

Е.К. Севидова\*, В.М. Мацевитый\*\*, И.Б. Казак\*\*, К.В. Вакуленко\*\*

## ОЦЕНКА ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН

*\*Национальный технический университет,  
Харьковский политехнический институт,  
ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина*

*\*\*Институт проблем машиностроения им. А.Н. Подгорного,  
ул. Дмитрия Пожарского, 2/10, г. Харьков, 61046, Украина*

### **Введение**

Основной причиной повреждения поверхности лопаток последних ступеней паровых турбин, работающих во влажном паре, является их эрозионно-коррозионный износ [1–3].

В рабочем состоянии преобладает первая составляющая – износ от каплеударного воздействия, особенно характерного для входных кромок по периферии пера [3]. При остановке турбин существенно усиливаются коррозионные процессы, что связано с локальным концентрированием коррозионно-агрессивных примесей, доступом воздуха, последствием веществ, используемых для консервации. Как правило, характер повреждений при этом носит очаговый, питтинговый характер.

Один из путей повышения эрозионно-коррозионной стойкости конструкционных лопаточных материалов – это нанесение на них защитных покрытий, отличающихся одновременно высокими показателями сопротивления механическому изнашиванию и коррозии в агрессивной среде эксплуатации турбин.

К перспективным материалам для покрытий такого плана относятся нитриды переходных металлов, успешно зарекомендовавшие себя в других отраслях машиностроения.

Цель настоящей работы – сравнительная оценка коррозионно-защитных свойств трех вариантов многослойных износостойких покрытий на основе нитридов применительно к условиям их эксплуатации на лопатках паровых турбин.

### **Методика проведения экспериментов**

В исследованиях коррозионно-защитных свойств покрытий были использованы образцы цилиндрической формы  $\varnothing 16$  мм и  $h = 20$  мм, изготовленные из стали 20X13, на торцевую поверхность которых наносили покрытия по различным технологическим схемам, в т.ч.: а)  $(\text{Ti}+\text{TiN})_{10}$ ,  $h \sim 10$  мкм; б)  $(\text{Cr}+\text{CrN})_{10}$ ,  $h \sim 10$  мкм; в)  $(\text{Cr}+(\text{Cr},\text{Ti})\text{N})_{10}$ ,  $h \sim 7$  мкм. Эталоном сравнения в испытаниях служила поверхность исходных (без покрытия) образцов стали 20X13 – конструкционного материала лопаток.

Покрытия наносили методом КИБ (конденсация с ионной бомбардировкой) на установке «Булат-6». Поверхность образцов предварительно обрабатывали до  $R_a 0,16$  мкм.

Защитные свойства покрытий оценивали электрохимическими методами и коррозионными испытаниями. В качестве основных электрохимических критериев были приняты значения потенциала коррозии,  $E_{\text{кор}}$ , характеристики анодных поляризационных зависимостей,  $j-E_a$  и токи контактных гальванопар. Применительно к объекту исследования различные варианты макрогальванопар могут реализоваться между материалами подложки и металлоподобного покрытия ( $\text{CrN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $(\text{Cr},\text{Ti})\text{N}$ ) при нарушении их целостности, а также в сквозных порах и дефектах. Электрохимические показатели снимали в стационарных условиях и при механической депассивации поверхности, имитирующей процесс эрозионного износа поверхности каплями конденсата. Механическую депассивацию осуществляли на установке по ранее разработанной методике [4]. Токи контактных гальванопар измеряли компенсационным методом.

Коррозионно-активной средой служил раствор хлорида натрия различной концентрации, наличие которого в питательной воде наиболее существенно влияет на коррозию конструкционных материалов паровых турбин [2].

В методике коррозионных испытаний были учтены особенности коррозии турбинных лопаток в условиях эксплуатации, в т.ч.:

- относительно широкий диапазон возможных концентраций агрессивного реагента (NaCl) на поверхности (от 0,3% до насыщенного);
- пленочный характер коррозии;
- температурный фактор (температура водопаровой смеси в области последних ступеней турбин может достигать 90–95<sup>0</sup>C) [3].

При испытаниях на торцевую поверхность исследуемых образцов наносили фиксированный объем ( $V = 100$  мкл) агрессивного раствора – на одну партию 3%, на другую – насыщенного при комнатной температуре. Первая группа образцов выдерживалась в эксикаторе с раствором соли в сушильном шкафу при температуре 95<sup>0</sup>C в течение 20 часов. Вторая группа – на открытом воздухе при комнатной температуре в течение трех суток. Через каждые 24 часа на поверхность наносили 100 мкл дистиллированной воды для инициирования коррозионных процессов.

Оценку коррозионных поражений поверхности проводили путем визуального осмотра.

### Обсуждение результатов

Из анализа значений  $E_{кор}$  (табл. 1) следует, что поверхность материала подложки, стали 20X13, по мере выдержки в 0,9% растворе NaCl активируется, о чем свидетельствует относительно монотонное разблагораживание  $E_{кор}$  – от -0,05 до -0,17 В.

Среди исследуемых вариантов защитных покрытий наиболее положительным значением  $E_{кор}$  характеризуется система подложки (20X13) с покрытием (Ti+TiN)<sub>10</sub>, наиболее отрицательным – с покрытием (Cr+(Cr,Ti)N)<sub>10</sub>. В общем случае это может свидетельствовать о наибольшей термодинамической стойкости образцов с защитными слоями из нитрида титана и, предположительно, о лучших коррозионно-защитных свойствах относительно хромистой стали.

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

Механическая депассивация поверхности приводит к существенному разблагораживанию  $E_{кор}$  образцов стали 20X13 и с покрытием (Ti+TiN)<sub>10</sub>. Сдвиг  $\Delta E_{кор}$  составил для них соответственно 0,15 и 0,23 В. Это подтверждает наличие на поверхности образцов пассивирующих оксидных слоев, удаление которых может интенсифицировать общую коррозию. В активированном состоянии материал подложки характеризуется самым отрицательным значением  $E_{кор}$ , а значит, является анодом в гальванопарах со всеми вариантами покрытий.

Таблица 1. Значения\* потенциалов коррозии  $E_{кор}$ , (в В) при выдержке в 0,9% растворе NaCl

№ п/п	Вид образца	После выдержки $\tau$ , ч					При депассивации поверхности
		1	2	5	24	72	
1	Исходный (без покрытия)	-0,05	-0,03	-0,04	-0,16	-0,17	-0,32
2	С покрытием (Ti+TiN) <sub>10</sub>	+0,04	-0,12	-0,09	+0,05	+0,044	-0,19
3	С покрытием (Cr+CrN) <sub>10</sub>	-0,21	-0,27	-0,27	-0,22	-0,18	-0,19
4	[Cr+(Cr,Ti)N] <sub>10</sub>	-0,22	-0,26	-0,29	-0,20	-0,27	-0,21

\*Значения потенциалов приведены относительно хлоридсеребряного электрода.

Механическая депассивация поверхности практически не изменяет значение  $E_{кор}$  для образца с покрытием (Cr+CrN)<sub>10</sub>, а на образце с покрытием смеси нитридов (Cr, Ti)N даже «улучшает» этот показатель, сдвигая в область положительных значений.

Неадекватную реакцию поверхности на снятие пассивирующих пленок можно объяснить компромиссной природой фиксируемого потенциала коррозии системы с покрытием, значение которого является интегральной величиной:

$$E_{\text{кор}} = E_n + \sum \Delta E_i,$$

где  $E_n$  – стационарный потенциал покрытия,  $\sum \Delta E_i$  – средний сдвиг стационарного потенциала всего образца, вызванный наличием пор.

При этом, как было показано в исследованиях [5], значение  $E_{\text{кор}}$  может быть намного отрицательнее, чем потенциал самой анодной подложки в порах. Автор объясняет это наличием механохимического эффекта в порах, вызванного напряжением различной природы в покрытиях и основе, особенно часто возникающего при ионно-плазменном нанесении покрытий.

Характер поляризационных зависимостей (рис. 1) подтверждает, что нанесение всех типов покрытий оказывает защитное действие, но с различным эффектом. Лучший результат в поляризационных исследованиях показал образец с многослойным покрытием Ti+TiN (кривая 4). Активация анодных процессов, связанная скорее всего с окислением TiN [6], начинается на нем при сравнительно высоких положительных потенциалах (~0,8 В), а область относительной пассивности составляет ~ 750 мВ. Резкий подъем тока в области  $E \sim 0,9$  В свидетельствует об изменении природы анодного процесса, а характерная осцилляция тока при развертке анодного потенциала указывает на питтинг, образующийся в порах (дефекте) на материале подложки.

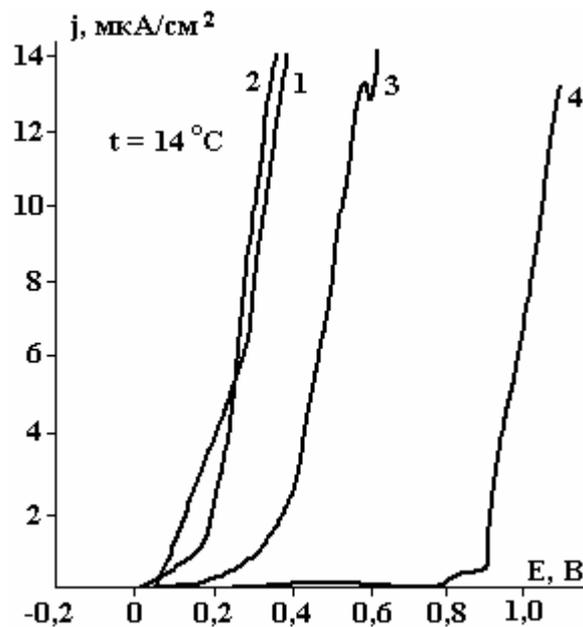


Рис. 1. Анодные поляризационные кривые образцов с покрытиями в 0,9% растворе NaCl: 1 – 20X13 (без покрытия); 2 – 20X13 + (Cr+(Cr, Ti)N)<sub>10</sub>; 3 – 20X13 + (Cr+CrN)<sub>10</sub>; 4 – 20X13 + (Ti+TiN)<sub>10</sub>

Покрытия (Cr+CrN) активизируются при менее положительных потенциалах, область пассивности составляет 180–200 мВ, а реакция питтингообразования наступает при  $E \sim 0,42$  В. По всем характеристикам поляризационной зависимости данное покрытие уступает (Ti+TiN).

Самым слабым защитным эффектом при анодной поляризации характеризуются покрытия из смешанных нитридов. У них, как и у исходного образца, практически отсутствует зона пассивности (реакции начинаются непосредственно от установившегося значения  $E_{\text{кор}}$ ), а потенциал пробоя или питтингообразования находится в пределах 0,16–0,18 В.

Одной из очевидных причин ухудшения коррозионно-защитных свойств этого типа покрытий по сравнению с покрытием (Cr+CrN)<sub>10</sub> может быть его меньшая толщина (7 и 10 мкм соответственно), величина которой, как правило, коррелирует с числом сквозных пор и дефектов.

Измерение электрохимических характеристик контактных гальванопар (табл. 2) показало, что наиболее эффективной из них является 1-я, где катодом служит покрытие Ti+TiN.

Для материала подложки 20X13 данный контакт наименее благоприятен, поскольку может усилить (интенсифицировать) питтинговую коррозию.

Лучшим вариантом покрытий с точки зрения функционирования гальванопар является (Cr+CrN)<sub>10</sub>.

За счет относительно более отрицательного потенциала  $E_{кор}$  данная система обеспечивает катодную защиту для незащищенной подложки 20X13, оставаясь при этом инертной, как анод ( $I = 0$ ).

Вариант контакта стали с покрытием из смеси нитридов (№ 3) скорее опасен для системы с покрытием, поскольку именно она является анодом, и притом активным. Величина тока 5 мкА достаточно большая для поверхности  $S = 2 \text{ см}^2$ , но особенно опасна для питтинговой коррозии, которая под действием ЭДС может существенно усилиться.

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	(Ti+TiN) <sub>10</sub>	0,27	8	0,07	11	0,23	31
2	20X13	(Cr+CrN) <sub>10</sub>	-0,06*	0	0,10	12	0,19	28
3	20X13	[Cr+(CrTi)N] <sub>10</sub>	-0,06*	5	0,11	21	0,18	27

\*В гальванопарах катодом является 20X13.

Механическая депассивация – одновременная для двух 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 противэлектрода. Определяющим фактором для увеличения тока в цепи служит уменьшение поляризационного сопротивления анодной реакции, что прослеживается на примере пары 20X13 – (Ti+TiN). Меньшим значениям ЭДС, возникающих при активации поверхностей (одной из двух одновременно), соответствуют большие значения генерируемых токов.

Следует отметить, что механическая депассивация, увеличивая общий ток, усиливает равномерную коррозию, при этом подавляется образование питтингов. Поэтому в присутствии эрозионных процессов вряд ли будут наблюдаться очаговые поражения поверхности, оказавшиеся под анодным потенциалом. Скорее всего, «неприятности» от функционирования гальванопар следует ожидать в спокойном, стационарном состоянии (при остановках турбин, например).

Результаты коррозионных испытаний образцов коррелируют с электрохимическими исследованиями защитной способности покрытий.

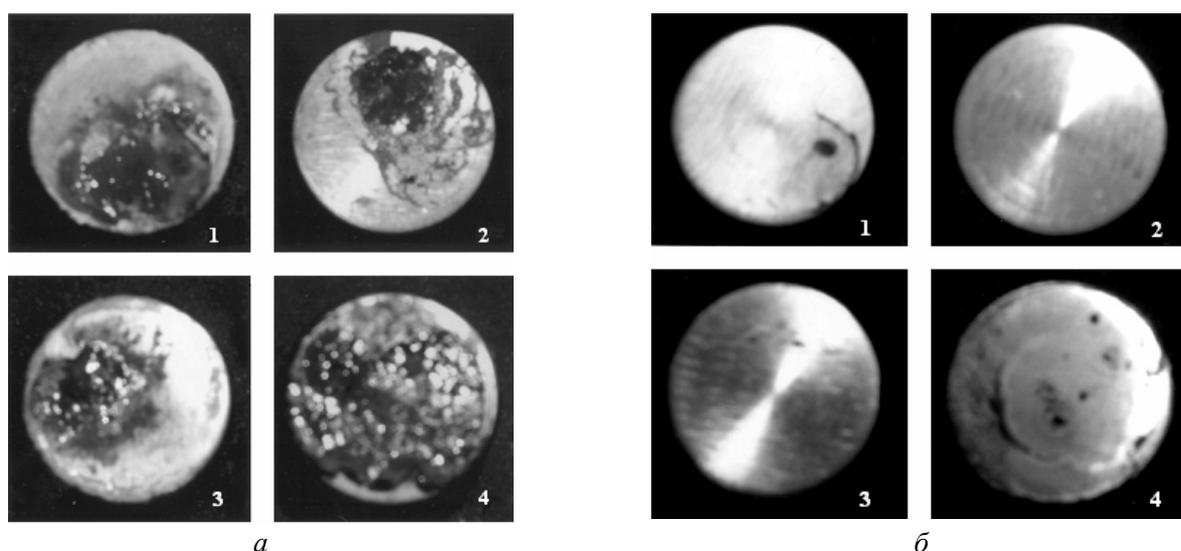


Рис. 2. Поверхность образцов после коррозионных испытаний в 3% растворе NaCl ( $t = 95^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 20$  часов): 1 – (Ti+TiN)<sub>10</sub>; 2 – (Cr+CrN)<sub>10</sub>; 3 – (Cr+(Cr, Ti)N)<sub>7</sub>; 4 – 20X13 (а – исходное состояние, б – после снятия продуктов коррозии)

При первичном осмотре непосредственно после проведения испытаний (рис. 2, 3) было отмечено, что наиболее агрессивное воздействие на образцы оказано в среде 3% раствора NaCl при температуре 95 °С и 20-часовой выдержке во влажной атмосфере. Относительно исходной поверхности 20X13 все исследуемые покрытия проявили защитные свойства, но с различным эффектом. По степени его увеличения (соответственно уменьшения видимых продуктов коррозии и площади поражения) покрытия можно расположить в ряду  $Cr+(CrTi)N < Ti+TiN < Cr+CrN$ .

После удаления ржавчины на поверхности при 10-кратном увеличении можно было увидеть очаговые дефекты покрытий, имеющие различные форму и размеры. По числу видимых поврежденных образцы располагаются в аналогичный вышеприведенный ряд. Исходная поверхность стали, кроме локального изъязвления, подверглась также общему растравливанию.

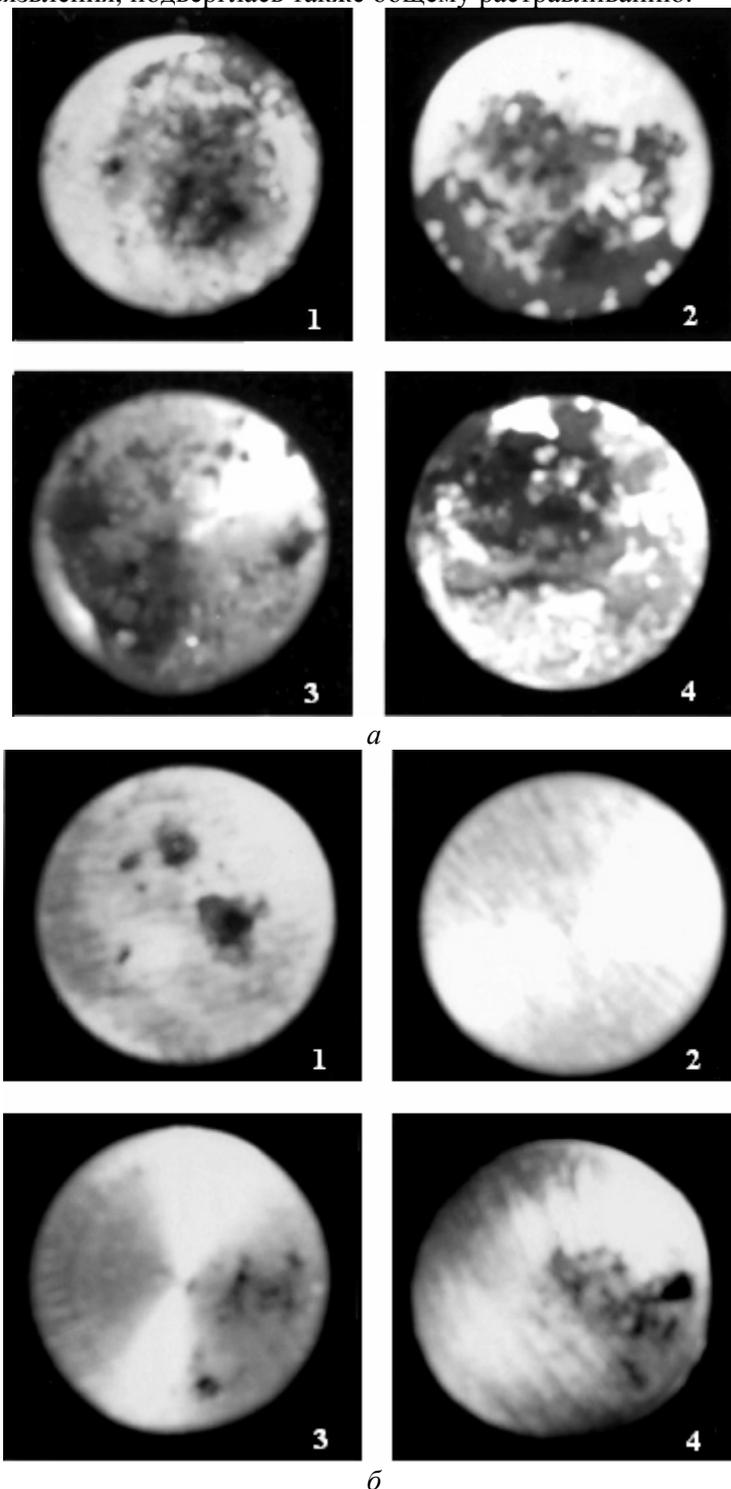


Рис. 3. Поверхность образцов после коррозионных испытаний в насыщенном (~ 28%) растворе NaCl ( $t = 14\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\tau = 72$  часа): 1 –  $(Ti+TiN)_{10}$ ; 2 –  $(Cr+CrN)_{10}$ ; 3 –  $(Cr+(Cr, Ti)N)_7$ ; 4 – 20X13 (а – исходное состояние, б – после снятия продуктов коррозии)

Коррозионные повреждения на образцах под пленкой насыщенного раствора NaCl оказались почти идентичными, по крайней мере, по числу видимых очаговых поражений. Сохранился также ряд, приведенный выше по принципу убывания коррозионных повреждений. Лучший результат у покрытия Cr+CrN, худший – Cr+(Cr,Ti)N (рис. 3).

В общем случае правомерно сделать заключение, что результаты различных коррозионных испытаний коррелируют между собой. Все исследуемые покрытия оказывают защитный эффект по отношению к материалу подложки – стали 20X13. В условиях стационарной (без механического воздействия) коррозии относительно надежную защиту можно ожидать от покрытия Cr+CrN.

#### **Выводы**

1. Исследуемые системы покрытий (Ti+TiN)<sub>10</sub>, (Cr+CrN)<sub>10</sub> и [Cr+(Cr,Ti)N]<sub>10</sub>, являясь катодными по отношению к стали 20X13, защищают ее от электрохимической коррозии в среде хлорида натрия только механически. В рассмотренных диапазонах толщин все исследуемые покрытия являются пористыми, их защитные свойства растут в ряду [Cr+(Cr,Ti)N]<sub>10</sub><(Ti+TiN)<sub>10</sub><(Cr+CrN)<sub>10</sub>.

2. Нанесение покрытий способствует появлению макрогальванопар между ними и материалом подложки, что может усиливать питтинговую коррозию стали. Относительно неблагоприятными в этом плане являются покрытия (Ti+TiN), в контакте с покрытиями генерируется наибольшее значение ЭДС.

3. При механической депассивации поверхности, происходящей в условиях эрозионного износа, интенсивность гальванопар возрастет, особенно при нарушении целостности покрытий и функционировании стали 20X13 в качестве активного анода.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. *Томаров Г.В.* Физико-химические процессы и закономерности эрозии-коррозии металла энергетического оборудования в двухфазном потоке // Теплоэнергетика. 2001. № 9. С. 59–67.
2. *Богачев А.Ф.* Предотвращение коррозии и повреждений оборудования пароводяного тракта ТЭС // Теплоэнергетика. 2001. № 7. С. 65–71.
3. *Резинских В.Ф., Богачев А.Ф., Лебедева А.И., Рыженков В.А.* Исследование перспективных защитных покрытий для лопаток последних ступеней паровых турбин // Теплоэнергетика. 1996. № 12. С. 28–31.
4. *Котяр А.М., Севидова Е.К., Стеглик Т.В.* Об измерении токов коррозионных элементов конструкций при их механической депассивации // Физико-химическая механика материалов. 1991. № 1. С. 103–105.
5. *Костржицкий А.И.* К вопросу о стационарных потенциалах сложных электродов «пористое покрытие-подложка» // Защита металлов. 1986. Т. 22. № 6. С. 960–964.
6. *Швец В.А., Талаш В.Н., Лавренко В.А., Френкель О.А.* Особенности коррозионно-электрохимического поведения нитрида титана различного состава по азоту в 3%-ном растворе NaCl // Сверхтвердые материалы. 2005. № 5. С. 58–64.

*Поступила 07.06.07*

#### **Summary**

The study results of the protection properties of multilayers ion-plasma coatings conformably to their exploitation conditions on steam turbine are described. It was established that the protection properties of coatings on 20X13 steel in NaCl aggressive environment of different concentration increase in the row: Breach of coatings integrity can lead to macrovoltaic couples. Their activity increases considerably (for 4–5 times) during the mechanical passivation of surface in the conditions of drop-percussion erosive wear. The greatest values of EMF in stationary conditions are generated between 20X13 steel and Ti+TiN – coating.