

УДК 669.017616.314

## *Конструювання гомогенних складно- легованих сплавів з твердорозчинним зміцненням на основі нікелю*

В. Г. Іванченко, доктор технічних наук, професор

С. П. Ошкад'яров, член-кореспондент НАН України

С. М. Северина, кандидат технічних наук

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

*Запропоновано метод, який дозволяє скоротити час розробки сплавів на основі нікелю з твердорозчинним зміцненням. Він базується на використанні коефіцієнтів впливу потенціальних легуючих елементів на температури солідусу і ліквідусу, що визначаються з відповідних подвійних діаграм стану. Методом варіації концентраційних інтервалів легуючих елементів вирішено завдання мінімізації інтервалу кристалізації сплавів, що забезпечує їх високі ливарні характеристики.*

Запропонований підхід пов'язаний з розробкою нових вітчизняних однофазних складнолегованих сплавів на основі нікелю з твердорозчинним зміцненням, які можуть використовуватися у стоматології для виготовлення зубних протезів. Традиційний спосіб визначення оптимального складу таких сплавів базується, як правило, на аналізі діаграм стану багатокомпонентних систем, які будують на основі експериментальних досліджень фазових і структурних складових сплавів, температур плавлення і кристалізації, та їх фізико-механічних властивостей.

Однією з основних вимог до сплавів, призначених для виготовлення дентальних протезів, полягає у мінімізації інтервалу кристалізації.

Відомо, що найкращі ливарні характеристики мають евтектичні сплави, але їх гетерофазність не забезпечує необхідної корозійної стійкості у відносно агресивному середовищі ротової порожнини. У той же час дана проблема могла бути вирішена шляхом розробки сплавів з твердорозчинним зміцненням, які б являли собою однофазні тверді розчини на основі нікелю, але з малим температурним інтервалом кристалізації.

Класичний підхід до розробки подібних сплавів має суттєві недоліки, а саме ~ значні часові і матеріальні витрати [1, 2]. Оскільки розробці сплавів цільового призначення за класичним методом передують не тільки ретельний аналіз фізико-хімічних характеристик вже існуючих сплавів, їх недоліків та позитивних якостей, але й супроводжується виготовленням низки (~50) сплавів, які досліджуються на відповідність вимогам, і тільки тоді з них вибирається оптимальний склад з використанням рівняння регресії [3].

У даній роботі викладено підхід до розрахунку температур початку та кінця плавлення складнолегованих сплавів з твердорозчинним зміцненням з урахуванням коефіцієнтів впливу легуючих елементів на температури, що визначаються з відповідних подвійних діаграм стану [4].

Для цього було обрано діаграми стану з елементами, що як правило, використовують для створення дентальних сплавів на основі нікелю, а саме: з хромом, вольфрамом, титаном, залізом, кремнієм, алюмінієм, молібденем, ніобієм, марганцем, берилієм та кобальтом.

Для визначення впливу легуючих елементів та їх кількості на температури ліквідусу і солідусу було використано вирази, які являють собою розклад у ряд Тейлора концентраційної залежності температур солідусу і ліквідусу відповідних багатомірних поверхонь:

$$T_{(Ni)}^{sol} = T_{Ni}^{sol} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Cr}}\right)^{sol} \times C_{Cr} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Mo}}\right)^{sol} \times C_{Mo} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Fe}}\right)^{sol} \times C_{Fe} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Nb}}\right)^{sol} \times C_{Nb} + \\ + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Si}}\right)^{sol} \times C_{Si} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Mn}}\right)^{sol} \times C_{Mn} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Co}}\right)^{sol} \times C_{Co} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Al}}\right)^{sol} \times C_{Al} + \\ + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Be}}\right)^{sol} \times C_{Be} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_w}\right)^{sol} \times C_w + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Ti}}\right)^{sol} \times C_{Ti}, \quad (1)$$

де  $\left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_i}\right)^{sol}$  – тангенс кута нахилу дотичної до лінії солідусу, проведеної з точки плавлення чистого нікелю на відповідних бінарних діаграмах стану у межах, як правило, розбавленого розчину, де відрізок кривих солідусу є близьким до прямої лінії.

$$T_{(Ni)}^{liq} = T_{Ni}^{sol} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Cr}}\right)^{liq} \times C_{Cr} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Mo}}\right)^{liq} \times C_{Mo} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Fe}}\right)^{liq} \times C_{Fe} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Nb}}\right)^{liq} \times C_{Nb} + \\ + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Si}}\right)^{liq} \times C_{Si} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Mn}}\right)^{liq} \times C_{Mn} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Co}}\right)^{liq} \times C_{Co} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Al}}\right)^{liq} \times C_{Al} + \\ + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Be}}\right)^{liq} \times C_{Be} + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_w}\right)^{liq} \times C_w + \left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_{Ti}}\right)^{liq} \times C_{Ti}, \quad (2)$$

де  $\left(\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_i}\right)^{liq}$  – тангенс кута нахилу дотичної до лінії ліквідусу, проведеної з точки плавлення чистого нікелю на відповідних бінарних діаграмах стану у межах, як правило, розбавленого розчину, де відрізок кривих ліквідусу є близьким до прямої лінії.

Як зазначалось вище, коефіцієнти впливу легуючих елементів на температури солідусу і ліквідусу багатоконпонентних сплавів нікелю було розраховано з відповідних фазових діаграм. Вони приведені у табл. 1 [5].

Оцінку адекватності запропонованих виразів було перевірено на прикладі відомих закордонних сплавів, хімічні склади яких приведено в табл. 2.

За виразами (1) і (2) та паспортними складами цих сплавів (табл. 2) були розраховані температури солідусу і ліквідусу, які співставленні з паспортними характеристиками плавлення (кристалізації) (табл. 3).

Очевидно, що співпадіння результатів оцінки  $T_{Ni}^{sol}$  і  $T_{Ni}^{liq}$  з паспортними даними вибраних для перевірки адекватності виразів (1) і (2) сплавів Argeloy N.P., Mealloy та Supranium є досить високим. Різниця знаходиться у межах 15 – 30 °С. Звертає на себе увагу той факт, що результати оцінки як  $T_{Ni}^{sol}$ , так  $T_{Ni}^{liq}$  є завжди завищеними у порівнянні з паспортними даними. З одного боку, це може бути пов'язано з наявністю дендритної ліквідації, а

Таблиця 1

Коефіцієнти впливу легуючих елементів на температуру солідусу та ліквідусу бінарних сплавів нікелю

Легуючий елемент	$DT/DC = \frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_i}$	
	для солідусу*	для ліквідусу*
Cr	-2,3	-1,96
Ti	-14,87	-9,44
Fe	-0,44	-0,44
Si	-19,75	-9,21
Al	-3,3	-2,92
Mo	~0	~0
W	+4,76	+4,76
Nb	-14,42	-5,75
Mn	-9,8	-7
Co	+0,4	+0,4
Be	-17,05	-8,9
*Розрахункові дані		

Таблиця 2

Хімічний склад деяких сплавів закордонного виробництва для ортопедичної стоматології

Сплав	Концентрація елементів, % (по масі)									
	Ni	Cr	Mo	Nb	Co	Be	Fe	Mn	Si	Al
Argeloy N.P.	76,0	14,0	6,0	-	-	1,8	-	-		2,0
Mealloy	62,0	25,0	9,5	-	-		-	-	3,5	
Supranium	61,0	21,5	9,0	4,0	2,0	-	1,5	0,5	0,5	-

Таблиця 3

Розрахункові та паспортні температури солідусу і ліквідусу для закордонних сплавів на основі нікелю

Сплав	$T_{Ni}^{sol}$ , °C		$T_{Ni}^{liq}$ , °C		Інтервал плавлення	
	розрахунок	паспорт	розрахунок	паспорт	розрахунок	паспорт
Argeloy N.P.	1243	1230	1322	1290	79	60
Mealloy	1252	1230	1336	1320	84	90
Supranium	1330	1300	1374	1360	44	60

з другого – спрощеністю моделі, оскільки у вирази (1) і (2) входять тільки перші члени розкладу  $\frac{\partial T_{Ni}}{\partial C_i}$ . Крім того, слід не забувати, що при

паспортизації сплавів досить часто використовують криві охолодження ДТА, і температура ліквідусу приймається рівною температурі початку кристалізації, яка нижча температури рівноважного ліквідусу на величину переохолодження. Як правило це стосується і температури кінця кристалізації, що пов'язано з дендритною ліквіацією. Тому і не дивно, що розраховані температурні інтервали плавлення є дуже близькими до експериментально визначених. Зважаючи на це, можна вважати, що в основі способу конструювання сплавів лежить апріорний розрахунок параметрів плавлення складнолегованих твердих розчинів на основі нікелю.

Запропонований підхід було використано при розробці нового вітчизняного сплаву на основі нікелю для ортопедичної стоматології. Вибір легуючих елементів та меж легування було здійснено на основі регламентованих медико-біологічних вимог.

При варіації складу у межах легуючого комплексу сплавів було вибрано склади, які характеризуються найменшим інтервалом плавлення, а значить і кристалізації. У табл. 4 приведено склад перспективного сплаву, легovanого шістьма елементами. Розроблений сплав [6] являє собою твердий розчин легуючих елементів у нікелі. Параметр ГЦК ґратки твердого розчину на основі нікелю становить  $a = 0,3595 \pm 0,0005$  нм (дифрактометр "STADI P",  $Cu K_{\alpha}$  випромінювання).

Таблиця 4

Хімічний склад розробленого сплаву

Сплав	Концентрація елементів, % (по масі)						
	Cr	Mo	W	Fe	Ti	Si	Ni
40	30	2,86	3,77	3,99	1,41	0,33	основа

Параметри плавлення вказаного сплаву було визначено методом диференційного термічного аналізу при швидкості нагріву та охолодження 0,7 °C/с. Результати розрахунку та експерименту наведено у табл. 5.

Таблиця 5

Співставлення результатів розрахунку з експериментальними даними ДТА

Сплав	$T_{Ni}^{sol}$ , °C		$T_{Ni}^{liq}$ , °C		Інтервал плавлення	
	розрахунок	експеримент	розрахунок	експеримент	розрахунок	експеримент
40	1343	1335	1370	1370	27	35

Натомість результати розрахунку та експерименту у межах похибки вимірювань ( $\pm 7$  °C) співпадають. Це ще раз підтверджує адекватність запропонованого підходу математичного прогнозу параметрів плавлення складнолегованих твердих розчинів на основі нікелю і такої ливарної характеристики як інтервал плавлення, який є близьким до інтервалу кристалізації.

Слід зазначити, що визначені інтервали кристалізації запропонованого сплаву майже у два рази менші, ніж у закордонних паспортизованих сплавів.

Проведені експериментальні плавки запропонованого сплаву з виливом у мідний кокіль підтвердили його високі ливарні характеристики: хорошу заповнюваність форми та практично відсутність дефектності у центральній частині вилівка. Тут важливо підкреслити, що оптимізувати склад такого складнолегованого сплаву методами емпіричної корекції кількості введеного в нього легуючих елементів у даний час є практично неможливим з урахуванням часових затрат на експериментальні дослідження та значну вартість легуючих.

Таким чином запропоновано економний за часом і менш витратний розрахунковий метод створення сплавів з урахуванням коефіцієнтів кореляції. При цьому необхідні властивості нового сплаву прогноуються за вже апробованою методикою і згідно з нею виплавляється серія сплавів, на основі чого робиться висновок на відповідність наперед заданих фізико-хімічних характеристик.

**Висновки** Розроблений метод оцінки параметрів плавлення складнолегованих твердих розчинів на основі нікелю дає адекватні результати у межах легуючого комплексу Cr-W-Ti-Fe-Si-Al-Mo-Nb-Mn-Be-Co.

Запропонований метод конструювання сплавів дозволив розробити новий вітчизняний сплав для ортопедичної стоматології, який має температури початку і кінця плавлення близькі до кращих закордонних сплавів, а інтервал плавлення вдвічі менший, що забезпечує його високі ливарні характеристики.

## Література

1. Шайхутдинова Е.Ф. Синтез литейных никелевых стоматологических сплавов. Автореф. дис. ... канд. техн. наук / Уфимский ГУ. – Уфа, 2011. – 20 с.
2. Шайхутдинова Е.Ф., Ганеев А.А., Мезенцева А.И. Разработка и исследование никелевого сплава, применяемого для изготовления литых зубных протезов // Ползуновский вестник. – 2012. – № 1. – С. 349 – 353.
3. Северина С.М. Розробка сплавів на основі нікелю для ортопедичної стоматології з підвищеною толерантністю організму до них та методів їх термічної обробки. Дис. ... канд. техн. наук / НТУУ “КПІ”. – Київ, 2013. – 128 с.
4. Massalski T.V. Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd. ASM International. Metals Park, Ohio (1990).
5. Иванченко В.Г., Ошкадеров С.П., Северина С.Н. Определение оптимальных составов литых сложнелегированных с твердорастворным упрочнением сплавов на основе никель-хром для ортопедической стоматологии // Металлофизика и новейшие технологии. – 2012. – 34, № 8. – С. 1133 – 1143.
6. Патент України на винахід № 102806. МПК C22C 19/05 (2006.01). Стоматологічний сплав на основі нікелю / В.Г. Иванченко, С.П. Ошкадьоров, О.В. Павленко, С.М. Северина // Опубл. 12.08.2013. Бюл. “Промислова власність”. – 2013. – № 15.

Одержано 17.12.13

В. Г. Иванченко, С. П. Ошкадеров, С. Н. Северина

**Конструирование гомогенных сложнолегированных сплавов с твердорастворным упрочнением на основе никеля**

**Резюме**

Предложен подход, который позволяет сократить время разработки сплавов на основе никеля с твердорастворным упрочнением. Он базируется на использовании коэффициентов влияния потенциальных легирующих элементов на температуры солидуса и ликвидуса, которые определяются по соответствующим двойным диаграммам состояния. Методом вариации концентрационных интервалов легирующих элементов решена задача минимизации интервала кристаллизации сплавов, что обеспечивает их высокие литейные характеристики.

V. G. Ivanchenko, S. P. Oshkadyorov, S. N. Severina

**Developing of homogeneous complex alloyed Ni-based alloys with solid solution hardening**

**Summary**

A method allowing to reduce the time of creation of solid solution hardened Ni-base alloys is proposed. It is based on the estimation of the solidus and liquidus temperature of alloys by using the coefficients of influence of potential alloying elements that are determined from corresponding binary phase diagrams. The problem of minimizing the temperature intervals of melting (crystallization) has been solved by variation of alloying elements concentrations.

***Шановні колеги!***

**Триває передплата на науково-технічний журнал «Металознавство та обробка металів» на 2014 р.**

Для регулярного одержання журналу потрібно перерахувати вартість заказаних номерів на розрахунковий рахунок Фізико-технологічного інституту металів та сплавів НАН України. Вартість одного номера журналу – 30 грн., передплата на рік – 120 грн.

Ціна архівних номерів 1995 – 2013 рр. – 10 грн.

**Розрахунковий рахунок для передплатників, спонсорів і рекламодавців:**

банк ГУДКСУ в м. Києві, р/р 31257201112215, код банку 820019.

Отримувач – ФТІМС НАН України, ЗКПО 05417153,

з посиланням на журнал "ММ".

Копію документа передплати та відомості про передплатника

**просимо надсилати до редакції,**  
вказавши номер і дату платіжного документа.