

## РЕЗУЛЬТАТЫ НАТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ КОРРОЗИОННОЙ И АБРАЗИВНОЙ СТОЙКОСТИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННОГО НА ОБРАЗЦАХ ТРУБНЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАГРЕВА БИОТОПЛИВНОГО КОТЛА<sup>1</sup>

© 2023 г. А. В. Рыженков<sup>а</sup>, А. Ф. Медников<sup>а</sup>, С. В. Григорьев<sup>а</sup>, А. Б. Тхабисимов<sup>а</sup>\*,  
Г. В. Качалин<sup>а</sup>, Н. А. Логинова<sup>а</sup>, О. Ю. Милованов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт”,  
Красноказарменная ул., д. 14, Москва, 111250 Россия

\*e-mail: TkhabisimovAB@mpei.ru

Поступила в редакцию 11.04.2023 г.

После доработки 11.05.2023 г.

Принята к публикации 01.06.2023 г.

Представлены результаты натуральных исследований коррозионной и абразивной стойкости поверхностей экспериментальных образцов трубной стали 20 с защитным ионно-плазменным покрытием на основе Cr–CrN и без него за время их экспозиции в течение 1000 ч в топке котла номинальной мощностью 200 кВт, работающего на гранулированном биотопливе. Образцы выдерживались в рабочем режиме 220 ч, в режиме простоя 780 ч. Температура внутри задней дымовой коробки, где были размещены экспериментальные образцы, составляла около 700°С. Химический анализ состава золы, полученной при сжигании лузги подсолнечника, показал наличие калия, фосфора, серы и хлора, т.е. тех элементов, присутствие которых может привести к образованию высокоагрессивных коррозионно-опасных соединений при конденсации влаги в периоды простоя котла. Выявлено, что исследуемое покрытие не подверглось коррозионному разрушению, его адгезионная прочность за время выдержки не изменилась, исходная толщина покрытия снизилась в среднем на 10–15%, шероховатость поверхности осталась прежней. Отмечено небольшое отклонение морфологии из-за окисления поверхностного слоя покрытия при максимальном времени выдержки, окисления материала под покрытием на поперечных шлифах образцов с покрытием не обнаружено. Проведенные при углах атаки воздушно-абразивного потока 30, 60 и 90° испытания образцов стали 20 с защитным ионно-плазменным покрытием на основе Cr–CrN после выдержки в топке биотопливного котла в течение 1000 ч показали, что абразивная стойкость по установившейся скорости повысилась не менее чем в 2.5 раза относительно образцов без покрытия. Согласно результатам металлографических, коррозионных и абразивных исследований, ионно-плазменное покрытие на основе Cr–CrN является перспективным для защиты трубных поверхностей биотопливных котлов, подвергающихся коррозионному и абразивному воздействию солей щелочных металлов и частиц золы при высоких температурах и переменной нагрузке.

*Ключевые слова:* биотопливный котел, лузга подсолнечника, коррозионное воздействие, абразивный износ, трубная поверхность, ионно-плазменные технологии, натурные исследования

DOI: 10.56304/S0040363623100089

К нетрадиционным источникам энергии, используемым в качестве топлива для энергетических котлов малой мощности, относятся и отходы растительного происхождения: сухие и сырые древесные остатки, отходы переработки сельско-

хозяйственной продукции [1, 2]. При сжигании растительных отходов в биотопливных котлах возникает довольно много проблем, связанных с их эксплуатацией:

образование при высоких температурах частично расплавленных зольных агломератов, которые влияют на удельное количество колосниковых и шлаковых отложений, снижающих скорость газового потока или уменьшающих тепловой поток через секцию;

образование при низких температурах в зоне теплообменных поверхностей котлов, где имеют-

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках соглашения № 075-11-2022-034 от 08.04.2022 ИГК 000000S407522QOZ0002 по теме “Разработка технологии и создание многотоннажного производства биогранул из лузги подсолнечника с улучшенными характеристиками за счет их высокоэффективной торрефикации”.

ся конвективные участки, зольных отложений, приводящих к повышению температуры, перегреву и повреждению оборудования котла;

ускорение коррозии металлических поверхностей из-за наличия солей щелочных металлов — наиболее агрессивных компонентов топлива из биомассы, вызывающих образование коррозионно-активных расплавленных отложений;

абразивный износ трубных поверхностей нагрева, механических компонентов и пневматических систем золоудаления, который может привести к аварийным ситуациям и выходу оборудования из строя.

Коррозия поверхностей нагрева котлов [3], в которых сжигается топливо, полученное из биомассы, обычно вызвана воздействием содержащихся в нем соединений хлора и щелочных металлов (особенно калия и натрия). Наличие калия и хлора в образовавшихся отложениях может привести к возникновению коррозии трубных поверхностей нагрева [4, 5]. Кроме того, из-за высокого содержания щелочных и щелочно-земельных металлов в золе биомассы могут возникнуть проблемы агломерации в псевдоожиженных слоях. Чтобы избежать этого, процесс псевдооживления нужно проводить при температурах ниже оптимальных, однако при этом процесс сгорания топлива будет менее эффективным. Но даже в этом случае поверхности горелок, в которых сжигаются отходы биомассы с высоким содержанием щелочных металлов, хлоридов и низким содержанием серы, будут подвергаться значительной коррозии при низкой температуре (500–550°C).

Чтобы предотвратить или уменьшить коррозию поверхностей нагрева, следует принимать следующие меры:

поддерживать температуру в котле на уровне, при котором обеспечивается минимальная скорость коррозии металла;

использовать присадки, изменяющие химический состав дымовых газов;

применять для изготовления теплообменников и других частей котла устойчивые к коррозии сплавы;

использовать жаропрочные сплавы на основе хрома, железа, никеля и кобальта, обладающие высоким сопротивлением пластической деформации и разрушению при воздействии высоких температур и агрессивных сред.

Для защиты от коррозии труб пароперегревателя котла, работающего на биомассе, можно создавать наплавку или покрытия, нанесенные термическим напылением или полученные с помощью нанокристаллических металлических матриц. Важно отметить, что наиболее эффективными являются покрытия, не содержащие пор, что

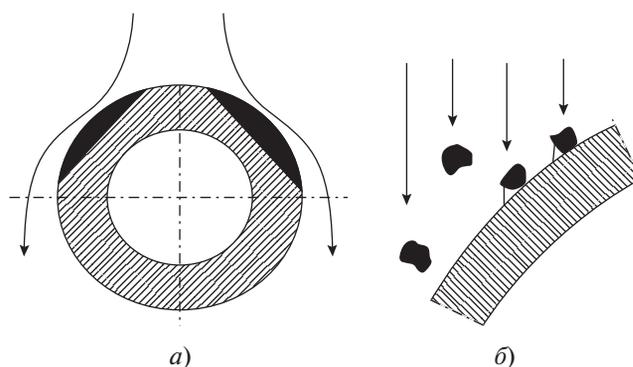


Рис. 1. Абразивный износ труб.

*a* — места абразивного износа трубы (выделены черным цветом) набегающим потоком газов; *б* — упрощенная схема срезания частицами золы металла с поверхности трубы

предотвращает диффундирование кислорода в материал и возникновение коррозии.

Для наплавки на поверхности котлов, в которых сжигаются растительные отходы, наиболее часто используют никель, хром и молибден [6]. Для нанесения термически напыляемых покрытий [7, 8] в большинстве случаев применяется метод HVOF (High Velocity Oxygen Fuel — высокоскоростное газопламенное напыление), который позволяет формировать покрытия на основе никеля с высоким содержанием хрома, проявляющих хорошую устойчивость к высокотемпературной коррозии даже в присутствии хлоридов. В качестве материалов покрытий, состоящих из нанокристаллических металлических матриц, могут быть использованы карбид кремния, диоксид титана и оксид алюминия [9–11]. Смешение наночастиц SiC со сплавами Ni, Ni–W или Ni–Co приводит к повышению коррозионной стойкости покрытия благодаря действию наночастиц как инертных физических барьеров возникновения и развития коррозии, а также к модификации микроструктуры никелевых сплавов [12, 13].

Использование сельскохозяйственных отходов, при сжигании которых образуется зола с высоким содержанием кремнезема, влечет также к абразивному износу трубных поверхностей котлов. Труба, находящаяся под действием потока с абразивными частицами, теряет свою первоначальную форму (рис. 1), поскольку при поперечном обтекании наибольшему износу подвергаются боковые стенки, расположенные под углом 30°–60° к потоку, где он проходит по касательной к поверхности трубы.

Интенсивность износа неравномерна как по сечению газохода, так и по периметру труб. При входе в конвективную шахту из горизонтального газохода дымовые газы разворачиваются на 90°, в результате чего наиболее грубые фракции золы

отбрасываются к задней стене шахты и скапливаются там.

Снизить интенсивность абразивного износа трубных поверхностей нагрева биотопливных котлов вследствие воздействия частиц золы можно путем уменьшения средней скорости дымовых газов и концентрации золы в потоке или упрочнения трубных поверхностей нагрева с применением износостойких покрытий.

Наряду с газотермическими, газопламенными и детонационными технологиями, ионно-плазменная технология формирования многослойных покрытий в вакууме [14, 15] является одним из перспективных и конкурентоспособных способов защиты от коррозионного износа функциональных поверхностей котлов, работающих на биотопливе, при совокупном воздействии высоких температур и ударов твердых абразивных частиц. Многослойные ионно-плазменные покрытия по эксплуатационным свойствам в 2–10 раз превосходят однослойные покрытия. Многослойные системы обладают плотностью, схожей с плотностью материалов, полученных металлургическим путем. Многократное уменьшение размера фаз и снижение внутренних локальных напряжений в таких системах приводят к повышению их микротвердости, коррозионной и абразивной стойкости, усталостной прочности [14].

В качестве защитного слоя покрытия широко используются нитриды, обладающие повышенной коррозионной стойкостью [16, 17].

Хорошо себя зарекомендовали износостойкие и коррозионно-стойкие покрытия на основе нитридов хрома Cr–CrN и карбидов хрома Cr–CrC. Такие покрытия толщиной от 10 до 30 мкм обладают жаростойкостью, низкой пористостью, высокой адгезией, коррозионной и абразивной стойкостью [18–20] и могут быть нанесены на крупногабаритные изделия, к которым можно отнести и трубные поверхности нагрева биотопливных котлов. Для этого может быть использована уникальная установка “Гефест-18-4М”, разработанная в НИУ МЭИ [21] и позволяющая наносить покрытия на изделия длиной до 3 м и массой до 5 т.

Стойкость покрытий на основе нитридов Cr–CrN и карбидов хрома Cr–CrC к совокупному абразивному и коррозионному износу при высоких температурах может быть определена при проведении натурального эксперимента с моделированием работы биотопливного котла в промышленных условиях.

Коррозионные процессы протекают на поверхности биотопливных котлов со стороны газов при высоких температурах, при этом возможны большие колебания температуры и состава атмосферы, что осложняет изучение и мониторинг таких процессов [22–24]. При натуральных экспериментах, подтверждающих эффективность того

или иного способа упрочнения поверхности нагрева, проводятся циклические испытания образцов в течение заданного периода времени в характерных местах топки при реальных условиях работы биотопливного котла или имитирующего процесс горения биомассы [25, 26].

Чтобы определить, возможно ли применять ионно-плазменные технологии для формирования защитных покрытий поверхностей нагрева, были проведены натурные исследования стойкости к абразивному и коррозионному воздействию образцов, изготовленных из широко распространенной трубной стали 20.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Испытывались образцы без покрытия и с защитным покрытием на основе Cr–CrN после выдержки в течение 1000 ч при температуре 700°C в топке действующего биотопливного котла номинальной мощностью 200 кВт (рис. 2), предназначенного для сжигания гранулированного биотоплива и низкосортных углей.

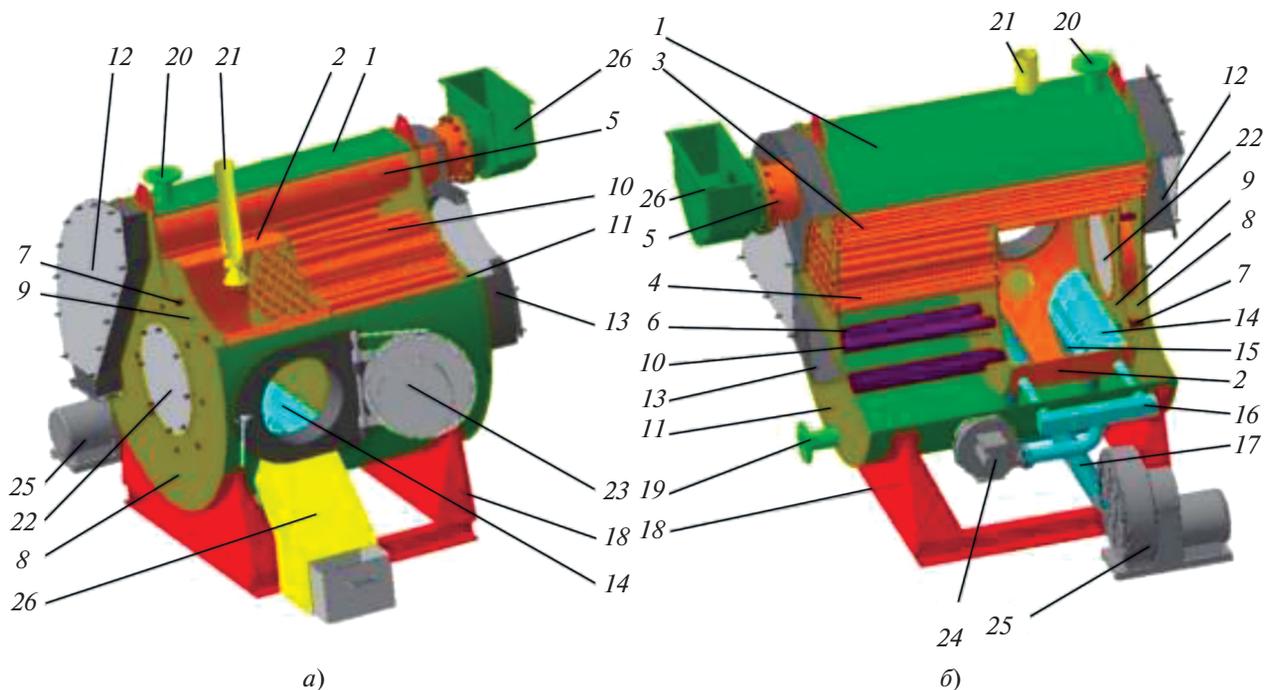
В качестве биотоплива использовалась лужга подсолнечника со следующими техническими характеристиками:

Общая влажность топлива	
в его рабочем состоянии, %.....	10.27
Зольность, %:	
на сухую массу.....	3.41
на рабочую массу.....	3.06
Массовая доля, мг/кг:	
общего азота.....	6500
общей серы.....	230
хлора.....	700

Для проведения исследований были изготовлены образцы – участки трубы из стали 20 длиной 25 мм, наружным диаметром 60 мм с толщиной стенки 4 мм, распиленные пополам, без покрытия и с ионно-плазменным покрытием на основе Cr–CrN, нанесенным на наружную сторону образцов (рис. 3) с помощью опытно-промышленной установки “Гефест+”.

Последовательность технологических операций формирования покрытия Cr–CrN следующая:

предварительная подготовка поверхностей образцов (удаление загрязнений с поверхности, обезжиривание и электролитно-плазменная полировка);



**Рис. 2.** Схема котла для сжигания гранулированного биотоплива и низкосортных углей.  
*a* – вид спереди; *б* – вид сзади.

1 – обечайка; 2 – жаровая труба; 3, 4 – длинные и короткие дымогарные трубы; 5 – газоход; 6, 7 – длинные и короткие связи; 8, 9 – большая и малая передние трубные доски; 10, 11 – малая и большая задние трубные доски; 12, 13 – передняя и задняя дымовые коробки; 14, 15 – воздухораспределители вторичного и первичного воздуха; 16, 17 – коллекторы вторичного и первичного воздуха; 18 – рама; 19, 20 – патрубки выхода и входа теплоносителя; 21 – патрубок топливоподачи; 22 – передняя дверца; 23 – боковая дверца; 24, 25 – вентиляторы вторичного и первичного воздуха; 26 – бункер золоудаления



*a)*



*б)*

**Рис. 3.** Внешний вида образцов из стали 20 без покрытия (*a*) и с нанесенным защитным ионно-плазменным покрытием на основе Cr–CrN (*б*)

загрузка образцов в вакуумную камеру (расстояние между обрабатываемой поверхностью и источником составляло 100 мм);

создание высокого вакуума в вакуумной камере с предварительным ее нагревом для интенсификации процесса дегазации камеры и образцов;

подача инертного плазмообразующего газа (аргона) и зажигание тлеющего разряда между образцами и стенками вакуумной камеры;

очистка образцов бомбардировкой ионами инертного газа для удаления оксидной пленки и активации их поверхности;

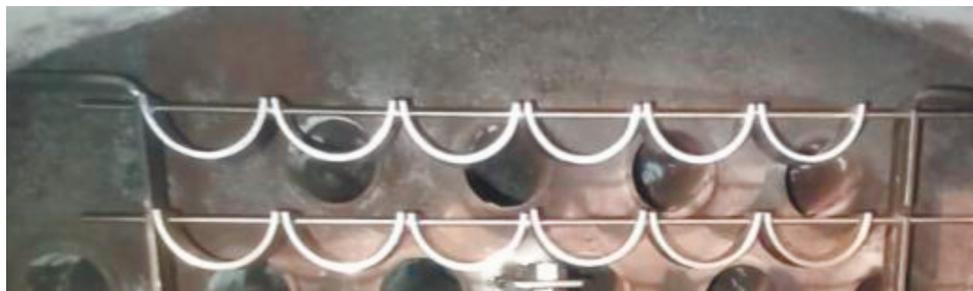


Рис. 4. Размещение образцов в задней дымовой коробке котла

формирование покрытия на поверхности образцов (процесс осаждения покрытия проходил без вращения оснастки с образцами относительно источника);

прерывание процесса формирования покрытия и охлаждение образцов в вакууме;

извлечение образцов из вакуумной камеры.

Металлографический контроль и анализ характеристик сформированного покрытия показали, что покрытие общей толщиной 19–20 мкм состоит из слоев хрома и нитрида хрома и обладает микротвердостью 1760–1920 *HV* при нагрузке 0.05 Н.

Для проведения исследований образцы разместили в задней дымовой коробке (рис. 4) котла, установив испытываемой стороной перпендикулярно потоку дымовых газов. Нерабочую сторону образцов и торцы не изолировали.

Испытания выполняли в следующем режиме: котел работал по 8 ч (6 ч в номинальном режиме и 2 ч – периоды пуска/останова) пять дней в неделю в течение шести недель. Таким образом, образцы выдерживались в рабочем режиме 240 ч (из них 180 ч в номинальном режиме) и 768 ч в режиме простоя. Температура внутри задней дымовой коробки при работе котла составляла в среднем 700°C.

Химический состав золы определяли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS) с использованием EDS-спектрометра Oxford X-Max 50, установленного на сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения TESCAN MIRA 3 LMU.

Контроль химического состава покрытия, а также металлографический анализ поперечных шлифов образцов до и после эксперимента проводили на электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU с EDS-спектрометром X-Max 50.

Пористость покрытия всех образцов определяли методом наложения фильтровальной бумаги по ГОСТ 9.302-88 [27]. Этот метод базируется на взаимодействии основного металла с реагентом в местах пор с образованием окрашенного соединения. Такое исследование позволяет установить наличие коррозионных повреждений металла и

оценить возможность их развития в будущем. Виды коррозионных повреждений и оценку защитных свойств покрытия проводили визуально в соответствии с ГОСТ 9.311-87 [28].

До и после выполнения экспериментальных исследований измеряли шероховатость поверхности всех образцов с использованием портативного профилометра TR 200. При этом оценивали параметры профиля шероховатости (ГОСТ Р ИСО 4287, ISO 4288): среднеарифметическое отклонение *Ra*, максимальную высоту *Rz*, общую высоту *Rt*, среднюю ширину элементов *RSm*. На каждом образце проводили не менее пяти измерений. Длина измеряемого участка поверхности составляла 2.5 мм (для образцов без покрытия) и 0.8 мм (для образцов с покрытием), суммарная длина измеренных участков – 12.5 и 4.0 мм соответственно.

Стойкость к абразивному износу образцов с защитным ионно-плазменным покрытием и без него после выдержки в течение 1000 ч в топке биотопливного котла исследовали на экспериментальном стенде при следующих параметрах абразивного воздействия:

Скорость, м/с:	
воздушно-абразивного потока.....	170
твердых частиц в ядре потока.....	30–35
Угол атаки воздушно-абразивного потока, град.....	30, 60, 90
Концентрация частиц в потоке, г/м <sup>3</sup> .....	100
Материал твердых частиц.....	Кварцевый песок
Фракция, мкм.....	200–600

Углы атаки (рис. 5) были выбраны исходя из того, что при поперечном обтекании трубы наибольшему износу подвергаются ее боковые стенки, находящиеся под углом 30°–60°, где обтекающий трубу поток проходит по касательной к поверхности, а также в связи с тем, что пленка окалины на трубах является хрупким материалом и максимальный износ на них отмечается при угле атаки 90°.

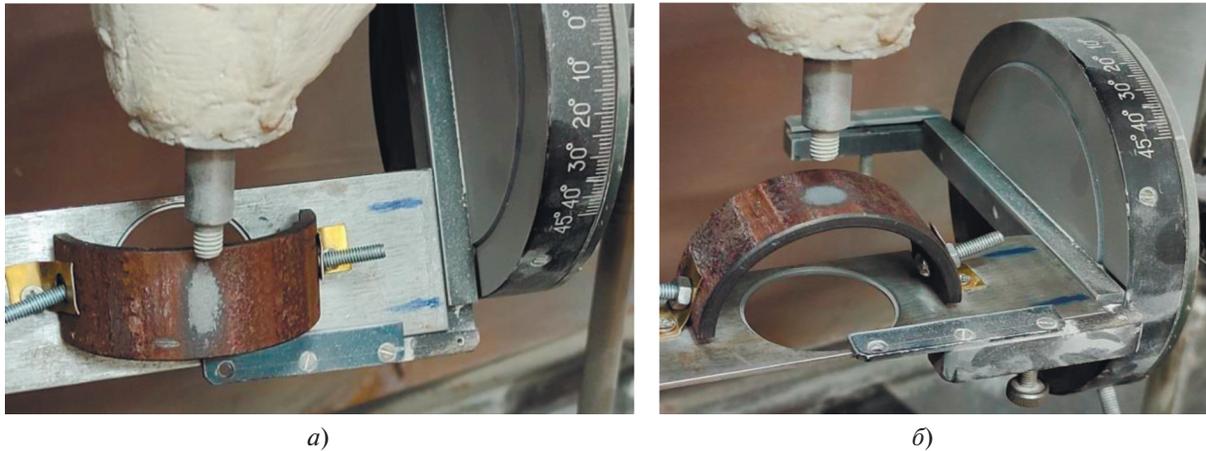


Рис. 5. Расположение образца из стали 20 без покрытия под углами 30° (а) и 90° (б) к воздушно-абразивному потоку

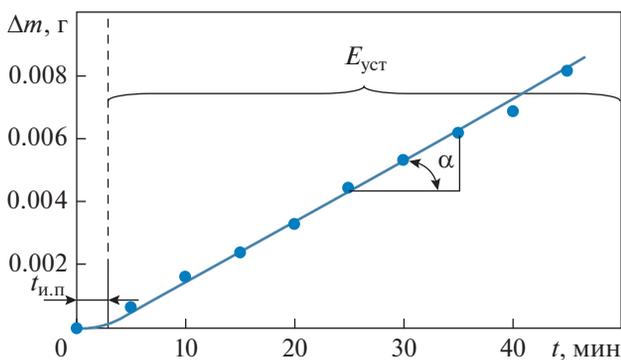


Рис. 6. Характерный вид зависимости, описывающей динамику процесса абразивного износа пластичных материалов.

$t_{и.п.}$  – инкубационно-переходный период;  $E_{уст}$  – период с установившейся скоростью износа

При проведении исследований экспериментальным путем были получены зависимости потери массы  $\Delta m$  от времени экспонирования  $t$  на стенде, отражающие кинетику процесса абразивного износа образцов с покрытием и без него.

Потерю массы образца вычисляли, сравнивая ее значения до и после выполнения эксперимента. В результате исследований группы образцов с покрытием и без него получили кинетические кривые абразивного износа  $\Delta m = f(t)$  (рис. 6), по которым можно проводить сравнительный анализ основных характеристик процесса абразивного износа образцов: длительности инкубационно-переходного периода ( $t_{и.п.}$ ) и установившейся скорости абразивного износа ( $E_{уст} = tg\alpha$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Внешний вид образцов после выдержки в течение 1000 ч в топке действующего биотопливного котла показан на рис. 7.

Все образцы были покрыты толстым слоем золы серого цвета. Верхний слой золы сухой, нижний – влажный, что свидетельствует о конденсации водяных паров на поверхности образцов. Конденсация усиливает процесс образования отложений. Химический анализ состава золы показал, что в ней содержатся в основном оксиды кальция, магния, соединения калия, присутствуют фосфор и сера, небольшое количество хлора, а также примеси алюминия и кремния.

После промывки образцов дистиллированной водой было обнаружено, что на поверхностях без нанесенного покрытия образовался слой из оксида железа, имеющий неоднородную окраску – от коричневой до черной.

Значения параметров шероховатости поверхности образцов без нанесенного покрытия приведены в табл. 1.

Полученные данные свидетельствуют о незначительном повышении параметров шероховатости поверхности. Отмечаемые изменения сопоставимы со стандартной неопределенностью измерений для рассмотренных образцов.



Рис. 7. Образцы после выдержки в течение 1000 ч в топке действующего биотопливного котла

Внешний вид образцов с защитным ионно-плазменным покрытием на основе Cr–CrN после промывки дистиллированной водой показан на рис. 8. Следует отметить, что цвет покрытия изменился, возникли области с цветами побежалости (на 99.7–100% поверхности), оттенок которых зависит от места размещения образца относительно выхода дымовых газов и соответствующего температурного воздействия.

Адгезионная прочность покрытия за время выдержки существенно не изменилась, о чем свидетельствует отсутствие трещин, отслоений и шелушений покрытия. На всех образцах обнаружены повреждения (от 0.1 до 0.3% поверхности) в виде точек темного (синего и коричневого) цвета, видимые как невооруженным глазом, так и при увеличении в 10 раз, следов коррозии основного металла практически не наблюдалось (до 0.2% поверхности).

Исследование пористости покрытия показало, что не все повреждения, обнаруженные при визуальном осмотре, доходят до основного металла. Также выявлено следующее: на двух образцах повреждения (поры) отсутствуют, на четырех образцах присутствуют по две поры, которые при данных условиях эксперимента не подверглись коррозионному разрушению, но в дальнейшем могут к нему привести.

Обнаруженные в составе золы потенциально коррозионно-активные соединения при наличии влаги приводят к коррозии металла, тем более что в золе содержится сера. На поверхности образцов продуктов коррозии основного металла (стали 20) не обнаружено, что свидетельствует о защитных свойствах покрытия на основе Cr–CrN. Оценочный балл защитных свойств покрытия по ГОСТ 9.311-87 составил от 9 до 10.

В табл. 2 представлены средние значения параметров шероховатости поверхности образцов стали 20 с покрытием.



а)



б)

**Рис. 8.** Внешний вид образцов с защитным ионно-плазменным покрытием на основе Cr–CrN после выдержки в течение 1000 ч в топке действующего биотопливного котла (а) и последующей промывки дистиллированной водой (б)

**Таблица 1.** Значения параметров шероховатости поверхности образцов стали 20 без покрытия

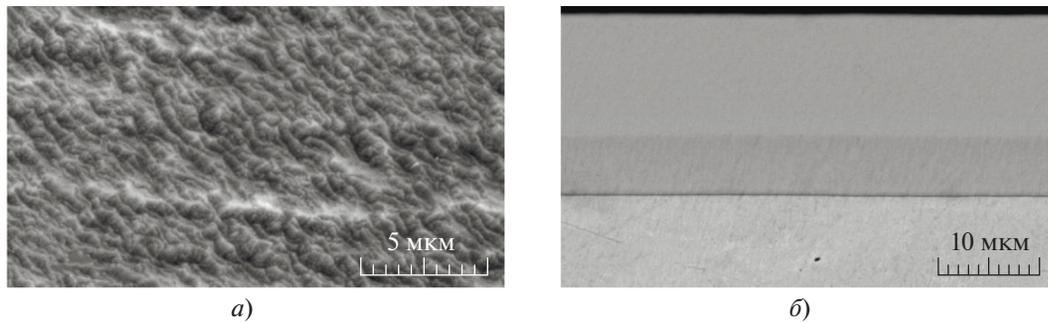
Параметр шероховатости	Значения, мкм	
	до испытаний	после испытаний
<i>Ra</i>	8.0	8.8
<i>Rz</i>	44	52
<i>Rt</i>	64	65
<i>RSm</i>	458	535

**Таблица 2.** Значения параметров шероховатости поверхности образцов стали 20 с нанесенным на нее ионно-плазменным покрытием

Параметр шероховатости	Значения, мкм	
	до испытаний	после испытаний
<i>Ra</i>	0.45	0.48
<i>Rz</i>	3.3	3.49
<i>Rt</i>	5.5	6.1
<i>RSm</i>	153	156

Выявлены более низкие значения параметров шероховатости по сравнению с образцами без покрытия, что обусловлено проведенными перед процессом нанесения покрытия операциями шлифования и полирования поверхности. В целом у труб с покрытием параметры шероховатости после испытаний в дымовых газах также изменяются незначительно.

Характерный вид поверхности покрытия и его поперечного шлифа приведен на рис. 9. Результаты анализа химического состава покрытия представлены в табл. 3.



**Рис. 9.** Морфология поверхности покрытия (а) и поперечный шлиф (б) образцов с ионно-плазменным покрытием Cr–CrN после выдержки в течение 1000 ч в топке действующего биотопливного котла

Исследование поверхности образцов показало наличие небольшого изменения морфологии из-за окисления поверхностного слоя покрытия. Повышение содержания кислорода на поверхности также свидетельствует об увеличении толщины оксидного слоя с течением времени.

Анализ поперечных шлифов показал уменьшение общей толщины (19–20 мкм) покрытия на основе Cr–CrN на 10–16% (17–18 мкм). Окисления материала под покрытием на поперечных шлифах рассмотренных образцов обнаружено не было.

В табл. 4 представлены фотографии следов абразивного износа поверхностей образцов при различных углах атаки воздушно-абразивного потока и результаты испытаний образцов с ионно-плазменным покрытием из Cr–CrN и без него после выдержки в течение 1000 ч в топке действующего биотопливного котла. Форма следа абразивного износа после проведения испытаний изменилась от эллипса (при 30°) до окружности (при 90°).

При всех рассмотренных углах атаки обнаружено следующее:

для образцов без покрытия наличие инкубационно-переходного периода процесса абразивного износа зафиксировать не удалось, поскольку разрушение оксидной пленки до основного материала происходит очень быстро;

на образцах с защитным ионно-плазменным покрытием из Cr–CrN наблюдался инкубационно-переходный период процесса абразивного износа (см. рис. 6).

Также выявлено, что стойкость к абразивному износу у образцов с покрытием увеличилась не менее чем в 2.5 раза. Это связано с тем, что покрытие предотвращает появление оксидной пленки на поверхности образцов во время испытаний в котле.

## ВЫВОДЫ

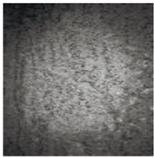
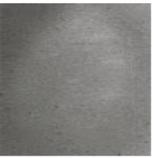
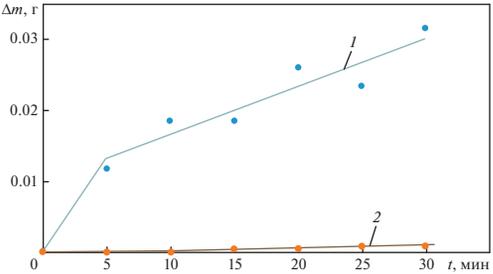
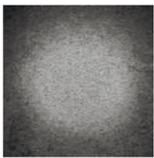
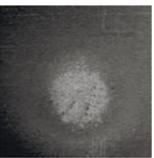
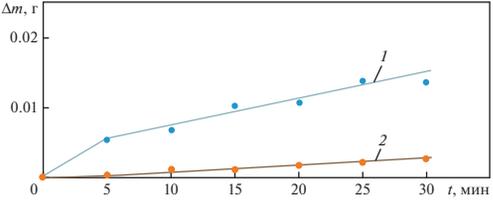
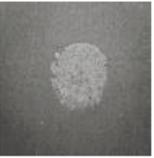
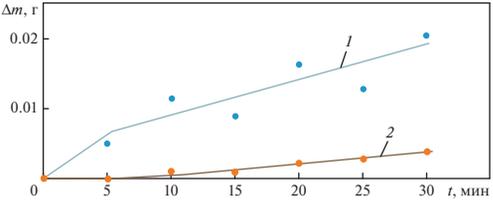
1. Покрытие на основе Cr–CrN за время выдержки в течение 1000 ч в топке биотопливного котла не подверглось коррозионному разрушению и сохранило свои технические характеристики: его адгезионная прочность не изменилась; исходная толщина покрытия уменьшилась в среднем всего на 10–15%; шероховатость поверхности осталась прежней. Изменения морфологии покрытия произошло из-за окисления его поверхностного слоя при максимальном времени выдержки, в свою очередь, окисления материала под покрытием на поперечных шлифах образцов не обнаружено.

2. При всех рассмотренных углах атаки у образцов из стали 20 с защитным ионно-плазменным покрытием на основе Cr–CrN выявлено наличие инкубационно-переходного периода, а

**Таблица 3.** Результаты анализа химического состава покрытия на поверхности и поперечных шлифах образцов с ионно-плазменным покрытием Cr–CrN после выдержки в течение 1000 ч в топке действующего биотопливного котла

Область анализа	Содержание элементов, % (по массе)			
	O	Si	Cr	Fe
На глубине более 2 мкм	0.80	0.07	98.32	0.82
Поверхность	1.97	0.10	97.64	0.30

**Таблица 4.** Результаты абразивных испытаний образцов с нанесенным ионно-плазменным покрытием Cr–CrN и без него после выдержки в течение 1000 ч в топке действующего биотопливного котла

Угол атаки, град	Тип образца		Кривые абразивного износа образцов без покрытия (1) и с покрытием на основе Cr–CrN (2)
	без покрытия	с покрытием	
30			
60			
90			

также увеличение абразивной стойкости по сравнению с образцами без покрытия на участке с установившейся скоростью износа (не менее чем в 2.5 раза).

3. Одним из перспективных способов защиты функциональных поверхностей котлов, работающих на биотопливе, от абразивного и коррозионного воздействия частиц золы и щелочных металлов, наряду с газотермическими, газоплазменными и детонационными технологиями, является ионно-плазменное напыление покрытий на основе хрома и нитрида хрома общей толщиной 20 мкм.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Temperature** and combustion kinetics of wood pellet chair in a fluidized bed / G. Palchonok, A. Borodulya, V. Golubeva, B. Leckner, K.M. Hansson, C. Tullin, J.E. Johnsson // *Heat Transfer Res.* 2003. V. 34. No. 1. P. 142–155. <https://doi.org/10.1615/HeatTransRes.v34.i1-2.190>
2. **Rao T.R., Ram Bheemarasetti J.V.** Minimum fluidization velocities of mixture of biomass and sand // *Energy*. 2001. V. 26. Is. 6. P. 633–644. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(01\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(01)00014-7)
3. **Liske J., Svensson J.E., Johansson L.G.** Alkali-induced corrosion of 304-type austenitic stainless steel at 600°C; comparison between KCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *Mater. Sci. Forum.* 2008. V. 595. P. 367–375. <https://doi.org/10.4028/0-87849-366-2.367>
4. **Kim G.S., Lee S.Y.** Microstructure and mechanical properties of AlCrN films deposited by CFUBMS // *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 201. No. 7. P. 4361–4366. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.076>
5. **Oxidation** resistance of magnetron-sputtered CrAlN coatings on 430 steel at 800°C / A. Kayani, T.L. Buchanan, M. Koczyk, C. Collins, J. Lucas, K. Lund, R. Hutchison, P.E. Gannon, M.C. Deibert, R.J. Smith, D.S. Choi, V.I. Gorokhovskiy // *Surf. Coat. Technol.* 2006. V. 201. No. 7. P. 4460–4466. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.08.049>
6. **Vakkilainen E.K., Pohjanne P.** Selecting the right material for recovery boiler superheaters // *Proc. of the Intern. Conf. "Baltica VIII – Life Management and Maintenance for Power Plants"*. Helsinki, Finland, 18–20 May 2010. V. 2. P. 37–51.

7. **Bala N., Singh H., Prakash S.** Accelerated hot corrosion studies of cold spray Ni–50 Cr coating on boiler steels // *Mater. Des.* 2010. V. 31. No. 1. P. 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.06.033>
8. **High temperature corrosion of thermally sprayed NiCr and FeCr coatings covered with a KCl–K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> salt mixture** / T. Varis, D. Bankiewicz, P. Yrjas, M. Oksa, T. Suhonen, S. Tuurna, K. Ruusuvoori, S. Holmström // *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 265. P. 235–243. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.012>
9. **Hot corrosion behaviour of yttrium and aluminium modified wear resistance coating alloy in mixed sulphate at 900°C** / A. Rehman, M.H.S. Bidabadi, Y. Liang, Z. Yu, C. Zhang, H. Chen, Z.G. Yang // *Corros. Sci.* 2020. V. 165. P. 108369. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108369>
10. **Kadhim M.J., Ajeel S.A., Resen A.M.** Evaluation of microstructure and hot corrosion behaviour of YPSZ/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite plasma sprayed coatings at 900°C by molten eutectic vana-date-sulfate salt // *Dijlah J.* 2019. V. 2. No. 1. P. 3–18.
11. **Microstructure characteristics and properties of WC–CrC–Ni HVOF coating for boiler tube steel** / B. Somasundaram, G.P. Viresh, M.R. Ramesh, S. Kandaiyah, N. Jegadeeswaran // *Proc. Mater. Today.* 2022. V. 54. No. 2. P. 366–371.
12. **Corrosion resistance and mechanical properties of pulse electrodeposited Ni–TiO<sub>2</sub> composite coating for sintered NdFeB magnet** / Q. Li, X. Yang, L. Zhang, J. Wang, B.O. Chen // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 482. No. 1–2. P. 339–344. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.014>
13. **Electrodeposition and characterization of nano-structured Ni–SiC composite films** / C. Cai, X.B. Zhu, G.Q. Zheng, Y.N. Yuan, X.Q. Huang, F.H. Cao, J.F. Yang, B. Zhang // *Surf. Coat. Technol.* 2011. V. 205. No. 11. P. 3448–3454. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.12.002>
14. **Solid particle erosion resistance of protective ion-plasma coating formed on full-scale objects based on modern additive technologies** / A.B. Tkhabisimov, A.F. Mednikov, M.R. Dasaev, G.V. Kachalin, O.S. Zilova // *Int. J. Innov. Technol. Explor. Eng. (IJITEE).* 2019. V. 8. No. 7. P. 2295–2302.
15. **Study of the wear resistance of ion-plasma coatings based on titanium and aluminum and obtained by magnetron sputtering** / G.V. Kachalin, A.F. Mednikov, A.B. Tkhabisimov, S.V. Sidorov // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 857. No. 1. P. 012016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/857/1/012016>
16. **Investigation on the corrosion and oxidation resistance of Ni–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composite coatings prepared by sediment co-deposition** / Q. Feng, T. Li, H. Teng, X. Zhang, Y. Zhang, C. Liu, J. Jin // *Surf. Coat. Technol.* 2008. V. 202. No. 17. P. 4137–4144. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.03.001>
17. **Electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behaviour of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Ni nano composite coatings** / A.C. Ciobotariu, L. Benea, M. Lakatos-Varsanyi, V. Dragan // *Electrochim. Acta.* 2008. V. 53. P. 4557–4563. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.01.020>
18. **Studies of the Cr–CrN coating characteristics formed by means of the magnetron sputtering method from bulk target** / G.V. Kachalin, A.F. Mednikov, A.B. Tkhabisimov, S.V. Sidorov // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. V. 872. No. 1. P. 012040. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/872/1/012040>
19. **Wear and corrosion resistance of CrN/TiN superlattice coatings deposited by a combined deep oscillation magnetron sputtering and pulsed dc magnetron sputtering** / Y.X. Ou, J. Lin, S. Tong, H.L. Che, W.D. Sproul, M.K. Lei // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 351. P. 332–343. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.05.110>
20. **A comparison of tribological and corrosion behavior of PVD-deposited CrN/CrAlN and CrCN/CrAlCN nanostructured coatings** / M. Soleimani, A. Fattah-alhosseini, H. Elmkhah, K. Babaei, O. Imantalab // *Ceram. Int.* 2022. V. 49. No. 3. P. 5029–5041. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.016>
21. **Современные технологические решения для формирования ионно-плазменных покрытий на элементах оборудования топливно-энергетического комплекса** / Г.В. Качалин, А.В. Рыженков, К.С. Медведев, А.И. Бычков, М.А. Парфененок // *Надежность и безопасность энергетики.* 2014. № 2. С. 8–12.
22. **Hussein R.M., Albadrany A.A.M.** High temperature hot corrosion resistance of coated stainless steel at NaCl/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mixtures environments // *Anbar J. Eng. Sci.* 2012. No. 1. P. 12–24.
23. **High temperature corrosion behaviour of T-91 and T-22 bare steel in 75 wt % Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 25 wt % NaCl molten salt environment at 900°C** / D. Gond, V. Chawla, D. Puri, S. Prakash // *J. Miner. Mater. Charact. Eng.* 2010. V. 9. No. 7. P. 593–606. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2010.97042>
24. **Hot corrosion of co-based alloys with 25% NaCl + 75% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> coating at 1173 K** / G. Fu, X. Guo, Q. Liu, X. Zhao, Y. Su // *High Temp. Mater. Processes.* 2013. V. 323. No. 3. P. 317–321. <https://doi.org/10.1515/htmp-2012-0134>
25. **Somasundaram B., Kadoli R., Ramesh M.R.** Evaluation of thermocyclic oxidation behavior of HVOF sprayed (Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>–35% NiCr) + 5% Si coatings on boiler tube steels // *Procedia Mater. Sci.* 2014. V. 5. P. 398–407.
26. **Singh A., Goyal K., Goyal R.** An investigation on hot corrosion behaviour of cermet coatings in simulated boiler environment // *J. Bio- and Tribo-Corrosion.* 2019. V. 5. No. 4. P. 86. <https://doi.org/10.1007/s40735-019-0278-9>
27. **ГОСТ 9.302-88.** Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. М.: Изд-во стандартов, 1988. Ввод в действие с 01.01.1990.
28. **ГОСТ 9.311-87.** Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений. М.: Изд-во стандартов, 1987. Ввод в действие с 01.07.1990.

## Results of Full-Scale Studies of Corrosion and Abrasive Resistance of Ion-Plasma Coating Formed on Samples of Pipe Heating Surfaces of a Biofuel Boiler

A. V. Ryzhenkov<sup>a</sup>, A. F. Mednikov<sup>a</sup>, C. V. Grigoriev<sup>a</sup>, A. B. Tkhabisimov<sup>a, \*</sup>,  
G. V. Kachalin<sup>a</sup>, N. A. Loginova<sup>a</sup>, and O. Yu. Milovanov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> National Research University Moscow Power Engineering Institute, Moscow, 111250 Russia

\*e-mail: TkhabisimovAB@mpei.ru

**Abstract**—The results of full-scale studies of the corrosion and abrasive resistance of the surfaces of experimental samples of tubular steel 20 with a protective ion-plasma coating based on Cr-CrN and without it during their exposure for 1000 h in the furnace of a boiler with a nominal capacity of 200 kW operating on granulated biofuels are presented. Samples were held at operating mode for 220 h, and at idle mode for 780 h. The temperature inside the rear smoke box, where the experimental samples were placed, was approximately 700°C. Chemical analysis of the composition of ash obtained during the burning of sunflower husks showed the presence of potassium, phosphorus, sulfur and chlorine, i.e., those elements whose presence can lead to the formation of highly aggressive corrosion-hazardous compounds when moisture is condensed during periods of boiler downtime. It was revealed that the studied coating was not subjected to corrosion destruction, its adhesive strength did not change during the holding time, the initial thickness of the coating decreased by an average of 10–15%, and the surface roughness remained the same. There was a slight deviation in the morphology due to oxidation of the surface layer of the coating at the maximum holding time, no oxidation of the material under the coating on the transverse splines of the coated samples was detected. Tests conducted at the angles of attack of the air-abrasive flow of 30, 60 and 90° tests of steel samples 20 with a protective ion-plasma coating based on Cr-CrN after holding in the furnace of a biofuel boiler for 1000 h showed that the abrasive resistance at a steady speed increased by at least 2.5 times compared to samples without coating. According to the results of metallographic, corrosion, and abrasive studies, Cr-CrN-based ion-plasma coating is promising for the protection of pipe surfaces of biofuel boilers exposed to corrosion and abrasive effects of alkali metal salts and ash particles at high temperatures and variable load.

**Keywords:** Biofuel boiler, sunflower husk, corrosion, abrasive wear, pipe surface, ion-plasma technologies, full-scale research