8.3. Жаропрочные и жаростойкие никелевые сплавы

В качестве сплавов для деталей, работающих при 700—1000 °С, наибольшее применение находят сплавы на основе никеля. Никелевые сплавы могут быть разделены на гомогенные (нихромы, инконели), которые служат, в основном, как жаростойкие материалы, и стареющие (нимоники), имеющие высокую жаропрочность.

8.3.1. Жаростойкие сплавы (нихромы)

Жаростойкие сплавы на никелевой основе представляют собой малоуглеродистые Ni—Cr, Ni—Cr—Fe или Ni—Cr—W—Fe твердые растворы, летированные Si, Al, Ti. Эти сплавы, имея, в основном, структуру гомогенных твердых растворов, отличаются сочетанием высокой жаростойкости и значительным электрическим сопротивлением (1,05—1,40 Ом•мм^2/м); их температура плавления составляет 1370—1420 °С, предел прочности на растяжение — 700—1000 МПа, относительное удлинение — 20—40%. Они имеют хорошие технологические свойства, что позволяет их сваривать, изготавливать из них проволоку, лист, ленту. Нихромы применяют для изготовления нагревательных элементов электрических печей и бытовых приборов, изделий, эксплуатируемых при высокой температуре и небольших механических нагрузках. В промышленности нашли применение нихромы типа Х10Н90, Х20Н80, Х40Н60, Х50Н50, а также нихромы с дополнительным легированием — Х20Н75БТЮ, Х25Н60В15Т. Наибольшей жаростойкостью в окислительных средах обладают нихромы Х20Н80, Х30Н70.

Для агрессивных сред (продукты сгорания топлива, содержащие соединения серы и др.) используют нихромы Х50Н50 и Х40Н60, имеющие двухфазную (α+γ)-струкгуру. Недостатком этих сплавов является их хрупкость, что не позволяет использовать их в качестве материалов для деталей, работающих в напряженном состоянии и при динамических нагрузках.

8.3.2. Жаропрочные сплавы

Развитие жаропрочных никелевых сплавов началось с небольших добавок титана и алюминия к обычному нихрому. Оказалось, что добавление менее 2% титана и алюминия без термической обработки заметно повышает показатели ползучести нихрома при температурах около 700 °С. Сплав, содержащий 2,5% титана, 1,5% алюминия, 20% хрома, на основе никеля получил название нимоник-80 и стал первым в большом ряду последующих модификаций жаропрочных сплавов. Аналог этого сплава — сплав ХН77ТЮ (ЭИ 437). Кроме никеля он содержит 19—22% Cr; 2,3—2,7% Ti; 0,55—0,95% Al. Широкое применение находит также сплав ХН77ТЮР, дополнительно легированный бором (не более 0,01%). После закалки при 1080—1120°С этот сплав имеет структуру пересыщенного γ-раствора с ГЦК-решеткой, небольшую прочность и высокую пластичность, допускающую глубокую штамповку, гибку и профилирование. После закалки и старения при 700 °С сплав приобретает высокую жаропрочность и следующие механические свойства: σ_B = 1000 МПа, $\sigma_{0.2}$ = 600 МПа, δ= 25%, ψ= 28% (рис. 8.8).

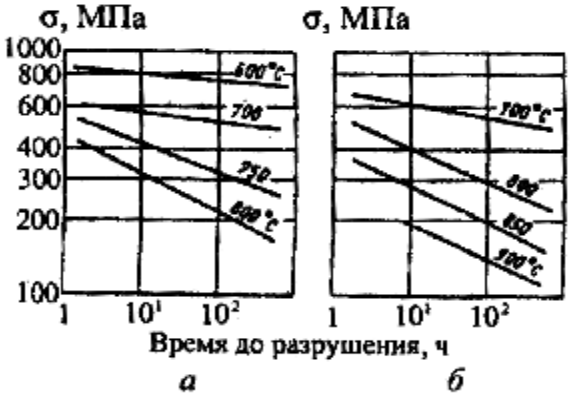

Рис.8.8 Длительная прочность жаропрочных никелевых сплавов: а — сплавХН77ТЮР;б— сплав ХН70ВМТЮ

В качестве сплава с высокой жаропрочностью широкое применение находит сплав ХН70ВМТЮ (13—16% Сг, 1,8—23% Ti, 1,7—2,3% Al, 5—7% W, 2—4% Mo, 0,1—0,5% V, не более 0,02% В, не более 0,02% Се, рис. 8.8, б). Этот сплав имеет после двойной закалки при 1190 и 1050 °С и старении при 800 °С следующие механические войства: σВ = 1140 МПа, σ0.2 = 750 МПа, δ= 14%, ψ = 15%.

Для рабочих лопаток турбин с кратковременным и длительным (до 10000 ч) сроком службы применяют также сплав ХН55ВМТФКЮ, содержащий 9—12% Сг, 12—16% Со, 1,4—2,0% Ti, 3,6—4,5% Al, 4,5—6,5% W, 4—6% Mo, 0,02% В, 0,2—0,8% V. После двойной закалки при 1220 и 1050 °С на воздухе и старении при 850 °С сплав имеет высокую жаропрочность.

Главной упрочняющей фазой в жаропрочных сплавах на никелевой основе является γ'-фаза Ni_3(Ti, Al); в некоторых сплавах, легированных ниобием, такой является фаза типа Ni_3(Nb, Al, Ti). Такие фазы, как бориды, нитриды, карбиды, вызывают незначительное дополнительное упрочнение при низких температурах из-за их небольшой объемной доли. Однако эти фазы могут существенно изменять скорость ползучести и срок службы изделий. Прочность никелевых сплавов, упрочняемых γ'-фазой, зависит от следующих факторов: объемной доли γ '-фазы; радиуса частиц γ'- фазы; прочности частиц γ'-фазы.

Основа γ'-фазы —Ni3A1 — имеет гранецентрированную упорядоченную кубическую решетку с температурой упорядочения вблизи температуры плавления (1385 °С). Она существует в довольно узкой области составов вблизи стехиометрического, но легирующие элементы могут в значительной степени заменять как никель, так и алюминий.

Богатая никелем матрица благоприятствует выделению γ'-фазы при малом изменении размерного фактора. Совместимость периодов решетки матрицы и γ'-фазы (несоответствие периодов менее 0,1%) создает предпосылки для зарождения выделений с низкой поверхностной энергией, которые могут быть стабильными в течение длительного времени.

Жаропрочные никелевые сплавы подразделяют на деформируемые и литейные. Жаропрочные свойства деформируемых сплавов формируются при термической обработке.

Литейные жаропрочные никелевые сплавы по составу сходны с деформируемыми, но обычно содержат большее количество алюминия и титана. Так, сплав марки ЖС6К содержит 11% Сг, 2,75% Ti, 5,5% Al, 4% Mo, 4,5% Co, ≤2% Fe, 5% W, 0,16% С, 0,02% В, ≤0,4 % Мп и ≤ 0,4% Si.

У литейных жаропрочных сплавов высокие прочностные характеристики при повышенных температурах. Так, длительная прочность сплава марки ЖС6К составляет 320 МПа при 900 °С и 160 МПа при 1000 °С. Эти сплавы применяют для изготовления сопловых и рабочих лопаток газотурбинных авиационных двигателей.

Свойства некоторых жаростойких и жаропрочных никелевых сплавов при комнатной и рабочей температурах приведены в табл. 8.10.

Таблица 8.10. Свойства некоторых жаропрочных и жаростойких никелевых сплавов*

Марка сплава	σ_B,МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%	σ_B, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ,%
	при 20 °С			при 800 °С		
ХН78Т	700	750	30	220	100	34
ХН75МБТ	750	480	40	250	580	40
Ю	750		30	360	39**	14 8
ХН70Ю	1140		12	750 6		3**
ХН70ВМТ	880		40	00**		

*Свойства сплавов даны после термической обработки.

**Свойства при 700 °С.

8.3.3. Термическая обработка жаропрочных никелевых сплавов

Общим принципом термической обработки жаропрочных сплавов на никелевой основе является определенная последовательность операций, характерная для дисперсионно-твердеющих материалов: гомогенизирующий нагрев, быстрое охлаждение и старение при одной или нескольких температурах. Особенностью термообработки жаропрочных сплавов по сравнению с термической обработкой конструкционных сталей является необходимость весьма точной регулировки температуры и контроль за однородностью температурного поля. Детали должны быть защищены от непосредственного радиационного действия нагревателей. Это достигается установкой экранов или использованием муфельных печей. Лучше всего использовать обработку в печах с инертной или защитной средой (аргон, гелий, азот и другие газы).

Старение при температурах ниже 750—800 °С ведут в печах с воздушной атмосферой, так как скорость окисления при этих температурах незначительна. Для нагрева до более высоких температур следует использовать печи с инертной средой; после такого нагрева детали охлаждают в этой среде до 600—700 °С, а затем на воздухе.

На механические свойства и твердость жаропрочных сплавов большое влияние оказывает скорость охлаждения от температуры закалки. С увеличением степени легированности сплава — повышением содержания в нем титана, алюминия, вольфрама, молибдена — распад твердого раствора с образованием γ'-фазы заметно ускоряется. В результате этого при одних и тех же скоростях охлаждения твердость сплава увеличивается, возрастает прочность, но уменьшается пластичность.

Для сплавов типа ХН77ТЮР и нимоник-80 достаточная пластичность листов и ленты может быть обеспечена охлаждением на воздухе от температур выше 1000 °С. Чем более легирован сплав, тем выше должна быть температура нагрева для растворения упрочняющих фаз и тем выше должна быть скорость охлаждения для предотвращения их выделения.

Рассмотрим примеры режимов термической обработки некоторых промышленных сплавов. Термическая обработка сплава ХН77ТЮР заключается в закалке от температуры 1080 ± 10 °С, охлаждении на воздухе и последующем старении при 750—790 °С в течение 16 ч, охлаждении на воздухе. Смысл операций состоит в следующем: температура растворения γ'-фазы в этом сплаве — около 930—950 °С. Таким образом, для полного выделения этой фазы при старении достаточно нагреть сплав выше этой температуры. Растворение карбидов хрома происходит при 1150 °С, но при этой температуре резко начинает расти зерно. Температура 1080 °С выбрана для того, чтобы некоторое количество нерастворенных карбидов ограничивало рост зерна и обеспечивало места для последующего зарождения карбидов при старении. Старение проводят при температуре на 40—50 °С выше, чем температура эксплуатации, чтобы γ'-фаза выделилась в полной мере и достигла некоторого стабильного размера, который бы незначительно изменялся при длительной выдержке в интервале более низких температур. Малая объемная доля γ' -фазы и, соответственно, низкая скорость ее выделения позволяют вести охлаждение от температуры закалки на воздухе. При термической обработке таких сплавов, как ХН70ВМТЮ (ЭИ617) или ХН55ВМТФКЮ (ЭИ929), применяют иной режим термической обработки: нагрев при 1200 °С в течение 2 ч, охлаждение на воздухе; повторный нагрев до 1050 °С, выдержка в течение 4 ч, охлаждение на воздухе; старение при 850—950 °С 8 ч, охлаждение на воздухе. В этих сплавах температура растворения γ'-фазы составляет около 1180 °С. Первый нагрев необходим для растворения γ'-фазы и карбидов, т. е. для максимального насыщения матрицы легирующими элементами с целью увеличения эффекта последующего старения. При повторном нагреве до 1050 °С происходит частичное выделение очень крупных частиц γ'-фазы и карбидов, преимущественно по границам зерен. Эти выделения обеспечивают упрочнение границ при ползучести. Старение при более низких температурах имеет целью достичь наиболее полного выделения основной массы γ'-фазы в объеме зерен. Задача этих более мелких выделений γ'-фазы — обеспечить сопротивление движению дислокаций в объеме мате риала, т. е. высокий уровень прочности при низких температурах и низкую скорость установившейся ползучести. В высоколегированных сплавах с большой скоростью выделения γ'-фазы при замедленном охлаждении от температуры второго старения до комнатной могут происходить дополнительные выделения не которого количества очень мелких частиц γ'-фазы, упрочняющих матрицу. При чиной их выделения является разница в растворимости алюминия и титана при

комнатной температуре и при 900 "С, поэтому они могут растворяться при повторном нагреве до температуры эксплуатации. Однако их роль достаточно важна, так как при таких операциях, как остановка и запуск двигателя, эти частицы дополнительно упрочняют охлажденный сплав.

§ 8.4. Тугоплавкие металлы и сплавы на их основе

К тугоплавким металлам относятся металлы с температурой плавления более 1800 °С. Наибольшее распространение в промышленности получили элементы VA-группы — ниобий и тантал, элементы VIA-группы — хром, молибден и вольфрам и элемент VIIA-группы — рений. Последний является весьма редким элементом, отличается значительной стоимостью и применяется в основном для легирования. Уникальные физико-механические свойства этих металлов (табл. 8.11), прежде всего высокие температуры плавления и жаропрочность сплавов тугоплавких металлов, позволяют использовать их для изготовления деталей и узлов, работающих в сложных экстремальных условиях: авиационной, ракетно-космической, атомной технике, приборостроении, радиоэлектронике. Изделия из тугоплавких металлов и сплавов на их основе работают при температурах больше 1000—1500 °С как в кратковременном режиме, так и в условиях относительно длительной эксплуатации.

Однако тугоплавкие металлы имеют и недостатки. Прежде всего они склонны к хрупкому разрушению, так как им присуща высокая температура хладноломкости. Примеси внедрения, такие, как С, N, Н, О, еще более повышают ее. В табл. 8.12 приведены данные по влиянию примесей внедрения на температуру перехода к хрупкому состоянию для тугоплавких металлов. Как видно, содержание примесей определяется способом получения металла. Наиболее чистые металлы, получаемые зонной очисткой, имеют порог хрупкости в области минусовых температур и хорошую пластичность при комнатной температуре. Так, если для металлокерамического молибдена температура перехода в хрупкое состояние состояние +200 °С, то для молибдена, полученного зонной плавкой в вакууме, порог хрупкости -196 °С. Еще более значительная разница, как видно из табл. 8.12, наблюдается для вольфрама: +500 °С — порог хрупкости для металлокерамического вольфрама и -196 °С — для вольфрама зонной плавки с содержанием углерода менее 0,001%.

Таблица 8.11. **Свойства тугоплавких металлов**

Свойства	W	Re	Mo	Сг	Та	Nb
$t_{пл}$, °С	3410	3180	2610	1875	2996	2468
γ, кг/м^3	19300	21020	10220	7190	16600	85700
Кристаллическая структура	ОЦК	ГПУ	ОЦК	ОЦК	ОЦК	ОЦК
при 20 °С						
Период решетки, нм	03165	—	0,3146	0,28787	03298	03294
λ, Вт/(мК)	167,4	71,2	137,3	66,9	54,4	52,3
α-10^{-6}(20—lOO^{0}С), l/^{0}С	4,76	6,63	6,9	8,4	7Д	7,1
Е, ГПа	410	470	334	294	185	ПО
Температура перехода в	200-	—	0-20	300-	-200	-200
хрупкое состояние, °С	400			350		
σ_B, МПа	600-	—	800-	270	200-	200-
	1100		900		400	350
σ_B^{1100}, МПв	235	—	175	25-85	120	57
δ,%	0	—	10-15	0-3	50-70	25-50

Примечание Значения *а,* и S приведены для материалов технической чистоты в рекрис-таллизованном состоянии

Тугоплавкие металлы обладают низкой жаростойкостью. При темпера- туре свыше 400—600 °С их нужно защищать от окисления, иначе свойства тугоплавких металлов и сплавов резко ухудшаются. Для этих целей применяют металлические, интерметаллические и керамические покрытия. Для молибдена и вольфрама в качестве

защитных покрытий наиболее часто используют силицидные покрытия ($MoSi_2$, WSi_2). При работе деталей в вакууме, инертных средах необходимость в защитных покрытиях отпадает. Не требуется защитных покрытий для деталей и сплавов хрома, так как он обладает жаростойкостью до 1000°С из-за образования плотной тугоплавкой оксидной пленки $Cr_20з$- Высокая окисляемость тугоплавких металлов (например, для вольфрама заметная при 500—800^{0}С, рис. 8.9) создает определенные проблемы при осуществлении некоторых технологических процессов при производстве деталей и узлов из них, особенно при литье, сварке, горячей обработке давлением.

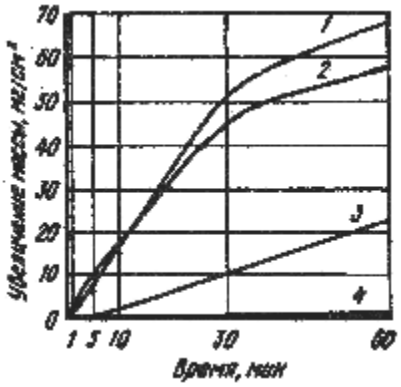

Рис. 8.9. Окисляемость вольфрама при различных температурах: 1 — 1200 °С, 2 — 1000 °С, 3 — 800 0С, 4 — 600 °С

Таблица 8.12. Влияние примесей внедрения на температуру перехода в хрупкое состояние

Металл	Способ получения	Содержание примесей внедрения, % (по массе)				Температура хода в хрупкое состояние,0С
		H	N	O	C	
Ниобий (рекристал-лизованный, 1200°С)	Дуговая плавка	0,0001	0,065	0,0317	0,009	-185
	Электронно-лучевая плавка	0,0001	0,011	0,029	0,016	-200
Ванадий	Иодидный	0,005	0,0005	0,15	0,015 0,02	-40
Тантал	Электронно-лучевая плавка	0,0001	0,005	0,01	0,0014	-196
Молибден	Металлокерамический	_	0,006	0,008 0,003	0,003	-200
	Электронно-лучевая плавка	_	0,0008	0,02—0,01	0,047	-250
	Металлокерамический	0,0006	0,02	0,005—	0,014	+200
	Дуговая вакуумная плавка	0,001—	0,0006	0,003		0
Вольфрам	(деформированный и рекристаллизованный)	0,0005		0,001	0,012	
	Электронно-лучевая зонная вакуумная плавка	0,0001	0,0001	0,023 0,004	0,040	-196
	Металлокерамический	0,0003	0,002		0,030	+500
	Дуговая вакуумная плавка	0,0002	0,001			+200
	Электронно-лучевая плавка:			0,001 0,001	0,020	
	после двух проходов то				0,001	+20
	же, исходная заготовка	0,0001	0,001			-196
	подвергалась предва-рительному обезуглеро-живанию	0,0001	0,001			

На основе тугоплавких металлов созданы жаропрочные сплавы, предназначенные для работы в условиях высоких температур — 1100—1700 °С, а для сплавов вольфрама — до 2500—3000 °С. В сплавах упрочнение Достигается за счет дисперсионных частиц (оксидов, карбидов и др.), дисперсионного твердения и деформационного упрочнения.

Сплавы молибдена легированы Zr, Ti, Hf, Nb, W, которые образуют с молибденом твердые растворы и упрочняют его. Для увеличения пластичноста в сплав могут добавлять Re. Низколегированные сплавы молибдена это — ВМ1, ЦМ2А, ВМ2, системы Mo—Ti—Zr, содержащие 0,08—0,4% Zr, 0,2— 0,4% Ti и < 0,01% С. Большей жаропрочностью обладают гетерофазные, термически упрочняемые сложнолегированные сплавы: ВМ3, ЦМВ30, ЦМВ50, ЦМ10. В сплавы этого типа внедрены углерод и карбидообразующие добавки Ti, Zr, Ta, Hf и др. Для повышения длительной прочности в большом количестве (30% и 50%) вводится вольфрам — сплавы ЦМВ30 и ЦМВ50. Сплав ЦМ10 относится к свариваемым сплавам из-за уменьшения в нем содержания углерода и элементов внедрения.

Сплавы на основе вольфрама могут быть легированы Nb, Ta, Mo, Zr, Hf, Re, С и др. Различают однофазные сплавы вольфрама — твердые растворы и гетерофазные, упрочненные дисперсионными частицами карбидов, бо-ридов и оксидов. К однофазным относятся сплавы системы W—Nb и W—Mo, к группе гетерофазных — системы W—Ta—C (сплав ТСВ).

Свойства вольфрамовых, молибденовых, как и других тугоплавких металлов, можно повысить за счет гидроэкструзии (табл. 8.13). Гидроэкструзия позволяет, в результате протекания сложных дислокационных процессов, получать в деталях тонкую

полигонизационную структуру и, как следствие, высокие и стабильные механические свойства.

Основными легирующими элементами для создания сплавов на **основе ниобий** являются W, Mo, Ti, Ta, V, Zr, Hf и элементы внедрения (C, O, N). Сплавы ВН-2, ВН-3, ВН-4 содержат Mo и Zr (основа — ниобий), сплавы 5ВМЦУ, РН-6С, ИРМН-3 — W, Mo, Zr и карбидное упрочнение. Как чистый ниобий, так и его сплавы активно взаимодействуют при нагреве с атмосферными газами — кислородом, азотом и водородом, что требует применения защитных покрытий.

Сплавы тантала, как и ниобиевые сплавы, относятся к группе относительно пластичных. Тантал, полученный электродуговой плавкой и, особенно, электронно-лучевой деформируется даже при комнатной температуре. Однако он обладает высокой активностью к взаимодействию с газами с образованием нитридов, оксидов, карбидов, гидридов, что отрицательно сказывается на свойствах готовых изделий, сварных и паяных соединений. Легирование тантала W, Zr, Hf и другими элементами способствует его упрочнению, но снижает пластичность.

Сплавы хрома, как и чистый хром, обладают очень высокой стойкостью к окислению, вплоть до 1000—1100 °С. Она увеличивается за счет соответствующего легирования. К легирующим элементам относятся W, V, Ni, Ti, Y (сплавы ВХ-1И, ВХ-2, ВХ-4), а также Hf, Mo, Zr, Ta. Сплавы ВХ-1, ВХ-1И, ВХ-2, ВХ-2И являются малолегированными, пластичными. Сплав ВХ-4 — высоколегированный, но достаточно пластичный. Сплавы М-140, М-142, М-146 — малопластичны, но обеспечивают высокие значения длительной прочности. Сдерживает более широкое применение в промышленности этих сплавов их недостаточная пластичность.

Состояние материала	Степень деформации при гидроэкструзии, %	Сплав ВМ1 (0,1% Ti, 0,1% Zr, основа Mo)			Сплав ВМ lм (0,l%Ti, 0,1% Zr, 0,15% ZrC, основа Mo)			Сплав ТСМ3 (0,1% Ni, 0,06% C, основа Mo)			Сплав ТСМ4 (0,1% Ni, 0,06%C,0,2%ZrC, основа Mo)			Сплав ТСВ1 (0,2% Ta, 0,1% ZrC, основа W)	
		$\sigma_{B,\ Мпа}$	$\sigma_{0,2,\ Мпа}$	δ, %	$\sigma_{B,\ Мпа}$	$\sigma_{0,2,\ Мпа}$	δ, %	$\sigma_{B,\ Мпа}$	$\sigma_{0,2,\ Мпа}$	δ, %	$\sigma_{B,\ Мпа}$	$\sigma_{0,2,\ Мпа}$	δ, %	$\sigma_{B,\ Мпа}$	δ, %
Исходное	0	800	—	28	780	—	20	485	32,1	17	769	67,5	13	523*	42,6*
После гидроэкструзии	50	1050	—	15	1000	—	20	—	—	—	860	81	18	1000**	48**
	65	1150	—	13	1100	—	20	905	81,0	19	920	85	17	—	—
	75	1250	—	12	1120	—	19	925	86,0	18	960	89	15	—	—
После отжига при 1400 "С, 1 ч	0	520	42	3	520	—	27	485	32,1	17	701	58,4	28	—	—
	50	550	40	18	—	—	—	—	—	—	815	73	17	—	—
	65	—	—	—	680	59	40	545	37,0	49	830	65	28	—	—
	75	—	—	—	—	—	—	595	49,0	49	820	61	29	—	—
После отжига при 1600 °С, 1ч	50	550	40	16	—	—	—	—	—	—	620	43	21	—	—
	65	—	—	—	600	55	48	495	24,0	31	640	43	50	—	—
	75	—	—	—	—	—	—	485	28,0	22	630	42	40	—	—

* Испытания проводили при 400 °С
** Испытания проводили при 300^0 С.

Наряду с применением тугоплавких металлов и сплавов на их основе как материалов для различных изделий, большое значение они имеют для промышленности в качестве легирующих элементов.

Контрольные вопросы:

1. Какие металлы называют легкими и почему?
2. Как влияет кристаллическая структура магния на физические и технологические свойства его сплавов?
3. Каковы особенности маркировки алюминиевых сплавов?
4. Какова цель модифицирования силуминов?
5. Каковы области применения алюминиевых сплавов?
6. Как влияют легирующие элементы на полиморфное превращение титана?
7. Каковы особенности фазовых превращений при термической обработке титановых сплавов?
8. Как называют основные группы сплавов меди?
9. Какой термической обработкой упрочняются жаропрочные никелевые сплавы?