УДК 67.017
doi:10.18720/SPBPU/2/id25-51

П.О. Русинов, Г.В. Курапов, В.Н. Елисеев
Кубанский государственный технологический университет,
Краснодар, Россия, ruspiter5@mail.ru, kurapov_georgii@mail.ru

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИТОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АГРЕССИВНОЙ СРЕДЕ

Аннотация

Создание новых многослойных покрытий с наноструктурированными зернами которые могут увеличить тепловую и коррозионную стойкость газотурбинных установок, работающих с высокотемпературной агрессивной средой является приоритетной задачей в области машиностроения. Разработанные многослойные гибридные композиты образуют защитное покрытие, усиленное наноструктурированным слоем из тугоплавких карбидов и оксидов. Результаты проведенных испытаний новых гибридных композитов показывает, что новый состав позволяет увеличить надежность и долговечность деталей газотурбинных установок.

Ключевые слова: композиты, коррозия, агрессивная среда, газотурбинные установки, плазменное напыление.

Введение

При разработке и модернизации газотурбинных установок (ГТУ) первостепенной проблемой, которую требуется решить - это повышение температуры воздуха перед турбиной, которое уменьшает долговечность лопаток сопла из-за разрушения от коррозии. Создание новых жаропрочных материалов, которые будут защищать поверхность деталей турбины от разрушения является одной из приоритетных задач ученых во всем мире. Эксплуатация газотурбинных установок в различных климатических условиях влияет на скорость разрушения лопаток турбины и характер износа по причине агрессивного воздействия различных сред (морской воздух, песок, различные виды топлива) и высоких рабочих температур [4 - 8].

Главная причина разрушения лопаток сопла турбины является высокотемпературная сульфидно - окисная коррозия, вызванная низким качеством воздуха с механическими примесями с его высокой температурой поступающее в сопло турбины [9].

В настоящее время ученые со всего мира стремятся увеличить срок службы элементов газотурбинных установок, а применение композитных материалов в качестве защиты от влияния агрессивной среды и высокой температуры считается наиболее перспективным методом [10 - 13]. Применяемые сейчас жаропрочные сплавы для создания газотурбинных установок GTD 111, Inconel 738LC и Rene N6 и другие не слишком эффективны при воздействии высокотемпературной сульфидно-окисной коррозии, поэтому предлагаются новые покрытия на основе тугоплавких оксидов и карбидов для защиты турбин от коррозии [14,15].

Цель работы: исследование структуры и свойств гибридных композитов на надежность и долговечность материалов в условиях высокотемпературной и агрессивной среды газотурбинных установок, разработка нового класса термостойких и коррозионностойких композитов.

Методы и материалы

В качестве основы были выбраны распространенные в нефтегазовой и авиационной промышленности сплавы GTD 111, Rene N6 и Inconel 738LC [16,17]. В качестве поверхностно-модифицированных слоев были разработаны новые сплавы: Сплав № 1 - $Yb_2O_3HfCReZrO_2Y_2O_3Al_2O_3Nd_2O_3$; и Сплав № 2 - $Yb_2O_3HfCTaCReZrO_2Y_2O_3Al_2O_3Nd_2O_3$. Химический анализ всех исследуемых покрытий представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав материалов газовых турбин, вес. %

Материалы	Ni	Cr	Co	W	Mo	Ti	Al	Ta	Hf	Yb_2O_3	HfC	TaC	Re	ZrO_2	Y_2O_3	Al_2O_3	Nd_2O_3
GTD111	60,4	14	9,5	3,9	1,5	4,9	3	2,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Inconel 738LC	62	16	8,8	2,8	1,9	3,4	3,4	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Rene N6	57,4	4,2	12,5	6	1,4	-	5,75	7,2	0,15	-	-	-	5,4	-	-	-	-
Thermal barrier layer(TBL)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	45	7	-	38
Сплав № 1	35	-	-	-	-	-	-	-	-	7	22	-	4	10	5	5	12
Сплав № 2	35	-	-	-	-	-	-	-	-	6	15	10	3	8	4	7	12

Для нанесения новых покрытий на основные сплавы использовалось вакуумное плазменное напыление (ВПН) в защитной атмосфере аргона. Данный способ является эффективным за счет короткого времени контакта покрытия с подготовленной поверхностью применяя высокую скорость нагрева и охлаждения гибридного композита.

Перед напылением проводилась высокоэнергетическая механическая обработка (ВМО) для повышения функционально-механических свойств покрытий. Механоактивацию проводили в водоохлаждаемой планетарно-центробежной шаровой мельнице ГЕФЕСТ - 2 (АГО - 2У) с инертной средой аргона. После механоактивации порошки сушили в вакуумной печи, а поверхности для напыления предварительно подвергали пескоструйной обработке что бы увеличить прочности сцепления композитных слоев.

Микроструктуру полученных покрытий изучали с помощью электронного микроскопа JSM−7500F и JEM - 2100. Толщина композитных слоев измерялась с помощью DMS 2E. Рентгенофазовый анализ проводился на приборе Дрон−7М. При помощи прибора Falcon 503 определялась микротвердость композитных слоев (угол апекса алмазной пирамиды − 136˚, нагрузкой на индентор − 300 грамм). Пористость композитных слоев определяли методом гидростатического взвешивания.

Результаты и обсуждение

Надежность промышленных газотурбинных установок (рис. 1 а) во многом зависит от устойчивости металлических сопловых лопаток к сульфидно-окисной коррозии (рис.1 б), вызываемой сульфатом натрия (Na_2SO_4), хлоридом натрия (NaCl) и др. Разработка новых высокотемпературных антикоррозионных материалов стала необходимой в последние годы для газовых турбин из-за повышение температуры воздуха, необходимость поддержания высокого качества поверхности покрытий

материалов и использование низкосортного топлива, не очищенного от агрессивных компонентов.

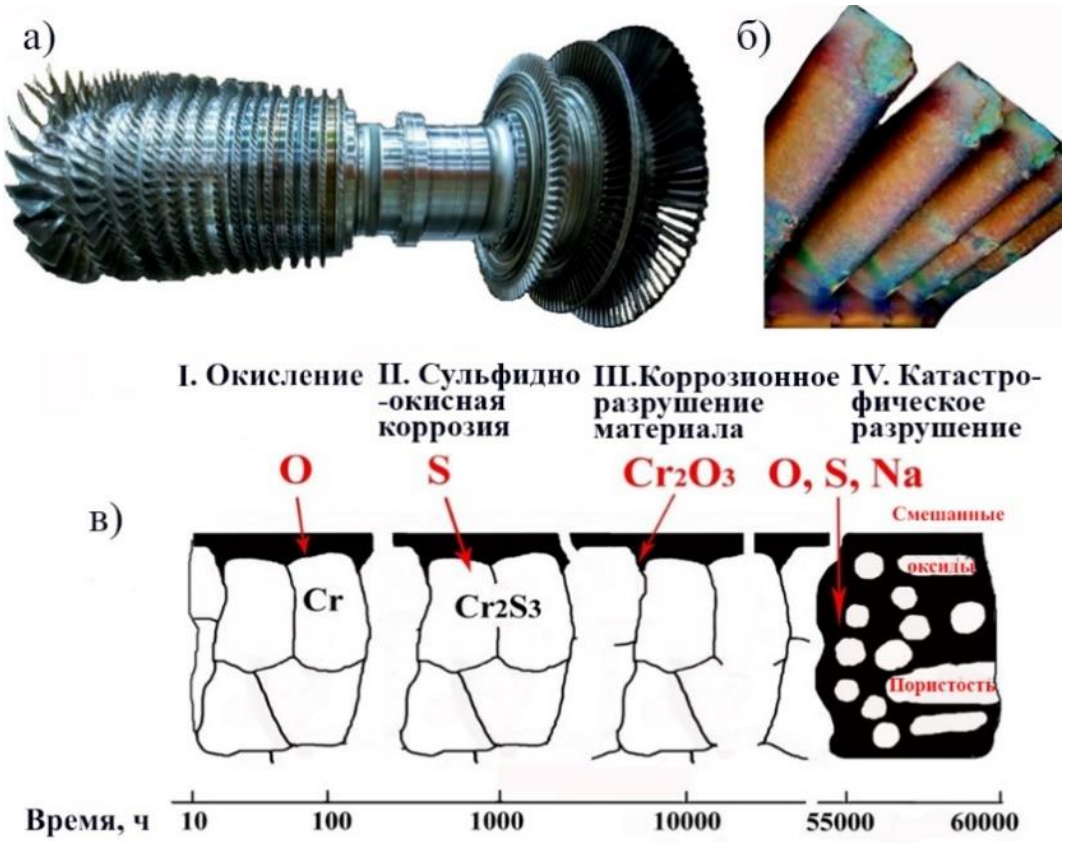


Рисунок 1 − Газотурбинная установка: а) Общий вид; б) Снимки лопаток турбины после 30 000 часов работы; в) схема разрушения лопаток газовой турбины от воздействия высокотемпературных агрессивных сред

Соединения натрия и серы входящие в состав топлива с воздухом вызывает интенсивное коррозионное разрушение лопаток газотурбинных установок. После 300 часов работы газотурбинной установки с рабочей температурой в 1273 К на лопатках сопла турбины появляются так называемые «бугорки» диаметром от 0,2 мм до 4,5 мм или «кратеры» глубиной до 0,6 мм. После 1000 часов работы газотурбинной установки образуются зольные отложения с содержанием сульфата Na толщиной до 2 мм. Со временем количество пораженных участков и их размеры увеличиваются, и на поверхности лопаток образуется сплошная оксидная корка коррозии. Процесс окисления и коррозионного разрушения никелевого сплава упрощенно представлен в виде диаграммы коррозионного воздействия продуктов сгорания дизельного топлива, содержащих серу и морскую соль. Они переносятся вместе с воздухом (рис. 1 в).

В результате были определены следующие стадии коррозионного разрушения (рис. 2):

Стадия I - появление на впадине лопатки сопла темно-серых коррозионных пятен, небольших вздутий на краях лопатки сопла. На поверхности образуется защитная оксидная пленка, состоящая из Cr_2O_3, на которой осаждается соль Na_2SO_4 (рис. 2 а).

Стадия II - развитие коррозионных язв и сильных отеков в местах поражения, образование трещин в верхней части и во впадине лопатки сопла. На защитной

оксидной пленке появляется двойные оксиды Na_2CrO_4 с сопровождающимся разрушением (рис. 2 б).

Стадия III - образование протяженных трещин, прогаров и разрушение материала.

Осажденная соль Na_2SO_4 проникает в защитную оксидную пленку и начинает контактировать с основным материалом лопатки (рис. 2 в). В соли Na_2SO_4 находятся оксидные ионы, которые при контакте с защитной пленкой приводит к её растворению. Внешняя пленка превращается в пористую смесь из оксидов, насыщенная солью, как показано на стадии IV (рис. 1 в). Эта пленка имеет большой объем и плохо сцепляется с материалом.

а) б) в)

Рисунок 2 − Стадии коррозии лопаток сопла (сплав GDT111): а) стадия I (15 000 часов); б) стадия II (19 000 часов); в) стадия III (разрушение лопаток)

Металлографические исследования показали, что коррозионные процессы в сплавах GTD 111, Inconel 738 LC и Rene N6 протекают по телу зерна и его границам, скорость коррозии значительно выше, толщина оксидных слоев достигает 2 мм и более. Из рисунка 3 видно, что микроструктура исходного материала состоит из относительно крупных частиц интерметаллидной Y' - фазы типа Ni3(Al,Ti) внутри тела и по границам зерен. Карбиды по границам зерен разделены частицами этой фазы. В структуре сплавов (GTD 111, Inconel 738 LC и Rene N6) вблизи границы раздела металлов преобладают мелкие частицы Y'-фазы. Разрушение материала в коррозионном слое сопровождается фрагментацией зерна, образованием микропор и микротрещин (рис. 3 б).

В оксидном слое лопаток содержится в полтора раза больше элементов Cr, Ti, Fe и Mo и в два раза больше Al и W, чем в сплаве под границей раздела металлов. Эти данные свидетельствуют о значительном обеднении легирующих элементов в субкоррозионном слое материалов лопаток. Границы зерен материала, расположенного под слоем окалины, обогащены TiC, WC и S. Содержание серы в сплавах GTD111, Inconel 738LC и Rene N6 под границей раздела металлов и в коррозионном слое примерно одинаково.

а) б)

Рисунок 3 − а) Микроструктура материала GTD 111; б) коррозия лопатки со сплавом GTD 111

Анализ микроструктуры лопаток газовых турбин показал отсутствие значительных изменений в структуре материалов, что указывает на отсутствие длительного воздействия повышенных температур на материал. Существует большая разница в размере зерна материала пера лопатки по сравнению с замковой частью. Различный размер зерна материала лезвия снижает механические свойства и теплостойкость. В поверхностных слоях лопаток, поврежденных коррозией, наблюдается перераспределение легирующих элементов (рис. 2 в). Участки лопаток, подверженные коррозионному разрушению, обогащены кобальтом.

Для защиты материалов газотурбинных установок от воздействия высокотемпературной коррозии и повышения теплостойкости были разработаны следующие гибридные композиционные материалы: сплав GTD111 – TBL - Сплав № 1 и GTD 111 – TBL - Сплав № 2; Rene N6 – TBL - Сплав № 1 и Rene N6 – TBL - Сплав № 2 (табл. 1). Толщина слоев была следующей: TBL - 200 мкм; Сплав № 1 и Сплав № 2 – 1 - 1,2 мм. В качестве подложки использовались сплавы GTD 111 и Rene N6 (рис. 4 а). Таким образом новые поверхностные слои блокируют материал лопаток от воздействия агрессивных компонентов находящиеся в продуктах сгорания топлива и в воздухе.

Размер зерна в материалах: основной сплав GTD 111 - от 0,8 до 0,95 мкм (рис. 4 а); TBL - от 0,07 до 0,23 мкм (рис. 4б); Сплав № 1 - 0,007 - 0,42 мкм (рис. 4 в); Сплав № 2 - 0,007 - 0,4 мкм (рис. 4 г). Структуры в Сплав № 1 (рис. 4 в) и Сплав № 2 (рис. 4 г) неоднородны и включают несколько соединений - фаз. Например, в обоих сплавах (Сплав № 1, Сплав № 2) присутствуют упрочняющие карбидные (HfC/TaC) (рис. 4 г) и оксидные ($Yb_2O_3/ZrO_2/Y_2O_3/Al_2O_3/Nd_2O_3$) фазы (рис. 4 в).

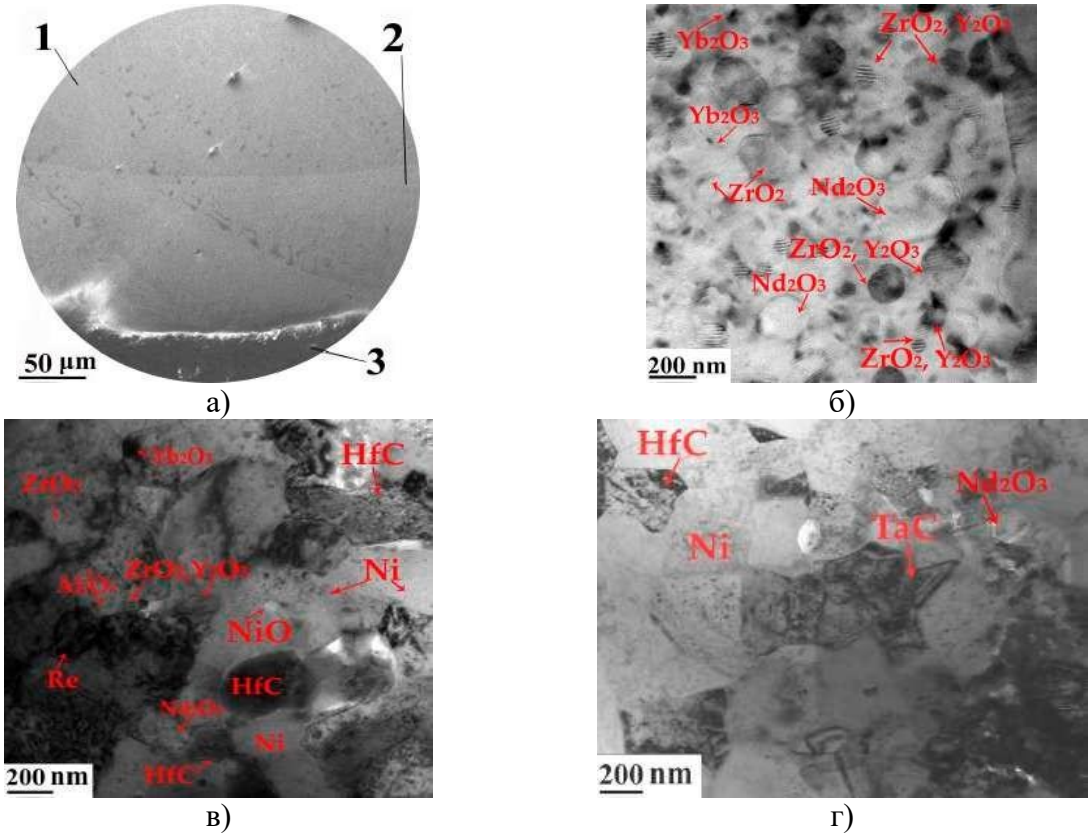


Рисунок 4 − Микроструктура слоистого композита: а) GTD111(1) - TBL(2) - Сплав №1(3); б) структура TBL; в) структура Сплава №1; г) структура Сплава №2.

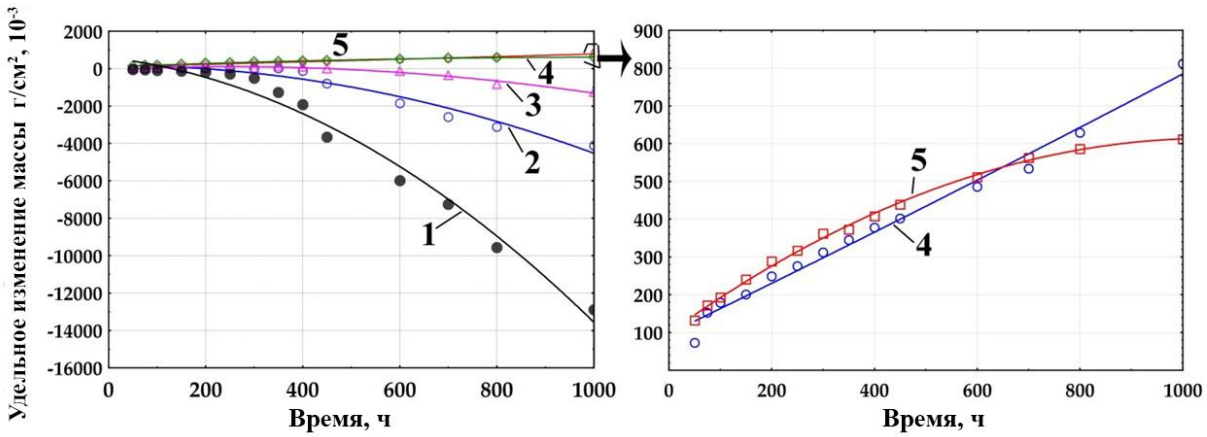
Зависимость среднего размера зерна (n, нм) от процентного содержания (p, %) в слоях композита описывается уравнениями (1) и (2), полученными при обработке экспериментальных данных в программе Statistica 10.

$$\text{Сплав № 1: } p = 21{,}714 - 0{,}0918\ n + 0{,}0001\ n^2\ (\%) \quad (1)$$

$$\text{Сплав № 2: } p = 22{,}193 - 0{,}1227\ n + 0{,}0002\ n^2\ (\%) \quad (2)$$

Адгезия слоев для композита TBL - Сплав № 1/Сплав № 2 составила 28 - 30 МПа. Пористость композиционного материала TBL - Сплав № 1/Сплав № 2 составила 3,2 - 4,7%. Микротвердость материалов была следующей: GTD111, HV= 3,45 - 3,65 ГПа; Rene N6, HV= 3,7 - 3,8 ГПа; TBL, HV= 11,6 - 11,7 ГПа; Сплав № 1, HV= 12,6 - 12,7 ГПа; Сплав № 2, HV= 13,3 - 13,4 ГПа. Приведенные данные по максимальным твердостям свидетельствуют о том, что такие структуры помогают улучшить механические характеристики материала, в частности, повысить прочностные характеристики и улучшить износостойкость [15].

Долговечность новых разработанных материалов для газовых турбин при температуре 1473 К была следующей: Сплав № 2 - 1630 ÷ 1650 часов; Сплав № 1 - 1610 ÷ 1620 часов; Rene N6 - 490 ÷ 500 часов. Долговечность сплавов GTD111 (рис. 5, кривая 2) и Inconel 738LC (рис. 5, кривая 1) при воздействии высокотемпературных агрессивных сред составила 200 - 350 часов. Сплав Rene N6 (рис. 5, кривая 3) имел более высокие жаропрочные характеристики по сравнению со сплавами GTD111 и Inconel 738LC. Из полученных результатов следует, что долговечность сплавов GTD111 и Inconel 738LC благодаря использованию защитных поверхностно модифицированных материалов увеличилась в 8,6 - 9,7 раза. Долговечность сплава Rene N6, поверхностно модифицированного сплавами Сплав № 1 или Сплав № 2, увеличилась в 3 - 4 раза. Наиболее эффективными следует считать разработанные керамические материалы Сплав № 1 и Сплав № 2. Они могут быть рекомендованы для дальнейших испытаний.



а) б)

Рисунок 5 − Зависимость удельного изменения массы материалов ГТУ от времени воздействия агрессивной среды: а) Inconel 738LC − 1; GTD111 – 2; Rene N6 − 3; б) Сплав № 1 − 4; Сплав № 2 − 5

Удельное изменение массы (Δ m, 10^{-3}, г/см^2) в зависимости от времени испытания (T, ч) изменяется по полиномиальной зависимости (рис. 5) и может быть описано эмпирическими уравнениями (3) - (7), полученными в результате математического анализа экспериментальных данных программе Statistica 10:

$$\text{Сплав GTD111: } \Delta m = 169{,}11 + 0{,}078\ T - 0{,}0048\ T^2 \quad (3)$$

$$\text{Сплав № 1: } \Delta m = 96{,}72 + 0{,}662\ T + 2{,}6 \cdot 10^{-5}\ T^2 \quad (4)$$

$$\text{Сплав № 2: } \Delta m = 99{,}12 + 0{,}98\ T - 0{,}0005\ T^2 \quad (5)$$

Сплав Rene N6: $\Delta m = -54{,}35 + 1{,}27\ T - 0{,}0025\ T^2$ (6)

Сплав Inconel 738LC: $\Delta m = 587{,}89 - 3{,}03\ T - 0{,}0111\ T^2$ (7)

Таким образом, проблема повышения теплостойкости газотурбинных установок была решена за счет использования слоистых композиционных материалов. Разработанные слоистые композиты, включающие термобарьерный и функционально-армированный слои (табл. 1), позволяют увеличить теплостойкость материалов примерно в 10 раз (рис. 5). Это значительно повышает надежность и долговечность газотурбинных установок на компрессорных станциях.

Заключение

Проведенные испытания подтвердили, что при росте температуры воздуха, входящего в газотурбинную установку, увеличивается и высокотемпературная коррозия в сопле турбины. Наиболее эффективным методы снижения коррозии являются разработка и применение новых гибридных и тугоплавких композитов, улучшение систему охлаждения, конструктивные элементы систем очистки воздуха и топлива газотурбинных установок

Для увеличения срока службы и долговечности лопаток газовых турбин при воздействии высокотемпературных агрессивных сред были разработаны жаропрочные, коррозионностойкие материалы, а также термобарьерные слои - Сплав № 1 и Сплав № 2. Эти барьерные материалы позволяют увеличить долговечность лопаток ГТУ до 7 раз (в зависимости от сплава).

Полученные результаты исследований показывают, что новые гибридные композиты могут быть эффективно применяться в нефтегазовой и авиационной промышленности, где требуется высокая теплостойкость и коррозионная стойкость материалов.

Благодарности

«Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00074, https://rscf.ru/project/23-23-00074/»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fathyunes, L.; Mohtadi-Bonab, M.A. A Review on the Corrosion and Fatigue Failure of Gas Turbines. Metals - 2023. - 13. - P. 701. https://doi.org/10.3390/met13040701.

2. Yonezawa, K.; Kado, K.; Sugiyama, K.; Ohmori, S.; Umezawa, S. Characteristics of flow and heat transfer in first stage nozzle of a gas turbine with various flow rates of cooling gas. Mech. Eng. J. - 2022. - 9. - 22. - P. 00053. https://doi.org/10.1299/mej.22-00053.

3. Yonezawa, K.; Nakai, G.; Takayasu, M.; Sugiyama, K.; Sugita, K.; Umezawa, S.; Ohmori, S. Influence of blade corrosion on aerodynamic characteristics of a gas turbine. Energy – 2021. – 230. - P. 120665. https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120665.

4. Alnaeli, M.; Alnajideen, M.; Navaratne, R.; Shi, H.; Czyzewski, P.; Wang, P.; Eckart, S.; Alsaegh, A.; Alnasif, A.; Mashruk, S.; et al. High-Temperature Materials for Complex Components in Ammonia/Hydrogen Gas Turbines: A Critical Review. Energies - 2023. - 16. - P. 6973. https://doi.org/10.3390/en16196973.

5. Alqallaf, J.; Ali, N.; Teixeira, J.A.; Addali, A. Solid Particle Erosion Behaviour and Protective Coatings for Gas Turbine Compressor Blades—A Review. Processes - 2020. - 8. - P. 984. https://doi.org/10.3390/pr8080984.

6. Wasistho, B. Calcia–magnesia–alumina-silica particle deposition prediction in gas turbines using a Eulerian-Lagrangian approach in computational fluid dynamics. J. Mater. Res. - 2020. - 35. - P. 2288–2299. https://doi.org/10.1557/jmr.2020.233.

7. Chowdhury, T.S.; Mohsin, F.T.; Tonni, M.M.; Mita, M.N.H.; Ehsan, M.M. A critical review on gas turbine cooling performance and failure analysis of turbine blades. Int. J. Thermofluids - 2023. - 18. - P. 100329. https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100329.

8. Kilicarslan, A.; Kiris, M.; Administration, A.R.O.T.-R. 14 Exergy Destruction Analysis of a Gas Turbine Power Plant. Hittite J. Sci. Eng. - 2018. - 5. - P. 339–346. https://doi.org/10.17350/HJSE19030000112.

9. Hollander, C.; Kiliani, S.; Stamm,W.; Lusebrink, O.; Harders, H.;Wessel, E.; Muller, M.; Singheiser, L. Hot corrosion of TBC-coated components upon combustion of low-sulfur fuels. Mater. Corros. - 2021. - 72. - P. 1643–1655. https://doi.org/10.1002/maco.202112371.

10. Ghosh, S.; Saha, M.; Bakshi, S.; Mondal, S. Effect of Thermal Barrier Coating in Sustainable Power production of Gas Turbines. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. - 2021. - 1187. - P. 012034. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1187/1/012034.

11. Salwan, G.K.; Subbarao, R.; Mondal, S. Comparison and selection of suitable materials applicable for gas turbine blades. Mater. Today Proc. - 2021. - 46. - P. 8864–8870. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.003.

12. Rusinov, P.; Blednova, Z.; Rusinova, A.; Kurapov, G.; Semadeni, M. Development and Research of New Hybrid Composites in Order to Increase Reliability and Durability of Structural Elements. Metals - 2023. - 13. - P. 1177. https://doi.org/10.3390/met13071177.

13. Rusinov, P.; Blednova, Z.M.; Kurapov, G.V. Functionally oriented composite layered materials with martensitic transformations. Surf. Innov. - 2023. - 11. - P. 26–37. https://doi.org/10.1680/jsuin.21.00047.

14. Wu, S.; Zhao, Y.; Li,W.; Liu,W.;Wu, Y.; Liu, F. Research Progresses on Ceramic Materials of Thermal Barrier Coatings on Gas Turbine. Coatings - 2021. - 11. - P. 79. https://doi.org/10.3390/coatings11010079.

15. Yoo, Y.W.; Nam, U.H.; Kim, Y.; Lee, H.I.; Park, J.K.; Byon, E. Hafnium Carbide Coatings Deposited by Suspension Vacuum Plasma Spraying for Ultra-High-Temperature Oxidation Barrier on Carbon Composites. Appl. Sci. Converg. Technol. - 2021. - 30. - P. 21–24. https://doi.org/10.5757/ASCT.2021.30.1.21.

16. Abdulah, A.J.; Khalifa, M.Z.; Owaid, A.J. Comparative Analysis of Two Alloys (GTD-111 and IN-738) used in Blade of Gas Turbine Model MS9001E at South Baghdad Station. J. Phys. Conf. Ser. - 2021. - 1973. - P. 012035. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012035.

17. Alsultani, K.F.; Majidi, H.S.; Abdulameer, S.; Karkush, M. High-temperature oxidation and hot corrosion behavior of the Inconel 738LC coating with and without Al2O3-CNTs. J. Mech. Behav. Mater. - 2023. - 32. - P. 20220294. https://doi.org/10.1515/jmbm-2022-0294.

P.O. Rusinov1, G.V. Kurapov1, V.N. Eliseev1
1Kuban State Technological University,
Krasnodar, Russia, ruspiter5@mail.ru, kurapov_georgii@mail.ru

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HYBRID COMPOSITES IN A HIGH-TEMPERATURE AGGRESSIVE ENVIRONMENT

Abstract

The creation of new multilayer coatings with nanostructured grains that can increase the thermal and corrosion resistance of gas turbine installations operating with high-temperature aggressive environments is a priority task in the field of mechanical engineering. The developed multilayer hybrid composites form a protective coating reinforced with a nanostructured layer of refractory carbides and oxides. The results of the tests of the new hybrid composites show that the new composition makes it possible to increase the reliability and durability of gas turbine parts.

Keywords: composites, corrosion, aggressive environment, gas turbine installations, plasma spraying.