Перспективы применения
в энергетике технологии хромонитридизации деталей из аустенитных сталей

С.Г. Цих, В.И. Гришин, В.Н. Лисицкий, Ю.А. Глебова,
ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва, e-mail: ***info@termohim.com***

В современном машиностроении задача комплексного улучшения эксплуатационных свойств металлических материалов в значительной степени связана с разработкой новых технологических процессов поверхностного упрочнения деталей.

В частности, в теплоэнергетике существуют большие проблемы применения аустенитных сталей для трущихся поверхностей деталей органов парораспределения (шток, втулки и др.), паровпуска (втулки, поршневые кольца и др.), работающих при длительном воздействии высоких температур (до 650° С) и контактных давлений. Азотирование для таких пар является непригодным из-за недостаточной стабильности структуры и низкой окалиностойкости упрочненного слоя в условиях длительной эксплуатации при температурах 600-650° С. Кроме того, азотирование значительно снижает коррозионную стойкость в различных средах, что обусловлено обеднением твердого раствора хромом из-за связывания его в нитриды.

В связи с этим в ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» разработана не имеющая аналогов технология хромонитридного упрочнения аустенитных сталей, представляющая собой комплексное диффузионное насыщение поверхности стали вначале хромом, а затем азотом ***(рис. 1)***. В результате на поверхности аустенитных сталей формируется упрочненный слой, состоящий из аустенитной матрицы (γ-твердый раствор) с включениями нитрида Cr_2N ***(рис. 2)***.

Твердость хромонитридного слоя может достигать 950 HV, которая плавно снижается от поверхности к сердцевине ***(рис. 3)***. Общая толщина диффузионного слоя, как правило, не превышает 0,15 мм.

Успешное применение технологии хромонитридизации в энергетике сдерживается отсутствием данных по служебным характеристикам упрочненного слоя.

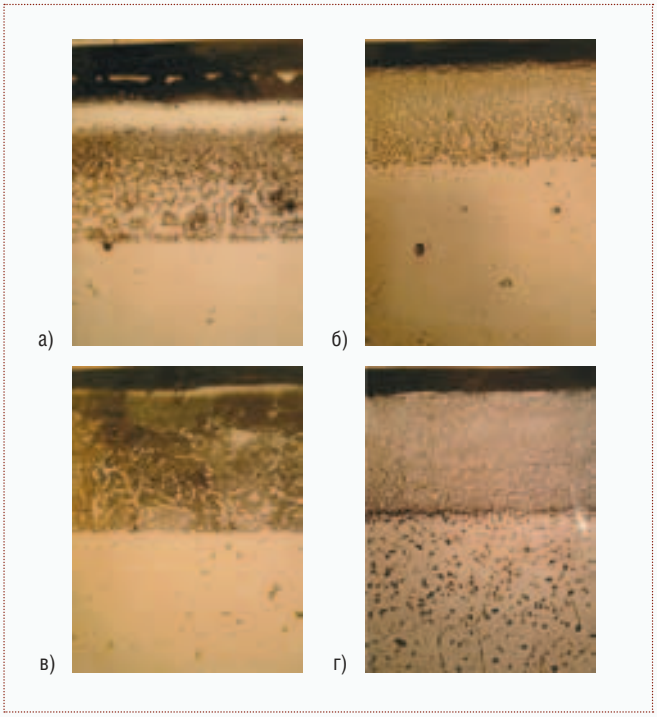


Рис. 2. **Микроструктура после диффузионного хромирования (а, в) и последующей нитридизации (б, г) сталей: а, б – 1Х18Н9Т; в, г – ЭИ-612 (ХН35ВТ).**

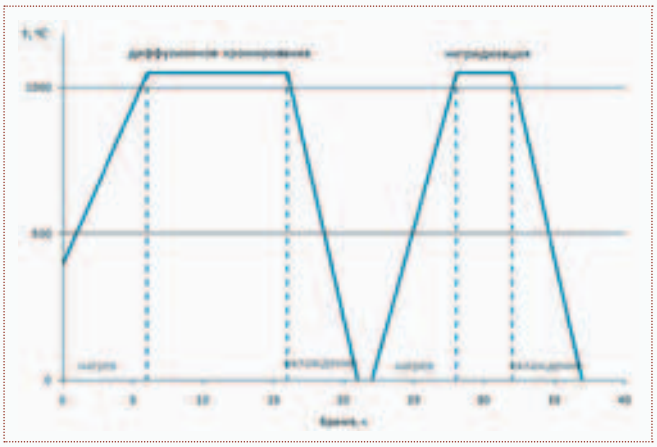


Рис. 1. **Технологическая схема хромонитридизации**

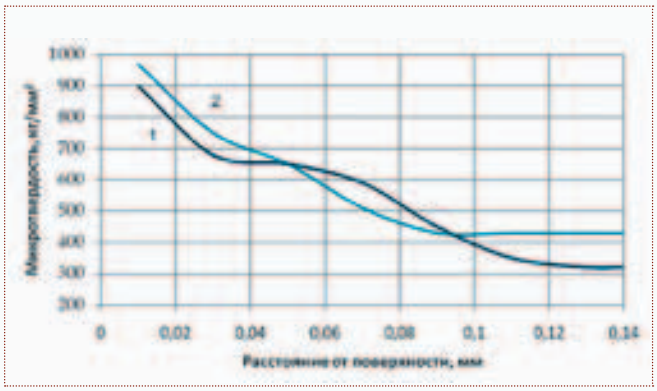


Рис. 3. **Изменение микротвердости по глубине слоя после хромонитридизации: 1 – сталь ЭИ-847 (Х16Н15М3Б), 2 – сталь 1Х18Н9Т**

В ОАО НПО «ЦНИИТМАШ» проведены комплексные исследования таких характеристик.

Сопротивление задиру, особенно при повышенных температурах, является одним из ключевых показателей пар трения.

Проведенные испытания на задиростойкость по методике, когда один образец совершает возвратно-поступательные движения со скоростью 0,69 м/сек между двумя неподвижными образцами до момента схватывания, показали, что сопротивление задиранию в паровой среде при температуре 650° С для стали ХН35ВТ составляет более 700 кг/см^2, что более чем в 10 раз превышает эту же характеристику неупрочненных сталей ***(рис. 4)***.

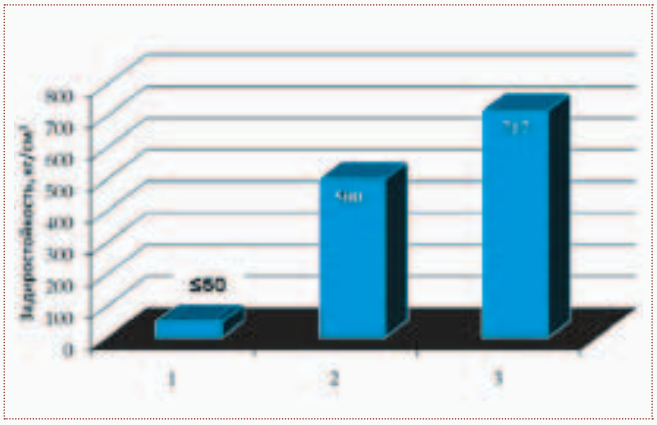


Рис. 4. Задиростойкость ст. ЭИ-612 (ХН35ВТ) при 650° С в среде пара: 1 – без покрытия, 2 – диффузионное хромирование, 3 – хромонитридизация

Исследование характеристик износостойкости и коэффициентов трения проводили на машине трения по схеме «неподвижная полусфера – подвижный диск» в среде аргона (чтобы исключить окисление поверхности). Скорость вращения диска была принята постоянной (***n*** = 52 об/мин), что обеспечило скорость скольжения в месте контакта образцов 0,14 м/сек. В процессе испытания фиксировалось изменение силы трения, а в конце испытания, кроме того, измерялся износ на сферическом (диаметр пятна) и дисковом образцах (ширина дорожки трения).

При кратковременных испытаниях было выявлено, что аустенитные стали без защитных слоев показали высокие значения коэффициента трения (***f*** = 0,8-1,0 при 20-400° С) и резкое его увеличение при дальнейшем повышении температуры (до 1,4-1,5 при 600-700° С) ***(рис. 5)***. Износ образцов был высоким (диаметр пятна контакта ~ 2,0-2,5 мм), на площадках износа заметны пластическая деформация и взаимный перенос частиц износа.

Диффузионное хромирование с последующей нитридизацией при повышении температуры испытания снижало коэффициент трения исследуемых сталей ***(рис. 5)***, для которых в области высоких температур (500-700° С) он составлял 0,3-0,4, что в 3-4 раза ниже, чем у необработанных сталей.

Проведенные длительные испытания на износостойкость при 500° С различных пар трения с хромо-

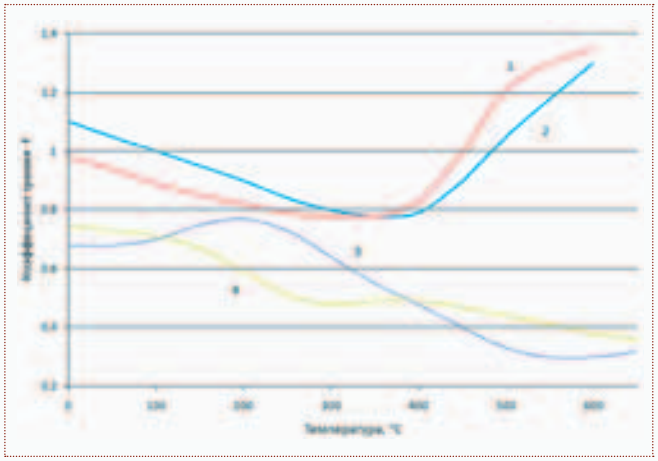


Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от температуры: 1 – сталь 1Х18Н9Т без обработки, 2 – сталь ХН35ВТ без обработки, 3 – сталь 1Х18Н9Т после хромонитридизации, 4 – сталь ХН35ВТ после хромонитридизации

нитридным слоем и без него по схеме «неподвижная полусфера – подвижный диск» показали, что при трении упрочненной неподвижной полусферы по вращающемуся диску коэффициенты трения имеют значение 0,81-0,95 в конце пути трения (2 км). В этом случае фиксируется максимальный износ дисков. На дорожках трения диска происходит значительная пластическая деформация и схватывание, а на полусферах заметно сильное налипание металла диска. При этом ширина дорожек трения составляет ~ 2,5 мм.

При трении мягкой полусферы по упрочненному диску пятно износа на полусфере имеет круглую форму (1,8 м), а дорожка износа на диске гладкая со следами незначительного намазывания металла.

Гладкая дорожка износа получена также после трения упрочненной полусферы по упрочненному диску, коэффициент трения по этому варианту самый низкий. Этот вариант является наиболее оптимальным из испытанных сочетаний ***(табл. 1)***.

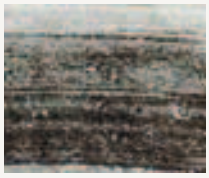
Одной из важнейших характеристик аустенитных сталей является склонность к хрупкому разрушению, так называемая хладноломкость. Ее оценивали испытанием на ударную вязкость при низких температурах.

В практике применения аустенитных сталей принято считать, что низкотемпературная хрупкость у аустенитных хромоникелевых сталей практически не проявляется. Но это относится к обычной термообработке (аустенизация или аустенизация + кратковременное старение), не приводящей к значительному росту зерна аустенита. При двукратном нагреве (хромирование + нитридизация) до температуры аустенизации происходит существенное изменение ударной вязкости при низких температурах, которое очень сильно зависит от способа охлаждения стали после нитридизации.

За условный критерий хладноломкости выбрано значение $a_н$ = 2 кгм/см^2, которое достигается у стали без диффузионного слоя при температуре -130° С.

Ударная вязкость стали после нитридизации с охлаждением в азоте намного ниже, чем после «ложной» термической обработки (температурно-

Таблица 1. Длительные испытания на износостойкость при 500° С различных пар трения с хромонитридным покрытием и без него по схеме «неподвижная полусфера – подвижный диск»

№ п/п	Пара трения: материал и защитный слой образцов	Износ образцов, мм				Коэффициент трения в конце пути
		На полусфере Диаметр		На диске Дорожка		
1	Сфера: ст. ХН35ВТ с хромонитридным слоем Диск: ст. 1Х18Н9Т без упрочнения		-		2,5	0,95
2	Сфера: ст. ХН35ВТ с хромонитридным слоем Диск: ст. ХН35ВТ без упрочнения		-		2,5	0,81
3	Сфера: ст. ХН35ВТ без упрочнения Диск: ст. 1Х18Н9Т с хромонитридным слоем		1,8		-	0,59
4	Сфера: ст. ХН35ВТ с хромонитридным слоем Диск: ст. 1Х18Н9Т с хромонитридным слоем		1,65		1,65	0,58

временные параметры соответствуют процессу хромонитридизации). Максимальные значения ударной вязкости при отрицательных температурах достигаются после нитридизации с охлаждением в аргоне ***(рис. 6)***.

Следует отметить, что азотирование, в отличие от хромонитридизации, в 2,5-3 раза снижает ударную вязкость при минусовых температурах.

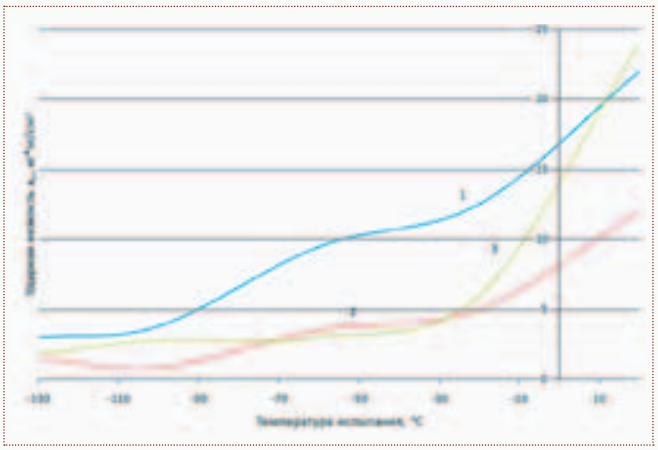


Рис. 6. Изменение ударной вязкости в зависимости от температуры испытания стали Х18Н9 с разной обработкой: 1 – диф. хромирование + нитридизация с охлаждением в аргоне, 2 – диф. хромирование + нитридизация с охлаждением в азоте, 3 – «ложная» термическая обработка

Одним из основных свойств аустенитных сталей является жаростойкость, которая определяется, прежде всего, легированностью их такими элементами как хром, никель, алюминий и кремний, которые образуют на поверхности защитные окисные пленки типа шпинели, являющиеся барьером для диффузии кислорода вглубь металла. Защитные свойства сталей с диффузионными слоями зависят от структурной стабильности слоя и диффузионной подвижности легирующих элементов в твердом растворе этого слоя, что в свою очередь определяет сопротивление рассасыванию.

Испытания на окалиностойкость, проведенные в воздушной среде при температуре 800° С, показывают более чем 5-тикратное повышение этой характеристики ***(рис. 7)***. Наиболее интенсивное окисление происходило в начальный период испытания, и по мере увеличения выдержки процесс окисления затухал за счет образования плотного, хорошо сцепленного с основой слоя окалины.

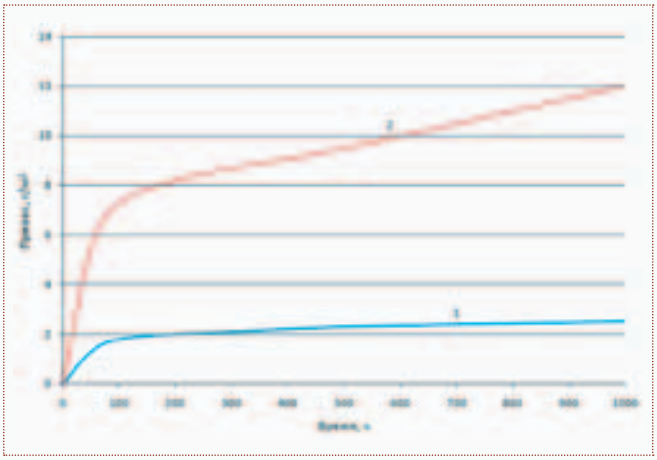


Рис. 7. Кривые окисления при 800° С на воздухе после диффузионного хромирования и нитридизации: 1 – сталь Х18Н9, охлаждение в аргоне, 2 – сталь 1Х18Н9Т, без ХТО

Высокая жаростойкость хромонитридного слоя аустенитных сталей определяется его стабильностью при длительном воздействии высоких температур. Хром, связанный в нитрид Cr_2N, имеющий очень высокую температуру диссоциации, является весьма стабильной фазой. Снижение концентраций хрома в γ-твердом растворе слоя из-за отсутствия градиента концентраций хрома по отношению к основному металлу возможно только за счет ухода его в окалину. Поэтому состав аустенитной матрицы при действии высоких температур мало подвержен изменениям.

Теплостойкость (термическая стабильность) хромонитридного слоя изучалась путем измерения твердости поверхности, исследования структуры и толщины диффузионного слоя. Твердость при длительном старении незначительно (до 15%) снижается ***(рис. 8)***, толщина слоя при этом остается неизменной. Снижение микротвердости при высоких температурах старения (>900° С) наблюдалась в основном в поверхностной зоне слоя, что вероятно вызвано коагуляцией нитридной фазы и соответственно увеличением полей аустенитной матрицы. Заметных изменений в структуре при этом не наблюдается.

Коррозионная стойкость нержавеющих сталей и сплавов в ряде сред обычно объясняется явлением пассивации металлов при воздействии на них окислителей.

К наиболее сильным пассивирующим элементам в окислительных средах относятся хром и алюминий, пассивность которых к окислению на воздухе и в кислородосодержащих средах возникает самопроизвольно, что обеспечивает защиту металла от воздействия на него среды и является очень важным фактором при работе деталей на износ, когда окисная пленка играет роль не только защитного «барьера» от окисления, но и смазки при сухом трении.

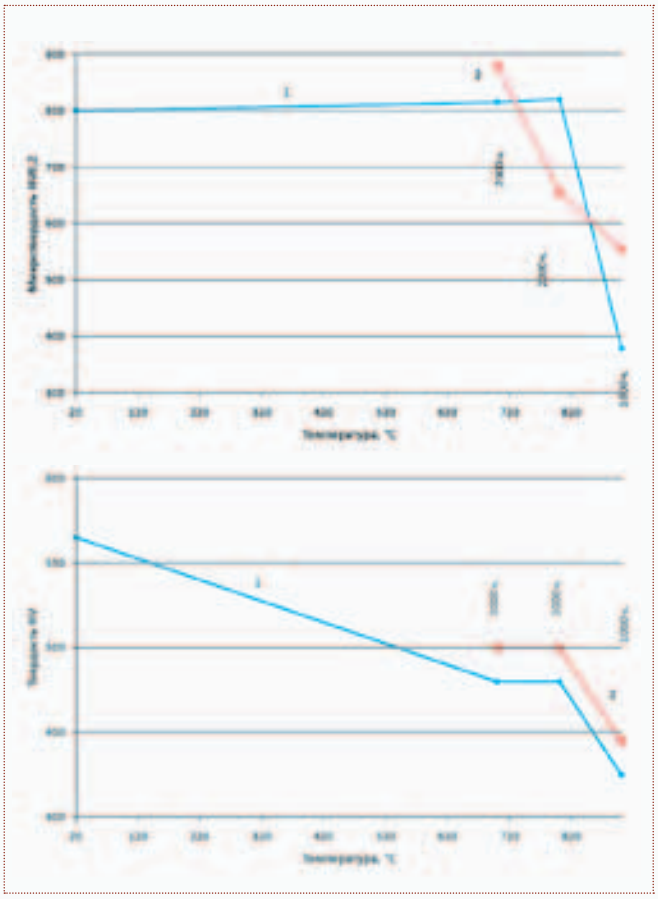


Рис. 8. Влияние длительного старения (2000 ч) на поверхностную твердость хромонитридного слоя стали: 1 – 1Х18Н9Т, 2 – ХН35ВТ

Для обеспечения высоких антикоррозионных свойств деталей необходимо иметь или повышенную концентрацию определенного легирующего элемента в твердом растворе, или поверхностный слой, стойкий против коррозии однородной фазы.

Хромонитридный слой имеет гетерогенную структуру, состоящую из нитридов Cr_2N и γ-твердого раствора, насыщенного железом, хромом, никелем и азотом. При этом общая концентрация хрома на поверхности диффузионного слоя составляет ~ 50 %.

Оценка коррозионной стойкости при испытании на общую коррозию производилась по потере веса образцов после испытания. Для сравнения испытания проводились на образцах без покрытия и с различными видами покрытий в двух средах: 3%-ный раствор NaCl и 25%-ный раствор азотной кислоты.

Коррозионная стойкость аустенитных сталей с хромонитридным слоем сохраняется и даже превосходит уровень высокохромистых сталей в отличие от азотированных слоев, у которых коррозионная стойкость на несколько порядков ниже ***(рис. 9)***.

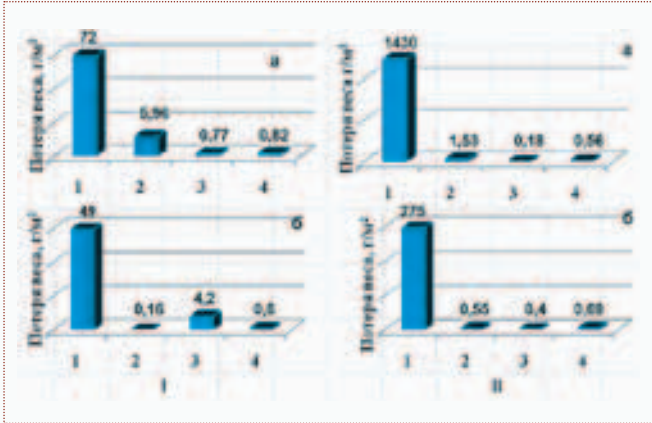


Рис. 9. Потери веса образцов стали 1Х18Н9 (а) и ХН35ВТ (б) при испытании в 3% растворе NaCl (при 20° С) в течение 1500 ч (I) и в 25% растворе азотной кислоты (при 20° С) в течение 1300 ч (II): 1 – после азотирования, 2 – после диффузионного хромирования, 3 – после хромонитридизации, 4 – без обработки

Проблема выбора материала и покрытий для деталей энергооборудования, работающих в условиях высоких скоростей воды и пара и имеющих часто сложную конструктивную форму, весьма актуальна, т.к. от работоспособности отдельных деталей зависит надежность, срок службы и экономичность энергетических установок. Материалы деталей энергооборудования должны иметь достаточный уровень целого ряда свойств, в том числе эрозионную стойкость.

Испытания на эрозию проводились на специальном стенде при щелевом потоке воды. Стенд состоит из нижнего образца, представляющего собой цилиндр ∅ 23 мм со смещенным относительно оси отверстием.

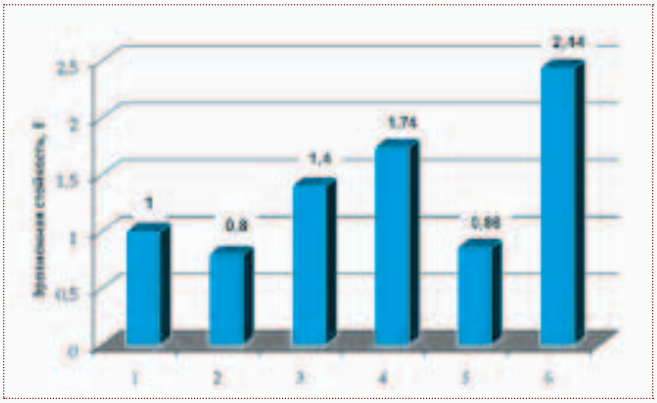


Рис. 10. Эрозионная стойкость стали ЭИ-612 (ХН35ВТ) в потоке горячей воды: 1 – 12Х18Н10Т без покрытия – эталон, 2 – без покрытия, 3 – диффузионное хромирование, 4 – хромонитридизация, 5 – борирование, 6 – титан ВТ-1

Через него во время испытания подводится к щели среда. На уплотнительной поверхности нижнего образца имеется односторонняя канавка, которая при накладывании верхнего образца образует щель, имитирующую условия работы уплотнений энергооборудования. Верхние образцы изготавливались из испытываемого материала, а нижние – из стойкой против эрозии стали (Х18Н9Т), являющейся эталоном.

Скорость эрозии оценивалась по средней глубине разрушения рабочей поверхности и изменению веса образца. Скорость щелевого потока конденсата составляла 70-160 м/сек, а температура 124-260° С.

Эрозионная стойкость материалов, представленная на ***рис. 10***, характеризуется значением коэффициента относительной эрозионной стойкости (К). Этот коэффициент выражает отношение скоростей эрозионного разрушения образцов. Согласно результатам испытаний хромонитридный слой отвечает категории материала высокой эрозионной стойкости, уступающей по этому показателю только титану.

Необходимо отметить, что механические свойства при комнатной и повышенных температурах, включая длительную прочность после хромонитридизации мало изменяются.

На ***рис. 11*** представлены типовые представители деталей из аустенитных сталей, подвергнутых хромонитридизации и применяемых в энергетике (запорно-регулирующие органы, направляющие втулки и др.)

В заключение следует отметить, что технология хромонитридизации, прошедшая успешную проверку в энергетике, может быть применена и в химической промышленности, например, для упрочнения деталей, применяемых при производстве удобрений, кислот и др., в пищевой промышленности, т.е. там, где применение аустенитных сталей необходимо, но требует значительного повышения таких характеристик, как задиростойкость, износостойкость, жаростойкость при сохранении тех важных свойств (прежде всего коррозионную и эрозионную стойкости), которые заложены в этих материалах.

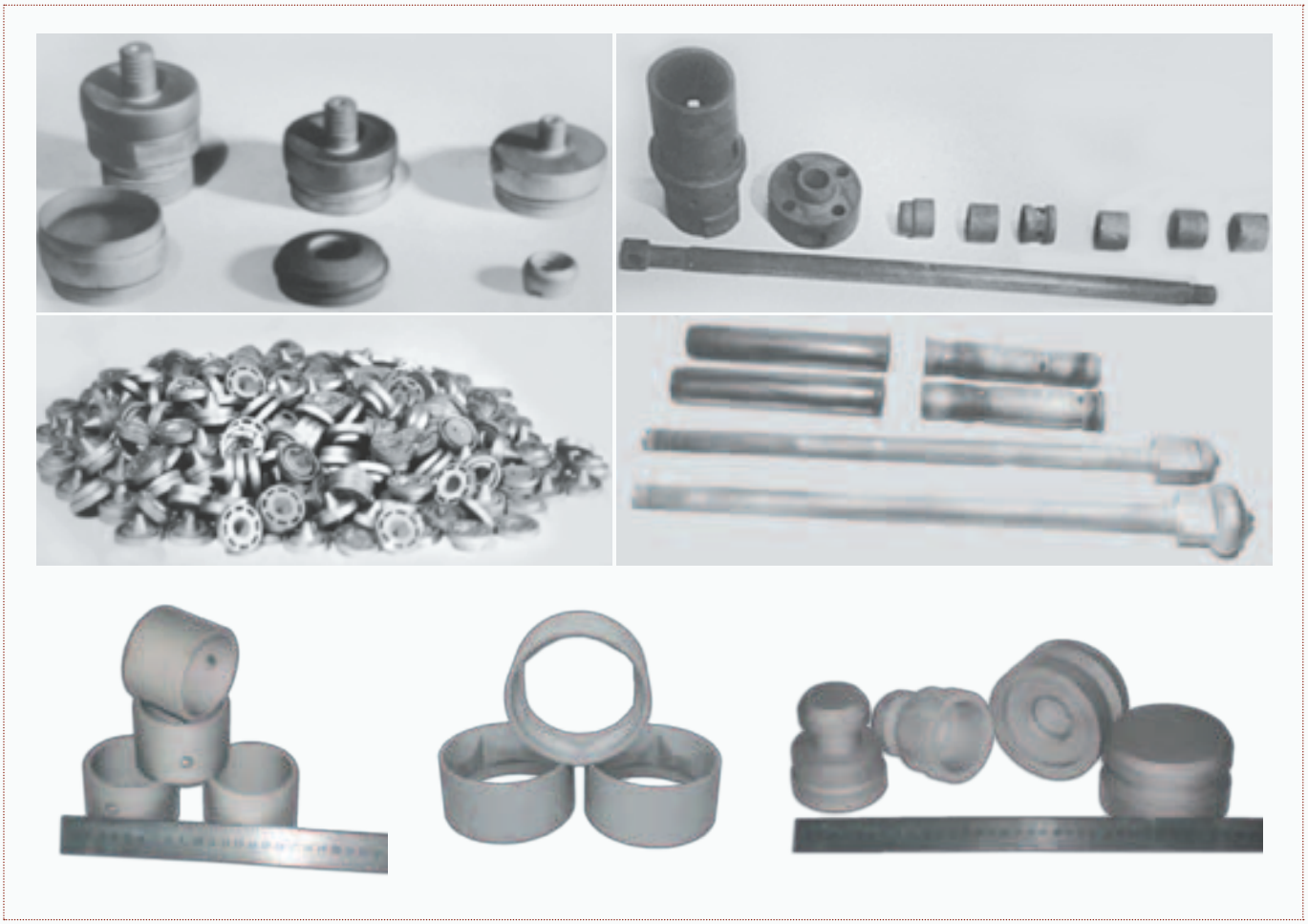


Рис. 11. Примеры применения хромонитридизации