

Нікель та його сплави

Потреба в нікелі пов'язана з тим, що потребується все більше виробів, які працюють в області високих температур, оскільки нікелеві сплави мають хороші властивості при температурах в інтервалі 700...1100 °C.

Питома вага найчистішого нікелю (99,99 %) рівний 8907 кг/м³, але наявність таких домішок як кремній, кисень призводить до зменшення питомої ваги. Ряд технічних марок нікелю з вмістом 98,5...99,5 % має густину в межах 8700...8840 кг/м³.

Хімічні властивості. Нікель хімічно не активний. Він окислюється менше, ніж залізо. При кімнатній температурі нікель вкривається тонкою захисною плівкою та не піддається впливу вологи та водних розчинів деяких солей. Нікель характеризується високою корозійною стійкістю в лужному середовищі. Сірчана та соляна кислоти повільно розчиняють нікель. Нікель нестійкий в азотній кислоті.

Нікель має високу стійкість проти окиснення при нагріванні. Помітне окислення, яке визначається товщиною оксидної плівки, настає при температурі > 800 °C. На швидкість окислення нікелю при нагріванні впливають домішки, причому одні домішки такі, як Mn та S погіршують стійкість нікелю проти окислення внаслідок утворення низько плавких евтектичних сумішей, які викликають швидке руйнування матеріалів в умовах експлуатації, а інші, такі як Si та Al підвищують корозійну стійкість.

Механічні властивості. Міцність найчистішого нікелю невелика, його межа міцності не перевищує 450 МПа, при цьому пластичність складає ~ 30 % при кімнатній температурі.

Під час холодної пластичної деформації нікель значно зміцнюється. Помітне знеміцнення при нагріванні деформованого металу починається при 500 °C.

Модуль пружності нікелю змінюється з температурою за складною залежністю, через його магнітні перетворення, які виникають в області температури Кюрі (360 °C). Модуль пружності спочатку при підвищенні температури до 200 °C падає, потім зростає приблизно до точки Кюрі, і знову плавно зменшується з підвищенням температури, в наслідок наявності у нікелю незаповненої внутрішньої *3d*-оболонки.

Взаємодія нікелю з легувальними елементами.

Чистий нікель не задовольняє умовам роботи при високих температурах при наявності значних напружень, тому застосовують сплави на основі нікелю з домішками інших елементів. Такі сплави повинні мати необхідний комплекс властивостей, серед яких ведуче місце належить високій жароміцності.

Ефективність легування, як засобу збільшення опору повзучості, пов'язана з утворенням твердих розчинів. Легування загальмовує рекристалізацію та дифузію. Високий опір повзучості мають складнолеговані сплави. Багатокомпонентні системи, які містять елементи, що підвищують температуру рекристалізації твердого розчину, та які сприяють утворенню тугоплавких фаз, підвищують жароміцність.

Необхідною вимогою до жароміцних матеріалів є і достатня жаростійкість. Опір металів окисленню залежить від властивостей оксидної плівки, яка вкриває метал і служить захисним шаром, якщо вона щільно зв'язана з металом, газонепроникна і має високу температуру плавлення (або випаровування). Основними елементами, які утворюють захисні оксидні плівки, є хром, алюміній та кремній. Ці елементи окислюються легше, ніж основний метал, і тому утворюють стійкий в умовах високих температур оксид. Особливе значення в якості легувального елементу має хром, оксиди якого за своєю густиною більш близькі до густини нікелю, ніж оксиди алюмінію і кремнію. Домішка хрому в кількості 15...20 % достатня для надання сплавам на нікелевій основі жаростійкості при експлуатації вироблених з них деталей газової турбіни.

Присадка до нікелю 20 % Cr незначно впливає на жароміцність сплаву, хоч і супроводжується деяким його зміцненням, через легування хромом твердого розчину. Хром добре розчиняється в нікелі, посилюючи енергію зв'язку в кристалічній решітці та збільшує його жаростійкість. Присадки титану і алюмінію до ніхрому різко підвищують жароміцність, в результаті дисперсійного твердіння сплаву та зміцнення його за рахунок дрібнодисперсних включень інтерметалічних з'єднань нікелю з титаном та алюмінієм. Вказані елементи є основними компонентами жароміцних нікелевих сплавів.

Присадки молібдену і вольфраму до Ni – Cr – Ti – Al-сплаву сприяють подальшому збільшенню тривалої міцності в наслідок гальмування дифузійних процесів, які пов'язані з коагуляцією частинок фаз, що виділяються, та рекристалізацією твердого розчину.

Додаткове підвищення жароміцності складно легованих сплавів можливе присадками невеликих кількостей бору, що зміцнює границі зерен. Комплексне легування нікелевих сплавів підвищує їх жароміцність, яка набагато вища жароміцності основного металу та ніхрому.

Більшість нікелевих сплавів містить 10...20 % хрому, до 8 % титану з алюмінієм, молібден, тантал, кобальт, ніобій, невелику кількість бору, цирконію, гафнію та вуглецю.

За впливом на структуру усі елементи можна умовно розділити на три групи: що впливають на твердий розчин, що діють на утворення зміцнювальної фази (γ' -фази) та на границі зерен. До першої групи відносяться такі елементи, як кобальт, залізо, вольфрам, молібден. Алюміній, титан, ніобій та тантал відносяться до елементів, які впливають на кількість та властивості γ' -фази. Магній, бор, цирконій та вуглець утворюють третій клас елементів, які розподілені в основному по границям зерен.

Основними структурними складовими нікелевих сплавів, таким чином, є:

- матриця (γ' -фаза) – твердий розчин кобальту, хрому, вольфраму та молібдену в нікелі;

- зміцнювальна γ' -фаза, яка представляє хімічне з'єднання типу Ni_3Al з широким зміненням складу в залежності від вмісту легувальних елементів;
- карбіди, які утворюються при наявності вуглецю (0,05...0,2 %) у вигляді первинних карбідів MeC . Ці карбіди можуть при термічному обробленні та в процесі експлуатації переходити у карбіди з пониженим вмістом вуглецю (Me_{23}C_6 ; Me_6C), які виділяються по границям зерен;
- бор зазвичай присутній у жароміцних нікелевих сплавах у кількості від 0,005...0,055 %, та розподіляючись по границям зерен зменшують небезпеку інтекристиалітного руйнування.

Умови термічного оброблення старіючих хромонікелевих сплавів, які призначенні для тривалої роботи при високих температурах, повинні підбиратися, виходячи з умов експлуатації виробів. Лише у тому випадку, коли експлуатаційні температури нижче температури старіння, не буде відбуватися знеміцнення.

Практика термічного оброблення дисперсійно твердіючих сплавів передбачає дві операції: витримку при високих температурах (1000...1300 °C) та наступне старіння, яке проводять для більшості жароміцних сплавів при 650...900 °C. Конкретні умови старіння (температура, час) обираються в залежності від складу сплаву з урахуванням стійкості зміцнювальної фази, яка утворюється при робочих температурах.

Для деяких сплавів проводять подвійне гартування або подвійне старіння, що зменшує ковзання по границям зерен (при подвійному гартуванні) або зменшує чутливість до концентраторів напружень (при проведенні подвійного старіння).

Властивості та застосування нікелевих жароміцних сплавів

Деформовані сплави

Сплави для робочих лопаток газових турбін. Першим матеріалом для виготовлення лопаток газових турбін був сплав ХН77ТЮ, в якому жароміцність досягається виділенням γ' -фази, в кількості 7...8 %. Гартування та наступне старіння забезпечують найкращі властивості цьому сплаву.

Удосконалення сплаву ХН77ТЮ веденням бору збільшило тривалу міцність сплаву ХН77ТЮР при 700 та 800 °С ~ на 25 %. Збільшення жароміцності досягнуте сповільненням процесів руйнування, заляганням бору по границям зерен.

Сплав ХН70ВМТЮ має більш високі жароміцні властивості у порівнянні зі сплавом ХН77ТЮР, внаслідок спільного легування титаном та алюмінієм, тугоплавкими елементами вольфрамом та молібденом і невеликою кількістю бору. Кількість зміцнювальної фази в цьому сплаві складає ~ 20%, що підвищує його жароміцність. Підвищенню жароміцності сприяє також утворення карбідів та боридної фази. Декілька більшу жароміцність має сплав ХН70ВМФТЮ, через доведення кількості Підвищенню жароміцності сприяє також утворення карбідів та боридної фази. Декілька більшу жароміцність має сплав ХН70ВМФТЮ, через доведення кількості γ' -фази до 25 %, та наявності карбідів типу MeC , Me_6C та $Me_{23}C_6$ та боридної фази Me_3B_2 . Сплави тривало експлуатуються до 800 °С та з перегрівом до 850 °С та можуть використовуватись з тривалістю роботи до 20000 год.

Сплави ХН55ВМТФКЮ та ХН51ВМТЮКФР мають хороше поєднання міцності та пластичності і мають хороші жароміцні властивості, які дозволяють використовувати їх до 900...950 °С. Високі жароміцні властивості цих сплавів обумовлені більш високим вмістом елементів-зміцнювачів (алюмінію та титану) та присадкою кобальту. Кількість зміцнювальної γ' -фази при оптимальних режимах старіння досягає 38...45 %. Крім γ' -фази у сплаві присутні карбіди та борид типу Me_3B_2 .

Сплави для дисків газових турбін. Диски газових турбін працюють в умовах великих та складних напружень, які посилені термічними напруженнями через різниці температур в центрі та на ободі диску.

Нікелеві сплави, які використовуються для дисків легуються тими ж елементами, що й матеріал для лопаток, але з іншим співвідношенням легувальних елементів. Властивості цих сплавів дозволяють застосовувати їх у широкому діапазоні температур аж до 750 °С.

За останній час отримав розповсюдження новий технологічний процес отримання дисків, який заснований на методах порошкової металургії, що інколи називається гранульованою металургією.

Існує два способи виготовлення виробів цим методом. У першому випадку із суміші порошків чистого нікелю та інших елементів виготовляють електрод, який піддають вакуумно-дуговому або вакуумно-індукційному переплавленню. При цьому досягається висока пластичність сплаву та однорідність розподілу компонентів в сплаві.

У другому випадку відбувається отримання гранул безпосередньо зі сплаву, а потім з отриманих гранул виготовляють виріб.

Гранули з жароміцних сплавів можуть бути отримані шляхом розпилення рідкого металу газовим струменем або розсіюванням краплин рідкого металу при обертанні електроду.

Виготовлення виробів з порошків може відбуватися за традиційною схемою порошкової металургії шляхом пресування та наступного спікання або за методом гарячої деформації спечених заготівель. Найбільш довершеним промисловим способом є спосіб ізостатичного гарячого пресування. В цьому випадку порошок, який знаходиться в металічній формі, розміщують в камеру і піддають одночасному впливу тиску (за допомогою інертного газу) і підвищеної температури. Під впливом високої температури та тиску відбувається активне спікання окремих гранул та отримання без пористого матеріалу. Наявність всебічного стиснення полегшує спікання окремих частинок, що дозволяє проводити процес при порівняно низьких температурах. Це доволі вигідно впливає на властивості, так як при порівняно невисоких температурах зросту зерен не спостерігається, а дрібнозерниста структура характеризується підвищеною пластичністю та міцністю.

В табл.1 наведені властивості жароміцного дискового сплаву, який отриманий за звичайною технологією з деформацією заготівель та методу порошкової металургії. Застосування методів порошкової металургії надає перевагу в міцності, пластичності, ударної в'язкості та жароміцності.

Таблиця 1 –

Властивості жароміцного сплаву після різних методів отримання

Технологія виготовлення	σ_b , МПа	δ , %	KCU, МДж/м ²	σ_{100}^{750} , МПа
Звичайна	1160	16	0,4	420
Переплавлення спечених електродів	1270	25	0,6	440
Отримання сплаву з гранул	1360	26	0,8	420

Жаростійкі нікелеві сплави.

До жаростійких сплавів для камер згоряння через повторі нагрівання та охолодження пред'являються додаткові вимоги. Циклічні зміни температури здатні визвати термічні напруження достатньо великої величини, які можуть привести до деформації та виникненню осередків руйнування у вигляді тріщин. Величина термічних напружень пропорційна перепаду температур на різних ділянках деталі та коефіцієнту лінійного розширення матеріалу. Для зменшення термічних напружень бажано обирати матеріали з малим коефіцієнтом лінійного розширення та великою теплопровідністю.

Серед сплавів на нікелевій основі поширення отримали такі матеріали, як ХН78Т, ХН75МБТЮ, ХН60ВТ, а також дисперсійно зміцнені сплави ВДУ-1 і ВДУ-2.

Нікельхромисті сплави були широко відомі до застосування в газотурбінних двигунах та використовувались для нагрівальних елементів електричних печей. З часом ці сплави у вигляді листових матеріалів почали застосовувати для виготовлення деталей, які працюють при високих температурах (жарові труби, камери згоряння). Сплави мають помірну міцність та високу пластичність при кімнатних та високих температурах. Введення в ніхроми деяких легувальних добавок підвищує їх опір окисленню до температури 1200 °С, але зменшує пластичність.

Сплав ХН75МБЮТ має підвищену жароміцність та термічну стійкість при робочих температурах.

Для роботи при більш високих температурах використовується сплав ХН60ВТ – нікель хромовольфрамовий твердий розчин типу ніхромів з більш високими жароміцними властивостями завдяки добавкам вольфраму. Сплав зварюється всіма видами зварки.

При створенні дисперсійнозміцнених жаростійких сплавів на нікелевій основі в якості наповнювача використовуються оксиди, які мають високу температуру плавлення. Сплав на основі чистого нікелю, зміцнений частинками оксидів торію, названий ТД-нікелем. Наявність рівномірно розподілених тугоплавких частинок зберігає зміцнювальну дію до більш високих температур, ніж у звичайних жароміцних сплавах. Наявність рівномірно розподілених тугоплавких частинок зберігає зміцнювальну дію до більш високих температур, ніж у звичайних жароміцних сплавах. Цей матеріал має дуже високу термічну стабільність і нагрів до 1300 °С не призводить до помітного зниження міцності.

Сплави ВДУ-1 та ВДУ-2, зміцнені тугоплавкими оксидами торію та гафнію, мають поряд з хорошою жаростійкістю, підвищеною жароміцністю і добре спричиняють опір термічній втомі, що дозволяє застосовувати ці матеріали для виготовлення камер згоряння.