвар, добротность, термоупругие свойства, температурный коэффициент модуля упругости, температурный коэффициент частоты, комбинированная деформационно-термическая обработка, достаривание, интерметаллидная фаза.*

Введение. В электронной и радиоэлектронной промышленности широко применяются прецизионные сплавы с особыми термоупругими свойствами: с положительным и близким к нулевому значению температурным коэффициентом модуля упругости (ТКМУ) или температурным коэффициентом частоты (ТКЧ), т.е. элинварные сплавы.

Использование элинварных сплавов для изготовления упругочувствительных элементов позволяет существенно снизить температурную чувствительность аппаратуры и, соответственно, исключить необходимость проведения термостатирования. Это повышает точность измерений, упрощает конструкцию изделий и приборов, облегчает их эксплуатацию.

Вместе с тем, в промышленной практике получены данные, позволяющие полагать, что в элинварных сплавах даже незначительные колебания химического состава от одной плавки к другой, а также в пределах одной плавки вследствие ликвационных явлений, оказывают большое влияние на величину и стабильность ТКМУ и ТКЧ [1 – 3]. Этим обуславливается большой интерес к изучению влияния легирующих элементов на специальные термоупругие свойства элинварных сплавов.

Целью работы является анализ влияния легирующих элементов на специальные термоупругие свойства дисперсионно-твердеющих элинварных сплавов для разработки и создания на этой основе новых элинваров с высоким уровнем специальных термоупругих свойств.

Изложение основного материала. Впервые элинварный эффект был обнаружен в сплавах системы Fe–Ni, содержащих от 29 до 45% никеля. Наибольший интерес представляют сплавы с концентрациями никеля 29 и 45%, поскольку они характеризуются нулевыми значениями ТКМУ, и, следовательно, при нагреве модуль упругости ведёт себя оптимальным образом – сохраняет стабильность во всей температурной области ферромагнитного состояния (вплоть до точки Кюри).

Однако бинарные железоникелевые сплавы характеризуются сильно выраженной зависимостью ТКМУ от концентрации никеля (рисунк 1). Уже незначительные отклонения в содержании никеля (даже в пределах колебаний плавочного состава) приводят к резкому изменению значения ТКМУ и его заметному отличию от нуля. Из-за сложности получения столь точного химического состава указанные сплавы не нашли практического применения.

Легирование сплавов системы Fe–Ni хромом делает зависимость ТКМУ от содержания никеля менее выраженной. Это позволяет получать в одноимённых сплавах различных плавов устойчивое значение ТКМУ, близкое к нулевому [4].

Первым сплавом элинварного типа, нашедшим практическое применение, был сплав 36НХ, содержащий 36% никеля и 12% хрома. Следует отметить, что дальнейшее повышение концентрации хрома увеличивает риск образования немагнитной σ -фазы, отрицательно влияющей на прочностные и термоупругие свойства элинваров.

Структурно сплав 36НХ представлял собой однофазный твердый раствор (аустенит), состав которого не изменялся при термообработке. Основной эффект упрочнения в таком сплаве достигался только путем пластической деформации. Последующий последодеформационный нагрев практически не давал увеличения прочности, а при температуре выше 600°C происходило рекристаллизационное снятие наклепа. В результате этот сплав помимо очевидных достоинств имел и существен-

ные недостатки. Во-первых, он отличался пониженными прочностными свойствами, которые невозможно было улучшить термообработкой (сплав не являлся стареющим). Во-вторых, он имел относительно невысокую точку Кюри (около 100°C), что сужало его рабочий интервал температур. По этим причинам указанный сплав нашел довольно ограниченное использование на практике [5].

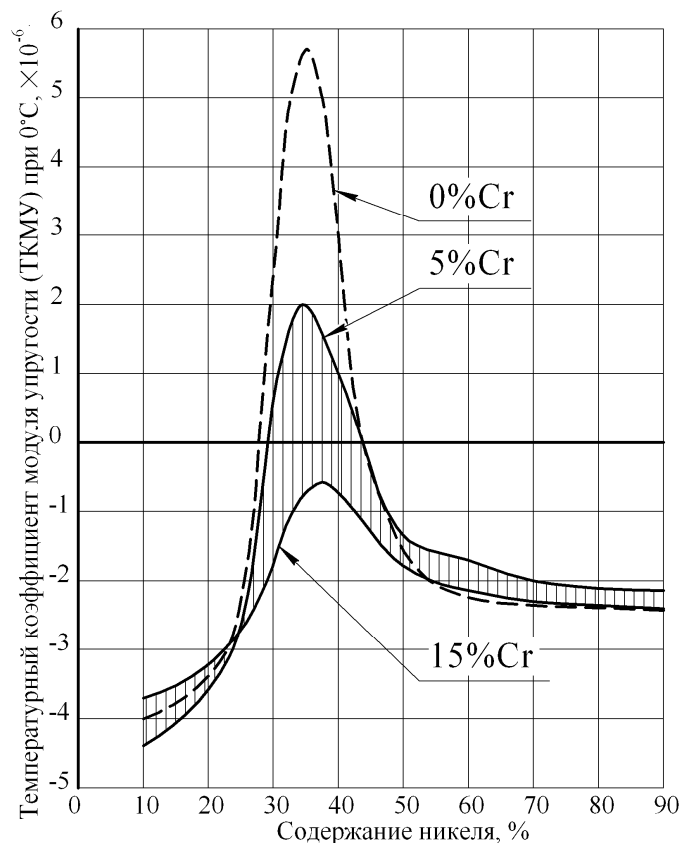


Рисунок 1 – Зависимость ТКМУ элинварных сплавов от концентрации никеля и хрома

Дальнейшая эволюция элинварных материалов состояла в разработке сплавов системы Fe – Ni – Cr с содержанием хрома 5 – 6% и никеля 42 – 45%. ТКМУ этих сплавов близок к нулю. Повышенное содержание никеля обеспечило расширение температурной области элинварности (никель повышает точку Кюри). Как отмечалось выше, присутствие хрома делало менее заметной концентрационную зависимость термоупругого коэффициента, а дополнительное легирование титаном (2,0 – 3,5%) и алюминием (0,5 – 1,2%) позволяло обеспечивать эффективное упрочнение путем старения. Необходимо отметить, что алюминий способствует существенному упрочнению сплава вследствие взаимодействия никеля, титана и алюминия, образующих γ' -фазу примерного состава

ва $[(\text{Ni},\text{Fe})_3(\text{Al},\text{Ti})]$ при старении. Добавка алюминия способствует стабилизации γ' -фазы и уменьшению эффекта возможной перестройки этой фазы в хрупкую η -фазу состава Ni_3Ti . Содержание углерода в таких сплавах сохранялось на минимальном уровне (обычно не более 0,05%). При большем содержании углерода при старении прежде всего будут образовываться не мелкодисперсные равномерно распределенные интерметаллиды типа $(\text{Ni},\text{Fe})_3(\text{Al},\text{Ti})$, а карбиды. К тому же выделение карбидов, как правило, происходит по границам зерен, что вызвало бы охрупчивание сплавов [6].

В некоторых случаях указанные композиции дополнительно легируются кобальтом (до 11 – 12%). Известны также примеры, когда часть никеля заменяется кобальтом: сочетание 30% Ni и 25% Co. В этих элинварах температурная стабильность модуля упругости сохраняется до $100^\circ - 400^\circ \text{C}$ [1].

Все практически используемые в настоящее время промышленные элинвары композиции Fe – Ni – Cr относятся к классическому типу дисперсионно-твердеющих сплавов. Среди них наибольшее распространение нашли сплавы марок 45НХТ, 46НХТ и 44НХМТ. Это ферромагнитные безуглеродистые стареющие сплавы с аустенитной структурой (ГЦК-решетка), основная выделяющаяся фаза – интерметаллид типа $\text{Ni}_3(\text{Ti}, \text{Al})$.

Рассмотрим более подробно каждый из этих сплавов.

Основными элементами элинварного сплава 45НХТ являются никель (~45%), хром (~6%), титан (~3%), алюминий (~1%). Сплав 45НХТ поставляется металлургической промышленностью в прутках $\varnothing 6...10$ мм и обладает в состоянии поставки низкими специальными термоупругими свойствами: добротностью 5 000 – 8 000 ед. и ТКЧ $(+3...-17) \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ в эксплуатационном диапазоне температур $-40...+60^\circ\text{C}$.

Специфика применения элинварных сплавов требует сбалансированности уровня специальных термоупругих и механических свойств: сочетания близких к нулевым значений ТКМУ или ТКЧ с повышенной прочностью. Подобное сочетание обычно достигается проведением регламентированного режима закалки и старения. Элинвар 45НХТ, способен испытывать в ходе старения распад по смешанной кинетике. Прерывистый распад сопровождается возникновением на границах зерен участков повышенной травимости (рисунок 2, а), которые в процессе старения постепенно распространяются вглубь зерна. При большом увеличении удастся рассмотреть характерные перлитоподобные ячейки (рисунок 2, б). В случае непрерывного превращения высокодисперсные частицы избыточной фазы, имеющие сферическую форму, зарождаются в объеме зерна. На рисунке 2, б можно отчетливо наблюдать участки, затронутые превращением обоих структурных типов [1, 5].

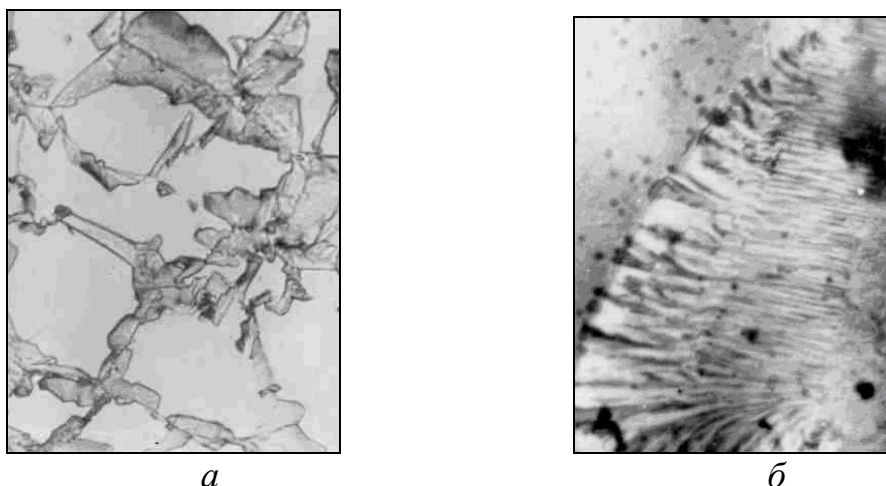


Рисунок 2 – Микроструктура сплава 45НХТ после закалки и старения:
a – $\times 400$; *б* – $\times 40\,000$ [1]

Традиционная термическая обработка: предварительная закалка от температуры 950°C с охлаждением в воде и последующим старением не обеспечивает требуемое сочетание указанных выше свойств. Поэтому оптимальное сочетание прочностных и термоупругих свойств элинваров достигается путем преимущественного усиления непрерывного выделения и ограничения доли прерывистого распада. Реализация подобной кинетики превращения достигается проведением специальной термообработки, включающей, во-первых, закалку от пониженной температуры $890 - 900^{\circ}\text{C}$ и, во-вторых, последующее трехкратное ступенчатое старение по ниспадающей схеме (от высокотемпературного к низкотемпературному: 750°C в течение 30 минут, 700°C в течение 3 часов и 600°C в течение 3 часов). В этом случае недостаточное пересыщение твердого раствора (из-за пониженной температуры закалки) компенсируется стимулированием более полного распада из-за торможения так называемого коллоидного (метастабильного) равновесия благодаря проведению комбинированного старения. В результате обеспечивается сбалансированность основных свойств элинварных сплавов – низкие значения (близкие к нулевым) ТКМУ, с одной стороны, и высокие показатели прочностных характеристик – с другой [1, 5].

Химический состав элинварного сплава 44НХМТ отличается от сплава 45НХТ пониженным содержанием никеля ($\sim 44\%$) и дополнительным легированием молибденом ($\sim 0,25\%$). Снижение концентрации никеля незначительное и не оказывает существенного влияния на область элинварности. Основная роль молибдена, как и в классических высоконикелевых и в нержавеющей мартенситно-старяющихся сталях, связана с упрочнением твердого раствора при старении. Упрочнение происходит по двум механизмам: 1) за счет выделения по границам зерен фаз Лавеса $[(\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cr})_2 (\text{Mo}, \text{Ti})]$; 2) за счет образования зон кон-

центрационной неоднородности. Кроме того, высокая поверхностная активность молибдена предотвращает зернограничное выделение карбонитридов и интерметаллидов [6].

Элинварный сплав 44НХМТ поставляется в прутках и проволоке $\varnothing 6...10$ мм. В состоянии поставки он обладает наиболее высоким комплексом термоупругих свойств из всех выше рассмотренных сплавов: значения ТКЧ не превышают $\pm(3...6)\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ при добротности 8 000 – 25 000 единиц. Однако требуемое сочетание уровня прочностных и термоупругих свойств в состоянии поставки не обеспечивается и достигается в процессе термической и термомеханической обработки.

Традиционная термическая обработка данного сплава, выполняемая по схеме: закалка от температуры 1050°C с охлаждением в воде, холодная деформация ($\varepsilon \approx 60\%$), старение – обеспечивает требуемое сочетание прочностных и специальных термоупругих свойств, но в очень узком интервале температур старения ($570\pm 5^\circ\text{C}$), что вызывает значительные технологические трудности при проведении термической обработки и обуславливает низкую стабильность качества материала и, соответственно, большой процент брака по специальным термоупругим свойствам [7]. Т.к. при старении данного сплава распад твёрдого раствора происходит также по смешанной кинетике, но с преобладанием прерывистого распада по границам зёрен, то для обеспечения необходимого соотношения γ' -фазы, выделившейся по прерывистому (рисунок 3, а) и непрерывному (рисунок 3, б) механизмам, разработана технология комбинированной деформационно-термической обработки.

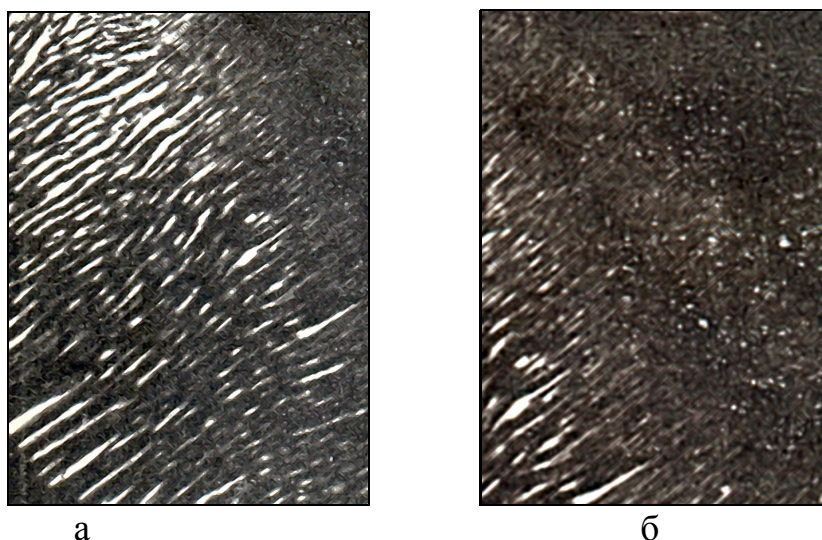


Рисунок 3 – Структура сплава 44НХМТ после обработки по оптимальному режиму комбинированной деформационно-термической обработки; а – прерывистый распад, б – непрерывный распад; $\times 20\ 000$

Схема данного метода включает закалку от температуры 1050° С с охлаждением в воде, холодную деформацию ($\epsilon \approx 60\%$), динамическое старение при температуре 700 °С под нагрузкой 40 МПа в течении 25 минут с последующим окончательным старением (достариванием) в интервале температур 500 – 750 °С в течении 2-х часов [7]. Особенностью распада γ -твёрдого раствора в процессе динамического старения является протекание его преимущественно по непрерывному механизму, ячеистый распад по границам зёрен проявляется слабо. Последующее окончательное старение (достаривание) интенсифицирует непрерывный распад внутри зёрен, в результате степень распада выравнивается, в результате чего обеспечивается требуемое сочетание уровня прочностных и термоупругих свойств. Операция динамического старения в схеме комбинированной деформационно-термической обработки сплава 44НХМТ позволяет обеспечить стабильно высокие значения прочностных свойств и снизить зависимость термоупругих свойств от температуры достаривания.

Таким образом, ни один из рассмотренных сплавов в состоянии поставки не обладает требуемым сочетанием уровня прочностных и термоупругих свойств. Их сбалансированность достигается в процессе проведения специальной термической обработки, разработанной для каждого сплава индивидуально. Это сопряжено с рядом значительных трудностей: во-первых, с проведением самой термической обработки; во-вторых, необходим большой объём экспериментальных исследований для определения оптимальных режимов термической обработки, обеспечивающих необходимый уровень свойств в широком эксплуатационном диапазоне температур.

Вместе с тем элинварные сплавы остаются по-прежнему востребованным конструкционным материалом. Поэтому разработка новых сплавов с улучшенным уровнем комплекса прочностных и термоупругих свойств остаётся по-прежнему весьма актуальной задачей.

Анализируя изменение свойств в зависимости от колебаний концентраций компонентов сплава и режимов термической обработки можно сделать вывод, что свойства элинваров управляемы и прогнозируемы. Можно выделить два метода управления свойствами существующих и создаваемых элинварных сплавов:

- 1) корректировка и строгое соблюдение химического состава сплава, что в промышленных условиях чрезвычайно сложно;
- 2) разработка новых технологических схем термической обработки. Данный метод характеризуется высокой трудоемкостью и значительным объемом экспериментальных исследований. Кроме того, для каждого элинварного сплава схема термической обработки разрабатывается индивидуально и требует поплавочного определения ее режимов.

Выводы:

Из проведенного анализа литературных источников следует, что проблема прогнозирования и управления свойствами элинваров окончательно не изучена и требует дальнейших исследований.

Задачу разработки и освоения элинварных сплавов с улучшенным комплексом прочностных и термоупругих свойств можно решить на основе принципов синтеза сплавов. Для этого необходимо систематизировать имеющиеся экспериментальные данные и теоретические исследования о характере влияния легирующих элементов на указанные свойства, используя металловедческий, металлофизический, статистический, кибернетический методы и метод компьютерного проектирования сплавов.

Библиографический список

1. Бараз В. Элинварные сплавы: особенности состава, структуры и свойств. Ч.2 / В. Бараз, В. Стрижак // *Национальная металлургия*. – 2003. – №5. – С. 101-105.
2. Рахитадт. А.Г. Пружинные стали и сплавы / А.Г. Рахитадт. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Металлургия, 1982. – 400 с.
3. Рыбаков Ю.Я. Влияние температуры отпуска на термоупругие коэффициенты элинварных сплавов / Ю.Я. Рыбаков, А.В. Селезнев, Е.Б. Грановский // *Электронная техника. Материалы*. – 1981. – Вып. 2. – С. 7-9.
4. Власова Е.Н. Структурные особенности и упругие свойства элинварных сплавов типа 44НХМТ / Е.Н. Власова, В.И. Маторин // *Прецизионные сплавы*. – 1979. – №5. – С.78-86.
5. Бараз В. Элинварные сплавы: особенности состава, структуры и свойств. Ч.1 / В. Бараз, В. Стрижак // *Национальная металлургия*. – 2003. – №4. – С. 96-98.
6. Теплухин Г.Н. Материаловедение: учебное пособие / Г.Н. Теплухин, В.Г. Теплухин, И.В. Теплухина // ГОУВПО СПбГТУ РП, СПб, 2006. – 169 с., ил.
7. Кучма С.Н. Улучшение комплекса свойств элинварного сплава 44НХМТ методом комбинированной деформационно-термической обработки: дис. ... кандидата техн. наук: 05.02.01 / Кучма Светлана Николаевна. – Харьков, 2010. – 174 с.
8. Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов: в 2 т. / М.Л. Бернштейн. – М.: Металлургия, 1968. – Т.1.: Термомеханическая обработка сплавов. – 1968. – 596 с., ил.
9. Современные материалы для электромеханических фильтров / А.В. Селезнев, О.И. Шатунова, Ю.Я. Рыбаков, В.И. Ушаков – Деп. руко-

пись «Сборник рефератов НИОКР, обзоров, переводов и деп. рукописей», Сер. «РТ», №19, 1986.

10. Суховаров В.Ф. Прерывистое выделение фаз в сплавах / В.Ф. Суховаров. – Новосибирск: Наука, 1983. – 167 с.

Рекомендована к печати д.т.н., проф. Новохатским А.М.