

Lucjan SWADŹBA

Instytut Inżynierii Materiałowej
Politechnika Śląska

WYTWARZANIE I WŁASNOŚCI DYFUZYJNYCH POWŁOK ALUMINIOWYCH
NA ŻAROWYTRZYMAŁYCH STOPACH NIKLU

Streszczenie. Przedstawiono problem korozji wysokotemperaturowej żarowytrzymałych stopów na bazie niklu. Dokonano krótkiej analizy przyczyn niszczenia warstw wierzchnich łopatek turbin gazowych. Przedstawiono niektóre wyniki badań nad kontaktową metodą gazową aluminowania stopów na bazie niklu.

1. WSTĘP

Żarowytrzymałe stopy niklu znalazły szerokie zastosowanie w budowie stacjonarnych i lotniczych turbin gazowych. Od szeregu lat są one podstawowym tworzywem konstrukcyjnym stosowanym na wirujące i kierujące łopatki turbin. Biorąc pod uwagę warunki pracy łopatek należy zauważyć, że są to najbardziej obciążone pod względem temperaturowym i mechanicznym elementy silnika turbinowego.

W wielu instalacjach stacjonarnych a w większym nawet stopniu w silnikach lotniczych nie wytrzymałość na pełzanie a odporność na korozję wysokotemperaturową determinuje czas pracy łopatek. Problem ten jest znany od wielu lat i nie ma potrzeby specjalnego podkreślenia jego technicznego i ekonomicznego znaczenia.

Wraz z rozwojem stopów żarowytrzymałych oraz opracowywaniem nowych konstrukcji łopatek szybko postępowały naprzód badania nad rozwiązaniem problemu korozji wysokotemperaturowej. Obecnie stosowane są na szeroką skalę pokrycia żaroodporne wytwarzane na powierzchni łopatek, przy czym największe zastosowanie zarówno w przemyśle krajowym jak i zagranicznym znalazły dyfuzyjne powłoki aluminiowe i chromowo-aluminiowe.

Projektowanie nowych typów pokryć wymaga dokładnego sprawdzenia ich wpływu nie tylko na odporność korozyjną stopu lecz również na jego własności mechaniczne. Nie jest jednak łatwo symulować warunki pracy turbiny, a próby eksploatacyjne są bardzo kosztowne i czasochłonne. Z drugiej strony konstruktor żąda materiału sprawdzonego, zapewniającego bezawaryjną pracę turbiny przez setki a nawet tysiące godzin. Zmienność szeregu czynników w trakcie pracy turbiny, takich jak: temperatura, naprężenia, skład che-

miczny gazów spalinowych wywołuje potrzebę ścisłej współpracy pomiędzy producentem stopu, konstruktorem i materiałoznawcą.

2. WYSOKOTEMPERATUROWA KOROZJA ŻAROWYTRZYMAŁYCH STOPÓW NA BAZIE NIKLU

2.1. Utlenianie

Długotrwałe badania nad przyczynami degradacji łopatek turbin gazowych wykazały, że znaczący, o ile nie decydujący, wpływ na czas ich eksploatacji posiadają zmiany w składzie chemicznym, strukturze i własnościach warstwy wierzchniej.

Wpływ ten ujawnia się w postaci czterech oddzielnych procesów wywołanych utlenianiem [1]:

- a) tworzeniem się zgorzeliny - powodującym zmniejszenie pola powierzchni przekroju poprzecznego a zatem obniżenie zdolności przenoszenia obciążeń,
- b) utlenianiem wewnętrznym - dalszym zmniejszeniem zdolności przenoszenia obciążeń, koncentracją naprężeń obniżającą wytrzymałość na zmęczenie,
- c) łuszczeniem tlenku podczas cyklicznych zmian temperatury,
- d) odparowaniem tlenku. W przypadku powstania na stopie tlenku Cr_2O_3 po przekroczeniu pewnej granicznej temperatury istnieje niebezpieczeństwo odparowania tego tlenku w postaci CrO_3 .

Procesy opisane powyżej mogą być potęgowane w warunkach eksploatacyjnych dużą szybkością gazów oraz erozyjnym oddziaływaniem cząstek stałych zawartych w produktach spalania paliwa.

Powstawanie warstwy zgorzeliny, jej odpryskiwanie i ponowne tworzenie prowadzi do znacznego zubożenia warstwy wierzchniej w pierwiastki umacniające stop (Al i Ti), a to z kolei przyczynia się do znacznych zmian własności wytrzymałościowych tej warstwy w stosunku do materiału podłoża. W kolejnych cyklach rozruchu turbiny, gdy z podwyższeniem temperatury rośnie aktywność gazów a obniżają się własności wytrzymałościowe stopu, efekty degradacji warstwy wierzchniej sumują się.

W rozważaniach nad przyczynami niszczenia powierzchni łopatek należy wziąć pod uwagę fakt, że zarówno na szerokości jak i na wysokości łopatki występuje znaczny gradient temperatury. Z powyższych danych jasno wynika, jak ważną rolę w procesie niszczenia łopatek turbin gazowych odgrywa proces utleniania.

2.2. Korozja wywołana związkami siarki

Proces korozji siarczanowej posiada szczególne znaczenie w eksploatacji stacjonarnych turbin gazowych oraz turbin samolotów operujących nad morzem, jakkolwiek w innych typach samolotów może on również wystąpić.

Powszechnie akceptowany jest pogląd, że korozja siarczanowa wywołana jest przede wszystkim przez siarczan sodu Na_2SO_4 , który osadza się na ło-

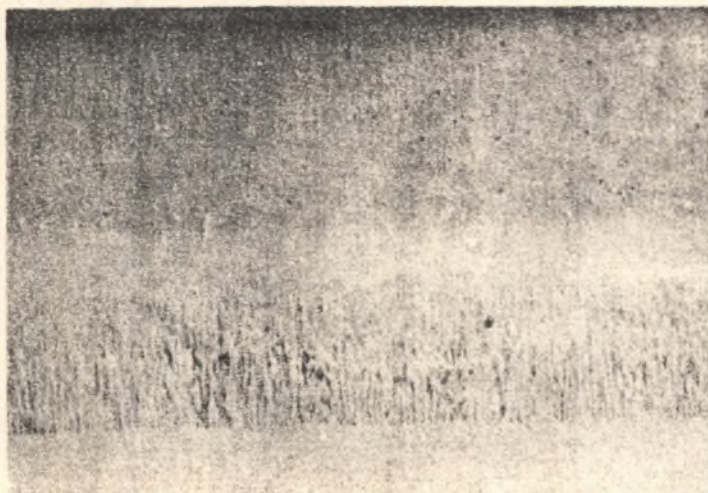
patkach turbiny wywołując niejednokrotnie atak katastroficzny [2, 3]. Źródłem szkodliwych zanieczyszczeń jest paliwo lub powietrze. Podczas rozruchowej części cyklu pracy turbiny lotniczej mogą wystąpić miejscowe lub przejściowe warunki do powstania źródła ataku korozji siarczanowej w wyniku niezupełnie spalonego paliwa. Sód zawarty w aerozolu wody morskiej (lub w paliwie) reagując z siarką zawartą w paliwie tworzy z nią w czasie spalania siarczan sodowy.

3. POKRYCIA OCHRONNE

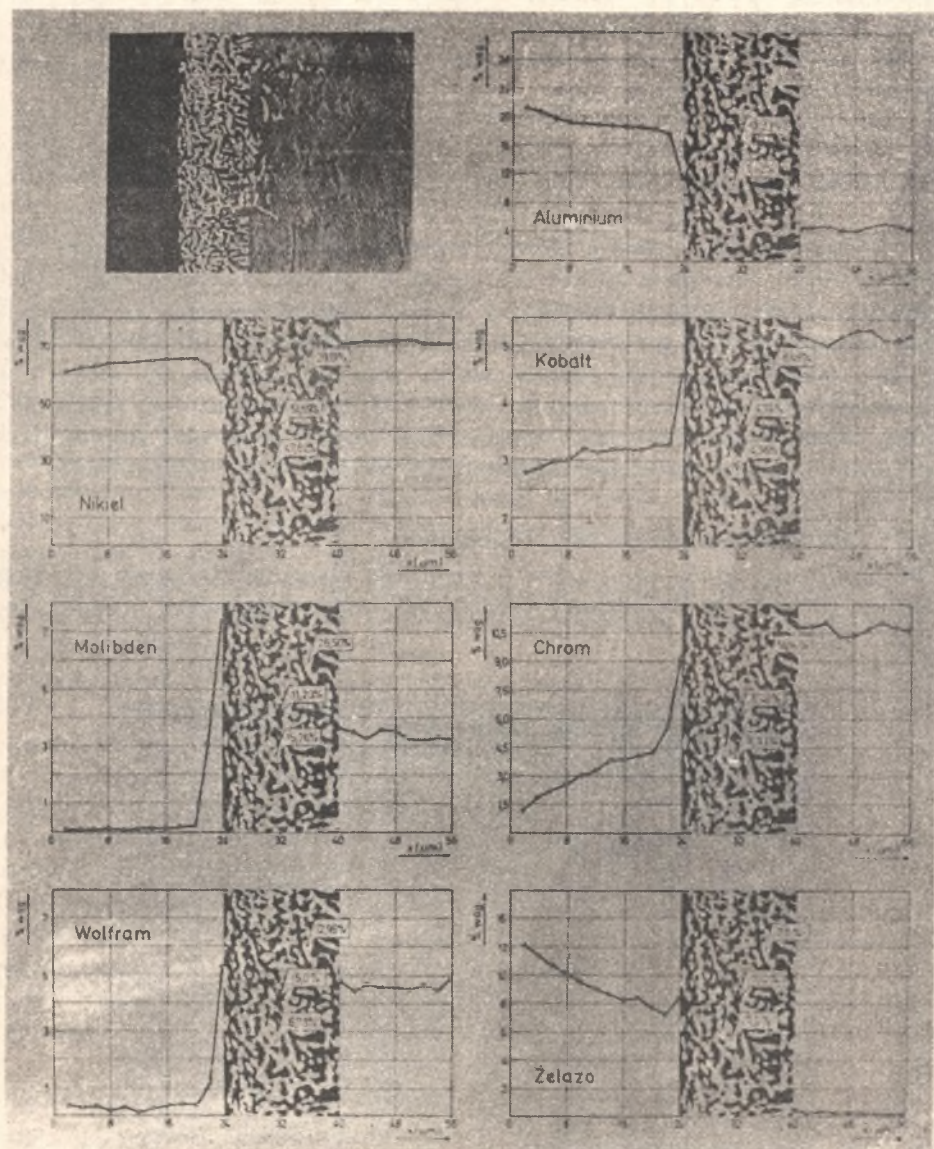
We współczesnej technice lotniczej oraz w produkcji stacjonarnych turbin gazowych stosowanie pokryć ochronnych stało się koniecznością. Jakkolwiek rozwój pokryć ochronnych na stopach żarowytrzymałych był szczególnie intensywny w latach sześćdziesiątych i na przełomie lat sześćdziesiątych i siedemdziesiątych, problem ten do dnia dzisiejszego nie stracił na ważności. Wraz z dalszym rozwojem stopów żarowytrzymałych oraz wprowadzanymi zmianami konstrukcyjnymi łopatek będą trwały intensywne poszukiwania w kierunku podwyższenia ich odporności na korozję wysokotemperaturową.

3.1. Typy pokryć i metody ich wytwarzania

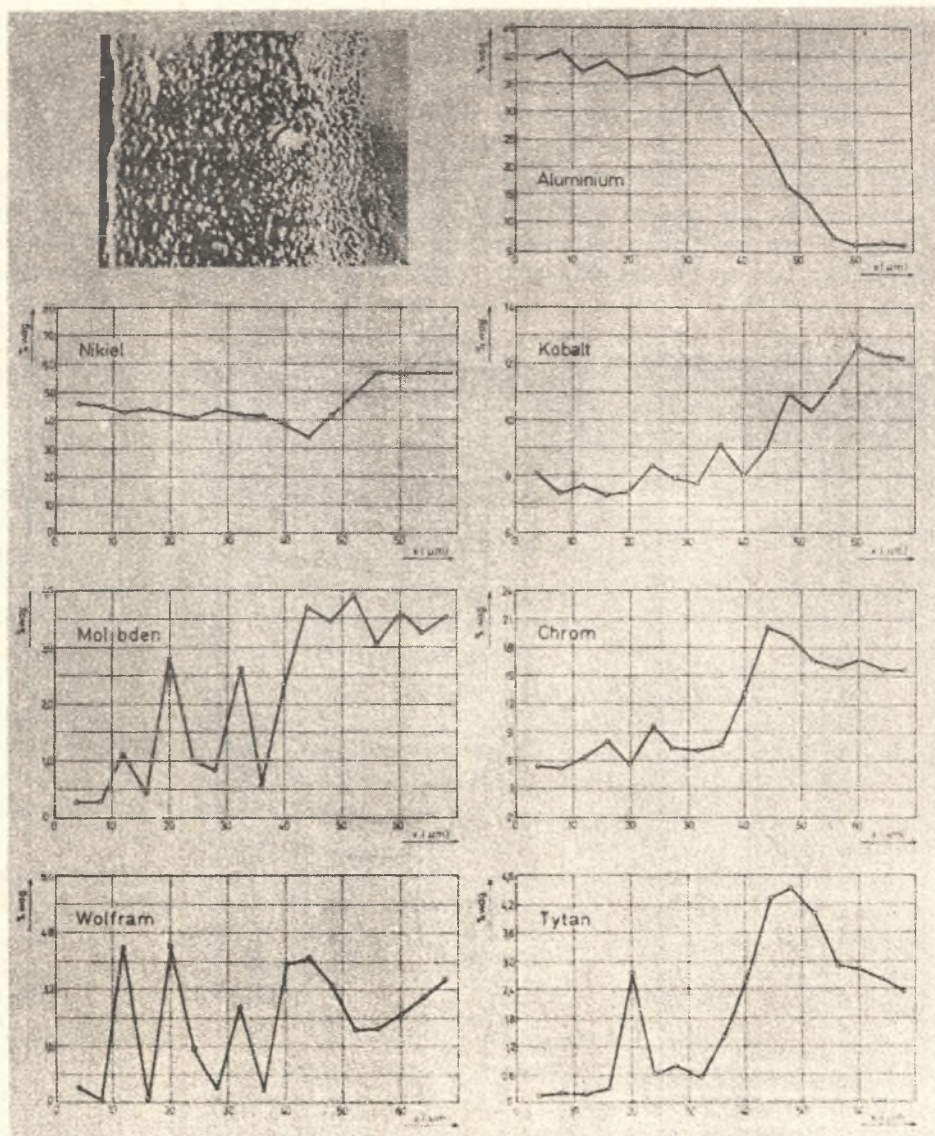
Temperatura gazów spalinowych w turbinach lotniczych dochodzi do 1523K, jednak temperatura powierzchni łopatki nie może przekraczać 1253K. Ist-



Rys. 1. Mikrofotografia dyfuzyjnej powłoki aluminiowej otrzymanej na żarowytrzymałym stopie odlewniczym ZS6K. Pow. 400x



Rys. 2. Rozmieszczenie pierwiastków w dyfuzyjnej powłoce aluminiowej otrzymanej na żarowytrzymałym stopie odlewniczym w mieszaninie o zawartości 30% FeAl. Metoda mikroanalizy rentgenowskiej



Rys. 3. Rozmieszczenie pierwiastków w dyfuzyjnej powłoce aluminiowej otrzymanej na żarowytrzymałym stopie odlewniczym w mieszaninie o zawartości 100% FeAl. Metoda mikroanalizy rentgenowskiej

nieje więc konieczność dokonywania zmian konstrukcji łopatek i stosowania łopatek chłodzonych, a to w pewnym stopniu determinuje sposób nanoszenia powłok ochronnych.

Dla ochrony przed utlenianiem łopatek turbin silników lotniczych szeroko stosowane są dyfuzyjne powłoki aluminiowe i chromowo-aluminiowe niejednokrotnie z pośrednią warstwą platyny lub tantalu [5, 6, 7].

Warstwy pośrednie stanowią barierę przeciwdziałającą rozrostowi powłoki w podwyższonych temperaturach i mogą być wytwarzane metodą elektrolitycznego osadzania lub też nanoszone bezpośrednio podczas wytwarzania powłoki dyfuzyjnej. Dyfuzyjne powłoki aluminiowe wytwarza się najczęściej kontaktową metodą gazową w proszkach zawierających nośnik aluminium (Al, FeAl), tlenek aluminium przeciwdziałający spiekaniu się mieszaniny oraz aktywator, np. NH_4Cl , NH_4F . Grubość powłok można regulować przez zmianę składu mieszaniny, temperatury procesu lub czasu prowadzenia procesu. Dla łopatek turbin lotniczych stosuje się powłoki o grubości od 25 do 70 μm .

Mikrostrukturę dyfuzyjnej powłoki aluminiowej otrzymanej na stopie ZS6K przedstawiono na rys. 1. Powłokę otrzymano kontaktową metodą gazową w mieszaninie nasycającej, w skład której wchodziły: FeAl o zawartości 50% Al, Al_2O_3 oraz NH_4Cl .

Powłoka składa się z fazy NiAl z wydzieleniami o podwyższonej koncentracji pierwiastków trudno topliwych oraz chromu. Pod warstwą zewnętrzną występuje warstwa przejściowa z charakterystycznymi wydłużeniami w kierunku strumienia dyfuzji aluminium i niklu wydzieleniami o wysokiej koncentracji pierwiastków trudno topliwych. Mikrostruktura powłok, stosunek grubości warstw - zewnętrznej do przejściowej a także wielkość wydzieleni zmienia się w zasadniczy sposób ze zmianą składu mieszaniny nasycającej.

Na rys. 2 i 3 przedstawiono rozmieszczenie pierwiastków w dyfuzyjnych powłokach aluminiowych, otrzymanych w tzw. mieszaninach niskoaktywnej (rys. 2) i wysokoaktywnej (rys. 3). Mieszaniny te w zasadniczy sposób różniły się zawartością FeAl. Z rysunków tych jednoznacznie wynika, że skład mieszaniny nasycającej wywiera bardzo duży wpływ na mikrostrukturę dyfuzyjnych powłok aluminiowych oraz rozmieszczenie w nich pierwiastków. Ze względu na niższą zawartość aluminium (ok. 24%) powłoki otrzymane w mieszaninach niskoaktywnych posiadają niższą mikrotwardość i wyższą plastyczność niż powłoki otrzymane w mieszaninach wysokoaktywnych, lecz ich odporność na utlenianie jest o wiele gorsza.

Oprócz kontaktowej metody gazowej wytwarzania powłok żaroodpornych na stopach żarowytrzymałych na uwagę zasługują jeszcze dwie. Są to:

1. Metoda nanoszenia pasty lub natrysku z następnym wygrzewaniem dyfuzyjnym. Metoda ta rozpowszechniona została przez firmę SERMETEL i jest stosowana w wielu krajach Europy Zachodniej.

2. Metoda prasowania na gorąco, polegająca na tym, że folię ze stopu, np. NiCrAl, NiCrAlY o grubości 0,130 mm nanosi się przez prasowanie z równoczesnym wygrzewaniem w temperaturze 1373K. Z pokryciami tego typu wiąże

się duże nadzieje ze względu na ich doskonałą żaroodporność i stabilność w temperaturach nawet 1473K. Jednakże obydwie wyżej wymienione metody (natriksu i prasowania) nie dają żadnych możliwości ochrony kanałów chłodzących łopatek.

3.2. Degradacja dyfuzyjnych powłok aluminiowych

Dyfuzyjne powłoki aluminiowe mogą być niszczone przez trzy główne czynniki:

- a) utlenianie, ze szczególnym oddziaływaniem cyklicznych zmian temperatury, prowadzącym do łuszenia zgorzeliny,
- b) procesy dyfuzyjne na granicy powłoka-materiał podłoża,
- c) erozyjne oddziaływanie cząstek stałych, znajdujących się w produktach spalania paliwa.



Rys. 4. Mikrofotografia dyfuzyjnej powłoki aluminiowej na łopacie turbiny po eksploatacji. Pow. 400x

Jakkolwiek ważność wszystkich trzech czynników musi być uwzględniona przy projektowaniu powłoki, to najważniejsze z nich są utlenianie i łuszczenie tlenków. Tworzenie się zgorzeliny prowadzi do znacznego zubożenia powłoki w aluminium, w związku z czym następuje przemiana fazy Ni_3Al w Ni_2Al lub w roztwór stały. Poniżej strefy zubożonej w aluminium nie obserwuje się zmian w mikrostrukturze powłoki w stosunku do stanu wyjściowego.

Dalszy wzrost zgorzeliny powoduje tak znaczne zubożenie w aluminium, że strefa podzgorzelinowa składa się prawie wyłącznie z fazy Ni_3Al lub roztworu stałego. Na rys. 4 pokazano mikrofotografię powłoki aluminiowej na łopatkce ze stopu EI867 po eksploatacji. Niewielka zmiana grubości powłoki oraz zachowana początkowa struktura warstwy przejściowej świadczą o tym, że procesy dyfuzyjne na granicy powłoka - materiał podłoża (rozrost powłoki) odgrywają małą rolę w procesie jej degradacji.



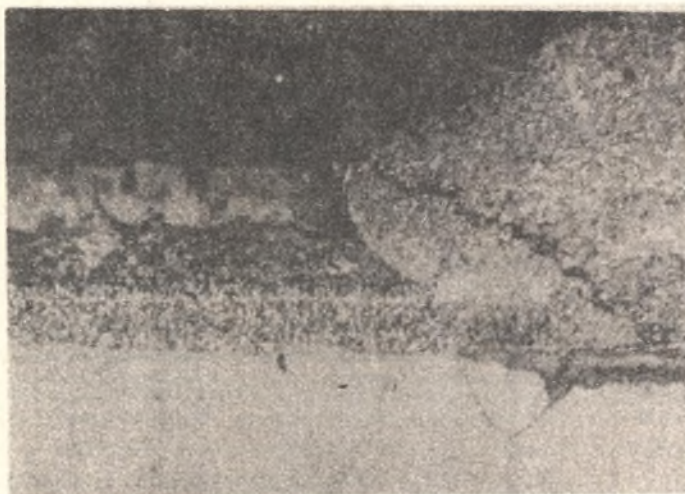
Rys. 5. Obraz rozkładu powierzchniowego Al w dyfuzyjnej powłoce aluminiowej po eksploatacji. Pow. 400x

Na rys. 5 przedstawiono obraz rozmieszczenia aluminium w dyfuzyjnej powłoce aluminiowej na łopatkce ze stopu EI867 po okresie eksploatacji.

Po 500 godzinach badań żaroodporności w temperaturze 1233K stwierdzono wyraźny rozrost powłoki oraz zmiany struktury na granicy z materiałem podłoża.

Wytwarzanie tzw. warstw barierowych hamujących procesy dyfuzyjne w powłoce oraz wprowadzanie pierwiastków ziem rzadkich do powłoki, zwiększających przyczepność zgorzeliny przy cyklicznych zmianach temperatury, komplikuje technologię wytwarzania powłok do granic opłacalności.

Dyfuzyjne powłoki aluminiowe podwyższają odporność żarowytrzymałych stopów niklu na działanie siarczanu sodowego. Wyniki badań otrzymane zarówno w próbie tyglowej (próbka umieszczona w stopionym Na_2SO_4) jak również w przyspieszonej próbie na utlenianie (próbka pokryta Na_2SO_4 natryskowo) wykazały, że atak korozji posiada gwałtowny przebieg dopiero w momencie uszkodzenia powłoki. Mikrostrukturę dyfuzyjnej powłoki aluminiowej otrzymanej na stopie ŻS6K i poddanej działaniu Na_2SO_4 w temperaturze 1223K przedstawiono na rys. 6.



Rys. 6. Mikrofotografia dyfuzyjnej powłoki aluminiowej na stopie żarowytrzymałym po przyspieszonej próbie utleniania w środowisku Na_2SO_4 . Pow. 400x

4. WNIOSKI

1. Zawartość FeAl w mieszaninie nasycającej wywiera znaczący wpływ na koncentrację i rozmieszczenie pierwiastków w dyfuzyjnych powłokach aluminiowych, wytwarzanych na żarowytrzymałych stopach niklu.
2. Niszczenie dyfuzyjnych powłok aluminiowych wytwarzanych na łopatkach turbin gazowych spowodowane jest przede wszystkim utlenianiem i odpryskiwaniem zgorzeliny.
3. Dyfuzyjne powłoki aluminiowe wywierają korzystny wpływ na odporność korozyjną żarowytrzymałych stopów niklu w środowisku Na_2SO_4 .

LITERATURA

- [1] Sims Ch.T., Hagel W.C.: Żaroprochnyje splawy. Metallurgia. Moskwa 1975.
- [2] Sims Ch.T., Hagel W.C.: The Superalloys. Now York, London, Sydney, Toronto 1972.
- [3] Harada Y., Negoro M., Inobe M.: Development of Chromium Diffused Blades for Residual Oil Burning Gas Turbine. Technical Rev. June 1972.
- [4] Felix P., Erdos E.: CVD-Silizium Korrosionsschutz für die Beschauung von Stationären Gasturbinen. Werkstoffe und Korrosion. August 1972, nr 8.
- [5] Lechnert G., Meinhardt H.W.: DEW-Technische Berichte, 1971, t. 11, z. 4, ss. 236-240.
- [6] Jackson M.R., Rairden J.R.: Metalurgical Transactions A, v. 2, November 1977, s. 1697.
- [7] Galmiche P.: Materiaux et. Techniques, April-Mai 1973.
- [8] Goward G.W.: Journal of Metals, 1970, v. 22, nr 10, ss. 31-39.
- [9] Problem międzyresortowy I-22. Sprawozdanie z zadania badawczego 1.10. 1.1976.
- [10] Problem międzyresortowy I-22. Sprawozdanie z zadania badawczego 1.10. 1.1977.
- [11] Gierek A. i in.: Badania nad dyfuzyjnym aluminiowaniem stopów żarowytrzymałych na elementy turbin gazowych. Zeszyty Naukowe Pol. Śl. "Hutnictwo", z. 15, Gliwice 1978.
- [12] Gierek A. i in.: Dyfuzyjne powłoki aluminiowe wytwarzane kontaktową metodą gazową jako zabezpieczenie przed wysokotemperaturowym utlenianiem żarowytrzymałych stopów niklu. Konferencja Naukowo-Techniczna. Technologia przepływowych maszyn wirnikowych. Rzeszów 1978.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ
ПОКРЫТИЙ НА ЖАРОУПОРНЫХ СПЛАВАХ НИКЕЛЯ

Резюме

В работе представлена проблема коррозии жароупорных сплавов на никелевой основе в высоких температурах. Сделан краткий анализ причин разрушения верхних слоёв лопаток газовых турбин. Представлены некоторые результаты исследований контактного газового метода алюминизации сплавов на никелевой основе.

PRODUCTION AND PROPERTIES OF THE DIFFUSIVE ALUMINIUM COATINGS
ON THE CREEP RESISTIVE NICKEL ALLOYS

Summary

The problem of high-temperature corrosion of creep resistive alloys on the basis of nickel is discussed. The brief analysis of causes of destruction (wear) of surface layers of gas turbine blades was carried out. Some results of research on contact gas method of aluminizing alloys on the basis of nickel have been presented.