

УДК 620.198:620.193

К.В. ВАКУЛЕНКО<sup>1</sup>, И.Б. КАЗАК<sup>1</sup>, Е.К. СЕВИДОВА<sup>2</sup><sup>1</sup> *Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины, Харьков*<sup>2</sup> *Национальный технический университет «ХПИ», Украина*

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ СТАЛИ 20X13 С ВАКУУМНО-ПЛАЗМЕННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

*Исследованы защитные свойства многослойных нитридных покрытий применительно к условиям эксплуатации лопаток паровых турбин. Проведены электрохимические и коррозионные испытания в растворах NaCl различной агрессивности. Установлено, что покрытия, являясь катодными по отношению к материалу подложки, механически защищают сталь 20X13 от электрохимической коррозии. Эффективность защитных свойств покрытий при наличии гальванопар в системе «покрытие-подложка» определяется наличием пор и других дефектов их структуры. Использование покрытий приводит к повышению коррозионной стойкости стали 20X13.*

**Ключевые слова:** лопатки турбин; многослойное покрытие; коррозионная стойкость; электрохимические свойства.

### Введение

Анализ повреждаемости энергетического оборудования свидетельствует о том, что одной из главных причин деградации материалов отдельных конструктивных элементов являются физико-механические процессы, протекающие при взаимодействии металлов и теплоносителей. Так, выход из строя лопаток последних ступеней паровых турбин, работающих в двухфазной области (пароводяной смеси), происходит в результате эрозионно-коррозионного износа [1 – 3]. В процессе эксплуатации турбины преобладает износ от ударного воздействия капель на поверхность лопаток, особенно на входных кромках по периферии пера. В случае остановки турбины усиливаются коррозионные процессы вследствие воздействия локально концентрированных агрессивных примесей, доступа воздуха (особенно кислорода), а также последствий воздействия веществ, используемых для консервации.

Совокупность методов для предотвращения и снижения скорости коррозионной повреждаемости материалов, используемых в энергетическом оборудовании, можно разделить на два основных направления:

– повышение стойкости самого металла (за счет легирования, нанесения защитных покрытий, пассивации поверхности);

– проведение оптимальной водно-химической подготовки (оптимизация выбора подщелачивающих элементов, введение ингибиторов коррозии, деаэрация и деактивация теплоносителей удалением кислорода химическим путем или отгонкой) [4-5].

Одним из перспективных методов повышения долговечности лопаток паровых турбин является нанесение защитных покрытий, которые наряду с высокой износостойкостью обладают способностью противостоять коррозионному воздействию агрессивной среды. Такими свойствами обладают покрытия на основе тугоплавких соединений d-переходных металлов IV-VI групп системы элементов, хорошо зарекомендовавшие себя в процессах металлообработки, в узлах трения и т.д.

Целью настоящей работы является оценка эффективности многослойных покрытий на основе нитридов d-переходных металлов для защиты материала лопаток паровых турбин от воздействия коррозионно-активной среды.

### 1. Методики исследований

Для коррозионных исследований покрытий были изготовлены образцы цилиндрической формы ( $\varnothing 16$  мм и  $h=20$  мм) из термообработанной стали 20X13, торцевая поверхность которых после термообработки шлифовалась на глубину порядка 0,5 мм для удаления обезуглероженного слоя. Затем торцевая поверхность образцов полировалась до значений шероховатости  $R_a=0,16$  мкм.

Покрытия наносились методом конденсации с ионной бомбардировкой на установке «Булат-6». Были нанесены следующие варианты покрытий:

– многослойное покрытие, состоящее из слоев  $\alpha$ -Ti малой толщины  $\sim 0,2$  мкм чередующиеся со слоями TiN толщиной  $\sim 1$  мкм (общее количество слоев в покрытии – 20); конструкцию покрытия

можно охарактеризовать символической записью  $(\alpha\text{-Ti+TiN})\times 10$ ;

– многослойное покрытие, состоящее из слоев Cr малой толщины  $\sim 0,2$  мкм, чередующиеся со слоями CrN толщиной  $\sim 1$  мкм (общее количество слоев в покрытии – 20); конструкцию покрытия можно охарактеризовать символической записью  $(\text{Cr+CrN})\times 10$ .

Эталоном для сравнения в испытаниях служили образцы из стали 20X13, которая используется для изготовления лопаток турбин.

Электрохимическая природа коррозии объекта исследования служит основанием для корректного использования электрохимических методов ускоренной оценки коррозионных свойств как исходного материала (стали 20X13), так и систем с покрытием на ее основе.

Защитные свойства покрытий оценивались в ходе электрохимических исследований и коррозионных испытаний в средах различной агрессивности. В качестве электрохимических критериев использованы значения потенциала коррозии  $E_{\text{сог}}$  (или стационарного потенциала), характеристики анодных поляризационных зависимостей  $j - E_a$  и токи контактных гальванопар. Электрохимические показатели снимали в стационарных условиях и при механической депассивации поверхности, моделирующей процесс эрозионного износа материала каплями конденсата [6]. Токи контактных макрогальванопар, которые могут реализоваться между материалом подложки и защитными покрытиями при нарушении их целостности, а также при наличии сквозных пор и дефектов, измеряли компенсационным методом. Выделение ионов хлора как наиболее агрессивного компонента для коррозии стали 20X13 [2] послужило основанием для выбора в качестве коррозионно-активной среды растворов хлорида натрия различной концентрации.

При проведении коррозионных испытаний были учтены следующие особенности коррозии турбинных лопаток в условиях эксплуатации:

– относительно широкий диапазон концентрации коррозионного реагента (NaCl) на поверхности (от 0,3 %-го до насыщенного); – плёночный характер коррозии (под тонким слоем раствора);

– температура водопаровой смеси в области последних ступеней турбин может достигать 90 – 95 °C [3].

При испытаниях на торцевую поверхность образцов наносили фиксированный объём ( $V = 100$  мкл) 3 %-го раствора NaCl (первая партия) и насыщенного при комнатной температуре  $\sim 28$  %-го раствора NaCl (вторая партия). Первую группу образцов помещали в эксикатор с раствором соли на дне и выдерживали в сухожаровом шкафу при температуре 95°C в течение 20 часов. Вторую группу образцов выдерживали на открытом воздухе при комнатной температуре в общей сложности трое суток, причем через каждые 24 часа (после испарения растворителя) дополнительно наносилось 100 мкл дистиллированной воды для инициирования коррозионных процессов.

Оценку коррозионных повреждений поверхности осуществляли визуальным осмотром.

## 2. Результаты и их обсуждение

Анализ результатов измерений  $E_{\text{сог}}$ , представленных в табл. 1, позволяет сделать некоторые предварительные обобщения (значения потенциалов приведены относительно хлоридсеребряного электрода). Поверхность материала подложки, стали 20X13, по мере выдержки в 0,9 %-м растворе NaCl активируется, о чём свидетельствует относительно монотонное разблагораживание  $E_{\text{сог}}$  – от -0,05 до -0,17 В.

Таблица 1

Значения потенциалов коррозии после выдержки в течение времени  $\tau$  и после депассивации поверхности (0,9 %-й раствор NaCl)

№ п/п	Вид образца	$E_{\text{сог}}, \text{ В}$					после депассивации поверхности
		$\tau, \text{ час}$					
		1	2	5	24	72	
1	Исходный (без покрытия)	-0,05	-0,03	-0,04	-0,16	-0,17	-0,32
2	С покрытием ( $\alpha\text{-Ti+TiN}$ )	+0,04	-0,12	-0,09	+0,05	+0,044	-0,19
3	С покрытием (Cr+CrN)	-0,21	-0,27	-0,27	-0,22	-0,18	-0,19

Среди исследуемых вариантов защитных покрытий для системы 20X13 + ( $\alpha$ -Ti+TiN) зафиксировано положительное значение  $E_{\text{сог}}$ , отрицательное – для системы 20X13 + (Cr+CrN). В общем случае это свидетельствует о большей термодинамической стойкости образцов с защитными слоями из нитрида титана и, предположительно, лучших коррозионно-защитных свойств относительно хромистой стали.

Немонотонное изменение  $E_{\text{сог}}$  на образцах с покрытиями (разблагораживание  $\leftrightarrow$  облагораживание), косвенно свидетельствует о дефектах покрытий и развитии в них процессов, связанных с зарождением и залечиванием (пассивацией) очагов коррозии.

Механическая депассивация поверхности приводит к существенному разблагораживанию  $E_{\text{сог}}$  образцов стали 20X13 и с покрытием ( $\alpha$ -Ti+TiN). Сдвиг  $\Delta E_{\text{сог}}$  соответственно составил для них 0,15 и 0,23 В. Это подтверждает наличие на поверхности всех образцов пассивирующих оксидных слоёв, удаление которых может интенсифицировать общую коррозию.

В механически активированном состоянии материал подложки характеризуется самым отрицательным значением  $E_{\text{сог}}$ , а значит является анодом в гальванопарах с обоими вариантами покрытий.

Механическая депассивация поверхности практически не изменяет значение  $E_{\text{сог}}$  для образца с покрытием (Cr+CrN).

Анализ поляризационных зависимостей (рис. 1 и 2) позволяет уточнить и расширить представления о защитной способности исследуемых покрытий по отношению к материалу подложки – стали 20X13.

Предварительные поляризационные исследования стали 20X13 (рис. 1) показали, что она находится в активном состоянии во всех растворах рассмотренных концентраций и ее анодное растворение начинается непосредственно от установившихся значений  $E_{\text{сог}}$ .

Характер поляризационных кривых для образцов с покрытиями (рис. 2) свидетельствует о том, что нанесение покрытий оказывает защитное действие, но с различным эффектом.

Лучший результат в поляризационных исследованиях показали образцы с многослойным покрытием ( $\alpha$ -Ti+TiN). Активация анодных процессов, связанная скорее всего, с окислением TiN [7], начинается на нём при относительно положительных потенциалах ( $\sim 0,8$  В), а область пассивных потенциалов составляет  $\sim 750$  мВ. Резкий подъём тока в области  $E \sim 0,9$  В свидетельствует об изменении природы анодного процесса, а характерная осцилляция тока при развёртке анодного потенциала указывает на питтинг, образующийся в поре (дефекте) или порах на материале подложки.

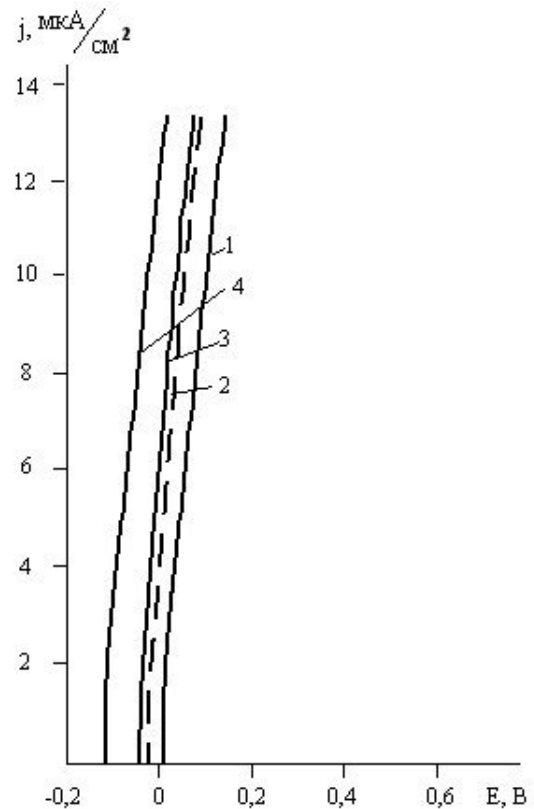


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые стали 20X13 в растворах NaCl при температуре 22 °С: 1 – 0,3 % ( $E_{\text{кор}} = 0,03$  В); 2 – 3 % ( $E_{\text{кор}} = -0,04$  В); 3 – 0,9 % ( $E_{\text{кор}} = -0,06$  В);

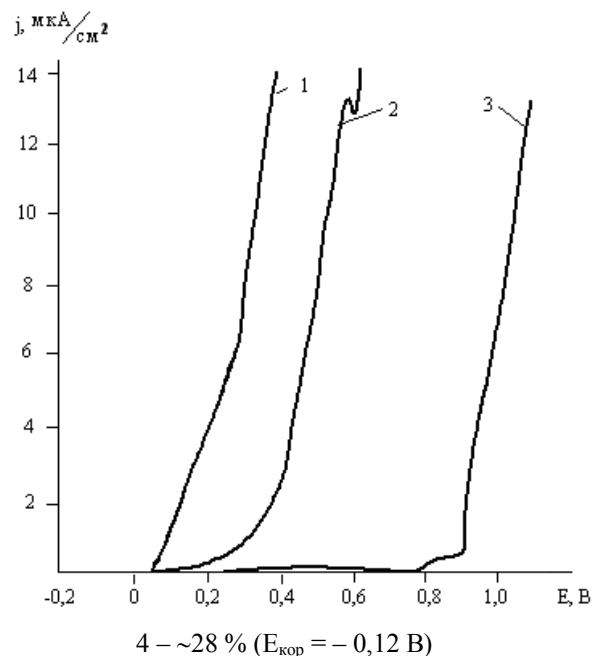


Рис. 2. Анодные поляризационные кривые образцов с покрытиями в 0,9 %-ном растворе NaCl при температуре 14 °С: 1 – без покрытия, 2 – с покрытием (Cr+CrN); 3 – с покрытием ( $\alpha$ -Ti+TiN)

Покрyтия (Cr+CrN) активизируются при менее положительных потенциалах (около 0,2 В), область пассивности у них составляет 180 – 200 мВ, а реакция питтингообразования наступает при  $E \sim 0,42$  В. По всем электрохимическим характеристикам зависимости  $j - E$  это покрытие на уступает ( $\alpha$ -Ti+TiN).

Анализ электрохимических характеристик различных вариантов контактных гальванопар (табл. 2) показал, что в стационарных условиях в первом гальванопаре покрытие ( $\alpha$ -Ti+TiN) является катодом. Для материала подложки 20X13 этот контакт менее благоприятен, поскольку может усилить питтинговую коррозию.

Лучшим вариантом покрытий с точки зрения функционирования гальванопар является вариант с покрытием (Cr+CrN). За счет относительно более отрицательного потенциала  $E_{соп}$ , данная система обеспечивает катодную защиту для незащищенной подложки 20X13, оставаясь при этом инертной как анод ( $I = 0$ ).

Механическая депассивация – одновременная для 2-х электродов или только поверхности 20X13 – приводит к возрастанию токов всех вариантов гальванопар, особенно во втором случае. Активированная сталь является устойчивым анодом по отношению ко всем типам покрытий независимо от состояния поверхности противоиэлектрода. Определяющим фактором для увеличения тока в цепи является уменьшение поляризационного сопротивления анодной реакции. Это легко прослеживается на примере пары сталь 20X13 – ( $\alpha$ -Ti+TiN).

Меньшим значениям ЭДС, возникающих при активации поверхностей (одной или двух одновременно), соответствуют большие значения генерируемых токов.

Следует отметить, что механическая депассивация, увеличивая общий ток, усиливает равномерную коррозию, при этом подавляется образование питтинга. Поэтому в присутствии эрозивных процессов вряд ли будут наблюдаться очаговые поражения поверхности, оказавшейся под анодным потенциалом. Скорее всего, «неприятности» от функ-

ционирования гальванопар следует ожидать в спокойном, стационарном состоянии (при остановках турбин, например).

Результаты коррозионных испытаний коррелируют с электрохимическими исследованиями защитной способности покрытий.

При визуальном осмотре образцов непосредственно после проведения испытаний (рис. 3, 4) было отмечено, что наибольшему повреждению подверглась поверхность образцов в среде 3%-го раствора NaCl при  $t = 95$  °C и выдержке в течение 20 часов (рис. 3). Судя по интенсивности продуктов коррозии и величины площади поражения покрытие (Cr+CrN) более эффективно защищает подложку из стали 20X13 по сравнению с покрытием ( $\alpha$ -Ti+TiN).

После удаления продуктов коррозии на поверхности образцов при 10-кратном увеличении можно увидеть очаговые дефекты покрытий различной формы и размеров. По числу видимых повреждений образцы с покрытиями (Cr+CrN) также выглядят предпочтительней по сравнению с покрытиями ( $\alpha$ -Ti+TiN).

Практически аналогичная картина (рис. 4) по количеству видимых очаговых поражений наблюдается и для образцов, прошедших испытания под пленкой насыщенного раствора NaCl: лучше предохраняют подложку из стали 20X13 покрытия на основе (Cr+CrN), несколько хуже покрытия ( $\alpha$ -Ti+TiN).

### Выводы

1. Исследованные покрытия являются эффективными в плане защиты стали 20X13 от коррозионных повреждений.
2. Системы покрытий ( $\alpha$ -Ti+TiN) и (Cr+CrN), являясь катодными по отношению к стали 20X13, защищают её от электрохимической коррозии в среде хлорида натрия чисто механически. Защитная способность таких покрытий определяется числом сквозных пор и других дефектов. Более эффективными являются покрытия (Cr+CrN).

Таблица 2

Электрохимические характеристики короткозамкнутых гальванопар

Варианты гальванопар	Материал		Стационарные условия		Одновременная депассивация электродов		Депассивация анода	
	анода	катода	ЭДС, В	I, мкА	ЭДС, В	I, мкА	ЭДС, В	I, мкА
1	20X13	$\alpha$ -Ti+TiN	0,27	8	0,07	11	0,23	31
2	20X13	Cr+CrN	-0,06*	0	0,10	12	0,19	28

\* В гальванопаре катодом является сталь 20X13

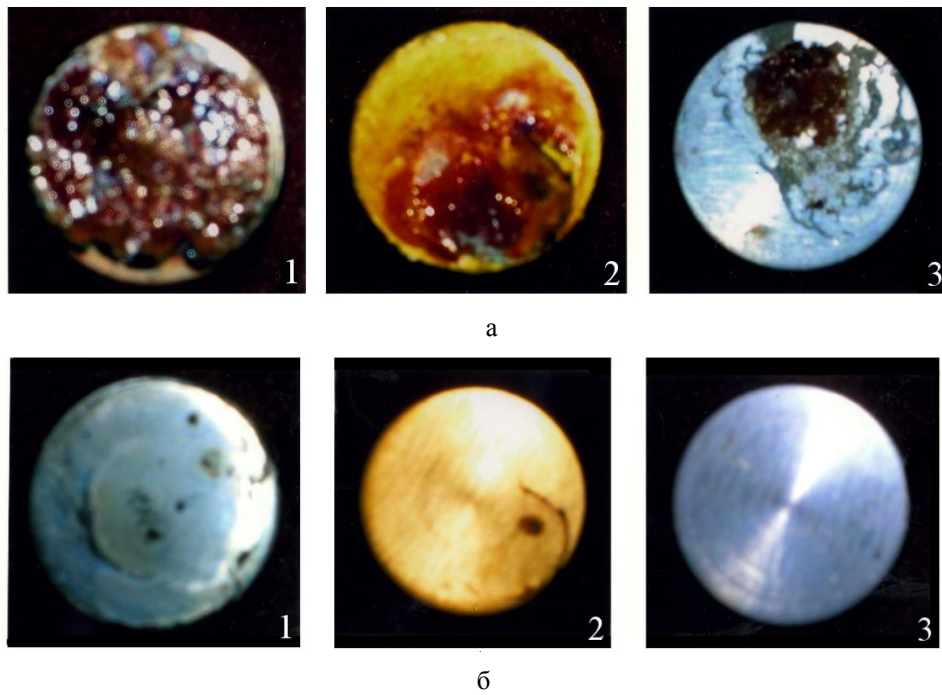


Рис. 3. Поверхность образцов после коррозионных испытаний в 3%-ном растворе NaCl при  $t = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдержке 20 часов: 1 – сталь 20X13 ; 2 – ( $\alpha$ -Ti+TiN); 3 – (Cr+CrN).  
а – состояние после коррозионных испытаний, б – после снятия продуктов коррозии

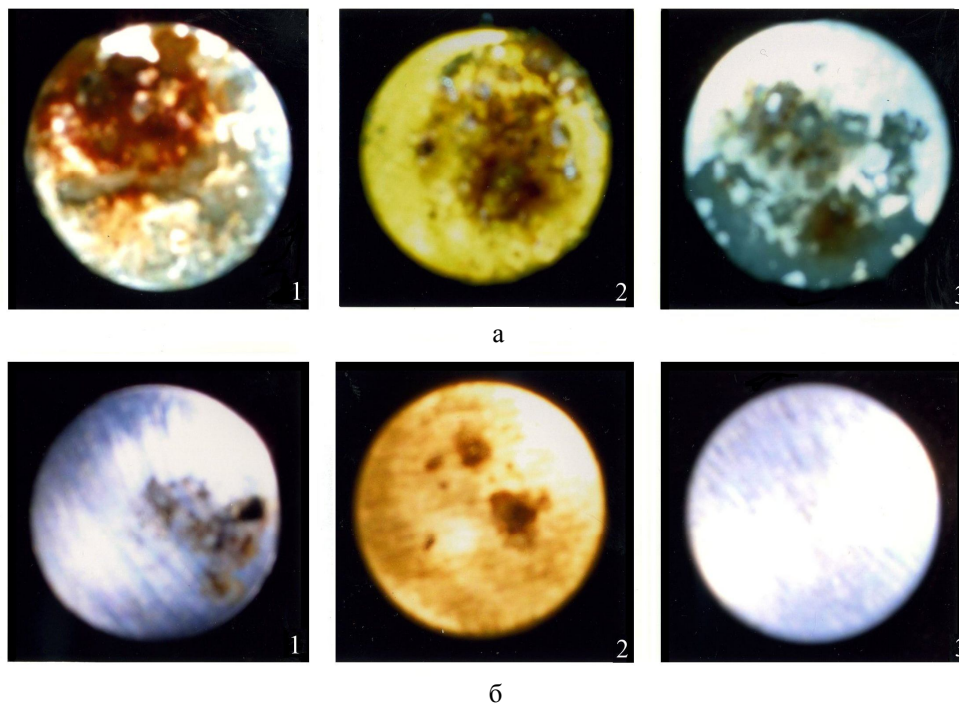


Рис. 4. Поверхность образцов после коррозионных испытаний в насыщенном 28%-ном растворе NaCl при  $t = 14\text{ }^{\circ}\text{C}$  и выдержке 72 часа 1 – сталь 20X13; 2 – ( $\alpha$ -Ti+TiN); 3 – (Cr+CrN).  
а – состояние после коррозионных испытаний, б – после снятия продуктов коррозии

3. Нанесение покрытий способствует появлению макро- и микрогальванопар между ними и материалом подложки, что может усиливать питтинговую коррозию стали. Относительно неблагоприятными в этом плане являются покрытия ( $\alpha$ -Ti+TiN), потенциал коррозии которых имеет наиболее положительное значение.

4. В условиях стационарной (без механического воздействия) коррозии наилучший защитный эффект можно ожидать от покрытия Cr+CrN

### Литература

1. Томаров, Г.В. Физико-химические процессы и закономерности эрозии-коррозии металла энергетического оборудования в двухфазном потоке [Текст] / Г.В. Томаров // Теплоэнергетика. – 2001. – №9. – С. 59-67.

2. Богачев, А.Ф. Предотвращение коррозии и повреждений оборудования пароводяного тракта ТЭС [Текст] / А.Ф. Богачев // Теплоэнергетика. – 2001. – №7. – С. 65-71.

3. Исследование перспективных защитных покрытий для лопаток последних ступеней паровых турбин [Текст] / В.Ф. Резинских, А.Ф. Богачев, А.И. Лебедева, В.А. Рыженков // Теплоэнергетика. – 1996. – №12. – С. 28-31.

4. Акользин, П.А. Коррозия конструкционных материалов ядерных и тепловых энергетических установок [Текст]: моногр. / П.А. Акользин, В.В. Герасимов. – М.: Высш. шк., 1963. – 376 с.

5. Концевой, А.Л. Унифицированный водно-химический режим циркуляционных теплообменных систем [Текст] / А.Л. Концевой, С.А. Концевой // Теплоэнергетика. – 2006. – №8. – С. 51-55.

6. Котляр, А.М. Об измерении токов коррозионных элементов конструкций при их механической депассивации [Текст] / А.М. Котляр, Е.К. Севидова, Т.В. Стезлик // Физико-химическая механика материалов. – 1991. – №1. – С. 103-105.

7. Особенности коррозионно-электрохимического поведения нитрида титана различного состава по азоту в 3%-ном растворе NaCl [Текст] / В.А. Швеиц, В.Н. Талаш, В.А. Лавренко, О.А. Френкель // Сверхтвердые материалы. – 2005. – №5. – С. 58-64.

Поступила в редакцию 1.06.2013, рассмотрена на редколлегии 14.06.2013

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф., зав. отделом нестационарных механических процессов Ю.С. Воробьев, Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины, Харьков.

### КОРОЗИЙНА СТІЙКІСТЬ СТАЛІ 20X13 З ВАКУУМНО-ПЛАЗМОВИМИ ПОКРИТТЯМИ

*К.В. Вакуленко, І.Б. Казак, О.К. Севідова*

Досліджено захисні властивості багат шарових нітрідних покриттів стосовно до умов експлуатації лопаток парових турбін. Проведено електрохімічні та корозійні випробування в розчинах NaCl різної агресивності. Встановлено, що покриття, будучи катодними по відношенню до матеріалу підкладки, механічно захищають сталь 20X13 від електрохімічної корозії. Ефективність захисних властивостей покриттів при наявності гальванопари в системі «покриття-підкладка» визначається наявністю пор та інших дефектів їх структури. Використання покриттів призводить до підвищення корозійної стійкості сталі 20X13.

**Ключові слова:** лопатки турбін; багат шарове покриття; корозійна стійкість; електрохімічні властивості.

### CORROSION RESISTANCE OF STEEL 20X13 WITH VACUUM-PLASMA COATINGS

*K.V. Vakulenko, I.B. Kazak, E.K. Sevidova*

Investigated the protective properties of multilayer nitride coating applied to the operating conditions of steam turbine blades. Conducted electrochemical and corrosion testing in NaCl solutions of varying aggressiveness. Found that coatings being cathodic with respect to the substrate material mechanically protect 20X13 steel against galvanic corrosion. The effectiveness of the protective properties of the coatings in the presence of galvanic couples in the "coating-substrate" is defined by the presence of pores and other defects in their structure. Using the coating increases the corrosion resistance of the steel 20X13.

**Key words:** turbine blades; multilayer coating; corrosion resistance; electrochemical properties.

**Вакуленко Карина Владимировна** – канд. техн. наук, и.о. зав. отделом материаловедения Института проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины, Харьков, Украина, e-mail: matsevlad@ipmach.kharkov.ua.

**Казак Ирина Богдановна** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр., ст. науч. сотр. Института проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного НАН Украины, Харьков, Украина, e-mail: matsevlad@ipmach.kharkov.ua.

**Севидова Елена Константиновна** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр., ст. науч. сотр. каф. интегрированных технологий машиностроения Национального технического университета «ХПИ», Харьков, Украина.