

Лабораторная работа № 5

СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ

Цель работы: ознакомить студентов с классификацией, свойствами и применением никеля и его сплавов.

Оборудование и материалы: образцы никелевых сплавов, полировально-шлифовальная машина, микроскоп металлографический, реактивы для травления микрошлифов, прессы определения твердости по методам Бринелля и Роквелла.

Теоретическая часть

Никель — монокристаллический металл серебристого цвета, параметр его ГЦК решетки $a=0,35238$ нм, плавится при температуре 1455°C . Довольно высокая температура плавления сочетается с модулем нормальной упругости, близким к модулю Юнга железа — $E_{\text{Ni}}=193\ldots 215$ ГПа, его плотность $8,897$ г/см³ почти такая же, как у меди, т.е. он относится к тяжелым металлам. По электросопротивлению никель находится в начале второго десятка металлов по возрастанию этого параметра, его удельное электросопротивление $0,069$ мкОм·м, что выше, чем у вольфрама, молибдена и цинка, и более чем в 4 раза превосходит электросопротивление меди ($0,01694$ мкОм·м). Поэтому никель — основа сплавов с высоким электросопротивлением для нагревательных элементов. Предел прочности отожженного никеля при 20°C в зависимости от чистоты находится в интервале $340\ldots 560$ МПа, а относительное удлинение $30\ldots 42$ %.

Никель в атмосферных условиях — коррозионно-стойкий металл, он практически не корродирует в пресной воде и достаточно устойчив в морской, поэтому широко используется для защитных покрытий. Коррозионная стойкость никеля в атмосфере воздуха объясняется возникновением на его поверхности тонкой и прочной пленки оксида. Точечную коррозию никеля вызывает растворенный в воде углекислый газ и ионы хлора. Растворы кислых солей и особенно минеральные кислоты, такие как азотная, соляная, фосфорная, вызывают сильное коррозионное разрушение никеля. Органические кислоты, а также щелочные и нейтральные растворы незначительно влияют на никель.

Металлургические заводы поставляют никель в виде катодов, слитков и гранул шести марок (ГОСТ 849 — 97), состав которых приведен ниже (табл. 1):

Таблица 1

Марки никеля

Марка никеля	Н-0	Н-1у	Н-1	Н-2	Н-3	Н-4
Ni+ Co, %, не менее	99,99	99,95	99,93	99,8	98,6	97,6

Наиболее часто встречающимися в никеле примесями являются кобальт, железо, медь, кремний, углерод, кислород, сера. Образующие твердые растворы кобальт, железо, медь и кремний как примеси слабо влияют на свойства никеля, немного повышая только его электросопротивление. Углерод в никеле является раскислителем, но при содержании его $>0,1$ % во время охлаждения после отжига может выделяться в виде графита по границам зерен, что приводит к хладноломкости никеля. Наиболее вредная примесь — это сера, которая образует в никеле сульфидную эвтектику, плавящуюся при 644°C , и является причиной горячеломкости во время горячей обработки давлением при содержании серы $>0,015\%$, а при содержании серы $>0,002$ % никель малопластичен в холодном состоянии. Примеси свинца, висмута и селена также образуют легкоплавкие эвтектики и вызывают горячеломкость, поэтому их содержание должно быть $<0,002\%$. Марганец и магний, образуя сравнительно тугоплавкие сульфиды, устраняют горячеломкость никеля. Кислород,

растворяясь в никеле в десятых долях процента, не влияет на низкотемпературную пластичность, но при нагреве в восстановительной атмосфере приводит к возникновению трещин по границам зерен («водородная болезнь»). Мышьяк, фосфор и кадмий, растворяясь в никеле, образуют по границам зерен хрупкие фазы, ухудшающие обрабатываемость давлением и снижающие механические свойства. Их содержание в никеле марок Н0 и Н1, который идет на изготовление сплавов с особыми свойствами, ограничивают до 0,0003... 0,001% соответственно. Никель Н2 применяется для изготовления высоконикелевых сталей и сплавов, а марки НЗ и Н4 используют для производства легированных сталей и медных сплавов.

Сплав НМЖМц28-2,5-1,5 называют монель-металлом, он прочен и коррозионностоек, технологичен при обработке давлением, из него получают разнообразные полуфабрикаты: листы, ленты, трубки, проволоку, прутки. Монель-металл применяют в химическом машиностроении, приборостроении и для изготовления медицинского инструмента.

Сплавы НХ9,5 (хромель) и НМцАК2-2-1 (алюмель) являются электродами широко используемой хромель-алюмелевой термопары, которая позволяет измерять температуру от —100 до 1100 °С длительно и кратковременно до 1300 °С. Хромель — положительный электрод, а алюмель — отрицательный и в отличие от хромеля ферромагнитный. Для хромель-алюмелевой термопары характерно постоянное и сравнительно высокое значение ЭДС в интервале температур 200—1100°С (4 мВ на каждые 100°С). Эти термопарные сплавы хорошо работают в окислительной среде, но непригодны для восстановительной.

Никелевые сплавы, у которых баланс состава до 100% восполняется железом, маркируются как легированные стали, поскольку выпускаются предприятиями черной металлургии. Эта группа сплавов никеля, у которой основная добавка — хром (их называют нихромами) применяется для нагревательных элементов, сопротивлений и реостатов. Нихром Х20Н80 имеет удельное электрическое сопротивление почти в 70 раз выше, чем у меди, и может длительно поддерживать в печи температуру до 1000°С благодаря высокой жаростойкости. Следует учесть, что обычно температура на нагревателе на 100°С выше, чем в печи. Нихром Х20Н80 имеет небольшой интервал кристаллизации (20...30 °С), поэтому из него получают литые детали печной арматуры. Ферронихром Х15Н60 соответствует максимуму удельного электросопротивления в системе Ni—Fe—Cr. Он дешевле, чем Х20Н80, так как содержит меньше никеля, но уступает по жаростойкости, используется до 800...900°С.

Последние сплавы — представители многочисленной группы магнитомягких материалов на основе никеля, используемые в электротехнике и электронике в качестве сердечников прецизионных трансформаторов, дросселей, устройств магнитной памяти и т.п. Это также сплавы — твердые растворы на основе системы Ni-Fe. Сплав 79НМ (супермаллой) обладает максимальной магнитной проницаемостью в сочетании с малой коэрцитивной силой, а сплав 65НП сочетает высокую магнитную проницаемость с прямоугольной петлей гистерезиса, что отмечено в марке буквой П. Эти и другие подобные сплавы — твердые растворы — дополнительно легируют W, Mo, V, Cr и другими элементами для получения особых сочетаний магнитных, электрических и механических свойств. Выпускаются они в виде лент, листов, фольги, проволоки и т.п.

Жаропрочные сплавы на основе никеля — это вторая многочисленная группа никелевых сплавов после сплавов со специальными свойствами. Потребность в жаропрочных сплавах возникла одновременно в разных странах в конце Второй мировой войны из-за появления газотурбинных авиационных двигателей на смену поршневым. Газотурбинные двигатели (ГТД) постепенно завоевали пространство в военной, затем в гражданской авиации. Они нашли применение в морском судостроении, в частности на торпедных катерах, в танкостроении, на автобусах дальнего следования, используются как стационарные двигатели тепловых электростанций. При столь широком разнообразии применения у них широкий диапазон рабочих температур — от 700 до 1050°С (0,7—0,85 Тпл), а время службы в деталях такого двигателя — от сотен часов форсированного режима в

военной авиации и тысяч часов в гражданской авиации до десятков и сотен тысяч часов в стационарных турбинах теплоэлектроэнергетики.

Жаропрочные никелевые сплавы (ЖНС) нашли широкое применение из-за удачного сочетания предела прочности и предела текучести при комнатной температуре с высокотемпературными свойствами — пределом ползучести и пределом длительной прочности, жаростойкостью, сопротивлением усталости при удовлетворительной технологичности, хотя плотность их высока и возрастает при сложном легировании до 9,3...9,5 г/см³. Достигнутый уровень характеристик жаропрочности составляет $\sigma_{100}^{1000}=80\ldots120$ МПа для деформируемых сплавов и $\sigma_{100}^{1000}=150\ldots200$ МПа у литейных сплавов. Из деформируемых ЖНС производят диски турбин, рабочие и направляющие лопатки, камеры сгорания, крепежные элементы. Литейные сплавы используют для рабочих и сопловых лопаток, цельнолитых роторов в форсированных двигателях. Стремление повысить рабочие температуры до 1100°C и выше заставляет исследователей искать и разрабатывать дисперсноупрочненные композиционные материалы на никелевой основе, в том числе механически легированные, сплавы на основе интерметаллидов или на основе Cr, Nb и других тугоплавких металлов.

В современных газотурбинных двигателях до 55...65 % массы — детали из ЖНС и до 30 % — из титановых сплавов. Последние — в основном детали передней компрессорной части двигателя, где забортный воздух сжимается до 15...25 атм (1,5...2,5 МПа) и впрыскивается вместе с топливом в камеры сгорания, расположенные концентрично вокруг оси двигателя. Внутри этих камер при сгорании топлива образуется большой объем газовых продуктов сгорания и может развиваться температура до 1650°C. Поэтому часть сжатого воздуха используется для охлаждения стенок камер сгорания до рабочих температур сплава, из которого они сделаны. Далее весь объем газов с температурой 1100...1315 °C выбрасывается из сопла, создавая реактивную тягу в турбореактивных двигателях. Часть кинетической энергии газов при этом тратится на вращение ротора с лопатками, который, находясь на одной оси, вращает компрессор. У турбовинтовых двигателей угол атаки лопаток ротора выбран таким, что почти вся энергия газового потока затрачивается на вращение ротора, так как на одной оси с ним, кроме компрессора, находится и тяговый винт (пропеллер). Современные ГТД имеют так называемую двухконтурную конструкцию — вентилятор компрессора к реактивной тяге добавляет свою часть как пропеллер.

Как у всех сплавов сложного состава с множеством легирующих компонентов, литье ЖНС вызывает трудности. Из-за низкой теплопроводности скорость охлаждения крупных слитков большого веса обычно низкая, и поэтому возникают все проблемы качества слитков — дендритная и зональная ликвации, поры, раковины, кристаллизационные трещины. Поэтому для слитков деформируемых сплавов всегда осуществляют двойной переплав: вакуумно-дуговая плавка и вакуумно-дуговой переплав, вакуумно-дуговая плавка и электрошлаковый переплав, вакуумно-индукционная плавка и электроннолучевой переплав. Детали из литейных сплавов отливают по выплавляемым моделям в керамические оболочки.

Технология фасонного литья по выплавляемым моделям позволяет осуществить кристаллизацию, например турбинных лопаток, при которой направленный теплоотвод обеспечивает рост дендритов — столбчатых кристаллов в одном направлении. Их ориентируют вдоль максимальных напряжений в лопатке, в результате чего нет поперечных границ, ослабляющих ее, что дает повышение сопротивления межкристаллитному излому, повышает жаропрочность. Выращивают столбчатые кристаллы выгодной ориентации, дающей лучшие свойства. Для никеля это направления от $\langle 110 \rangle$ до $\langle 111 \rangle$. Используя специальные затравки, таким же способом выращивают монокристалльные лопатки, у которых нет ослабляющих границ зерен.

Деформируемые ЖНС под названием нимоники появились в результате легирования нихромов Ti и Al. В соответствии с ГОСТ 5632—93 в марках деформируемых сплавов используются те же обозначения элементов, что и в марках легированных сталей, но так как ЖНС содержат много добавок, в марке обозначают цифрами только содержание никеля,

остальные буквы даются без указания содержания тех компонентов, которые они отображают. Чаще используют условные обозначения сплавов, начинающиеся с букв «ЭИ», «ЭП» и т. п.

Первый отечественный нимоник ЭИ437 (ХН77ТЮ, содержащий 2,5% Ti и 0,75 % Al) до сих пор применяется, как и его модификации, — с более узкими интервалами по содержанию добавок ЭИ437А и с добавкой бора (до 0,008 %) ЭИ437Б. Эти нимоники пластичные, вязкие, хорошо обрабатываются давлением, но имеют не высокую жаропрочность. Используют их для изготовления рабочих лопаток, колец и других деталей газовых турбин с рабочей температурой до 750°C.

Литейные сплавы имеют ряд преимуществ:

— выше жаропрочность благодаря возможности более сложного, чем у деформируемых сплавов, легирования и особенностям структуры литого состояния;

— выше коэффициент использования металла в результате применения точного литья (до 0,8 вместо 0,15...0,25);

— в 3...4 раза меньше трудоемкость изготовления из-за резкого снижения объема обработки резанием;

— возможность изготовления литьем лопаток с внутренними каналами для охлаждения, с направленно выращенными столбчатыми кристаллами, и монокристаллических лопаток.

Но у литейных сплавов низкая пластичность во всех интервалах температур. Литейные сплавы легированы теми же элементами, что и деформируемые, и содержат те же фазы, но содержание γ' -фазы может превышать 60 %, приближаясь к 80 %. Отечественные литейные ЖНС маркируют буквами «ЖС» и порядковым номером.

Первый литейный отечественный сплав ЖС3 имел довольно сложный состав - Ni—Cr—Mo—W—Ti—Al. Следующий сплав — ЖС6 — отличался повышенным содержанием легирующих компонентов, но, чтобы сохранить высокий солидус, в нем понижено содержание Cr. Затем был добавлен кобальт — сплав ЖС6К, что повысило пластичность, поэтому в сочетании с улучшенной технологией выплавки сплав с кобальтом используется и как деформируемый под маркой ЖС6КП (П — для прессования).

На следующем этапе был разработан сплав ЖС6У. В нем больше W (9—11 %) и меньше Mo (1,2—2,4 %), в результате повысилась жаропрочность. Самый жаропрочный сплав — ЖС6Ф с добавкой гафния. Он пластичнее, чем ЖС6У, имеет сфероидальную форму карбидов, а первичная γ' -фаза мельче, поэтому в интервале температур 900...1050°C его характеристики жаропрочности выше, чем у ЖС6У.

Среди зарубежных аналогов никелевых сплавов отечественным присутствуют марки Inconel 600, Inconel 625, Inconel 690, Inconel 718, Inconel X-750, Inconel 751, Inconel MA758, Inconel 939. Однако для 3D-печати на данный момент применяют только Inconel 625 и Inconel 718. Их химический состав приведен в табл. 2.

Таблица 2

Химический состав никелевых сплавов, масс.%

Марка сплава	Ni	Cr	Mo	Nb	Mn	C	Si	S	Al	Ti	P	Co	Fe
					не более								
Inconel 625	>58	20-23	8-10	3,15-4,15	0,5	0,1	0,5	0,015	0,4	0,4	0,015	1	5
Inconel 718	55-59	19-22,5	7-9,5	2,75-4	0,35	0,03	0,2	0,01	0,35	1-1,7	0,015	-	остальное

Inconel 625 (российский аналог ХН75МБТЮ) входит в группу никель-хромовых сплавов с введением добавок – ниобия и молибдена. Такой сложный конструкционный состав способствует существенному повышению прочности сплава, без необходимости его упрочнения термическим способом.

Изделия из сплава 625 способны работать в широких температурных режимах – от минусовых до высоких, достигающих 980°C. Кроме того, Inconel Alloy 625 обладает уникальной стойкостью к эксплуатации в коррозионных средах, особенно при прямом контакте с кислотами. Характеризуется большой сопротивляемостью к газовым коррозионным повреждениям (при высоких температурах). Сплав легко поддается сварке любого типа.

По положениям стандарта ANSI/NACE MR0175 Inconel 625 регламентирован как тип 4d – отожженные и холоднодеформированные материалы, в основе которых – никель. И является твёрдым сплавом, предназначенным для использования в широких сферах производства оборудования, узлов и деталей. Благодаря своему составу Inconel 625 UNS N06625 востребован и незаменим в современном производстве нефтегазовой, химической отрасли, авиа-, судо-, приборостроении, при создании частей реакторов в атомной промышленности. Усовершенствованной модификацией Инконель 625 является Inconel alloy 625LCF UNS N06626, основной уникальной характеристикой которого является усталостная прочность при влиянии циклических температурных перепадов, достигающих 650 °C. Материал Inconel 625 LCF выпускают в виде пластин, фитингов и лент. Также в прокат из этого сплава входят проволока Inconel 625, лист Inconel 625 и пр.

Оптимальная коррозионная стойкость наблюдается только тогда, когда материал предоставляется для использования в чистом состоянии с металлическим блеском. Nicrofer® 6020 hMo проявляет чрезвычайную коррозионную стойкость против большого количества сред; отличная стойкость против точечной и щелевой коррозии в содержащих хлорид средах; отличная стойкость против вызываемого хлоридами коррозионного растрескивания; высокая стойкость против возникновения коррозии от минеральных кислот, таких как, азотная, фосфорная, серная и соляная; также от высокой концентрации щелочей и органических кислот, а также в окислительных и восстановительных условиях; очень хорошая стойкость в морской и солоноватой воде, также при повышенных температурах; высокая стойкость против межкристаллической коррозии после отжига и сварки; высокая стойкость против эрозионной коррозии.

Вариант с повышенным содержанием углерода устойчив против многих коррозионных газовых атмосфер. Он имеет: хорошую стойкость против науглероживания и образования окалина в статичных и переменчивых условиях, пригоден для использования на воздухе до 1000°C; стойкость против азотирования; хорошую стойкость против галогенов и хлористого водорода.

Материал Nicrofer 6020 hMo можно сваривать всеми традиционными способами сварки: сварка неплавящимся, плавящимся электродом, разогретым электродом, плазменная, в активном газе, под флюсом и электродуговая сварка.

Основные особенности и преимущества сплава:

- чрезвычайная стойкость против точечной, щелевой, эрозионной и межкристаллической коррозии;
- нечувствительность к вызванному хлоридами коррозионному растрескиванию от растяжения;
- хорошая стойкость против минеральных кислот, таких как азотная, фосфорная, серная и соляная кислота;
- хорошая стойкость против щелочей и органических кислот;
- хорошие механические свойства.

Основные области использования:

- установки для производства суперфосфорной кислоты; установки для обогащения радиоактивных отходов;
- газовые трубопроводы; производственные трубные системы и подъемные трубы при добыче нефти;

- прибрежная промышленность;
- судостроение трубопроводы морской воды; компенсаторы, устойчивые против коррозии растрескивания;
- мокрый очиститель дымовых газов;
- трубы факелов для сжигания на нефтеперегонных заводах;
- компенсаторы для горячих отработанных газов;
- котельные трубы в мусоросжигательных установках;
- порошки для 3D-печати.

Inonel Alloy 718 (российский аналог ХН45МВТЮБР) – жаропрочный высококачественный сплав, был разработан и создан конкретно для эксплуатации при температурных режимах, достигающих 980 °С. Практически сразу же после выпуска, он стал пользоваться огромным спросом, и на его долю уже в 70-е годы прошлого века в США приходилось более 50 % всего валового производства промышленных термопрочных сплавов. По сей день Инконель 718 считается одним из самых востребованных материалов группы Инконель, патент на него сегодня принадлежит концерну Special Metals Corporation.

Уникальный состав Inconel 718 определяет повышенную прочностную и коррозионную стойкость, в сочетании с простой обрабатываемостью и лёгкой свариваемостью. Среди его основных достоинств – неподверженность коррозионным повреждениям на участках сварных швов и большая прочность на разрыв при температурных режимах, достигающих 700 °С.

Плотность сплава Inconel 718 составляет 8,19 г/см³.

По стандарту NACE MR0175 сплав alloy 718 регламентирован, как тип 4d, что даёт возможность использовать его при воздействии разных комбинаций хлоридов, сероводорода с различными концентрациями (но, при пределе текучести в 1034 МПа).

Первым назначением данного сплава было изготовление специального материала для обшивки сверхзвуковых самолётов.

В современном производстве сплав активно применяют для изготовления частей газовых турбин, элементов и узлов ракетных и авиационных двигателей (компрессорные лопатки), космических аппаратов. Inconel alloy 718 незаменим при создании атомных реакторов, активно востребован в нефтехимической и газонефтяной отрасли.

Усовершенствованной модификацией Инконель 718 является Inconel alloy 718SPFTM, наделённый высокой пластичностью (UNS N0771).

Вследствие высокого содержания хрома и молибдена Nicrofer 5219 Nb обладает во многих средах отличной стойкостью против локальной коррозии, такой как точечная коррозия, как в области высоких так и низких температур. Вследствие высокого содержания хрома Nicrofer 5219 Nb имеет также высокую стойкость против коррозионного растрескивания, что делает его одним из выдающихся материалов для применения в средах, применяющихся в нефтедобыче, в средах кислого газа, содержащих H₂S и морской технике.

Nicrofer 5219 Nb применяется главным образом при температурах до 700°С. Его коррозионная стойкость до 1000°С примечательна в сравнении с таковой других упрочнённых γ-фазами суперсплавов.

Материал Nicrofer 5219 Nb можно сваривать всеми традиционными способами сварки: сварка неплавящимся, плавящимся электродом, разогретым электродом, плазменная, в активном газе, под флюсом и электродуговая сварка. Если применяется газозлектрическая сварка, предпочтительна импульсная техника.

Основные особенности и преимущества сплава:

- хорошие технологические свойства в состоянии диффузионного отжига;
- хорошие механические кратковременные и длительные свойства и высокая прочность;
- хорошее сопротивление ползучести при 700°С;

- хорошая коррозионная стойкость до 1000°C;
- отличные механические свойства при низких температурах;
- отличная коррозионная стойкость при высоких и низких температурах, а также хорошая стойкость против коррозионного растрескивания и точечной коррозии;
- хорошая свариваемость при применении дуговой и контактной сварки без предрасположенности к растрескиванию к сварке.

Благодаря высокотемпературной прочности до 700°C, великолепной коррозионной стойкости и хорошей обрабатываемости Nicrofer 5219 Nb имеет широкую сферу применения. Изначально его применяли для рабочих колес турбины в реактивных двигателях самолетов, где решающее значение имеют предел ползучести и усталостная прочность.

По причине его свойств, хорошей обрабатываемости и рентабельности, материал находит широкое применение в самых различных сферах применения:

- находящиеся под большим напряжением вращающиеся и не вращающиеся компоненты в газовых турбинах и ракетных двигателях;
- высокопрочные винты, шпонки и крепежные детали, компоненты в ядерных реакторах и космических кораблях;
- жаропрочных инструментах для трубопратковов прессов.

В качестве важных новых областей применения следует упомянуть о валах насосов и других деталях, находящихся под большим напряжением компонентах для бурильных установок в прибрежной области и в морской технике. Особенно этот сплав оказался пригоден для буровых установок кислого газа (H_2S , CO_2 и хлориды) при добыче нефти и газа.

Контрольные вопросы

1. Перечислите достоинства никеля?
2. Приведите пример и расшифруйте марки никеля.
3. Назовите основной легирующий элемент в никеле и как он влияет на его свойства?
4. Какие еще примеси бывают в никеле и как они влияют на его свойства?
5. Охарактеризуйте сплав, который называется «монель-металл».
6. Для чего применяются сплавы хромель и алюмель?
7. Какие сплавы называют нихром и ферронихром?
8. Расскажите про сплав супермаллой.
9. Приведите примеры и область применения жаропрочных никелевых сплавов (ЖНС).
10. Что такое нимоники и где они применяются?
11. Приведите примеры зарубежных никелевых сплавов и расскажите про их особенности.