



Thermal analysis and microhardness of nanostructured alloy Invar 36

N. R. Yusupova[†], K. A. Krylova, R. R. Mulyukov

[†]yusupovanelli1@gmail.com

Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, 450064, Russia
Institute for Metals Superplasticity Problems, RAS, Ufa, 450001, Russia

Alloys of the Fe-Ni system have found a wide application in modern technology and instrument making. One of the most famous Fe-Ni alloys is Invar alloy (with a Ni content of 36 wt.%), which has a low coefficient of thermal expansion. A significant drawback of this alloy is its low strength and hardness, which limits its use. In this work, a strong Invar alloy was obtained by severe plastic deformation by high pressure torsion using Bridgman anvils. The microstructure of the Invar 36 alloy after nanostructuring was represented by fragments with an average size of about 100 nm. Thermal analysis of nanostructured Invar showed that the curves recorded in the differential scanning calorimetry mode show endothermic and exothermic peaks. This peak indicates a phase transformation in the nanostructured alloy. The assessment of the strength properties is carried out by measuring the microhardness by the Vickers method. The value of the microhardness of the alloy Invar 36 in the nanostructured state is twice higher than in the coarse-grained state. However, on the curves of microhardness dependence on annealing temperature, a maximum is observed after annealing of nanostructured Invar in the temperature range from 380 to 450°C associated with the precipitation hardening due to the formation of a nanosized bcc phase that is not observed in the coarse-grained Invar alloy. An increase in the annealing temperature above 450°C leads to a decrease of microhardness as a result of two processes — recrystallization of the grains and dissolution of the bcc phase. Anomalous precipitation of the bcc phase in the nanostructured Invar alloy became possible due to an increase of diffusion capacity due to the formation of nonequilibrium, highly defected structure after deformational nanostructuring.

Keywords: Invar 36, nanostructure, phase composition, alloy 36N, Fe-Ni alloy.

УДК: 544.344.015.4-17

Термический анализ и микротвердость наноструктурного сплава 36Н

Юсупова Н. Р.[†], Крылова К. А., Мулюков Р. Р.

Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, 450064, Россия
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа, 450001, Россия

Сплавы системы Fe-Ni нашли широкое применение в современной технике и приборостроении. Одним из наиболее известных Fe-Ni сплавов является инварный сплав 36Н (с содержанием Ni 36 вес.%), обладающий низким коэффициентом линейного расширения. Существенным недостатком данного сплава, ограничивающим его применение, является низкая прочность и твердость. В настоящей работе с помощью деформационного наноструктурирования кручением под квазигидростатическим давлением на наковальнях типа Бриджмена получен прочный инварный сплав. Микроструктура сплава 36Н после наноструктурирования представляла собой фрагменты со средним размером около 100 нм. Термический анализ наноструктурных образцов инвара показал, что на кривых, снятых в режиме дифференциально-сканирующей калориметрии, наблюдаются экзотермический пик, который свидетельствует о фазовом превращении в наноструктурном сплаве. Оценка прочностных свойств производилась с помощью измерения микротвердости методом Виккерса. Значение микротвердости сплава 36Н в наноструктурном состоянии в 2 раза выше, чем в крупнокристаллическом. Однако на кривых зависимости микротвердости от температуры отжига наблюдается максимум после отжига наноструктурного инвара в интервале

температур от 380 до 450°C, связанный с дисперсионным упрочнением за счет выделения наноразмерной ОЦК фазы, не наблюдаемой в крупнокристаллическом сплаве 36Н. Рост температуры отжига выше 450°C приводит к снижению микротвердости вследствие наложения двух процессов — рекристаллизации зеренной структуры и растворения ОЦК фазы. Аномальное выделение ОЦК фазы в наноструктурном инварном сплаве стало возможно благодаря возрастанию диффузионной способности из-за формирования неравновесной, высокодефектной структуры после деформационного наноструктурирования.

Ключевые слова: инвар, наноструктура, фазовый состав, сплав 36Н, Fe-Ni сплав.

1. Введение

Железо-никелевый сплав 36Н, содержащий 36% Ni (ГОСТ 10994-74), относится к прецизионным Fe-Ni сплавам с заданным температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Данный сплав называется инвар, что переводится как нерасширяющийся, он обладает низким $\text{ТКЛР-}\alpha = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ в интервале температур 20–100°C [1,2]. Существует множество объяснений причины инварного эффекта, который был обнаружен и в ряде других сплавов (например, Fe-Pt и Fe-Pd). Чаще всего его связывают с компенсацией температурного расширения за счет спонтанно возникающей объемной магнитострикции в сплаве при температурах ниже точки Кюри (260°C) [3]. Одна из первых моделей инварной аномалии, которая была названа моделью двух γ состояний, была предложена Вейссом [4]. Она основана на том предположении, что железо в γ -фазе имеет два разных магнитных состояния с меньшими и большими значениями магнитного момента и параметра решеток. В результате повышения температуры γ -фаза большего объема преобразуется в γ -фазу меньшего объема, тем самым компенсируя нормальное тепловое расширение сплава. В работе [2] представлены четыре наиболее распространенные модели физической природы инварности. Однако существующие модели не до конца раскрывают всю аномалию свойств таких сплавов. Поэтому до сих пор ведутся исследования физической природы инварного эффекта, основанные на изучение квантовых эффектов и структурного ангармонизма сплавов [5].

Благодаря своим свойствам, сплав 36Н широко применяется в качестве элементов в приборах, которым необходимы стабильные размеры, в прецизионных инструментах, в микроэлектронике, а также в качестве мембранных изоляторов для транспортировки и хранения сжиженного природного газа и других криогенных жидкостей [2,7–10]. Еще одна область применения данного сплава — это детали лазерных установок медицинского и промышленного назначения. Существенным недостатком сплава 36Н является низкое значение предела прочности, составляющий величину около 500 МПа [11], что ограничивает его применение.

Еще одним недостатком Fe-Ni инварного сплава является трудность в изготовлении и обработки деталей сложных форм и конфигураций. При механической обработке инвара на режущих поверхностях инструмента накапливается стружка с высокой вязкостью, что приводит к износу инструмента, и, следовательно, к возрастанию стоимости изготовления изделий из

инварного сплава. В связи с этим существуют работы по разработке технологии аддитивного производства деталей из сплава инвар 36 методами моделированной лазерной наплавки [12] и селективного спекания [8,13].

Сегодня наиболее распространенным методом увеличения прочностных свойств инварного сплава является легирование алюминием, бериллием или стронцием [14,15]. Однако это приводит к росту коэффициента теплового расширения. В [16] было показано, что легирование сплава Fe-36% Ni вольфрамом и молибденом ведет к росту теплового расширения в 1.5 раза при возрастании микротвердости почти на 18%.

Эффективным методом повышения прочностных свойств является деформационное наноструктурирование [17–19], которое приводит к снижению коэффициента термического расширения. В работе [20] показано, что наноструктурирование кручением под высоким давлением приводит к возрастанию коэффициента α сплавов Fe-36% Ni и Fe-50% Ni в 2.2 и в 1.2 раза, соответственно. При этом микротвердость инварного сплава после наноструктурирования составила 4250 МПа [21], в то время как в крупнокристаллическом состоянии она равна 1300 МПа [22].

Настоящая работа посвящена проведению термического анализа и исследованию микротвердости сплава 36Н, подвергнутого деформационному наноструктурированию кручением под высоким давлением в камере Бриджмена.

2. Материал и методики экспериментов

Сплав 36Н ГОСТ 10994-74 является однофазным ГЦК сплавом со средним размером зерен 50–100 мкм. Образцы до деформационного наноструктурирования имели форму диска диаметром 10 мм и толщиной 0.6 мм. Интенсивная пластическая деформация методом кручения под высоким квазигидростатическим давлением проводилась в камере Бриджмена на плоских бойках при комнатной температуре. Верхняя подвижная наковальня осуществляла 5 оборотов со скоростью 2 об/мин при давлении 6 ГПа, тем самым достигалась истинная логарифмическая степень деформации $e = 7$. Микроструктура после наноструктурирования представляла собой фрагментированную структуру со средним размером фрагментов около 100 нм.

После деформационного наноструктурирования проводился термический анализ полученных образцов 36Н на приборе STA 449F1 Jupiter в режиме дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). ДСК кривые снимались в интервале температур от 200 до 600°C со ско-

ростью нагрева/охлаждения $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в инертной аргонной среде. Наноструктурные образцы сплава 36Н помещались в алюминиевые тигли.

После анализа ДСК кривых наноструктурные образцы инвара подвергались отжигу в вакууме при температурах 280, 380, 420, 450 и 500°C в течение 60 мин. Охлаждение осуществлялось вместе с печью. Образцы после отжига шлифовались на алмазной пасте разной зернистости. Для снятия поверхностного наклепа, возникающего в процессе механического полирования, осуществлялось электрополирование образцов инвара в растворе бутанола (90%) с хлорной кислотой (10%). Микротвердость измерялась методом Виккерса на приборе AFFRI DM8A, нагрузка, прилагаемая на алмазную пирамидку, составляла 25 г при времени выдержки 10 с. Погрешность измерения составила около 3%. Отметим, что микротвердость измерялась на середине радиуса образцов, где проработка структуры после наноструктурирования наиболее однородная.

3. Результаты

Термический анализ образцов сплава 36Н проводился в двух состояниях — после деформационного наноструктурирования (NS) и при повторном нагреве (second heat) того же образца. На Рис. 1 представлены полученные ДСК кривые. На кривых ДСК, снятых после наноструктурирования, наблюдаются эндотермический и экзотермический пики, максимумы которых приходятся на 382°C и 487°C , соответственно. При повторном нагреве данные пики не наблюдаются (синяя кривая на Рис. 1). Природа эндотермического пика требует проведения детального анализа структуры, который планируется сделать в следующих работах.

Экзотермический пик на красной кривой на Рис. 1 связан с аномальным выделением ОЦК фазы, не наблюдаемой в крупнокристаллическом инваре. Впервые выделение этой фазы после деформационного наноструктурирования и отжига было обнаружено в работе

[23]. Метастабильная ОЦК фаза наблюдалась в электроосажденных Fe-Ni сплавах инварного состава (от 36 до 40% Ni), которая растворялась при отжиге выше 500°C [24–26]. На Рис. 1 видно, что при температуре выше 487°C величина теплового потока монотонно убывает, что свидетельствует о начале процесса растворения ОЦК фазы. В наноструктурном инварном Fe-Ni сплаве, имеющем меньше примесных атомов в химическом составе, чем в сплаве 36Н, выделение ОЦК фазы после отжига при $350–450^{\circ}\text{C}$ приводит к аномальному росту коэффициента термического расширения, а также наблюдается сохранение намагнитченности насыщения выше температуры Кюри 260°C [20, 27]. Выделение метастабильной фазы в наноструктурном Fe-Ni сплаве становится возможным благодаря резкому возрастанию диффузионной способности материала из-за сильной неравновесности границ зерен, сформированных в процессе деформационного наноструктурирования [17, 28, 29].

Прочностные свойства образцов, полученных деформацией кручения под квазигидростатическим давлением, могут быть оценены с помощью измерения микротвердости методом Виккерса. На Рис. 2 представлено изменение микротвердости с температурой отжига наноструктурного сплава 36Н. Видно, что в NS состоянии значение микротвердости инвара почти в 4 раза выше, чем в крупнокристаллическом состоянии (пунктирная линия на Рис. 2). Величина микротвердости наноструктурного сплава Fe-36%Ni в 3.3 раза больше по сравнению с крупнокристаллическим инваром [18]. Такую разницу в величине HV наноструктурного сплава 36Н и Fe-36%Ni можно объяснить разницей в химическом составе. В сплаве 36Н присутствуют примесные атомы Cr (0.16%) и Mn (0.59%), приводящие к дополнительному упрочнению сплава. Эти примеси не присутствуют в сплаве Fe-36%Ni.

В интервале температур отжига $280–450^{\circ}\text{C}$ наблюдается рост величины микротвердости примерно на 6% по сравнению с HV в наноструктурном состоянии, что связано с выделением мелко-дисперсионной ОЦК

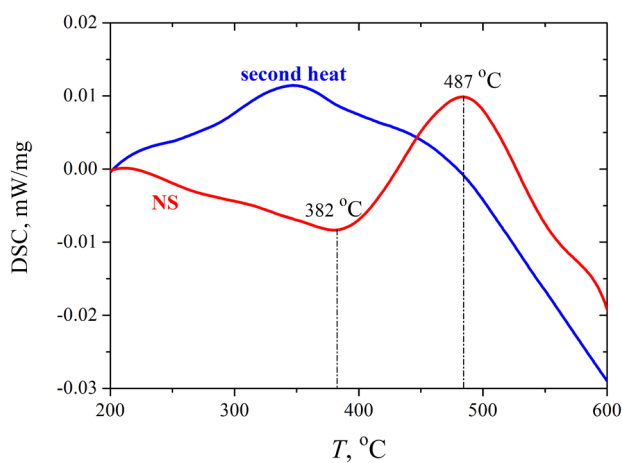


Рис. 1. (Color online) Кривые ДСК инварного сплава 36Н после деформационного наноструктурирования (красная кривая) и при повторном нагреве (синяя кривая).

Fig. 1. (Color online) DSC curves of Invar alloy after deformational nanostructuring (red curve) and second heat (blue curve).

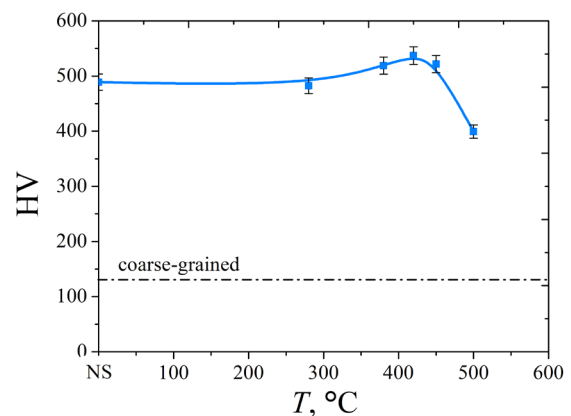


Рис. 2. Зависимость микротвердости (HV) от температуры отжига (T) наноструктурного (NS) сплава 36Н. Пунктирной линией показана микротвердость инварного сплава в крупнокристаллическом состоянии [20].

Fig. 2. The microhardness (HV) of the nanostructured (NS) Invar 36 alloy as the function of the annealing temperature (T). The dashed line shows the microhardness of the coarse-grained Invar [20].

фазы [17, 20]. Рост температуры отжига выше 450°C приводит к снижению микротвердости вследствие наложения двух процессов — рекристаллизации структуры и растворение ОЦК фазы.

4. Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что формирование наноразмерной структуры приводит к повышению прочностных характеристик сплава 36Н (микротвердость возрастает примерно в 4 раза по сравнению с крупнокристаллическим состоянием). Наличие экзотермического пика на кривых ДСК при 487°C и максимума после отжига наноструктурного сплава 36Н в интервале 280–450°C указывают на выделение в инварном сплаве ОЦК фазы. Связано это со значительным увеличением диффузионной способности за счет сильной неравновесности границ зерен и большой концентрации дефектов после деформационного наноструктурирования.

Благодарности/Acknowledgements. Работа поддержана Государственным заданием ИПСМ РАН. Экспериментальные исследования были выполнены на базе Центра коллективного пользования ИПСМ РАН. / The work is supported by the State Assignment of IMSP RAS. The work was performed using the facilities of the shared services center at the Institute for Metals Superplasticity Problems of Russian Academy of Sciences.

Литература / References

1. W.D. Callister. Materials Science and Engineering: An Introduction 8th edition. NY, John Wiley & Sons (2010) 729 p.
2. A. Sahoo, V.R. R. Medicherla. Materials Today: Proceedings. 43 (2), 2242 (2021). [Crossref](#)
3. Physics and Engineering Applications of Magnetism. (Ed. by Y. Ishikawa, N. Miura). Springer, Berlin, Heidelberg (1991). [Crossref](#)
4. R. J. Weiss. Proc. Phys. Soc. 82 (2), 281 (1963). [Crossref](#)
5. T. Yokoyama, K. Eguchi. Phys. Rev. Lett. 107, 65901 (2011). [Crossref](#)
6. B.K. Jashti, W.J. Arbogast, S.M. Howard. J. Mater. Eng. Perform. 18 (7), 925 (2009). [Crossref](#)
7. M. Shiga. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 1, 340 (1996). [Crossref](#)
8. C. Qiu, N.J. E. Adkins, M.M. Attallah. Acta Mater. 103, 382 (2016). [Crossref](#)
9. F.S. Harris. Cryogenics. 33 (8), 772 (1993). [Crossref](#)
10. M.S. Chun, M.H. Kim, W.S. Kim, S.H. Kim, J.M. Lee. Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 22 (6), 901 (2009). [Crossref](#)
11. W.S. Park, M.S. Chun, M.S. Han, M.H. Kim, J.M. Lee. Materials Science and Engineering A. 528, 5790 (2011). [Crossref](#)
12. H. Asgari, M. Salarian, H. Ma, A. Olubamiji, M. Vlasea. Mater. Des. 160, 895 (2018). [Crossref](#)
13. T. Wegener, F. Brenne, A. Fischer, T. Möller, C. Hauck, S. Auernhammer, T. Niendorf. Additive Manufacturing. 37, 101603 (2021). [Crossref](#)
14. R.M. Wang, Y.G. Song, Y.F. Han. Journal of Alloys and Compounds. 331, 60 (2000). [Crossref](#)
15. A.A. Gulyaev, E.L. Svistunova. Scripta Metallurgica et Materialia. 33, 1497 (1995). [Crossref](#)
16. Ch. Wang, Sh. Yuan, Ch. Yao, Zh. Feng. Advanced Materials Research. 690–693, 290 (2013). [Crossref](#)
17. A. A. Nazarov, R. R. Mulyukov. Nanostructured Materials. Ch. 22. In: Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology. CRC Press, USA (2002) pp. 22-1-22-41 p.
18. A.A. Nazarov. Letters on materials. 8 (3), 372 (2018). [Crossref](#)
19. R.R. Mulyukov, A.I. Pshenichnyuk, Yu.A. Baimov. Letters on materials. 5 (4), 485 (2015). [Crossref](#)
20. K. A. Krylova, I. Kh. Bitkulov, R. R. Mulyukov. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 1008, 012022 (2020). [Crossref](#)
21. R. R. Mulyukov, I. Z. Sharipov, K. A. Bukreeva, I. Kh. Bitkulov. The Physics of Metals and Metallography. 109 (3), 234 (2010). [Crossref](#)
22. A. Vinogradov, S. Hashimoto, V.I. Kopylov. Materials Science and Engineering: A. 355 (1–2), 277 (2003). [Crossref](#)
23. R. R. Mulyukov, I. Kh. Bitkulov, K. A. Bukreeva. Letters on materials. 1 (1), 70 (2011). (in Russian) [Р.Р. Мулюков, И.Х. Биткулов, К.А. Букреева. Письма о материалах. 1 (1), 70 (2011).] [Crossref](#)
24. T. Nagayama, T. Yamamoto, T. Nakamura. Electrochimica Acta. 205, 178 (2016). [Crossref](#)
25. A. Vincenzo. J. Electrochem. Soc. 160, 570 (2013). [Crossref](#)
26. I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief. Electrochim. Acta. 55, 6749 (2010). [Crossref](#)
27. K. A. Krylova, I. K. Bitkulov, R. R. Mulyukov. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 447, 012015 (2018). [Crossref](#)
28. S. Schumacher, R. Birringer, R. Strauss, H. Gleiter. Acta Metall. 37 (9), 2485 (1989). [Crossref](#)
29. R. Werschum, A. Kebler, S. Gruss et al. Annales de Chimie. 21, 471 (1996).