

**На правах рукописи**



**Большаков Борис Олегович**

**МИКРОСТРУКТУРА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  
КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ СТАЛИ С НАНОЧАСТИЦАМИ  
КЕРАМИКИ**

**Специальность:**

**2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

**Уфа – 2021**

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор  
**Смыслов Анатолий Михайлович**

Официальные оппоненты:

**Панин Сергей Викторович** - доктор технических наук, профессор, ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, заведующий лабораторией механики полимерных композиционных материалов

**Беляков Андрей Николаевич** - доктор физико-математических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет», ведущий научный сотрудник лаборатории механических свойств наноструктурных и жаропрочных материалов

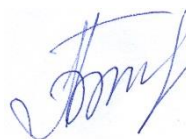
Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет «МИСиС»»

Защита состоится «23» декабря 2021 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.427.03 (Д 212.288.11) на базе ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» и на сайте [www.ugatu.su](http://www.ugatu.su).

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета  
канд.техн.наук, доцент



Бобрук Е.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы работы.** Стремительное развитие науки и техники в XX веке привело к формированию множества высокотехнологичных и зачастую взаимосвязанных отраслей промышленности, основополагающую роль в которых занимает энергетика. Развитие энергетической отрасли в целом и энергомашиностроения в частности является основой независимости и экономической стабильности большинства государств. При этом особую роль в тяжелом машиностроении занимает производство паровых турбин для тепловых, атомных и электрических станций.

Известно, что эффективность, безопасность и экономичность работы паровых турбин на протяжении межремонтного интервала определяется не только конструктивными параметрами самого агрегата, но и как показывает практика эксплуатации, типами уплотнений между рабочими лопатками и статором турбины, их конструктивными особенностями и материалами исполнения.

В этой связи в научно-технической литературе появляется все большее количество работ, направленных на решение проблемы «холостого» перетекания рабочей среды между статорными и роторными частями цилиндров паровых турбин за счет усложнения конструкции уплотнений. Однако вопрос используемых материалов при их изготовлении остаются не до конца определенным.

**Степень разработанности.** Основное направление совершенствования уплотнений проточной части паровых турбин основано в первую очередь на анализе аэродинамического движения потока перегретого пара и, как следствие, направлено на разработку новых конструкций уплотнений, обеспечивающих эффективное снижение холостых протечек рабочей среды. При этом в основе этих разработок лежит использование хорошо известных и зарекомендовавших себя металлических материалов в различном конструктивном исполнении. Однако с учетом предъявления все более жестких и порой противоречивых требований к уплотнениям, применение в их конструкции традиционных материалов становится все менее обоснованным.

Альтернативным направлением совершенствования является разработка новых материалов для изготовления уже существующих и активно применяемых конструкций уплотнений. Здесь основной задачей, на решение которой направлены усилия ученых, является формирование уникального сочетания физико-механических и функциональных свойств. Достижения последних лет отечественных и зарубежных научных коллективов позволяют выделить два основных подхода к формированию уникальных свойств конструкционных материалов: 1) наноструктурирование металлов и сплавов, 2) замена традиционных материалов на композиты с металлической или полимерной матрицей, упрочненных дисперсными частицами и волокнами.

Широко известно, что определяющую роль в формировании итоговых свойств наноструктурных материалов играют свойства границ раздела, такие как межфазные

границы и границы зерен. Свойства таких границ существенно отличаются от свойств материала зерна, и, следовательно, чем мельче зерно, тем больше таких границ и тем большее их влияние на свойства объемного материала. Данный механизм управления свойствами материалов преимущественно используется при формировании уникальных прочностных свойств, что не приемлемо для материалов уплотнений.

Наряду с этим, в последнее время все больше прослеживается тенденция в использовании композитных материалов на металлической или полимерной основе, обладающих рядом преимуществ по физико-механическим свойствам по сравнению со свойствами матричного материала. Управление свойствами композитного материала происходит за счет направленного армирования матрицы высокопрочными и высокомодульными частицами или волокнами, что позволяет достигать высокой прочности при значительном снижении веса материала. При этом взаиморасположение армирующих элементов в микроструктуре может носить как хаотичный, так и упорядоченный характер, что позволяет управлять анизотропией свойств объемного изделия. Однако основная масса работ в этом направлении также направлена на достижение высоких прочностных свойств.

Накопленный многолетний опыт эксплуатации различных типов уплотнений позволил определить основные требования к материалу их исполнения. Он должен обладать заданным комплексом физико-механических характеристик, обеспечивающим его безопасную стабильную продолжительную эксплуатацию, и высокую истираемость, т.е. способность локально разрушаться без трещинообразования при контактном воздействии со стороны ответных вращающихся частей турбины. Достижение такого сочетания свойств, используя традиционные подходы, не представляется возможным и реализуемо только лишь при синтезе знаний из различных областей материаловедения.

На основе вышеизложенного была сформулирована **цель данной работы** – разработать композитный материал для конструкций уплотнений паровых турбин на основе порошка коррозионностойкой стали, модифицированной наноразмерными частицами нитрида бора, обеспечивающих его улучшенную истираемость.

#### **Задачи исследования:**

- 1) Сформировать композитный материал с различным содержанием наночастиц h-BN, используя методы порошковой металлургии.
- 2) Исследовать закономерности формирования микроструктуры композитного материала в зависимости от изменения компонентного состава исходной порошковой смеси.
- 3) Изучить физико-механические, эксплуатационные свойства наноструктурного композитного материала и механизм его разрушения в зависимости от изменения компонентного состава исходной порошковой смеси.

4) Определить температурно-ресурсные зоны эксплуатации разработанного наноструктурного композитного материала и изучить стабильность его структуры при длительном термическом воздействии.

#### **Научная новизна:**

1. Выявлены закономерности формирования микроструктуры композитного материала от компонентного состава исходной порошковой шихты. Установлено, что введение мелкодисперсного порошка нитрида бора (h-BN) в исходную шихту при деформировании приводит к формированию по границам зерен композитного материала наноразмерных частиц h-BN, толщиной 8...300 нм.

2. Разработана феноменологическая модель, объясняющая механизм формирования наночастиц и протяженных зернограницных областей, заполненных нитридом бора в микроструктуре композитного материала.

3. Установлена взаимосвязь параметров микроструктуры композитного материала с эксплуатационными свойствами (истираемость). Улучшенная истираемость композитного материала достигается за счет увеличения содержания нитрида бора от 2 до 6 % в составе исходной порошковой смеси и обеспечивается вследствие формирования в объеме композитного материала наноразмерных частиц h-BN толщиной 8...300 нм как по границам, так и в теле зерен.

4. На основе построенных температурно-ресурсных зон работоспособности разработанного наноструктурного композитного материала установлен интервал эксплуатации от 20 до 650 °С, в котором подтверждена стабильность его микроструктуры и физико-механических свойств.

#### **Теоретическая и практическая значимость работы:**

1. Разработан наноструктурный композитный материал с улучшенной истираемостью для применения в конструкциях уплотнений проточной части паровых турбин, представляющий собой композит на основе коррозионностойкой стали с наночастицами нитрида бора, расположенными по границам зерен.

2. Разработана феноменологическая модель формирования микроструктуры порошковых композитных материалов на металлической основе с добавками наноразмерных элементов с графитоподобной структурой, позволяющая расширить область их применения для различных типов паровых и стационарных газовых турбин.

3. Показано, что улучшенная истираемость наноструктурного композитного материала достигается за счет увеличения содержания нитрида бора от 2 до 6 % по массе в составе исходной порошковой смеси, которое препятствует диффузионному взаимодействию металлических частиц при спекании и обеспечивает при эксплуатации облегченный механизм их отрыва за счет расслаивания своего кристаллического строения без трещинообразования в объеме материала.

4. Установлены температурно-ресурсные зоны работоспособности разработанного наноструктурного композитного материала, позволяющие

обоснованно выбирать его состав для конструкций уплотнений проточной части паровых турбин в зависимости от условий их эксплуатации.

**Внедрение результатов работы:** Результаты работы (разработанный композитный материал с наночастицами нитрида бора) внедрены в конструкцию надбандажных уплотнений паровых турбин производства АО «Силовые машины» (г. Санкт Петербург) и в производственную деятельность ООО НПП «Уралавиаспецтехнология» (г. Уфа).

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Закономерность формирования наноразмерных элементов структуры композитного материала в зависимости от компонентного состава исходной порошковой смеси.

2. Экспериментальные данные влияния наночастиц и протяженных зернограничных областей на физико-механические свойства наноструктурных композитных материалов для применения в конструкциях уплотнений проточной части паровых турбин.

3. Феноменологическая модель формирования наночастиц и протяженных зернограничных областей, заполненных нитридом бора, в структуре композитных материалов на основе металлического порошка с добавками элементов с графитоподобной структурой.

4. Улучшенные эксплуатационные свойства (истираемость) и температурно-ресурсные зоны работоспособности разработанного наноструктурного композитного материала.

**Степень достоверности и апробация результатов.** Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается использованием современного аналитического оборудования, стандартизированных методик проведения испытаний, корректным применением положений физического материаловедения и подтверждается успешными модельными испытаниями на специальном стенде и в составе энергетической паровой установки.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на конференциях: Всероссийской молодежной научной конференции «Мавлютовские чтения» 2020, Уфа; Всероссийской зимней школе-семинаре аспирантов и молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники» 2020, Уфа; Открытой школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы (УМЗНМ) 2020», Уфа.

**Личный вклад автора.** Данная работа является законченным научным трудом, направленным на решении крупной народнохозяйственной проблемы – повышении безопасности, стабильности и экономичности эксплуатации паровых турбин. Автор принимал непосредственное участие в обсуждении и постановке задач, получении и анализе результатов, написании статей. Все экспериментальные результаты получены непосредственно автором или при его непосредственном участии. Автор выражает благодарность ЦКП «Нанотех» УГАТУ, лаборатории

электронной микроскопии ИПСМ РАН и междисциплинарному ресурсному центру по направлению «Нанотехнологии» СПбГУ в оказании технической поддержки при проведении исследований.

**Публикации.** Результаты диссертационной работы опубликованы в 8 печатных работах, из них 3 в рецензируемых изданиях из перечня ВАК РФ, 3 статьи в журналах, индексируемых в Scopus и Web of Science, 1 патент на изобретение РФ.

**Работа проводилась в рамках** Госзадания № 0838-2020-0006 «Фундаментальное исследование новых принципов создания перспективных электромеханических преобразователей энергии с характеристиками выше мирового уровня, с повышенной эффективностью и минимальными удельными показателями, с использованием новых высокоэффективных электротехнических материалов».

**Структура и объем диссертации.** Диссертация изложена на 112 страницах, содержит 54 рисунка, 4 таблицы, состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка литературы из 120 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** показана и обоснована актуальность темы исследования, изложены степень её разработанности, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, положения, выносимые на защиту.

**Первая глава** посвящена анализу применяемых в современных паровых турбинах отечественного и импортного производства различных конструкций уплотнений проточной части. Показано, что наряду с положительными аспектами их применения, наблюдаемыми на начальном этапе работы турбин, длительная эксплуатация сопровождается проявлением ряда негативных явлений. Так, например, использование наиболее распространенных на отечественных турбинах сотовых уплотнений приводит к возникновению неконсервативных сил, вызывающих низкочастотную вибрацию валопровода при прохождении критических частот вращения при пусках и остановах агрегата. Проведенные под руководством профессора Чжанга из Чжэцзянского университета (Ханчжоу, Китай) натурные испытания процесса контактного взаимодействия гребней лопаток с сотовыми уплотнениями при различных условиях касания показали, что в месте соприкосновения происходит не истирание сотовой поверхности, а ее смятие (рисунок 1). Кроме этого, увеличение продолжительности времени контактного воздействия с 2 до 16 секунд при скорости вращения гребней лопаток 450 м/с приводит к значительному разогреву контактируемых поверхностей, вызывающий повышенный износ контактируемых поверхностей.

Длительная эксплуатация сотовых уплотнений при плохой подготовке пара сопровождается постепенным коксованием ячеек с увеличением жесткости и твердости конструкции в целом, что также вызывает повышенный разогрев и износ

гребней лопаток и приводит к снижению КПД агрегата, увеличению расхода топлива и необходимости проведения ремонта дорогостоящих роторных деталей.

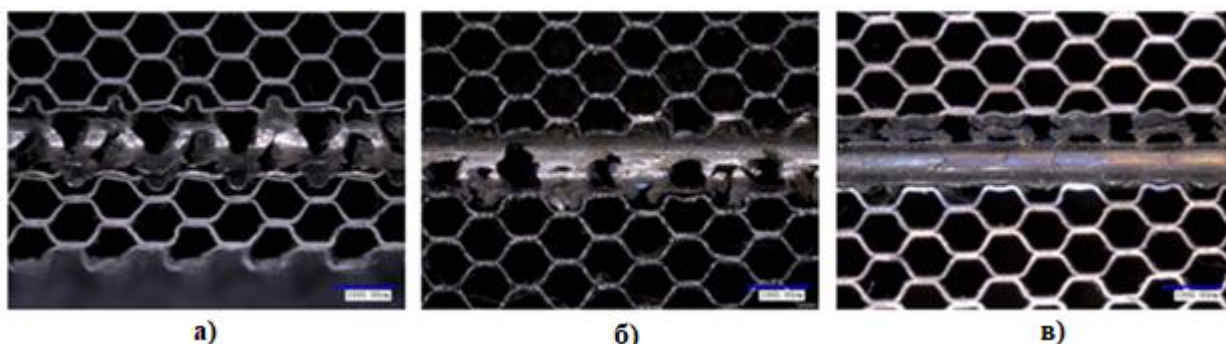


Рисунок 1 – Внешний вид сотовой поверхности после касания гребней лопаток с различной скоростью вращения: а) - 150 м/с; б) - 300 м/с; в) - 450 м/с.

Уплотнения проточной части паровых турбин подвергаются одновременному тепловому и коррозионно-эрозионному воздействию рабочей среды и работают в достаточно сложных условиях статического и циклического нагружения от перепада давлений и удара струи. В этой связи к материалам уплотнений предъявляются жесткие требования по физико-механическим свойствам. Минимальные требования по физико-механическим свойствам, предъявляемые конструкторами специального конструкторского бюро «Турбина» (входит в состав АО «Силовые машины», г. Санкт-Петербург), приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Требования по физико-механическим свойствам материала уплотнений проточной части паровых турбин

Плотность, г/см <sup>3</sup>	Твердость, НВ	$\sigma_b^{600}$ , МПа (кгс/мм <sup>2</sup> )	КС, кДж/м <sup>2</sup> (кгс·м/см <sup>2</sup> )	$\sigma_{изг}^{20}$ , МПа (кгс/мм <sup>2</sup> )	КТЛР ( $\alpha$ ) при 600 °С 10 <sup>-6</sup> /к <sup>-1</sup>
5,5...6,0	≤ 110	≥ 49 (5)	≤ 98,066 (1)	147...392 (15-40)	≤ 14

Наряду с этим накопленный мировой опыт эксплуатации различных типов уплотнений позволяет сформулировать дополнительные требования к материалам уплотнений проточной части паровых турбин:

- должен обладать хорошей коррозионной и эрозионной стойкостью;
- обеспечивать безопасное врезание гребней лопаточного аппарата;
- иметь сплошную структуру с минимальным уровнем пористости.

Исходя из этого, была сформулирована цель данной работы и определены основные задачи исследования.

Во **второй главе** диссертации приведены исходные материалы и методики исследований. В качестве материала основы разрабатываемого композита был выбран порошок коррозионностойкой стали Fe-13%Cr-2%Mo (ПХ13М2) с фракционностью от 10 до 60 мкм полученный в соответствии с ГОСТ 13084-84, а в качестве второго компонента шихты, обеспечивающего снижение коэффициента



трения и требуемые показатели истираемости, - мелкодисперсный порошок гексагонального нитрида бора BN, полученный по ТУ.У 26.8-00222226-007-2003. Частицы нитрида бора в исходном состоянии имели хлопьевидную форму с диаметральным размером, варьирующимся в диапазоне от 1 до 8 мкм, и толщиной от 0,2 до 1 мкм. Технология получения компактов заключалась в предварительном смешивании компонентов, холодном прессовании в форму с прикладываемым усилием 80 т.с. и последующем спекании при температуре 1200 °С в течение 2 часов. В главе подробно методики проведения широкого спектра механических испытаний и порядок обработки первичных данных.

**Третья глава** посвящена исследованию влияния компонентного состава исходной порошковой смеси на микроструктуру и физико-механические свойства формируемых компактов.

Показано, что введение в состав исходной порошковой смеси нитрида бора приводит к формированию в микроструктуре компактов протяженных зернограничных областей различной формы и размеров, заполненных частицами h-BN. Причем, чем выше содержание нитрида бора в исходной шихте, тем больше размер и объемная доля зернограничных областей. Проведенные тонкие исследования микроструктуры компактов с различным содержанием нитрида бора в режиме фазового контраста выявили наличие дисперсных наноразмерных, толщиной 8...300 нм, частиц нитрида бора в теле и по границам зерен матричного материала (рисунок 2).

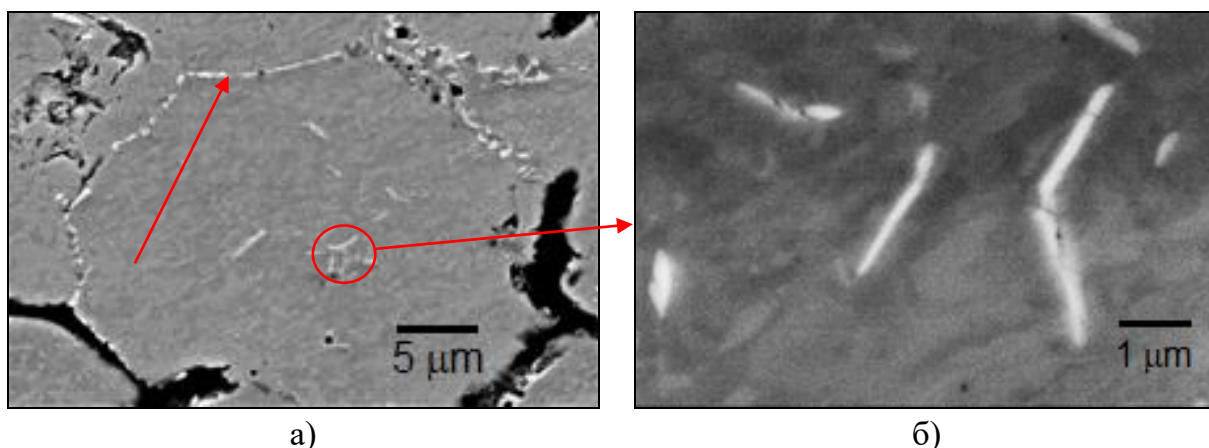
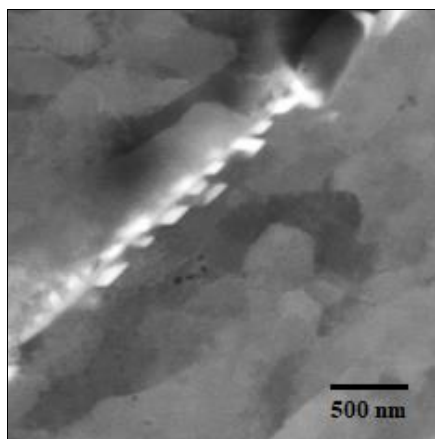


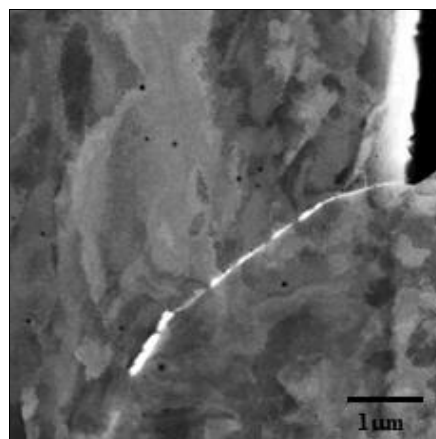
Рисунок 2 – Внешний вид частиц нитрида бора по границам (а) и в теле (б) металлических зерен (РЭМ)

Кроме этого установлено, что в отдельных границах металлических зерен происходит ярко выраженная фрагментация частиц и их расслаивание (рисунок 3). Удельная доля границ зерен, в которых наблюдаются наноразмерные частицы h-BN, с увеличением содержания нитрида бора в составе исходной шихты от 0,5 % до 6 % по массе изменяется с 20 % до 85 % соответственно.

Введение нитрида бора в состав исходной шихты приводит к монотонному снижению плотности и коэффициента линейного термического расширения компактов (рисунок 4).



а)



б)

Рисунок 3 – Фрагментация (а) и расслаивание (б) частиц нитрида бора по границам металлических зерен (РЭМ)

Не таким тривиальным оказалось влияние содержания нитрида бора в составе исходной порошковой смеси на механические характеристики компактов. Введение и увеличение содержания нитрида бора в составе исходной порошковой смеси приводит к экстремальному характеру изменению прочностных характеристик ( $\sigma_{0,2}^{20}$ ,  $\sigma_B^{20}$ ,  $\sigma_{0,2}^{600}$ ,  $\sigma_B^{600}$ ,  $\sigma_{изг}$ ) наноструктурного композитного материала как при комнатной, так и при повышенной температуре (рисунок 4). Максимальные значения прочностных характеристик и ударной вязкости (КС) (рисунок 4 и 5) наблюдаются при содержании нитрида бора 2 % по массе. Экстремум свойств обусловлен увеличением площади соприкосновения металлических частиц друг с другом при прессовании компактов за счет смазочного действия h-BN, обеспечивающего их более плотное прилегание друг к другу и более полного развития процессов зернограницной диффузии при спекании.

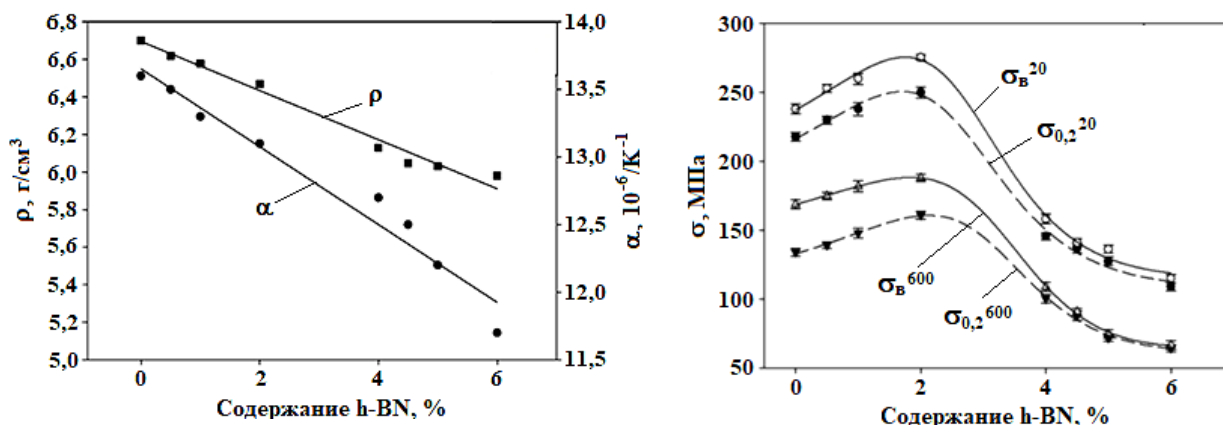


Рисунок 4 – Влияние содержания нитрида бора на физические и прочностные свойства компактов

Проведенный комплекс исследований позволяет сделать заключение о соответствии наноструктурного композитного материала с содержанием нитрида бора от 4% до 5% требованиям, предъявляемым конструкторами СКБ «Турбина» к материалу уплотнений проточной части паровых турбин (см. таблицу 1).

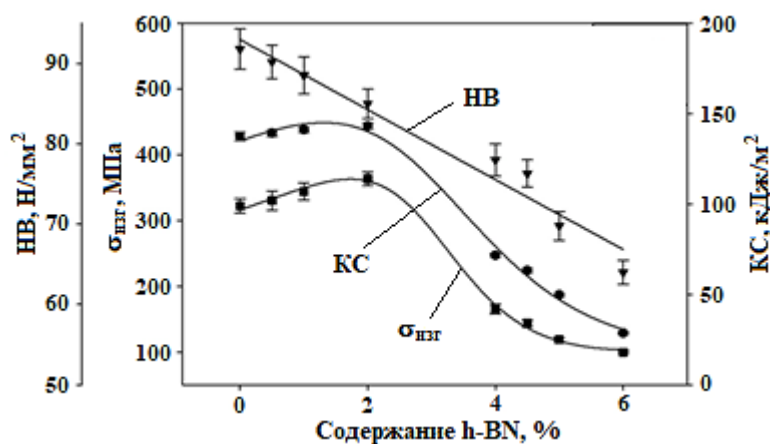


Рисунок 5 – Влияние содержания h-BN в композитном материале на твердость, прочности при изгибе и вязкость разрушения

Фрактографические исследования изломов компактов различного состава после ударных испытаний показали, что поверхность разрушения имеет сложное строение и состоит из вязкой доли, с характерными «ямками» излома и хрупкой доли, когда разрушение распространяется по межзеренным нитридным прослойкам. Объемная доля вязкой составляющей при повышении содержания нитрида бора до 2 % по массе увеличивается с 19 % до 26 %. При этом в структуре изломов наблюдается снижение доли и размеров округлых пор, а между частицами матричного материала выявляются частицы нитрида бора, не имеющие преимущественной ориентации. Увеличение содержания h-BN до 6 % приводит к снижению доли вязкой составляющей и увеличению количества частиц нитрида бора между металлическими зернами. Детальные исследования выявленных по границам зерен частиц при большем увеличении позволили установить, что вне зависимости от ориентирования по отношению к оси приложения ударной нагрузки происходит их расслоение на тонкие ламели толщиной 8...100 нм (рисунок 6).

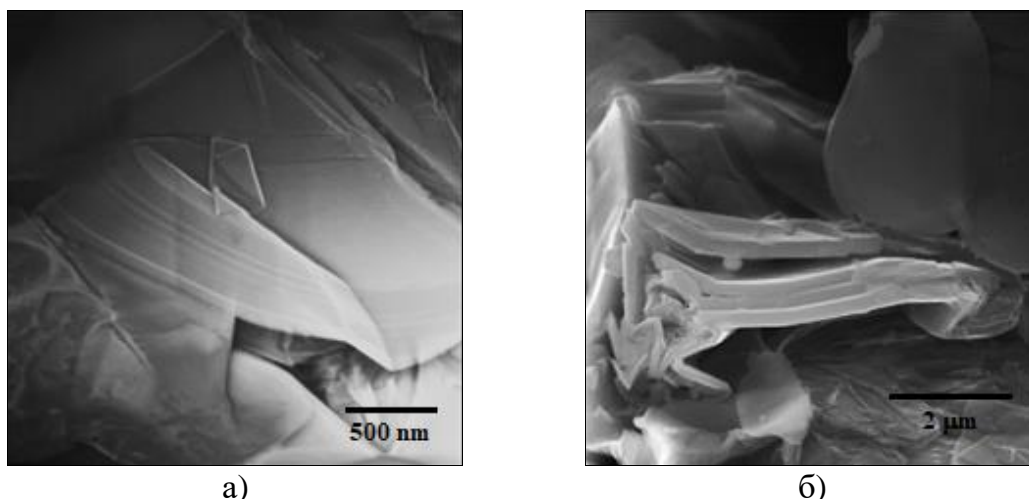


Рисунок 6 – Расслоение частиц h-BN в структуре изломов (РЭМ)

Таким образом, проведенные исследования показали определяющее влияние дисперсных наночастиц h-BN по границам зерен исследуемого композитного материала на его физико-механические свойства.

Дополнительно были проведены исследования влияние усилия прессования в диапазоне от 40 до 120 т.с. на микроструктуру и свойства компактов на примере

композитного материала с содержанием нитрида бора 4% по массе. Установлено, что вне зависимости от прикладываемого усилия при прессовании по границам зерен после спекания формируются фрагментированные частицы нитрида бора толщиной от 8 до 300 нм. Следует отдельно отметить, что усилие прессования не оказывает влияния и на долю границ зерен, в которых наблюдаются частицы нитрида бора (рисунок 7). Для всех исследуемых образцов она составляет около 76%. Оценка физико-механических свойств композитных компактов с содержанием 4% нитрида бора по массе, полученных с различным усилием прессования и последующем спекании, показала их прямолинейную зависимость: чем выше усилие прессования, тем выше  $\sigma_{0,2}^{20}$ ,  $\sigma_B^{20}$ ,  $\sigma_{0,2}^{600}$ ,  $\sigma_B^{600}$ , НВ (рисунок 8, 9). Исключением является характер изменения прочности на изгиб и ударной вязкости (рисунок 9). При увеличении усилия прессования они монотонно возрастают достигая максимума при значении усилия прессования 100 т.с., и резко снижаются при повышении усилия до 120 т.с., что связано с появлением задиrow на боковых поверхностях прессованных образцов, которые являются концентраторами напряжений.

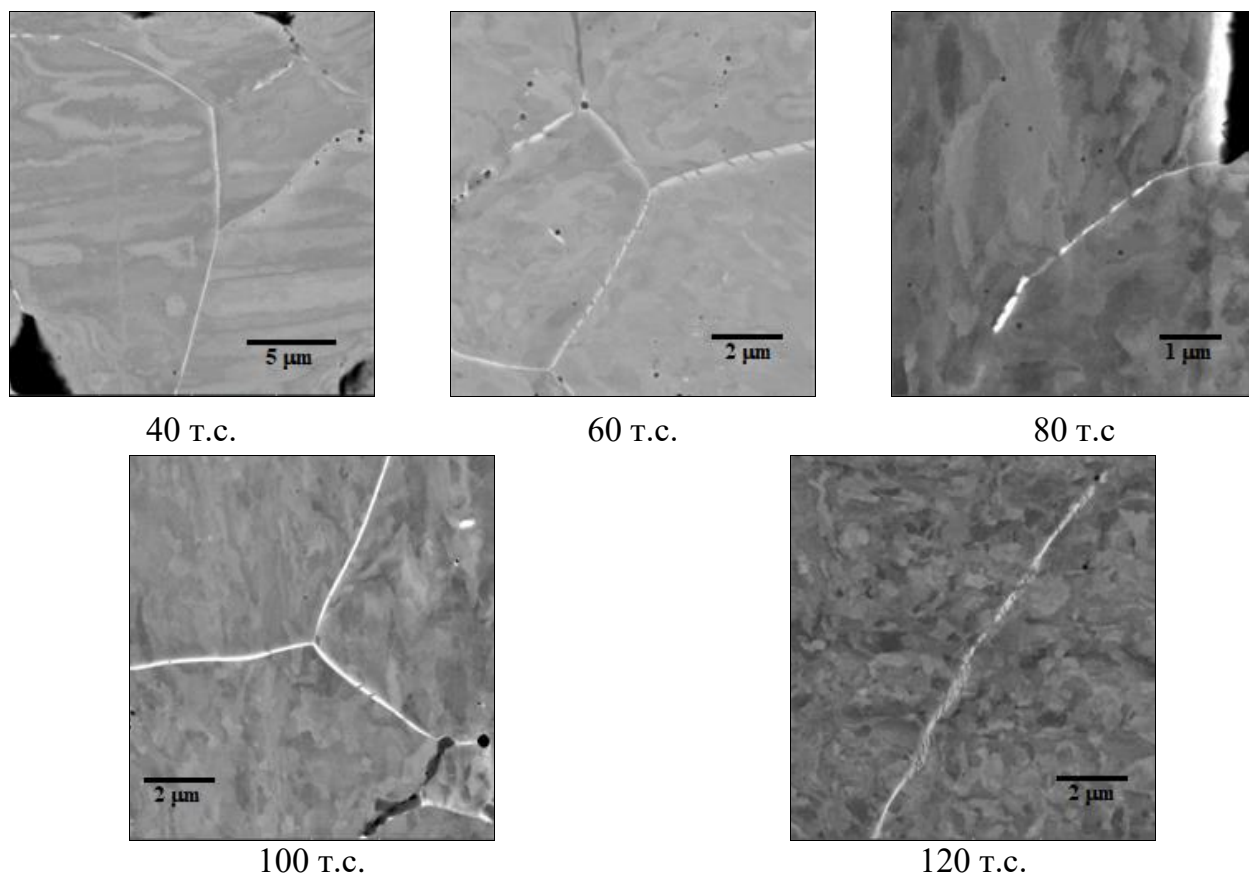


Рисунок 7 – Микроструктура композитного материала с 4% h-BN по массе, сформированная при различном усилии прессования и последующего спекания (РЭМ)

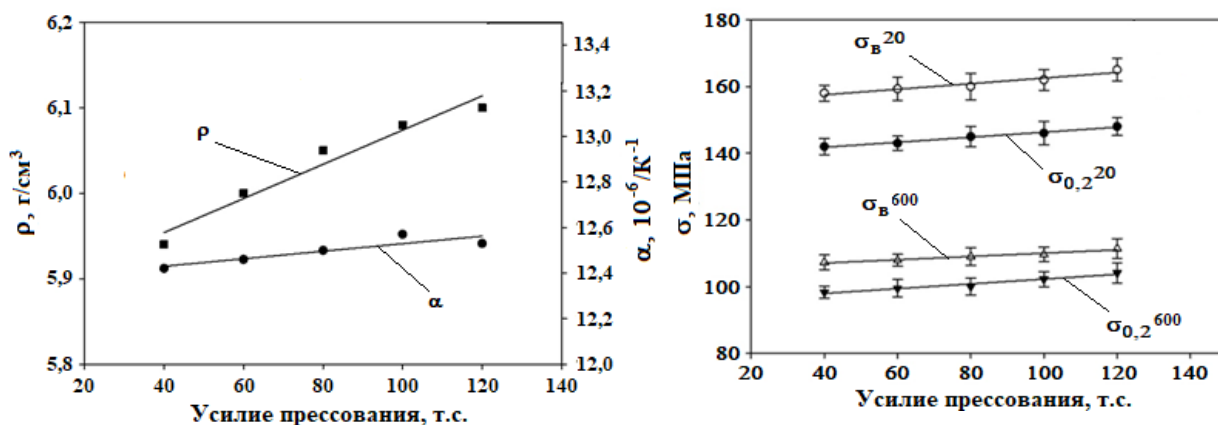


Рисунок 8 – Влияние усилия прессования на физические и прочностные свойства композитного материала с содержанием 4 % h-BN по массе

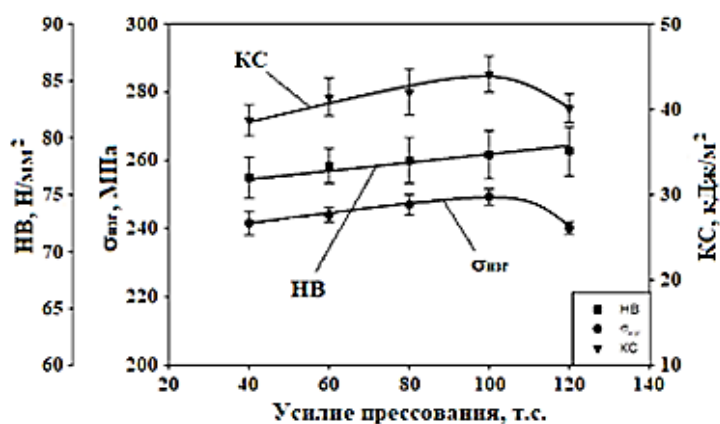


Рисунок 9 – Влияние усилия прессования на твердость, прочность при изгибе и вязкость разрушения композитного материала с содержанием h-BN 4% по массе

составляющие: 1 – влияние деформации при прессовании; 2 – влияние высокой температуры при спекании.

На рисунке 10 представлена феноменологическая модель влияния деформации на формирование структуры компактов. При прессовании часть равномерно распределённых частиц h-BN в объеме шихты оказывает «смазывающий эффект», способствуя более плотному прилеганию частиц металлического порошка друг к другу. При этом частицы нитрида бора в условиях постепенного уплотнения материала частично подвержены либо прямому быстрому вытеснению в зоны пониженной плотности, где развитие процессов деформации не началось из-за недостаточности прикладываемого усилия, либо постепенному медленному вытеснению за счет возникающих напряжений сдвига и разрушения взаимосвязи крайних, граничащих с металлическими частицами, слоев (расслаивание частиц нитрида бора (рисунок 11)). Подобное направленное движение частиц нитрида бора в процессе прессования приводит к формированию в объеме компактов закрытой зернограничной пористости, заполненной частицами h-BN (области с повышенной концентрацией h-BN).

В четвертой главе представлена феноменологическая модель формирования микроструктуры исследуемого композитного материала.

Полученные данные по изменению микроструктуры компактов с увеличением содержания нитрида бора и усилия при прессовании позволяют рассмотреть вопрос ее формирования, предварительно разделив поставленную задачу на 2

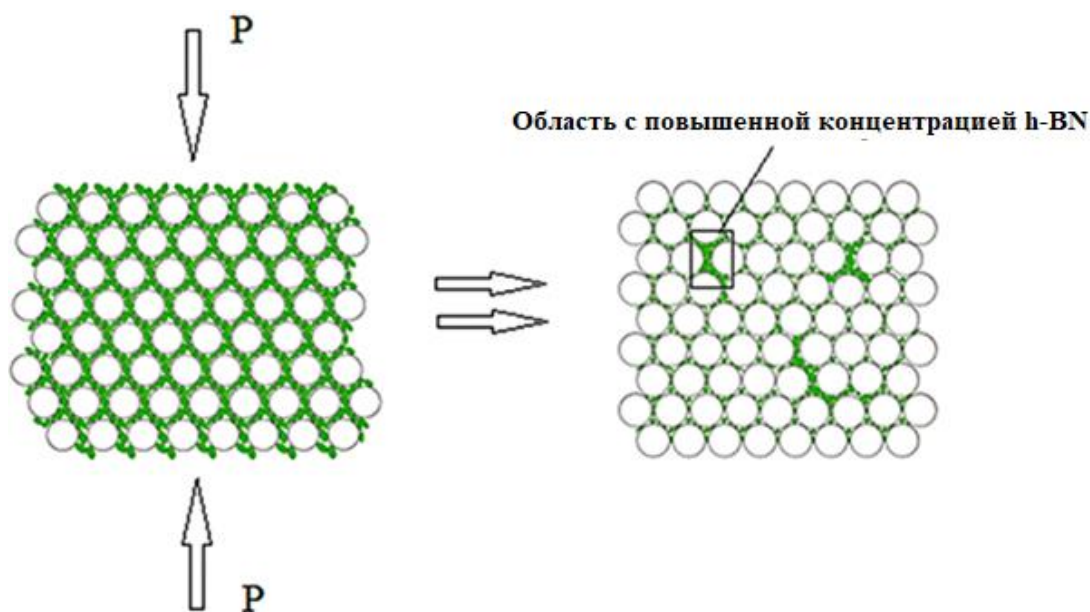


Рисунок 10– Феноменологическая модель влияния деформации на структурообразование компактов

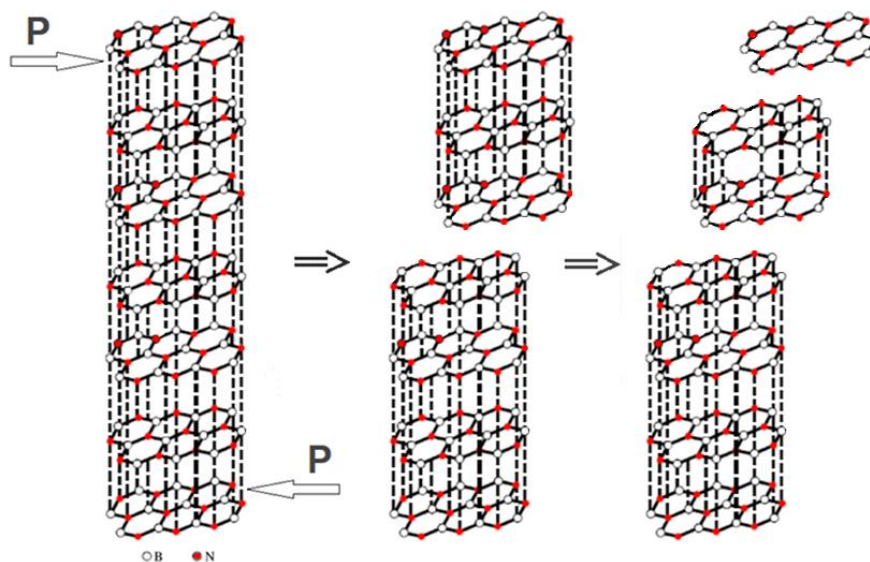
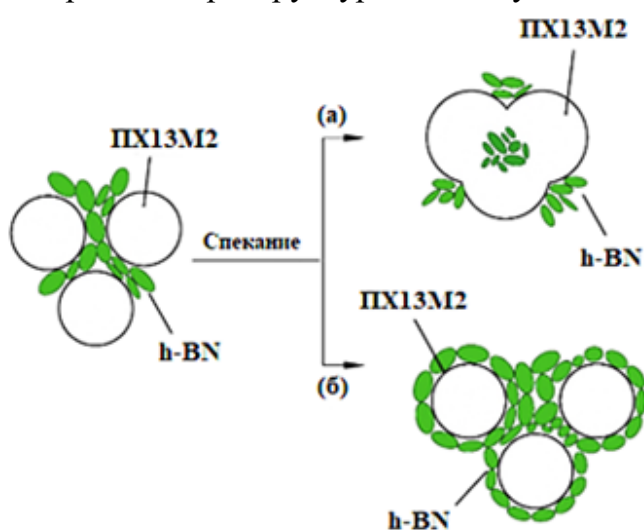


Рисунок 11 – Схематическое изображение процесса расслаивания частиц нитрида бора

При спекании формирование структуры происходит по модели, описанной профессором Ли (Хайнань, Китай). На границах раздела, в которых имеются точечные контакты металлических частиц друг с другом или толщина нитридной прослойки настолько мала, что вследствие термического расширения порошка ПХ13М2 возможно их соприкосновения друг с другом, развиваются процессы диффузионного массопереноса, происходит образование перемычек спекания и слияние металлических частиц с образованием более крупных зерен. При этом возможно частичное поглощение частиц h-BN растущими металлическими зернами (рисунок 12 а). По границам раздела с большим содержанием керамических частиц и в областях с повышенной концентрацией нитрида бора развитие процессов массопереноса и рекристаллизации блокируется (рисунок 12 б).

Представленные схемы весьма точно описывают процессы формирования макро и микроструктуры исследуемого композитного материала. Однако они не объясняют отсутствия четкой границы раздела между частицами нитрида бора и металлической матрицей.



Более того, наличие неоднородных по толщине частиц нитрида бора в пределах одной границы зерна свидетельствует о более сложном взаимодействии частиц h-BN и металлической матрицы за счет проявления эффекта твердофазного смачивания.

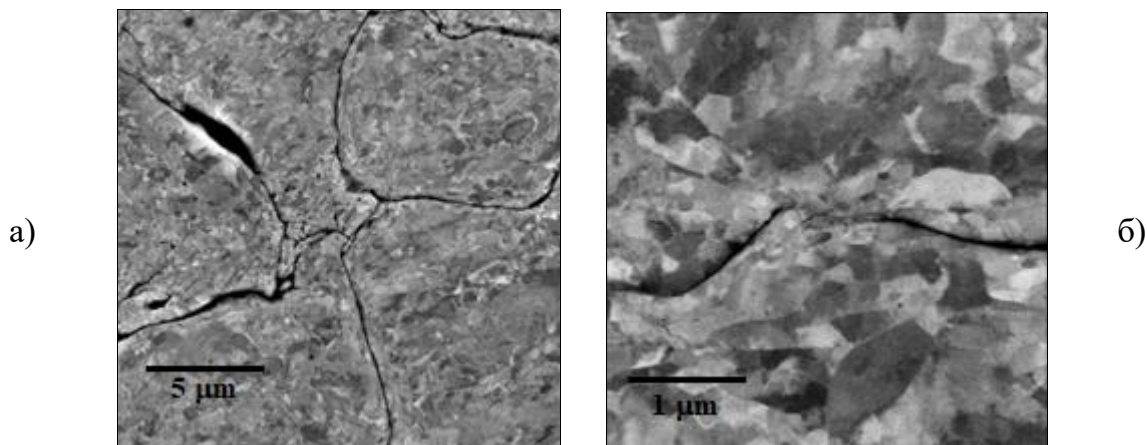
С целью подтверждения предположения о смачивании межфазных границ h-BN – металлический порошок были проведены микроструктурные исследования спрессованного композитного материала с содержанием нитрида бора 4% по массе без спекания (рисунок 13), по результатам которых установлено полное отсутствие частиц нитрида бора в границах зерен.

**Рисунок 12 - Феноменологическая модель структурообразования при спекании**

металлический порошок были проведены микроструктурные исследования спрессованного композитного материала с содержанием нитрида бора 4% по массе без спекания (рисунок 13), по результатам которых установлено полное отсутствие частиц нитрида бора в границах зерен.

С целью подтверждения предположения о смачивании межфазных границ h-BN –

металлический порошок были проведены микроструктурные исследования спрессованного композитного материала с содержанием нитрида бора 4% по массе без спекания (рисунок 13), по результатам которых установлено полное отсутствие частиц нитрида бора в границах зерен.



**Рисунок 13 – Микроструктура (РЭМ) композитного материала с содержанием 4 % h-BN после прессования (до спекания): а) – увеличение x10000; б) – увеличение x50000.**

На основе полученных данных можно сделать заключение, что в процессе спекания компактов из исследуемого композитного материала на границах раздела металлическая матрица – частицы h-BN протекают процессы твердофазного полного и псевдонеполного смачивания.

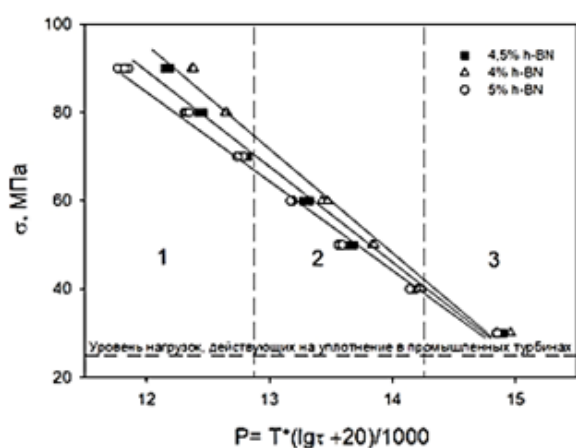
Таким образом, закономерное формирование наночастиц керамики по границам зерен, в совокупности с особенностями их кристаллического строения (взаимодействие между плотноупакованными слоями кристаллической решетки гексагонального нитрида бора осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса) и установленным межфазным взаимодействием между ними и металлической

матрицей, позволяет управлять прочностными свойствами исследуемого композитного материала.

В пятой главе представлены результаты определения эксплуатационных свойств разработанного наноструктурного композитного материала ПХ13М2-BN с содержанием нитрида бора от 4 % до 5 % и опытно-промышленных испытаний.

Опыт промышленной эксплуатации показывает, что межремонтный срок работы паровых турбин составляет 7...8 лет. Следовательно, используемые при изготовлении различных деталей и узлов турбины, материалы должны сохранять свои первоначальные микроструктуру и физико-механические свойства в течение заданного времени.

При разработке новых конструкционных материалов не всегда представляется возможным определение их работоспособности в реальных условиях, что связано в первую очередь с необходимостью проведения длительных дорогостоящих испытаний. В этой связи разработаны различные математические модели экстраполяции результатов кратковременных испытаний на более длительные. На рисунке 14 представлены температурно-ресурсные зоны эксплуатации композитного материала с содержанием нитрида бора от 4 до 5 % по массе, рассчитанные с использованием параметрической зависимости Ларсена-Миллера. Анализ полученных данных свидетельствует о высокой работоспособности наноструктурного композитного материала исследуемых составов в зоне высоких нагрузок и низких температур (зона 1). Разница в долговечности составов между собой в зоне 1 составляет от 5% до 7%. В зоне средних нагрузок и температур (зона 2) разница в долговечности исследуемых материалов незначительно снижается и



**Рисунок 14 - Температурно-ресурсные зоны эксплуатации разработанного композитного материала с содержанием h-BN от 4 до 5% по массе**

составляет от 3 % до 5 %, а в зоне высоких температур и низких нагрузок (зона 3) практически нивелируется, что в свою очередь связано с началом окислительных процессов нитрида бора при температурах около 700 °С. Построенные кривые в с данными физико-механических свойств композитного материала с различным содержанием нитрида бора позволяют обоснованно выбирать материал уплотнений по условиям их эксплуатации.

Широкому распространению в промышленности ультрамелкозернистых и наноструктурных материалов препятствует ограничение по максимальной температуре эксплуатации, связанное с развитием процессов полигонизации и рекристаллизации. В этой связи к данному классу конструкционных материалов уделяется более пристальное внимание по вопросам стабильности их структуры и свойств при нагреве. Проведение натурных испытаний влияния длительного термического воздействия на микроструктуру и



свойства разработанного наноструктурного композитного материала трудоемкий, продолжительный процесс и зачастую не представляется возможным. По этой причине исследование влияния длительного термического воздействия на структуру и комплекс свойств было проведено по ускоренной методике, в которой исследуемый материал подвергается менее продолжительному нагреву, но в заведомо более агрессивных условиях. С учетом условий эксплуатации надбандажных уплотнений (максимальная температура достигает 560 °С), была выбрана температура нагрева при испытании 650 °С, а максимальное время выдержки 2000 часов.

Проведенный микроструктурный анализ наноструктурного композитного материала с содержанием h-BN 4 % по массе в исходном состоянии и после длительной термоэкспозиции не выявил изменения в структуре материала. Средний размер металлических зерен составляет в обоих случаях около 60 мкм. По границам зерен наблюдаются наночастицы нитрида бора, следовательно, длительное термическое воздействие не оказывает влияния на микроструктуру композита.

Оценка комплекса свойств наноструктурного композитного материала, подвергнутого длительному термическому воздействию, также не выявила влияния термоэкспозиции на показатели физико-механических и эксплуатационных свойств (рисунок 15).

Результаты проведенных исследований влияния длительного термического воздействия на микроструктуру и свойства разработанного композитного материала свидетельствуют о его стабильности в интервале температур 20...650 °С и позволили приступить к опытно-промышленным испытаниям в составе энергетических паровых установок на специально подготовленных образцах заданной конфигурации.

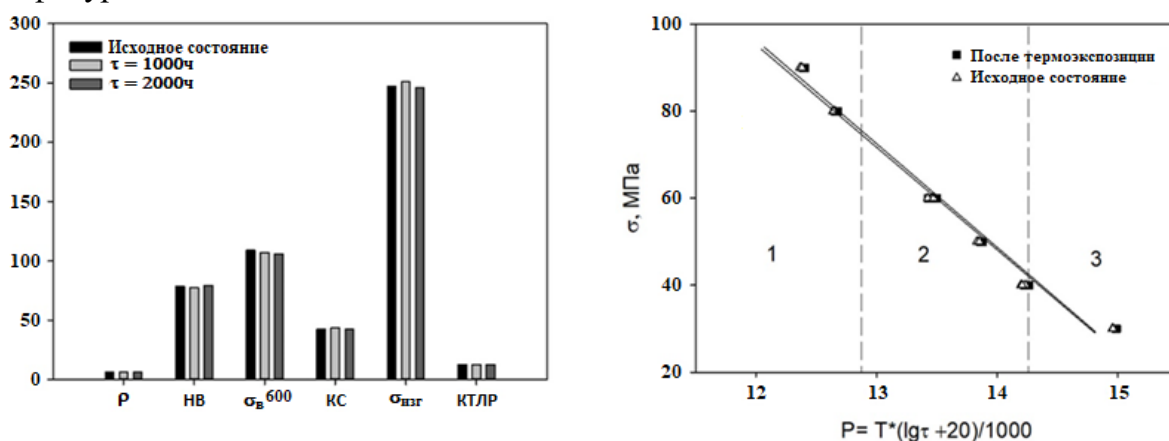
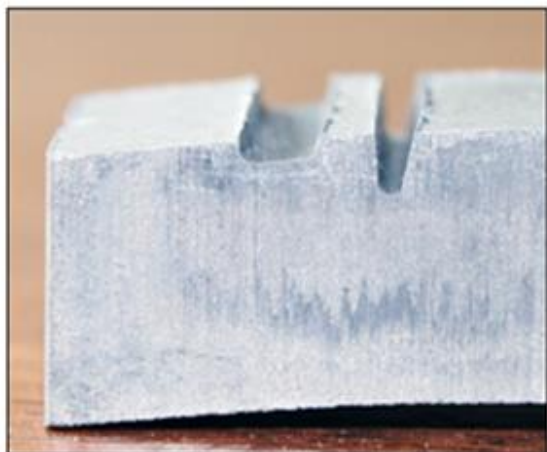


Рисунок 15 – Влияние длительной термоэкспозиции на температурно-ресурсные зоны эксплуатации и физико-механические характеристики наноструктурного композитного материала с содержанием 4 % h-BN

Опытно-промышленные испытания проводились в два этапа:

- 1) на испытательном стенде СКБ «Турбина» (входит в состав АО «Силловые машины», г. Санкт-Петербург);
- 2) в составе экспериментальной паровой турбине ЭТП-2 первой очереди Выборгской ТЭЦ-17.

Испытания на стенде СКБ «Турбина» проводились с целью оценки возможности контактного воздействия уплотнения из разработанного материала с гребешками ротора.



**Рисунок 16 - Внешний вид вставки из композитного материала после испытаний на врезание на стенде СКБ "Турбина"**

По результатам этих испытаний установлено, что максимальная температура в зоне контакта не превышала 85 °С, истирание наноструктурного композитного материала происходило в виде мелкодисперсной пыли. Геометрия вреза соответствует величине радиального и осевого перемещения гребней лопаток (рисунок 16). При этом повреждений ротора экспериментального стенда, налипания на него материала уплотнения не обнаружено. В совокупности полученные данные позволили принять решение о проведении второго этапа опытно-промышленных испытаний в составе

экспериментальной паровой турbine ЭТП-2 первой очереди Выборгской ТЭЦ-17.

Испытания на ЭТП-2 проводились в условиях, приближенных к реальным по температуре, давлению и среде, с осуществлением подвода греющего пара в зону экспериментальной обоймы уплотнений.

По результатам испытаний отмечено следующее:

- 1) обеспечиваются минимальные радиальные зазоры и сохранение технических показателей турбины на протяжении всего времени работы;
- 2) в случае радиальных и осевых смещений ротора турбины обеспечивается безопасное врезание и сохранность гребней лопаточного аппарата;
- 3) отсутствие значительного нагрева гребней лопаток при контакте с материалом уплотнений;
- 4) отсутствие налипания материала уплотнения на гребни лопаток.
- 5) соответствие геометрии вреза величине радиального и осевого перемещения гребней лопаток.
- 6) отсутствие в уплотнении сколов и трещин.

По результатам опытно-промышленных испытаний от АО «Силовые машины» было получено положительное решение о возможности применения разработанного наноструктурного композитного материала в конструкциях надбандажных уплотнений проточной части паровых турбин.<sup>1</sup>

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Разработан наноструктурный композитный материал на основе коррозионностойкой стали, модифицированной наночастицами нитрида бора, с улучшенным комплексом физико-механических и эксплуатационных характеристик

---

<sup>1</sup> Автор выражает благодарность ООО НПП «Уралавиаспецтехнология» за предоставленные производственные мощности и возможность проведения работы

(истираемость) для применения в конструкциях уплотнений проточной части паровых турбин.

2. Исследованы закономерности формирования микроструктуры композитного материала в зависимости от компонентного состава исходной порошковой смеси. Установлено, что введение гексагонального нитрида бора приводит к образованию при деформировании наноразмерных, толщиной 8...300 нм, частиц нитрида бора по границам зерен металлической матрицы.

3. Установлен диапазон процентного содержания нитрида бора от 4 до 5 % по массе в наноструктурном композитном материале, в котором обеспечивается заданный уровень физико-механических и эксплуатационных свойств (истираемость). Улучшенная истираемость достигается за счет формирования наночастиц h-BN по границам матричного материала, которые обеспечивают облегченный механизм отрыва металлических частиц за счет расслаивания своего кристаллического строения без трещинообразования в объеме материала.

4. Установлено, что длительное термическое воздействие при температурах до 650 °С не оказывает влияние на микроструктуру и комплекс физико-механических свойств, что позволяет эксплуатировать разработанный наноструктурный композитный материал в указанном температурном диапазоне без ограничений.

5. Определены температурно-ресурсные зоны эксплуатации разработанного наноструктурного композитного материала, позволяющие на их основе, в совокупности с данными по физико-механическим характеристикам, обоснованно выбирать его компонентный состав по условиям эксплуатации и значительно расширить его применимость для конструкций уплотнений различных типов паровых турбин.

#### **Публикации по теме диссертации, входящие в перечень ВАК:**

1. Большаков, Б.О. Металлокерамический композитный материал для надбандажных уплотнений проточной части паровых турбин. /Б.О. Большаков, Р.Ф. Галиакбаров, А.М. Смыслов, А.С. Лисянский, К.М. Усачев// Вестник УГАТУ. – 2019. – Т.23. №4. – с. 11-17.

2. Большаков, Б.О. Металлокерамический композиционный материал для конструкций надбандажных уплотнений проточной части паровых турбин. /Б.О. Большаков, Р.Ф. Галиакбаров, А.М. Смыслов, А.С. Кулешов, К.М. Усачев// Электрические станции. – 2020. – №5. – с. 25-30.

3. Большаков, Б.О. Структура и свойства композиционных компактов из высоколегированного порошка железа с добавками нитрида бора. /Б.О. Большаков, Р.Ф. Галиакбаров, А.М. Смыслов// Перспективные материалы. – 2020. – №8. – с. 39-48.

4. Большаков, Б.О. Механизм формирования нанодисперсных прослоек нитрида бора в порошковых компактах ПХ13М2-BN. /Б.О. Большаков, Р.Ф. Галиакбаров, А.М. Смыслов// Наноиндустрия. – 2021. – Т. 14. № 1 (103). – с. 36-43.

5. Bolshakov, B.O. Metal-ceramic composite material for shroud seals in the steam path of steam turbines. /B.O. Bolshakov, R.F. Galiakbarov, A.M. Smyslov, A.S. Kuleshov, K.M. Usachev// Power Technology and Engineering. – 2020. – Vol. 54, No. 4. – p. 532-536.

6. Bolshakov, B.O. The Structure and Properties of Composite Compacts Made of High-Alloy Powder Containing Boron Nitride Additives./ B.O. Bolshakov, A.M. Smyslov.// Inorganic Materials: Applied Research. – 2020. – Vol. 12(2). – p. 354-360.

7. Bolshakov, B.O. Features of the structure and physical and mechanical properties of a metal-ceramic composite material depending on the content of boron nitride in it. /B.O. Bolshakov, A.M. Smyslov// IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2020. – Vol. 1008, 012041.

8. Патент РФ №2754943, МПК51 В22F7/04, С22С33/02, В22F3/12, F16J15/16, F01D11/08 Способ изготовления элемента прирабатываемого уплотнения турбомшины [Текст] /А.С. Лисянский, А.М. Смыслов, Р.Ф. Галиакбаров, А.Д. Мингажев, Б.О. Большаков// №2020139624. – заявл. 03.12.20. – опубл.08.09.2021. – Бюл. – №25.

Диссертант

Б.О. Большаков

Большаков Борис Олегович

**МИКРОСТРУКТУРА И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОЙ  
СТАЛИ С НАНОЧАСТИЦАМИ КЕРАМИКИ**

Специальность:

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук