



**Politechnika
Śląska**

PRACA DOKTORSKA

**Technologiczne podstawy zwiększenia żaroodporności
monokrystalicznego stopu Rene’N5**

mgr inż. Łukasz Pyclik

Wydział Inżynierii Materiałowej

PROMOTOR

**dr hab. inż. Bogusław Mendala, prof. PŚ
Katedra Technologii Materiałowych**

PROMOTOR POMOCNICZY

dr inż. Radosław Swadźba

Sieć Badawcza Łukasiewicz – Górnośląski Instytutu Technologiczny

GLIWICE 2023

Składam serdeczne podziękowania dr hab. inż. Bogusławowi Mendala, prof. PŚ, prof. dr hab. inż. Lucjanowi Swadźba, dr inż. Radosławowi Swadźba, pracownikom firmy Avio Polska oraz mojej rodzinie za cenne uwagi, pomoc i cierpliwość poświęcone dla wsparcia niniejszej pracy.

Spis treści

1	Wstęp	7
2	Przegląd literatury	11
2.1	Wymagania stawiane elementom silników lotniczych	12
2.2	Materiały wykorzystywane w konstrukcji silników lotniczych	17
2.3	Charakterystyka monokrystalicznego nadstopu niklu drugiej generacji Rene’N5.....	24
2.4	Metody ochrony elementów turbin silników lotniczych.....	29
2.5	Podsumowanie przeglądu literatury	52
3	Cel i zakres pracy	54
3.1	Zakres działalności firmy Avio Polska	54
3.2	Charakterystyka pokrywanych elementów	56
3.3	Warstwa ochronna po próbie silnikowej	57
3.4	Problem technologiczny	61
4	Metody badawcze	63
4.1	Technologia	63
4.2	Kontrola.....	69
4.3	Kryteria odbioru warstw	70
4.4	Materiały do badań.....	78
4.5	Charakterystyka warstw ochronnych otrzymanych w procesie wyjściowym.....	89
4.6	Podsumowanie badań nad wyjściowym procesem aluminiowania.....	100
5	Badania nad efektywnością osadzania warstw aluminidkowych	103
5.1	Podstawy technologii aluminiowania.....	103
5.2	Zmodyfikowany proces przemysłowy w Avio Polska.....	118
5.3	Charakterystyka warstw ochronnych otrzymanych w procesie zmodyfikowanym	120
5.4	Podsumowanie badań nad modyfikacją procesu aluminiowania	127
6	Badania nad dalszym zwiększeniem odporności na utlenianie	131
6.1	Procesy technologiczne	131
6.2	Charakterystyka warstw aluminidkowych modyfikowanych platyną.....	133
6.3	Demonstrator technologii	140
7	Wnioski końcowe.....	144

Wstęp

8	Bibliografia	147
9	Spis rysunków	153
10	Spis tabel	162
	Streszczenie	164

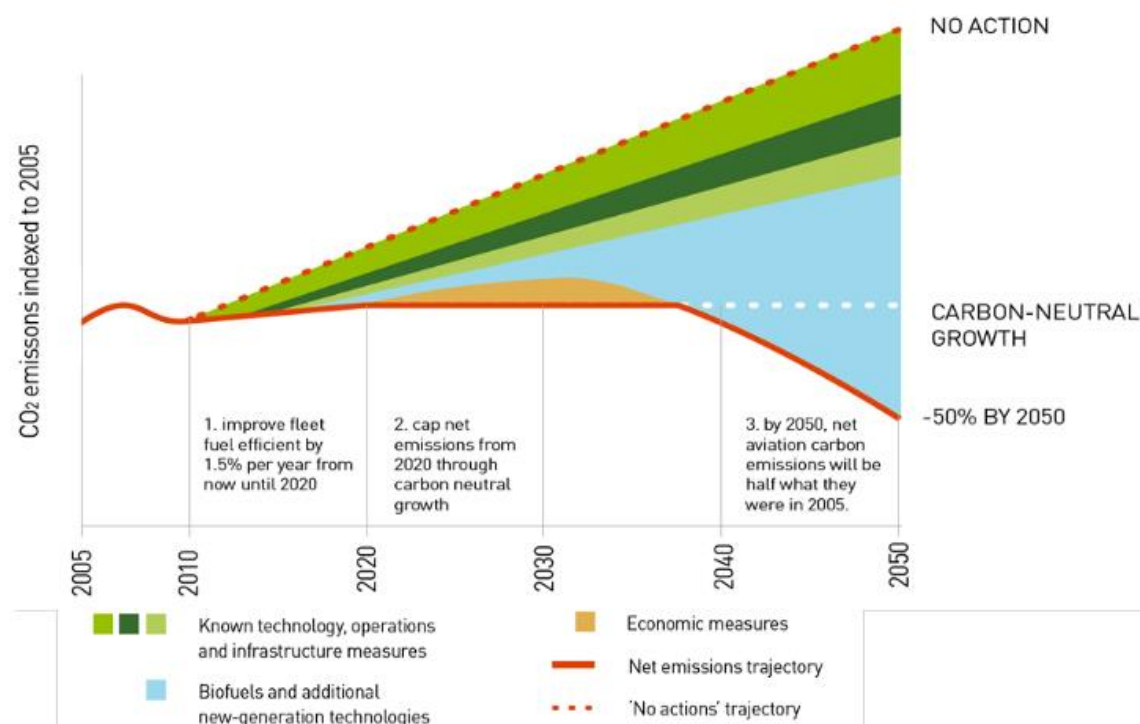
Spis skrótów:

APS	Atmospheric Plasma Spraying	Atmosferyczne natryskiwanie plazmowe
BSE	Back-scattered Electron Detector	Elektrony wstecznie rozproszone
CNC	Computerized Numerical Control	Wysoko precyzyjne obrabiarki numeryczne
CVD	Chemical Vapour Deposition	Chemiczne osadzanie z fazy gazowej
DBTT	Ductile-to-Brittle Transition Temperature	Temperatura przejścia między stanem kruchym i ciągliwym
DS	Direct Solidification	Krystalizacja kierunkowa
EB-PVD	Electron Beam Physical Vapor Deposition	Fizyczne osadzanie z odparowaniem wiązką elektronów
EBSD	Electron Backscatter Diffraction	Dyfrakcja elektronów wstecznie rozproszonych
EDS	Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy	Spektrometr rentgenowski z dyspersją energii
EQ	Equixed Grains	Ziarna polikrystaliczne
FCC	Face centered cell	struktura komórkowa ściennie centrowana
HTLA	High Temperature Low Activity	Wysoko temperaturowy, nisko aktywny (proces aluminiowania)
LCF	Low Cycle Fatigue	Zmęczenie nisko cyklowe
LPPS	Low Pressure Plasma Spraying	Niskociśnieniowe natryskiwanie plazmowe
LPT	Low Pressure Turbine	Turbina niskiego ciśnienia
LTHA	Low Temperature High Activity	Nisko temperaturowy, wysoko aktywny (proces aluminiowania)
Nf	Number of cycles to failure	Liczba cykli do zniszczenia próbki
RE	Reactive Elements	Pierwiastki reaktywne
REACH	Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals	Rejestracja, ocena, udzielanie zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów

SAF	Sustainable Aviation Fuels	Zrównoważone paliwa lotnicze
SE	Secondary Electrons	Elektrony wtórne
SEM	Scanning Electron Microscopy	Skaningowa mikroskopia elektronowa
SPS	Suspension Plasma Spraying	Natryskiwanie plazmowe z zawiesiny
SRZ	Secondary Reaction Zone	Strefa wtórnej reakcji
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy	Skaningowo transmisyjna mikroskopia elektronowa
SX	Single Crystal	Monokryształ
TBC	Thermal Barrier Coating	Powłokowe Bariery Ciepne
TCP	Topologically Close Pack	Fazy topologicznie zwarte
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia	Tlenek cyrkonu ZrO_2 stabilizowany tlenkiem itru Y_2O_3
VPA	Vapor Phase Aluminizing	Aluminiowanie z fazy gazowej
VPS	Vacuum Plasma Spraying	Próżniowe natryskiwanie plazmowe

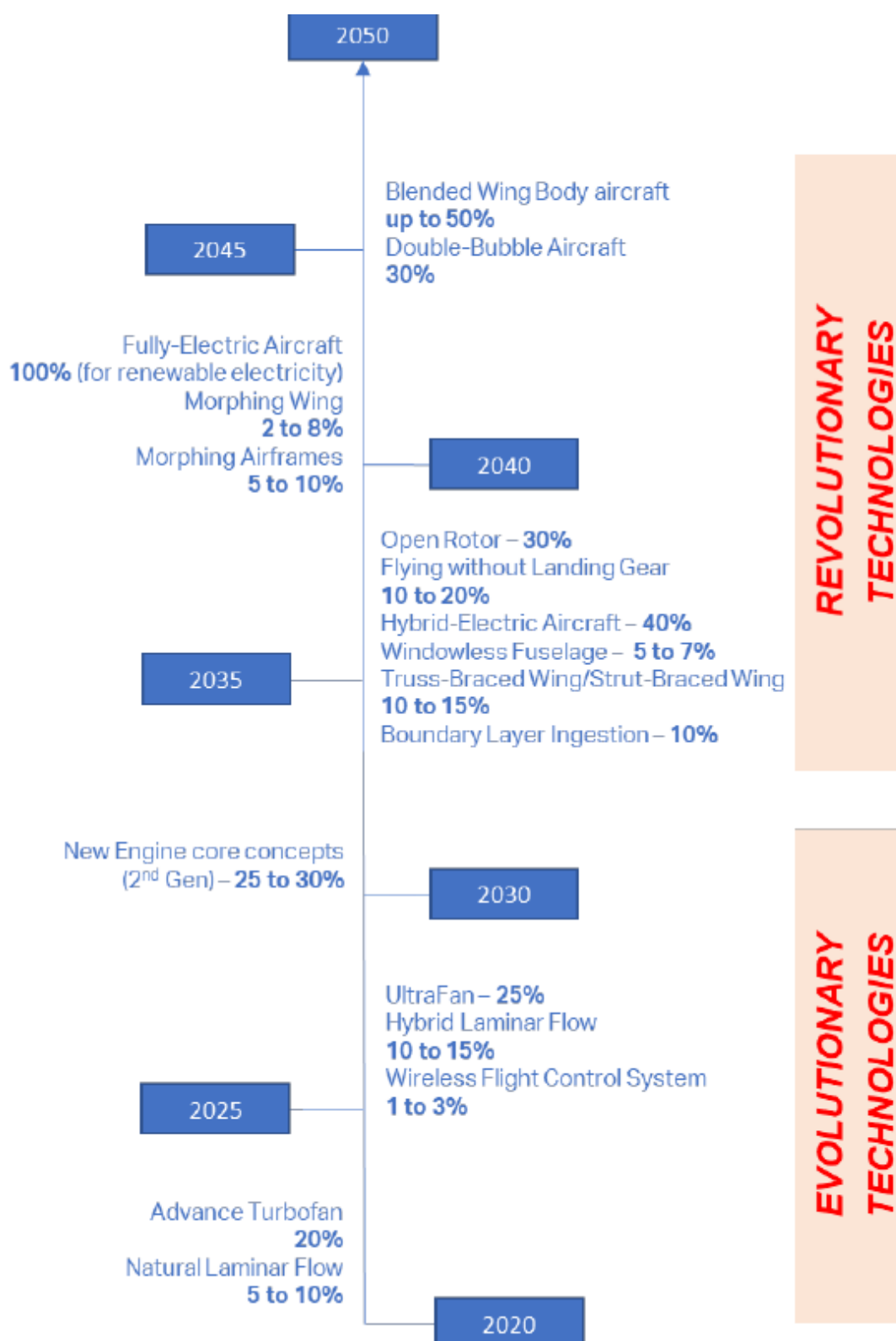
1 Wstęp

W 2019 roku Międzynarodowe Zrzeszenie Przewoźników Powietrznych (ang. International Air Transport Association = IATA) opublikowało podsumowanie aktualnego stanu wiedzy pt. „Aircraft Technology Roadmap to 2050” będącego zapowiedzią trzydziestoletniego planu rozwoju technologii lotniczych, gdzie głównym motorem napędowym zmian jest zerowa emisja CO₂ i związków typu NO_x. Z zaproponowanego schematu redukcji dwutlenku węgla wynika jednoznacznie, że przedstawiony cel nie zostanie osiągnięty bez rozwoju nowych, zaawansowanych technologii lotniczych, co ilustruje Rys. 1.



Rys. 1. Plan redukcji emisji CO₂ zaproponowany przez IATA. [1]

Ta światowa organizacja handlowa skupiająca 290 przewoźników wykorzystujących linie lotnicze wskazała, że istotny przełom w technologiach lotniczych związanych z oszczędnością paliwa będzie następował średnio co 5 lat. Główne kamienie milowe zostały zilustrowane na Rys. 2 [1].



Rys. 2. Harmonogram oczekiwanych przyszłych ulepszeń w zakresie oszczędności paliwa w porównaniu z poprzednimi samolotami lub silnikami tej samej kategorii zaproponowany przez IATA. [1]

Firma Rolls-Royce pracuje obecnie nad kolejną generacją silników turbowentylatorowych w technologii UltraFan umożliwiającą redukcję zużycia paliwa o 25% w porównaniu z pierwszą generacją silników Trent, otwierając możliwość wykorzystywania nawet 100% paliw pochodzących ze źródeł alternatywnych do kopalnych (Sustainable Alternative Fuels – SAF) [2].

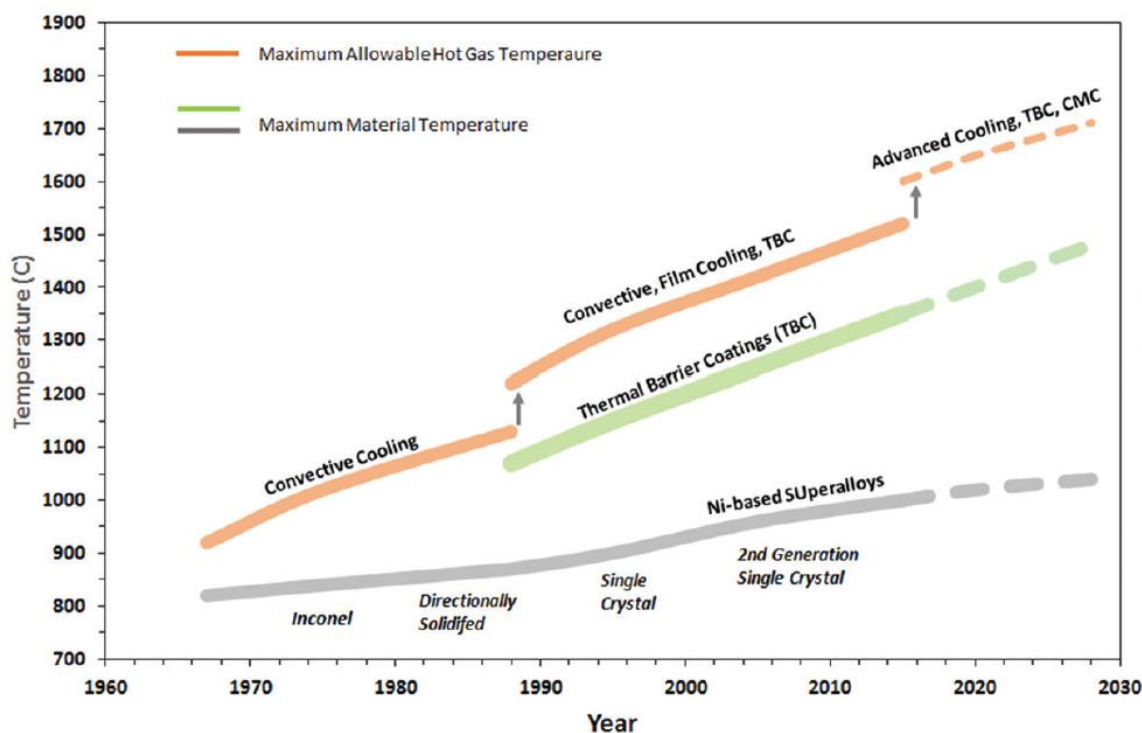
Grupa CFM International będąca własnością General Electric Aerospace (GEA) i Safran Aircraft Engines (SAE) rozpoczęła pracę nad nową architekturą silników turbowentylatorowych dla samolotów wąskokadłubowych pod szyldem CFM RISE (Revolutionary Innovation for Sustainable Engines). Innowacyjne, jak na dziś, podejście do ułożenia płatów wentylatora ilustruje Rys. 3. Nowy silnik będzie o 20% bardziej wydajny niż wdrożona niedawno rodzina silników CFM LEAP, ma on także posiadać możliwość działania na 100% SAF [3].



Rys. 3. Koncepcja architektury nowego silnika CFM RISE wraz z jego prekursorami. [3]

Poszukiwanie alternatywnych źródeł zasilania silników ukierunkowuje rozwój napędów w stronę nowych warunków eksploatacji i ekspozycji na nowe zjawiska degradacji. Oczekiwania w stosunku do aktualnie stosowanych materiałów rosną, dlatego nieustannie trwają prace nad ich rozwojem pod kątem właściwości, kosztów wytwarzania, obróbki, naprawy, regeneracji i recyklingu.

Projektowanie nowych elementów lotniczych od zawsze bazowało na materiałach. Prawdziwą rewolucją w ich postrzeganiu było zastosowanie odpowiednio dobranych powłok ochronnych i modyfikacji powierzchni. Rozwój warstw ochronnych i barier cieplnych jest przykładem rozwiązań, które pozwoliły zwiększyć temperaturę pracy materiału podłoża o ponad 300°C, co przedstawiono na Rys. 4. Jak sugeruje D.R. Clarke ten kierunek rozwoju pozwoli w przyszłości osiągnąć wzrost temperatury eksploatacji o kolejne 100°C [4].



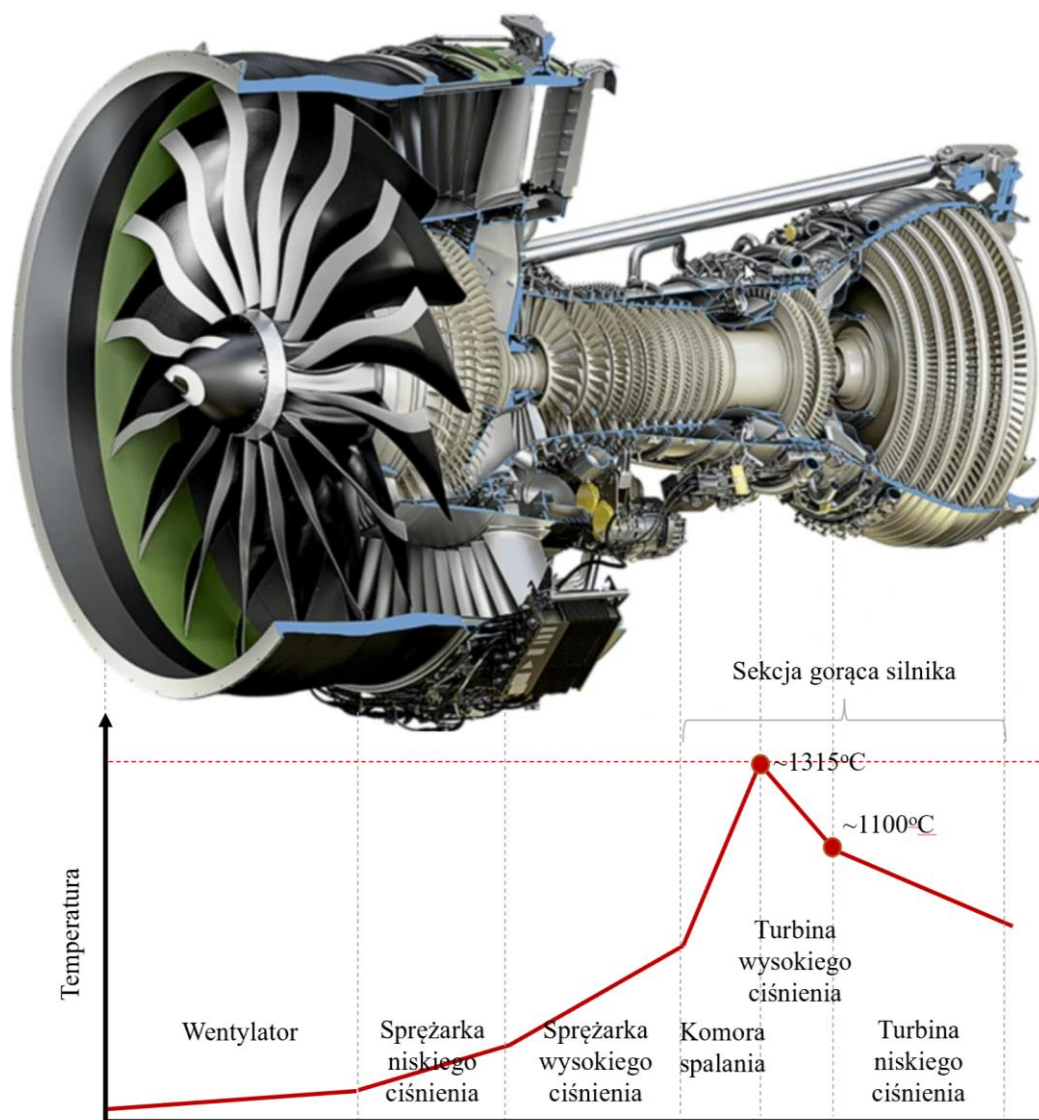
Rys. 4. Rozwój materiałów stosowanych na elementy silników lotniczych związany z opracowaniem nowych rodzajów powłok oraz metod chłodzenia komponentów [4]

Z punktu widzenia istotności elementów, modyfikacje powierzchniowe przyczyniają się do wzrostu właściwości środowiskowych i mechanicznych poprzez zastosowanie określonych pierwiastków tylko w obszarach, gdzie są one niezbędne. Ma to istotny wpływ zwłaszcza na koszty materiałów. Dalszy rozwój tych metod jest niezbędny, aby branża lotnicza nadal mogła się rozwijać i aby można było spełnić wymogi konstrukcyjne.

W procesie rozwoju materiałów należy uwzględniać ryzyka (np. ograniczenie wykorzystania pierwiastków ziem rzadkich, dyrektywa REACH, łańcuchy dostaw itp.). W aktualnej sytuacji geopolitycznej nowego wydzźwięku nabiera strategia bezpieczeństwa łańcuchów dostaw. W tym kontekście, rośnie presja na eliminowanie zastosowania pierwiastków trudnodostępnych lub pochodzących głównie z krajów uznawanych za ryzykowne.

2 Przegląd literatury

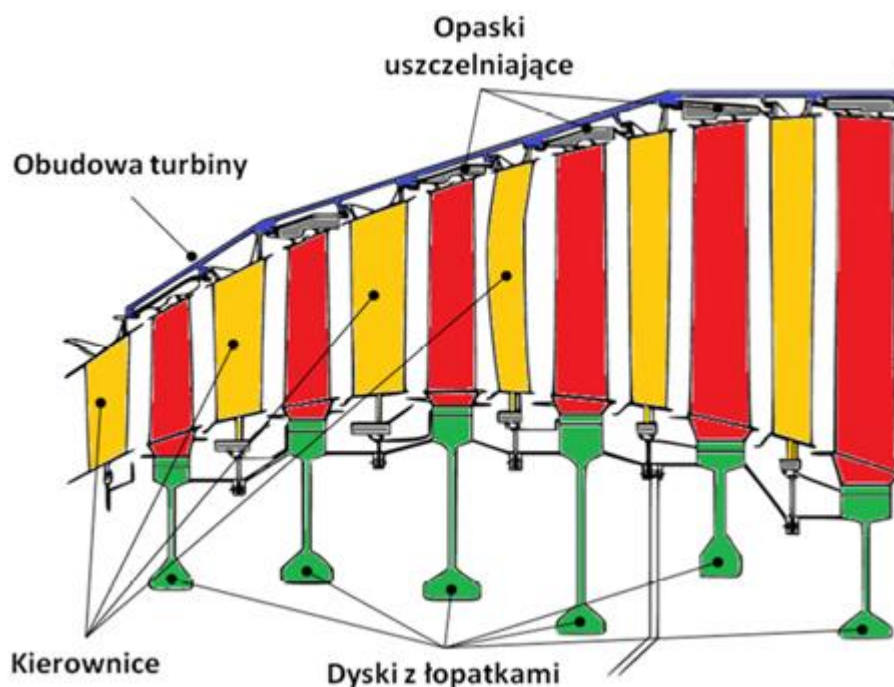
Aktualnie, większość szeroko- i wąsko-kadłubowych samolotów wykorzystuje silniki turbowentylatorowe, których główne elementy oraz schematyczny rozkład temperatury na ich przekroju przedstawiono na Rys. 5. Sekcja sprężarek zbudowanych z wirujących łopatek nadaje powietrzu wlotowemu wysokie ciśnienie, które jest włączane do komory spalania, gdzie miesza się z paliwem. Następnie mieszanina ta jest spalana. Gazy wylotowe przechodzą przez część turbinową wprawiając w ruch łopatki połączone z wałem i sprężarką. Gazy wylotowe zapewniają ciąg. Jak we wszystkich silnikach cieplnych, wydajność silnika lotniczego jest zależna od temperatury gazów na wylocie – im wyższa temperatura tym więcej energii uzyskano z paliwa [5].



Rys. 5. Wygląd silnika GE9X [6] oraz schemat rozkładu temperatury w silniku turbowentylatorowym [7].

Rys. 6 przedstawia podstawowe podzespoły wchodzącymi w skład turbiny:

1. Dyski wraz z łopatkami (ang. disks & blades),
2. Kierownice gorących gazów (ang. vanes),
3. Opaski uszczelniające-osłaniające (ang. shrouds)
4. Obudowa zewnętrzna (ang. casing).



Rys. 6. Przekrój poprzeczny turbiny niskiego ciśnienia [8].

2.1 Wymagania stawiane elementom silników lotniczych

Podstawowymi wymaganiami stawianymi materiałom wykorzystywanym w silnikach lotniczych są:

1. Żarowytrzymałość i żaroodporność,
2. Odporność na korozję wysokotemperaturową,
3. Wysoka wytrzymałość właściwa (wytrzymałość odniesiona do gęstości),
4. Stabilność i powtarzalność właściwości mechanicznych,
5. Podatność do przygotowania półfabrykatów znanymi metodami produkcyjnymi.

[9]

Elementy pracujące w strefie gorącej silnika, a w szczególności w obszarze przepływu gazów, są narażone na zmęczenie termiczne, utlenianie i korozję wysokotemperaturową [10], dlatego od materiałów stosowanych na nie wymaga się dużej żaroodporności i żarowytrzymałości.

Główne parametry pracy elementów sekcji gorącej silnika i wynikające z nich problemy eksploatacyjne prezentuje Tab. 1.

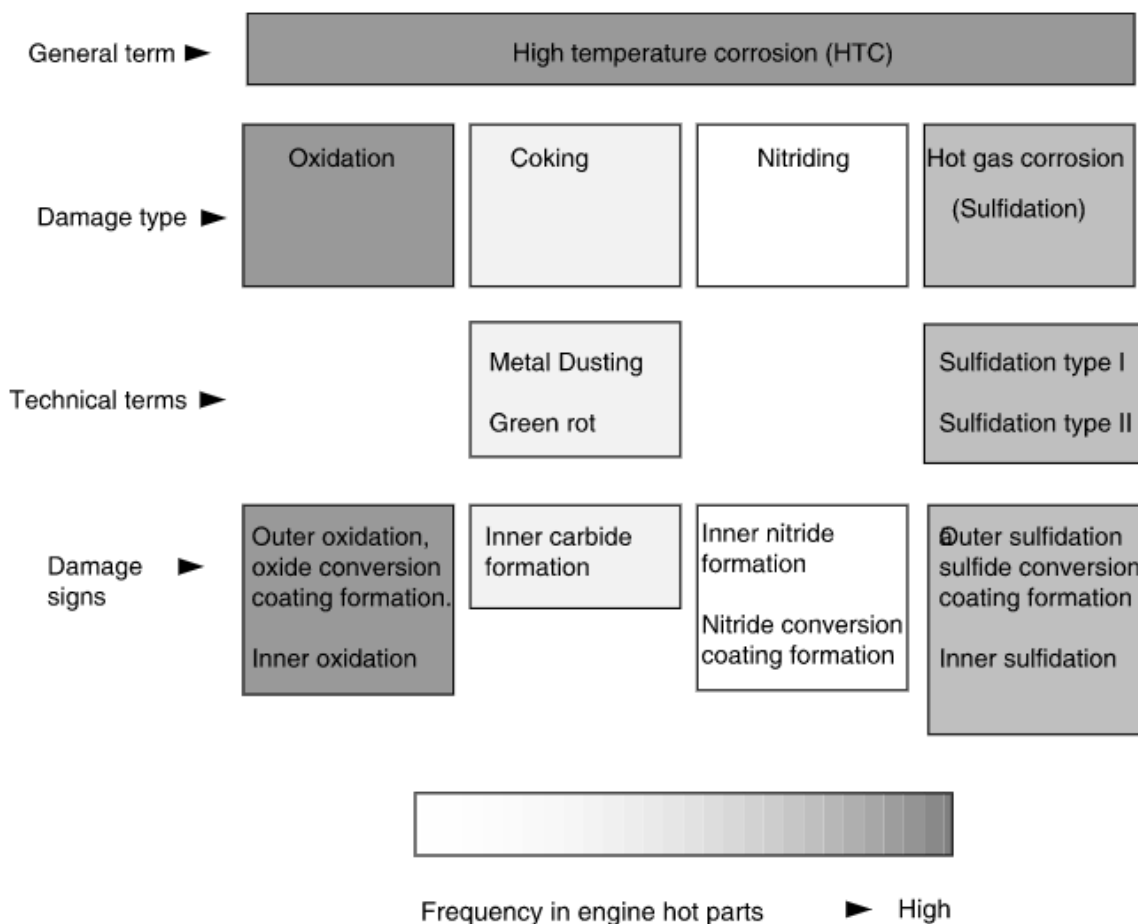
Tab. 1. Elementy sekcji gorącej silnika wraz z typowymi parametrami pracy i głównymi problemami eksploatacyjnymi. [11]

Element	Typowe parametry pracy			Główne problemy
	Temperatura [°C]	Napężenia [MPa]	Żywotność do pierwszego serwisu [cykli]	
Łopatk	900-1050	140-210	5000	Odporność na pełzanie, stabilność, korozja wysokotemperaturowa, zmęczenie cieplne
Kierownice	950-1100	37-70	5000	Zmęczenie termiczne, korozja wysokotemperaturowa
Dyski	400-650	420-1050	15000	Zmęczenie niskocyklowe, korozja wysokotemperaturowa
Komora spalania	850-1100	20-35	4000	Zmęczenie cieplne, utlenianie

Korozja wysokotemperaturowa metali i stopów w podwyższonych temperaturach jest złożonym procesem cieplno-chemicznym polegającym na reakcji tlenu z metalem oraz dyfuzji atomów przez warstwę tlenków. Jest ściśle związana ze skłonnością stopów do tworzenia zgorzeliny, która powinna być ciągłą, szczelną warstwą, dokładnie przylegającą do metalicznego rdzenia, która utrudnia dyfuzję utleniacza i jonów metalu [12].

Łopatk i kierownice turbiny silnika turbowentylatorowego są szczególnie narażone na działanie spalin oraz zanieczyszczeń pochodzących zarówno z paliwa i środowiska, w którym silnik jest eksploatowany.

Jeden z głównych podziałów korozji wysokotemperaturowej rozróżnia cztery główne typy uszkodzeń, które przedstawiono na Rys. 7:

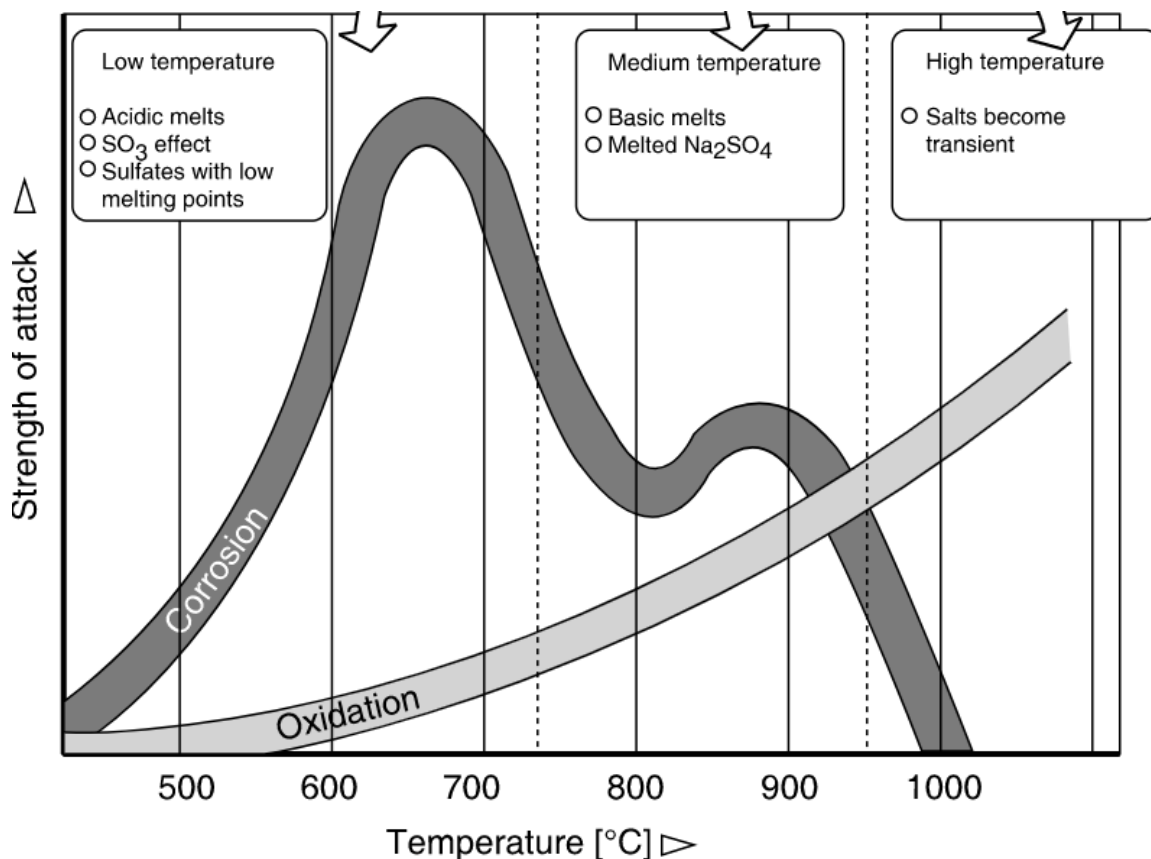


Rys. 7. Podział korozji wysokotemperaturowej [13].

Korozja wysokotemperaturowa z udziałem siarki (hot corrosion) dzieli się na dwa typy przedstawione na Rys. 8. Typ I występuje w temperaturze powyżej 800°C, natomiast Typ II w temperaturach między 600°C a 800°C. Są one związane z rodzajem oddziaływania agresywnego środowiska. Podstawowym mechanizmem degradacji, spowodowanym działaniem korozji jest zniszczenie ochronnej warstwy tlenkowej poprzez roztopienie soli zawierających głównie: sód, wanad, magnez, wapń i siarkę pochodzących ze spalane go paliwa oraz z zanieczyszczeń w powietrzu dolotowym. Proces korozji wysokotemperaturowej z udziałem siarki jest zdecydowanie zależny od warunków otoczenia, eksploatacji. Mechanizm uszkodzeń spowodowanych tym zjawiskiem opisuje schemat:

1. Materiał podłoża, nadstop na bazie niklu jest zwykle chroniony zwartą powłoką Cr_2O_3 , której siarka nie może przeniknąć,
2. Pod wpływem roztopionej soli, warstwa tlenkowa pęka, co pozwala na penetrację siarki przez powłokę,

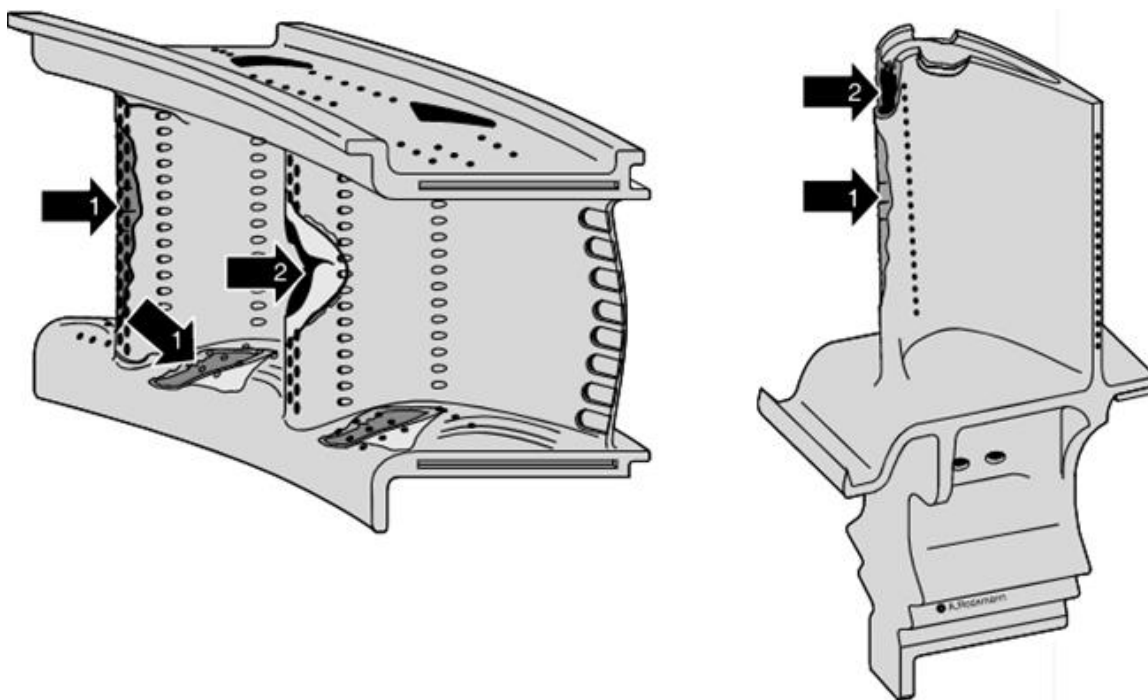
3. Jony metali w roztopionej soli zamieniają się miejscami z Cr i degradują warstwę Cr_2O_3 , umożliwiając dyfuzję siarki do wewnątrz,
4. Siarka, która wniknęła w materiał bazowy, uniemożliwia budowę warstwy ochronnej,
5. Materiał bazowy degraduje w procesie przyspieszonego utleniania [14].



Rys. 8. Wpływ temperatury na rodzaj i intensywność korozji wysokotemperaturowej [14].

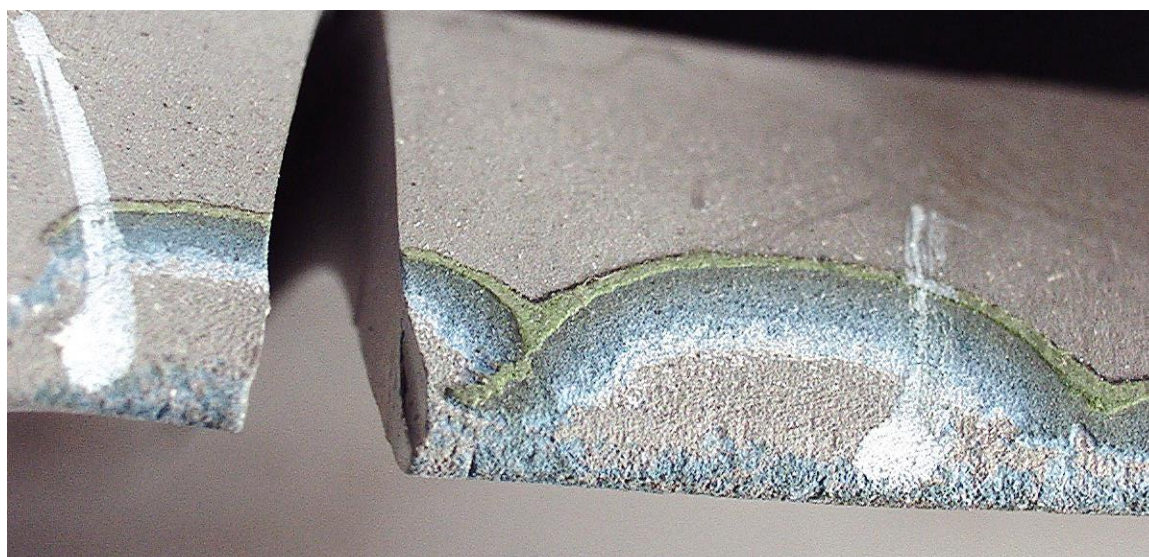
Łopatk i kierownice pracujące na wlocie do turbiny w sekcji gorącej silnika turbowentylatorowego są narażone na działanie temperatur powyżej 1100°C , co prowadzi do powstawania na nich warstw tlenkowych, takich jak tlenek glinu i tlenek chromu.

Wahania temperatury w strefie przepływu gazu na obwodzie i w kierunku promieniowym w turbinie wysokiego ciśnienia mogą być znacznie większe niż 100°C . Powoduje to ekstremalne obciążenia termiczne, które mogą doprowadzić do pęknięcia warstwy tlenkowej na skutek powstałych naprężeń, w wyniku czego proces utleniania może postępować, aż do materiału podłoża. Rys. 9 prezentuje schemat takiej degradacji.



Rys. 9. Poglądowa degradacja warstwy ochronnej i materiału podłoża kierownicy i łopatki pod wpływem utleniania [14].

Jeśli powłoka odporna na utlenianie ulegnie znacznym uszkodzeniom termicznym (strzałka „1”), można zaobserwować powstawanie ciemnych i/lub zielonych tlenków (np. „orange peels”), przedstawionych na Rys. 10. Jeżeli materiał podłoża zostaje osłabiony (strzałka „2”), prowadzi to do powstania mikropęknięć i ich propagacji w wyniku innych mechanizmów – np. zmęczenia [14].

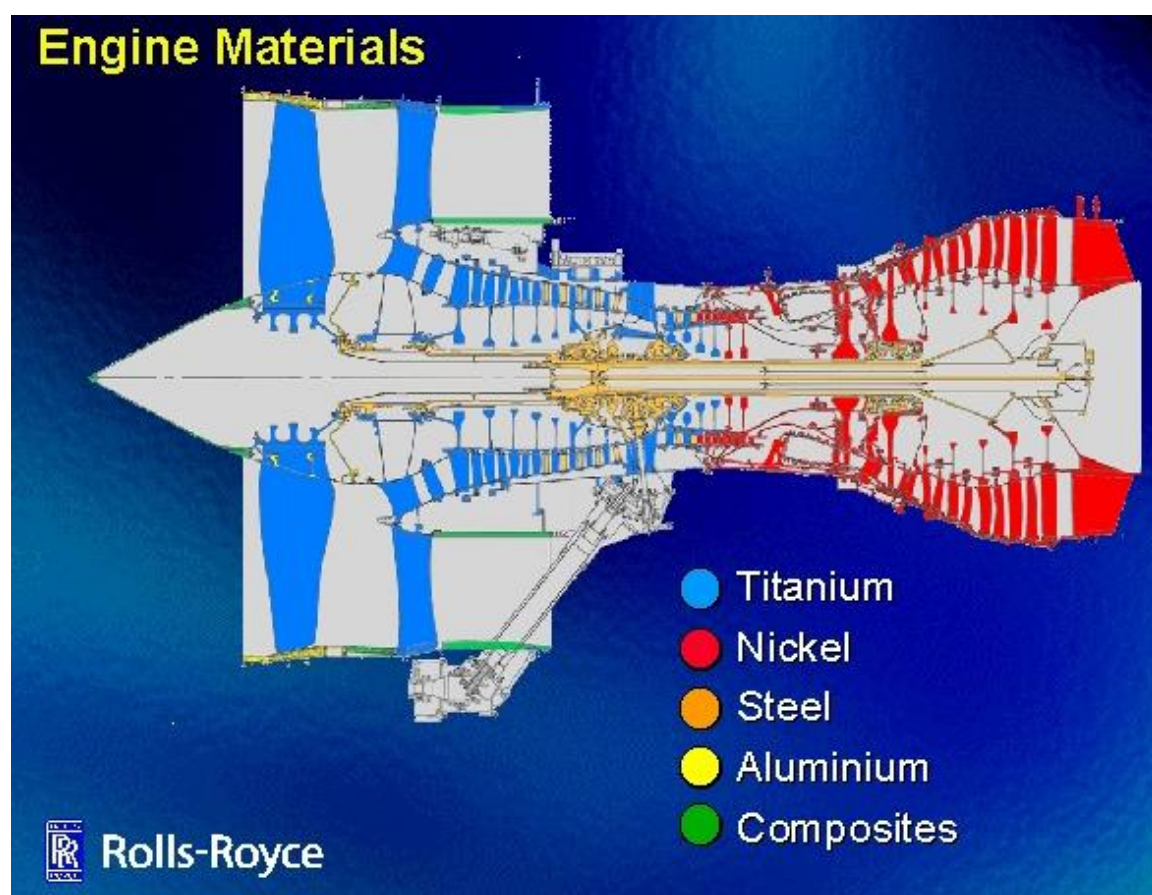


Rys. 10. Degradacja warstwy ochronnej i bazowego materiału pod wpływ procesu utleniania [badania własne].

2.2 Materiały wykorzystywane w konstrukcji silników lotniczych

Ogólna charakterystyka

Ze względu na różnorodność funkcji elementów używanych w silnikach turbowentylatorowych, zakres stosowanych materiałów jest równie szeroki. Podstawowe grupy materiałów zostały wyszczególnione na Rys. 11.



Rys. 11. Materiały wykorzystywane w silniku turbowentylatorowym na przykładzie silnika Rolls-Royce Trend. [15]

Dobierając materiały należy uwzględnić w jakiej temperaturze będą pracowały wytwarzane z nich części. O przydatności materiałów decydują nie tylko ich właściwości wytrzymałościowe, ale również właściwości użytkowe (eksploatacyjne).

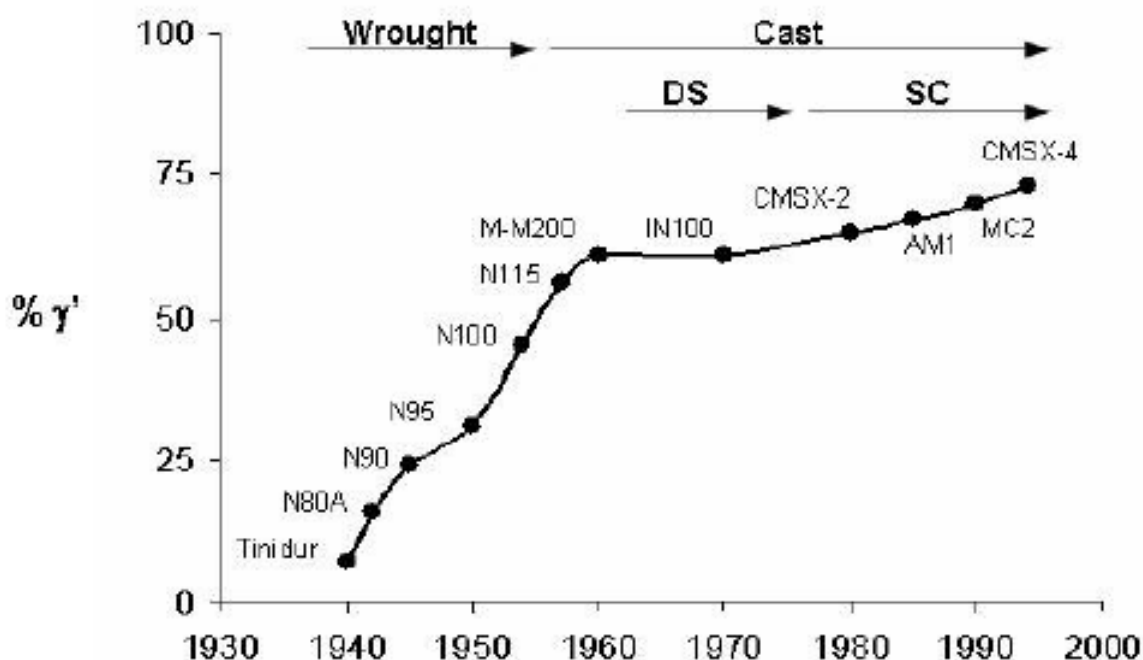
Materiały wykorzystywane na elementy łopatek i kierownic turbiny silnika lotniczego

Części turbin mogą nagrzewać się do temperatury 1100°C. Najgorętszą sekcją turbiny jest strefa przepływu gazu, w której ulokowane są łopatki i kierownice wykonywane z nadstopów niklu, najczęściej metodą odlewania precyzyjnego [9].

Nadstopy na bazie niklu zazwyczaj zawierają do 12 pierwiastków stopowych, jednak podstawą jest układ niklowo-aluminiowy, a w szczególności fazy:

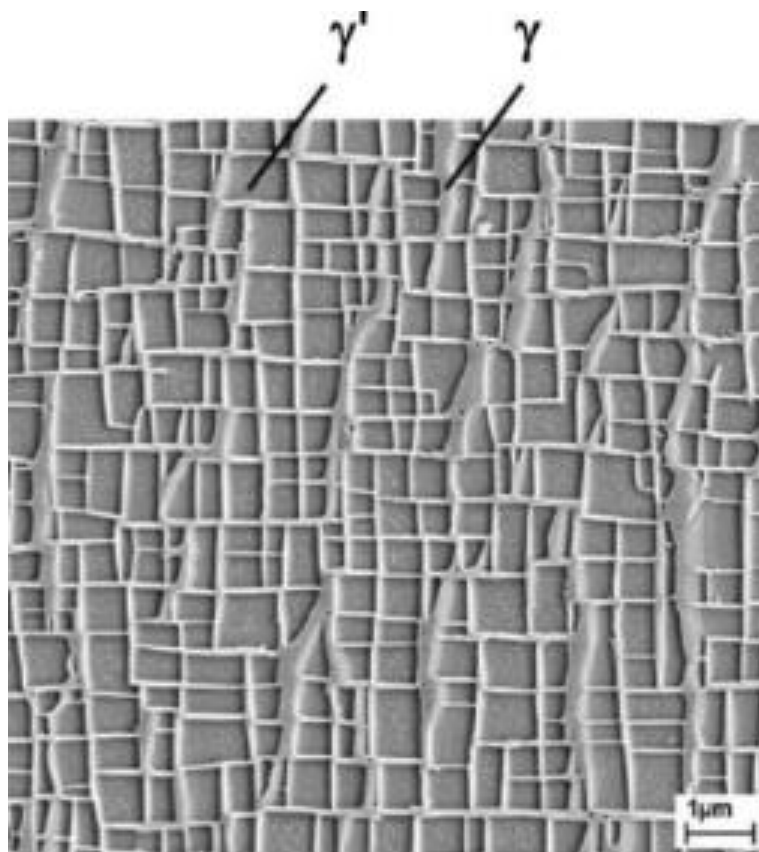
1. Roztwór stały Ni(Co,Cr,Ru,Mo,W), faza γ ,
2. $Ni_3(Al,Ti,Ta,Nb)$, faza γ' [16].

Wysoka objętościowa zawartość fazy γ' jest kluczem do otrzymania wysokich właściwości mechanicznych, odporności na pełzanie nadstopów niklu. Jak pokazuje Rys. 12, wraz z rozwojem stopów stosunek objętościowego udziału fazy γ' rósł do osiągnięcia optimum między 70 i 80% roztworu [17].



Rys. 12. Wzrost objętościowego udziału fazy gamma prim w nadstopach niklu otrzymanych różnymi procesami na przestrzeni lat [17].

Dyslokacje powstałe na skutek działania temperatur bądź naprężeń przemieszczają się między wydzieleniami fazy γ' , czyli w przestrzeniach zajmowanych przez fazę γ , dlatego tak istotnym jest zachowanie odpowiednich proporcji między fazami. Idąc dalej, optymalna mikrostruktura stopów powinna składać się z drobnych wydzieleni fazy γ' oraz bardzo wąskich korytarzy osnowy fazy γ [5] jak pokazano to na Rys. 13.



Rys. 13. Przykładowa mikrostruktura nadstopów niklu. Prostokątne wydzielenia fazy γ' w osnowie fazy γ .

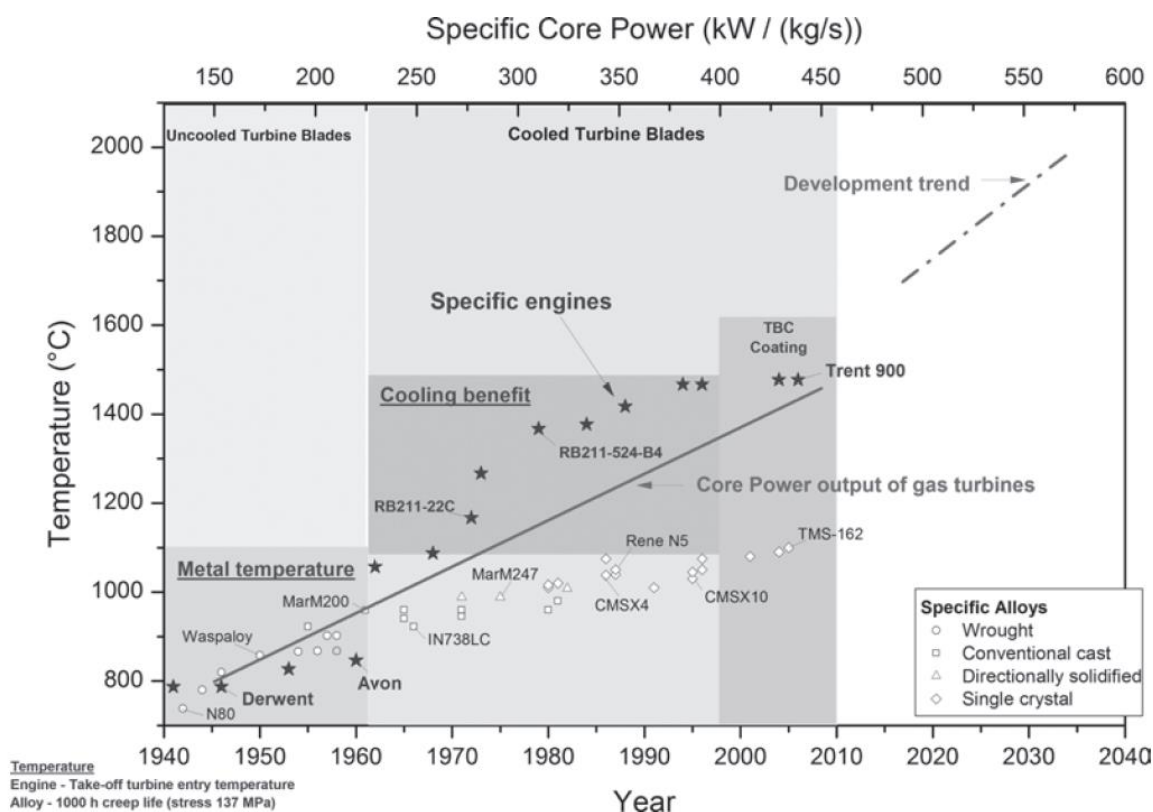
Obecność pierwiastków jak Mo, W, Nb i Re wzmacnia fazy γ w roztworze stałym. Natomiast dodatki takie jak Ti, Ta i Nb przyczyniają się do powstawania i wzmacniania fazy γ' , $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti}, \text{Ta}, \text{Nb})$. Dodatek Cr, Y i La zazwyczaj poprawia właściwości utleniające i/lub korozyjne poprzez budowanie przyczepnej, wolno rosnącej zgorzeli tlenku glinu. Kilka pierwiastków stopowych dodawanych jest w małych ilościach w celu kontroli struktury ziarnowej mającej wpływ na właściwości mechanicznych. Wprowadzanie B, C, Hf i Zr powoduje tworzenie się borków lub węglików, które często umiejscowione są na granicach ziaren [18]. Tab. 2 przedstawia wpływ pierwiastków stopowych w materiałach wykorzystywanych w przemyśle lotniczym ze szczególnym uwzględnieniem nadstopów na osnowie niklu.

Tab. 2. Rola pierwiastków stopowych w nadstopach. (5)

Efekt (wpływ dodatków)	Nadstopy na osnowie		
	Ni	Co	Fe
Umocnienie roztworowe	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta	Nb, Cr, Mo, Ni, W, Ta	Cr, Mo
Stabilizacja fazy γ		Ni	C, W, Ni
Tworzenie węglików:			
MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb	Ti	Ti
M ₇ C ₃	Cr	Cr	
M ₂₃ C ₆	Cr, Mo, W	Cr	Cr
M ₆ C	Mo, W	Mo, W	Mo
Tworzenie węglikoazotków typu M(C,N)	C, N	C, N	C, N
Tworzenie fazy γ Ni ₃ (Al,Ti)	Al, Ti		Al, Ti, Ni
Opóźnianie tworzenia fazy η (Ni ₃ Ti)			Al, Zr
Podwyższenie temperatury solvus fazy γ	Co		
Tworzenie faz metalicznych umacniających wydzieleniowo	Al, Ti, Nb	Al, Ti, Mo, W, Ta	Al, Ti, Nb
Dyspersyjne umacnianie tlenkami	ThO ₂ , Al ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃		Y ₂ O ₃
Odporność na utlenianie	Al, Cr	Al, Cr	Cr
Zwiększenie odporności na korozję wysokotemperaturową	La, Th	La, Th, Y	La, Y
Odporność na nasiarczanie	Cr	Cr	Cr
Zwiększenie odporności na pełzanie	B		B
Wzrost odporności na pękanie	B	B, Zr	B
Umocnienie granic ziarn	B, C, Zr, Hf		

Rozwój stopów żarowytrzymałych

Rozwój rynku lotniczego pociągnął za sobą prace nad nowymi materiałami. Przeskok jaki dokonał się przez ostatnie 80 lat pozwolił zwiększyć temperaturę pracy elementów lotniczych niemal dwukrotnie jak pokazano na Rys. 14.

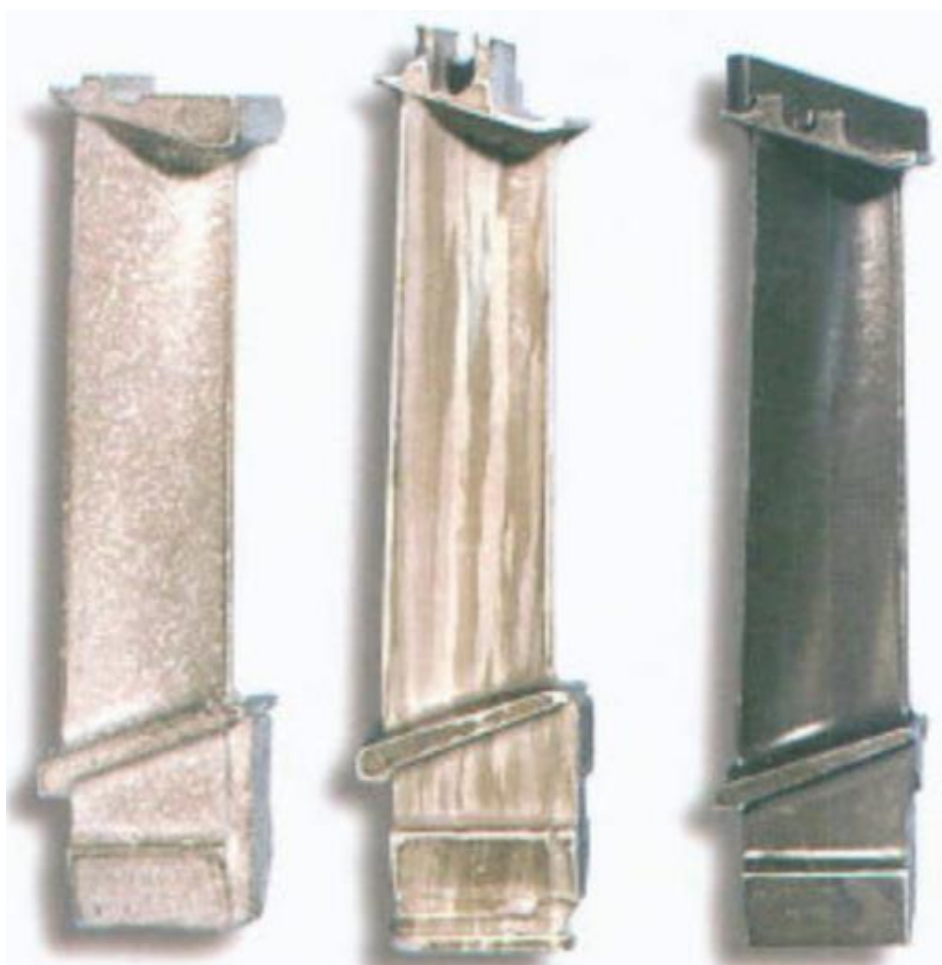


Rys. 14. Rozwój nadstopów na bazie niklu na przestrzeni lat. [19]

Pierwszy okres rozwoju bazował na zmianie mikrostruktury nadstopów. Konwencjonalne odlewnictwo precyzyjne zastąpiono monokryształizacją wspomaganą przez odpowiedni dobór składu chemicznego.

Powszechność stosowania materiałów polikrystalicznych (EQ - Rys. 15a) bazowała na prostocie, nie wymagała żadnej szczególnej kontroli procesu. Struktura ziarna zależała od ścieżki krzepnięcia rozpoczynającej się zwykle w najcieńszym przekroju profilu łopatki, krawędzi spływu.

Najnowsze elementy turbin wykonywane są z monokryształu (SX) niklu. Strukturę taką prezentuje Rys. 15c. Znajdują one szerokie zastosowanie w turbinach wysokociśnieniowych oraz w najgorętszych częściach turbin niskociśnieniowych, gdzie temperatura pracy może wzrosnąć nawet do 1150°C. Brak obecności granic ziaren blokuje ścieżki dyfuzji, dlatego ich odporność na pełzanie jest polepszona. Inną modyfikacją ziarna pozwalającą na produkcji elementów do silników lotniczych jest krystalizacja kierunkowa (DS) - Rys. 15b. Struktura składa się z kilku kolumnowych ziaren. Zwiększenie właściwości uzyskuje się poprzez ustawienie granic w większości równoległe do głównej osi naprężeń wynikających z warunków pracy łopatek i kierownic.



Rys. 15. Podstawowe rodzaje struktur ziaren występujących w nadstopach niklu: a) polikryształ, b) ziarna krystalizacji kierunkowej i c) monokryształ. [20]

W następnej generacji elementów zastosowano opracowaną możliwość zmian geometrycznych wprowadzających wewnętrzne systemy chłodzenia. Aktualne rozwiązania bazują na technologii z lat 2000, która wprowadziła trzeci element: zaawansowane powłokowe bariery cieplne – TBC.

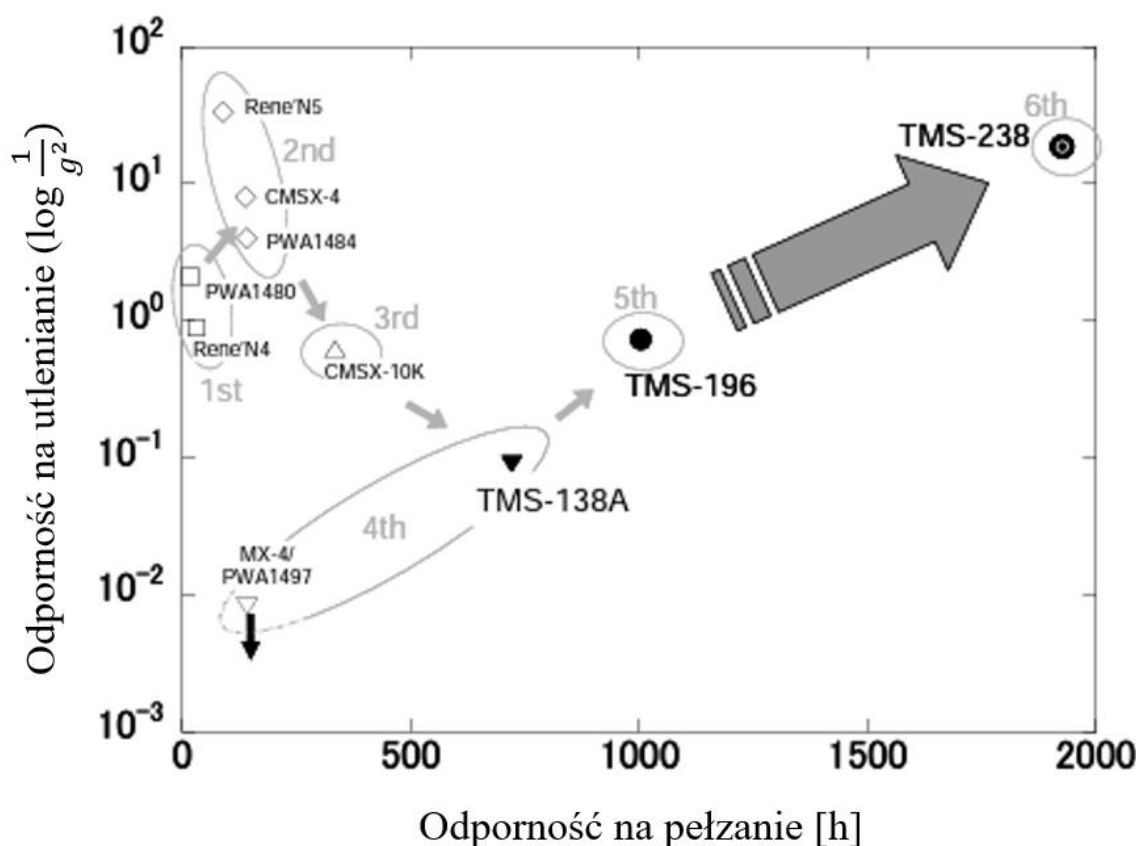
Rozwój nadstopów niklu, który dokonał się poprzez modyfikacje składu chemicznego materiałów i dobór odpowiednich pierwiastków przedstawia Tab. 3, w której zebrano wybrane monokrystaliczne nadstopy niklu podzielone na generacje.

Tab. 3. Skład chemiczny wybranych monokrystalicznych nadstopów na osnowie niklu reprezentujących generacje od 1 do 6. [21] [22].

	Cr	Co	Mo	W	Al	Ti	Ta	V	Nb	Hf	Re	Ru
1 st generation												
AM1	8	6	2	6	5.2	1.2	9	-	-	-	-	-
AM3	8	6	2	5	6	2	4	-	-	-	-	-
AF56	12	8	2	4	3.4	4.2	5	-	-	-	-	-
CMSX-2	8	5	0.6	8	5.6	1	6	-	-	-	-	-
CMSX-3	8	5	0.6	8	5.6	1	6	-	-	0.1	-	-
CMSX-6	10	5	3	-	4.8	4.7	2	-	-	0.1	-	-
PWA1480	10	5	-	4	5	1.5	12	-	-	-	-	-
Rene' N4	9	8	2	6	3.7	4.2	4	-	0.5	-	-	-
RR2000	10	15	3	-	5.5	4		1	-	-	-	-
SRR99	8	5	-	10	5.5	2.2	3	-	-	-	-	-
2 nd generation												
CMSX-4	7	9	0.6	6	5.6	1	7	-	-	0.1	3	-
PWA1484	5	10	2	6	5.6	-	9	-	-	0.1	3	-
Rene' N5	7	8	2	5	6.2	-	7	-	-	0.2	3	-
SC180	5	10	2	5	5.2	1	9	-	-	0.1	3	-
3 rd generation												
CMSX-10	2	3	0.4	5	5.7	0.2	8	-	-	0.03	6	-
Rene' N6	4.2	12.5	1.4	6	5.75	-	7.2	-	0.1	0.15	5.4	-
TMS-75	3	12	2	6	6	-	6	-	-	0.1	5	-
TMS-113	2.9	11.9	2	6	6.6	-	6	-	-	0.1	6	-
TMS-121	3	6	3	6	6	-	6	-	-	0.1	5	-
4 th generation												
MC-NG	4	-	1	5	6	0.5	5	-	-	0.1	4	4
PWA1497	2	16.5	2	6	5.6	-	8.3	-	-	0.15	6	3
TMS-138	3.2	5.8	2.9	5.9	5.8	-	5.6	-	-	0.1	5	2
TMS-138+	3.2	5.8	2.9	5.6	5.7	-	5.6	-	-	0.1	5.8	3.6
5 th generation												
TMS-162	3	5.8	3.9	5.8	5.8	-	5.6	-	-	0.1	4.9	6
TMS-173	3	5.6	2.8	5.6	5.6	-	5.6	-	-	0.1	6.9	5
TMS-196	4.6	5.6	2.4	5	5.6	-	5.6	-	-	0.1	6.4	5
6 th generation												
TMS-238	4.6	6.5	1.1	4	5.9	-	7.6	-	-	0.1	6.4	5

Rozwój monokrystalicznych nadstopów niklu przedstawiono na Rys. 16. Pierwsza generacja charakteryzowała się relatywnie dużą zawartością chromu. Stopy tej grupy posiadały dobrą odporność na utlenianie przy niskiej odporności na pełzanie. Druga generacja bazowała na dodatku renu, około 3% wagowych, który polepszał właściwości zmęczeniowe i odporność na pełzanie. Trzecia generacja zwiększała zawartość tego pierwiastka do około 6% wagowych otrzymując stopy o podniesionej odporności na pełzanie. Z kolei największą różnicą między trzecią i czwartą generacją stanowił dodatek około 3% wagowych rutenu w celu stabilizacji mikrostruktury [23]. Pozwoliło to na otrzymanie doskonałej odporności na pełzanie, jednakże, kosztem zredukowanej odporności na utlenianie, gdyż zmiana ta nastąpiła kosztem zawartości chromu. Ponadto, podczas utleniania powyżej 700°C na nadstopach niklu z zawartością renu i rutenu dochodzi do formowania się zgorzeliiny zbudowanej z Al₂O₃, Cr₂O₃, NiO, spinelu

$\text{Ni}(\text{Cr},\text{Al})_2\text{O}_4$, która cechuje się gorszą odpornością na utlenianie niż Al_2O_3 , gdzie dyfuzja zachodzi wolniej [10]. Piąta generacja miała na celu poprawę stabilności mikrostruktury wzbogacając stop rutenem do 6% wagowych, co jednak nie rozwiązywało problemu niskiej odporności na utlenianie. Dopiero szósta generacja polepszyła ten aspekt. Zwiększono ilość chromu, kobaltu i tantalu przy zredukowaniu molibdenu i wolframu, ostatecznie otrzymując nadstop o znacznie podniesionej odporności na pełzanie oraz porównywalnych właściwościach, a zwłaszcza odporności na utleniania, jak dla najlepszych nadstopów drugiej generacji [24].



Rys. 16. Porównanie różnych generacji monokryształów pod względem odporności na utlenianie w 1100°C oraz odporności na pełzanie w 1100°C pod obciążeniem 137MPa [24].

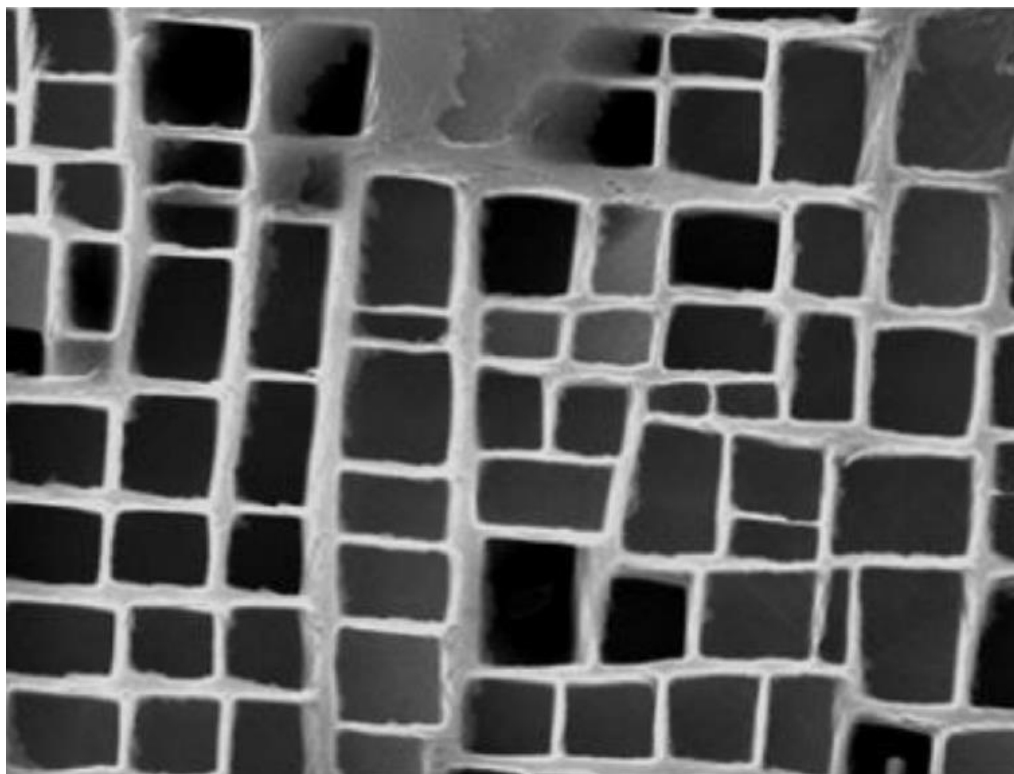
2.3 Charakterystyka monokrystalicznego nadstopu niklu drugiej generacji Rene’N5

Bazując na Rys. 16, druga generacja monokrystalicznych nadstopów niklu cechuje się najlepszą odpornością na utlenianie. Z uwagi na temat pracy w poniższych rozdziałach badania i analiza skupi się na łopatkach i kierownicach turbiny niskiego ciśnienia, a co za tym idzie, problematyce długotrwałej ekspozycji w podwyższonych temperaturach.

Mikrostruktura

Nadstop Rene'N5 charakteryzuje się wysoką odpornością na korozję i utlenianie jak i doskonałymi właściwościami mechanicznymi, zwłaszcza w warunkach pełzania w wysokich temperaturach. Właściwości te zawdzięcza specyficznej mikrostrukturze składającej się z frakcji o dużej objętości (>50%) fazy γ' (struktura L12) wzmacniających wydzielen osadzonych spójnie w nieuporządkowanej FCC matrycy γ z dużą zawartością roztworu stałego [25].

Wielkość fazy γ' w tradycyjnym stopie Rene'N5 wynosi od 0,35 do 0,45 μm , a udział masowy od 50% do 60% [26]. Rys. 17 ilustruje mikrostrukturę nadstopu Rene'N5 po końcowej obróbce cieplnej.



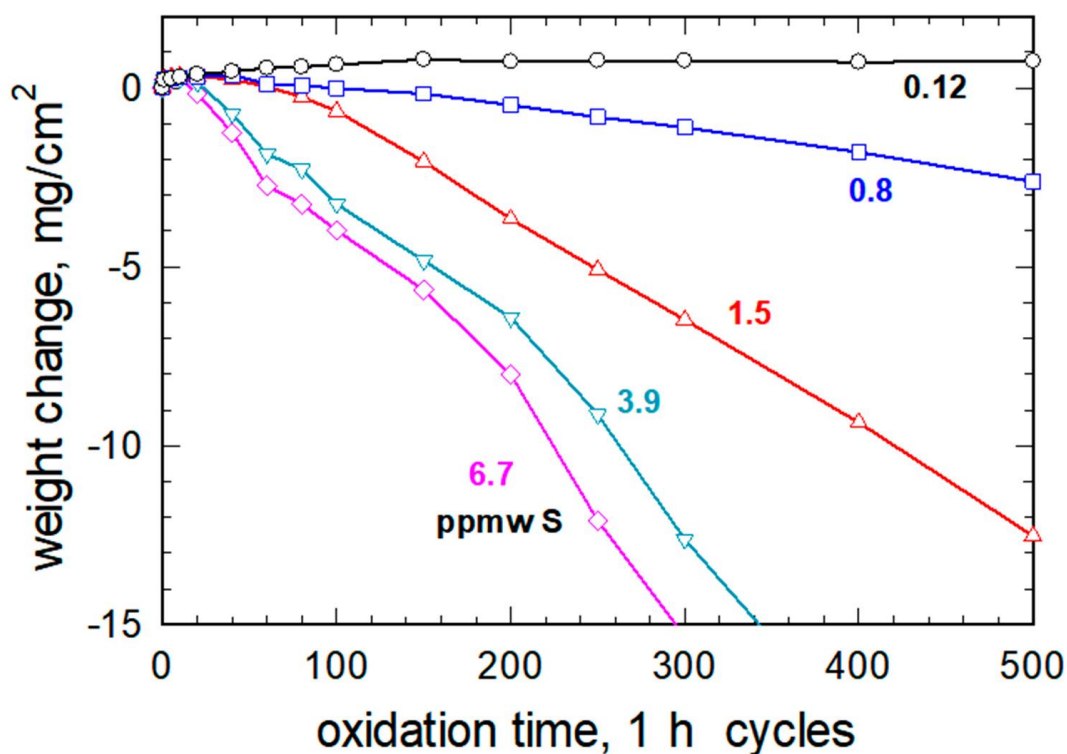
Rys. 17. Mikrostruktura nadstopu Rene'N5 po końcowej obróbce cieplnej [27]

Skład chemiczny

Modelowy skład chemiczny nadstopu Rene N'5 przytoczony został w Tab. 3.

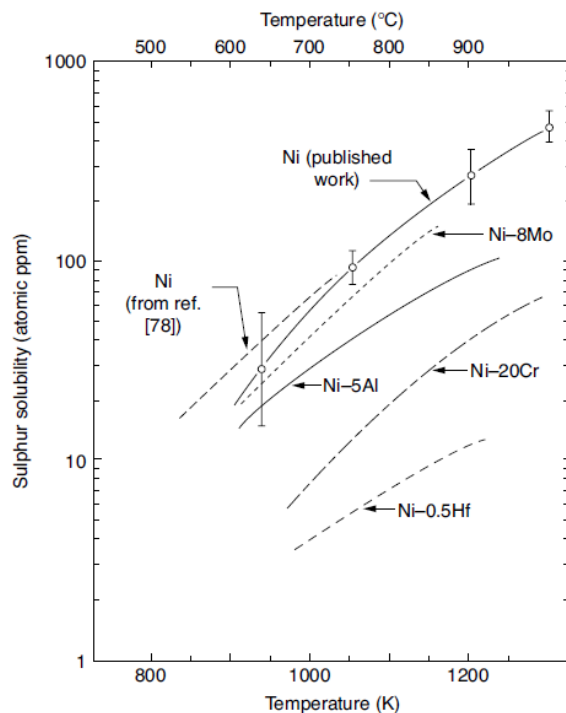
Stopy tworzące zgorzeliny tlenku glinu Al_2O_3 są uważane za jedne z najbardziej odpornych na utlenianie materiałów wysokotemperaturowych stosowanych komercyjnie. Przyczepność zgorzeliny do stopu oraz niskie tempo jej wzrostu są krytyczne dla odporności na utlenianie [28]. Ta właściwość może być efektywnie uzyskiwane na drodze modyfikacji składu chemicznego.

Siarka, to jedno z najczęściej występujących zanieczyszczeń w stopach. Zawartość siarki odgrywa krytyczną rolę w adhezji zgorzeli tlenku glinu do odpornych na utlenianie nadstopów niklu ze względu na jej rozpuszczalność w zgorzelinie tlenkowej i segregację na granicy faz metal/zgorzelina. Siarka niszczy silne wiązanie Van der Waalsa między zgorzeliną tlenku glinu a podłożem metalowym [29] [30]. Smialek w badaniach nad wpływem siarki dochodzi do wniosku, że dla materiałów niedomieszkowanych doskonała odporność na cykliczne utlenianie może być uzyskana pod warunkiem, że zawartość siarki będzie ograniczona do 1ppm wagowego. Natomiast dla nadstopów niklu, bazując na próbach wykonanych na nadstopie PWA 1480, doskonałe właściwości są uzyskiwane również przy odsiarczeniu do 0.12ppm wagowych [28]. Wpływ siarki na odporność na utlenianie, jednoznacznie zilustrowany na Rys. 18, jest podobny dla wszystkich nadstopów niklu, także dla Rene’N5.



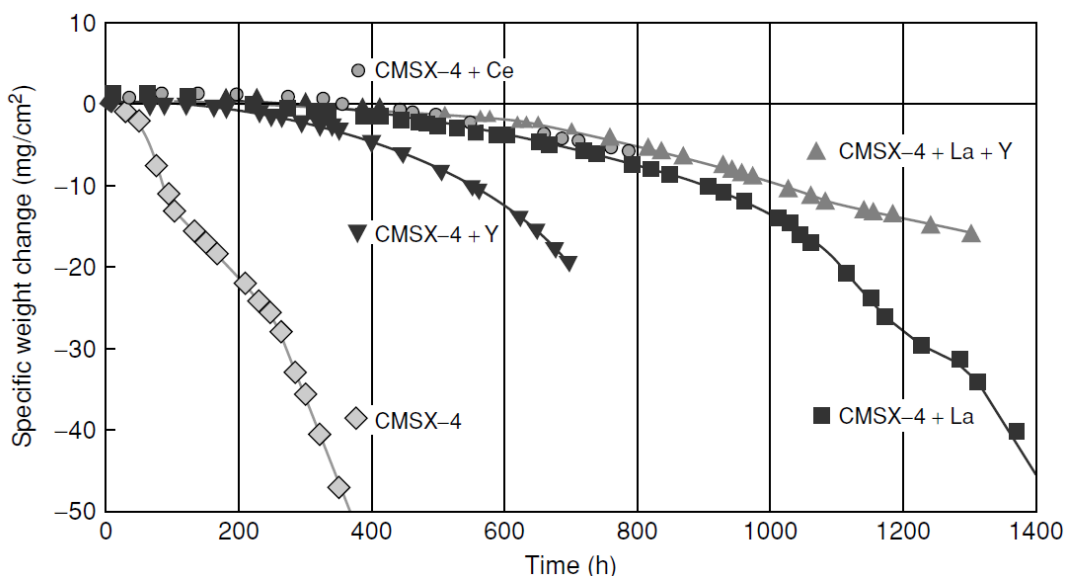
Rys. 18. Zmiana masy podczas próby cyklicznego utleniania w temperaturze 1100°C w cyklach 1h dla materiału PWA 1480 o różnych zawartościach siarki [28].

Szkodliwy wpływ siarki jest znacznie ograniczony dzięki dodatkom pierwiastków reaktywnych, takich jak La, Y, Zr, Hf i pierwiastki ziem rzadkich, lub przez odsiarczenie podczas wyżarzania wodorowego [31]. Spośród dodatków stopowych najkorzystniejszym w eliminowaniu negatywnego wpływu siarki jest Hf, którego już niewielka ilość blokuje jej segregację na granicach ziaren, Rys. 19. Dodatkowo, La i Y wiążą siarkę budując stabilne siarczki.



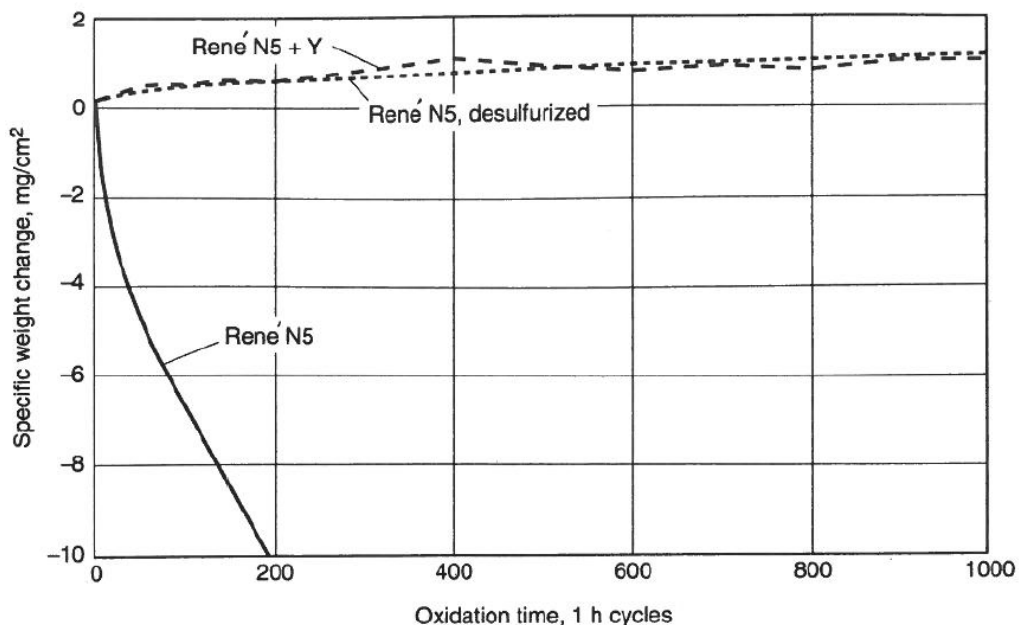
Rys. 19. Porównanie rozpuszczalności siarki w niklu i jego stopach, obliczonej na podstawie danych dotyczących segregacji na granicach ziaren, zmierzonej podczas niezależnej oceny [32].

Badania prowadzone na nadstopie CMSX4 zawierającym do 2 ppm siarki pokazują, że najlepsze rezultaty w odniesieniu do zmiany masy próbki podczas cyklicznego utleniania w 1093°C można uzyskać domieszkując nadstop pierwiastkami La i Y o sumarycznej ilości 300-1370 ppm [33]. Wyniki zebrano na Rys. 20, a ich trend można przełożyć także na Rene’N5. Aimone w [34] wnioskuje, że minimalny procentowy dodatek Y powinien być 6 razy większy niż zawartość procentowa S by zneutralizować jej szkodliwe działanie w stopie.



Rys. 20. Wpływ dodatku pierwiastków ziem rzadkich na zmianę masy materiału CMSX-4 podczas cyklicznego utleniania w 1093°C [33].

Podobny korzyści jak domieszkowania itrem (100-150pm) na odporność na utlenienie są możliwe do uzyskania poprzez odsiarczenie nadstopu. Smialek w swoich pracach proponuje 100-godzinne wyżarzania w atmosferze wodoru w 1280°C wykazując brak różnic w ubytku masy próbki w teście cyklicznego utleniania w temperaturze 1150°C dla nadstopu niklu René N5 (35), co prezentuje Rys. 21.



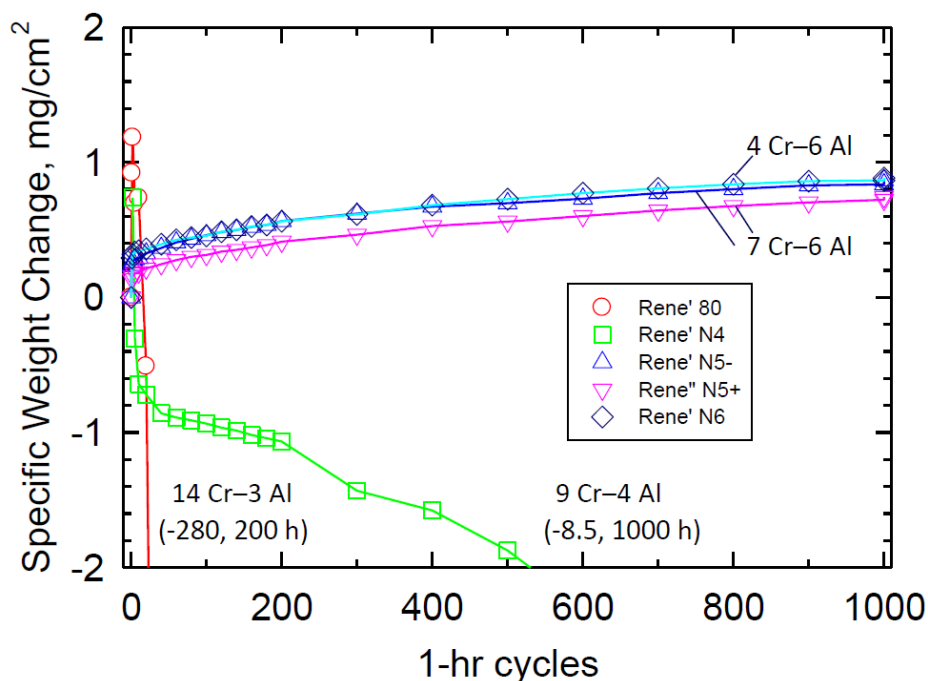
Rys. 21. Efekt odsiarczania (1280°C, 100h wyżarzania w atmosferze wodoru) i dodatku itru (100-150pm) na odporność na utlenianie w temperaturze 1150°C dla nadstopu niklu René N5 [35].

Odporność na utlenianie

Materiały przeznaczone do pracy w wysokiej temperaturze w zakresie 1000-1200°C posiadające znaczną odporność na utlenianie charakteryzują się zdolnością do tworzenia stabilnej i przyczepnej zgorzeliny tlenkowej, głównie α -Al₂O₃ [36]. Tlenek ten może występować pod różnymi odmianami struktury krystalograficznej, z których najbardziej pożądaną jest α -Al₂O₃ ze względu na niskie tempo wzrostu i długookresową stabilność w wysokich temperaturach. Optymalną odporność powstałej zgorzeliny uzyskuje się przy minimalnej ilości przejściowego spinelu NiAl₂O₄ i przy stabilnej ciągłej warstwie α -Al₂O₃ rosnącej pod jego warstwą. Wyniki przedstawione w [37] wskazują na istotny wpływ temperatury utleniania na skład fazowy i chemiczny zgorzelin glinowych. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta udział tlenku glinu w zgorzelinie.

Taki skład fazowy zgorzeliny uzyskano na monokrystalicznych nadstopach niklu René N5 i René N6 w badaniu zmiany masy pod wpływem cyklicznego utleniania w jednogodzinnych cyklach w temperaturze 1100°C. Wykazano jednocześnie przewagę

stopów z dużą zawartością glinu i zerową tytanu nad stopami o zawartości Al poniżej 4% wagowych, ale wysokiej zawartości tytanu [38]. Wyniki tych badań zamieszczono na Rys. 22.



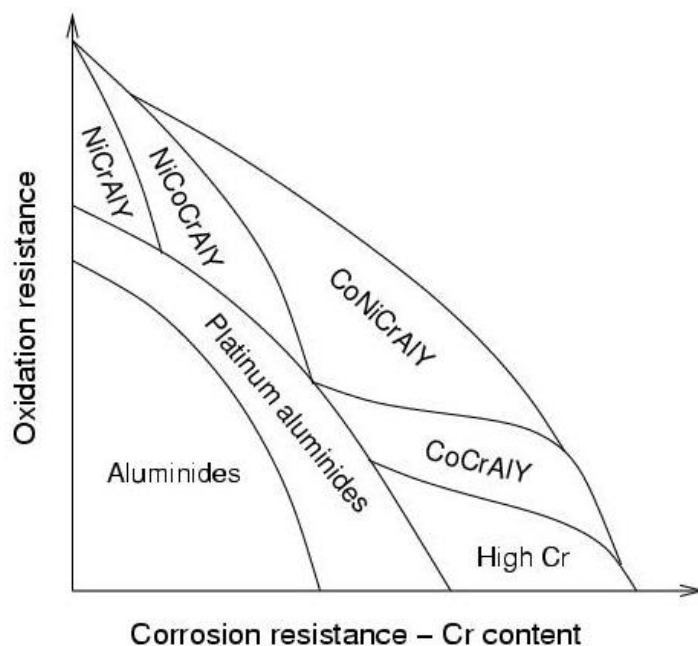
Rys. 22. Wpływ składu chemicznego na odporność na utlenianie w próbie cyklicznego utleniania w 1100°C dla komercyjnie stosowanych nadstopów niklu [38].

2.4 Metody ochrony elementów turbin silników lotniczych

Warstwy ochronne są odpowiedzialne za zwiększenie odporności na działanie środowiska pracy (np. korozję wysokotemperaturową). Aktualnie dwa typy tych warstw są szeroko obecne w przemyśle lotniczym na elementach łopatek i kierownic:

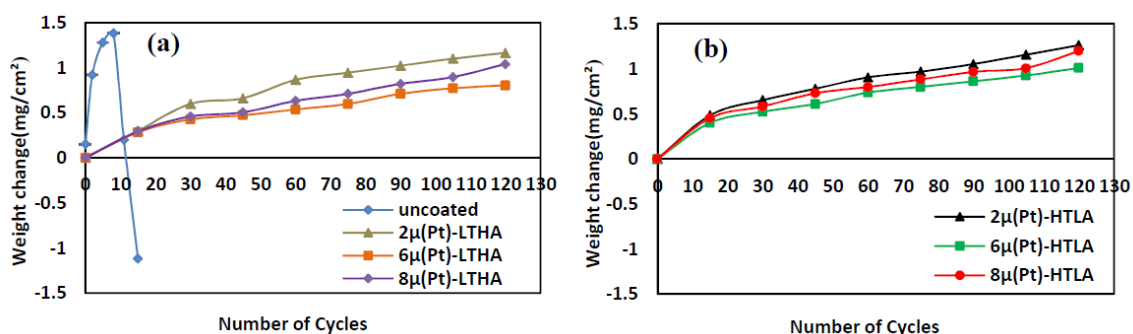
1. Warstwy dyfuzyjne bazujące na fazie β -NiAl,
2. Powłoki natryskiwane cieplnie MCrAlY (M = Ni, Co, or NiCo) bazujące na fazach β -NiAl i γ' -Ni₃Al lub γ [39].

Głównym celem zastosowanej warstwy ochronnej jest umożliwienie wzrostu odpornej warstwy tlenkowej. Tlenek α -Al₂O₃ zapewnia najlepszą ochronę spośród wszystkich tlenków. Charakteryzuje się także bardzo niskim tempem wzrostu i bardzo dużą stabilnością. Najkorzystniejszym rozwiązaniem w doborze warstwy ochronnej jest zapewnienie takiego składu powłoki, który zapewni wzrost α -Al₂O₃. Optymalny dobór składu warstwy ochronnej w odniesieniu do odporności na utlenianie i korozję wysokotemperaturową można przedstawić za pomocą zależności zawartości aluminium i chromu jak na Rys. 23.



Rys. 23. Dobór składu warstwy ochronnej w odniesieniu do odporności na utlenianie i korozję wysokotemperaturową [40].

Korzyści wynikające z zastosowania warstw ochronnych na żaroodporność są dobrze znane. Dla przykładu podano wyniki zmiany masy próbki w próbie cyklicznego utleniania w temperaturze 1100°C wykonanej dla materiału Rene'80, niepokrytego i z warstwą PtAl o zróżnicowanej mikrostrukturze i początkowej grubości platyny. Materiał niepokryty po początkowym wzroście masy drastycznie zaczął ją tracić powracając do stanu początkowego już po 10 jednogodzinnych cyklach. Natomiast wszystkie próbki z warstwą ochronną PtAl charakteryzowały się stabilnym wzrostem masy w cyklach testu [41].



Rys. 24. Zmiana masy próbek z materiału Rene'80 w próbie cyklicznego utleniania w temperaturze 1100°C, niepokrytego i z warstwą PtAl o zróżnicowanej mikrostrukturze i początkowej grubości platyny [41].

Z uwagi na ograniczenia procesowe, głównie wymagany do powierzchni pokrywanej ze względu na złożoność geometryczną kierownic, prowadzone prace skupiają się na dyfuzyjnych warstwach oraz barierach nakładanych poprzez fizyczne osadzanie z fazy gazowej.

2.4.1 Charakterystyka warstw dyfuzyjnych

Ochronne warstwy dyfuzyjne można podzielić na:

1. Warstwy konwencjonalne,
2. Warstwy modyfikowane,
3. Warstwy zaawansowane.

Warstwy konwencjonalne są oparte na związku międzymetalicznym β -NiAl. Są szeroko stosowane w przemyśle lotniczym ze względu na mały zakres prac oraz stosunkowo niski poziom skomplikowania technologicznego.

Warstwy modyfikowane bazują na warstwach konwencjonalnych, aczkolwiek są uszlachetniane różnego rodzaju pierwiastkami np.: Zr, Hf, La, Y, Cr czy Pt. Modyfikacje tymi pierwiastkami pozwalają uzyskać lepsze właściwości ochronne warstw w wysokiej temperaturze.

Zaawansowane warstwy i wykorzystywane do tego celu powłoki wykonuje się przy użyciu nowoczesnej i specjalistycznej aparatury, dzięki czemu uzyskane, ulepszone warstwy charakteryzują się dobrą przyczepnością, niską porowatością, oraz małą chropowatością. Zaawansowane warstwy uzyskuje się między innymi dzięki metodzie VPS (Vacuum Plasma Spraying) czy LPPS (Low Pressure Plasma Spraying) [42].

2.4.2 Typy warstw dyfuzyjnych

Wszechstronność, dostępność i relatywnie niewielki koszt konwencjonalnych warstw aluminiowych pozwala na ich szerokie zastosowanie w sekcji gorącej silnika pracujących jednak w niższych temperaturach, takich jak sekcja turbiny niskiego ciśnienia (LPT), gdzie zakres temperatur waha się między 700–1100°C [43]. W celu zwiększenia maksymalnej temperatury pracy i żywotności silników lotniczych, aktualnie prowadzone są badania nad modyfikowanymi aluminiowymi warstwami dyfuzyjnymi [44].

Warstwy aluminiowe konwencjonalne

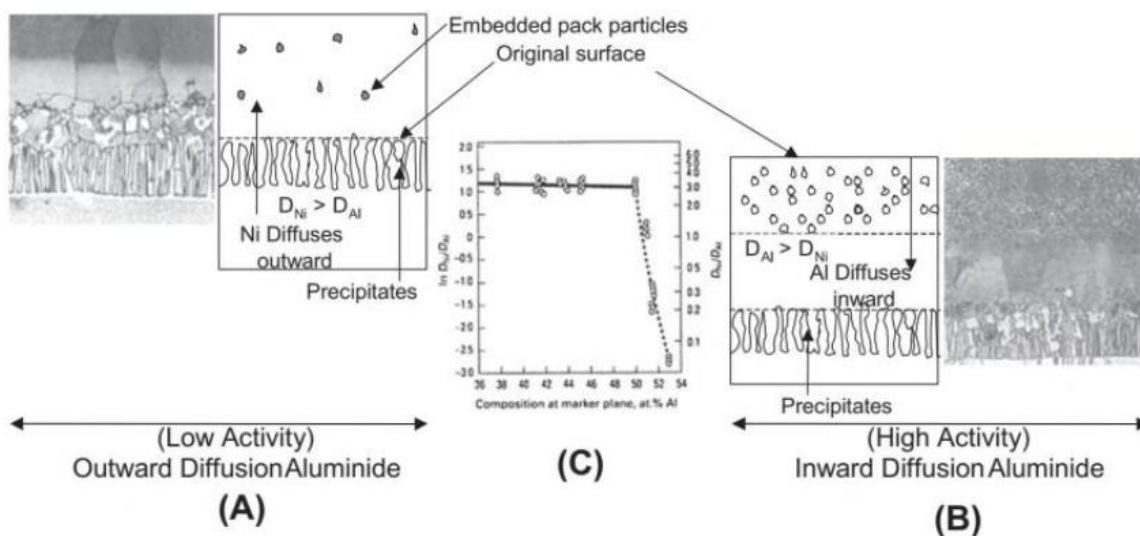
Dyfuzyjne warstwy aluminiowe dzieli się ze względu na mikrostrukturę na uzyskane w procesach:

1. Aluminiowania wysokoaktywnego,
2. Aluminiowania niskoaktywnego.

Podstawowe różnice w mikrostrukturze takich warstw aluminiowych ilustruje Rys. 25.

Warstwa aluminidkowa osadzana w wyniku procesu wysokoaktywnego powstaje, kiedy aktywność Al jest wyższa niż aktywność Ni. Al dyfunduje szybciej odrdzeniowo niż Ni dyfunduje odrdzeniowo poprzez międzystaliczne związki niklu oraz warstwę aluminidku powstałego na powierzchni. Zewnętrzną strefę warstw stanowi faza $\delta(\text{Ni}_2\text{Al}_3)$, w której zdyspergowane są fazy zbudowane z pierwiastków pochodzących z podłoża. Wewnętrzną strefę warstw stanowi faza $\beta(\text{NiAl})$.

Drugim rodzajem jest aluminidkowa warstwa powstająca w procesie niskoaktywnym. Powstaje w wyniku wyższej aktywności Ni w porównaniu do aktywności Al. Następuje selektywna odrdzeniowa dyfuzja Ni przez warstwę aluminidku powstałego na powierzchni. Zewnętrzną strefę warstw stanowi faza $\beta(\text{NiAl})$ wraz ze zdyspergowanymi pierwiastkami pochodzącymi z podłoża. Wyższa aktywność Ni powoduje, że pojawia się gradient stężeń tego pierwiastka. Im bardziej na zewnątrz tym faza $\beta(\text{NiAl})$ jest bogatsza w nikiel. Wewnętrzną warstwę stanowi złożona mieszanina fazy $\beta(\text{NiAl})$ oraz pierwiastków pochodzących ze stopu [42].



Rys. 25. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej otrzymanej w procesie niskoaktywnym (A) oraz wysokoaktywnym (B) oraz zależność między dyfuzyjnością niklu i aluminium w funkcji stopnia nasycenia [42].

Warstwy aluminidkowe modyfikowane platyną

Warstwy NiAl mają tendencję do silnej dyfuzji z podłożem, co skutkuje tworzeniem się fazy γ' kosztem fazy β [40].

Dodatek platyny do dyfuzyjnego systemu warstw aluminiowanych jest korzystny z dwóch powodów:

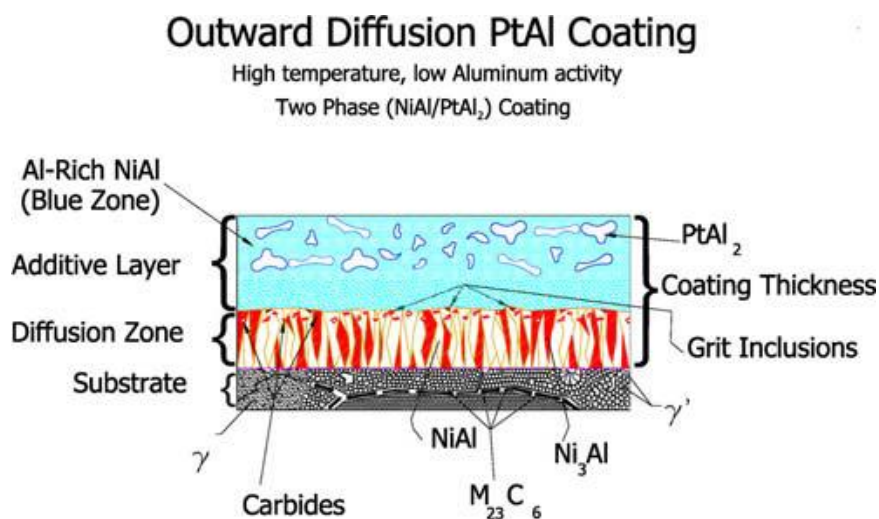
1. Poprawia dyfuzję glinu do stopu podłoża podczas procesu aluminowania dyfuzyjnego [45],
2. Znacznie poprawia właściwości utleniające modyfikowanej warstwy aluminidkowej [46]. Promuje powstawanie zgorzeli bogatej w $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kosztem tlenków niklu [47].

Warstwy aluminidkowe modyfikowane platyną uzyskuje się w procesie etapowym złożonym z operacji:

1. Galwanicznego nałożenie warstwy platyny o grubości 5-10 μm ,
2. Obróbki cieplno-dyfuzyjnej,
3. Konwencjonalnej metody wytwarzania warstwy aluminidkowej [40].

Warstwy aluminidkowe modyfikowane platyną można uzyskać na drodze procesu o niskiej i wysokiej aktywności. Jednakże widoczna jest różnica w mikrostrukturze tych dwóch rodzajów warstw, jak to schematycznie przedstawiono na Rys. 26 i Rys. 27. W przypadku procesu niskoaktywnego wysokotemperaturowego warstwa addytywna znajduje się powyżej strefy dyfuzji niklu. Natomiast w procesie wysokoaktywnym niskotemperaturowym znajduje się ona pod pierwotną powierzchnią zaznaczoną wtrąceniami zanieczyszczeń (piasku-ścierniwa). Gdy warstwa narasta do wewnątrz w procesie o wysokiej aktywności w niskiej temperaturze, zatrzymuje węgliki i inne wtrącenia w strefie przejściowej. W obu procesach mikrostruktura może być jednofazowa (Ni, Pt)Al lub dwufazowa (Ni, Pt)Al + PtAl₂ [48].

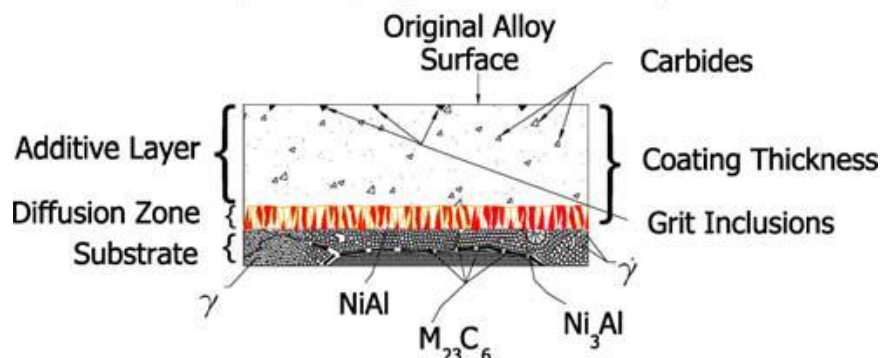
Faza wtórna PtAl₂ została schematycznie pokazana na Rys. 26. Chociaż zapewnia ona korzyści w postaci rezerwuaru platyny, jej nadmiar może być szkodliwy poprzez nadmierną tendencję warstwy do kruchości [49].



Rys. 26. Schemat mikrostruktury warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną osadzonej w procesie niskoaktywnym wysokotemperaturowym [48].

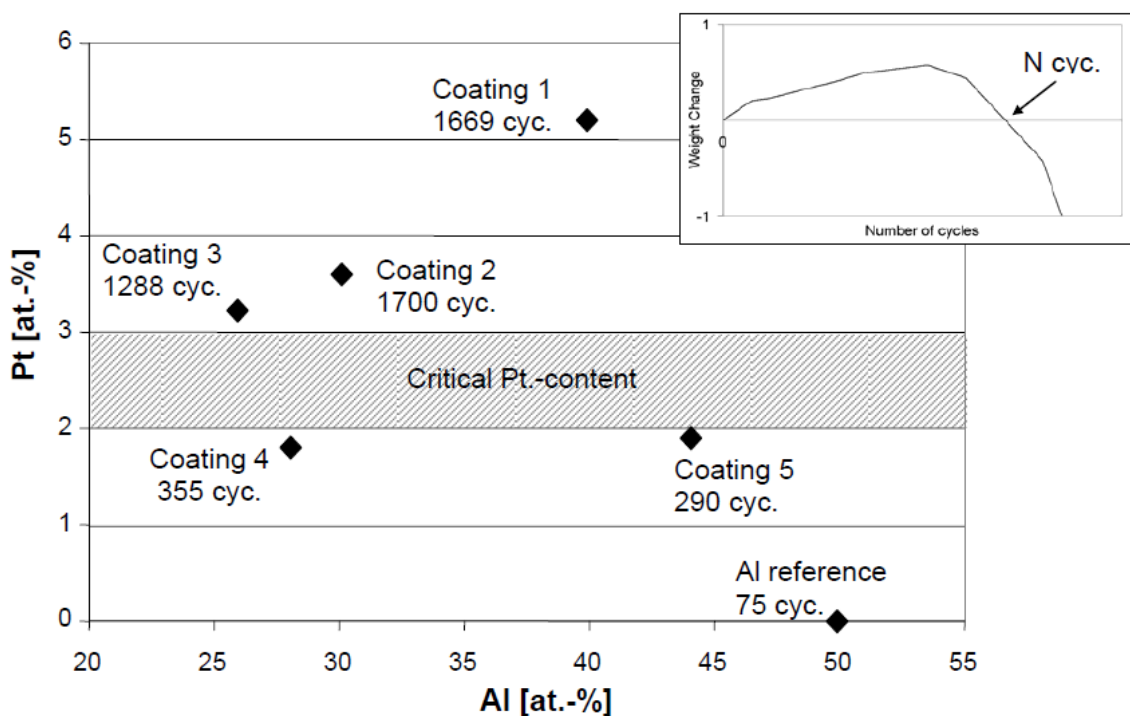
Inward Diffusion PtAl Coating

Low temperature, high Aluminum activity



Rys. 27. Schemat mikrostruktury warstwy aluminikowej modyfikowanej platyną osadzonej w procesie wysokoaktywnym niskotemperaturowym [48].

Badania cyklicznego i izotermicznego utleniania potwierdziły wnioski, że znacząca poprawa trwałości warstwy w porównaniu z konwencjonalnymi warstwami aluminikowymi jest możliwa pod warunkiem, że średnia zawartość Pt przekroczy minimalną wartość około 3% atomowych jak wskazuje Rys. 28. Przeprowadzone próby cyklicznego utleniania w temperaturze 1150°C w atmosferze powietrza pokazały ponad 20-krotną poprawę odporności na utlenienia warstw zmodyfikowanych w stosunku do warstw konwencjonalnych [50].



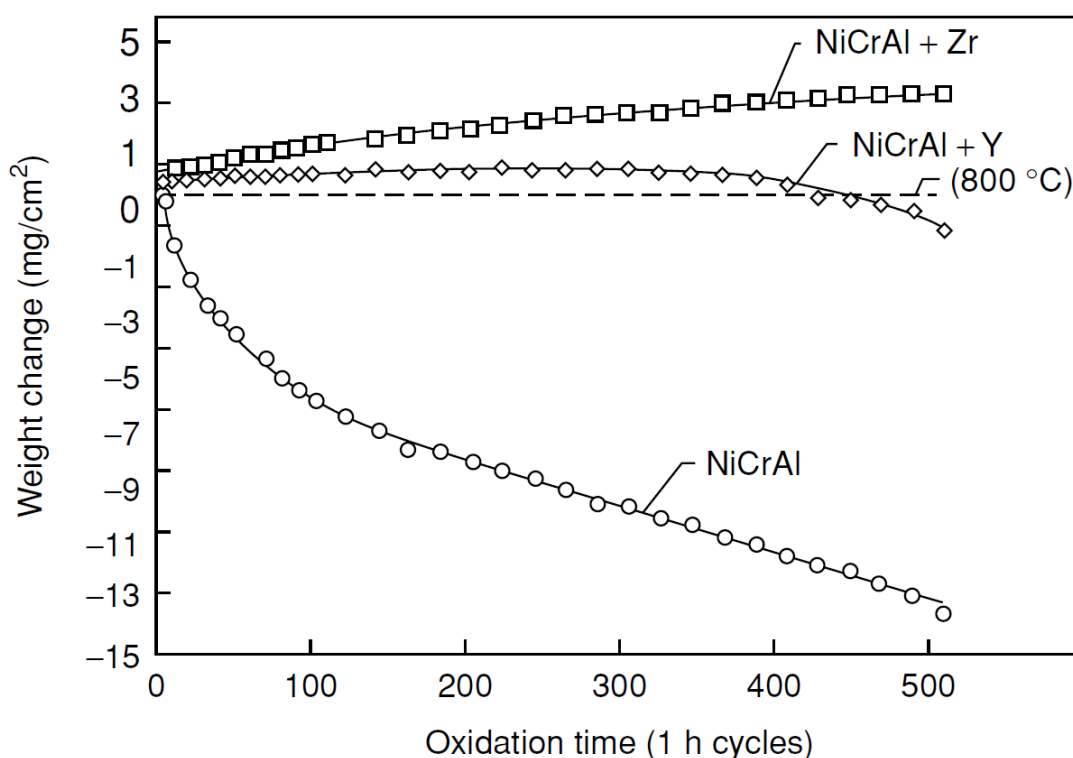
Rys. 28. Wpływ zawartości platyny i aluminium w warstwie ochronnej na liczbę cykli potrzebnych do powrotu do masy początkowej podczas próby cyklicznego utleniania w temperaturze 1150°C w atmosferze powietrza [50].

Warstwy aluminidkowe modyfikowane pierwiastkami reaktywnymi (RE)

Niewielka ilość pierwiastków reaktywnych (RE), takich jak Hf, Zr, Y, Si, La lub Ce, ma korzystny wpływ na właściwości utleniające aluminidków poprzez poprawę adhezji tlenku i zmniejszenie tempa wzrostu zgorzeliny w nadstopach na bazie niklu [51].

Wprowadzanie domieszek pierwiastków reaktywnych odbywa się najczęściej w procesach prowadzonych bezpośrednio metodami kontaktowo-gazowymi [52] i CVD [53] albo pośrednio metodą zawiesinową.

Korzyści z wprowadzania domieszki w postaci 0.5% wagowych Zr lub Y zostały przedstawione na Rys. 29. Wyniki pokazują znaczne polepszenie odporności próbek na ulatnianie w obu przypadkach, porównując ze standardowym NiCrAl.



Rys. 29. Efekt domieszki Zr lub Y do (0.5% wagowych) na przyczepność zgorzeliny Al_2O_3 wyrażoną zmianą masy próbki w teście cyklicznego utleniania w $1100^\circ C$. Cykle 1h. Materiał podłoża Ni-15Cr-13Al [54].

2.4.3 Wybrane metody wytwarzania warstw dyfuzyjnych

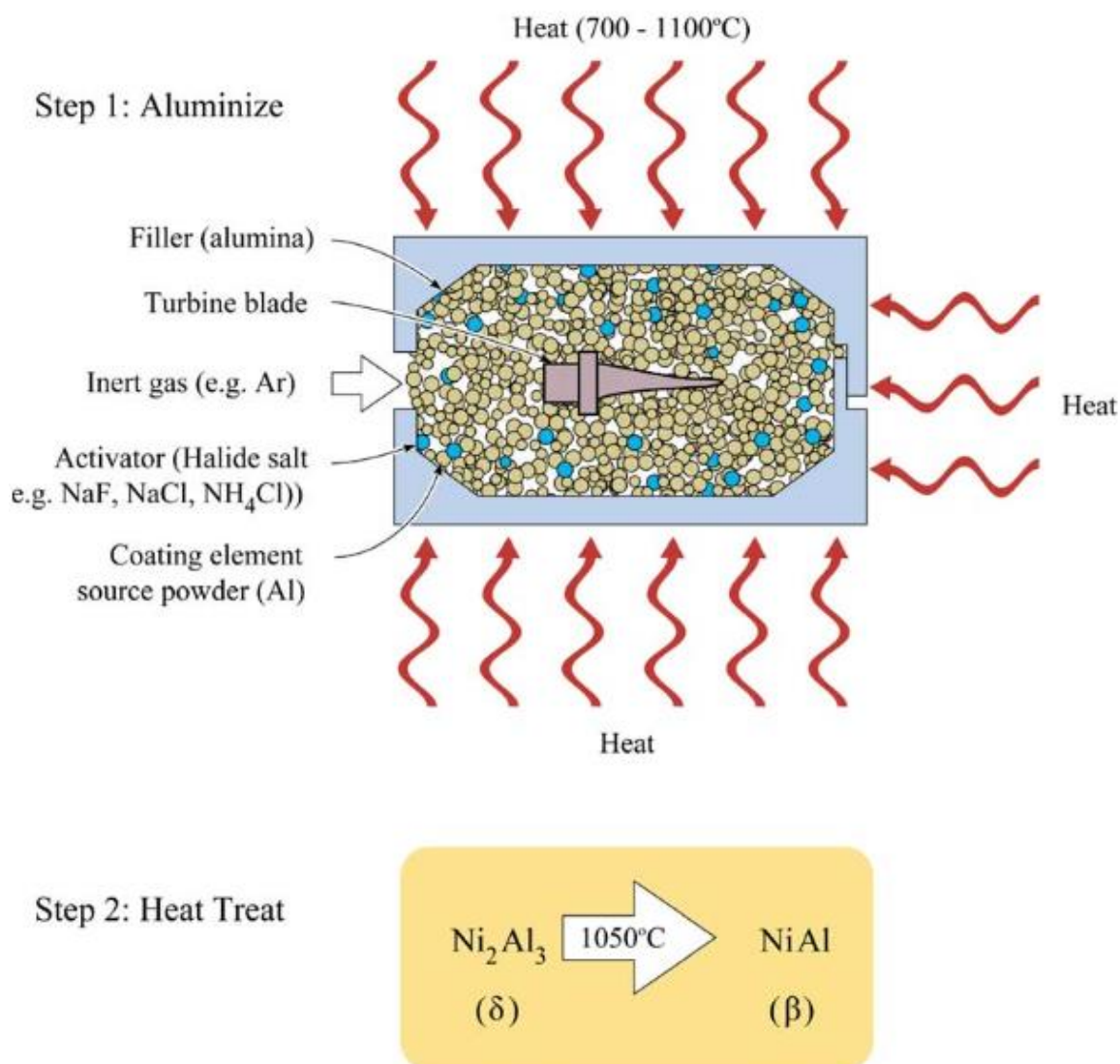
Metoda kontaktowo-gazowa, pack cementation

Metoda kontaktowo-gazowa zwana także proszkową zalicza się do najstarszych metod wytwarzania warstw dyfuzyjnych na żarowytrzymałych stopach niklu. Proces wytwarzania warstw w tej metodzie można przeprowadzać w typowych piecach

komorowych o możliwości prowadzenia procesu w atmosferze ochronnej w temperaturze do 1100°C [55].

Rys. 30 ilustruje ułożenie elementu, na którym ma być wytworzona warstwa w metodzie kontaktowo-gazowej. Element umieszcza się w kontenerze w otoczeniu mieszaniny proszkowej składającej się z:

1. Aktywnych proszków metalicznych,
2. Aktywatora,
3. Obojętnego wypełniacza.



Rys. 30. Schemat procesu aluminowania metodą kontaktowo-gazową (24).

Główną rolą proszków aktywnych w procesie jest dostarczenie wystarczającej ilości pierwiastków będących składnikami warstwy docelowej takich jak Al, Cr, Si, Ti, Ni.

Aktywator w procesie dyfuzyjnego nasycania odpowiedzialny jest za przyspieszenie transportu masy nasycającego pierwiastka do powierzchni elementu. Podczas fazy nagrzewania pieca, powietrze zostaje wypchnięte przez produkty odparowania lub rozkładu aktywatora w przestrzeni roboczej kontenera, w którym zachodzi reakcja, co chroni jego zawartość przed utlenianiem. Mechanizm dyfuzyjnej metalizacji w środowisku składającym się ze złoża aktywnych pierwiastków i aktywatora w postaci halogenków bazuje na wytworzeniu się fazy gazowej o wysokim ciśnieniu parcjnym halogenków nasycającego pierwiastka, a następnie na transporcie pierwiastka powłokotwórczego na powierzchnię pokrywanego elementu. Jako aktywator stosuje się głównie halogenki: NH_4Cl , NH_4F , NH_4J , NaC , NaF itp.

Obojętny wypełniacz ma za zadanie zapobiec spiekaniu się mieszaniny proszkowej w temperaturze fazy aktywnej procesu. Ze względu na aspekty techniczne (temperaturę topnienia) i ekonomiczne (dostępność oraz niską cenę) najczęściej stosowanym wypełniaczem w przemyśle lotniczym jest Al_2O_3 , rzadziej spotyka się procesy z MgO lub Cr_2O_3 [56].

Proces technologiczny wytwarzania warstw dyfuzyjnych metodą proszkową można podzielić na kilka etapów:

1. Ujednorodnianie (mieszanie) składników proszkowej mieszaniny,
2. Ułożenie warstwy proszku na dnie kontenera o grubości 20-30 mm,
3. Włożenie pokrywanych elementów i zasypanie warstwą proszku do maksymalnego wypełnienia kontenera,
4. Zamknięcie kontenera,
5. Uszczelnienie kontenera w celu wyeliminowania dostępu powietrza z atmosfery. Najczęściej stosowane metody to uszczelnienie szkłem ołowiowym lub zastosowanie atmosfer ochronnych (argon, wodór).
6. Proces prowadzony w temperaturze 900-1100°C w czasie 2-20 godzin.

Aktywność procesu aluminiowania dyfuzyjnego określa kierunek dyfuzji. Wyróżniamy dwa główne rodzaje procesów:

1. Proces niskotemperaturowy wysokoaktywny (LTHA – Low Temperature High Activity)
2. Proces wysokotemperaturowy niskoaktywny (HTLA – High Temperature Low Activity)

Kluczowe różnice między nimi ujęto w Tab. 4.

Tab. 4. Rodzaje procesów prowadzonych metodą kontaktowo-gazową [56].

Proces	Aktywność	Przedział temperaturowy fazy aktywnej [°C]	Zawartość Al w mieszaninie proszku [%wag]
Niskotemperaturowy	Wysokoaktywny	750 – 950	1,7-2,7
Wysokotemperaturowy	Niskoaktywny	950 – 1050	1,2-1,4

Po ukończeniu procesu aluminowania w proszkach elementy są obrabiane cieplnie w temperaturach około pierwszorzędowego starzenia (najczęściej w temperaturach 1025-1079°C). Dodatkowa obróbka cieplna ma za zadanie przekształcenie kruchej fazy δ -Ni₂Al₃ w fazę β -NiAl.

Metoda kontaktowo-gazowa daje powtarzalne rezultaty przy zachowaniu wystarczającej staranności przygotowania procesu. Może być stosowana na elementy o zróżnicowanej wielkości i kształcie. W Tab. 5 zestawiono podstawowe zalety i wady tej metody. Jednak jak każda technologia, powinna być rozważana pod konkretne zastosowanie i model biznesowy.

Tab. 5. Analiza procesu nanoszenia warstw ochronnych metodą kontaktowo-gazową [56].

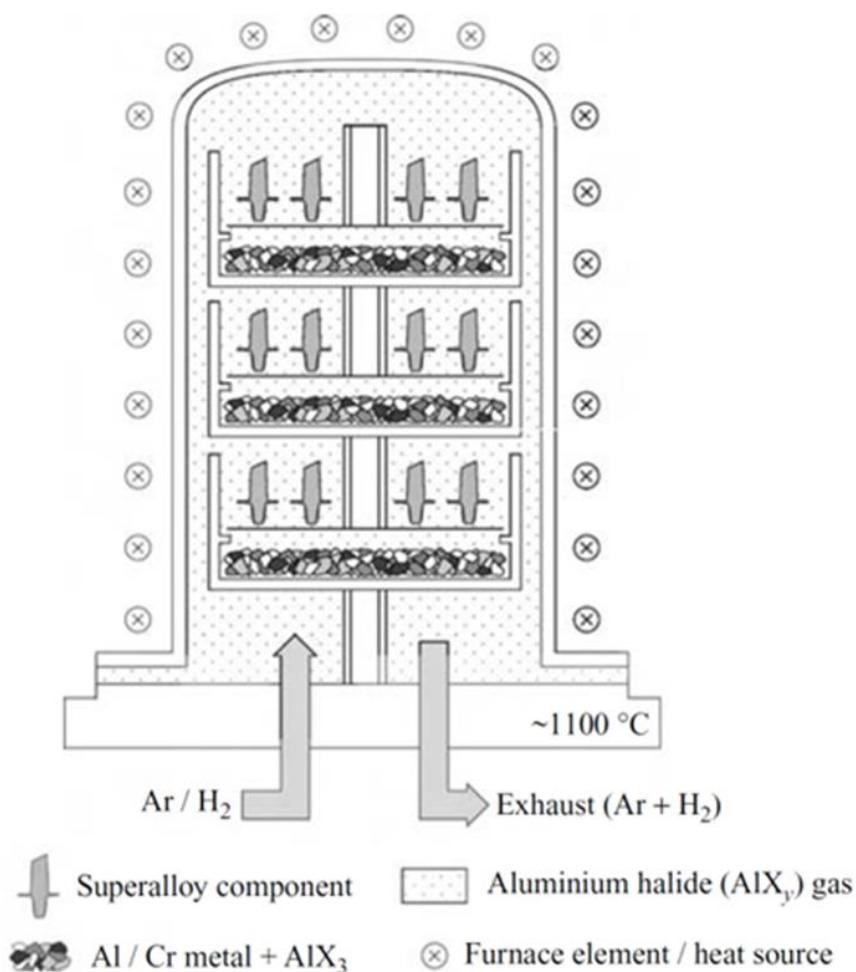
Zalety	Wady
<ol style="list-style-type: none"> 1. Możliwość otrzymania złożonej struktury i składu fazowego warstwy. 2. Możliwość osadzania warstw w kanałach chłodzących. 3. Stabilny i powtarzalny proces. 4. Nieskomplikowana technologia, niski koszt wykonania warstwy. 5. Możliwość pokrywania dużej liczby elementów w jednym procesie. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Brak kontroli nad procesem po zamknięciu elementów w kontenerze. 2. Czasochłonność przygotowania procesu. 3. Proces kontaktowy. Proszki stykają się z obrabianą powierzchnią. 4. Niewielkie przewodnictwo cieplne proszku. 5. Bezpieczeństwo. Drobnziarniste proszki stwarzające zagrożenie wybuchem. 6. Aspekt środowiskowy. Duża ilość wydzielanych chlorków i chlorowodoru. 7. Bezwładność instalacji. Długi około 10 godzin cykl procesu. 8. Brak możliwości kontrolowania szybkości chłodzenia wsadu.

Metoda „out-of-pack”

Metoda „out-of-pack” jest rozwinięciem metody kontaktowo-gazowej, w której zmieniono położenie elementu względem złoża – jest to metoda bezkontaktowa.

Jest to podejście zapewniające zmniejszenie stopnia skomplikowania oraz skrócenie czasu operacyjnego załadunku. Metoda „out-of-pack” wykorzystuje prawie te same materiały złożeń co metoda proszkowa z wyjątkiem wypełniacza, którego przydatność została wyeliminowana, materiał donora jest bardziej gruboziarnisty – może mieć postać granul.

Ze względu na rezygnację z zamkniętego kontenera, procesy w metodzie „out-of-pack” prowadzone są na instalacjach specjalnie do tego przeznaczonych. Schemat jednej z nich prezentuje Rys. 31. Rozmieszczenie elementów względem złożeń jest jednym z kluczowych parametrów procesu i powinno być dobrane indywidualnie do potrzeb.



Rys. 31. Schemat procesu aluminowania metodą „out-of-pack” [5].

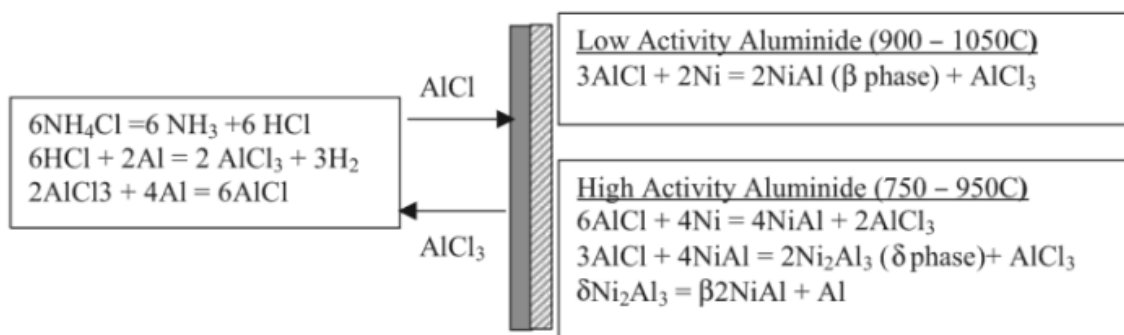
Proces w metodzie „out-of-pack” przebiega w sposób następujący:

1. Przygotowanie kontenera i materiałów wsadowych,
2. Umieszczenie proszku - granul w kontenerze,
3. Równomierne rozmieszczenie aktywatora na złożeń – granulach,
4. Umieszczenie detali na siatce bądź kracie,
5. Montaż kontenera w retorcji,

6. Rozpoczęcie procesu przez wypompowanie powietrza i uruchomienie systemu podawania argonu, kilkietapowe płukanie,
7. Umieszczenie retorty wewnątrz uprzednio nagrzanego pieca,
8. Proces cieplny właściwy, kilkugodzinne wygrzewanie,
9. Chłodzenie retorty i demontaż.

Proces aluminiowania odbywa się w temperaturze z zakresu 900-1150°C w atmosferze argonu pod stałym podciśnieniem. Glin jest transportowany z aktywnego proszku poprzez fazę gazową na pokrywane elementy, gdzie dyfunduje budując warstwę Ni-Al.

Reakcje chemiczne w procesie prowadzonym metodą bezkontaktową zachodzą już w czasie grzania do temperatury fazy aktywnej. Chlorek amonu dysocjuje w temperaturze 300°C dając amoniak i chlorowódz, który z kolei wchodzi w reakcje z Al zawartym w granulach już w temperaturze około 400-600°C. Natomiast w temperaturze 750°C trójchlorek AlCl_3 tworzy AlCl z aluminium, do którego łatwy dostęp zapewnia złoże. Chlorki przechodzą w stan lotny powyżej 850°C wypełniając wnętrze kontenera. Napotkawszy element do pokrycia, chlorek wchodzi w reakcję z jego powierzchnią zawierającą nikiel tworząc warstwę związku Ni-Al i zredukowany trójchlorek. Glin dyfunduje w głąb stopu, grubość warstwy rośnie, robiąc miejsce w warstwie przypowierzchniowej na większą jego ilość. Tymczasem trójchlorek aluminium znowu wchodzi w reakcje z metalicznym aluminium ze złoża zapewniając ciągły transfer do momentu nasycenia stopu w glin [56]. Reakcje chemiczne zachodzące podczas procesu aluminiowania z użyciem aktywatora NH_4Cl prezentuje Rys. 32.



Rys. 32. Reakcje chemiczne zachodzące podczas procesu aluminiowania z użyciem aktywatora NH_4Cl [42].

W podobny sposób zachodzi proces prowadzony w wykorzystaniem NH_4F jako aktywator. Fluorek dysocjuje w zakresie temperatur od 24°C do 500°C na HF oraz NH_3 . Fluorowódz wchodzi w reakcje z metalicznym Al z proszku. W ten sposób

otrzymuje się AlF_3 . Podczas fazy grzania w temperaturze powyżej 900°C pary AlF_3 reagują z Al do lotnego związku AlF , który z kolei wypełnia przestrzeń kontenera i napotykać na powierzchni elementów pokrywanych dyfunduje tworząc warstwę dyfuzyjną oraz AlF_3 , który dyfunduje z powrotem do proszku [56]. W konsekwencji proces trwa do momentu nasycenia glinem warstwy wierzchniej elementu.

Metoda bezkontaktowa „out-of-pack” również pozwala na prowadzenie procesów nisko i wysokoaktywnych. Podstawowe parametry procesu dla obu typów zostały zebrane w Tab. 6.

Tab. 6. Podstawowe parametry procesu prowadzonego metodą „out-of-pack” [56].

Metoda „out of pack”		
Proces	Niskotemperaturowy	Wysokotemperaturowy
Aktywość	Wysokoaktywny	Niskoaktywny
Złoże	$\text{Al}/\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}/\text{Al}/\text{NH}_4\text{F}$
Temperatura [$^\circ\text{C}$]	900-1000	1160
Czas fazy aktywnej [h]	6-7	3-5
Ciśnienie [mbar]	10-30	<15
Chłodzenie	szybkie	1160 - 1080°C w 70 min. 1080 - 700°C w 10 min.
Późniejsza obróbka cieplna	1h w 1150°C w próżni	Niewymagana
Stop podłoża	Rene'80, IN100, CMSX	Rene'77

Metoda „out-of-pack” daje powtarzalne rezultaty przy zachowaniu wystarczającej staranności przygotowania procesu. Może być stosowana na elementy o zróżnicowanej wielkości i kształcie. W Tab. 8 zestawiono podstawowe zalety i wady tej metody. Tak jak i poprzednio, zastosowanie tej technologii wymaga rozważenia wszystkich korzyści, ale i wad przed podjęciem decyzji o zastosowaniu.

Tab. 7. Analiza procesu nanoszenia warstw ochronnych metodą „out-of-pack”

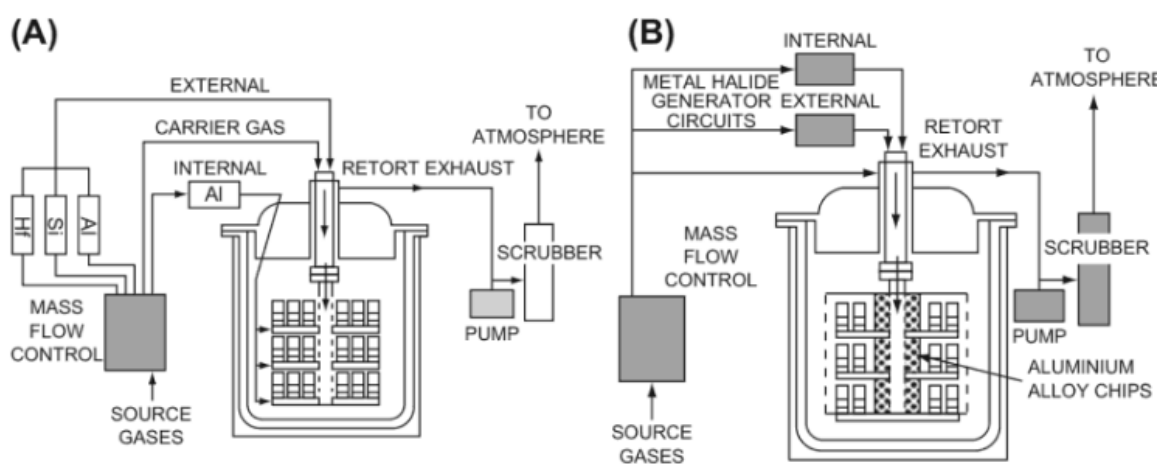
Zalety	Wady
<ol style="list-style-type: none"> 1. Szerokie zastosowanie w przemyśle. 2. Możliwość użycia proszku o wyższej granulacji niż w „pack cementation”, przez co zmniejsza się ilość frakcji pyłowej. 3. Stabilny powtarzalny proces. 4. Niewielka ilość zużywanego proszku. 5. Możliwość regulacji szybkości chłodzenia wsadu. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Brak kontroli nad procesem po zamknięciu elementów w kontenerze. 2. Bezwładność instalacji. Długi około 10 godzin cykl procesu.

Metoda gazowa CVD – Chemical Vapor Deposition

Powstała w latach 50 gazowa metoda CVD jest zaliczana do najnowocześniejszych metod wytwarzania żaroodpornych warstw aluminiokowych dla elementów łopatek i kierownic silników lotniczych, a same warstwy są uznawane za najmniej zanieczyszczone [57].

W procesach prowadzonych metodą CVD wykorzystuje się podobne materiały złoża jak w poprzednich metodach, jednak znajdują się one poza retortą w generatorze, a do retorty dostarczana jest już jedynie faza gazowa – AlCl_3 lub AlF_3 . Można tą metodą prowadzić również procesy aktywowane, wprowadzając dodatkowo złożę do retorty.

Schemat instalacji do aluminiowania metodą CVD przedstawiono na Rys. 33. Gazy reaktywne chlorki i fluorki metalu mogą powstawać „insitu” wewnątrz retorty w celu reakcji z materiałem podłoża (Rys. 33B) lub gazy reaktywne powstają poza retortą w specjalnym generatorze (Rys. 33A) skąd są transportowane do retorty przy pomocy gazów nośnych (Argonu lub wodoru). Zarówno generator jak i sieć muszą być podgrzewane by uniknąć zmniejszenia żywotności instalacji na skutek osadzania się atmosfery reakcyjnej na ich elementach [58].



Rys. 33. Schemat procesu aluminiowania metodą CVD do prowadzenia procesów niskoaktywnych (A) [59] z możliwością wprowadzenia modyfikatorów Si, Hf i wysokoaktywnych (B) [58].

W retorcie dochodzi do procesu konstytuowania się warstw. Wymuszony przepływ gazów reaktywnych w retorcie umożliwia rozłokowanie pokrywanych elementów w małych odległościach. Ciągłość przepływu nadstechiometrycznej ilości gazów reaktywnych zapewnia ciągłość procesu osadzania. Gazy poprocesowe są usuwane systemem specjalnych pomp i natychmiast neutralizowane [56].

Ze względu na swoje zalety przedstawione w Tab. 8, proces nanoszenia warstw metodą CVD został wprowadzony przez czołowych producentów elementów silników lotniczych i turbin gazowych m.in. Homwet [59], Pratt & Whitney i Chromalloy [59].

Tab. 8. Analiza procesu wytwarzania warstw ochronnych metodą CVD [56].

Zalety	Wady
<ol style="list-style-type: none"> 1. Pokrywanie elementów o złożonych kształtach. 2. Pokrywanie powierzchni zewnętrznych oraz wewnętrznych w jednym procesie. 3. Selektywne osadzanie pierwiastków. 4. Możliwość uzyskiwania warstw gradientowych i wielowarstwowych. 5. Kontrola struktury i wielkości ziarna warstwy. 6. Równomierne osadzanie z różnymi prędkościami. 7. Brak zanieczyszczeń w warstwie powstałych na skutek wpływu procesu. 8. Aspekt środowiskowy. Łatwość neutralizacji gazów procesowych. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Cena instalacji. 2. Wykorzystywanie wodoru w procesie. 3. Zatykanie się przewodów oraz zmniejszania średnicy otworów przez resublimację nadwyżki gazów reaktywnych na najzimniejszych elementach instalacji.

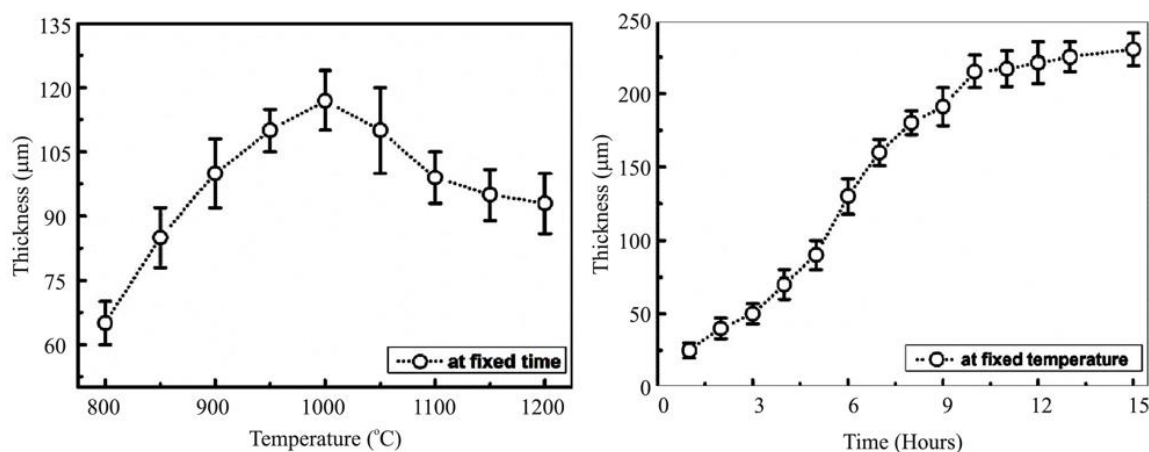
Wybór metody aluminiowania dyfuzyjnego wpływa bezpośrednio na koszt inwestycji i jednostkowy koszt procesu i musi być dobrany indywidualnie do potrzeb produkcyjnych przedsiębiorstwa. Wielkość przestrzeni roboczej instalacji przemysłowej powinna być dobrana do rodzaju, gabarytów i geometrii elementów.

2.4.4 Wpływ parametrów procesu na mikrostrukturę warstw aluminidkowych

Dobór metody wytwarzania warstw aluminidkowych rzutuje bezpośrednio na parametry procesu, które również są powiązane z opłacalnością wybranej technologii, poprzez parametry cieplne procesu aluminiowania oraz koszty złoża i innych materiałów.

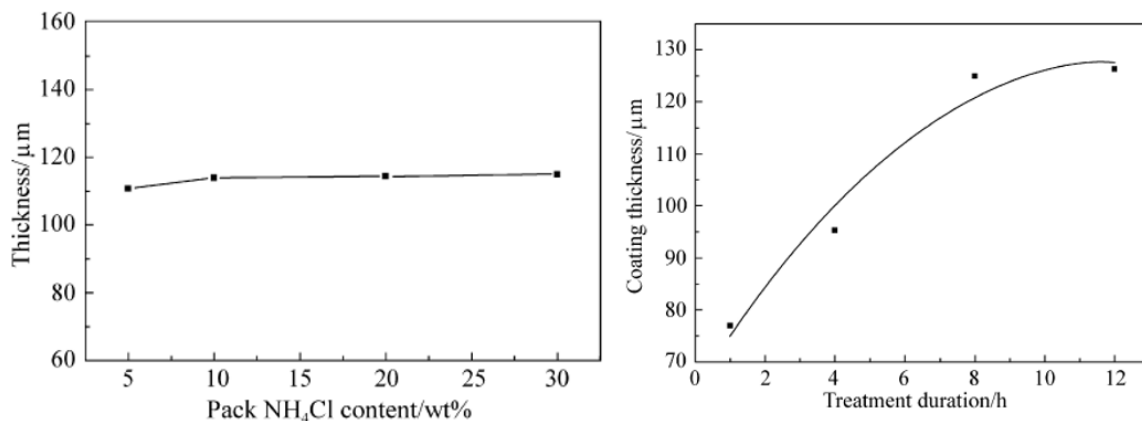
Głównymi składowymi procesu cieplnego są temperatura i długość fazy aktywnej. Ogólny wpływ na mikrostrukturę warstw aluminidkowych przedstawia Rys. 34 bazujący na badaniach prowadzonych metodą CVD na materiale podłoża z monokrystalicznego stopu niklu drugiej generacji, CMSX-4. W zakresie temperatur procesu wysokoaktywnego, wraz ze wzrostem temperatury rośnie także aktywność Al, co wpływa

na zwiększenie grubości warstwy aluminidkowej, dochodząc do maksimum w okolicach 1000°C. Dalsze zwiększanie temperatury prowadzi do zwiększenia aktywności Ni i zmniejszenia aktywności Al, wskutek czego grubość warstwy spada i zaczyna się stabilizować w okolicach wartości 100 μm . Częściowo zmiany mikrostruktury opisaną już w punkcie 2.4.2. Opisane badania pokazują, że grubość warstwy aluminidkowej zwiększa się wraz z wydłużeniem czasu trwania fazy aktywnej. Jednakże, po pewnym czasie można stwierdzić stabilizację procesu i przyrostu grubości, najprawdopodobniej na skutek zużycia aktywatora [60].



Rys. 34. Wpływ temperatury i długości czasu fazy aktywnej aluminowania na grubość warstwy aluminidkowej [60].

Badania prowadzone na instalacjach wykorzystujących metodę kontaktową i na innym materiale podłoża, nadstopie niklu K3, potwierdzają powyższą zależność między długością fazy aktywnej, a grubością warstwy aluminidkowej. Dodatkowo w procesach z aktywatorem NH_4Cl , przy ustalonej temperaturze i czasie fazy aktywnej nie stwierdzono w badanym zakresie różnic w grubości warstw.

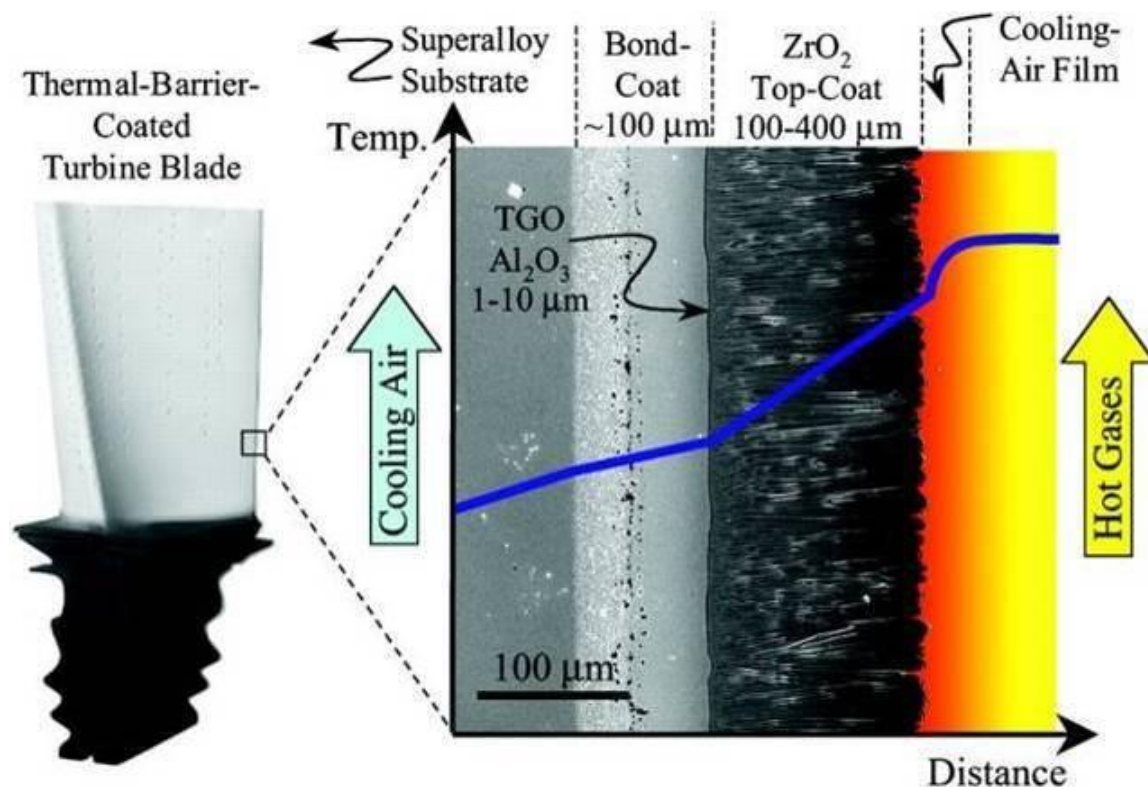


Rys. 35. Wpływ ilości aktywatora i długości czasu fazy aktywnej aluminowania na grubość warstwy aluminidkowej [61].

Wpływ parametrów procesu może być zmienny w czasie, szczególnie w procesach prowadzonych metodami „out-of-pack” lub kontaktowo-gazową, ze względu utratę Al w złożu oraz stopień nasycenia/zanieczyszczenia oprzyrządowania przez Al.

2.4.5 Powłokowe bariery cieplne

Rozwój silników lotniczych doprowadził do potrzeby zastosowania nadstopów na bazie niklu w granicznych temperaturach dla ich żaroodporności [62]. Z tego powodu kierunkiem w rozwoju materiałów turbin gazowych jest zastosowanie powłok barierowych (TBC), co widoczne jest szczególnie w ciągu ostatnich dwóch dekad. Bariery cieplne są powłokami ceramicznymi o bardzo niskiej przewodności cieplnej, które obniżają temperaturę powierzchni stopu poprzez jego izolację od gorących gazów (37). Budowa typowej bariery cieplnej dla łopatek i kierownic turbiny gazowej z nadstopu niklu składającej się z warstwy ochronnej (dyfuzyjnej – bond coat), warstwy tlenkowej (TGO) i ceramicznej warstwy barierowej (izolującej termicznie – Top Coat), nawierzchniowej oraz filmu powietrznego jest przedstawiona na Rys. 36 [63].

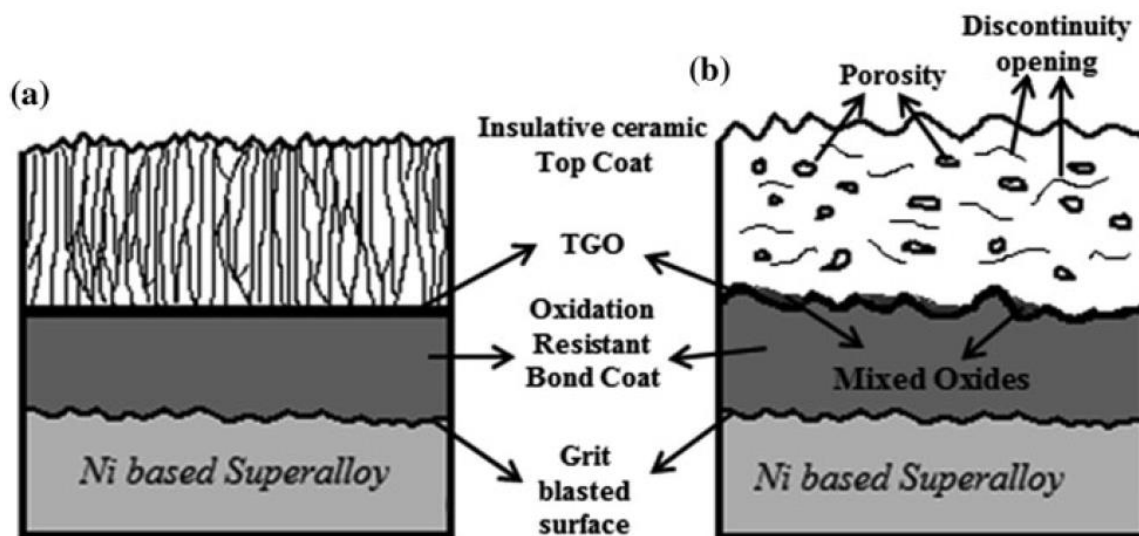


Rys. 36. Budowa typowej bariery cieplnej na łopacie turbiny gazowej z nadstopu niklu [63].

Bariera cieplna ma za zadanie obniżenie temperatury materiału bazowe poprzez zastosowanie warstwy materiałów o niskim przewodnictwie cieplnym przy jednoczesnym założeniu efektywnego chłodzenia poprzez rozbudowany system kanałów chłodzących. Wyróżnia się dwa główne typy procesów wytwarzania TBCs:

1. Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (Electro beam – physical vapour deposition, (EB-PVD))
2. Natryskiwanie cieplne (atmospheric plasma spraying (APS), suspension plasma spraying (SPS)).

Schemat budowy powłokowych barier cieplnych osadzanych procesami wiodącymi dla łopatek i kierownic turbiny w przemyśle lotniczym przedstawiono na Rys. 37. Z uwagi na ograniczenia procesowe (m.in. wymaganą chropowatość powierzchni) bariery nakładane poprzez fizyczne osadzanie z fazy gazowej stosuje się ma warstwach dyfuzyjnych, natomiast bariery natryskiwane cieplnie na warstwach ochronnych natryskiwanych cieplnie [64].



Rys. 37. Schemat mikrostruktury barier cieplnych osadzanych procesami wiodącymi w przemyśle lotniczym na elementy łopatek i kierownic: a) warstwa dyfuzyjna + powłoka barierowa EB-PVD oraz b) powłoka natrykiwana cieplnie + bariera natrykiwana cieplnie APS [65].

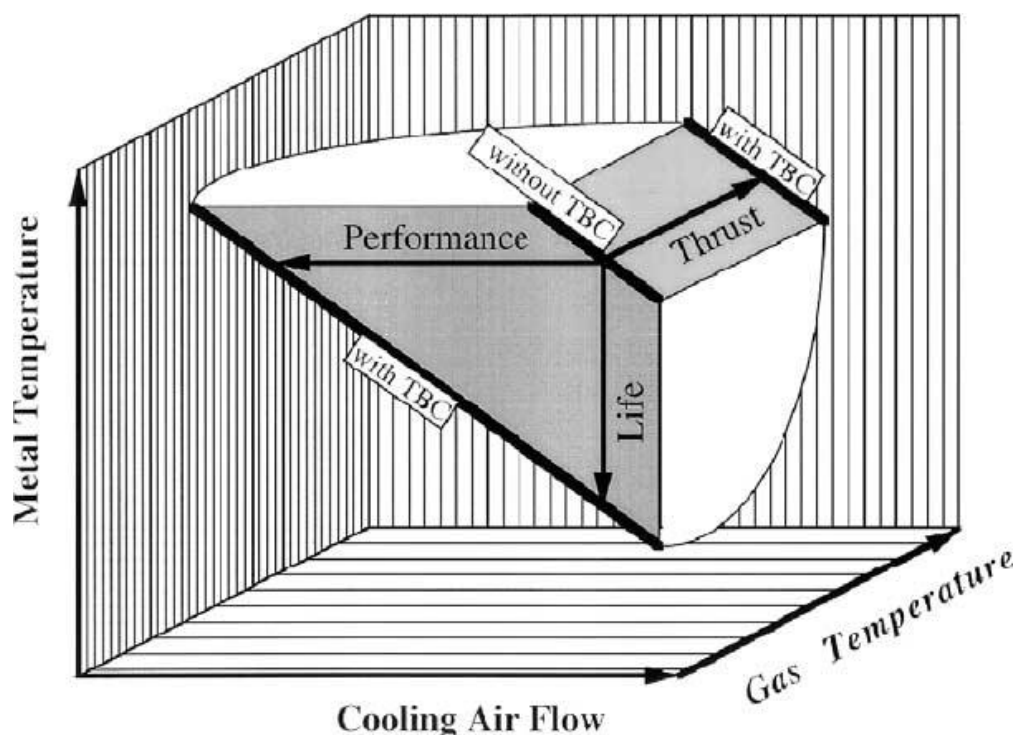
Przykłady zastosowania barier cieplnych w komercyjnych silnikach lotniczych zgromadzono w Tab. 9.

Tab. 9. Przykłady zastosowania powłokowych barier ciepłych w komercyjnych silnikach lotniczych [66].

Międzywarstwa	Ceramica	Pratt & Whitney	General Electric Aerospace
APS MCrAlY + aluminiowanie	APS YSZ	brak	Kierownica stopnia 2 silnika CF6-80
Warstwa aluminidkowa zmodyfikowana platyną	EB-PVD YSZ	brak	Łopátka stopnia 1 silnika CF6-80
Warstwa aluminidkowa	EB-PVD YSZ	brak	Kierownica stopnia 1 silnika CFM56-7
VPA MCrAlY	APS YSZ	Kierownica stopnia 1 silnika V2500	Kierownica stopnia 2 silnika CF6-50
EB-PVD MCrAlY	EB-PVD YSZ	Łopátka stopnia 1 silnika PW2000	brak

Potencjalne korzyści z zastosowania w turbinach gazowych powłok barierowych prezentuje Rys. 38. Zależnie od środowiska pracy i przeznaczenia, może ona polepszać osiągi i ciąg silnika, a także żywotność łopatek i kierownic [67].

Główną rolę w degradacji powłok TBC odgrywają naprężenia, na które wpływają różne czynniki, takie jak utlenianie i chropowatość międzywarstw (bondcoat), przemiany fazowe i spiekanie zachodzące w ceramice (topcoat) [68].



Rys. 38. Potencjalne korzyści w turbinach gazowych z zastosowania TBC: w zależności od warunków pracy i wymagań, TBC mogą poprawić osiągi i ciąg silnika, a także żywotność elementów [69].

2.4.6 Wpływ powłok i warstw ochronnych na wybrane właściwości materiałowe

Łopatki i kierownice z uwagi na warunki pracy muszą odpowiadać szerokiemu wachlarzowi wyzwań. Wpływ obecności powłok i warstw ochronnych nie może ograniczać się tylko do podnoszenia odporności na korozję bądź utlenienie w wysokiej temperaturze. Tab. 10 przedstawia korzyści z zastosowania wybranych typów powłok/warstw na właściwości użytkowe [70].

Tab. 10. Wpływ wybranych powłok/warstw na właściwości użytkowe [70].

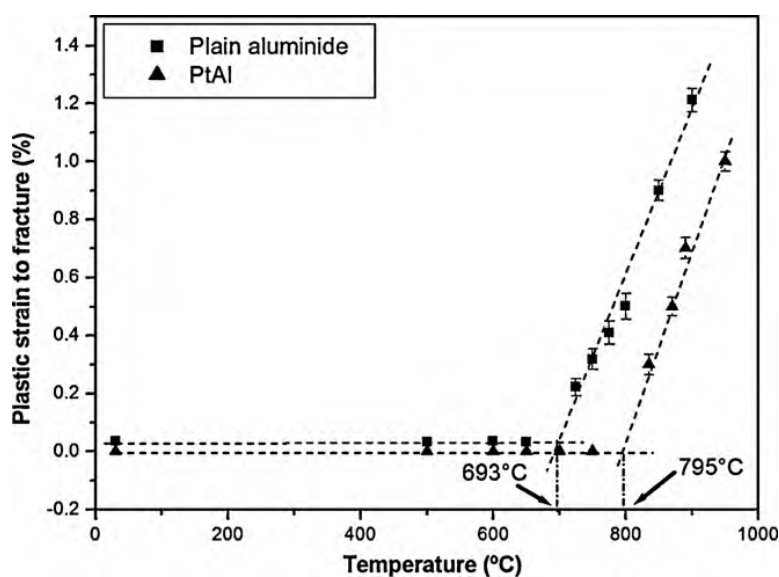
Powłoka/warstwa	Podłoże	Metoda osadzania	Polepszone właściwości	Źródło
YSZ/ Ni ₂₂ Co ₁₇ Cr _{12.5} Al _{10.6} Y	C-263	APS	Wytrzymałość zmęczeniowa w wysokich temperaturach	[71]
			Odporność na pełzanie w przedziale 550-800°C	[72]
zirconia-based/ NiCoCrAlYHf	DD6 SX	EB-PVD/ arc ion plating	Wytrzymałość zmęczeniowa w wysokich temperaturach	[73]
YSZ/NiCoAlY	Inconel 625	APS	Wytrzymałość na rozciąganie	[74]
NiAl	MAR 247	CVD	Wytrzymałość zmęczeniowa w wysokich temperaturach	[75]
	Inconel 740		Twardość	[76]

Pozytywny wpływ wynikający z zastosowania powłok/warstw jest oczywisty. Jednakże podczas projektowania elementów wymagających pokrycia należy również zwrócić uwagę na niektóre negatywne skutki ich zastosowania.

Kruchość

Warstwy i powłoki o odpowiedniej ciągliwości/plastyczności lub odporności na pękanie pod wpływem naprężeń termicznych i mechanicznych gwarantują niezawodność elementom pokrywanych. Niestety większość z nich charakteryzuje się kruchością do stosunkowo wysokich temperatur. Wynika to ze składu chemicznego bogatego w Al, którego główny rezerwuar jest w międzymetalicznej fazie NiAl. Jednak powyżej pewnej temperatury zależnej od właściwości fizycznych warstwy/powłoki, zwykle między 700-900°C, przechodzą w stan ciągliwy. Temperaturę przejścia ze stanu ciągliwego w kruchość (DBTT – Ductile to Brittle Transition Temperature) można określić

na podstawie wykresu poziomy odkształceń plastycznych do zniszczenia próbki w funkcji temperatury, jak pokazuje to Rys. 39 [77]. Zjawisko to jest szczególnie niebezpieczne dla elementów pokrytych, które podczas operacji rozruchu i wyłączenia silnika są znacznie obciążone, gdy warstwa pracuje w zakresie kruchości, szczególnie narażonym na pęknięcia. Kruchość NiAl w niskiej temperaturze wynika z ograniczeń w ilości systemów poślizgu oraz z niskiej wytrzymałości kohezyjnej na granicy ziaren. Natomiast gwałtowny wzrost plastyczności powyżej DBTT, także widoczny na Rys. 39, jest typowy dla wielu związków międzymetalicznych [78].



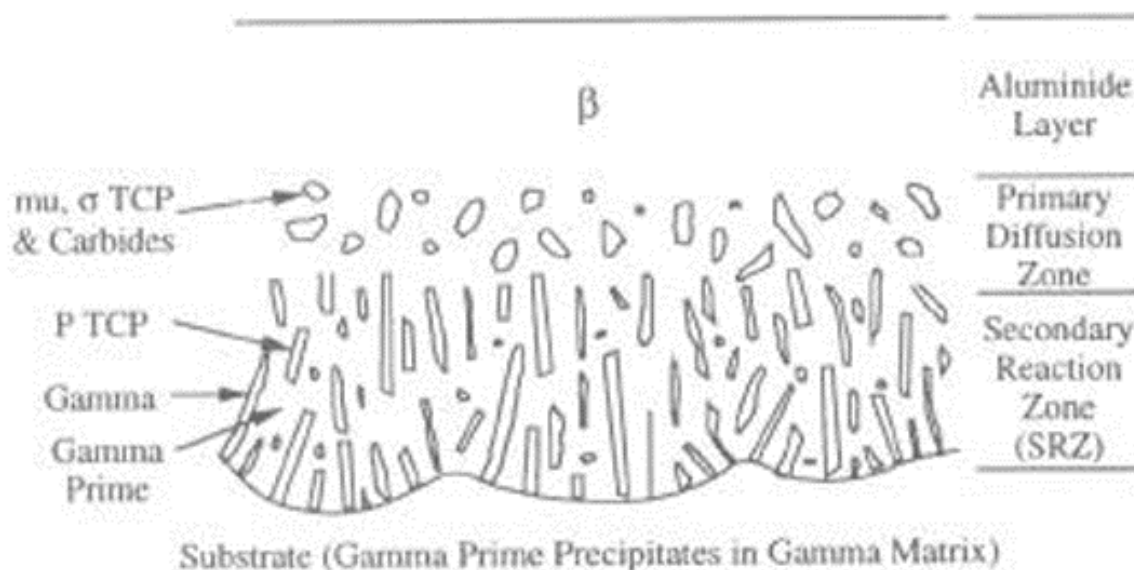
Rys. 39. Poziom odkształceń plastycznych do zniszczenia próbki w funkcji temperatury dla nadstopu niklu krystalizowanego kierunkowo CM-246LC z powłoką aluminiową konwencjonalną i modyfikowaną platyną [79].

Wtórna strefa dyfuzji

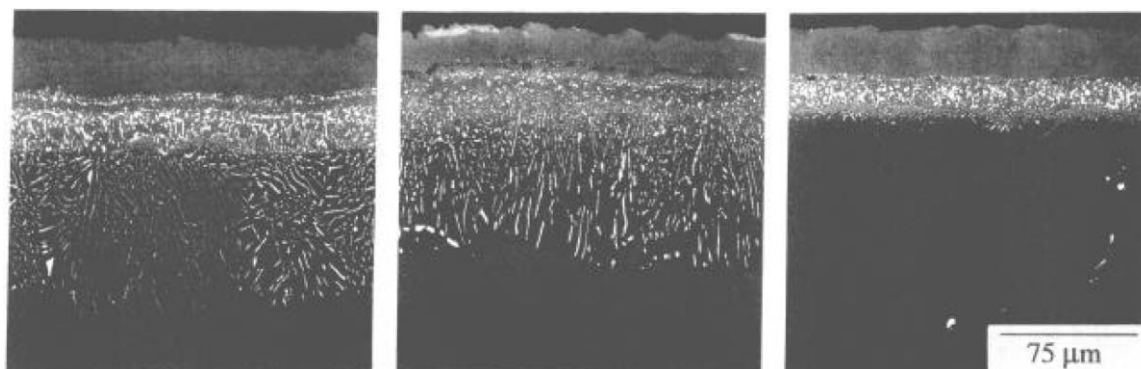
Ekspozycja pokrytego elementu na działanie środowiskowe w tym wysokiej temperatury prowadzi nie tylko do wzrostu zgorzeliny na powierzchni warstwy ochronnej, ale również do wzajemnej dyfuzji między warstwą a nadstopem niklu. Występowanie umiarkowanej ilości faz TCP w strefie poniżej warstwy dyfuzyjnej po ekspozycji uznawane jest za typowe i nie jest uważane za problem.

W latach 90' XX wieku zaobserwowano nowy rodzaj niestabilności nadstopów zawierających duże ilości pierwiastków wysokotopliwych. Różnice pod względem morfologii oraz wpływ na właściwości mechaniczne w stosunku do już znanych wcześniej faz TCP doprowadziły do wyodrębnienia niestabilności typu SRZ, wtórej strefy dyfuzji, której mikrostrukturę w sposób schematyczny zaprezentowano na Rys. 40. Chociaż SRZ zaobserwowano po raz pierwszy poniżej warstw dyfuzyjnych występuje ona także pod powłokami natryskiwanymi cieplnie. Występowanie SRZ nie ogranicza się tylko

do stref pod powłokami jak przedstawiono na Rys. 41, ale również na granicach ziaren niskiego kąta i w dendrytach – wówczas są nazywane koloniami komórkowymi [80].



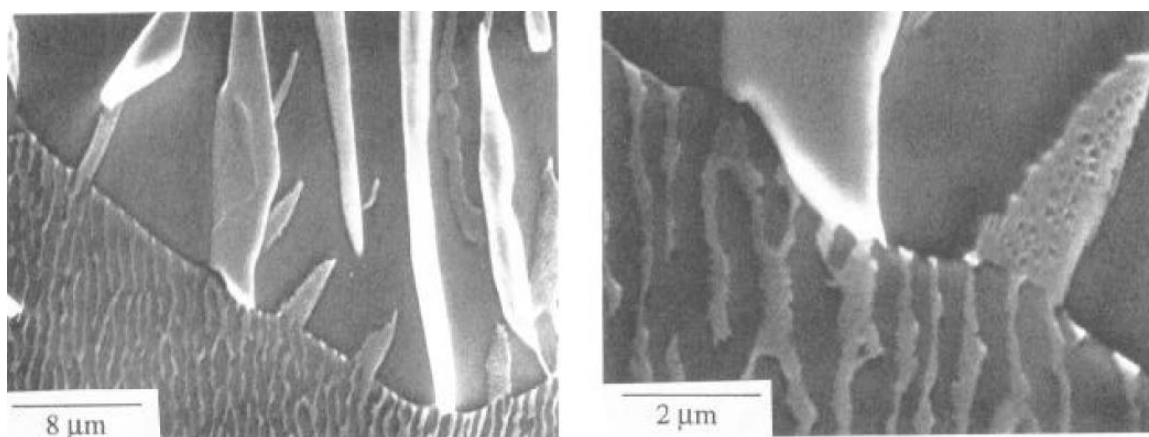
Rys. 40. Schemat budowy wtórnej strefy dyfuzji – SRZ, pod warstwą aluminidkową [80].



Rys. 41. Typowa mikrostruktura SRZ obserwowana poniżej warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną po 400h wygrzewania w 982°C na materiale 5A (lewy), CMSX-10Ri (centralny) oraz Rene’N6 (prawy) [81].

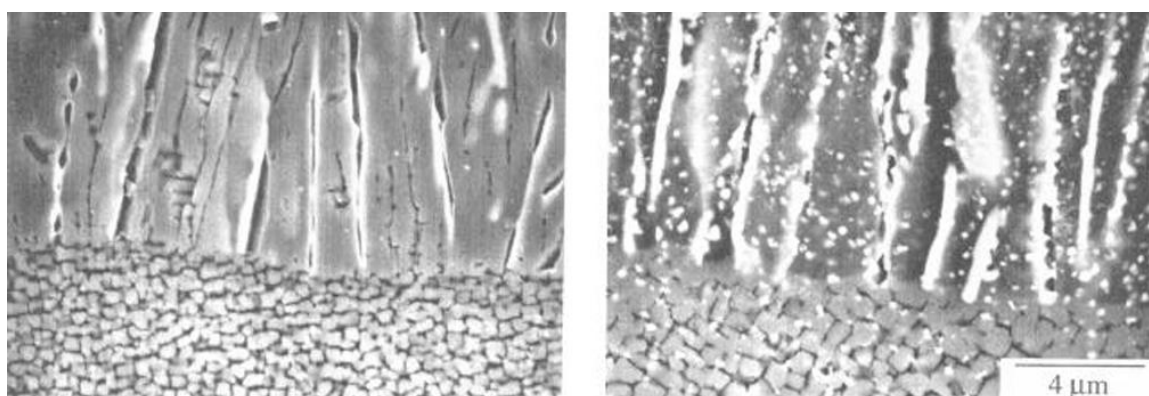
Rys. 42 przedstawia mikrostrukturę strefy SRZ. Przytoczona już wyżej faza P składa się głównie z pierwiastków Re i wysokiej zawartości W, Cr i Co. Z tego powodu przylegająca faza γ jest zubożała w te pierwiastki. Natomiast obszary γ' w strefie SRZ są bogatsze w Al i Ta w porównaniu do wydzielen w nadstopie.

SZR ma negatywny wpływ na właściwości użytkowe nadstopów niklu. Wykazano, że kolonie komórkowe w rdzeniach dendrytów mogą zredukować odporność na pełzanie o ponad 50% w temperaturze około 1100°C. Natomiast, SRZ pod powłokami ochronnymi zmniejsza powierzchnię zdolną do przenoszenia naprężeń, stając się potencjalnym miejscem inicjacji pęknięć.



Rys. 42. Strefa przejścia między SRZ a monokrystalicznym nadstopem A5, po obróbce cieplnej w temperaturach między 980-1150°C przez 400h. Faza P (biała), faza γ (szara) [80].

Prowadzone prace w kierunku zmniejszenia rozrostu SRZ zaowocowały rozwojem procesów nawęglania w celu utworzenia cienkiej warstwy stosowanej przed wytwarzaniem powłok. Kluczowym dla tego procesu jest wymóg by warstwa nawęglona była grubsza niż właściwa dyfuzyjna warstwa ochronna. Chociaż mikrostruktura warstwy ochronnej po takim procesie jest inna, głównie za sprawą obecności w warstwie dyfuzyjnej węglików jak na Rys. 43, przeprowadzone badania wykazały brak negatywnego wpływu tego procesu na odporność na korozję wysokotemperaturową. Natomiast koloniom komórkowym w rdzeniach dendrytów najlepiej przeciwdziałać poprzez opracowanie zrównoważonego składu nadstopu, chociaż i wydłużony cykl obróbki cieplnej może zmniejszyć występowanie tego zjawiska [80].



Rys. 43. Mikrostruktura elementu z warstwą aluminiową modyfikowaną platyną bez (lewy) i z wcześniejszym procesem nawęglania (prawy) po teście utlenienia w 1120°C przez 50h [80].

2.5 Podsumowanie przeglądu literatury

Materiały stosowane na elementy pracujące w strefie gorącej silników lotniczych muszą charakteryzować się wysoką żaroodpornością.

Łopatki i kierownice turbiny wykonuje się z nadstopów niklu metodą odlewania precyzyjnego, aktualnie najczęściej stosuje się materiały o budowie monokrystalicznej. Jeśli temperatura w silniku przekracza maksymalną temperaturę pracy materiału podłoża elementu, najczęściej stosuje się powłokowe bariery cieplne.

Aktualnie, monokrystaliczny nadstop niklu drugiej generacji, Rene’N5, uważany jest za jeden z najbardziej odpornych na utlenianie stopów wysokotemperaturowych stosowanych komercyjnie. Zawdzięcza to skłonności do tworzenia pasywnej zgorzeliny tlenku glinu Al_2O_3 , której przyczepność do stopu oraz niskie tempo jej wzrostu są krytyczne dla odporności na utlenianie. Te właściwości z kolei bazują na składzie chemicznym: odpowiednio dobranych proporcjach Cr i Al oraz ekstremalnie niskiej zawartości S, dobrze zbilansowanej dodatkiem pierwiastków reaktywnych (Hf, Pt, Y). Aktualne badania dotyczące odporności na utlenianie dostarczają wyczerpujących informacji na temat roli poszczególnych pierwiastków na odporność na korozję wysokotemperaturową.

W celu zwiększenia odporności na utlenianie stopów niklu stosuje się warstwy lub powłoki ochronne, które promują tworzenie pasywnej zgorzeliny tlenku glinu Al_2O_3 i ograniczają wpływ środowiska na materiał podłoża. Stosowanie tego rodzaju modyfikacji powierzchniowych może powodować negatywny wpływ na właściwości mechaniczne stopów w niskich temperaturach. Najszerszej występującymi warstwami ochronnymi na elementy w strefie przepływu gazów turbiny silnika lotniczego są konwencjonalna warstwy aluminidkowe. Dostępna literatura obszernie charakteryzuje wpływ samych warstw i ich poszczególnych właściwości na czynniki środowiskowe: temperaturę, czas ekspozycji i atmosferę.

Obecnie wiodącymi metodami wytwarzania warstw aluminidkowych są metody gazowe i „out-of-pack”. Procesy te pozwalają na pokrywanie wielu elementów o skomplikowanych kształtach i przy dużej powtarzalności wyników. Jednakże, często dane literaturowe są niepełne. Scharakteryzowano tylko część kluczowych parametrów procesu aluminiowania, a dostępne pozycje skupiają się na badaniach podstawowych prowadzonych na instalacjach w skali laboratoryjnej, uzyskanych na prostych geometrycznie próbkach. Ze względu na różnorodność metod i pieców do aluminiowania,

uzyskiwane wyniki znacznie różnią się od siebie, przez co można mówić jedynie o trendach.

Brak jest informacji stanowiących przełożenie na instalacje przemysłowe oraz elementy, np. łopatki i kierownice turbiny silnika lotniczego. Potrzebne są prace pozwalające zrozumieć zjawiska zachodzące w procesie aluminiowania w realiach, tj. w warunkach produkcyjnych, takie jak np. badania wpływu:

1. Przestrzeni roboczej,
2. Ilości i ułożenia komponentów,
3. Jakości powierzchni,
4. Geometrii elementów.

Widoczny jest także brak informacji, jak również literaturowa luka między badaniami nad parametrami procesu, uzyskiwanymi warstwami aluminiowymi, a rezultatami prób silnikowych lub długotrwałej eksploatacji.

3 Cel i zakres pracy

Głównym celem pracy było zwiększenie żaroodporności warstw aluminidkowych wytwarzanych na monokrystalicznym nadstopie niklu Rene’N5 poprzez modyfikację parametrów procesu aluminiowania stosowanego w firmie Avio Polska Sp. z o. o..

Przedmiotem prowadzonych badań było kształtowanie mikrostruktury warstw aluminidkowych z wykorzystaniem metody „out-of-pack” na instalacjach w skali laboratoryjnej i przemysłowej. Przeprowadzone próby technologiczne pozwoliły na określenie wpływ kluczowych parametrów procesu aluminiowania, do których należą:

1. Stosowane złoże,
2. Sposób obróbki cieplnej,
3. Przestrzeń robocza urządzeń,
4. Jakość powierzchni obrabianych elementów,
5. Geometria elementów.

Uzyskane wyniki badań, przeprowadzona ich analiza i wnioski, posłużą do modyfikacji procesu aluminiowania prowadzonego aktualnie w Firmie. Uzyskane w toku badań warstwy aluminidkowe zostały zweryfikowane poprzez badania właściwości użytkowych, izotermicznego i cyklicznego utleniania oraz nisko cyklicznego zmęczenia. Najlepiej rokujące procesy technologiczne przeszły fazę demonstracji nowej technologii poprzez wytworzenie warstwy aluminidkowej na elemencie produkcyjnym.

3.1 Zakres działalności firmy Avio Polska

Avio Polska Sp. z o.o. znajdująca się w Bielsku-Białej jest częścią biznesu Avio Aero wchodzącej w skład grupy General Electric Aerospace. Firma specjalizuje się w projektowaniu i w rozwoju elementów oraz modułów silników lotniczych. Spółka zajmuje się wytwarzaniem łopatek i kierownic do niskociśnieniowych turbin silników cywilnych i wojskowych takich jak GE9X, GENx, GE90, PW800, PW1100, Trent900, PW150 oraz TP400. Firma Avio Polska jest ważnym ogniwem w łańcuchu dostaw potentatów z sektora lotniczego jak General Electric Aerospace, Pratt&Whitney i Safran Aircraft Engines.

W Centrum Projektowym w Bielsku-Białej pracuje 100 inżynierów biorących udział w prestiżowych projektach krajowych i międzynarodowych. Jednym z zadania

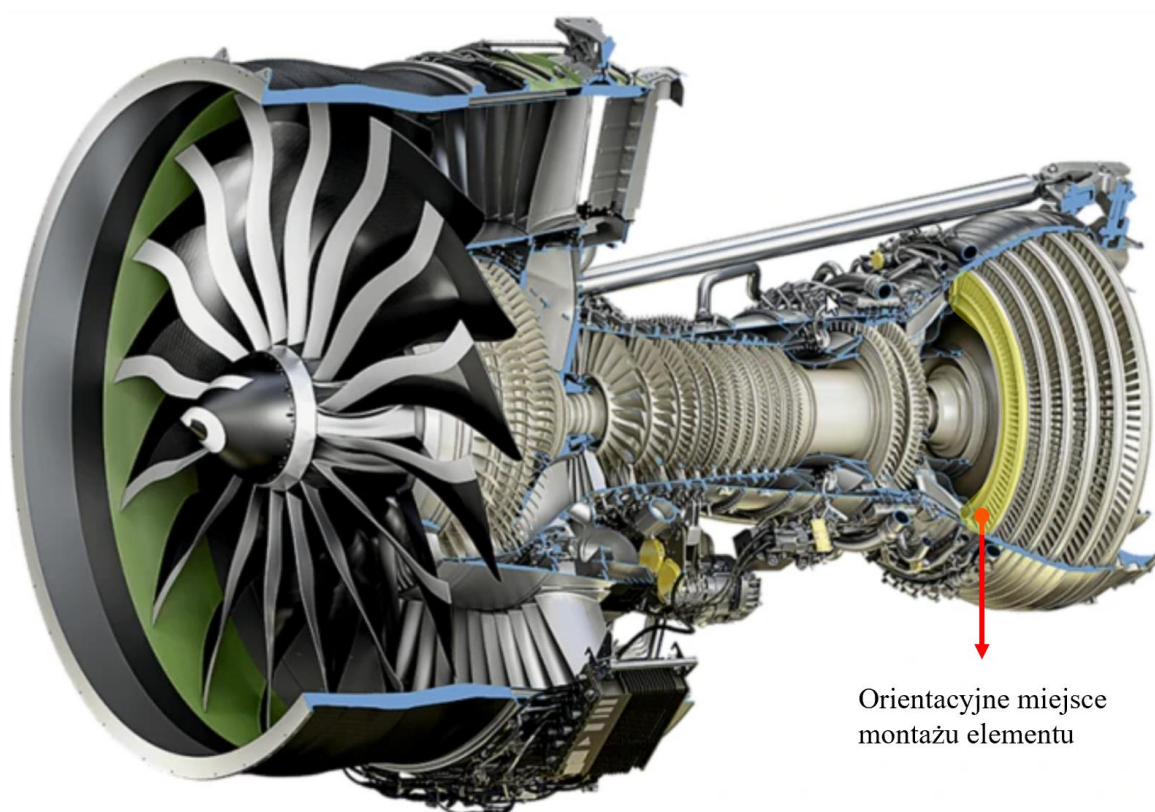
Avio Polska jest rozwój materiałów i powłok/warstw ochronnych wykorzystywanych w lotnictwie.

Centrum Produkcyjne wyposażone jest w wysoko precyzyjne obrabiarki numeryczne (CNC), stanowiska do obróbki cieplnej i powierzchniowej, zautomatyzowaną linię do kontroli metodą nieniszczącą. Jednym z kluczowych procesów w toku wytwarzania elementów jest nanoszenie warstw i powłok ochronnych. Avio Polska posiada zaplecze technologiczne i eksperckie do osadzania konwencjonalnych warstw aluminidkowych metodą „out-of-pack” oraz ponad 15-letnie doświadczenie w tym zakresie. Procesy aluminiowania dyfuzyjnego prowadzone są na dwóch instalacjach przemysłowych, a kompetencje zespołu pokrywają procesy przygotowania powierzchni, aluminiowania, obróbki cieplnej dyfuzyjnej oraz laboratoryjnego potwierdzenia zgodności warstw aluminidkowych z wymaganiami. Firma stosuje opracowane we własnym zakresie receptury bazując na próbach technologicznych przeprowadzonych indywidualnie pod instalacje i pokrywane komponenty.

Jedną z ostatnich prac wdrożeniowych w Avio Polska dotyczyła opracowania receptury dla procesu aluminiowania kierownic turbiny niskiego ciśnienia silnika turbowentylatorowego nowej generacji GE9X, który jest obecnie największą tego typu konstrukcją pod względem średnicy wentylatora [82].

3.2 Charakterystyka pokrywanych elementów

W niniejszej pracy skupiono się na kierownicy stopnia pierwszego, której orientacyjne miejsce montażu w silniku przedstawiono na Rys. 44.



Rys. 44. Przekrój silnika GE9X wraz z orientacyjnym miejscem montażu łopatek kierujących statorów stopnia pierwszego turbiny niskiego ciśnienia [83].

Ze względu na umiejscowienie i pełnią rolę, element jest szczególnie narażony na działanie gazów wylotowych, których temperatura sięga 1100°C [84].

Kierownica jest z trzech piór połączonych dolnym i górnym kołnierzem (Rys. 45). Została odlana z materiału Rene’N5, nadstopu niklu drugiej generacji, w procesie próżniowym metodą wosku traconego z kierunkową krystalizacją w celu uzyskania struktury monokrystalicznej. Element nie posiada kanałów chłodzących. Kierownica ta pokrywana jest aktualnie konwencjonalną warstwą aluminiową uzyskiwaną w niskoaktywnym, wysokotemperaturowym procesie technologicznym prowadzonym metodą „out-of-pack”.



Rys. 45. Łopaska kierująca stator stopnia pierwszego turbiny niskiego ciśnienia silnika turbowentylatorowego nowej generacji GE9X.

3.3 Warstwa ochronna po próbie silnikowej

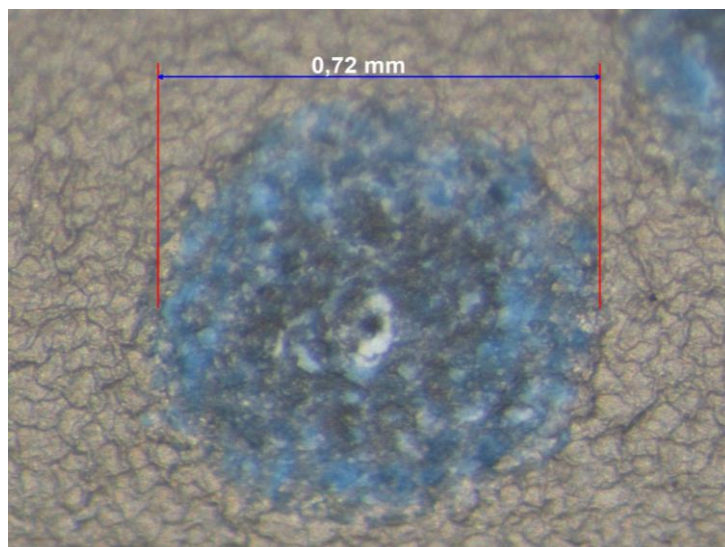
Silnik GE9X przeszedł pozytywnie wszystkie testy wymagane do uzyskania certyfikacji, a co za tym idzie, również łopaska kierująca statora stopnia pierwszego turbiny niskiego ciśnienia potwierdziła niezawodność w wymaganym dla niej zakresie żywotności [84].

Po przeprowadzonej próbie silnikowej najbardziej obciążającej cieplnie podzespoły silnika lotniczego, na elementach stwierdzono pojawienie się nieciągłości w warstwie aluminiowej, których wygląd przedstawiono na Rys. 46, niepowodujących jednak utraty niezawodności.



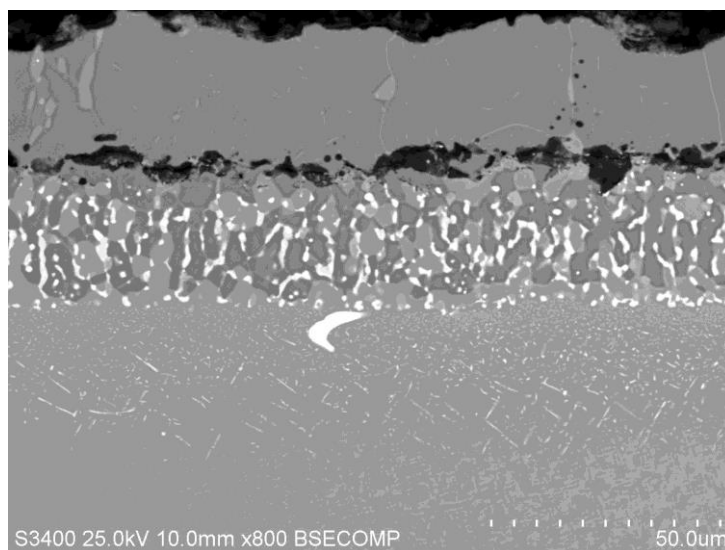
Rys. 46. Kierownica stopnia pierwszego po próbie silnikowej (badania własne).

Ocena części przeprowadzona pod binokulem wykazała, że powierzchnie piór łopatek w strefie przepływu gazów zostały pokryte punktowymi wżerami o średnicy około 0.70 mm (Rys. 47). Wszystkie trzy pióra zaprezentowanej kierownicy wyglądały podobnie, niezależnie od strony (koryto/grzbiet).



Rys. 47. Powierzchnia łopaty, pojedynczy wżer. Zdjęcie wykonane pod binokulem (badania własne).

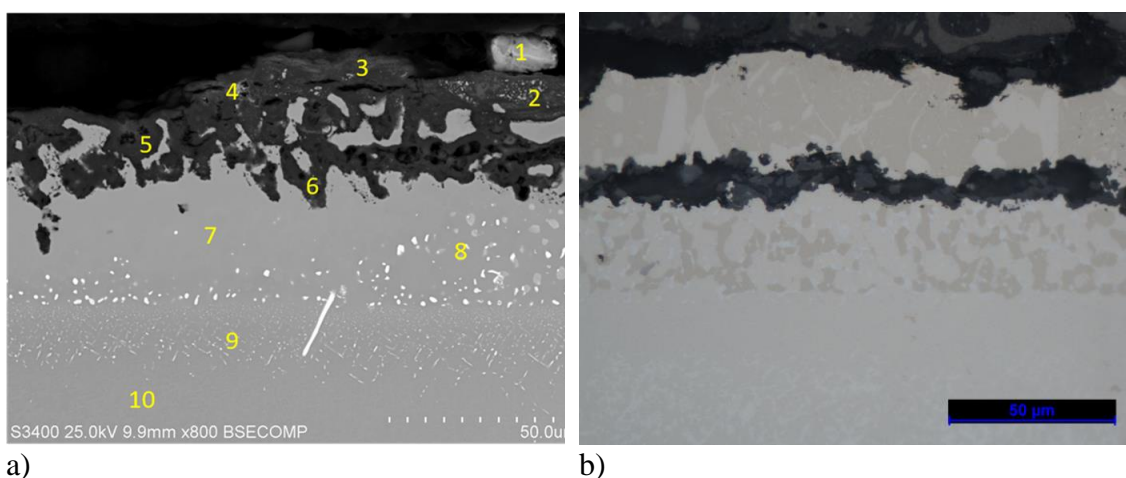
Element został poddany szczegółowej analizie laboratoryjnej. Wybrane, wskazane miejsca zdefektowania zostały po przecięciu przygotowane do oceny mikrostruktury i zawartości aluminium. Mikrostrukturę warstwy aluminikowej po próbie silnikowej pokazana została na Rys. 48.



Rys. 48. Mikrostruktura warstwy aluminikowej po próbie silnikowej w miejscu poza obszarem wżerów (badania własne).

Badania warstwy aluminikowej z procesu wyjściowego po próbie silnikowej wykazały obecność warstwy addytywnej i dyfuzyjnej o sumarycznej grubości średniej wynoszącej 52 µm, rozgraniczonych zanieczyszczeniami pochodzącymi z procesu odlewania. Wartość ta jest podobna do tych uzyskiwanych standardowym procesie. Zawartość Al w warstwie przypowierzchniowej oscyluje w okolicach 20% mas. Jest to znacznie mniej niż po procesie aluminiowania, jednakże spadek taki był

oczekiwany ze względu na ekspozycję w wysokich temperaturach. Wynik koreluje także z analizą mikrostrukturalną, gdzie nie zaobserwowano tzw. niebieskiej strefy („blue zone”) bogatej w Al, a sama budowa warstwy była zbliżona do tej obserwowanej po standardowych testach utleniania (23h w 1100°C). Cała powierzchnia warstwy aluminidkowej jest pokryta ciągłą warstwą tlenków o grubości do ok. 4µm. Z kolei poniżej warstwy aluminidkowej można zaobserwować tzw. strefę SRZ o grubości do ok. 30µm. Natomiast mikrostrukturę warstwy aluminidkowej w obszarach wżerów prezentuje Rys. 49.



Rys. 49. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej po próbie silnikowej w miejscach defektów - wskaźnik:
a) w miejscu wżeru (analiza BSE) oraz b) w miejscu przyległym do wżeru.

Analiza mikrostruktury w obszarze wżerów wykazała nadmierne utlenienie warstwy addytywnej oraz jej zubożenie w Al, co potwierdza analiza składu chemicznego zamieszczona w Tab. 11. Zgorzelina składa się przede wszystkim z tlenku glinu, ale obecne są także związki innych pierwiastków wchodzących w skład materiału bazowego. Natomiast warstwa dyfuzyjna stanowi ciągłą strefę o grubości około 38 µm. Jak w przypadku rejonów poza wżerami, także i w tej strefie można zaobserwować strefę wtórnego oddziaływania warstwy aluminidkowej o grubości do 30 µm.

Należy podkreślić, że wpływ wżerów nie jest ograniczony jedynie do obszarów widocznych podczas inspekcji wizualnej. Analiza mikrostruktury na zglądach ujawniła także frontalne utlenienie strefy przejściowej między warstwami addytywną i dyfuzyjną, która uległa zmianie na skutek obecności ciągłej linii zanieczyszczeń pochodzących z procesu odlewania.

Tab. 11. Analiza składu chemicznego w warstwie aluminidkowej po próbie silnikowej w miejscach defektów, wskazań. Punkty analizy wskazane na Rys. 49.

Pierwiastek	Udział pierwiastka [% mas.]									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
O	0.8	31.3	35.3	26.6	38.2	28.4	0.2	0	0.3	0.2
Al	7.0	46.6	43.5	21.6	50.2	39.1	3.1	8.2	7.8	5.6
Cr	7.4	4.6	3.4	6.1	1.5	7.9	12.1	3.7	5.8	9
Ni	59.9	11.4	10.6	36.7	6.9	19.2	62.6	69.6	66.6	62.2
Hf				2.3						
Ta	4.4	2.2	1.7	2.0	1.2	1.0		6.4	5.3	3.8
W	5.3				0.6		4.7	4.9	4	4.7
Re	3.0	0.2	0.3	0	0.2	0.1	5.1	0.3	1.4	3.6

3.4 Problem technologiczny

Na podstawie raportów laboratoryjnych oraz kontroli wzrokowej przeprowadzono analizę przyczynowo-skutkową mającą na celu identyfikację potencjalnych przyczyn pojawienia się wskazań, która doprowadziła do poniższych wniosków:

1. Przeanalizowano dokumentację z procesu aluminiowania. Analizowana kierownica wraz z innymi elementami umiejscowionymi w tej samej przestrzeni roboczej pieca do aluminiowania przeszły pozytywnie kontrolę wizualną po procesie. Wykres z pieca spełniał wymagania planu technicznego. Pozostałe elementy z tego procesu pozytywnie przeszły testy silnikowe w niższych temperaturach.
2. Przeanalizowano raporty laboratoryjne z procesu aluminiowania. Mikrostruktura warstwy po procesie wykazała obecność zanieczyszczeń pochodzących z procesu odlewniczego zlokalizowanych pomiędzy warstwą dyfuzyjną i addytywną, które mogły być odpowiedzialne za szybszą degradację warstwy. Stwierdzono, że takie zanieczyszczenia występowały również na procesach nie doprowadzając do podobnych sytuacji w przeszłości.

Bazując na powyższym, wykazano potrzebę modyfikacji procesu aluminiowania stosowanego w Firmie Avio Polska w celu:

1. Zwiększenia rezerwuaru glinu w warstwie ochronnej:
 - a. Zwiększenia grubości warstwy,
 - b. Zwiększenia w niej zawartości glinu
2. Ograniczenie/wyeliminowanie zanieczyszczeń,

3. Możliwości wytwarzania warstw aluminiowych w kanałach chłodzących, których wprowadzenie może efektywnie obniżyć temperaturę elementu, a co za tym idzie, zwiększenie jego żywotności przy aktualnie stosowanych warstwach aluminiowych.

4 Metody badawcze

4.1 Technologia

4.1.1 Proces aluminiowana dyfuzyjnego

W pracy wykorzystano dwie instalacje do wytwarzania warstw ochronnych metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej VPA:

1. Instalację laboratoryjną,
2. Instalację przemysłową.

Instalacja laboratoryjna

Instalacja przedstawiona na Rys. 50 jest zlokalizowana w Politechnice Śląskiej na Wydziale Inżynierii Materiałowej. Instalacja pozwala na prowadzenie procesów technologicznych metodami VPA i CVD w skali laboratoryjnej.



Rys. 50. Instalacja do wytwarzania warstw ochronnych metodą VPA i CVD zlokalizowana w Politechnice Śląskiej.

Główne parametry i możliwości technologiczne instalacji:

1. Maksymalna temperatura pracy - 1200°C,
2. Gazy procesowe: Ar, H₂, O₂, HCl,
3. Generatory zewnętrzne (proces CVD):
 - a. Dwa wysokotemperaturowe – 650°C,
 - b. Jeden niskotemperaturowy – 350°C,

4. Przestrzeń robocza: $\text{Ø}230\text{mm} \times 500\text{mm}$,
5. Zakres ciśnień: 10^{-2} to 1050 mbar,
6. Możliwość konstituowania warstw:
 - a. Aluminidkowej,
 - b. Aluminidkowej modyfikowanej Si, Cr
 - c. Aluminidkowej modyfikowanej pierwiastkami ziem rzadkich RE (Zr, Hf, Y),
 - d. $\text{ZrO}_2\text{xY}_2\text{O}_3$ - TBC

Do prowadzenia procesów zostało wykorzystane oprzyrządowanie grafitowe przedstawione na Rys. 51.



Rys. 51. Wygląd oprzyrządowania grafitowego do dyfuzyjnych procesów wytwarzania warstw ochronnych metodą VPA.

Instalacja przemysłowa

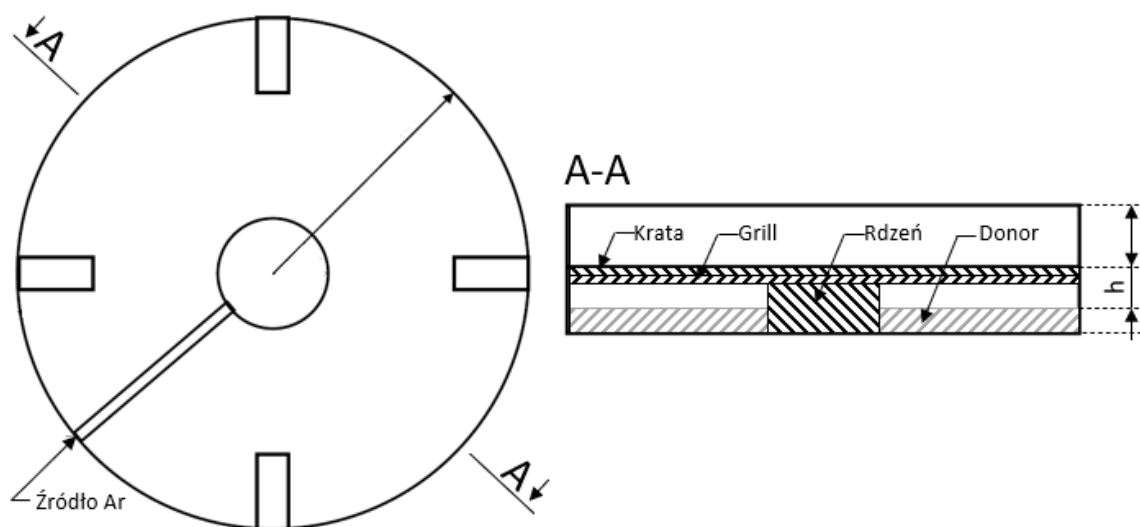
Do badań w skali przemysłowej wykorzystywano instalację produkcyjną do wytwarzania warstw ochronnych metodą „out-of-pack” zlokalizowaną w Avio Polska, którą przedstawiono na Rys. 52.



Rys. 52. instalacji przemysłowej zlokalizowanej w Avio Polska.

Najważniejsze elementy przedstawionej instalacja to:

1. Pole odstawcze wyposażone w system odciągu gazów – miejsce przygotowania elementów i materiałów procesowych,
2. Oprzyrządowanie grafitowe:
 - a. Retorta – dzwon,
 - b. Komplet oprzyrządowania - osiem poziomów – niezależnych przestrzeni roboczych, w których zachodzi proces wytwarzania warstw. Poziom schematycznie pokazano na Rys. 53. Każdy wyposażony jest w instalację rozprowadzania gazów oraz kratę podtrzymującą elementy nad złożem.,
 - c. Jednostka grzejna o maksymalnej temperaturze operacyjnej 1200°C i trzech strefach grzejnych o jednorodności temperaturowej +/-10°C;
 - d. Chłodziarka,
 - e. Dźwig i wózek,
 - f. Instalacja gazów procesowych z rozprowadzeniem w retorcie,
 - g. Układ rejestrujący parametry procesowe.



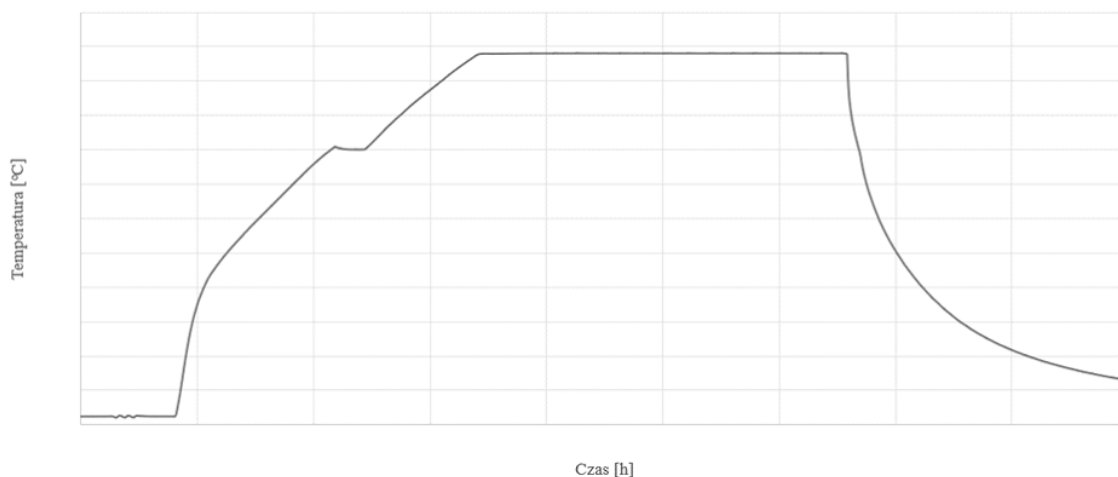
Rys. 53. Schemat oprzyrządowania - poziomu do aluminizacji w instalacji przemysłowej w Avio Polska.

4.1.2 Obróbka cieplna elementów

Obróbka cieplna detali została dobrana dla próbek i elementów, dla danego materiału i dostosowana pod proces technologiczny. Próbki do badań właściwości fizycznych oraz odporności na utlenianie były po przesycaaniu i procesie aluminowania (pierwszorzędowe starzenie). Natomiast próbki do badań mechanicznych były po procesie dyfuzji oraz końcowego starzenia, co odpowiadało pełnej obróbce cieplnej materiału, zgodnej z wymaganiami dla nadstopu Rene'N5.

Proces aluminowania dyfuzyjnego

Próbki w stanie wyjściowym (bez warstwy) do badań zostały obrobione cieplnie całkowicie jeszcze w postaci prętów. Natomiast próbki, dla których zaplanowano obecność warstw ochronnych, przeszły tylko proces przesycaania przed procesem aluminizacji. Następnie, po wytworzeniu warstw ochronnych dokończono proces obróbki cieplnej. Ostatecznie na warsztacie przeprowadzono gwintowanie próbek.



Rys. 54. Zależności temperatury od czasu dla procesu aluminizacji w Avio Polska.

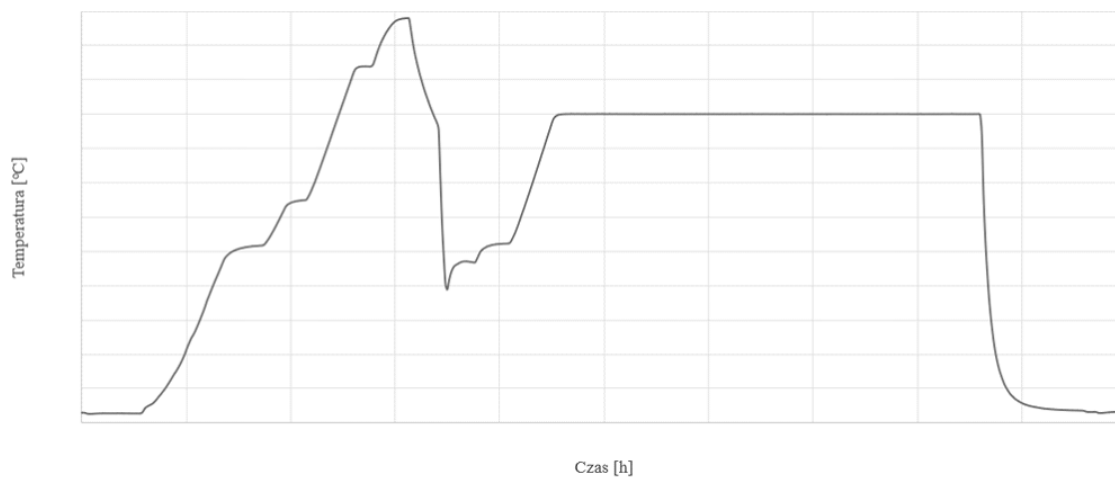
W celu uniknąć ewentualnych różnic w mikrostrukturze lub właściwościach mechanicznych spowodowanych bezwładnością instalacji do wytwarzania warstw ochronnych metodą VPA, pręty do badań materiału w stanie wyjściowym także poddano procesowi aluminizacji, natomiast warstwę usunięto podczas zgrubnej obróbki prętów. Wykres z rejestratora piecowego temperatury od czasu przedstawiono na Rys. 54. Ułożenie prętów na kracie poziomym prezentuje Rys. 55.



Rys. 55. Ułożenie prętów z materiału René N5 w piecu do aluminowania.

Proces wygrzewania dyfuzyjnego po aluminizacji oraz końcowego starzenia

Po procesie aluminizacji, wszystkie pręty poddano wygrzewaniu dyfuzyjnemu w piecu próżniowym. Zarejestrowany wykres temperatury od czasu zamieszczono na Rys. 56. Ułożenie materiału w koszu pieca prezentuje Rys. 57.



Rys. 56. Zależności temperatury od czasu dla procesu wygrzewania dyfuzyjnego po aluminizacji i procesu starzenia.



Rys. 57. Ułożenie prętów z materiału René N5 podczas obróbki dyfuzyjnej oraz końcowego starzenia.

4.2 Kontrola

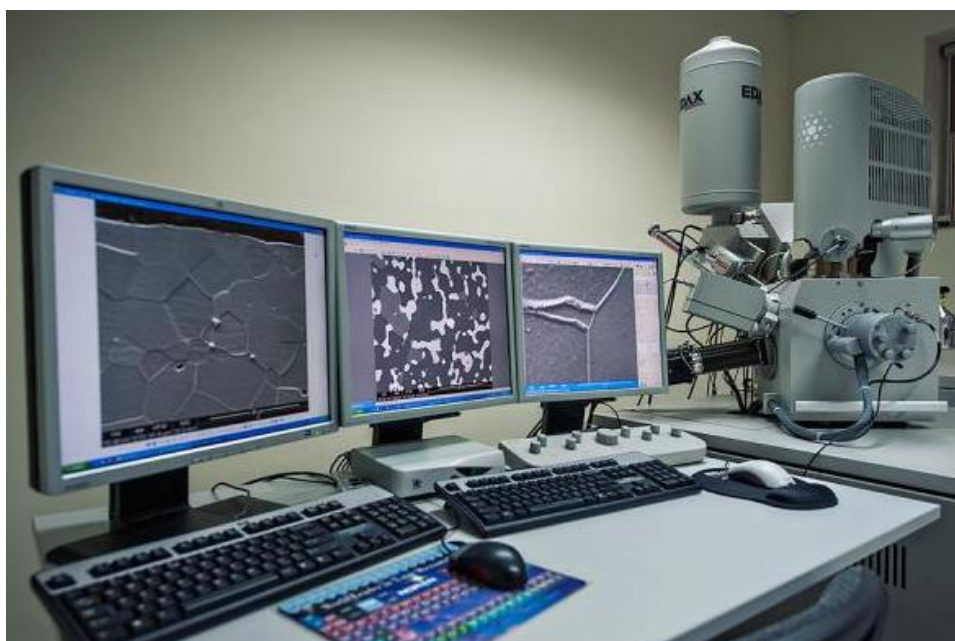
Inspekcja wizualna próbek

Każda próbka była poddana kontroli wizualnej na stanowisku wyposażonym w lampy o odpowiedniej mocy. Kontrolę wykonuje się okiem nieuzbrojonym. W przypadku wątpliwości używano lupy o powiększeniu 10x. Stwierdzono, że wszystkie próbki były ”zgodne” po przeprowadzonej kontroli wizualnej.

Mikrostruktura, zawartość Al i grubość warstwy aluminidkowej

Preparatyka metalograficzna próbek polegała na zatopieniu ich w termoutwardzalnej żywicy fenolowej z przewodzącym wypełniaczem węglowym w celu umożliwienia badań z wykorzystaniem mikroskopu skaningowego. Zgłady następnie poddano szlifowaniu i polerowaniu na pastach diamentowych.

Badania mikrostruktury warstw ochronnych prowadzono wykorzystując wysokorozdzielczy mikroskop skaningowy FEI INSPECT F wyposażony w działło z emisją Schottky’ego – FEG (Field Emission Gun), detektor EDS do mikroanalizy składu chemicznego oraz detektor EBSD do analizy składu fazowego materiałów przedstawiony na Rys. 58.



Rys. 58. Wysokorozdzielczy, skaningowy mikroskop elektronowy Inspect F, wykorzystywany do badań mikrostrukturalnych [85].

W ramach badań realizowanych w pracy przeprowadzono obserwacje zgładów metalograficznych za pomocą detektora BSE, który umożliwiał ujawnienie

szczególonych różnic w składzie chemicznym warstw oraz trybu SE umożliwiającego np. analizę zglądów w stanie trawionym. Przeprowadzono badania składu chemicznego w mikroobszarach za pomocą detektora EDS, obejmujące analizy punktowe oraz rozkłady powierzchniowe pierwiastków w mikroobszarach – tzw. „mappingi”.

4.3 Kryteria odbioru warstw

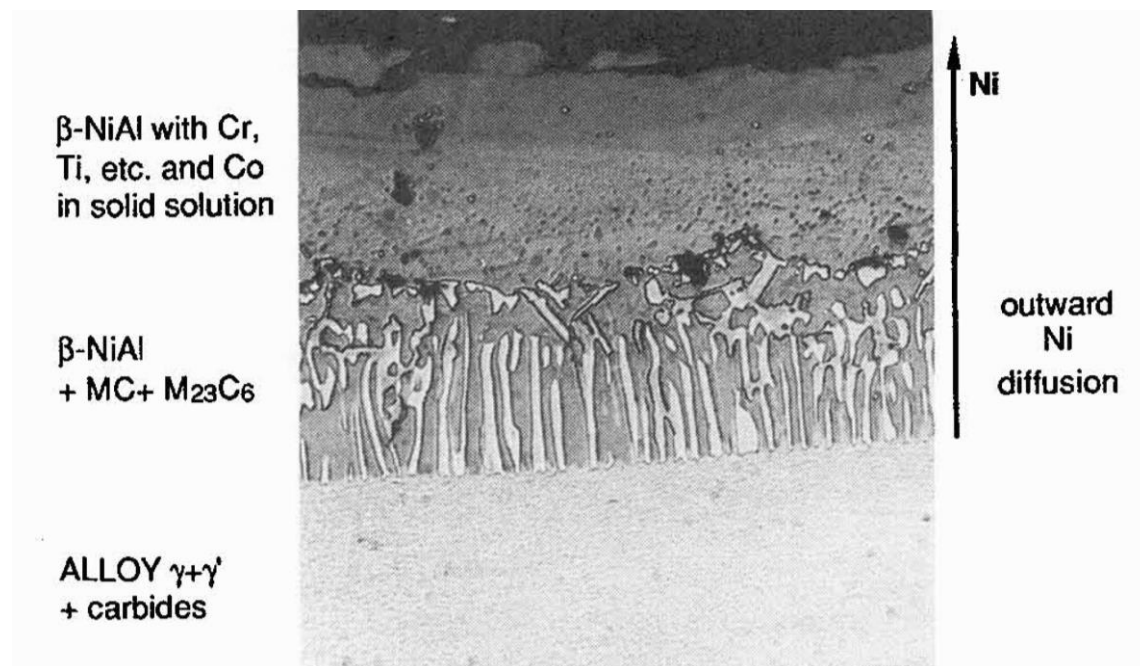
4.3.1 Mikrostruktura, zawartość Al i grubość warstwy aluminidkowej

Mikrostruktura, zawartość glinu i grubość warstwy aluminidkowej są określane zaraz po procesie aluminizacji na próbkach lub kompleksowo na kierownicach turbiny.

Mikrostruktura warstw

Mikrostruktura warstwy aluminidkowej uzyskanej w procesie niskoaktywnym powinna się składać z dwóch stref: dyfuzyjnej i addytywnej. Strefa addytywna powinna stanowić minimum 35% całkowitej grubości warstwy oraz zawierać tzw. „blue zone”, strefę przypowierzchniową bogatą w glin.

Docelową, poprawną mikrostrukturę warstwy prezentuje Rys. 59.



Rys. 59. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej uzyskanej w procesie niskoaktywnym [86].

Zawartość glinu

Zawartość Al w warstwie powinna wynosić minimum 27% wagowo na powierzchniach zewnętrznych. Należy mierzyć ją w obszarze pierwszych 5 μm addytywnej powierzchni, na przekroju poprzecznym warstwy, za pomocą mikroanalizy

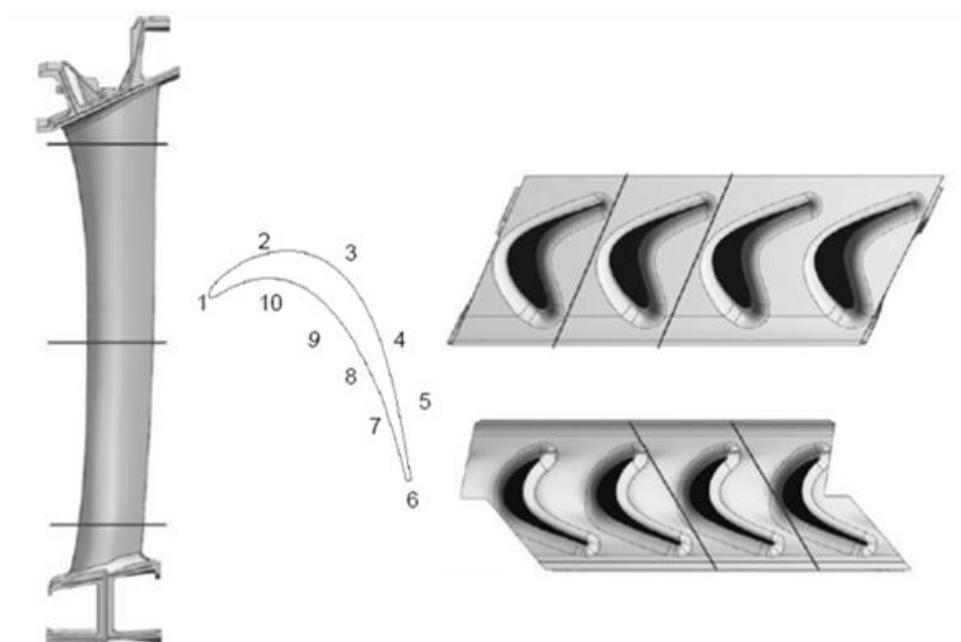
rentgenowskiej EDS – Spektroskopia Dyspersji Energii. Obecność niebieskiej strefy w warstwie oznacza, że dostępna jest strefa wzbogacona w glin, co umożliwia zaliczenie próby utleniania, tzw. test oksydacji. Niemniej jednak obecność fazy z nadmierną zawartością glinu (faza δ) nie jest dozwolona.

Grubość warstwy

Całkowita średnia grubość warstwy obejmująca zarówno warstwę addytywną jak i dyfuzyjną powinna wynosić minimum 25 μm .

Pomiary grubości poszczególnych stref warstw nie powinny przekraczać maksymalnej dopuszczalnej grubości o więcej niż 15% ani też być mniejsze niż dopuszczalna minimalna ich grubość o więcej niż 15%.

Całkowita średnia grubość warstwy jest określana jako średnia arytmetyczna z dziesięciu pomiarów na profilu. Rozmieszczenie punktów pomiarowych na profilu pióra łopatkki prezentuje Rys. 60.



Rys. 60. Miejsca weryfikacji grubości warstwy aluminikowej podczas kontroli destrukcyjnej kierownicy.

Kryteria odbioru

Główne wymagania stawiane warstwom aluminikowym ocenianym w stanie wyjściowym, po procesie aluminizacji:

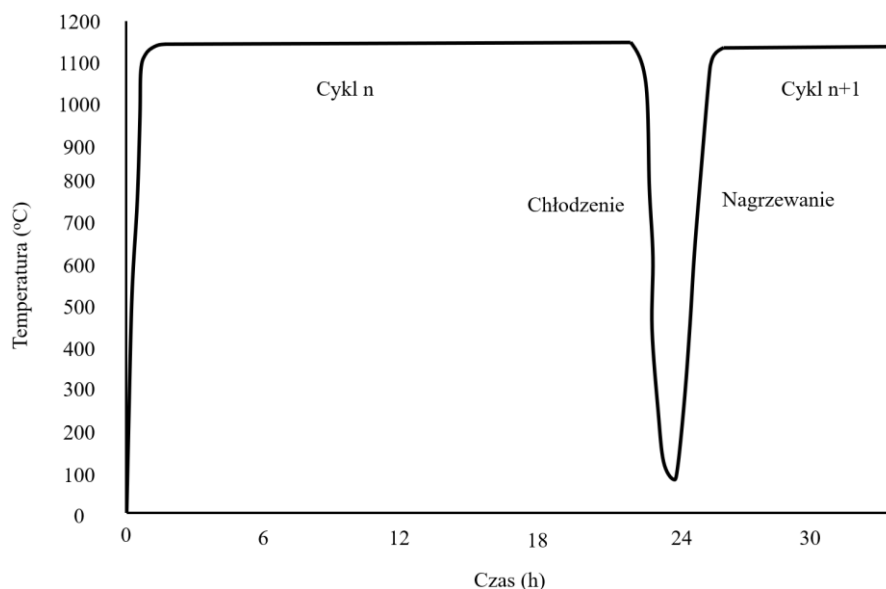
1. Całkowita średnia grubość warstwy $> 25 \mu\text{m}$,
2. Zawartość glinu, minimum 27% mas.,
3. Dwustrefowa budowa.

4.3.2 Badania odporności na utlenianie

Test cyklicznego utleniania

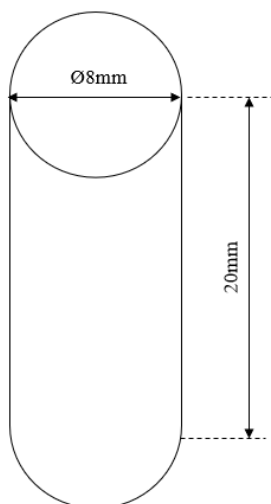
Przeprowadzanie testów cyklicznego utleniania w próbach laboratoryjnych umożliwia zbadanie zachowania się materiału w warunkach zmieniającej się temperatury, cykliczne nagrzewanie i chłodzenie ($1100^{\circ}\text{C}/100^{\circ}\text{C}$). Test jest zaprojektowany w ten sposób, żeby odwzorowywać możliwe warunki pracy elementów silników lotniczych.

Badania cyklicznego utleniania przeprowadzane są według schematu zmian temperatury przedstawionego na Rys. 61.



Rys. 61. Schemat zmian temperatury pieca podczas badań cyklicznego utleniania.

Zestaw przygotowanych tj. wyszlifowanych, wypolerowanych oraz wyczyszczonych w myjkach ultradźwiękowych próbek badanego materiału zostaje umieszczonych w piecu, a następnie cyklicznie wyjmowanych w odpowiednich odstępach czasowych zwanych cyklami utleniania. W tym celu do badań cyklicznego utleniania stosuje się stanowiska wyposażone w piec lub zestaw pieców oraz precyzyjne urządzenia pomiarowe do określania zmian ich masy. Kształt i wymiary stosowanych próbek zostały zaprezentowane na Rys. 62.



Rys. 62. Schemat próbek stosowanych do badań cyklicznego utleniania.

Próbka ma kształt walca o powierzchni bocznej równej $502,6 \text{ mm}^2$ oraz powierzchni górnej wynoszącej $50,2 \text{ mm}^2$.

Po każdym zakończonym cyklu próbka zostaje zważona, uzyskując w ten sposób wykres zmian jej masy w funkcji czasu. Zazwyczaj sporządzane są wykresy pomiaru masy próbki netto, a więc bez uwzględnienia masy zgorzeli, która odpadła od powierzchni próbki.

W ten sposób zmiana masy próbki na wykresie może przyjąć wartości ujemne. Dla tego pomiaru niezbędne jest umieszczanie próbek w specjalnych tyglach ceramicznych

z pokrywką, gdyż dynamika odpadania zgorzeli od próbki podczas cyklicznego utleniania jest bardzo duża. Złuszczenie tlenku powstałego na powierzchni próbki w wyniku działania wysokiej temperatury spowodowane jest generującymi się naprężeniami. Naprężenia powstają poprzez amplitudy temperatury pomiędzy stanem nagrzania oraz schłodzenia próbki.

Procesy cyklicznego utleniania przeprowadzono na stanowisku do badań wyposażonym w piec typu Carbolite CWF 13/13 o maksymalnej temperaturze pracy do 1300°C oraz strefie roboczej o objętości 13 litrów, których wygląd przedstawiono na Rys. 63.

Badania cyklicznego utleniania prowadzono w temperaturze 1100°C w cyklach 23 godzinnych do osiągnięcia 100 cykli.

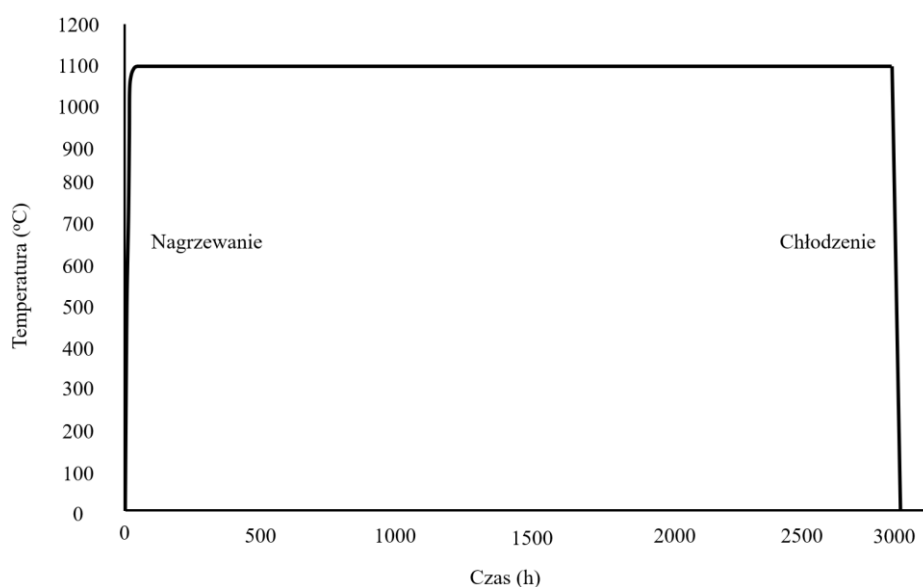


Rys. 63. Stanowisko do badań utleniania wyposażone w piece Carbolite CWF 13/13.

Test izotermicznego utleniania

Przeprowadzenie testów izotermicznego utleniania w warunkach laboratoryjnych umożliwia zbadanie zachowania się materiału w warunkach długotrwałego oddziaływania wysokiej temperatury. Test jest zaprojektowany w ten sposób, żeby w relatywnie krótkim czasie dostarczyć informacji o degradacji warstw ochronnych lub bazowego materiału i ich skłonności do utleniania.

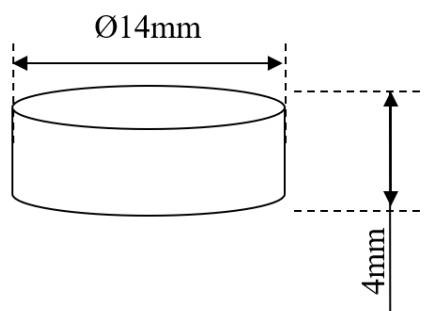
Badania izotermicznego utleniania przeprowadzane są według schematu temperaturowego zamieszczonego na Rys. 64.



Rys. 64. Schemat pracy pieca podczas badań izotermicznego utleniania.

Zestaw przygotowanych tj. wyszlifowanych, wypolerowanych oraz wyczyszczonych w myjce ultradźwiękowej próbek danego materiału zostaje umieszczony w piecu,

a następnie wyjmowany w odpowiednim odstępie czasu, najczęściej co 500 h. Czas całkowity testu to 3000 h. Kształt i wymiary próbek zaprezentowano na Rys. 65.



Rys. 65. Schemat próbki do badań izotermicznego utleniania.

Próbka ma kształt walca o powierzchni bocznej równej $175,9\text{ mm}^2$ oraz powierzchni górnej wynoszącej $153,9\text{ mm}^2$.

Testy izotermiczne przeprowadzono na stanowisku do badań utleniania wyposażonego

w piec Carbolite CWF 13/13 o maksymalnej temperaturze pracy do 1300°C oraz strefie roboczej o objętości 13 litrów przedstawionych wcześniej, na Rys. 63. Badania izotermicznego utleniania prowadzono w temperaturze 1100°C przez 3000 godzin.

Kryteria odbioru

Za główne kryteria odporności na utlenianie przyjęto:

1. Zmianę masy próbki po 100 cyklach utleniania,
2. Liczbę cykli po jakiej próbka poddana utlenianiu wróciła do masy początkowej (przejście przez punkt „0”)
3. Maksymalną głębokość strefy utlenionej w materiale bazowym po procesach utleniania cyklicznego i izotermicznego.

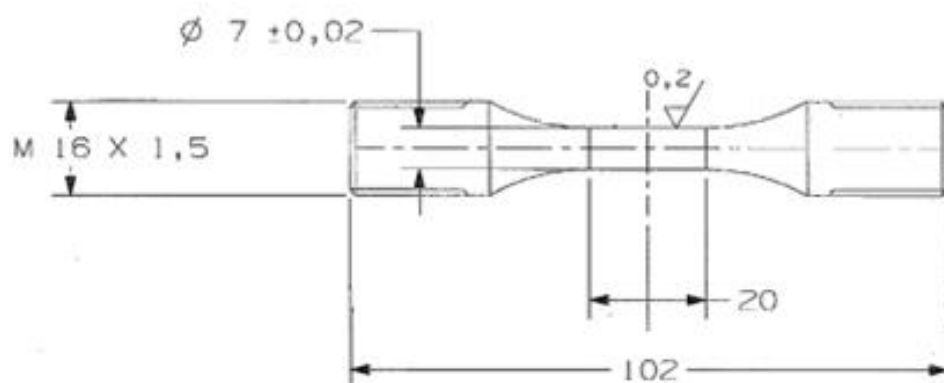
Punktem odniesienia podczas badań odporności na utlenianie były wyniki uzyskane dla próbek z warstwą alumnidkową otrzymaną w procesie wyjściowym.

4.3.3 Badania wytrzymałości zmęczeniowej

Wykonanie próbek

Z materiału wyjściowego w formie prętów uzyskano próbki do badań zmęczeniowych o kształcie i wymiarach prezentowanych na Rys. 66. Po wstępnej obróbce skrawaniem próbki poddano polerowaniu. Oba procesy prowadzono w sposób zapewniający minimalizację ryzyka wprowadzania naprężeń w materiale.

Przeprowadzona obróbka skrawaniem zapewniła zgodność wymiarową oraz wymaganą chropowatość powierzchni próbki, wynoszącą R_a poniżej $0.2 \mu\text{m}$.



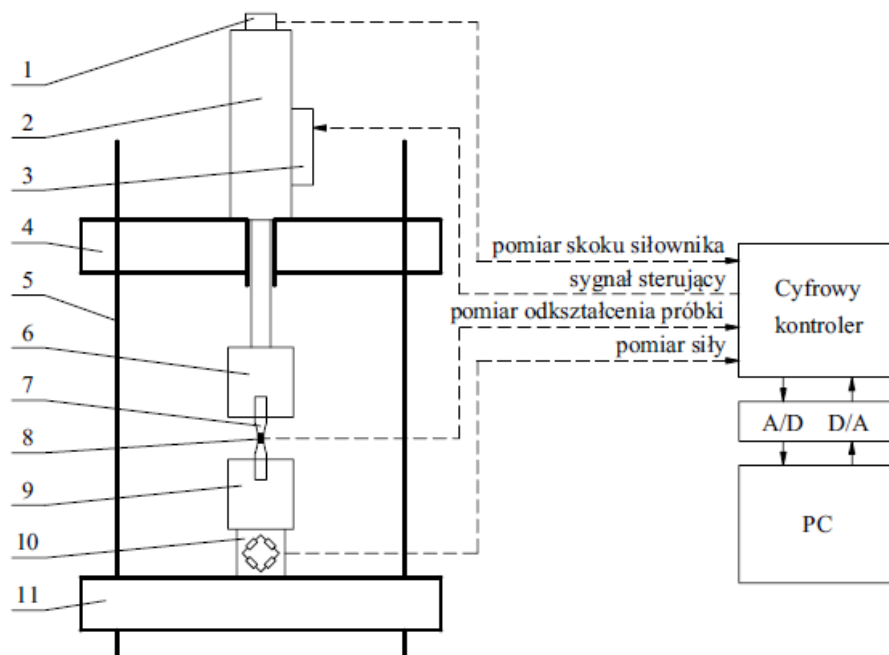
Rys. 66. Schemat próbki do badań zmęczeniowych z głównymi wymiarami.

Niskocyklowe badanie zmęczeniowe [LCF] sterowane odkształceniem.

Laboratoryjne badania zmęczeniowe próbek prowadzone były na maszynach wytrzymałościowych o napędzie hydraulicznym, przedstawionych na Rys. 67, które sterowano sygnałem odkształcenia. Schemat budowy maszyny przedstawiono na Rys. 68.



Rys. 67. Stanowiska do niskocyklowych badań zmęczeniowych [LCF] w Instytucie Lotnictwa [87].



Rys. 68. Schemat serwohydraulicznej maszyny wytrzymałościowej do badań zmęczeniowych: 1 – liniowy zmienny transformator różnicowy, 2 – siłownik hydrauliczny, 3 – serwowawór, 4 – górna belka, 5 – słup prowadzący belkę, 6 – uchwyt górny, 7 – próbka, 8 – tensometr lub ekstensometr, 9 – uchwyt dolny, 10 – tensometryczny czujnik siły, 11 – podstawa [88]

Dla dobranego sygnału sterowania definiowano parametry charakteryzujące obciążenie zmęczeniowe w standardowej próbie zmęczeniowej. Zastosowano obciążenia zmieniające się w sposób trójkątny w cyklu wahadłowym. Cykl obciążeń scharakteryzowano za pomocą parametrów przedstawionych w Tab. 12:

Tab. 12. Podstawowe parametry stosowane podczas badań zmęczeniowych.

Parametr	Wartość		
Rodzaj badania	Niskocyklowe badanie zmęczeniowe [LCF]		
Typ badania	Sterowane odkształceniem		
Współczynnik asymetrii cyklu R	-1		
Współczynnik spiętrzenia naprężeń K_t	1		
Orientacja krystalograficzna próbki	Kierunek <001>		
Częstotliwość [Hz]	0.333		
Przełączenie na sterowanie siłą	Dozwolone po osiągnięciu liczby cykli większej od $1E5$. Dozwolona zmiana częstotliwości na 9Hz		
Przebieg	Trójkątny		
Koniec testu	Po zerwaniu próbki lub po osiągnięciu $3E6$ cykli		
Temperatura testu [°C]	649	871	1093
Poziom odkształcenia [%]	0.99	1.19	0.48

Większość parametrów procesu dobrano zgodnie z międzynarodowymi normami w zakresie badań naukowych i laboratoryjnych, prac rozwojowych, projektowania i produkcji w dziedzinie lotnictwa. Dodatkowo korzystano z akredytacji GE bazując

na certyfikacie S400 na badania wytrzymałości doraźnej, zmęczeniowej oraz odporności na pękanie wysokowytrzymałych materiałów wykorzystywanych do pracy w wysokich temperaturach.

Podczas doboru temperatury do testu kierowano się warunkami pracy panującymi w turbinie niskiego ciśnienia. Test w temperaturze wynoszącej 649°C reprezentuje zakres temperatur w początkowej części misji (np. podczas kołowania). Elementy nie są w niej maksymalnie wyężone, ale temperatura i zakres odkształcenia dobiera się w taki sposób by uwypuklić wpływ powłoki na właściwości zmęczeniowe, będąc poniżej DBTT. Następnie zastosowano temperaturę 871°C - to punkt stabilnego lotu, a 1093°C to temperatura podczas startu, najbardziej wyężonej fazy pracy silnika.

Kryteria odbioru

Punktem referencyjnym w testach zmęczeniowych były wyniki uzyskane dla próbek z warstwą aluminiową otrzymaną w procesie wyjściowym.

4.4 Materiały do badań

4.4.1 Materiał podłoża

Próby technologiczne w skali laboratoryjnej i przemysłowej prowadzono na monokrystalicznym nadstopie niklu drugiej generacji, Rene’N5.

Materiał do badań został dostarczony w formie odlewów o nominalnej średnicy 19 mm i długości 203 mm, Rys. 69. Pręty zostały uzyskane na drodze odlewania precyzyjnego w formie ceramicznej otrzymanej metodą wosku traconego.

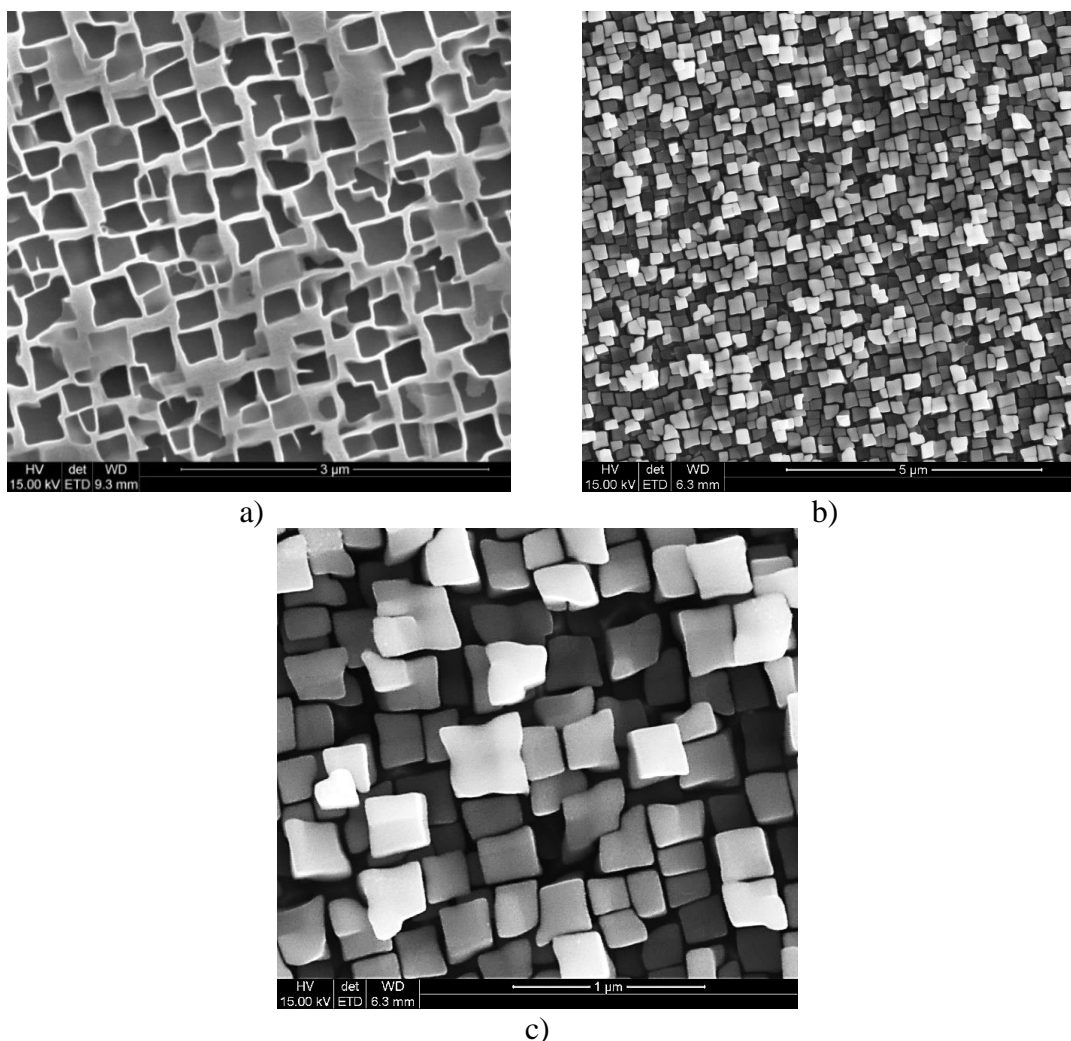


Rys. 69. Wygląd dostarczonego do badań materiału Rene’N5 w postaci prętów.

Mikrostruktura

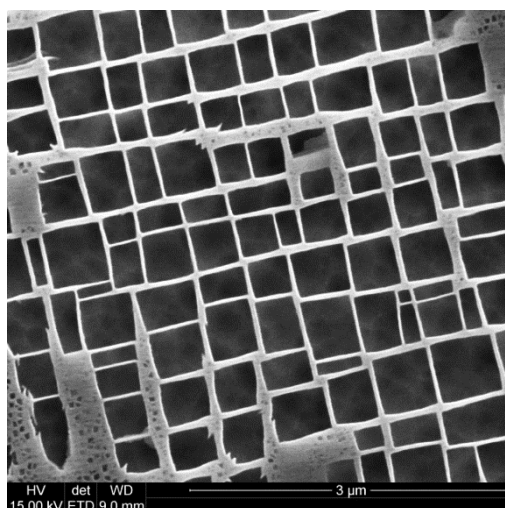
Przeprowadzono analizę mikrostruktury żarowytrzymałego nadstopu Rene’N5 w stanie dostawy oraz po starzeniu końcowym. W celu ujawnienia występowania fazy γ w mikrostrukturze stopu po każdym etapie obróbki cieplnej przeprowadzono proces trawienia chemicznego w roztworze FeCl_3 , natomiast zastosowane trawienie

elektrochemiczne w roztworze HCl pozwoliło na ujawnienie występowania i scharakteryzowanie fazy γ' -Ni₃Al. Mikrostruktura stopu Rene'N5 w stanie wyjściowym, którą przedstawiono na Rys. 70, charakteryzowała się występowaniem nieregularnych wydzieli fazy γ' - Ni₃Al o wielkości około 250 - 300 nm występujących w osnowie fazy γ , również o nieregularnym kształcie. Ujawniono w ten sposób charakterystyczna dla nadstopów mikrostrukturę zbudowaną z fazy γ oraz z umacniających wydzieli fazy γ' - Ni₃Al.

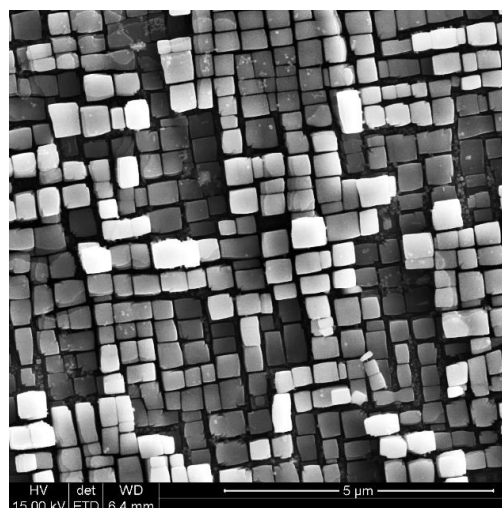


Rys. 70. Mikrostruktura stopu Rene'N5 w stanie wyjściowym, po trawieniu: a) faza γ -Ni oraz b,c) faza γ' -Ni₃Al.

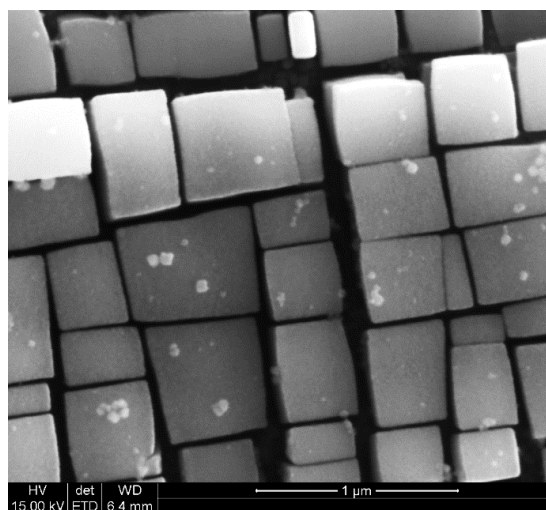
Po przeprowadzonym pierwszym etapie starzenia, co przedstawiono na Rys. 71 mikrostruktura stopu Rene'N5 charakteryzowała się występowaniem bardziej regularnej osnowy w postaci fazy γ z widocznymi wydzieleniami fazy γ' o podobnej wielkości jak stwierdzono poprzednio, wynoszącej około 400 – 500 nm i bardziej regularnym kształcie. Podczas pierwszego starzenia stwierdzono również powstanie i występowanie w mikrostrukturze nanometrycznych wydzieli o wielkości około 60 nm.



a)



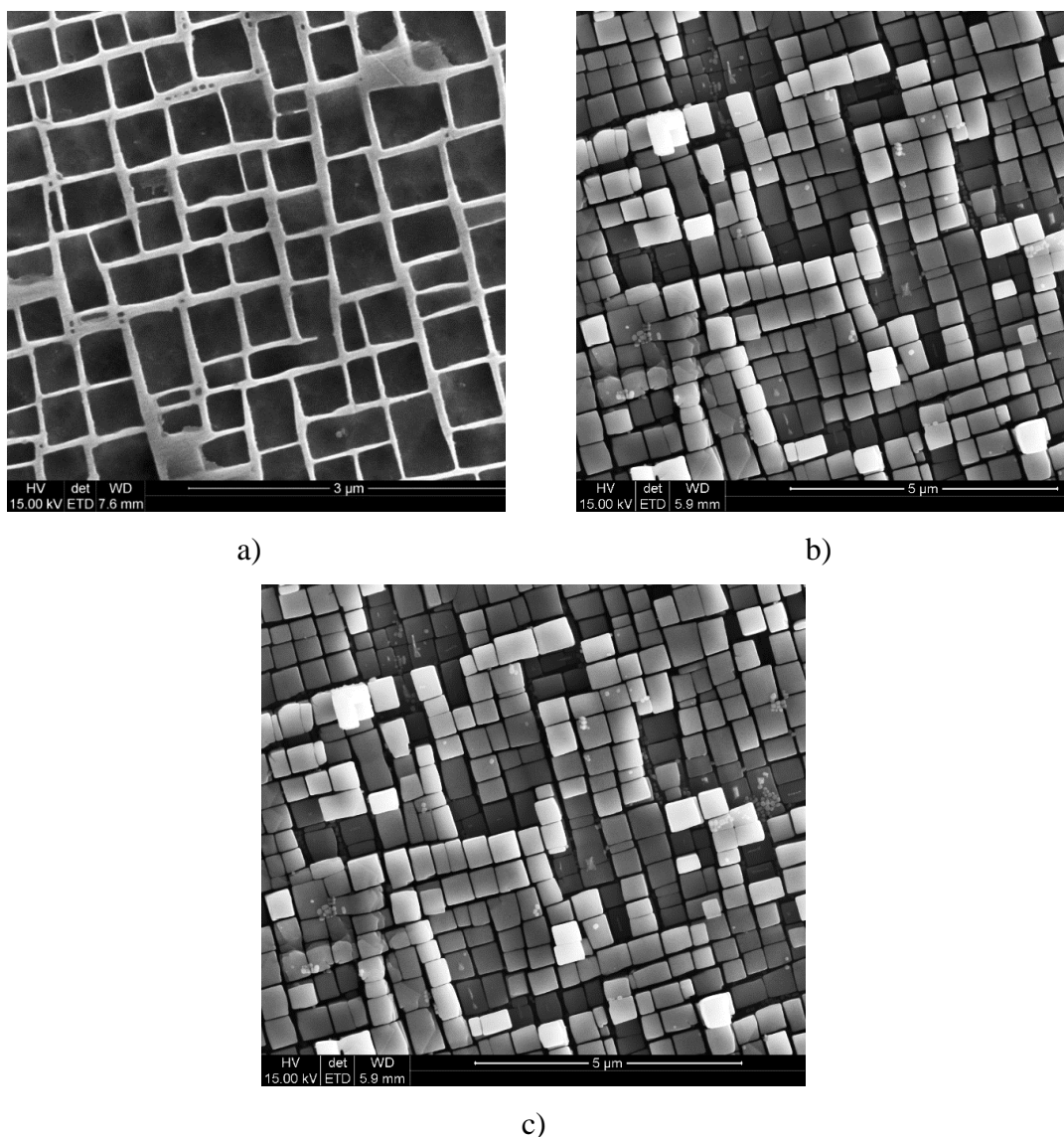
b)



c)

Rys. 71. Mikrostruktura stopu Rene'N5 po starzeniu pierwszorzędownym: a) faza γ -Ni oraz b,c) faza γ' -Ni₃Al.

Po drugim procesie starzenia, dla którego mikrostrukturę stopu przedstawiono na Rys. 72, stwierdzono występowanie jeszcze bardziej regularnej osnowy zbudowanej fazy γ oraz niemalże sześciennych wydzieleni fazy γ' o wielkości około 400-500 nm i ujawnione już w pierwszym etapie nanometryczne wydzielenia o wielkości około 60 nm. Udział objętościowy fazy γ' w stopie Rene'N5 po przeprowadzeniu pełnej obróbki cieplnej stanowił 69%.



Rys. 72. Mikrostruktura stopu Rene'N5 po końcowym starzeniu: a) faza γ -Ni oraz b,c) faza γ' -Ni $_3$ Al.

Skład chemiczny

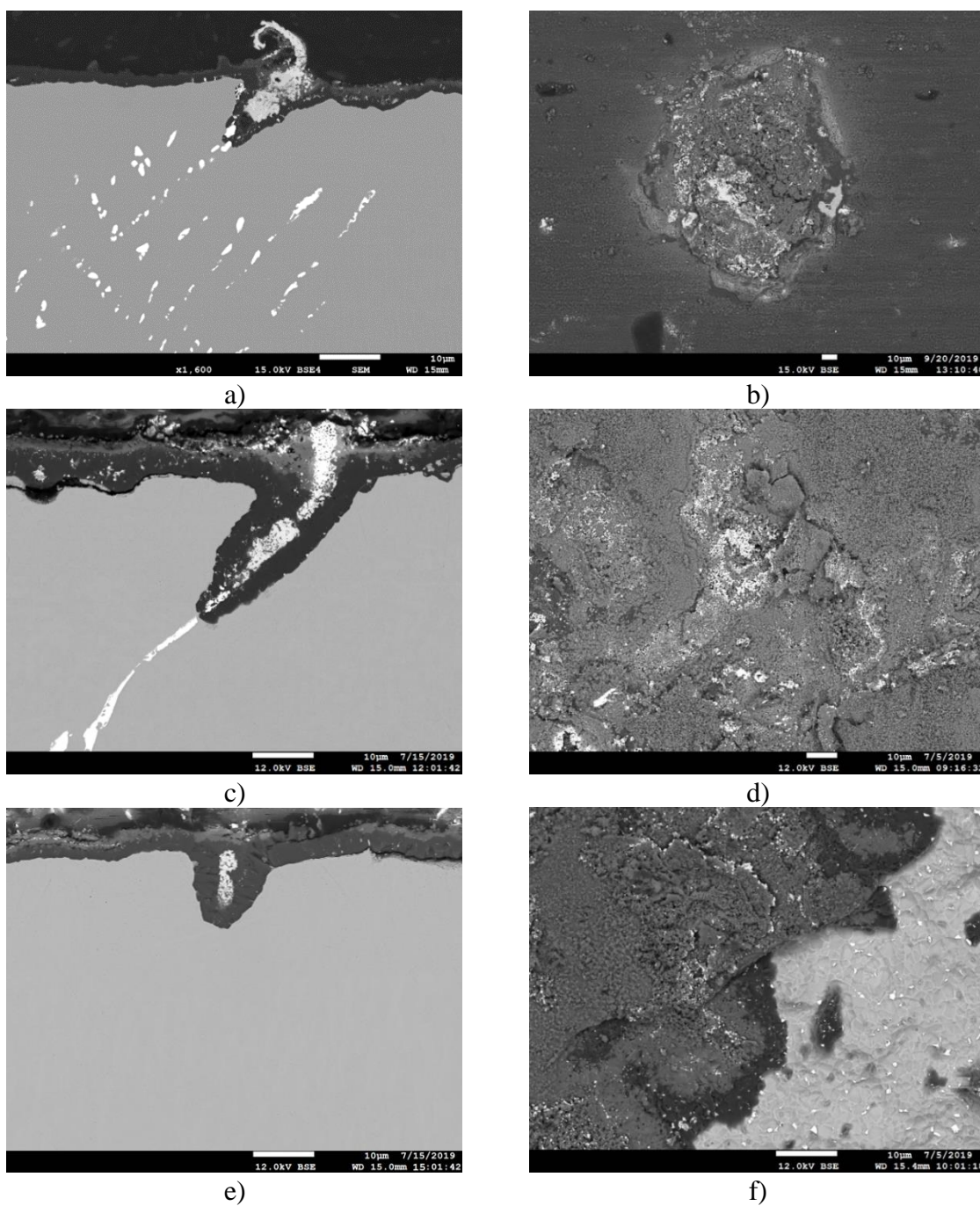
Skład chemiczny stopu Rene'N5 został dostarczony przez producenta stopu zgodnie z wymogami aktualnie stosowanymi w lotnictwie. W nawiązaniu do Rozdziału 2.3 podkreślono, że badany materiał w stanie wyjściowym zawierał niski poziom S oraz Y.

Tab. 13. Skład chemiczny wyjściowego materiału Rene'N5.

Al	Cr	Co	Hf	Re	Mo	Si
6.23	7.03	7.4	0.12	2.84	1.4	0.03
Ta	W	Zr	Pt	S	Y	Ni
6.4	4.83	<0.01	<0.01	<0.001	<0.0005	reszta

Odporność na utlenianie

Wyniki badań metalograficznych przeprowadzone na próbkach po 10, 50 i 100 cyklach testu cyklicznego utleniania stopu Rene’N5 zebrane i przedstawione na Rys. 73 potwierdziły obecność warstwy tlenków na powierzchni próbek.

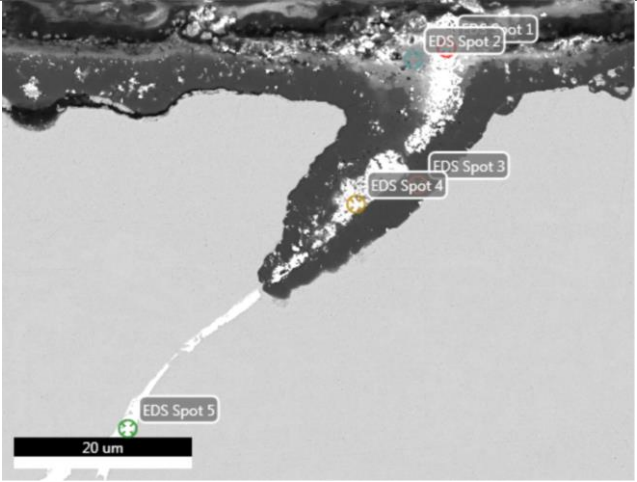


Rys. 73. Wpływ cyklicznego utleniania na mikrostrukturę, przekroju (a, c, e) i powierzchnię (b, d, f) nadstopu niklu Ren’N5, stan wyjściowy. Analiza SEM po 10 (a-b), 50 (c-d) i 100 (e-f) cyklach testu utleniania w temperaturze 1100°C.

Szczegółowa analiza wykazała nieciągłości mikrostruktury materiału podłoża w miejscach o dużej segregacji Hf, Y i Ta. Wyniki prezentuje Tab. 14.

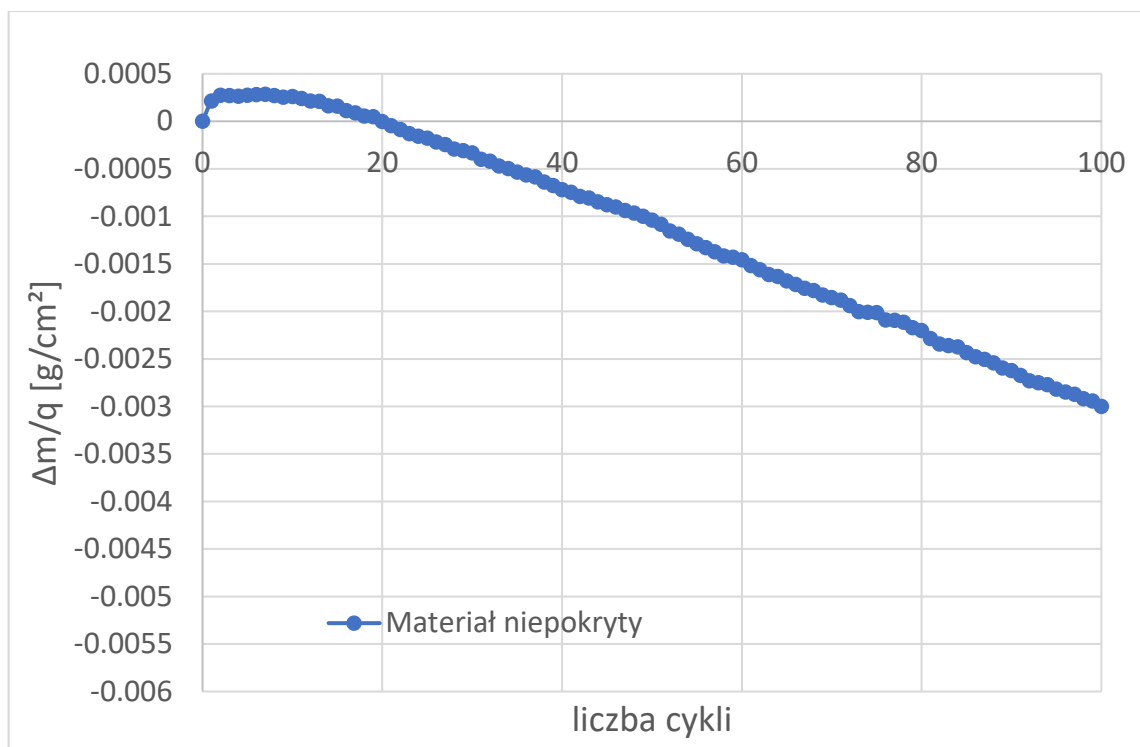
Tab. 14. Analiza składu chemicznego w punkcie nieciągłości materiału podłoża po 50 cyklach testu utleniania w 1100°C.

Pierwiastek	Udziału pierwiastka [%] atom.				
	EDS spot 1	EDS spot 2	EDS spot 3	EDS spot 4	EDS spot 5
O	73.5	58.1	59.8	67.0	
Ni	2.2	8.6			1.2
Al	1.8	31.1	40.2	12.6	
Hf	15.4			6.1	
Ta	3.0			10.7	98.8
Zr	4.1				
Cr		0.6		1.7	
Co		1.6			



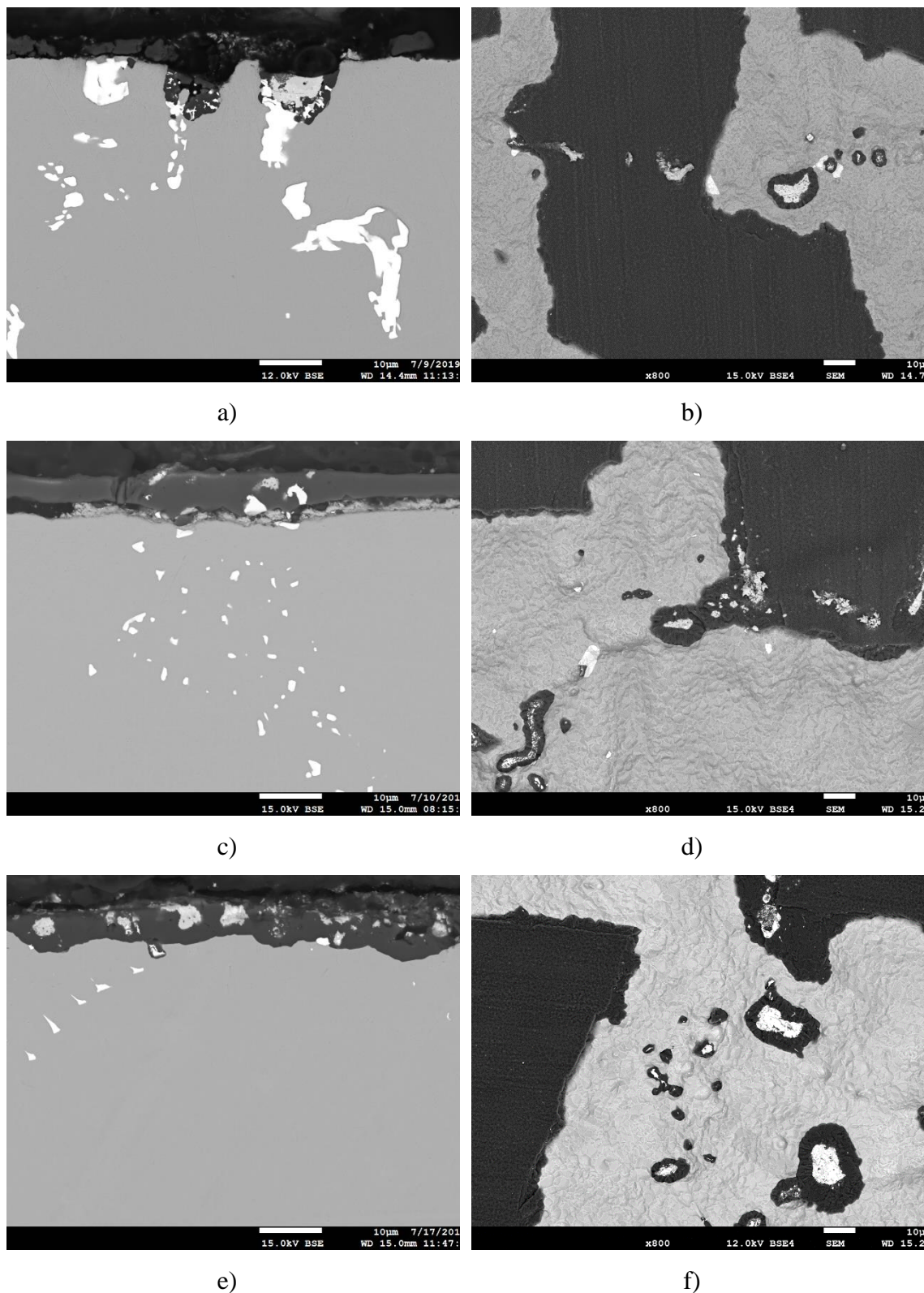
The image shows a scanning electron microscope (SEM) view of a material surface. Five specific locations are marked with colored dots and labeled as EDS Spot 1 through EDS Spot 5. Spot 1 is red, Spot 2 is blue, Spot 3 is yellow, Spot 4 is green, and Spot 5 is purple. A scale bar at the bottom left indicates a length of 20 micrometers.

Dane z przeprowadzonego testu cyklicznego utleniania w temperaturze 1100°C zebrano i przedstawiono graficznie na Rys. 74 jako zależność zmiany masy próbki od ilości cykli dla materiału Rene’N5 w stanie wyjściowym po obróbce cieplnej. Zauważono stosunkowo niski przyrost masy próbki w początkowym stadium testu, jak również odnotowano przejście przez punkt „0” po 20 cyklach.



Rys. 74. Zmiana masy próbki ze stopu Rene'N5 w funkcji ilości cykli, materiał w stanie wyjściowym po obróbce cieplnej, materiał niepokryty.

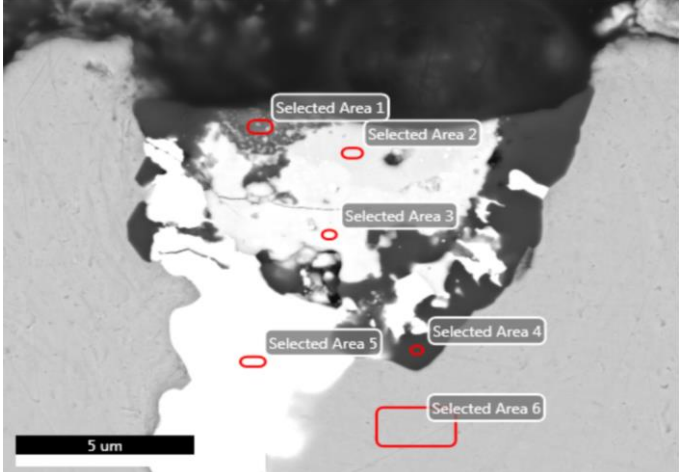
Dalsze badania mikrostrukturalne STEM-EDS przedstawione na Rys. 75 oraz w Tab. 15 potwierdziły wcześniejsze spostrzeżenia dotyczące segregacji takich pierwiastków jak Hf, Y i Ta dyfundujących z materiału podłoża w kierunku atmosfery utleniającej już po 500h testu izotermicznego utleniania w temperaturze 1100°C.



Rys. 75. Wpływ izotermicznego utleniania na mikrostrukturę, przekroju (a, c, e) i powierzchnię (b, d, f) nadstopu niklu Rene'N5. SEM po 500 (a-b), 2000 (c-d) i 3000 (e-f) godzin testu utleniania w temperaturze 1100°C.

Tab. 15. Analiza składu chemicznego w punkcie nieciągłości materiału, stopu Rene'N5, na próbce po 500 godzinach izotermicznego testu utleniania w 1100°C.

Pierwiastek	Udziału pierwiastka [% at.]					
	1	2	3	4	5	6
O	58.4	65.8	67.3	59.8		
Ni			0.2	0.8		66.3
Al	29.2	12.8	15.4	39.1		16.3
Hf	0.4	2.2	5.6		10.0	
Ta	1.4	12.9	10.2		90.2	2.0
Zr			1.4			
Cr	10.7	4.8		0.2	1.3	6.8
W					8.5	1.5
Co						6.7



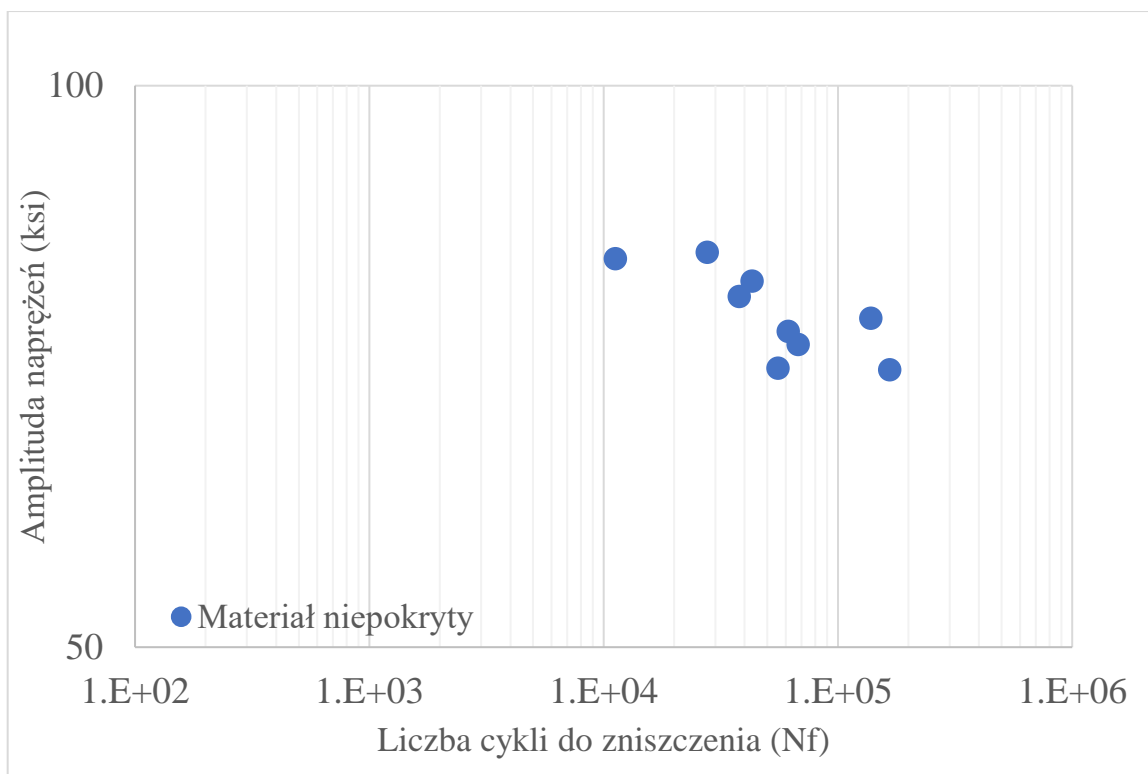
Odporność na utlenianie materiału wyjściowego, stopu Rene'N5, w świetle przyjętych kryteriów odbioru przedstawia poniższa Tab. 16.

Tab. 16. Wartości parametrów odbioru dla odporności na utlenianie dla materiału w stanie wyjściowym

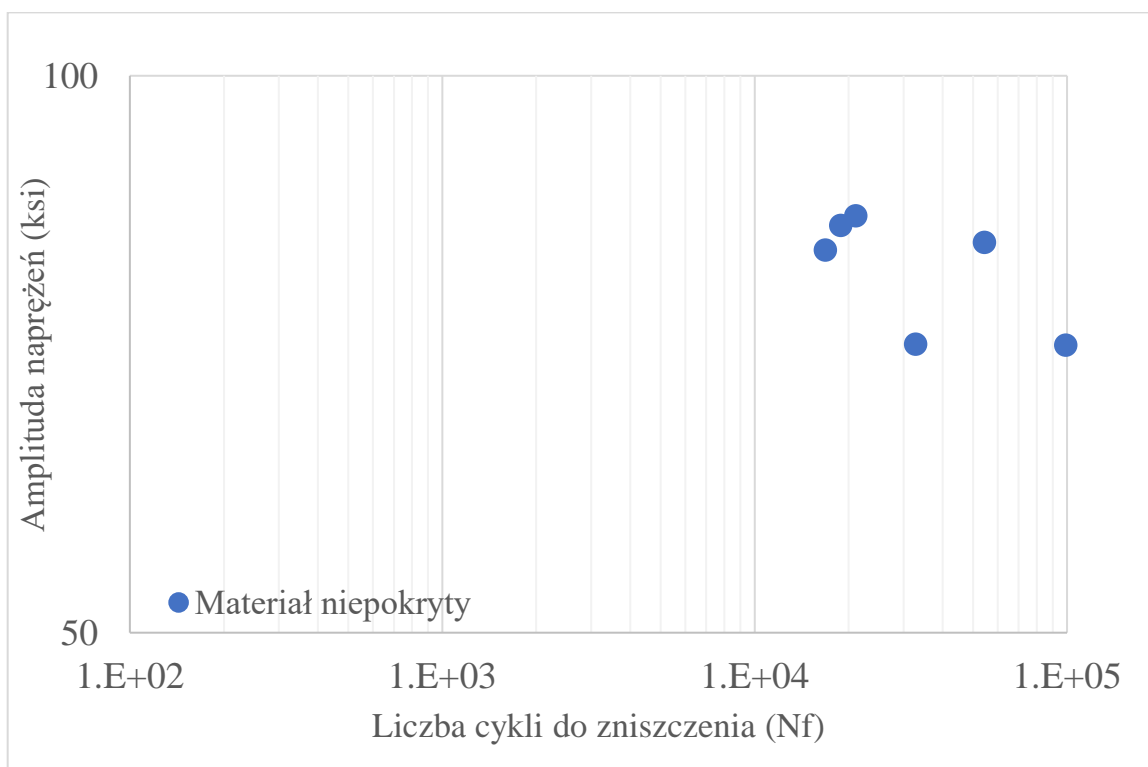
Stan materiału	Zmiana masy próbek po 100 cyklach utleniania [g/cm ²]	Przejsięcie przez punkt „0” [cykli]	Maksymalna głębokość utlenienia w materiale bazowym [µm]
Materiał w stanie wyjściowym	-0.0030	20	48

Właściwości zmęczeniowe

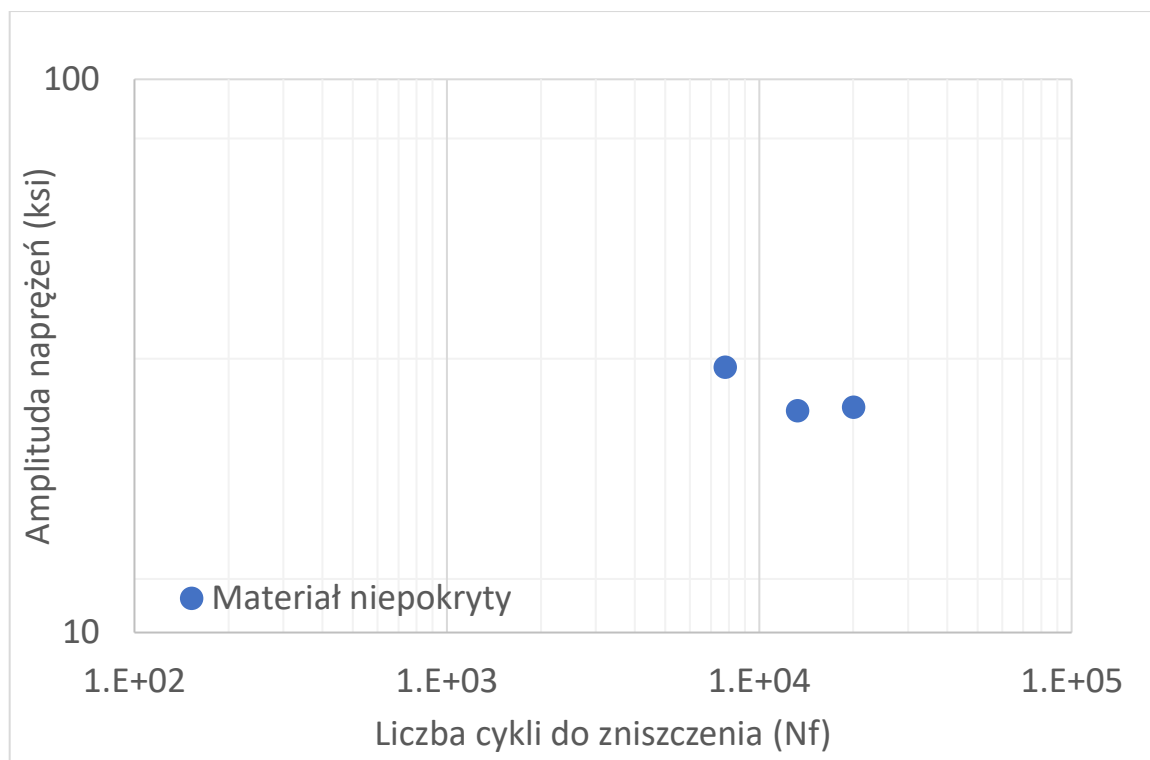
Wyniki niskocyklowego zmęczenia materiału wyjściowego, stopu Rene'N5, niepokrytego zebrano na Rys. 76-79. Materiał charakteryzuje się dobrymi właściwościami zmęczeniowymi w podwyższonych temperaturach testów tj. 649°C, 871°C i 1093°C.



Rys. 76. Liczba cykli do zniszczenia próbki w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 649°C, materiał Rene'N5 niepokryty.



Rys. 77. Liczba cykli do zniszczenia próbki w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 871°C, materiał Rene'N5 niepokryty.



Rys. 78. Liczba cykli do zniszczenia próbki w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 1093°C, materiał Rene'N5 niepokryty.

4.4.2 Aktywator

Stosowany proces aluminizacji, wyjściowy proces aluminiowania dyfuzyjnego, bazował na aktywatorze chemicznym NH_4F w postaci białego proszku. Zawartość czystego NH_4F to minimum 99.99%. Maksymalna zawartość metali ciężkich to 0.001%, a zanieczyszczeń związkami siarki 0.005%.

Natomiast procesy prowadzone w skali laboratoryjnej i późniejszy proces nazywany zmodyfikowanym opierają się na aktywatorze AlF_3 lub $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, które również występują w postaci białego proszku. Maksymalna zawartość metali ciężkich to 0.001%, a zanieczyszczeń związkami siarki 0.002%.

Inne ważne parametry badanych aktywatorów umieszczono w Tab. 17.

Tab. 17. Właściwości aktywatorów używanych w procesach technologicznych w ramach pracy.

Aktywator	NH_4F	AlF_3
Właściwości fizyczne	Rozpuszczalność w wodzie 45,3 g/100ml (25°C); Temperatura topnienia 100°C; Higroskopijny Dysocjuje	Rozpuszczalność w wodzie 0,67 g/100ml (25°C); Temperatura topnienia 1290°C; Nie higroskopijny Sublimuje
Przesiewanie	wymagane	niewymagane

4.4.3 Donor glinu

Stosowany początkowo wyjściowy proces aluminiowania dyfuzyjnego bazował na donorze glinu w postaci granul o ogólnym składzie chemicznym Al/Cr 30/70%. Skład chemiczny dopuszcza zanieczyszczenie metalami ciężkimi do 0.5%, a związkami siarki 0.01%. Podstawowa frakcja granul (min. 99%) mieści się w przedziale od 16 mm do 4 mm.

Natomiast procesy prowadzone w skali laboratoryjnej i późniejszy proces "zmodyfikowany" opierają się na donorze glinu w postaci granul o ogólnym składzie chemicznym Al/Cr 44/56%, maksymalna zawartość metali ciężkich to 0.5%. Podstawa frakcja granul (minimum 99%) mieści się w przedziale od 16 mm do 3 mm.

4.5 Charakterystyka warstw ochronnych otrzymanych w procesie wyjściowym

Procesem wyjściowym w badaniach warstw aluminiowych nazywany jest standardowy proces produkcyjny w Avio Polska prowadzony z wykorzystaniem instalacji opisanej w Rozdziale 4.1.1 i obróbki cieplnej opisanej w Rozdziale 4.1.2.

Do standardowej objętości poziomu i w zależności od produkcyjnej powierzchni odbioru aluminium dobrano ilość aktywatora NH_4F oraz donora Cr/Al 70/30.

4.5.1 Mikrostruktura, zawartość Al i grubość warstw aluminiowych otrzymywanej w procesie wyjściowym prowadzonym w Avio Polska

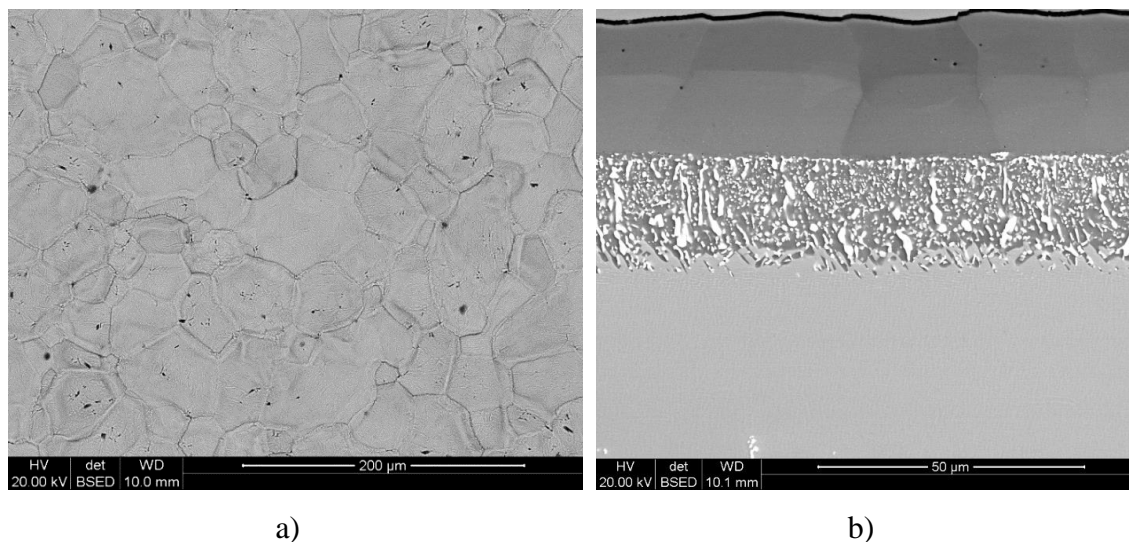
Materiał do badań i testowych procesów technologicznych stanowił monokrystaliczny nadstop niklu Rene'N5. Jako próbki do badań użyto kierownicy turbiny, by wyniki odpowiadały rzeczywistemu procesowi produkcyjnemu. Po przeprowadzonym procesie aluminiowania element pocięto do badań (Rys. 80), w celu weryfikacji warstwy aluminiowej i określenia zgodności z wymaganiami wg standardowego planu kontroli jak na Rys. 60. Pomiar grubości warstwy zebrano w Tab. 18.

Tab. 18. Rozkład grubości warstwy aluminiowej otrzymanej w procesie wyjściowym.

Grubość [μm]	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	Średnia
10% Pióro 1	50	50	52	54	52	46	48	50	48	50	50
50% Pióro 2	50	48	52	54	52	50	50	50	52	54	51
90% Pióro 3	56	52	52	56	54	60	64	54	56	58	56
Kołnierz dolny	56	52	48	50	52	54	56	62	56	54	54
Kołnierz górny	62	54	54	54	54	50	50	56	56	54	54

Wyniki ukazują równomierny rozkład grubości warstwy, niezależnie od cech geometrycznych profilu pióra oraz kołnierza kierownicy. Otrzymane wartości są w zakresie spodziewanych wyników bazując na doświadczeniach w Avio Polska.

Mikrostruktura warstwy prezentowana na Rys. 79 b była zbudowana z dwóch stref. Strefa addytywna stanowi około 50% grubości całkowitej warstwy. W strefie zewnętrznej widoczna jest ciągła, ciemniejsza warstwa wzbogacona w Al, nazywana „blue zone”, co potwierdziła również analiza zawartości glinu.



Rys. 79. Morfologia powierzchni (a) i mikrostruktura na przekroju (b) warstwy aluminidkowej uzyskanej w procesie wyjściowym na instalacji przemysłowej w Avio Polska.

Warstwa aluminidkowa otrzymana w procesie wyjściowym spełnia wszystkie kryteria odbioru, które zebrano w Tab. 19.

Tab. 19. Wartość parametrów odbioru dla warstwy aluminidkowej otrzymanej w procesie wyjściowym

Stan procesu	Całkowita średnia grubość warstwy [μm]	Zawartość Al w warstwie [%] mas.	Dwuwarstwowa budowa powłoki
Warstwa Al proces wyjściowy	53	30,6	Spełnia

4.5.2 Odporność na utlenianie warstwy aluminidkowej otrzymanej w procesie wyjściowym

Materiał do testów utleniania stanowił monokrystaliczny nadstop niklu Rene’N5 w postaci walców zaprezentowanych na Rys. 62 oraz Rys. 65. Każda próbka została zamontowana na specjalnym, przygotowanym do badań stojaku, który następnie umieszczono w strefie roboczej poziomu do aluminizacji jak przedstawiono to na Rys. 80. Wysokość próbki na złożem opowiada standardowej wysokości, na której umieszcza się

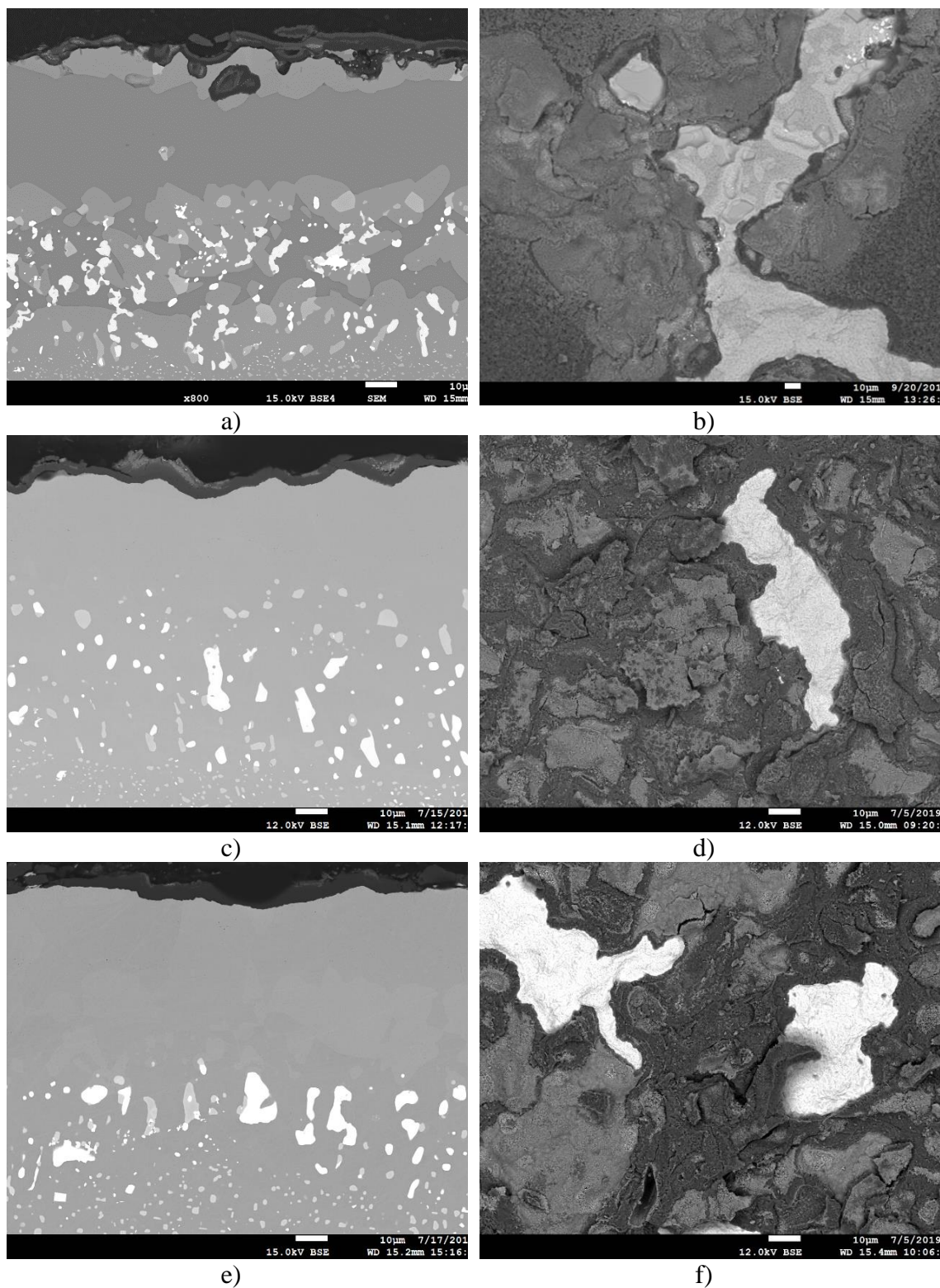
elementy (Rozdział 4.1.1 i Rys. 53). Następnie poziom obciążono balastem i przeprowadzono proces aluminizacji.



Rys. 80. Rozlokowanie próbek do badań utleniania na poziomie do aluminizacji, Avio Polska.

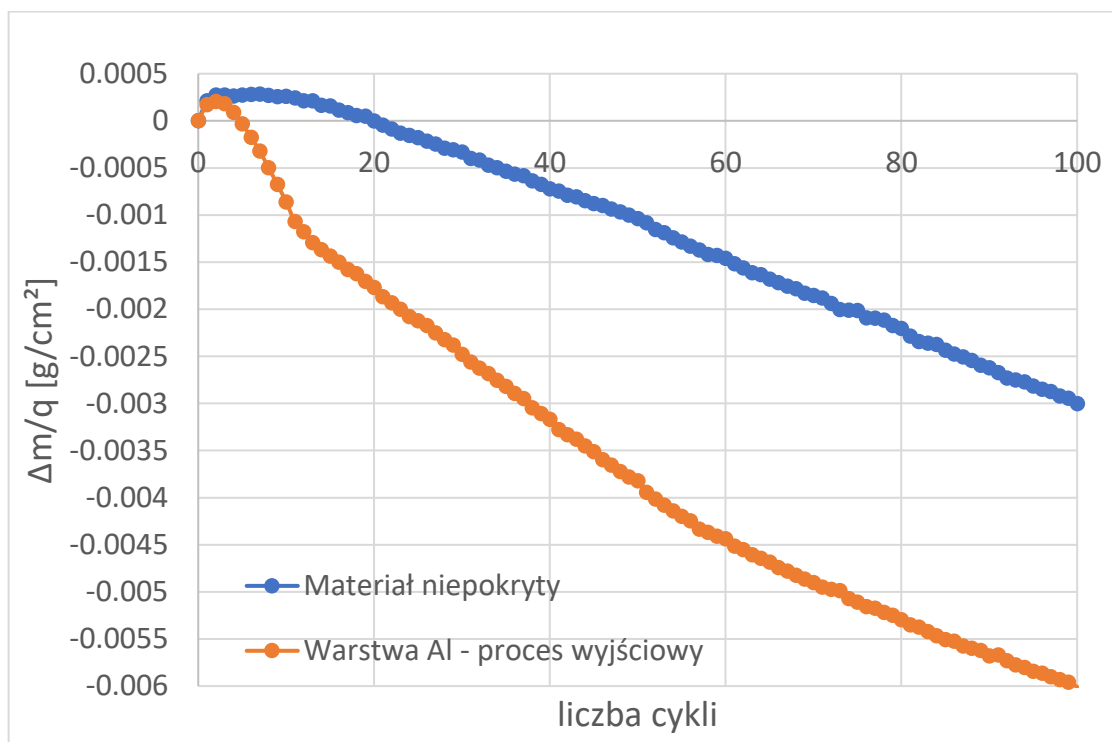
Tak przygotowane próbki przeznaczono do testów utleniania cyklicznego i izotermicznego zgodnie z parametrami opisanymi w Rozdziale 4.3.2, a następnie do laboratoryjnych badań metalograficznych.

Analizy mikrostruktury potwierdziły obecność ciągłej warstwy tlenków o średniej grubości 4-5 μm na powierzchni warstwy aluminidkowej. Nie stwierdzono w niej występowania tlenków innych pierwiastków, np. tlenków niklu zaobserwowanych w przypadku warstwy tlenkowej powstałej na niepokrytym nadstopie Rene’N5. Obecności warstwy aluminidkowej ogranicza dyfuzję Hf i Ta do warstwy tlenkowej, dzięki czemu materiał podłoża nie jest narażony na utlenienie po ”uprzywilejowanych ścieżkach” jakimi są węgliki tantalu, co jest szczególnie istotne dla właściwości mechanicznych stopu w wysokich temperaturach. Wpływ cyklicznego utleniania na mikrostrukturę i powierzchnię warstwy aluminidkowej po procesie wyjściowym prezentuje Rys. 81. Strefa addytywna warstwy aluminidkowej po 10 cyklach składa się z fazy β oraz zubożonej w glin fazy γ , która występuje głównie przy powierzchni próbki tworząc ciągłą strefę o dobrym kontakcie ze zgorzeliną tlenku glinu o grubość ok. 5 μm . Linia kontaktu między warstwą addytywną oraz zgorzeliną jest bardzo rozwinięta z licznymi zagłębieniami. Natomiast, mikrostruktura po 50 i 100 cyklach zawiera tylko fazę γ , a linia kontaktu jest bardziej jednorodna.



Rys. 81. Wpływ cyklicznego utleniania na mikrostrukturę (a, c, e) i powierzchnię (b, d, f) warstwy aluminiowej po procesie wyjściowym. Analiza SEM po 10 (a-b), 50 (c-d) i 100 (e-f) cyklach testu utleniania w temperaturze 1100°C.

Zbudowano krzywą utleniania bazującą na wynikach zmian masy próbek i zestawiono ją ze rezultatami dla materiału Rene’N5 niepokrytego, Rys. 83.



Rys. 82. Zmiany masy próbek w funkcji ilości 23h cykli utleniania w temperaturze 1100°C dla materiału Rene’N5 i z warstwą aluminiową po procesie wyjściowym.

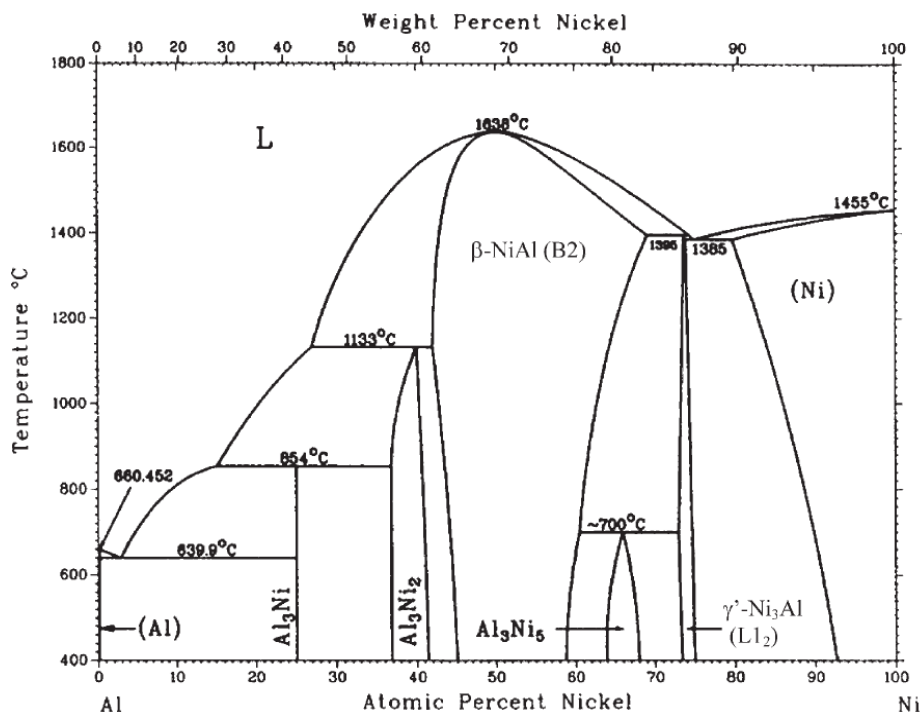
Dane wskazują na większy ubytek masy próbki z warstwą aluminiową w porównaniu do materiału niepokrytego, biorąc pod uwagę zarówno liczbę cykli po jakiej próbka poddana cyklicznemu utlenianiu powróciła do masy początkowej (przejście przez punkt „0”) jak i zmiany masy próbki po 100 cyklach utleniania.

Jest kilka aspektów tłumaczących taki wynik badań:

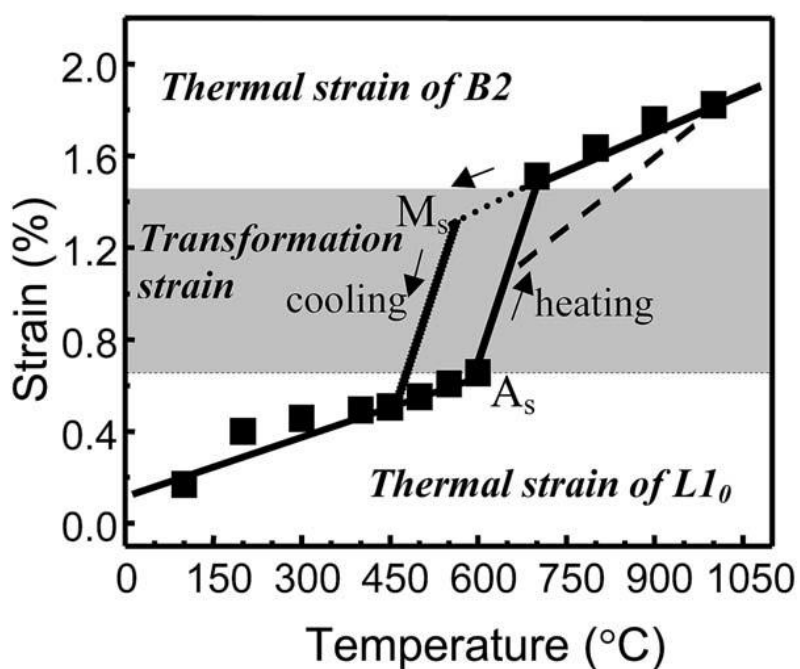
1. Przemiana martenzytyczna warstwy aluminiowej.

Faza β -NiAl jest stabilna pomiędzy 45 a 59 % atom. Ni w temperaturze pokojowej. Natomiast maksymalne stężenie Ni w 1400°C to już do 68 % atom. jak wskazuje Rys. 83. Związki dwuskładnikowe Ni-Al bogate w 61–68% Ni przekształcają się w tetragonalny martenzyt $L1_0$ pod wpływem hartowania powyżej 1000°C. Wielkości elementarne komórek tych dwóch faz w temperaturze 600°C różnią się o ponad 30%. Komercyjnie wykorzystywane warstwy ochronne składają się z fazy β -NiAl, ale w składzie fazowym po cyklach termicznych zaczyna pojawiać się martenzyt $L1_0$. Przemiana ta dokonująca się podczas każdego cyklu wywołuje wzrost odkształcenia

w warstwie nawet o 0.7%. Jest to wartość porównywalna do poziomu odkształceń wynikających z ich różnicy w współczynnikach rozszerzalności cieplnej jak przedstawiono na Rys. 84. Te dwa czynniki mogą powodować, że zgorzelina na warstwie aluminidkowie jest bardziej skłonna do odpryskiwania niż ta powstająca na stopie niepokrywanym warstwą [89].



Rys. 83. Diagram fazowy dla Ni-Al [90].



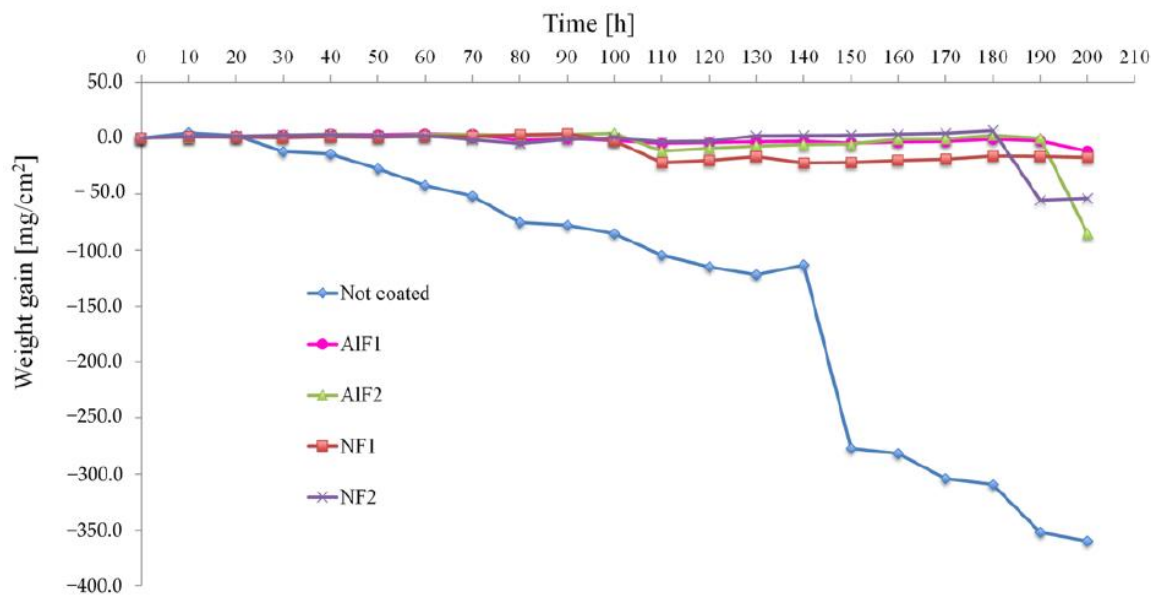
Rys. 84. Odkształcenia cieplne w warstwie aluminidkowej spowodowane rozszerzalnością cieplną i transformacją fazową zachodzącą podczas grzania i chłodzenia [89].

2. Wpływ siarki ze złoża.

Jak wspomniano w Rozdziale 4.4.1, do badań użyto stopu Rene’N5 z ekstremalnie niską zawartością siarki <0.001% mas., podczas gdy dopuszczalna zawartość tego pierwiastka w donorze i w aktywatorze jest dużo większa (odpowiednio 0.01% i 0.005% mas.). W samym stopie nie ma odpowiedniej ilości pierwiastków reaktywnych, które odrzedeniowo przedyfundowałyby do warstwy addytywnej niwelując negatywny wpływ zanieczyszczeń na przyczepność zgorzeliny.

3. Odporność na korozję wysokotemperaturową typu pierwszego.

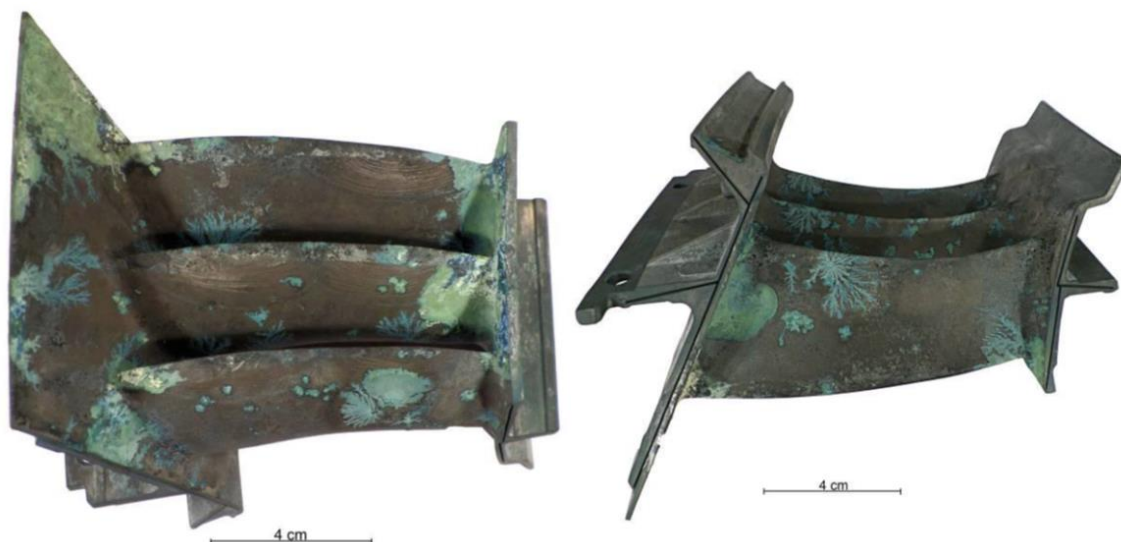
Ważnym aspektem istotnym w świetle warunków pracy kierownicy turbiny dla cywilnych silników lotniczych jest pozytywny wpływ konwencjonalnych warstw aluminiowych na odporności nadstopu Rene’N5 na korozję wysokotemperaturową, na którą element jest narażony znacznie dłużej. Badania literaturowe prowadzone w środowisku soli NaCl i Na₂SO₄ pokazują znaczną poprawę odporności korozyjnej, bazując na różnicy w zmianie masy próbek w temperaturze 900°C dla materiału Rene’108 bez i z warstwą aluminiową przedstawionych na Rys. 85.



Rys. 85. Zmiana masy próbek w funkcji czasu ekspozycji, w warunkach korozji wysokotemperaturowej w temperaturze 900°C dla materiału Rene’108 bez i z warstwą aluminiową [91].

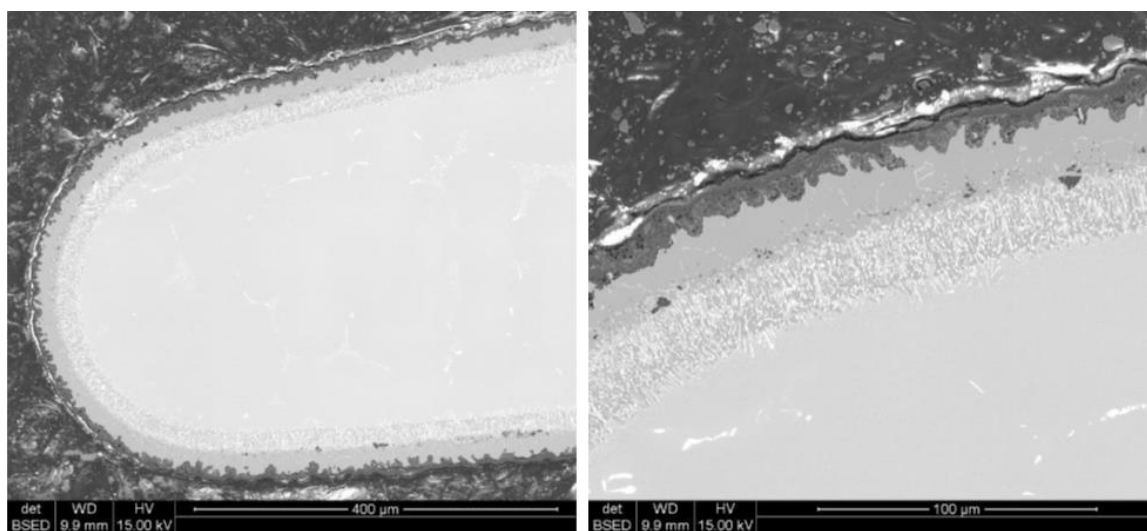
Na elemencie z wytworzoną warstwą aluminiową z procesu wyjściowego przeprowadzono przyśpieszony test odporności na korozję wysokotemperaturową ”hot corrosion” typu pierwszego w temperaturze

927°C. Sól Na_2SO_4 naniesiono na powierzchnię elementu przy pomocy pędzla, kierownicę następnie umieszczono w piecu do badań odporności na utlenianie jak w opisano w Rozdziale 4.3.2, w atmosferze powietrza, w czasie 96 godzin ekspozycji. Kondycję wizualną elementu po badaniach przedstawia Rys. 86.



Rys. 86. Makrofotografie kierownicy po teście odporności na korozję wysokotemperaturową przeprowadzonym w temperaturze 927°C w czasie 96h.

Następnie przeprowadzono ocenę metalograficzną warstwy aluminidkowej. Wyniki badań mikrostruktury, przedstawione na Rys. 87, ukazują wpływ korozji wysokotemperaturowej typu pierwszego ograniczony jedynie do 15µm od powierzchni warstwy addytywnej.



Rys. 87. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej po teście odporności na korozję wysokotemperaturową przeprowadzonym w temperaturze 927°C w czasie 96h.

Odporność na utlenianie materiału wyjściowego w świetle przyjętych kryteriów odbioru przedstawiono poniżej w Tab. 20.

Tab. 20. Wartość parametrów odbioru przyjętych dla odporności na utlenianie dla materiału z warstwą aluminidkową po procesie wyjściowym

Stan materiału	Zmiana masy próbek po 100 cyklach utleniania [g/cm ²]	Przejście przez punkt „0” [cykle]	Maksymalna głębokość utlenień w materiale bazowym [μm]
Materiał w stanie wyjściowym	-0.0030	20	48
Warstwa Al proces wyjściowy	-0.0060	5	0

4.5.3 Wpływ warstwy aluminidkowej otrzymanej w procesie wyjściowym na właściwości zmęczeniowe stopu Rene’N5

Materiał do testów stanowił monokrystaliczny nadstop niklu Rene’N5 w postaci wykonanych próbek do badań zmęczeniowych. Każda próbka została zamontowana na specjalnym stojaku, który następnie umieszczono w strefie roboczej poziomu do aluminizacji jak przedstawiono na Rys. 88. Wysokość strefy pomiarowej próbki nad złożem opowiada standardowej wysokości, na której umieszcza się elementy.



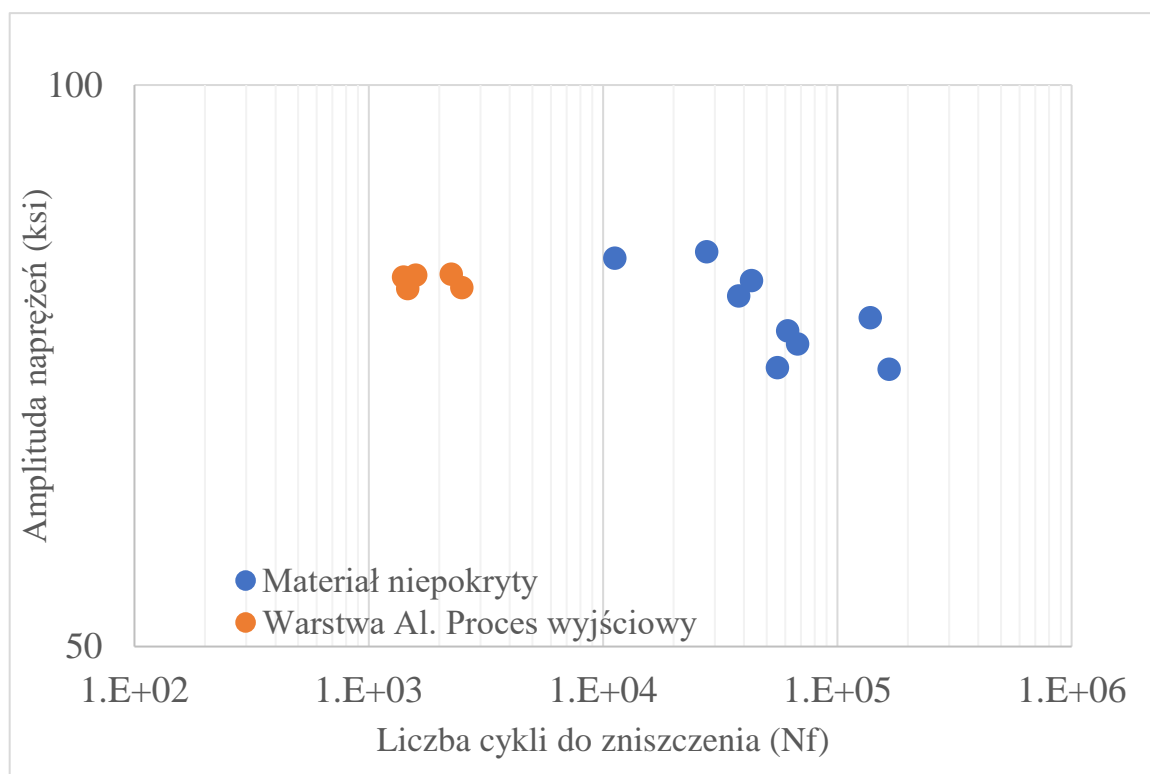
Rys. 88. Rozlokowanie próbek do badań zmęczeniowych na poziomie do aluminizacji.

Następnie poziom obciążono balastem i przeprowadzono proces aluminizacji. Wygląd próbek do badań zmęczeniowych, po procesie aluminizacji przedstawiono na Rys. 89, widoczna jest jednolita, o równomiernym zabarwieniu warstwa ochronna. Następnie przeprowadzono proces obróbki cieplnej zgodnie z Rozdziałem 4.1.2 i wykonano gwintowanie próbek. Tak przygotowane próbki poddano badaniom wytrzymałości zmęczeniowej wg metodyki z Rozdziału 4.3.3.



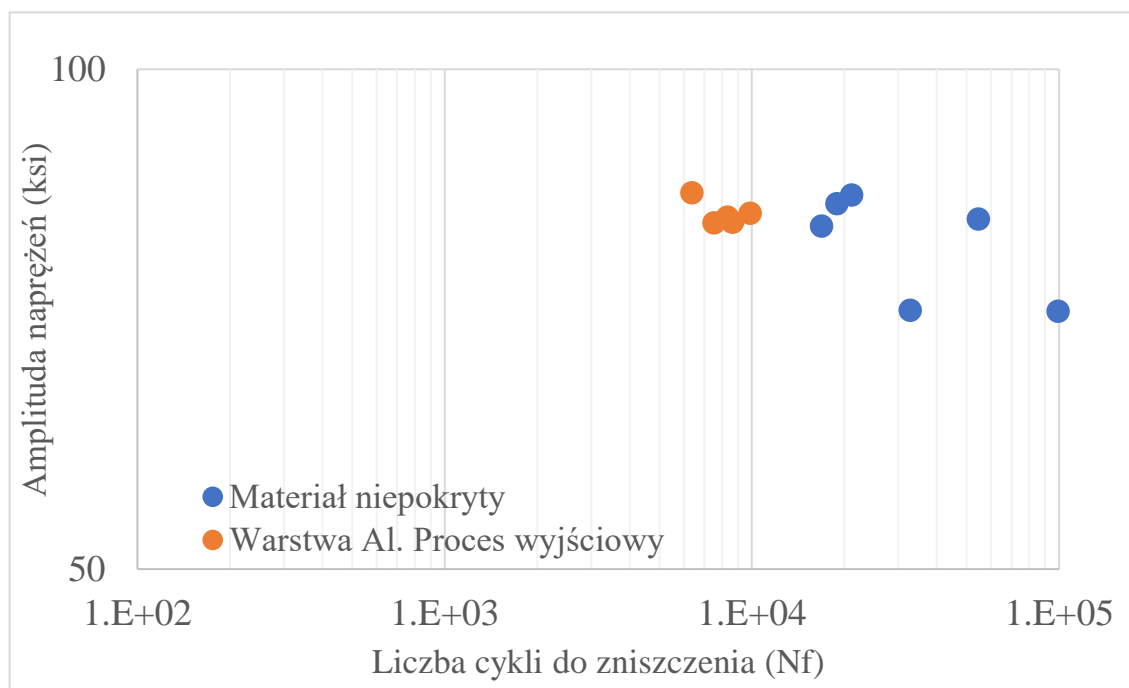
Rys. 89. Wygląd warstwy aluminikowej na próbkach do badań zmęczeniowych po procesie wyjściowym.

Badania niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 649°C, których wyniki zaprezentowano na Rys. 90, wykazały znaczne różnice w ilości cykli do zniszczenia między materiałem Rene’N5 niepokrytym i materiałem z warstwą aluminiową z procesu wyjściowego. Różnice te dochodzą nawet do stosunku 20:1 i najprawdopodobniej wynikają z faktu, że temperatura testu jest znacznie niższa niż DBTT dla tego typu warstwy i dobranego obciążenia, co opisano w Rozdziale 2.4.6.



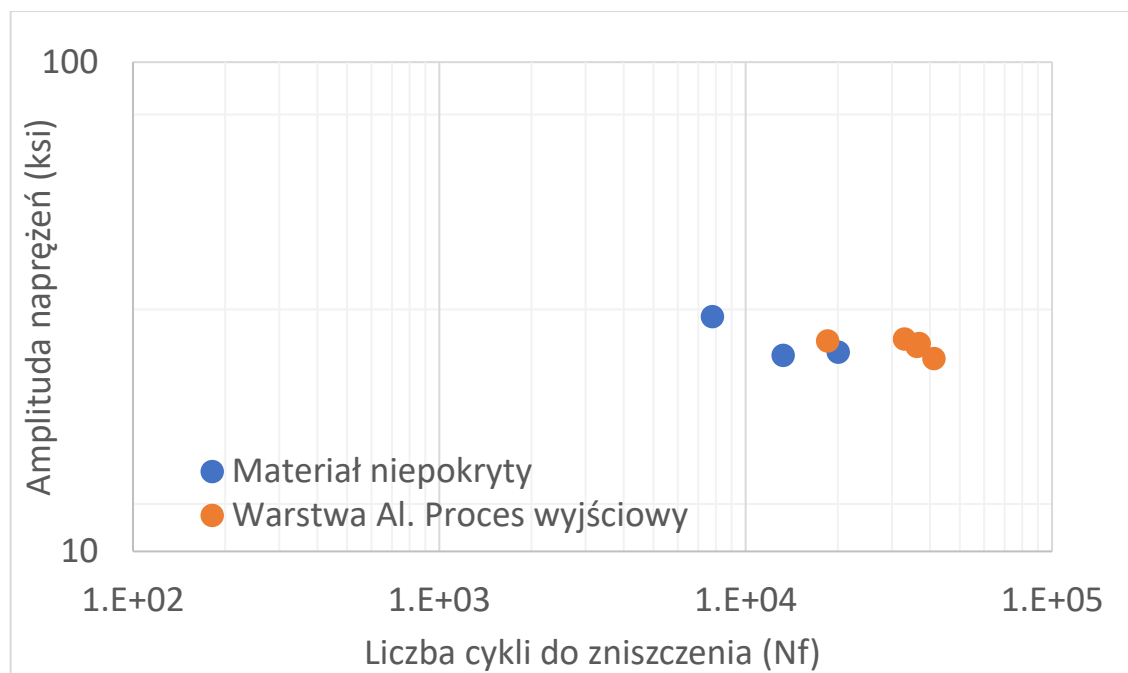
Rys. 90. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 649°C. Materiał Rene’N5 niepokryty i z warstwą aluminiową z procesu wyjściowego.

Różnica w ilości cykli do zniszczenia próbki, widoczna w temperaturze 649°C zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury. Badania niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 871°C zestawione na Rys. 91 ciągle wskazują na istnienie dwóch oddzielnych zakresów, niemniej jednak dystans pomiędzy nimi mieści się w stosunku 3:1. Jest to spowodowane zwiększeniem plastyczności warstwy aluminidkowej, która w niskich zakresach temperatury cechuje się znaczną kruchością.



Rys. 91. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 871°C. Materiał Rene’N5 niepokryty i z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego.

Tendencja odwraca się dla temperatur, w których coraz większą rolę zaczyna odgrywać odporność na utlenienie. Badania niskocyklowego zmęczenia prowadzone w temperaturze 1093°C, Rys. 92, czyli w obszarze temperatury badania odporności na utlenianie, wskazują na mniejszą ilość cykli do zniszczenia dla materiału niepokrytego niż dla materiału z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego. Stosunek wyników zmienia się wtedy na 1:3. Jest to spowodowane degradacją warstwy przypowierzchniowej przez utlenienia, głównie w miejscach węglików tworzących naturalne spiętrzenie naprężeń w materiale niepokrytym, a wyeliminowaniem ich dzięki obecności ochronnej warstwy aluminidkowej, co wykazały badania utleniania.



Rys. 92. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 1093°C. Materiał Rene’N5 niepokryty i z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego.

4.6 Podsumowanie badań nad wyjściowym procesem aluminiowania

W ramach prac nad wyjściowym procesem aluminiowania scharakteryzowano materiał do badań, tj. monokrystaliczny nadstop niklu drugiej generacji, Rene’N5. Przeprowadzona analiza mikrostruktury po przesycaeniu potwierdziła, charakterystyczną dla nadstopów, budowę składającą się z fazy γ oraz z umacniających wydzieleni fazy γ' - Ni₃Al o nieregularnym kształcie. Zbadano wpływ obróbki cieplnej - starzenia na mikrostrukturę. Stwierdzono występowanie regularnej osnowy zbudowanej z fazy γ oraz sześciennych wydzieleni fazy γ' o wielkości około 400-500 nm, ujawniono również nanometryczne wydzielenia o wielkości około 60 nm. Udział objętościowy fazy γ' po pełnej obróbki cieplnej stanowił 69%. Analiza składu chemicznego nadstopu Rene’N5 wykazała niską zawartość S. Dla materiału niepokrytego przeprowadzono badania cyklicznego utleniania w temperaturze 1100°C w cyklach 23 godzinnych. Stwierdzono stosunkowo niski przyrost masy próbki w początkowym stadium testu, jak również odnotowano powrót do masy początkowej próbek średnio po 20 cyklach. Poddano analizie mikrostrukturę nadstopu po 10, 50 i 100 cyklach, która ujawniła nieciągłości mikrostruktury materiału niepokrytego w miejscach o dużej segregacji Hf, Y i Ta.

Wyniki testu izotermicznego utleniania w temperaturze 1100°C po 3000h potwierdziły wcześniejsze wnioski. Wykonane badania wytrzymałości zmęczeniowej pozwoliły na stwierdzenie doskonałych właściwościami materiału w podwyższonych temperaturach 649°C, 871°C oraz dobrych w wysokiej temperaturze 1093°C.

Poddano analizie także inne materiały np. aktywatory i donory glinu. Wskazano na zawartość S, która w obu typach materiałów jest większa niż w nadstopie Rene’N5.

Procesem wyjściowym w badaniach warstw aluminidkowych nazwano standardowy proces produkcyjny, niskoaktywny, wysokotemperaturowy, prowadzony na instalacji przemysłowej wg parametrów opracowanych w Avio Polska. Do standardowej objętości poziomu i w zależności od produkcyjnej powierzchni odbioru Al dobrano w produkcyjnym procesie ilość aktywatora NH_4F oraz donora Cr/Al 70/30. Proces umożliwia uzyskiwanie na próbkach z nadstopu niklu Rene’N5 konwencjonalnych warstw aluminidkowych o dwustrefowej budowie i średniej całkowitej grubości 53 μm oraz zawartości Al 30,6% mas., zgodnych z wymaganiami dla kierownic turbiny. Próbki z uzyskaną warstwą poddano tym samym badaniom i próbom co materiał niepokrywany. Analiza mikrostruktury po testach utleniania potwierdziła na powierzchni warstwy aluminidkowej obecność ciągłej warstwy tlenków o średniej grubości 4-5 μm . Nie stwierdzono w niej występowania tlenków innych pierwiastków, np. tlenków niklu powstających w przypadku warstwy tlenkowej na niepokrytym stopie Rene’N5. Obecność tej warstwy zapobiega utlenieniu węglików tantalu występujących w materiale bazowym. Badania cyklicznego utleniania wskazują na niski przyrost masy próbki w początkowym stadium testu i szybki jej powrót do masy początkowej, średnio po 5 cyklach. Ponadto, całkowita zmiana masy próbki z warstwą aluminidkową po 100 cyklach utleniania była dwa razy większa niż w przypadku materiału niepokrytego. Zwrócono uwagę na kilka aspektów mogących tłumaczyć to zjawisko, a w szczególności na niekorzystną pod kątem przyczepności zgorzeliny przemianę martenzytyczną dokonującą się w warstwie aluminidkowej podczas cyklicznego nagrzewania i chłodzenia. Wskazano na rolę dopuszczalnej zawartości S w materiale donora i aktywatora. W oparciu o wykonane badania wytrzymałości zmęczeniowej stwierdzono, że materiał z warstwą z procesu wyjściowego charakteryzuje się gorszymi właściwościami mechanicznymi w podwyższonych temperaturach 649°C, 871°C niż materiał niepokryty. Jest to spowodowane kruchością warstwy aluminidkowej w zakresach temperatur poniżej DBTT. Badania niskocyklowego zmęczenia w wysokich temperaturach 1093°C wskazują na poprawę właściwości mechanicznych próbek spowodowaną obecnością warstwy

aluminidkowe, ograniczającej degradację warstwy przypowierzchniowej przez utlenienia, głównie w miejscach węglików tworzących naturalne spiętrzenie naprężeń w materiale niepokrytym.

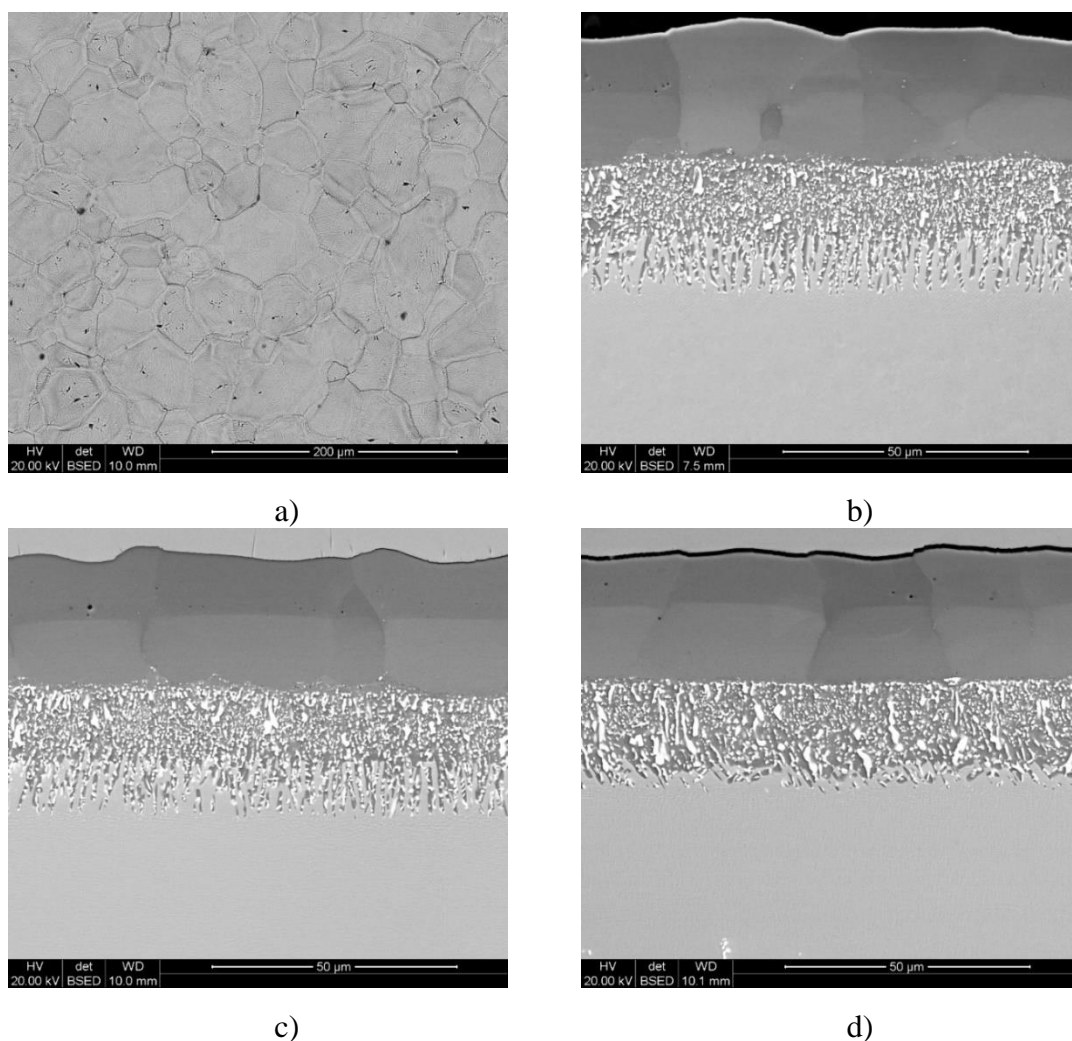
Bazując na powyższych wynikach, potwierdzono potrzebę modyfikacji procesu aluminowania stosowanego w Firmie Avio Polska w celu poprawy odporności stopu Rene'N5 na utlenianie.

5 Badania nad efektywnością osadzania warstw aluminiowych

5.1 Podstawy technologii aluminiowania

W ramach prac podjętych przez firmę Avio Polska i Politechnikę Śląską w celu scharakteryzowania wpływu parametrów technologicznych procesu na uzyskiwane warstwy aluminiowe przeprowadzono szereg prób i laboratoryjnych eksperymentów technologicznych.

Analizowano wygląd, morfologię powierzchni i mikrostrukturę na przekrojach poprzecznych w trzech obszarach, co przedstawiono na obrazach SEM-BSE na Rys. 93 a-d.



Rys. 93. Morfologia powierzchni (a), mikrostruktura na przekroju wzdłużnym (b) oraz na przekroju poprzecznym (c-d) warstwy aluminiowej (proces oznaczony 103).

Badania nad efektywnością osadzania warstw aluminidkowych

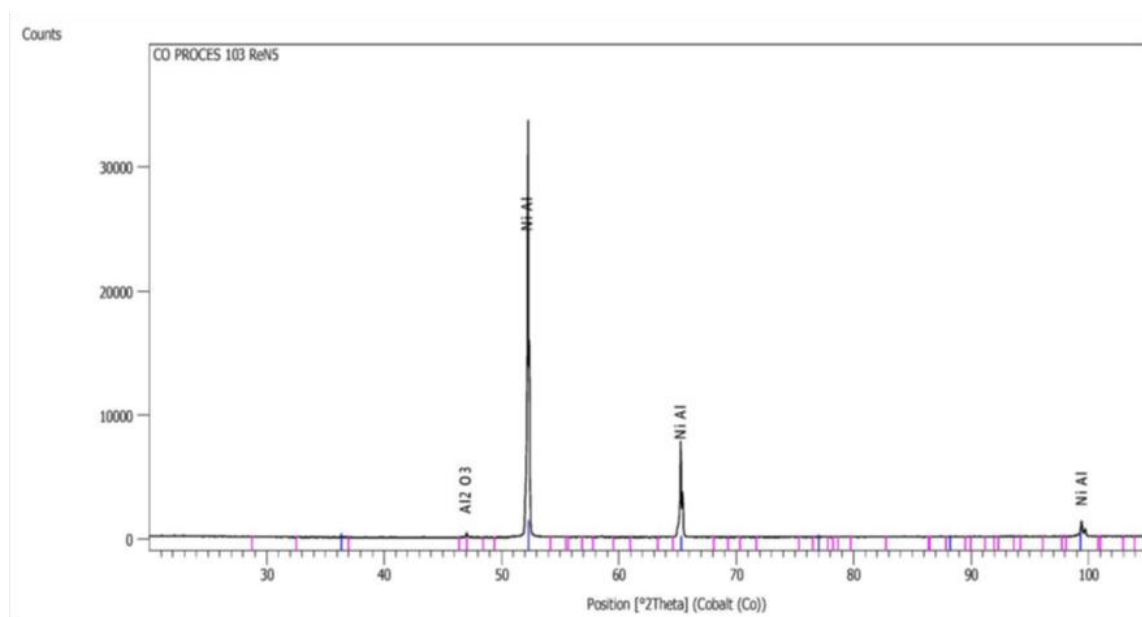
Ponadto, przeprowadzono w tych obszarach mikroanalizę składu chemicznego (Tab. 21) oraz rentgenowską analizę fazową z powierzchni warstw (Rys. 94). Wykazano, że wpływ orientacji warstwy względem kierunku krystalizacji jest pomijalny dla pracy.

Dla nadstopu Rene’N5 we wszystkich procesach technologicznych zostały wytworzone warstwy wysokoaktywne. Na przekroju poprzecznym otrzymanych warstw stwierdzono występowanie strefy addytywnej zbudowanej z fazy β -NiAl oraz strefy dyfuzyjnej, na granicy ze materiałem podłoża. Charakteryzują się one stężeniem Al powyżej 50 % atom. na głębokości 5 μm od powierzchni oraz występowaniem fazy β -NiAl, β -Ni_{0.9}Al_{1.1} lub β -Ni_{0.94}Al_{1.06}.

Poza fazą β -NiAl o zróżnicowanej stechiometrii na powierzchni wszystkich warstw stwierdzono występowanie tlenku Al₂O₃ najprawdopodobniej jest to efekt procesu piaskowania powierzchni przed pokrywaniem, za pomocą korundu.

Tab. 21. Wyniki analizy składu chemicznego, 5 μm od powierzchni na przekroju poprzecznym warstwy aluminidkowej (proces oznaczony 103).

Punkt	Rys. 93 b		Rys. 93 c		Rys. 93 d	
	% mas.	% at.	% mas.	% at.	% mas.	% at.
Al	38,1	57,2	37,5	56,6	37,1	56,2
Cr	0,9	0,7	0,9	0,7	0,8	0,7
Co	3,0	2,1	1,7	1,2	1,4	1,0
Ni	58,0	40,0	59,8	41,5	60,7	42,2



Rys. 94. Wyniki analizy fazowej z powierzchni próbki dla warstwy aluminidkowej (proces oznaczony 103).

Wpływ parametrów technologicznych, temperatury, przepływu gazów, ciśnienia i czasu procesu

Przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu parametrów procesowych na mikrostrukturę, zawartość glinu w warstwie, jak również grubość tworzącej się warstwy aluminidkowej na podłożu ze stopu Rene’N5.

Próbki o kształcie połowy walca przygrzano na zgrzewarce punktowej do prętów, które umożliwiły ich zamontowanie na stojakach i umieszczenie w retorcie.

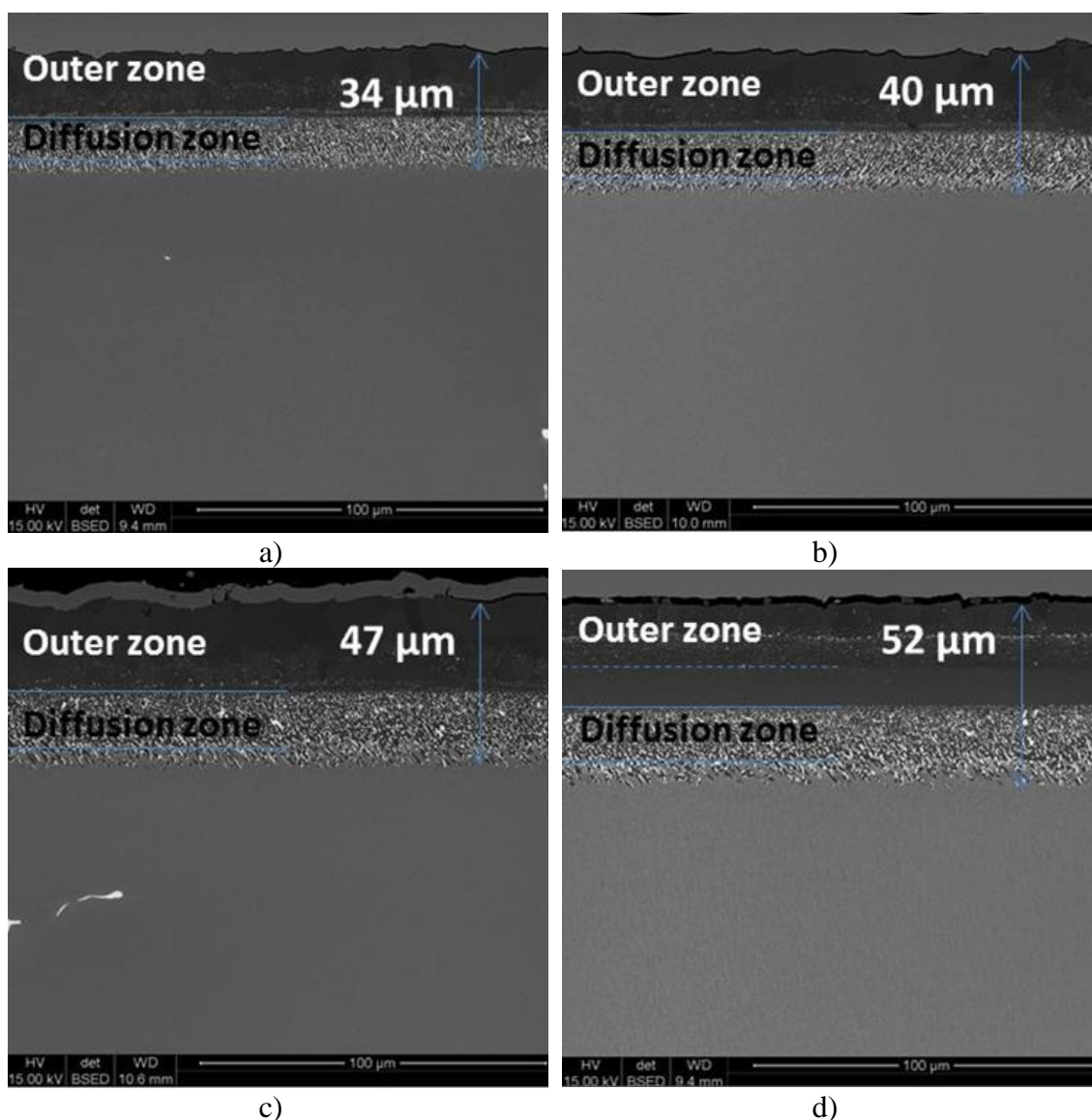
Wykonano serię procesów technologicznych na instalacji w Politechnice Śląskiej opisanej w Rozdziale 4.1.1, których oznaczenie i parametry zestawiono w Tab. 22. Do objętości poziomu i aktywnej powierzchni odbioru glinu zastosowano nowy aktywator chemiczny AlF_3 oraz donor w postaci granul o składzie Cr/Al (56/44%).

Tab. 22. Zestawienie procesów technologicznych przeprowadzonych w skali laboratoryjnej

Kod procesu	Temperatura [°C]	Czas fazy aktywnej [h]	Przepływ argonu [l/min.]	Ciśnienie [mbar]	Ilość aktywatora
Procesy ze zmodyfikowanym czasem fazy aktywnej					
104	1050	3	2	1050	0,01%
101	1050	5	2	1050	0,01%
103	1050	7	2	1050	0,01%
102	1050	9	2	1050	0,01%
Procesy ze zmodyfikowaną temperaturą					
109	950	5	2	1050	0,01%
108	1000	5	2	1050	0,01%
101	1050	5	2	1050	0,01%
106	1100	5	2	1050	0,01%
Procesy ze zmodyfikowanym ciśnieniem					
112	1050	5	2	900	0,01%
101	1050	5	2	1050	0,01%
Procesy ze zmodyfikowanym przepływem argony					
110	1050	5	0	1050	0,01%
101	1050	5	2	1050	0,01%
Procesy ze zmodyfikowaną ilością aktywatora					
111	1050	5	2	1050	0,10%
101	1050	5	2	1050	0,01%

W ramach przeprowadzonych analiz zestawiono ze sobą mikrostruktury i grubości warstw wytworzonych w kolejnych zaplanowanych procesach, które opisują wpływ poszczególnych parametrów analizowanych na tym etapie pracy.

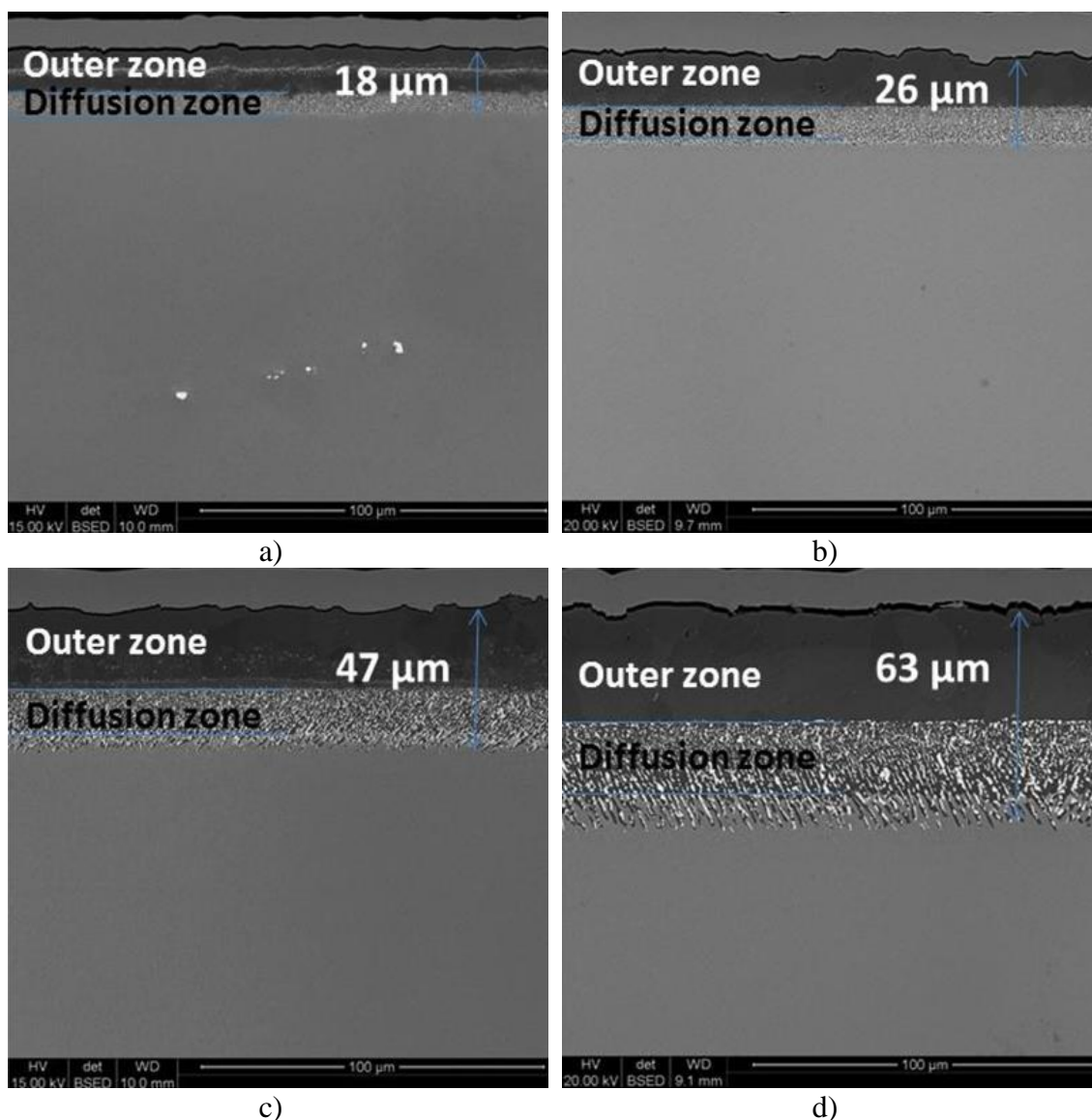
Wpływ czasu fazy aktywnej przedstawiono w postaci mikrostruktur, zamieszczonych na Rys. 95 a-d. Pierwszy z procesów trwał 3 godziny, a każdy kolejny wydłużano o 2 godziny. Wyniki ukazują przyrost całkowitej średniej grubości warstw aluminidkowych w funkcji wydłużającego się czasu fazy aktywnej, któremu towarzyszył także proporcjonalny wzrost poszczególnych stref addytywnej oraz dyfuzyjnej.



Rys. 95. Wpływ czasu trwania fazy aktywnej procesu aluminizacji na grubość warstw aluminidkowych uzyskanych na nadstopie niklu Rene’N5: a) 3h, b) 5h, c) 7h i d) 9h

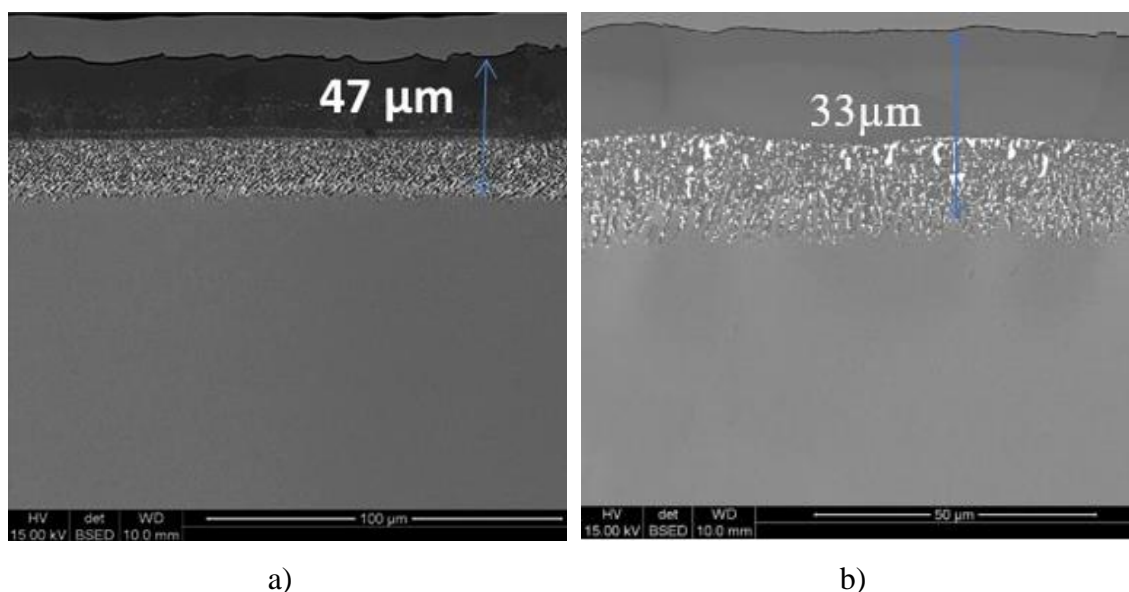
Procesy 101 oraz 106-109 przeprowadzono zmieniając temperaturę przy jakiej zachodziła faza aktywna procesu aluminizacji. Wpływ zwiększania temperatury przedstawiono na serii mikrostruktur SEM-BSE na Rys. 96 a-d. Pierwszy z procesów był prowadzony w temperaturze 950°C, a każdy kolejny w temperaturze o 50°C wyższej. Zamieszczone wyniki badań ukazują rozrost całkowitej średniej grubości warstwy

pod wpływem podwyższania temperatury, wynoszący od 18 do 63 μm . Efektowi temu towarzyszył również proporcjonalny przyrost grubości stref addytywnej oraz dyfuzyjnej.



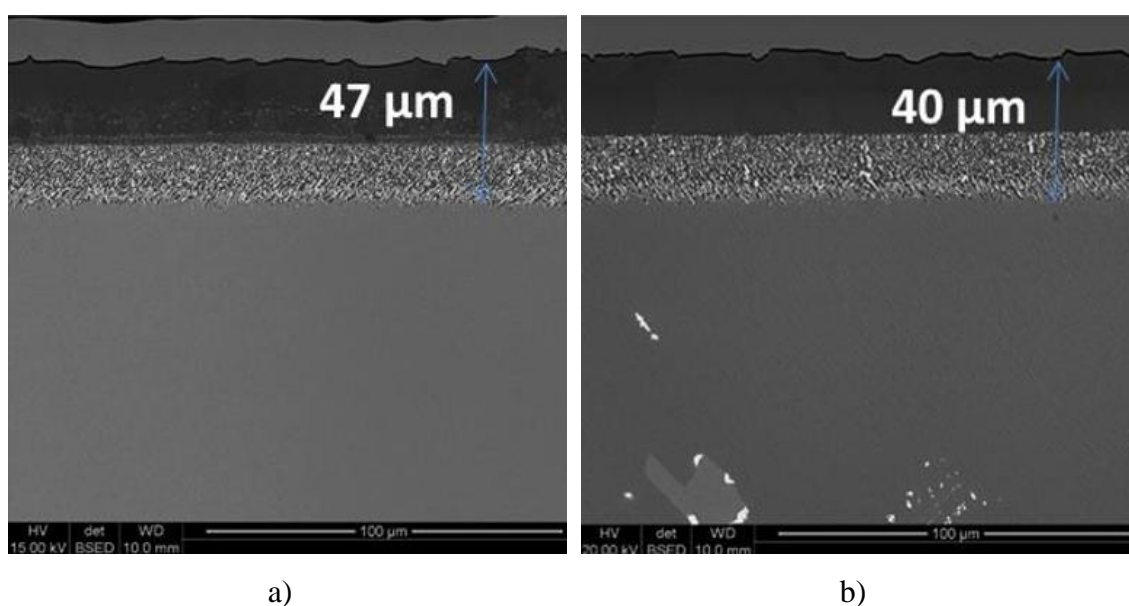
Rys. 96. Wpływ temperatury fazy aktywnej procesu aluminizacji na grubość warstw aluminidkowych uzyskanych na nadstopie niklu Rene'N5: a) 950°C, b) 1000°C, c) 1050°C i d) 1100°C.

Procesy 101 oraz 112 przeprowadzono przy podobnych parametrach technologicznych, zmieniano jedynie ciśnienie w retorcie podczas fazy aktywnej procesu aluminizacji. Jego wpływ przedstawiono w postaci zamieszczonych mikrostruktur na Rys. 98. Proces 101 był prowadzony przy ciśnieniu 1050 mbar podczas gdy 112 przy podciśnieniu 900 mbar. Wyniki wskazują na tworzenie warstwy o większej grubości (47 μm) dla procesu realizowanego przy wyższym ciśnieniu tj. 1050 mbar, któremu towarzyszył także proporcjonalny wzrost poszczególnych stref warstwy dyfuzyjnej.



Rys. 97. Wpływ wartości ciśnienia w retorcie podczas fazy aktywnej procesu aluminizacji na grubość warstw aluminidkowych uzyskanych na nadstopie niklu Rene'N5: a) 1050 mbar i b) 900 mbar.

Procesy 101 oraz 110 przeprowadzono przy podobnych parametrach, Tab. 21. Zmienną dla tych procesów był przepływ argonu podczas fazy aktywnej procesu aluminizacji. Jego wpływ na mikrostrukturę i grubość powstających warstw przedstawiono na Rys. 98. Proces 101 był prowadzony przy przepływie 2 l/minutę podczas gdy argon w procesie 110 nie był wykorzystywany, przepływ 0 l/minutę. Uzyskane wyniki wskazują, że średnia grubość warstwy uzyskanej pod wpływem przepływu argonu była większa, wynosiła ok. 47 μm , podczas gdy warstwa powstała bez wykorzystania Ar była cieńsza, jej grubość wynosiła ok. 40 μm .



Rys. 98. Wpływ przepływu argonu podczas fazy aktywnej procesu aluminizacji na grubość warstw aluminidkowych wytworzonych na nadstopie niklu Rene'N5: a) 2 l/min. i b) 0 l/min..

Wpływ donora i aktywatora

Badania wpływu ilości zastosowanego aktywatora na aktywność procesu aluminowania przedstawiono w Tab. 23. Uzyskane wyniki wskazują, że średnia grubość warstwy uzyskanej w procesie z aktywatorem o masie 0,01% masy donora (40 μm) była dwukrotnie mniejsza niż ta otrzymana w procesie z aktywatorem o masie 0,10% masy donora (80 μm).

Tab. 23. Wpływ ilości aktywatora na grubość warstw aluminidkowych wytworzonych na nadstopie niklu w warunkach laboratoryjnych w Politechnice Śląskiej.

Ilość aktywatora [% masy donora]	Materiał próbek	Grubość warstwy [μm]
0,01	Rene'N5	40
0,10	Rene'N5	80

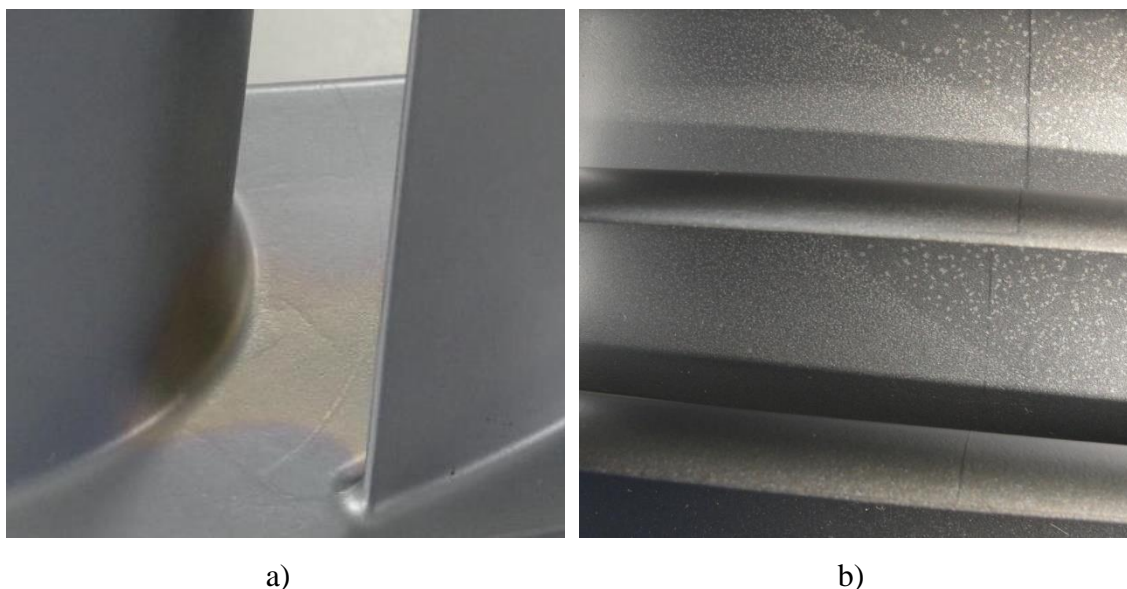
Próbie oceny wpływu ilości aktywatora na proces aluminizacji przeprowadzono również na instalacji przemysłowej w Avio Polska.

Stanem wyjściowym do badań była budowa poziomu przedstawiona na Rys. 53 oraz standardowe parametry cieplne procesu stosowane w próbach opisanych w Rozdziale 4.1. Do objętości poziomu i produkcyjnej powierzchni odbioru Al stosuje się aktywator NH_4F w ilości 0,1% masy donora Cr/Al (70/30%). Materiał do testów stanowił polikrystaliczny nadstop niklu, a próbka użyta do badań miała kształt pióra kierownicy, najbardziej odpowiadająca warunkom rzeczywistym.

Tab. 24. Wpływ ilości aktywatora na grubość warstw aluminidkowych wytworzonych na nadstopie niklu w warunkach przemysłowych w Avio Polska.

Balast	Ilość aktywatora [% masy donora]	Pozycja próbek	Grubość warstwy [μm]
Standardowy	0,10	Standardowa	57
Standardowy	0,16	Standardowa	57

Podstawową metodą doboru ilości aktywatora w procesie produkcyjnym oprócz badań niszczących, metalograficznych, jest ocena wizualna łopatek i kierownic po procesie aluminowania. W przypadku niedoboru aktywatora, powierzchnie pokryte mogą mieć żółtawe przebarwienia, co może również świadczyć o zbyt małej grubości i zawartości Al, Rys. 102a. Nadmiar aktywatora objawia się zazwyczaj krystalizacją soli NH_4F na powierzchni łopatki lub kierownicy, co przedstawiono na Rys. 99b.



Rys. 99. Podstawowe wady widoczne na powierzchni warstwy aluminiidkowej powstałe na skutek nieodpowiedniego doboru ilości aktywatora chemicznego: a) niedobór aktywatora – żółtawe przebarwienia, b) nadmiar aktywatora – krystalizacja soli na powierzchni piór łopatk i kierownicy.

Bazując na wynikach prób przeprowadzonych w Avio Polska można wnioskować, że ilość 0,1% aktywatora jest dobrana optymalnie dla gabarytów instalacji przemysłowej, jak również pozostałe parametry, a sama powierzchnia odbioru Al, czyli wsadu nie jest w stanie w czasie fazy aktywnej przyjąć większej ilości glinu.

Prowadzone badania w Politechnice Śląskiej wskazały, że ważnym aspektem do zweryfikowania na instalacji przemysłowej był dobór aktywatora i typu donora. **Procesy w skali laboratoryjnej były prowadzone z użyciem aktywatora AlF_3 i donora Cr/Al 56/44%, podczas gdy procesy w skali przemysłowej standardowo realizowane są z użyciem NH_4F i donora Cr/Al 70/30%.** Przeprowadzono próbę technologiczną zakładającą użycie takiej samej ilości aktywatora i donora na dwóch ekwiwalentnych poziomach pieca. Badania grubości powłok wykazały, że proces prowadzony z użyciem AlF_3 i donora Cr/Al 56/44% pozwalał na ok. 20% wzrost grubości powłok w stosunku do standardowego procesu produkcyjnego. Zwiększyło się również stężenie Al w warstwie. Poprawa obu tych parametrów pozwala na powiększenia zapasu glinu w warstwie, a co za tym idzie, polepszenie odporności na korozję wysokotemperaturową. Uzyskane dane zabrano w Tab. 25.

Tab. 25. Wpływ rodzaju aktywatora i typu donora procesu aluminizacji na grubość warstw uzyskanych na nadstopie niklu na instalacji przemysłowej w Avio Polska.

Balast	Ilość aktywatora [%masy donora]	Typ donora	Grubość warstwy [μm]	Zawartość glinu [% mas.]
Standardowy	AlF_3 , 0,10	Cr/Al 56/44	49	33.4
Standardowy	NH_4F , 0,10	Cr/Al 70/30	42	32.3

Wpływ przestrzeni roboczej

Wpływ geometrii, gabarytu i budowy poziomu na budowę warstw aluminidkowych badano na instalacji przemysłowej w Avio Polska. Stanem wyjściowym do badań była używana aktualnie budowa poziomu przedstawiona Rys. 53 oraz standardowe parametry procesowe używane w produkcji podane w Rozdziale 4.1.2. W badaniach do objętości poziomu i produkcyjnej powierzchni odbioru glinu dobrano podobne ilość nowego aktywatora AlF_3 i donora Cr/Al 56/44%. Materiał do testów stanowił polikrystaliczny nadstop niklu wycięty z pióra łopatki, tak by wyniki jak najbardziej odpowiadały warunkom rzeczywistym.

Podjęto próbę scharakteryzowania wpływu przestrzeni roboczej w retorcie – poziomie, dystansu pomiędzy złożem a pokrywanymi elementami, na który składają się:

1. Odległość między złożem i pokrywanymi elementami,
2. Krata,
3. Podpora kratownicowa.

Głównym miernikiem wydajności procesu była grubość uzyskiwanej warstwy.

Podporę kratownicową jako element ażurowy o szerokości wzmocnień do 1cm oraz dużych przestrzeniach między nim i powyżej 20 cm uznano za nieistotny dla próby. Wpływ podpory byłby istotny dopiero w przypadku, jeśli odległość złoża od elementów zmniejszono by do wartości mniejszej niż szerokość pasów, co byłoby korzystne dla przebiegu procesu.

Balastem, zapewniającym stałą powierzchnie odbiorczą - reakcji, w prowadzonych próbach były kierownice z pokrystalicznego nadstopu niklu w stanie niepokrytym. Ilość elementów dobierano w taki sposób by sumaryczna ich powierzchnia odbioru Al odpowiadała tej, jak jest aktualnie stosowana w procesach produkcyjnych.

W procesach sterowano obecnością balastu, kraty i odległością próbki względem złoża (h). Za punkt zerowy (h=0) przyjęto górną powierzchnię kratownicy, tak jak to jest w standardowym procesie. Wyniki z prób przedstawiono w Tab. 26.

Pierwsza próba procesowa, prowadzona według standardowych wymagań pozwoliła na uzyskanie grubości warstwy równej 48 μm , (nieco poniżej oczekiwań w odniesieniu do wyników z badań laboratoryjnych). W związku z tym, zdecydowano o przeprowadzeniu dalszych prób. W celu zbadania wpływu kraty usunięto balast i dodano dodatkowe próbki poniżej kraty. W rezultacie otrzymano prawie dwa razy grubszą warstwę na próbkach "nad kratą" oraz prawie trzy razy grubszą "pod kratą". Wykazano także, że proces jest znacznie bardziej aktywny pod kratą, gdy zachodzi bliżej złoża - donora.

Tab. 26. Wpływ zmian w przestrzeni roboczej poziomu na grubość warstwy.

Balast	Krata	h, pozycja próbek [cm]	Grubość warstwy [μm]
Standardowy	TAK	2	48
Brak	TAK	2	89
		-6	131
Standardowy	NIE	0	54
		-6	62
Standardowy	NIE	-6	58
		-8	72
80% powierzchni balastu standardowego	TAK	2	57

Następnym założonym testem było przeprowadzanie próby bez kraty, tak by zwiększyć maksymalnie aktywność procesu na poziomie elementów. W tym celu standardową ilość kierownic umieszczono tylko na podporze kratownicowej, co spowodowało zmniejszenie odległości między złożem a balastem o 2 cm. Ponadto, dodatkową próbkę zamontowano poniżej poziomu balastu. Rezultaty testu wykazały zwiększenie grubości uzyskanych warstwy o 12% na poziomie elementów, jednakże i w tym przypadku większą aktywność procesu stwierdzono na poziomie pod balastem.

Kolejne testy polegały na obniżeniu podpory kratownicowej do poziomu minimum i zastosowanie standardowego balastu. Odległość między złożem a powierzchnią odbioru zmniejszyła się i była identyczna jak w poprzednim teście. Najmniejsza odległość próbek od złoża wynosiła – 6 cm. Również w tym teście wprowadzono dodatkową próbkę poniżej balastu – 8 cm. Wyniki pomiaru grubości warstw wykazały porównywalne wartości w obu testach.

Dodatkowo, potwierdzono wpływ powierzchni odbioru Al na grubość warstwy aluminiokowej, który był widoczny z w próbach ze zmniejszonym balastem i bez niego.

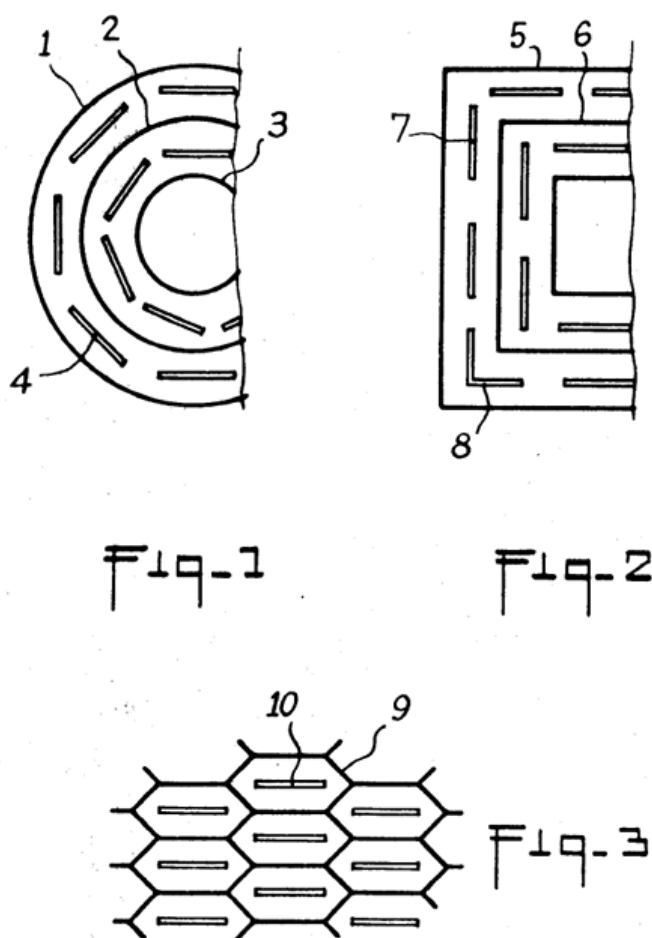
Badania nad efektywnością osadzania warstw aluminidkowych

Redukcja powierzchni odbioru Al przełożyła się na 18% wzrost grubości warstwy, podczas, gdy proces prowadzony tylko z próbkami pokazała rozrost warstwy o 85%.

Na podstawie przeprowadzonej kampanii testów, można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Proces jest bardziej aktywny pod kratą oraz pod balastem, które blokują przepływ atmosfery reakcyjnej wewnątrz poziomu,
2. Odległość między złożem a kratą/balastem jest drugorzędna dla uzyskiwanej grubości warstwy, w odniesieniu do analizowanego poziomu,
3. Jednorodność, grubość i wygląd warstwy zależą od braku zaburzeń przepływu gazów – atmosfery reakcyjnej w ramach jednego poziomu,
4. Ułożenie kierownic w sposób wertykalny zamiast horyzontalnego może przynieść dodatkowe korzyści, redukując bariery w przepływie gazów procesowych.

Podobne rozwiązanie do tych zaproponowanych w punkcie 4 wdrożono w firmie Safran Aircraft Engines [92], a przykładowe ułożenie elementów w procesie ilustruje Rys. 100.



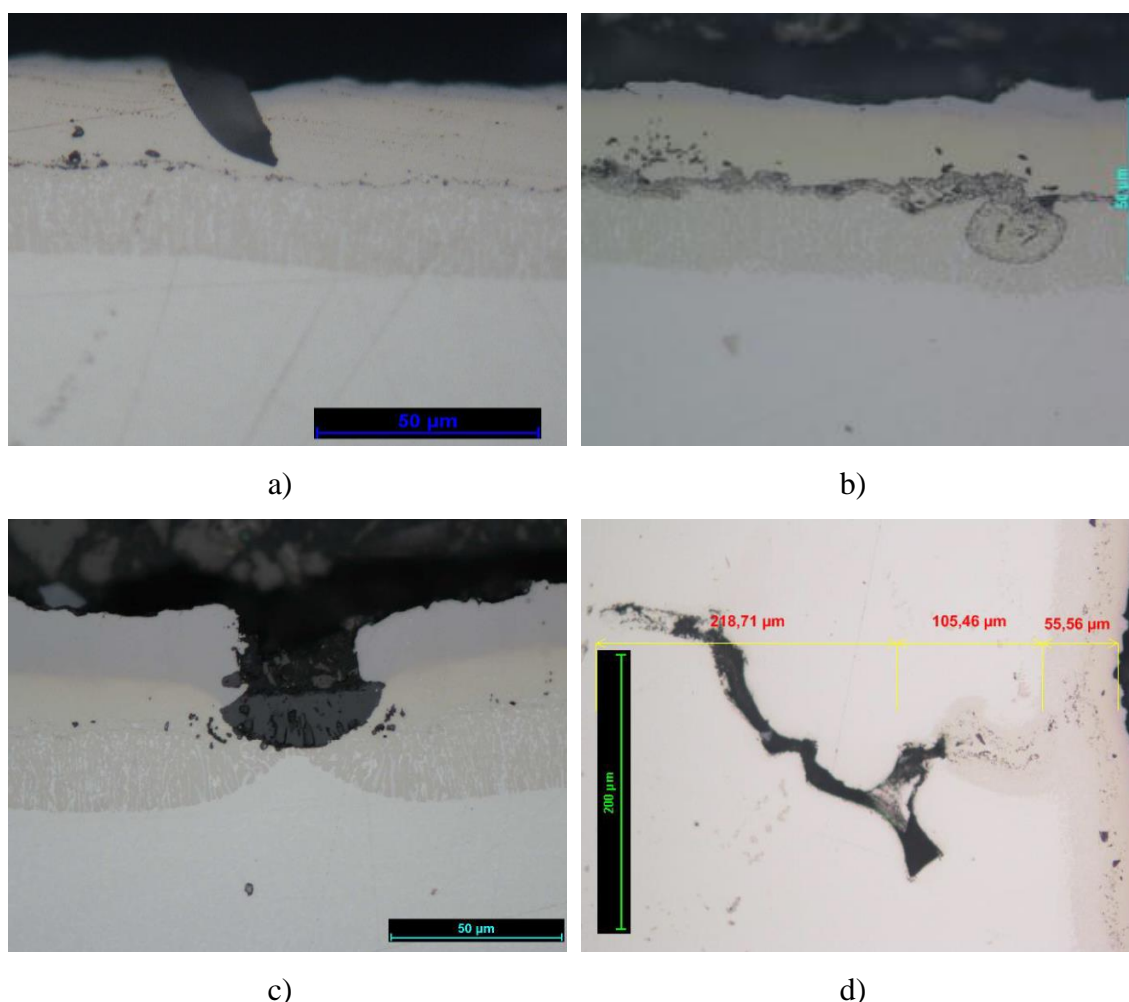
Rys. 100. Proponowane ułożenie elementów (4, 7, 8, 10) w procesie aluminizacji. [92]

Wpływ jakości powierzchni pokrywanych elementów

Jednym z głównych czynników mających wpływ na odporność na utlenienia jest jakość powierzchni pokrywanej i chropowatość powierzchni warstwy ochronnej.

Rys. 101 pokazuje wpływ wad - wskazań odlewniczych na mikrostrukturę warstw aluminidkowych osadzanych na nadstopie niklu Rene’N5.

Najczęściej występującym rodzajem zanieczyszczeń jest wtrącenie/inkluzja cząstek Al_2O_3 , materiału, który jest szeroko stosowany w procesie wykończenia powierzchni odlewów lub np. przygotowania jej bezpośrednio przed procesem aluminizacji. Tego typu miejscowe wskazanie zazwyczaj jest akceptowalne ze względu na brak negatywnego wpływu na ogólną odporność na utlenianie.



Rys. 101. Wpływ wad odlewniczych na mikrostrukturę warstw aluminidkowych wytworzonych na nadstopie Rene’N5: a) inkluzja Al_2O_3 , b) produkty reakcji metalu i ceramiki, c) zanieczyszczenie węglikiem hafnu i d) pustka/mikroskurcz.

Produkty reakcji metalu i ceramiki są konsekwencją niewystarczającego procesu oczyszczenia powierzchni lub anomalii w samym procesie odlewniczym.

W zależności od technologii formy, zanieczyszczenia mogą być związkami Al_2O_3 , SiO_2 lub ZrSiO_4 . Sama obecność zanieczyszczenia nie blokuje procesu konstytuowania się warstwy aluminidkowej, ale może być przyczyną znacznej redukcji odporności na utlenianie, jak wskazano w Rozdziale 3.3.

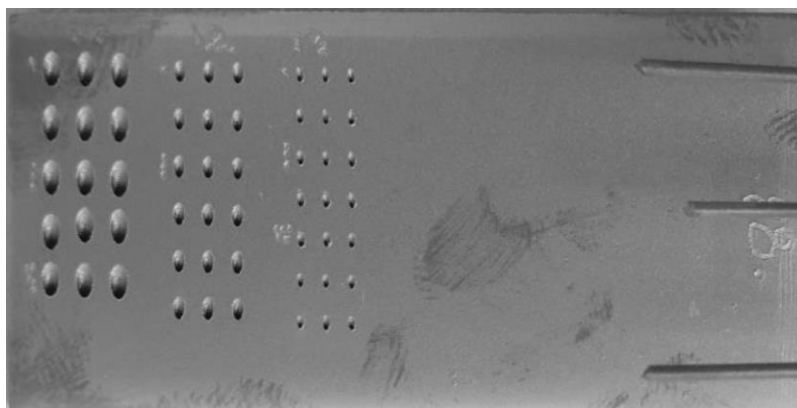
Natomiast zanieczyszczenie węglikiem hafnu skutecznie uniemożliwia budowanie warstwy. Uzyskane wyniki badań, prowadzone po teście utleniania wskazują, że można zinterpretować wadę jako obojętną, jednakże miejscowy brak warstwy ogranicza wynikową odporność do tej charakterystycznej dla materiału bazowego.

Pustka/mikroskurcz mająca kontakt z powierzchnią zewnętrzną jest zazwyczaj naturalnie wypełniana przez warstwę podczas procesu aluminizacji. Ma neutralny wpływ na osadzanie i odporność na utlenienie.

Wpływ geometrii elementów

Wydatnie można podnieść żywotność elementów, w tym kierownic, poprzez zaprojektowanie wewnętrznego układu chłodzącego jak opisano w punkcie 0. Taka geometria elementów wymaga obecności warstwy aluminidkowej również w kanałach chłodzących. Proces osadzania warstw aluminidkowych metodą „out-of-pack” nie jest dedykowany do pokrywania powierzchni wewnętrznych z powodu braku możliwości wymuszonego przepływu atmosfery przez kanały. Niemniej jednak, podjęto próbę scharakteryzowania zdolności procesu i w tym aspekcie.

Badania przeprowadzono na instalacji przemysłowej w Avio Polska. Do objętości poziomu i produkcyjnej powierzchni odbioru Al zastosowano standardowo używany aktywator NH_4F i donor Cr/Al 70/30%. Materiał do testów stanowił polikrystaliczny stop niklu. Próba wstępna została przeprowadzona na próbce w kształcie prostopadłościanu z wydrążonymi otworami o trzech różnych średnicach, jak przedstawiono na Rys. 103.



Rys. 102. Próbkę do badań konstytuowania się warstw aluminidkowych w kanałach chłodzących.

Jak wskazują uzyskane wyniki badań, warstwa aluminidkowa powstała we wszystkich otworach, o podobnej grubości, niezależnie od średnicy otworu, Tab. 27.

Tab. 27. Wpływ średnicy kanału chłodzącego na grubość warstwy aluminidkowej.

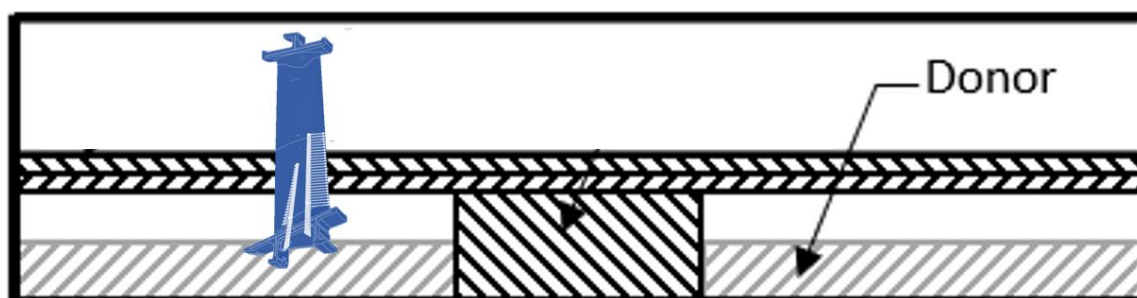
Średnica otworu [mm]	1.08	0.64	0.39
Całkowita średnia grubość [μm]	38	37	35
Mikrostruktura	Dwuwarstwowa	Dwuwarstwowa	Dwuwarstwowa

Typową mikrostrukturę warstwy dla wszystkich otworów prezentuje Rys. 103.



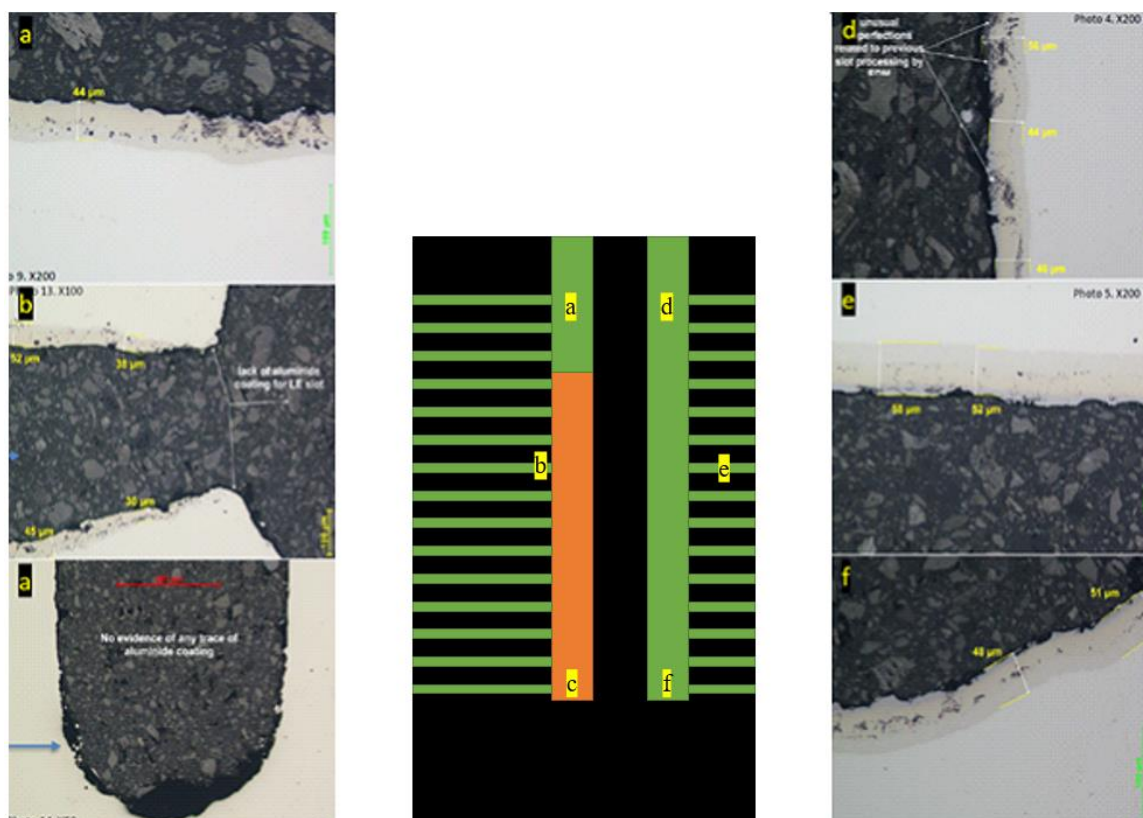
Rys. 103. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej wytworzonej w otworze o średnicy 0,64 mm.

Następną próbę ”wglębności procesu” przeprowadzono na kierownicy z monokrystalicznego nadstopu niklu Rene’N5 z wykonanymi kanałami chłodzącymi. Podczas procesu aluminizacji łopatką była umieszczona w oprzyrządowaniu, tak jak pokazano na Rys. 104. Kanały rozprowadzające (boczne) miały średnicę ok. 0,64 mm, ale różną głębokość ze względu na zmienny profil pióra. Natomiast kanały główne posiadały średnicę powyżej 2,5 mm i głębokość powyżej 10.0 mm.



Rys. 104. Schemat ułożenia kierownicy z kanałami chłodzącymi w czasie procesu aluminizacji.

Przeprowadzono badanie podstawowych własności fizycznych uzyskanych warstw aluminidkowych. Wykazano obecność warstwy we wszystkich kanałach rozpraszających. Węższy kanał główny "d" był pokryty na całej głębokości. Natomiast szerszy kanał główny "a" tylko do ok. 25.0 mm od otworu wlotowego. Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 105.



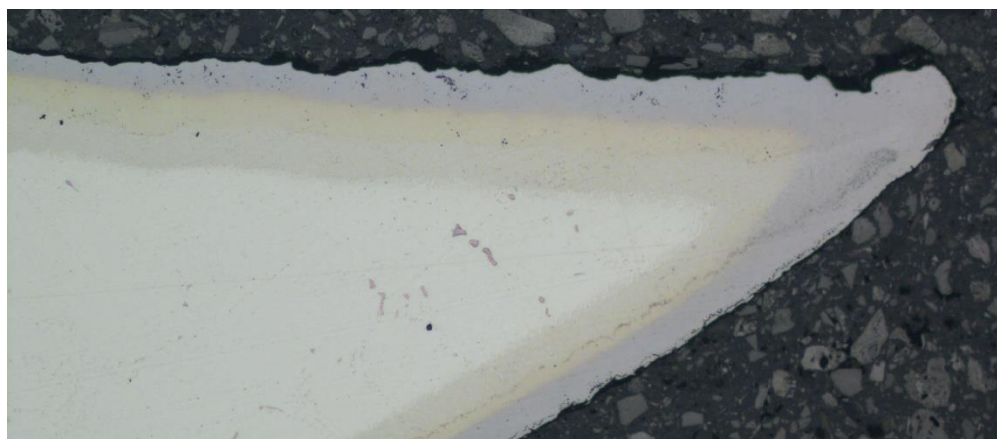
Rys. 105. Wyniki badań nad wytworzeniem warstwy aluminidkowej w kanałach chłodzących kierownicy.

Najbardziej prawdopodobnym powodem różnicy w pokrywaniu kanałów głównych jest długość ich kanałów rozpraszających. Do szerszego kanału głównego "a" dochodzą znacznie dłuższe kanały boczne, co może być barierą dla transferu Al. Natomiast węższy kanał główny "b" mógł być efektywniej zasilany w glin także krótszymi kanałami rozpraszającymi.

Na podstawie przeprowadzonej próby pozyskano wiedzę na temat intensywności procesu aluminizacji metodą VPA w kanałach chłodzących. Wyznaczono krytyczne wartości wymiarów dla wykonanych otworów, jednak badania wymagają kontynuacji.

Stwierdzono, że szczególnie newralgicznym rejonem powierzchni pióra kierownicy jest krawędź splywu. Z punktu widzenia przepływu gazów w silniku powinna być ona jak najcieńsza, co z kolei stwarza problem wpływu na proces osadzania się warstw

dyfuzyjnych. Efekt krawędziowy jest widoczny przy grubości krawędzi poniżej 0,30 mm. Polega on na rozroście warstwy na skutek dyfuzji z dwóch przeciwległych powierzchni jak na Rys. 106. Nadmierna grubość warstwy w tym obszarze może prowadzić do wzrostu skłonności do pęknięcia, a w konsekwencji do awarii. Dodatkowym, ważnym aspektem jest regeneracja, serwisowalność elementów. Podczas serwisu, po eksploatacji warstwa aluminidkowa najczęściej zostaje usunięta ze wszystkich powierzchni kierownicy, co może prowadzić do niezgodności wymiarowych.



Rys. 106. Efekt przedyfundowania krawędzi spływu, spowodowany zredukowaniem przekroju, stop Rene’N5.

5.2 Zmodyfikowany proces przemysłowy w Avio Polska

Po przeanalizowaniu dotychczas uzyskanych wyników prób technologicznych zdefiniowano nowe parametry procesu do dalszych badań w skali przemysłowej:

1. Proces cieplny. Badania wykazały, że wzrost grubości warstw postępuje wraz ze wzrostem temperatury i czasu procesu. Jednakże z uwagi na aspekty ekonomiczne oraz parametry obróbki cieplnej materiału Rene’N5 aktualnie stosowane parametry należy uznać za optymalne, są one zbliżone do tych, które opracowano w ramach przeprowadzonych prób.
2. Przestrzeń robocza. Wyniki badań przeprowadzonych na instalacji przemysłowej (docelowej) wykazały, że aktualne rozmieszczenie elementów w przestrzeni roboczej utrudnia transfer glinu ze złoża. Obszar poniżej elementów oprzyrządowania, niezależnie od wysokości nad złożem cechuje się zawsze większą intensywnością procesu. Zmiana ułożenia elementów oraz złoża z horyzontalnej na wertykalną powinna wyeliminować ten problem. Jednak ze względów ekonomicznych i ograniczeń produkcyjnych tymczasowo nie dokonano proponowanych zmian w prowadzonym procesie.

3. Złoże. Bazując na wynikach zdecydowano o kontynuowaniu prób z donorem i aktywatorem wykorzystywanych w próbach w skali laboratoryjnej w Politechnice Śląskiej. Korzyści wynikające z potencjalnej zmiany przedstawiono w Tab. 28 i Tab. 29, podkreślając nie tylko aspekt techniczny, ekonomiczny, ale i środowiskowy. Ponadto nowy typ złoża ogranicza udział siarki w potencjalnym zanieczyszczeniu warstw.

Tab. 28. Korzyści wynikające z zastosowania nowego donora - złoża.

Donor	CrAl 70/30%	CrAl 56/44%	Korzyści
Ilość [kg]	x	x	Brak bezpośredniego wpływu, podobna cena za kg
Aktywność	30% Al	44% Al	Wyższa aktywność donora
Trwałość [ilość wsadów]	x	1.6x	Zwiększona trwałości, mniejszy koszt jednostkowy, redukcja czasu regeneracji

Tab. 29. Korzyści wynikające z zastosowania nowego aktywatora.

Aktywator	NH ₄ F	AlF ₃	Korzyści
Ilość [% masy donora]	0.1	0.1	Mniejszy koszt jednostkowy (NH ₄ F rozkłada się na AlF ₃ , który bierze udział w reakcji)
Koszt za kg	średni	niski	Mniejszy koszt jednostkowy procesu
Właściwości fizyczne	Rozpuszczalność w wodzie 45,3 g/100 ml (25°C); Temperatura topnienia 100°C; Higroskopijny, Dysocjuje;	Rozpuszczalność w wodzie 0,67 g/100 ml (25°C); Temperatura topnienia 1290°C; Nie higroskopijny, Sublimuje	Brak wpływu wilgoci; lepsza aktywność procesu dla AlF ₃
Przesiewanie	wymagane	niewymagane	Redukcja czynnika ludzkiego
Wpływ środowiskowy	Wydzielanie fluorowodoru	Brak wpływu	Zwiększenie bezpieczeństwa

4. Jakość powierzchni. Wylimowano problem z ciągłą linią zanieczyszczeń tworzoną przez produkty reakcji metalu i ceramiki na etapie procesu odlewniczego wprowadzając bardziej wydajny proces wykańczania powierzchni.
5. Geometria. Proces aluminiowania prowadzony metodą VPA umożliwia tworzenie warstw aluminidkowych wewnątrz kanałów chłodzących. Jednakże, wytworzenie warstwy aluminidkowej na wymaganej głębokości kanału głównego nie jest możliwe bez zmian geometrycznych w budowie

strefy roboczej pieca do aluminowania. Ze względu na znaczne koszty inwestycji, dalsze prace w tym kierunku zostały wstrzymane i skupiono się nad poprawą aktywności procesu dla łopatek i kierownic litych.

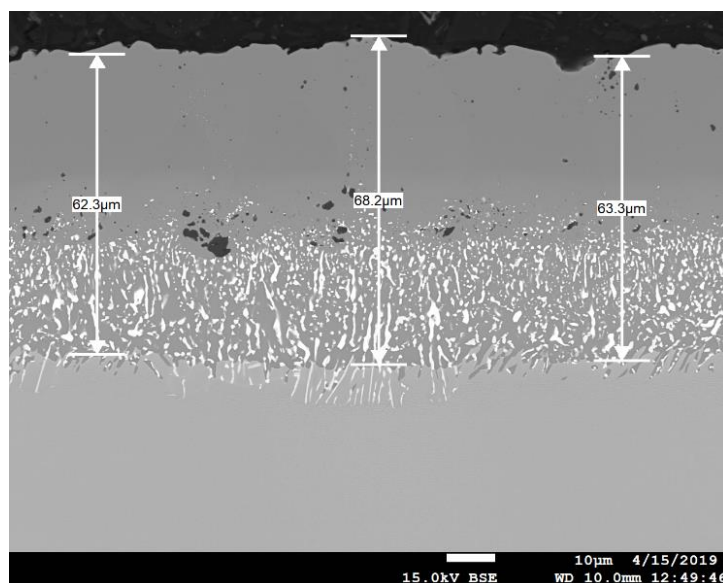
5.3 Charakterystyka warstw ochronnych otrzymanych w procesie zmodyfikowanym

Procesem zmodyfikowanym, w badaniach warstw aluminidkowych, nazwano proces zdefiniowany w Rozdziale 5.2 przeprowadzany na instalacji opisanej w Rozdziale 4.1.1 wykorzystujący proces cieplny zgodnie z Rozdziałem 4.1.2 pracy, realizowany w firmie Avio Polska.

5.3.1 Mikrostruktura, zawartość Al i grubość warstw aluminidkowych wg opracowanej technologii – proces zmodyfikowany

Materiał do testów stanowił monokrystaliczny nadstop niklu Rene’N5. Próbka użyta do badań miała kształt kierownicy. To założenie umożliwiało bezpośrednie odniesienie to warunków rzeczywistych, w jakich realizowany jest proces w produkcji. Po procesie aluminowania element pocięto w celu zbadania warstwy aluminidkowej i jej zweryfikowania z wymaganiami wg standardowego planu kontroli, jak na Rys. 60. Wyniki zebrano w Tab. 30, ukazują one rozkład grubości warstwy niezależnie od cech geometrycznych profilu pióra, rozkład w normie. Natomiast grubość na kołnierzach kierownicy jest większa, jednak w tolerancji.

Mikrostrukturę warstwy aluminidkowej przedstawiono na Rys. 107, uzyskana warstwa ochronna jest zbudowana z dwóch stref, gdzie strefa addytywna stanowi ok. 50% grubości całkowitej warstwy. Widoczna jest również ciągła strefa wzbogacona w aluminium „blue zone”, co potwierdza analiza zawartości Al, w Tab. 30.



Rys. 107. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej uzyskanej na próbce po procesie zmodyfikowanym na instalacji przemysłowej w Avio Polska, stan wyjściowy.

Tab. 30. Rozkład grubości warstwy aluminidkowej otrzymanej w procesie zmodyfikowanym.

Grubość [μm]	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	Średnia
10% Pióro 1	73	77	75	68	76	73	70	70	67	73	72
50% Pióro 2	58	55	58	63	68	62	64	66	68	59	62
90% Pióro 3	54	53	53	66	63	66	70	68	71	68	63
Kołnierz dolny	89	90	80								86
Kołnierz górny	75	79	75								76

Oba te aspekty, grubość i zawartość glinu, skutkują zwiększeniem rezerwuaru Al w warstwie, w odniesieniu do procesu wyjściowego. Stwierdzono, że warstwa aluminidkowa otrzymana w procesie wyjściowym spełnia również wszystkie kryteria odbioru, które podano w Tab. 31.

Tab. 31. Wartość parametrów odbioru, podstawowe własności warstw aluminidkowych otrzymanych w procesie wyjściowym i zmodyfikowanym.

Proces/typ	Całkowita średnia grubość warstwy [μm]	Zawartość Al w warstwie [% mas.]	Dwuwarstwowa budowa
Warstwa Al proces wyjściowy	53	30,6	Spełniona
Warstwa Al proces zmodyfikowany	68	34,7	Spełniona

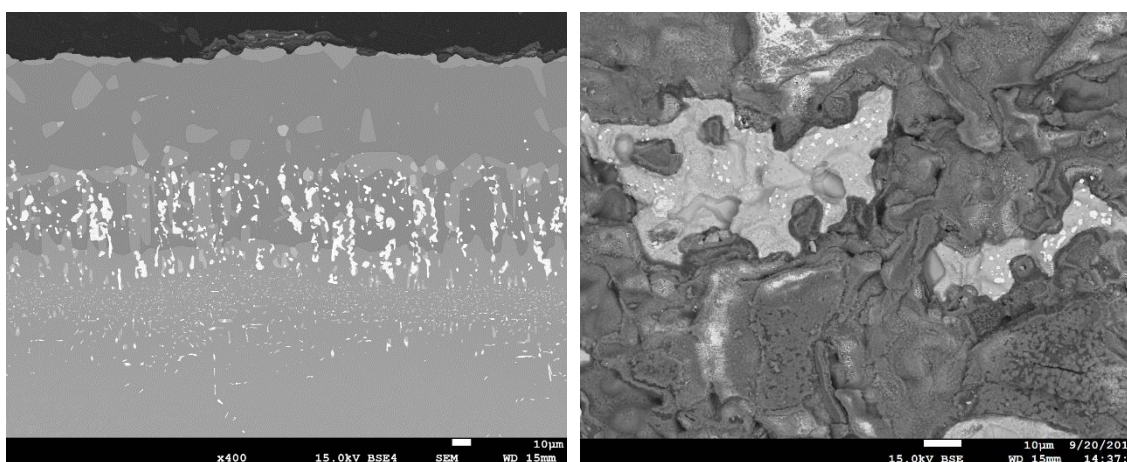
5.3.2 Odporność na utlenianie warstwy aluminidkowej otrzymanej w procesie zmodyfikowanym

Cykl przygotowania i badanie odporności na utlenianie był identyczny z opisanym wcześniej w Rozdziale 2. Wpływ cyklicznego utleniania, w cyklach 23 godzinnych, na mikrostrukturę i powierzchnię warstwy aluminidkowej uzyskanej w procesie zmodyfikowanym prezentuje Rys. 108. Analiza mikrostruktury potwierdziła obecność nieciągłej warstwy tlenków o średniej grubości $5\mu\text{m}$ na powierzchni warstwy aluminidkowej. Nie stwierdzono w niej występowania punktów agresywnej degradacji, związanej z występowaniem węglików oraz tlenków innych pierwiastków, np. tlenków niklu zaobserwowanych w przypadku warstwy tlenkowej powstałej na niepokrywanym stopie Rene’N5.

Strefa addytywna warstwy aluminidkowej po 10 cyklach badań składa się głównie z fazy β oraz w mniejszym stopniu ze zubożonej w glin fazy γ , która występuje w całej objętości. Cienka warstwa fazy γ o grubość $2-3\mu\text{m}$ jest w kontakcie ze zgorzeliną tlenku glinu - Al_2O_3 . Linia kontaktu między warstwą addytywną oraz zgorzeliną jest jednorodna gładka.

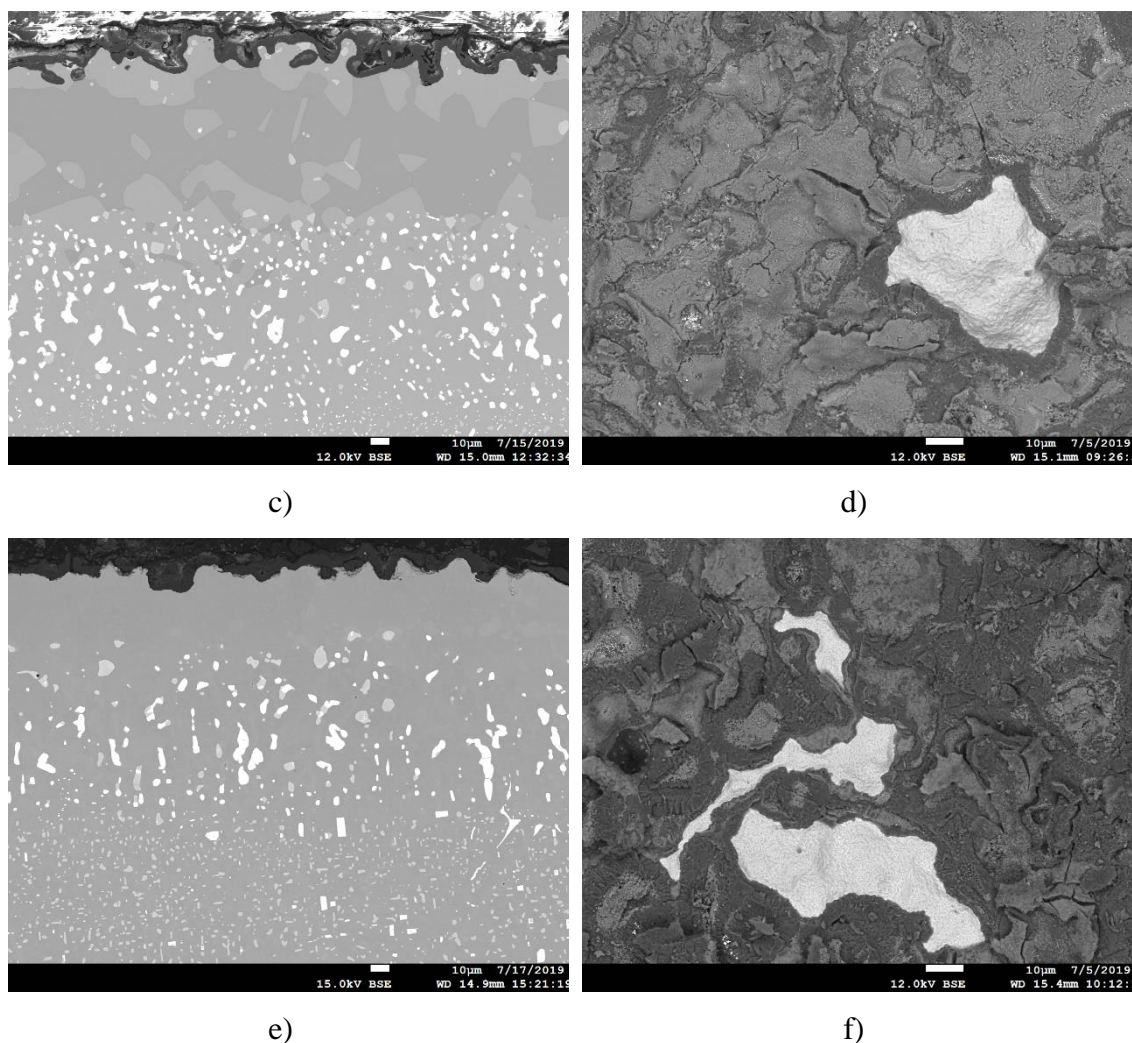
Mikrostruktura po 50 cyklach badań zawiera ciągłe fazy β oraz γ w stosunku 1:1. Obecność fazy β jest związana ze zwiększeniem rezerwuaru Al w stosunku do warstwy otrzymanej w procesie wyjściowym. Linia kontaktu jest bardzo rozwinięta z licznymi wgłębieniami, a utworzona zgorzelina tlenku glinu – Al_2O_3 ma charakter ciągły.

Warstwa po 100 cyklach badań składa się wyłącznie z fazy γ , a strefa kontaktu ze zgorzeliną jest cały czas bardzo rozwinięta, jednak ciągła.



a)

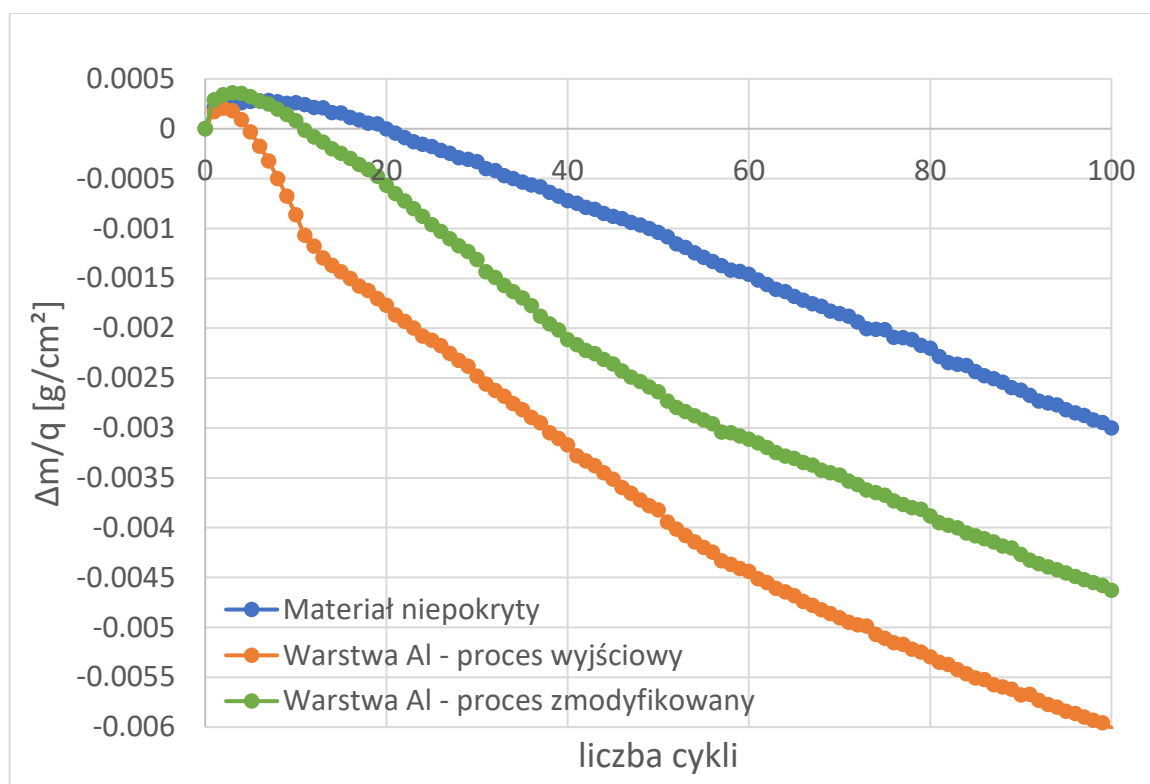
b)



Rys. 108. Wpływ cyklicznego utleniania na mikrostrukturę (a, c, e) i morfologię powierzchni (b, d, f) warstwy aluminidkowej uzyskanej w procesie zmodyfikowanym. Analiza SEM po 10 (a-b), 50 (c-d) i 100 (e-f) cyklach 23h testu utleniania w temperaturze 1100°C.

Bazując na wynikach badań cyklicznego utleniania stworzono krzywą utleniania i zestawiono ją ze wcześniej uzyskanymi rezultatami, które przedstawiono na Rys. 109. Warstwa aluminidkowa otrzymana w procesie zmodyfikowanym charakteryzuje zdecydowanie lepszymi właściwościami niż ta uzyskana w procesie wyjściowym.

W pierwszych cyklach utleniania, dla próbki z procesu zmodyfikowanego, stwierdzono przyrost masy większy o ok. 25% w stosunku do próbki z procesu wyjściowego. Taki charakter procesu utleniania opisywanej próbki spowodował dwukrotne zwiększenie ilości cykli, po których próbka wróciła do masy początkowej, co stwierdzono po 11 cyklu, podczas gdy próbka z procesu wyjściowego przekroczyła punkt zero po 5 cyklu. Trzeba zauważyć, że dla materiału Rene'N5 ta ilość cykli wynosiła 20. Również całkowita zmiana masy po 100 cyklach dla próbki z procesu zmodyfikowanego została zredukowana o 23% w stosunku do procesu wyjściowego.



Rys. 109. Zmiana masy próbek w funkcji ilości 23h cykli utleniania w temperaturze 1100°C dla materiału Rene’N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego i z warstwą po procesie zmodyfikowanym.

Wyniki utleniania oraz analizy mikrostrukturalnej zebrano w Tab. 32. Jak można sądzić, głównym powodem zwiększenia właściwości i polepszenia uzyskiwanych rezultatów,

we wszystkich przyjętych kryteriach było zwiększenie rezerwuaru glinu w warstwie otrzymanej w procesie zmodyfikowanym.

Tab. 32. Wartości parametrów odbioru w teście odporności na utlenianie dla materiału z warstwą aluminidkową po procesie wyjściowym i zmodyfikowanym.

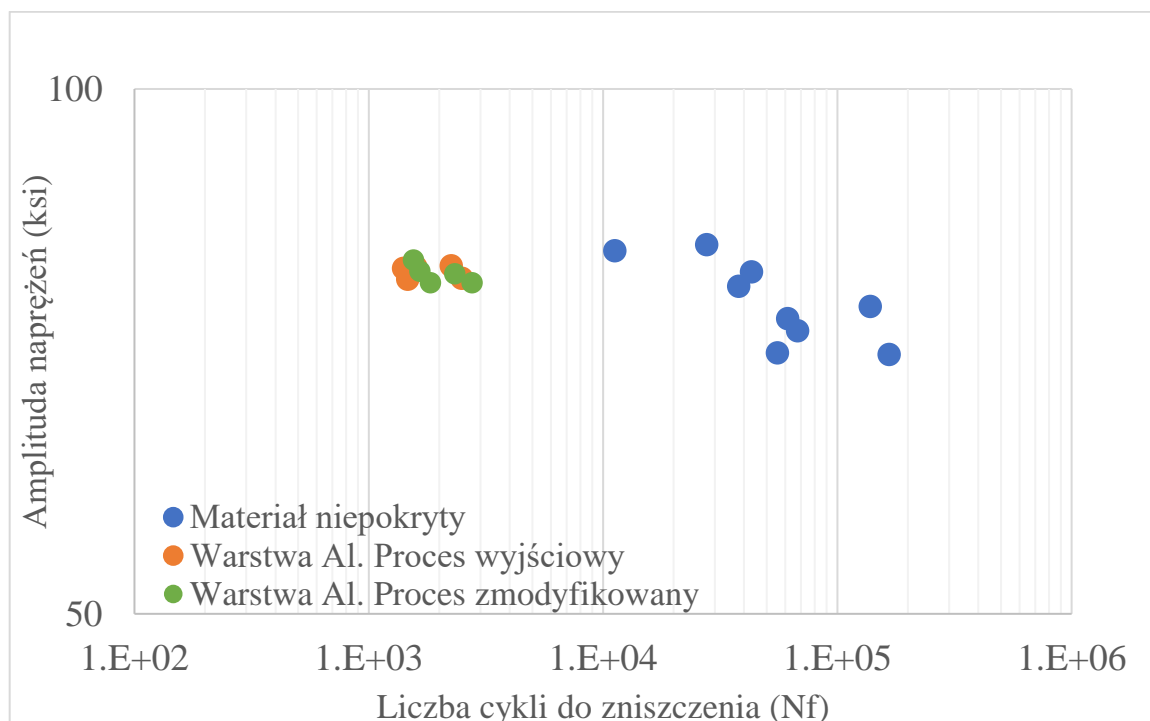
Proces/typ	Zmiana masy próbek po 100 cyklach utleniania [g/cm²]	Przejęcie przez punkt „0” [cykli]	Maksymalna głębokość utlenień w materiale bazowym [μm]
Materiał w stanie wyjściowym	-0.0030	20	48
Warstwa Al proces wyjściowy	-0.0060	5	0
Warstwa Al proces zmodyfikowany	-0.0046	11	0

5.3.3 Wpływ warstwy aluminiowej otrzymanej w procesie zmodyfikowanym na właściwości zmęczeniowe

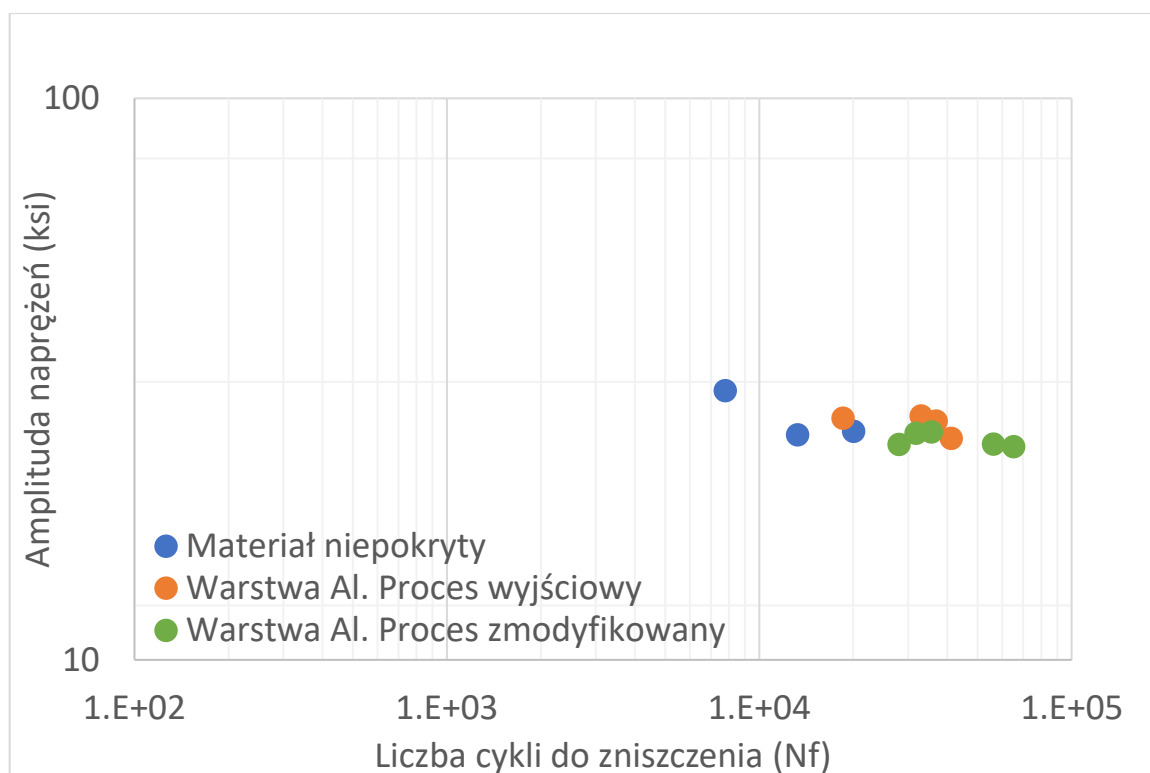
Warstwa aluminiowa uzyskana w procesie zmodyfikowanym charakteryzuje się dwukrotnie większym rezerwuarem Al niż ta uzyskana w procesie wyjściowym, a jak podkreślono w Rozdziale 2.4.6, zawartość glinu w warstwach żaroodpornych ma bezpośredni wpływ na DBTT oraz właściwości zmęczeniowe.

Cykl przygotowania próbek i badania właściwości zmęczeniowych był podobny jak opisane wcześniej w Rozdziale 0 niniejszej pracy.

Badania niskocyklowego zmęczenia prowadzone w temperaturze 649°C, których wyniki zaprezentowano na Rys. 110, wykazały brak istotnych różnic w ilości cykli do zniszczenia między próbkami z warstwą aluminiową z procesu wyjściowego oraz zmodyfikowanego. Jest to prawdopodobnie związane z brakiem widocznych zmian i istotnych różnic w mikrostrukturze badanych i porównywanych warstw. Jak stwierdzono, skład fazowy warstw był analogiczny, praktycznie pozostał taki sam. Dla dobranego zakresu odkształceń, w tym zakresie temperatury, oba typy warstw zachowują się bardzo podobnie.



Rys. 110. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 649°C. Materiał z warstwą aluminiową z procesu wyjściowego i zmodyfikowanego.



Rys. 112. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 1093°C. Materiał z warstwą aluminiową z procesu wyjściowego i zmodyfikowanego.

5.4 Podsumowanie badań nad modyfikacją procesu aluminiowania

W ramach prac podjętych przez firmę Avio Polska i Politechnikę Śląską w celu scharakteryzowania wpływu parametrów technologicznych procesu na uzyskiwane warstwy aluminiowe przeprowadzono próby na instalacjach w skali laboratoryjnej i przemysłowej.

Wykazano brak istotnego z punktu widzenia pracy wpływu kierunku krystalizacji bazowego materiału podłoża na mikrostrukturę i grubość tworzącej się warstwy aluminiowej.

W badanym zakresie czasowym, wynoszącym 3-7h, potwierdzono przyrost całkowitej średniej grubości warstw aluminiowych wraz z wydłużaniem czasu fazy aktywnej, któremu towarzyszył także proporcjonalny wzrost poszczególnych stref tj. addytywnej oraz dyfuzyjnej.

Podobnie, w zakresie temperatury pomiędzy 950°C a 1100°C stwierdzono przyrost całkowitej średniej grubości powstających warstw aluminiowych wraz ze wzrostem temperatury.

Określono wpływ ciśnienia panującego w retorcie na konstytuowanie się warstw aluminidkowych. Wyniki wskazują na tworzenie warstwy o większej grubości w procesach realizowanych przy ciśnieniu 1050 mbar.

Na średnią grubość warstwy aluminidkowej ma także wpływ wielkość przepływu gazu procesowego – argonu, powodującego wymuszenie cyrkulacji atmosfery w strefie roboczej, a przez to intensywniejszy jej przyrost. Najlepsze rezultaty uzyskano stosując przepływ wynoszący 2l/min.

Wyniki wskazują również, że średnia grubość warstwy aluminidkowej (40 μm) uzyskanej w procesie z ilością aktywatora wynoszącą 0,01% masy donora była dwukrotnie mniejsza niż ta otrzymana w procesie z aktywatorem o masie równej 0,1% masy donora (80 μm). Bazując na wynikach prób przeprowadzonych na instalacji przemysłowej można wnioskować, że ilość 0,1% aktywatora w stosunku do stosowanej masy donora jest dobrana optymalnie dla gabarytów strefy roboczej i powierzchni odbioru Al. Wykazano również,

że proces prowadzony z użyciem aktywatora AlF_3 i donora Cr/Al 56/44% jest bardziej aktywny niż proces standardowo realizowany z użyciem NH_4F i donora Cr/Al 70/30%, co przekłada się na uzyskanie większej całkowitej grubości warstwy i stężenia Al w warstwie aluminidkowej. Wskazano także inne korzyści użycia aktywatora AlF_3 w porównaniu do stosowanego aktualnie w procesie przemysłowym:

1. Lepsza organizacja pracy (brak wpływu wilgotności),
2. Korzystny aspekt środowiskowy (brak wydzielania fluorowodoru),
3. Redukcja czynnika ludzkiego i czasu (brak potrzeby przesiewania).

W oparciu o dokonane podsumowanie danych literaturowych wskazano na potrzebę prowadzenia prac pozwalających zrozumieć zjawiska zachodzące w procesie aluminowania w warunkach produkcyjnych. W tym celu przeprowadzono badania w Avio Polska dotyczące: przestrzeni roboczej, ilości i ułożenia komponentów, jakości powierzchni oraz geometrii elementów. Na podstawie przeprowadzonej serii testów, można wyciągnąć następujące wnioski:

1. Aktywność procesu pod kratą i pod balastem jest większa, elementy te blokują/ograniczają przepływ atmosfery reakcyjnej wewnątrz poziomu,
2. Odległość między złożem a kratą/balastem jest drugorzędna dla uzyskiwanej grubości warstwy, w odniesieniu do analizowanego poziomu,

3. Jednorodność, grubość i wygląd warstwy zależą od równomierności przepływu, braku elementów zaburzających przepływ atmosfery reakcyjnej w ramach jednego poziomu,
4. Ułożenie kierownic w sposób wertykalny zamiast horyzontalnego może przynieść dodatkowe korzyści, redukując bariery w przepływie gazów procesowych. Badania dotyczące tego efektu są nadal kontynuowane.

Wykazano, że proces aluminiowania dyfuzyjnego prowadzony metodą „out-of-pack” pozwala wytwarzać warstwy aluminiowe w kanałach chłodzących, jednak w ograniczonym zakresie, co może pozwolić na szersze zastosowanie tej technologii w przyszłości i dla elementów o określonej geometrii. Badania dotyczące tego efektu są nadal kontynuowane.

Proces aluminiowania, nazywany zmodyfikowanym jest procesem niskoaktywnym, wysokotemperaturowym, prowadzonym na instalacji przemysłowej wg nowej receptury bazującej na wynikach przeprowadzonych prób. Do standardowej objętości poziomu i w zależności od produkcyjnej powierzchni odbioru Al dobrano prawidłową ilość aktywatora AlF_3 oraz donora Cr/Al 56/44%. Opracowane, zmodyfikowane parametry procesu zostały zweryfikowane w warunkach rzeczywistych prób stanowiskowych na próbkach i kierownicach turbin, uzyskano warstwę aluminiową o średniej całkowitej grubości 68 μm i zawartości Al wynoszącej 34,7% mas., o dwustrefowej budowie. Warstwy aluminiowe z procesu zmodyfikowanego zostały poddane tym samym badaniom co wcześniej materiał Rene’N5 - niepokryty i warstwy z procesu wyjściowego. Analiza mikrostruktury po testach utleniania potwierdziła obecność ciągłej warstwy tlenkowej o grubości ok. 5 μm , utworzonej na całej powierzchni warstwy aluminiowej. Nie stwierdzono w niej występowania tlenków innych pierwiastków, np. tlenków niklu, jak również utlenienia węglików tantalu występujących w materiale bazowym. Badania cyklicznego utleniania jednoznacznie wskazują na niski przyrost masy próbki w początkowym stadium testu, w porównaniu z warstwami aluminiowymi z procesu wyjściowego zwiększono dwukrotnie ilość cykli, po których próbka wróciła do masy początkowej. Całkowita zmiana masy próbki po 100 cyklach utleniania w temperaturze 1100°C została zredukowana o 23%.

Jednakże, uzyskane wyniki badań i ich analiza wskazują, że stop Rene’N5 niepokrywany charakteryzuje się lepszą odpornością na cykliczne utlenianie niż materiał ten poddany procesowi aluminiowania dyfuzyjnego zgodnie z parametrami procesu zmodyfikowanego. Założenie, iż można uzyskać znaczny

wzrost odporności na cykliczne utlenianie próbek w stosunku do stopu podstawowego Rene'N5 była motywacją prowadzenia dalszych prac nad rozwojem warstw o zwiększonej odporności na utlenianie.

Wykonane badania wytrzymałości zmęczeniowej pozwoliły stwierdzić, że wzrost grubości i zawartości Al w zmodyfikowanej warstwie aluminidkowej nie przełożyły się na pogorszenie właściwości mechanicznych w badanym zakresie. Próbki z warstwą aluminidkową wytworzone w procesie zmodyfikowanym charakteryzują się porównywalnymi właściwościami zmęczeniowymi w podwyższonych temperaturach 649°C, 871°C i 1093°C do materiału Rene 'N5 z warstwą z procesu wyjściowego.

6 Badania nad dalszym zwiększeniem odporności na utlenianie

Prowadzone badania, opisane w Rozdziale 5, pozwoliły na udowodnienie, że możliwe jest zwiększenie żaroodporności warstw aluminidkowych wytwarzanych na monokrystalicznym nadstopie niklu Rene’N5 poprzez modyfikację parametrów procesowych. Mając świadomość uwarunkowań i ograniczeń warstw konwencjonalnych, podjęto próbę opracowania procesu dwuetapowego, oznaczonego Pt + Al, pozwalającego na uzyskanie wzrostu żaroodporności w stosunku do niepokrytego nadstopu Rene’N5, dzięki wytworzeniu faz Pt-Al o wysokiej żaroodporności. Pozwoli to na zmaksymalizowanie już zadawalających efektów, zagwarantowanych przez zmodyfikowany proces aluminowania dyfuzyjnego

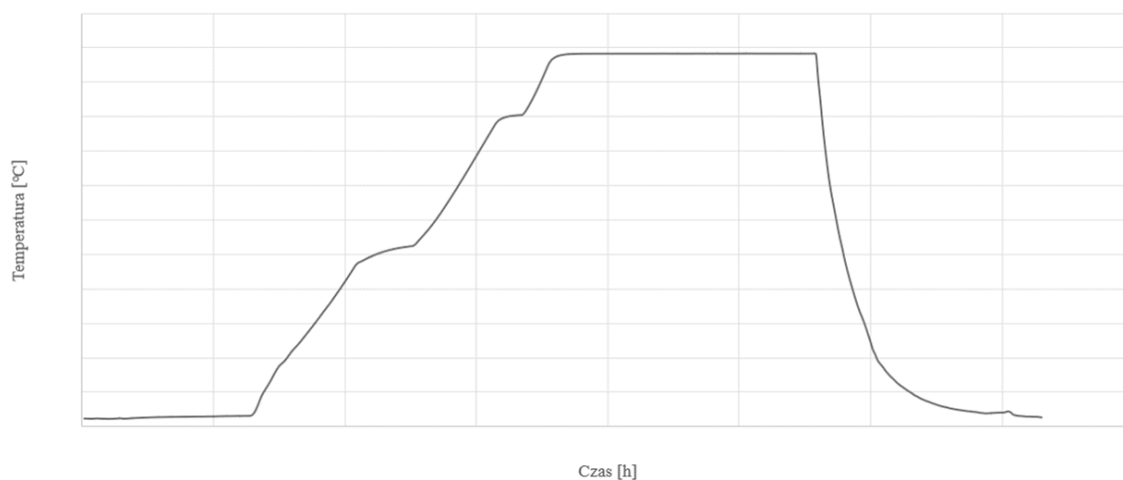
6.1 Procesy technologiczne

Prace nad technologią warstw aluminidkowych modyfikowanych platyną rozpoczęto w Politechnice Śląskiej od zaprojektowania i budowy stanowiska do procesów galwanicznych, prowadzonych w skali laboratoryjnej, które zostało przedstawione na Rys. 113. Opracowany proces galwaniczny wykorzystujący kąpiele o neutralnym pH pozwala na osadzanie równomiernych powłok na próbkach i łopatkach testowych. Stosowane, odpowiednio dobrane, kąpiele o dużej wydajności, pozwalają na znaczne skrócenie procesu galwanicznego, z kilkunastu do kilku godzin i osadzanie powłok Pt o grubości od 5 do 10 μm .



Rys. 113. Stanowisko i linia do procesów galwanicznych w skali laboratoryjnej zlokalizowane w Politechnice Śląskiej.

Warstwy po procesie galwanicznym zostały poddane obróbce cieplnej, wygrzewaniu w piecu próżniowym w Avio Polska, charakterystyka przeprowadzonej obróbki cieplnej została przedstawiona na Rys. 114.



Rys. 114. Zależność temperatury od czasu przeprowadzonej obróbki cieplnej dyfuzji wytworzonych warstw Pt.

Po procesie obróbki cieplnej wszystkie próbki zostały poddane kontroli wzrokowej, pod kątem wad powierzchniowych powłok platyny. Przykładowy wygląd platynowanych próbek do badań mechanicznych przedstawiono na Rys. 115. Ze względu na koszt platyny, pokryto próbki tylko w strefie pomiarowej.



Rys. 115. Wygląd próbek po procesie galwanicznym i obróbce cieplnej.

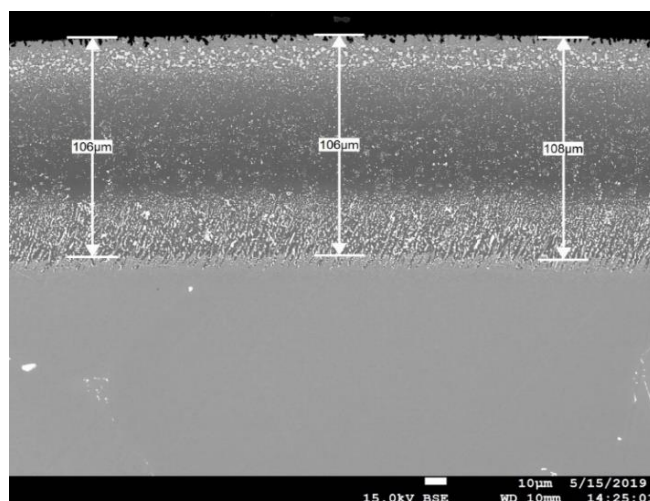
Następnie przeprowadzono procesy aluminiowania dyfuzyjnego i cykl badań opisanych wcześniej, zastosowanych dla warstw aluminiowych uzyskanych w procesie wyjściowym oraz zmodyfikowanym.

6.2 Charakterystyka warstw aluminidkowych modyfikowanych platyną

6.2.1 Mikrostruktura, zawartość Al i grubość warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną

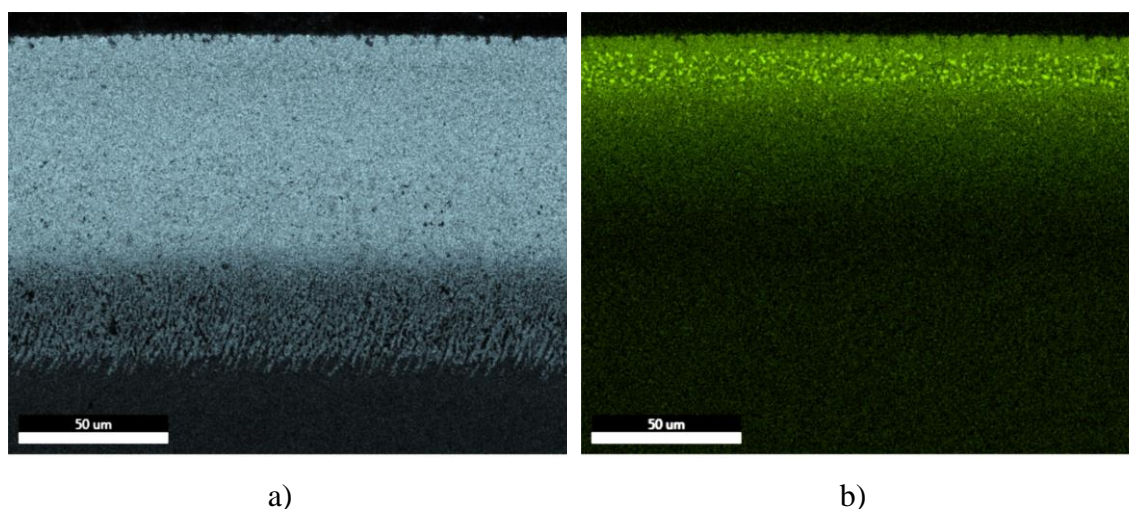
Mikrostrukturę warstw aluminidkowych modyfikowanych platyną, wytworzonych na stopie Rene‘N5 analizowano na każdym etapie procesu wykonania. W procesie galwanicznym osadzono ciągłą warstwę platyny o grubości ok. 4 μm .

Efektem prowadzonego procesu dwuetapowego Pt+Al jest mikrostruktura warstwy przedstawionej na Rys. 116.



Rys. 116. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną.

Średnia grubość całkowita uzyskanej warstwy wynosiła 107 μm i była ona znacznie większa niż dla wcześniej wytworzonych warstw aluminidkowych. Jej mikrostruktura składała się ze strefy dyfuzyjnej oraz addytywnej. W strefie zewnętrznej widoczna jest znaczna koncentracja platyny, warstwa ma budowę dwufazową (Ni, Pt)Al + PtAl₂. Rys. 117 ukazuje rozmieszczenie Al (a) i Pt (b) w uzyskanej warstwie.



Rys. 117. Powierzchniowy rozkład pierwiastków w warstwie Pt+Al, przekrój warstwy: a) Al oraz b) Pt.

Warstwa Pt+Al spełnia wszystkie kryteria odbioru zgodnie z wymaganiami opisanymi w Rozdziale 4.3. Charakterystykę warstwy, jej parametry odbiorcze przedstawiono w Tab. 33. Podano w niej również wartości stężeń Al i Pt.

Tab. 33. Zestawienie wartości parametrów odbioru warstw aluminidkowych otrzymanych w procesie wyjściowym, zmodyfikowanym i dwuetapowym Pt+Al zmodyfikowanym.

Proces/typ	Całkowita średnia grubość warstwy [µm]	Zawartość Al w warstwie [% mas.]	Budowa dwuwarstwowa
Warstwa Al proces wyjściowy	53	30,6	Spełniona
Warstwa Al proces zmodyfikowany	68	34,7	Spełniona
Warstwa Pt+Al, proces zmodyfikowany	107	Al 30,8 Pt 20,7	Spełniona

6.2.2 Odporność na utlenianie warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną

Cykl przygotowania i badań odporności na utlenianie próbki z warstwą Pt+Al był identyczny jak ten opisany wcześniej w punkcie 4.3.2..

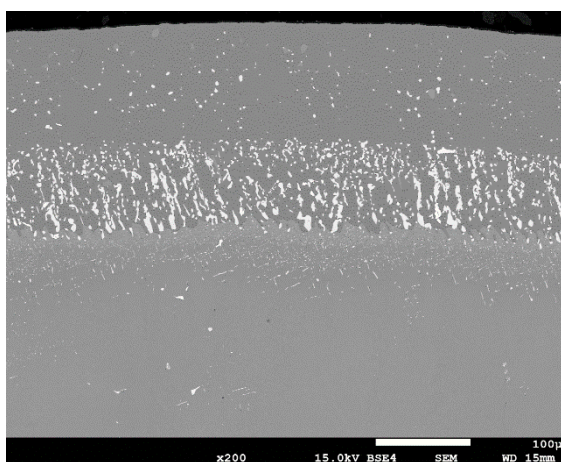
Wpływ cyklicznego utleniania na mikrostrukturę i powierzchnię warstwy aluminidkowej Pt+Al, po procesie zmodyfikowanym aluminiowania prezentuje Rys. 118. Analiza mikrostruktury potwierdziła obecność na powierzchni próbki ciągłej, cienkiej warstwy tlenków o średniej grubości ok. 1 µm. Co bardzo istotne, nie stwierdzono w niej

Badania nad dalszym zwiększeniem odporności na utlenianie

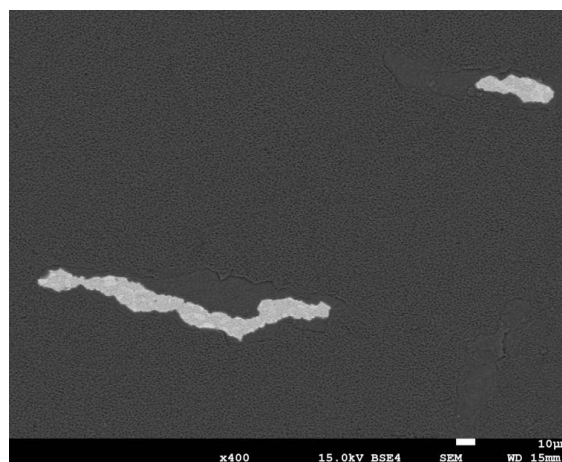
występowania punktów agresywnej degradacji związanej np. z obecnością węglików lub tlenków innych pierwiastków, np. tlenków niklu.

Strefa addytywna warstwy aluminikowej po 10 cyklach utleniania składa się głównie z charakterystycznej, ciemniejszej fazy β oraz w minimalnym stopniu ze zubożonej w Al fazy γ - jaśniejszej. Linia kontaktu pomiędzy warstwą addytywną, a powstałą zgorzeliną jest jednorodna i gładka.

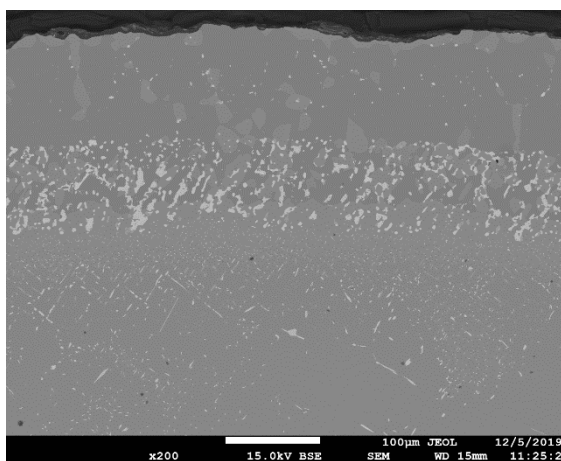
Mikrostruktura warstwy po 50 (c) oraz 100 (e) cyklach zawiera ciągle obszary fazy β oraz małą ilość fazy γ . Obecność fazy β jest związana z większym stężeniem (rezerwuarem) Al w stosunku do warstwy otrzymanej w procesie wyjściowym. Linia kontaktu ze zgorzeliną jest jednorodna i gładka, a sama warstwa tlenkowa ma charakter ciągły.



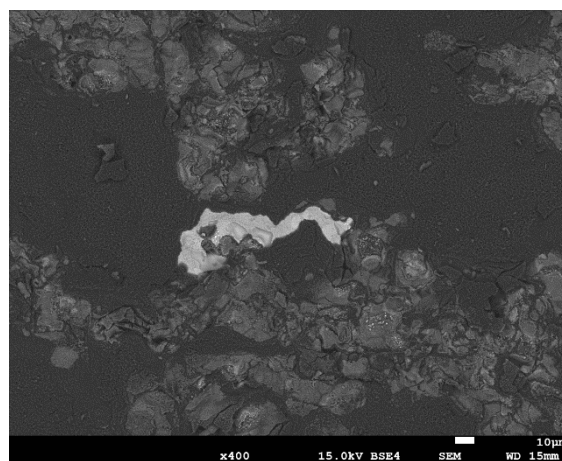
a)



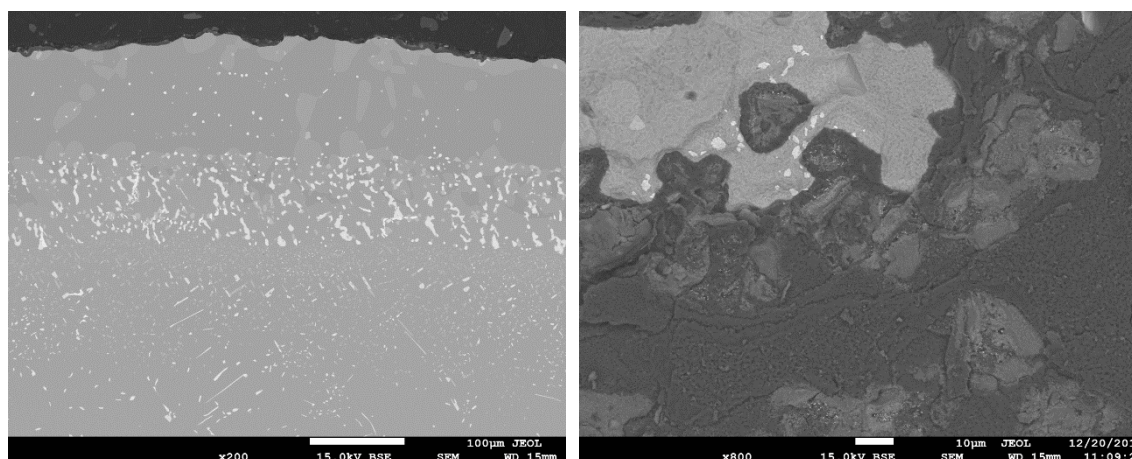
b)



c)



d)

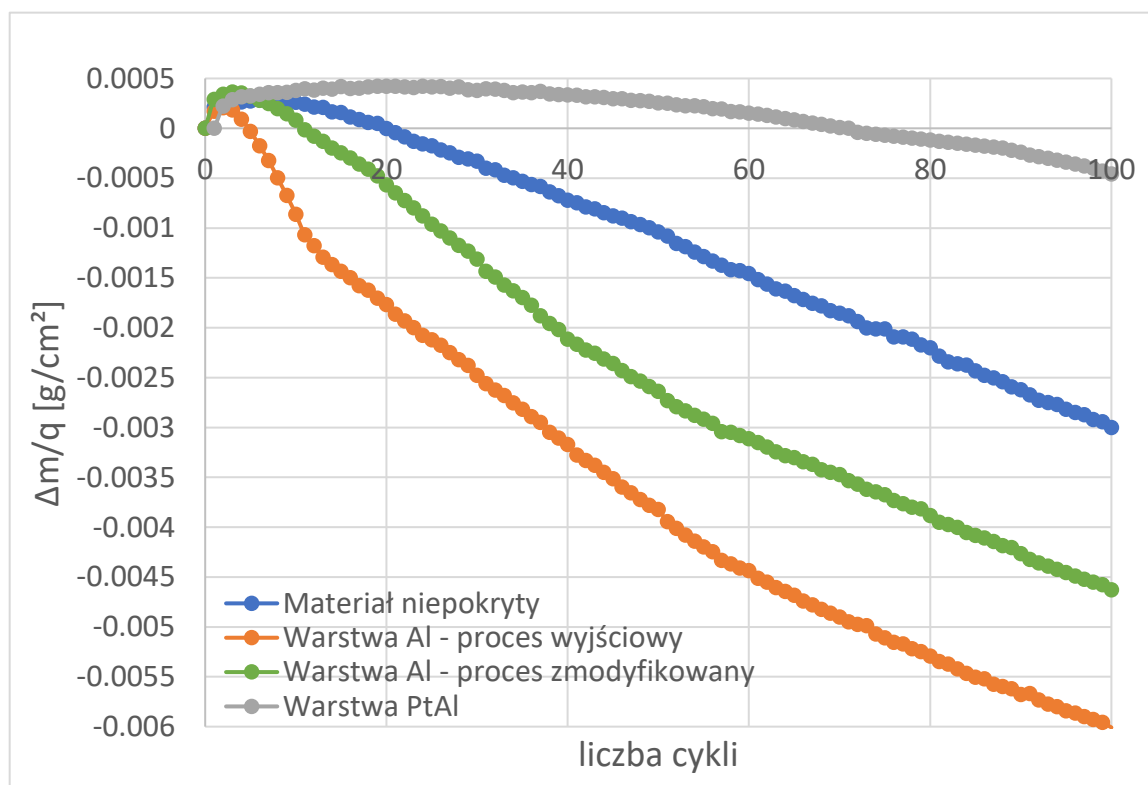


e)

f)

Rys. 118. Wpływ cyklicznego utleniania na mikrostrukturę warstwy Pt+Al (a, c, e) i jej powierzchnię (b, d, f). Mikrostruktura SEM: po 10 (a-b), 50 (c-d) i 100 (e-f) cyklach testu utleniania w temperaturze 1100°C.

W oparciu o wyniki badań cyklicznego utleniania uzyskane dla próbki Pt+Al, stworzono krzywą utleniania i zestawiono ją ze wcześniejszymi rezultatami, co przedstawia Rys. 119.



Rys. 119. Zmiana masy próbek w funkcji ilości 23h cykli utleniania w temperaturze 1100°C dla materiału Rene’N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego, zmodyfikowanego i PtAl zmodyfikowanego.

Warstwa aluminidkowa zmodyfikowana platyną, oznaczona PtAl, charakteryzuje się najlepszymi właściwościami w przeprowadzonym teście, w odniesieniu do wszystkich

próbek z warstwami aluminidkowymi jak również materiału podłoża Rene’N5. Stwierdzono stabilny i łagodny przyrost masy próbki do 20 cyklu utlenienia, był on porównywalny w początkowych cyklach do wartości obserwowanych dla próbki z warstwą z procesu zmodyfikowanego. Zwiększyła się również piętnastokrotnie, w porównaniu z wynikami dla warstwy aluminidkowej po procesie wyjściowym, ilość cykli, po których próbka wróciła do masy początkowej. Biorąc pod uwagę całkowitą zmianę masy po 100 cyklach, została ona zredukowana o 90% w odniesieniu do próbki z procesu wyjściowego. Można stwierdzić, że krzywa utleniania jest maksymalnie „wypłaszczona” w stosunku do pozostałych próbek, co wskazuje na doskonałe właściwości ochronne przed korozją wysokotemperaturową, utlenianiem.

Wyniki testu utleniania oraz analizy mikrostrukturalnej zebrano w Tab. 34. Wartości parametrów odbioru dla odporności na utlenianie dla materiału Rene’N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego, modyfikowanego i warstwa Pt+Al z procesu zmodyfikowanego. Stwierdzono znaczny wzrost właściwości we wszystkich przyjętych kryteriach, co było możliwe dzięki:

1. Zwiększeniu zawartości (rezerwuaru) glinu w warstwie otrzymanej w procesie zmodyfikowanym,
2. Korzystnemu wpływowi zawartości platyny (powyżej 20 % mas.) i obecności faz zawierających platynę (wyniki porównywalne do danych literaturowych zebranych w punkcie 2.4.2).

Tab. 34. Wartości parametrów odbioru dla odporności na utlenianie dla materiału Rene’N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego, modyfikowanego i warstwa Pt+Al z procesu zmodyfikowanego.

Proces/typ	Zmiana masy próbki po 100 cyklach utleniania [g/cm ²]	Przejsięcie przez punkt „0” [cykli]	Maksymalna głębokość utlenień w materiale bazowym [μm]
Materiał w stanie wyjściowym	-0.0030	20	48
Warstwa Al proces wyjściowy	-0.0060	5	0
Warstwa Al proces zmodyfikowany	-0.0046	11	0
Warstwa Pt+Al, proces zmodyfikowany	-0.0005	71	0

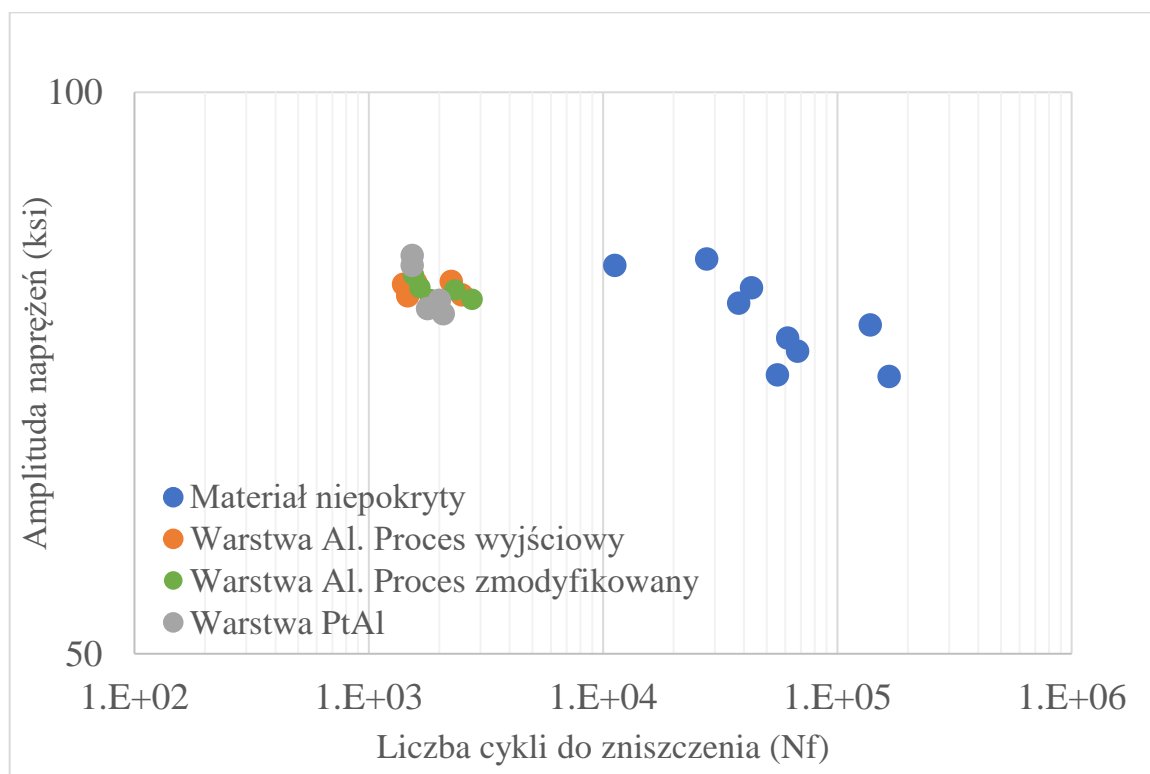
6.2.3 Wpływ warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną na właściwości zmęczeniowe

Warstwa aluminidkowa modyfikowana platyną charakteryzuje się większą zawartością glinu, znacznie większym rezerwuarem Al niż ta uzyskana w procesie wyjściowym.

W mikrostrukturze warstwy oznaczonej Pt+Al występuje faza wtórna PtAl₂, o wysokim stężeniu platyny, która może być szkodliwa biorąc pod uwagę jej właściwości mechaniczne. Jej nadmiar może powodować zwiększenie skłonności do kruchości i obniżenia właściwości mechanicznych.

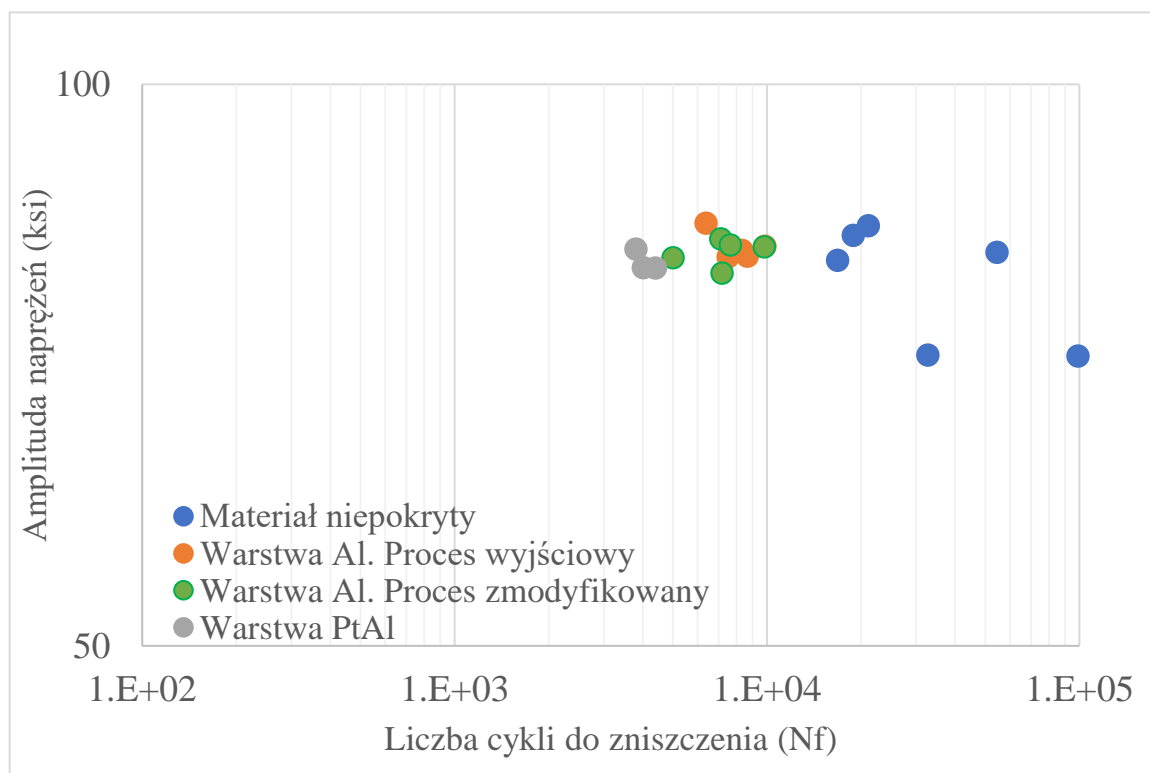
Cykl przygotowania próbek i badania właściwości zmęczeniowych opisano wcześniej w Rozdziale 0.

Badanie niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 649°C, którego wyniki zamieszczono na Rys. 120, wykazało brak istotnych różnic w ilości cykli do zniszczenia próbek z procesu konwencjonalnego oraz próbek ze zmodyfikowaną warstwą za pomocą platyny. Dla dobranego zakresu odkształceń oba typy warstw zachowują się podobnie.



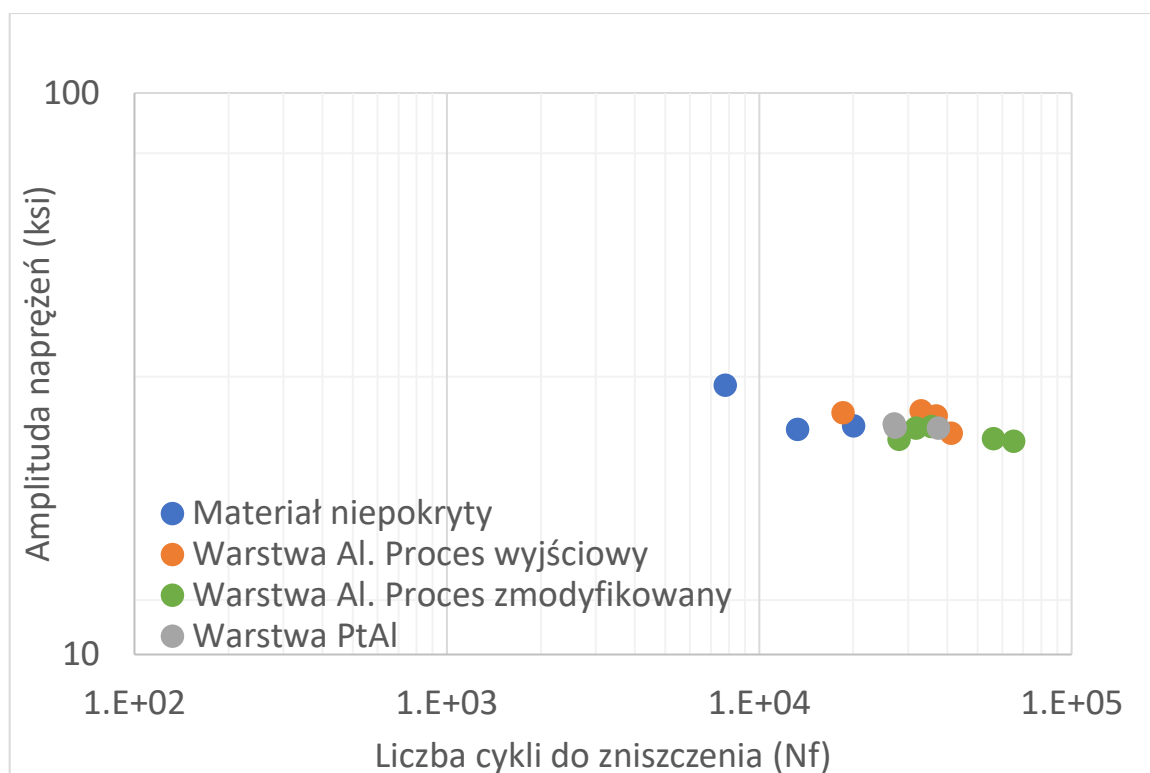
Rys. 120. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 649°C, dla materiału Rene 'N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego, zmodyfikowanego i PtAl zmodyfikowanego.

Natomiast w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 871°C stwierdzono pogorszenie właściwości próbki z warstwą Pt+Al z procesu zmodyfikowanego, co przedstawiono na Rys. 122. Statystycznie, średnia wartość ilości cykli uzyskana w teście zmniejszyła się o 30%, jednak wszystkie uzyskiwane wartości ciągle oscylują w obszarze dopuszczalnego minimum określonego w teście dla materiału pokrywanego warstwą w procesie wyjściowym.



Rys. 121. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 871°C, dla materiału Rene'N5, z warstwą aluminiową z procesu wyjściowego, zmodyfikowanego i PtAl zmodyfikowanego.

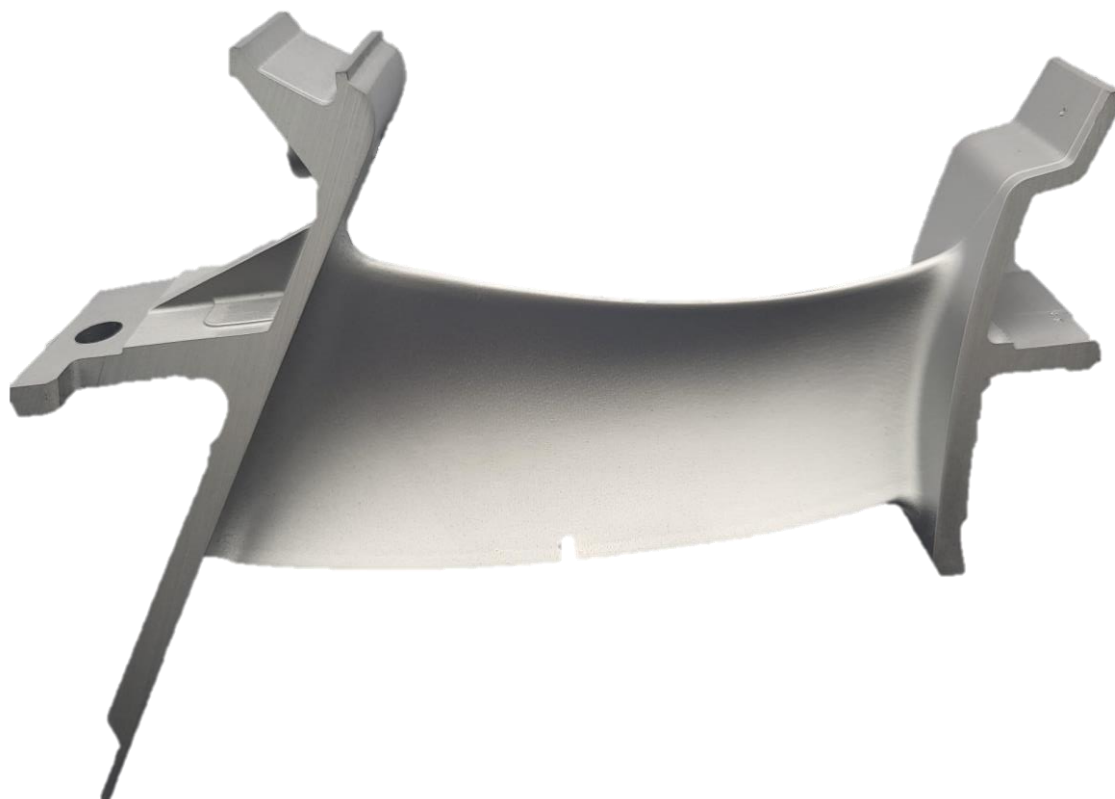
W teście przeprowadzonym w temperaturze 1093°C nie wykazano znacznych różnic między próbkami z wytworzonymi warstwami aluminiowymi. Średnia wartość liczby cykli do zniszczenia próbek uzyskana dla warstwy aluminiowej modyfikowanej platyną jest zbliżona do tej zarejestrowanej dla procesu wyjściowego i co szczególnie istotne, znacznie wyższa od rezultatów dla materiału Rene'N5, niepokrytego.



Rys. 122. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 1093°C, dla materiału Rene'N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego, zmodyfikowanego i PtAl zmodyfikowanego

6.3 Demonstrator technologii

Bazując na pozytywnych wynikach testów utleniania oraz badań zmęczeniowych wykonano demonstrator technologii osadzania warstw aluminidkowych modyfikowanych platyną. Wykorzystano opracowane dla próbek procesy technologiczne opisane w Rozdziale 6.1. Demonstrator stanowiła łopatką, fragment kierownicy wykonana z monokrystalicznego nadstopu niklu Rene'N5, której wygląd przedstawiono na Rys. 123. Przeprowadzono proces etapowy składający się z galwanicznego platynowania, obróbki cieplnej i dyfuzyjnego aluminiowania. Po wykonaniu dokumentacji fotograficznej w skali makro przeprowadzono badania metalograficzne na zglądach metalograficznych mające na celu ocenę budowy warstwy, jej grubości oraz składu chemicznego wg standardowego planu kontroli, przedstawionego na Rys. 60.



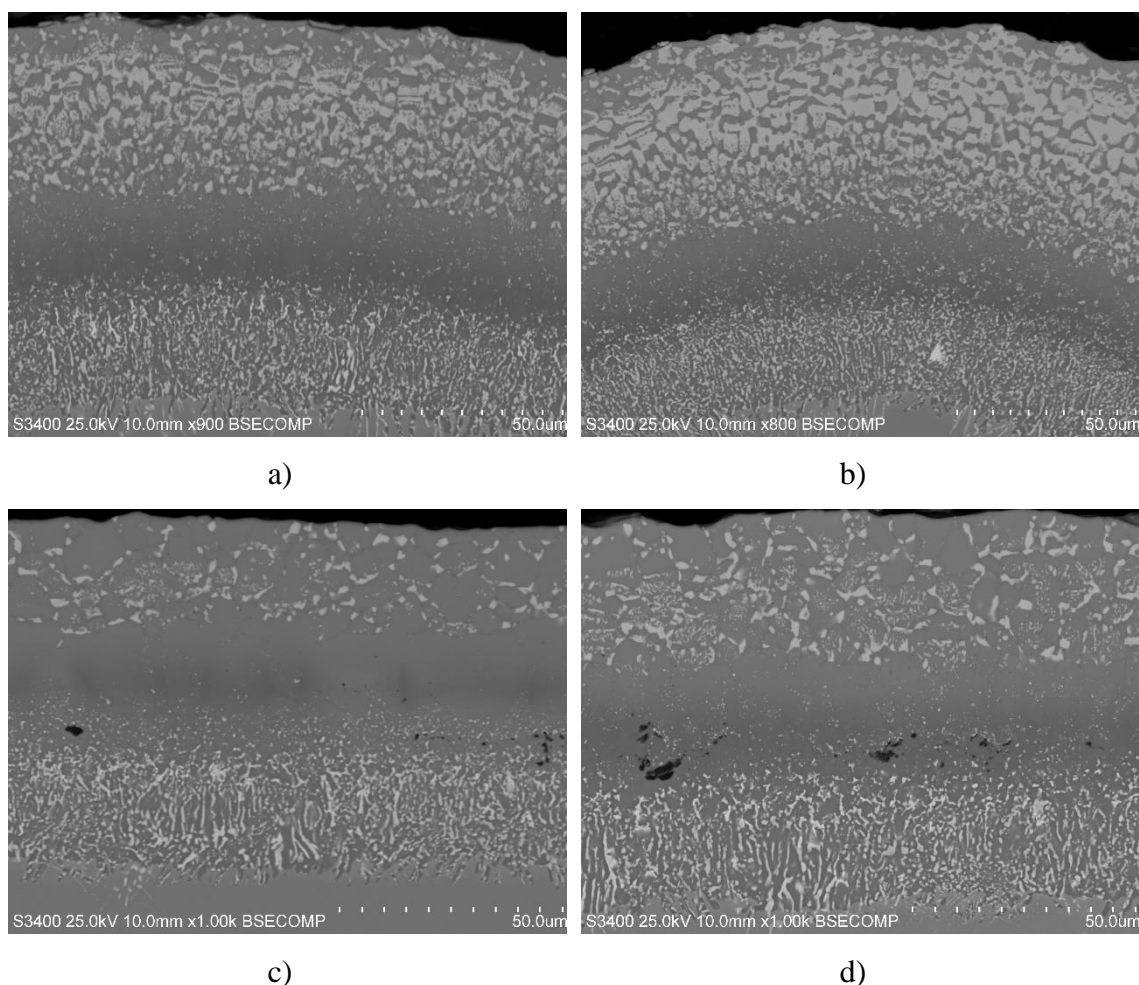
Rys. 123. Wygląd części segmentu kierownicy po etapowym procesie wytworzenia warstwy aluminiwkowej modyfikowanej platyną.

Wyniki zebrane w Tab. 35 przedstawiają rozkład grubości warstwy w zależności od cech geometrycznych profilu pióra łopatki. Punkty P1 i P6, w których grubości warstwy jest największa reprezentują krawędzie profilu tj. krawędź natarcia i krawędź splotu pióra łopatki. Wszystkie pomiary grubości mieszczą się w standardowym odchyleniu procesu. Średnia grubość warstwy uzyskanej na rzeczywistym elemencie jest mniejsza o ok. 15% od wyników otrzymanych na próbkach.

Tab. 35. Rozkład grubości warstwy aluminiwkowej modyfikowanej platyną na obwodzie pióra łopatki.

Grubość [μm]	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	Średnia
10% Pióro 1	102	92	86	84	92	94	90	84	84	86	89
50% Pióro 2	94	94	88	88	88	90	106	86	82	84	90
90% Pióro 3	90	86	90	88	88	104	82	80	76	84	87

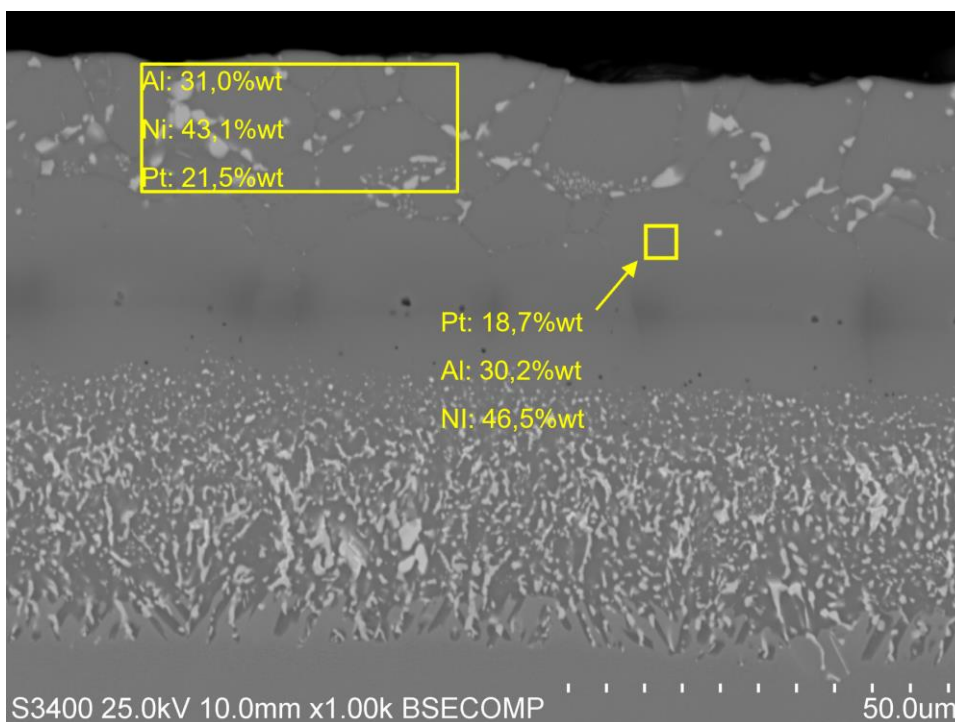
Analiza mikrostruktury nie wykazała różnic pomiędzy poszczególnymi przekrojami na wysokości pióra. Ujawniono natomiast różnicę w mikrostrukturze warstwy w obrębie samego przekroju. Warstwa aluminiwkowa modyfikowana platyną zawiera znacznie więcej wydzieleni fazy PtAl_2 na krawędzi splotu niż stwierdzono w korycie i na grzbiecie łopatki, co przedstawiono na Rys. 124. Mikrostruktura ujawniona na krawędziach jest bardziej zbliżona do tej uzyskanej na próbkach do badań utleniania i zmęczeniowych.



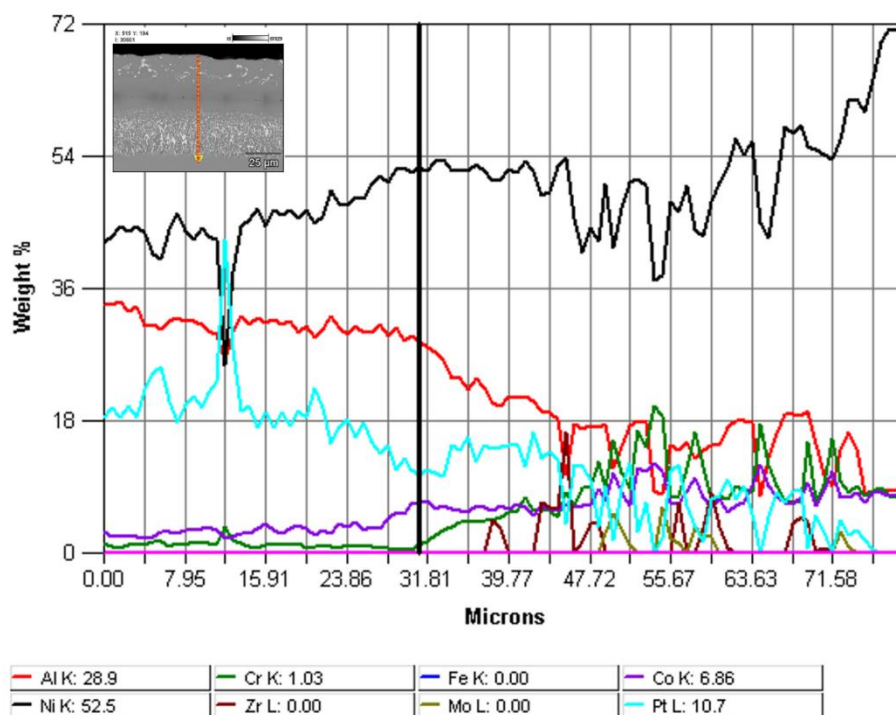
Rys. 124. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną uzyskanej na łopacie kierownicy, stan wyjściowy: a) krawędź natarcia, b) krawędź spływu, c) koryto i d) grzbiet.

Analiza składu chemicznego w warstwie addytywnej, Rys. 125, wykazała zawartość Al w zakresie 30-31% mas., a platyny 18,7-21,5% mas. w zależności od obszaru badanego. Mimo widocznej różnicy w intensywności występowania wydzielenia $PtAl_2$, zawartość pierwiastków Al i Pt jest bardzo zbliżona do tych stwierdzonych na próbkach do badań zmęczeniowych i utleniania.

Liniowe zmiany rozmieszczenie pierwiastków w warstwie aluminidkowej modyfikowanej platyną przedstawiono na Rys. 126. Zawartość Al w warstwie zmniejsza się płynnie od ok. 31 do 18% mas. w warstwie dyfuzyjnej. Zawartość Pt na przekroju warstwy zmienia się od 21,5% do 15% mas. w pobliżu warstwy dyfuzyjnej. W odległości 15 μm od powierzchni wynosi 18,7% mas. Widoczny pik w analizie jest związany z obecnością wydzielenia $PtAl_2$.



Rys. 125. Analiza składu chemicznego EDS, warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną wytworzonej na łopacie kierującej.



Rys. 126. Liniowe zmiany rozmieszczenia pierwiastków w warstwie aluminidkowej modyfikowanej platyną uzyskanej na łopacie kierownicy.

7 Wnioski końcowe

Na podstawie przeprowadzonych badań oraz uzyskanych wyników można sformułować następujące wnioski:

1. Analiza stanu technicznego aluminiowanych kierownic turbiny niskiego ciśnienia silnika GE9X po eksploatacji wykazała, że stosowana dotychczas technologia dyfuzyjnego aluminiowania jest niewystarczająca dla zachowania wymaganej trwałości w warunkach eksploatacji.
2. Wykazano, że istnieje możliwość modyfikacji procesu aluminiowania, stosowanego obecnie w warunkach przemysłowych, zarówno przez zmianę składu chemicznego stosowanych materiałów, jak również mikrostruktury i składu chemicznego warstwy dyfuzyjnej, przy zachowaniu parametrów obróbki cieplnej wymaganych dla stopu monokrystalicznego Rene’N5.
3. Wykazano zależność grubości warstw aluminidkowych, ich budowy oraz zawartości Al od następujących parametrów procesowych:
 - a) Czasu trwania fazy aktywnej,
 - b) Temperatury procesu w fazie aktywnej,
 - c) Ciśnienia w retorcie,
 - d) Przepływu gazu procesowego Ar,
 - e) Składu chemicznego złoża (aktywatora i donora)
 - f) konstrukcji przestrzeni roboczej
 - g) sposobu ułożenia i ilości elementów w procesie.
4. Realizacja założeń przyjętych w pracy umożliwiła zwiększenie „rezerwuaru” glinu w dyfuzyjnej warstwie ochronnej poprzez zmodyfikowanie procesu aluminiowania w skali przemysłowej oraz przez dobór parametrów procesu. Zmodyfikowane warunki prowadzenia procesu zostały zweryfikowane na instalacji przemysłowej. Wytworzono na stopie Rene’N5 warstwy aluminidkowe o średniej całkowitej grubości wynoszącej 68 μm i zawartości Al 34,7% mas., charakteryzujące się dwustrefową budową, w odróżnieniu od warstw uzyskiwanych w procesie wyjściowym, które charakteryzowały się średnią całkowitą grubością równą 53 μm i zawartością Al na poziomie 30,6% mas.
5. Osiągnięto główny cel pracy jakim było zwiększenie żaroodporności warstw aluminidkowych wytworzonych na monokrystalicznym nadstopie niklu Rene’N5

w porównaniu do warstw z procesu wyjściowego, co uzyskano poprzez modyfikację parametrów procesu aluminiowania stosowanego w firmie Avio Polska Sp. z o. o.. Warstwy z procesu zmodyfikowanego charakteryzują się dwukrotnie większą odpornością na utlenienia w stosunku do warstw z procesu wyjściowego, biorąc pod uwagę ilość cykli utleniania w temperaturze 1100°C po których próbka wraca do masy początkowej. Całkowita zmiana masy próbek po 100 cyklach utleniania została zredukowana o 23%.

6. Stop Rene’N5 z dyfuzyjną warstwą ochronną wytworzoną w procesie zmodyfikowanym charakteryzuje się porównywalnymi właściwościami zmęczeniowymi w podwyższonej temperaturze (649°C, 871°C 1093°C) jak z warstwą uzyskaną w procesie wyjściowym. Korzystny dla odporności na utlenianie wzrost grubości warstwy i zawartości Al nie spowodował pogorszenia właściwości zmęczeniowych w zbadanym zakresie temperatury.
7. Zwiększenie właściwości warstwy aluminiowej wytworzonej w procesie zmodyfikowanym nie spowodowało efektu wzrostu odporności na cykliczne utlenianie w stosunku do materiału Rene’N5 bez warstwy ochronnej biorąc pod uwagę kryterium zmiany masy, ale wyeliminowało utlenienia w bazowym materiale, co przełożyło się na polepszenie właściwości mechanicznych w temperaturach powyżej DBTT zwiększając żaroodporność monokrystalicznego stopu Rene’N5.
8. Wytworzono warstwy aluminiowe zmodyfikowane platyną na drodze opracowanego procesu galwanicznego, obróbki dyfuzyjnej i zmodyfikowanego procesu aluminiowania. Uzyskane warstwy charakteryzowały się całkowitą średnią grubością 107 µm, zawartością Al 30,8% mas. i Pt 20,7% mas. i dwustrefową budową.
9. Próbki z warstwą aluminiową zmodyfikowaną platyną (Pt+Al), charakteryzowały się najlepszymi właściwościami w przeprowadzonym teście cyklicznego utleniania, zarówno w odniesieniu do wszystkich próbek z warstwami aluminiowymi jak również materiału podłoża Rene’N5. Zwiększyła się piętnastokrotnie, w porównaniu z wynikami uzyskanymi dla warstwy aluminiowej z procesu wyjściowego, ilość cykli, po których próbka wraca do masy początkowej. Biorąc pod uwagę całkowitą zmianę masy próbek po 100 cyklach, została ona zmniejszona o 90% w odniesieniu do próbki aluminiowanej zgodnie z procesem wyjściowym.

10. Stosowany materiał, monokrystaliczny nadstop niklu Rene’N5 z warstwą aluminidkową zmodyfikowaną platyną charakteryzuje się porównywalnymi właściwościami zmęczeniowymi w podwyższonych temperaturach (w zakresie: 649°C, 871°C 1093°C) jak materiał z warstwą z procesu wyjściowego i zmodyfikowanego. Można więc stwierdzić, że wzrost grubości warstwy i obecność wydzielen fazy wtórnej PtAl₂, o wysokim stężeniu platyny nie pogarsza właściwości mechanicznych (zmęczeniowych stopu) w przebadanym zakresie temperatury.
11. Na podstawie przeprowadzonych badań wykonano demonstrator technologii w postaci pióra łopatkki z żarowytrzymałego monokrystalicznego nadstopu niklu Rene’N5 pokrytego warstwą aluminidkową modyfikowaną platyną. Opracowana technologia warstw aluminidkowych modyfikowanych platyną jest perspektywiczna z punktu widzenia firmy Avio Polska, wymaga jednak prowadzenia dalszych prac związanych głównie z wpływem parametrów procesu na jednorodność mikrostruktury na profilu pióra łopatek o rozbudowanej geometrii, przed jej ostatecznym wdrożeniem. Prace te zostały już rozpoczęte.

Doktorat zrealizowany w ramach programu MNISW „Doktorat wdrożeniowy” na podstawie umowy nr 0008/DW/2018/02/01.

Badania realizowano w ramach programu Innolot, projekt Coopernik finansowanego przez NCBR oraz Avio Polska INNOLOT/I/11/NCBR/2014.

General Electric Aerospace Public Release Request ID: 12124817692

8 Bibliografia

- [1] The International Air Transport Association, Aircraft Technology Roadmap to 2050, 2019.
- [2] Myers, A. , „Rolls-Royce Finishes Building UltraFan Demonstrator Engine,” Avioni International, 23 12 2022. [Online]. Available: <https://www.aviationtoday.com/2022/12/23/rolls-royce-finishes-building-ultrafan-demonstrator-engine/>. [Data uzyskania dostępu: 24 01 2023].
- [3] „CFM RISE PROGRAM,” CFM, 2021. [Online]. Available: https://www.cfmaeroengines.com/wp-content/uploads/2021/07/CFM_RISE_Whitepaper_Media.pdf. [Data uzyskania dostępu: 24 01 2023].
- [4] D. Clarke, M. Oechsner i N. Padture, „Thermal-barrier coatings for more efficient gas turbine engine,” MRS Bulletin, tom 37, nr 10, 2012.
- [5] R. C. Reed, The Superalloys: Fundamentals and Applications, New York: Cambridge University Press, 2006.
- [6] Daugherty, G. , „Tooling up for GE9X,” GE Aerospace, 8 5 2018. [Online]. Available: <https://blog.geaerospace.com/product/tooling-up-for-ge9x/>. [Data uzyskania dostępu: 4 5 2023].
- [7] „Longer, wider, higher,” AEROSPACE Manufacturing, 21 6 2018. [Online]. Available: <https://www.aero-mag.com/ge-aviation-ge9x-boeing-777x/>. [Data uzyskania dostępu: 4 5 2023].
- [8] T. Kupiec, „Analiza pełzania wysokotemperaturowego w obudowach lotniczych turbin niskiego ciśnienia z uwzględnieniem życia produktu – środowisko ansys,” w SYMULACJA, Serock, 2015.
- [9] J. Godzimirski, „Współczesne i przyszłe materiały konstrukcyjne w lotniczych silnikach turbinowych,” Prace Instytutu Lotnictwa, 2009.
- [10] J. Smialek i G. Meier, Superalloys II, New York: NY: John Wiley & Sons, 1987.
- [11] J. Smialek i N. Jacobson, „Oxidation of High-Temperature Aerospace Materials,” w High Temperature Materials and Mechanisms, 2014.
- [12] L. Dobrzański, Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2002.
- [13] R. Bürgel, „Handbuch der Hochtemperatur-Werkstofftechnik,” 1998.
- [14] „Aeroengine Safety,” Graz University of Technology, [Online]. Available: <https://aeroenginesafety.tugraz.at/doku.php?id=5:54:545:545#prettyPhoto>. [Data uzyskania dostępu: 11 4 2023].
- [15] M. Cervenka, „The Rolls-Royce Trent Engine,” Rolls-Royce, 5 10 2000. [Online]. Available: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/mphil/Trent1/sld001.htm>. [Data uzyskania dostępu: 23 2 2023].
- [16] M. Gell, D. Duhl i A. Giamei, „The Development of Single Crystal Superalloy Turbine Blades,” 1980.
- [17] M. Durand-Charre, The microstructure of superalloys, Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- [18] O. Olorunfemi, „Nickel-based superalloys for gas turbine applications,” 2015.

- [19] D. Mukherji, „Beyond Ni-based superalloys: Development of CoRe-based alloys for gas turbine applications at very high temperatures,” tom 102, 2011.
- [20] R. Royce, *The Jet Engine*, 5th Edition, 2015.
- [21] R. Sowa, S. Arabasz i M. Parlińska-Wojtan, „Classification and microstructural stability of high generation single crystal nickel-based superalloys,” *Zastita Materijal* tom 2, nr ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585, 2016.
- [22] M. Gebura, „Chemical composition and classification of single crystal nickel base superalloys,” 12 1 2008. [Online]. Available: https://www.materialing.com/nickel_based_superalloys_basics. [Data uzyskania dostępu: 5 4 2023].
- [23] Y. Koizumi, T. Kobayashi i T. Yokokawa, „Development of Next-Generation Ni-Ba Single Crystal Superalloys,” *Superalloys*, 2004.
- [24] K. Kawagishi, A. Yeh i T. Yokokawa, „Development of an oxidation-resistant high-strength sixth-generation single-crystal superalloy TMS-238,” *Superalloys*, 2012.
- [25] H. Long, S. Mao i Y. Liu, „Microstructural and compositional design of Ni-based single crystalline superalloys — A review,” *Journal of Alloys and Compounds*, nr DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.224, 2018.
- [26] H. Yao, L. Yang i Z. Bao, „Low inter-diffusivity γ' -base bondcoats for single crystal superalloy René N5. I: Primary study of microstructures and oxidation behaviors at 1100 °C,” *Corrosion Science*, tom 147, nr Pages 299-312, 2019.
- [27] S. Utada, L. Despres i J. Cormier, „Ultra-High Temperature Creep of Ni-Based SX Superalloys at 1250 °C,” *Metals*, 2021.
- [28] J. Smialek, „Origins of a Low-Sulfur Superalloy Al₂O₃ Scale Adhesion Map,” *Crystals*, tom 60, nr <https://doi.org/10.3390/cryst>, 2021.
- [29] C. Sarioglu, C. Stinner i J. R. Blachere, „The control of sulphur content in nickel-based single crystal superalloys and its effects on cyclic oxidation resistance,” w *Superalloys*, Warrendale, The Minerals, Metals and Materials Society, 1996.
- [30] J. Smeggil, A. Funkenbusch i N. Bornestein, „A Relationship Between Indigenous Impurity Elements and Protective Oxide Scale Adherence Characteristics,” *Metallurgical Transactions A*, tom 923–932, 1986.
- [31] D. Jayne i J. Smialek, „Sulfur Segregation study of PWA 1480, NiCrAl, and NiAl Alloys,” w *Microscopy of Oxidation 2*, London, The Institute of Materials, 1993.
- [32] R. Mulford, „Grain boundary segregation in Ni and binary Ni alloys doped with sulphur,” *Metallurgical Transactions*, 1983.
- [33] K. Harris i J. B. Wahl, „Improved single crystal superalloys, CMSX-4 (SLS) [La+Y] and CMSX-486,” w *Superalloys*, Warrendale, The Minerals, Metals and Materials Society, 2004.
- [34] P. Aimone i M. R. L., „The effects of yttrium and sulfur on the oxidation resistance of an Advanced single crystal nickel based superalloy,” *Superalloys*, nr 817-823, 1992.
- [35] J. Smialek, D. Jayne i J. Schaerffer, „Effects of Hydrogen Annealing, Sulfur Segregation, and Diffusion on the Cyclic Oxidation Resistance of Superalloys: A Review,” *NASA Technical Memorandum*, Cleveland, 1994.
- [36] N. Birks, G. Meier i F. Pettit, *Introduction to the High Temperature Oxidation of Metals*, Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

- [37] R. Swadźba, L. Swadźba i J. Wiedermann, „Characterization of Alumina Scales Grown on a 2nd Generation Single Crystal Ni Superalloy During Isothermal Oxidation at 1050, 1100 and 1150 °C,” *Oxidation of Metals*, 2014.
- [38] J. Smialek, A. Garg i T. Gabb, „Cyclic Oxidation of High Mo, Reduced Density Superalloys,” *Metals*, Tomy %1 z %22165-2185, nr ISSN 2075-4701, 2015.
- [39] Y. Tamarin, *Protective Coatings for Turbine Blades*, Materials Park, OH: ASM International, 2002.
- [40] M. Schütze, *Corrosion and Environmental Degradation*, Weinheim: Wiley-VCH, 2000.
- [41] M. Barjesteh, S. Abbasi i K. Zangeneh-Madar, „Nickel Base Superalloy Rene®80 – The Effect of High Temperature Cyclic Oxidation on Platinum-Aluminide Coating Features,” *Progress in Color, Colorants and Coatings*, Tomy %1 z %211-22, nr 10.30509/PCCC.2020.81559, 2020.
- [42] S. Bose, *High Temperature Coatings*, Butterworth-Heinemann, 2017.
- [43] R. Bianco i R. Rapp, „Pack Cementation Aluminide Coatings on Superalloys: Codeposition of Cr and Reactive Elements,” *Journal of The Electrochemical Society* tom 140, nr 4, 1993.
- [44] H. He, Z. Liu i W. Wang, „Microstructure and hot corrosion behavior of Co–Si modified aluminide coating on nickel based superalloys,” *Corrosion Science*, tom 10 2015.
- [45] R. Bouchet i R. Mevrel, „Influence of Platinum and Palladium on Diffusion in beta-NiAl phase,” *Defect Diffusion Forum*, Tomy %1 z %2p 238-245, 2005.
- [46] D. Das, V. Singh i S. Joshi, „The Cyclic Oxidation Performance of Aluminide and Pt Aluminide Coatings on Cast Ni-Based Superalloy CM-247,” *Journal of The Mineral: Metals & Materials Society*, tom 1, 2000.
- [47] B. Pint, J. Haynes i K. More, „The use of model alloys to understand and improve the performance of Pt-modified aluminide coatings,” *Superalloys*, 2004.
- [48] A. Feuerstein, J. Knapp i T. Taylor, „Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EB-PVD: A Review,” *Journal of Thermal Spray Technology*, tom 17 (2), nr DOI: 10.1007/s11666-007-9148-y, 2008.
- [49] J. Smialek i C. Barrett, *Design for oxidation resistance*, ASM Handbook, 1997.
- [50] A. Littner, F. Pedraza i A. Kennedy, „Performance and Thermal Stability of Pt-modified Al-diffusion Coatings for Superalloys under Cyclic and Isothermal Conditions,” *Materials at High Temperatures*, 2005.
- [51] M. Wood, „The mechanical properties of coatings and coated systems,” *Materials Science and Engineering: A*, Tomy %1 z %2120-121, nr 2, 1989.
- [52] Z. Haijun i S. Jianfeng, „Fabrication and Cyclic Oxidation of Y₂O₃/CeO₂-Modified Low Temperature Aluminide Coatings,” *Rare Metal Materials and Engineering*, tom 46, 2017.
- [53] M. Góral, M. Pytel i K. Ochal, „Microstructure of Aluminide Coatings Modified by Pt, Pd, Zr and Hf Formed in Low-Activity CVD Process,” *Coatings*, 2021.
- [54] J. Smialek, „Maintaining adhesion of protective Al₂O₃ scales,” *Journal of Metals*, 2000.
- [55] Z. Yu, D. Hass i H. Wadley, „NiAl bond coats made by a directed vapour deposition approach,” *Materials Science & Engineering A*, tom 1, 2005.

- [56] L. Swadźba, B. Witala i B. Mendala, „Wytwarzanie powłok żaroodpornych na elementach turbin gazowych,” *Piece Przemysłowe & Kotły*, tom 4, 2011.
- [57] B. M. Warnes i D. C. Punola, „Clean Diffusion Coatings by Chemical Vapour Deposition,” *Surface and Coatings Technology*, Tomy %1 z %294-95, 1997.
- [58] B. Warnes i D. Punola, „Clean Diffusion Coatings by Chemical Vapour Deposition,” *Surface and Coatings Technology*, Tomy %1 z %294-95, 1997.
- [59] B. Warnes, „Reactive element modified chemical vapor deposition low activity platinum aluminate coatings,” *Surface and Coatings Technology*, Tomy %1 z %214-147, 2001.
- [60] A. Chandio i S. Abro, „Effect of Temperature and Time on Nickel Aluminate Coating Deposition,” *Mehran University Research Journal of Engineering & Technology*, tom 37, 2018.
- [61] L. Tong, Y. Dengzun i Z. Chungen, „Low-temperature Formation of Aluminate Coatings on Ni-base Superalloys by Pack Cementation Process,” *Chinese Journal of Aeronautics*, tom 23, nr 3, 2010.
- [62] F. Soechting, „Thermal Barrier Coating Workshop,” Cleveland, OH, 1995.
- [63] N. Padture, M. Gell i E. Jordan, „Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications,” *Science*, tom 296, nr 5566, 2002.
- [64] L. Łatka, „Thermal barrier coatings manufactured by suspension plasma spraying - a review,” *Advances in Materials Science*, tom 18, nr 3 (57), 2018.
- [65] A. Karaoglanii, K. Doleker i Y. Ozgurluk, „State of the Art Thermal Barrier Coating (TBC) Materials and TBC Failure Mechanisms,” w *Properties and Characterization of Modern Materials*, Singapur, Springer Singapur, 2017.
- [66] Q. Liu, S. Juang i A. He, „Composite ceramics thermal barrier coatings of yttria stabilized zirconia for aero-engines,” *Journal of Materials Science and Technology - Shenyang-*, tom 12, nr DOI: 10.1016/j.jmst.2019.08.003, 2019.
- [67] C. Leyens, U. Schulz i K. Fritscher, „Contemporary Materials Issues for Advanced EB-PVD Thermal Barrier Coating Systems,” *International Journal of Materials Research*, tom 92, nr 762-772, 2001.
- [68] K. Lee, „Gas Turbine Handbook,” National Energy Technology Laboratory, [Online Available: <https://netl.doe.gov/carbon-management/turbines/handbook>. [Data uzyskania dostępu: 22 5 2023].
- [69] M. Peters, K. Fritscher i G. Staniek, „M. Peters, K. Fritscher, G. Staniek,” *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, tom 28, nr 357-362, 1997.
- [70] I. Barwinska, M. Kopec i D. Kukla, „Thermal Barrier Coatings for High-Temperature Performance of Nickel-Based Superalloys: A Synthetic Review,” *Coatings*, tom 769, 2023.
- [71] A. Ray, E. Dwarakadasa i D. Das, „Fatigue behavior of a thermal barrier coated superalloy at 800oC,” *Materials Science and Engineering: A*, tom 448, nr 1-2, 2007.
- [72] A. Ray, D. Das i B. Venkataraman, „Characterization of rupture and fatigue resistance of TBC superalloy for combustion liners,” *Materials Science and Engineering: A*, tom 405, nr 1-2, 2005.
- [73] J. Dong, J. Li i R. Mu, „Fatigue Behavior of Thermal Barrier Coated DD6 Single Crystal Superalloy at 900oC,” w *Physics and Engineering of Metallic Materials*, tom 217, Singapur, Springer, 2019.

- [74] M. Hariharan, A. Anderson i T. Praveenkumar, „Investigation on Hot Corrosion Behaviour of Inconel 625 and Incoloy 800H Superalloys with YSZ-Thermal Barrier Coating Under High-Temperature Environment for Bioreactor Applications,” *Nanomater*, tom 2022, 2022.
- [75] M. Kopec, D. Kukla i X. Yuan, „Aluminide Thermal Barrier Coating for High Temperature Performance of MAR 247 Nickel Based Superalloy,” *Coatings*, tom 11, nr 48, 2021.
- [76] I. Barwinska, M. Kopec i D. Kukla, „Effect of Aluminizing on the Fatigue and High-Temperature Corrosion Resistance of Inconel 740 Nickel Alloy,” *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, tom 75, nr 1482–1494, 2023.
- [77] T. Totemeier, W. Gale i J. King, „Fracture behaviour of an aluminide coating on a single crystal nickel base superalloy,” *Materials Science and Engineering: A*, tom 16, 1993.
- [78] R. Noebe, R. Bowman i M. Nathal, „The Physical and Mechanical Metallurgy of NiAl,” w *Physical Metallurgy and processing of Intermetallic Compounds*, Nowy Jork, Chapman & Hall, 1996.
- [79] M. Alam, D. Chatterjee i S. Kamat, „Evaluation of ductile–brittle transition temperature (DBTT) of aluminide bond coats by micro-tensile test method,” *Material Science and Engineering A*, tom 527, nr 26, 2010.
- [80] W. Walston, J. Schaeffer i W. Murphy, „A new type of microstructural instability in superalloys - SRZ,” w *Superalloys*, Woodford, The Minerals, Metals & Materials Society, 1996.
- [81] W. Walston, K. O’Hara i E. Ross, „RENE’N6: Third generation single crystal superalloy,” w *Superalloys*, Warrendale, PA, The Minerals, Metal & Materials Society, 1996.
- [82] Avgeek, „GE Aviation: Największy silnik odrzutowy GE9X z certyfikatem FAA,” 2 09 2020. [Online]. Available: <https://www.rynek-lotniczy.pl/wiadomosci/ge-aviation-najwiekszy-silnik-odrzutowy-ge9x-z-certyfikatem-faa-9667.html>. [Data uzyskania dostępu: 24 01 2023].
- [83] „GE9X Engine,” [Online]. Available: <https://www.geaerospace.com/propulsion/commercial/ge9x>. [Data uzyskania dostępu: 24 01 2023].
- [84] „Type Certificate Data Sheets (TCDS) - E00095EN,” Federal Aviation Administration, 2020.
- [85] „Skaningowy mikroskop elektronowy Inspect F,” *Sieć Badawcza Łukasiewicz*, 19 5 2007. [Online]. Available: [https://imz.pl/pl/aktualnosci/Aktualnosci/Skaningowy_mikroskop_elektronowy_Inspect_F/\[1,265,,,.\]](https://imz.pl/pl/aktualnosci/Aktualnosci/Skaningowy_mikroskop_elektronowy_Inspect_F/[1,265,,,.]). [Data uzyskania dostępu: 4 5 2023].
- [86] R. Streiff, „Protection of materials by advanced high temperature coatings,” *Journal of Physique IV Proceedings*, 1993.
- [87] „Usługi,” *Łukasiewicz. Instytut Lotnictwa*, [Online]. Available: <http://cbmk.pl/uslug>. [Data uzyskania dostępu: 6 4 2023].
- [88] T. Tomaszewski i J. Sempruch, „Zakres normalizacji warunków badań zmęczeniowych minipróbek,” *Postępy w Inżynierii Mechanicznej*, 2014.
- [89] M. Chen, M. Glynn i R. Ott, „Characterization and modeling of a martensitic transformation in a platinum modified diffusion aluminide bond coat for thermal barrier coatings,” *Acta Materialia*, nr 279–4294, 2003.

Bibliografia

- [90] M. Singleton, J. Murray i P. Nash, „Al-Ni (Aluminum-Nickel),” w Binary Alloy Phase Diagrams, Metals Park, ASM International, 1986.
- [91] V. Genova, L. Paglia i G. Pulci, „Diffusion Aluminide Coatings for Hot Corrosion and Oxidation Protection of Nickel-Based Superalloys: Effect of Fluoride-Based Activator Salts,” Coatings, tom 11, nr 412, 2021.
- [92] G. Gauje, „Vapor phase process for the deposition of a protective metal coating on a metallic piece”. USA, Francja Patent 387,481, 11 6 1982.

9 Spis rysunków

Rys. 1. Plan redukcji emisji CO ₂ zaproponowany przez IATA. [1].....	7
Rys. 2. Harmonogram oczekiwanych przyszłych ulepszeń w zakresie oszczędności paliwa w porównaniu z poprzednimi samolotami lub silnikami tej samej kategorii zaproponowany przez IATA. [1].....	8
Rys. 3. Koncepcja architektury nowego silnika CFM RISE wraz z jego prekursorami. [3]	9
Rys. 4. Rozwój materiałów stosowanych na elementy silników lotniczych związany z opracowaniem nowych rodzajów powłok oraz metod chłodzenia komponentów [4]	10
Rys. 5. Wygląd silnika GE9X [6] oraz schemat rozkładu temperatury w silniku turbowentylatorowym [7]......	11
Rys. 6. Przekrój poprzeczny turbiny niskiego ciśnienia [8].	12
Rys. 7. Podział korozji wysokotemperaturowej [13]......	14
Rys. 8. Wpływ temperatury na rodzaj i intensywność korozji wysokotemperaturowej [14].	15
Rys. 9. Poglądowa degradacja warstwy ochronnej i materiału podłoża kierownicy i łopatki pod wpływem utleniania [14].	16
Rys. 10. Degradacja warstwy ochronnej i bazowego materiału pod wpływ procesu utleniania [badania własne].	16
Rys. 11. Materiały wykorzystywane w silniku turbowentylatorowym na przykładzie silnika Rolls-Royce Trend. [15]	17
Rys. 12. Wzrost objętościowego udziału fazy gamma prim w nadstopach niklu otrzymanych różnymi procesami na przestrzeni lat [17]......	18
Rys. 13. Przykładowa mikrostruktura nadstopów niklu. Prostopadłościennne wydzielenia fazy γ' w osnowie fazy γ	19
Rys. 14. Rozwój nadstopów na bazie niklu na przestrzeni lat. [19].....	21
Rys. 15. Podstawowe rodzaje struktur ziaren występujących w nadstopach niklu: a) polikryształ, b) ziarna krystalizacji kierunkowej i c) monokryształ. [20]	22
Rys. 16. Porównanie różnych generacji monokryształów pod względem odporności na utlenianie w 1100°C oraz odporności na pełzanie w 1100°C pod obciążeniem 137MPa [24]......	24
Rys. 17. Mikrostruktura nadstopu Rene'N5 po końcowej obróbce cieplnej [27].....	25

Rys. 18. Zmiana masy podczas próby cyklicznego utleniania w temperaturze 1100°C w cyklach 1h dla materiału PWA 1480 o różnych zawartościach siarki [28].	26
Rys. 19. Porównanie rozpuszczalności siarki w niklu i jego stopach, obliczonej na podstawie danych dotyczących segregacji na granicach ziaren, zmierzonej podczas niezależnej oceny [32].	27
Rys. 20. Wpływ dodatku pierwiastków ziem rzadkich na zmianę masy materiału CMSX-4 podczas cyklicznego utleniania w 1093°C [33].	27
Rys. 21. Efekt odsiarczania (1280°C, 100h wyżarzania w atmosferze wodoru) i dodatku itru (100-150pm) na odporność na utlenianie w temperaturze 1150°C dla nadstopu niklu René N5 [35].	28
Rys. 22. Wpływ składu chemicznego na odporność na utlenianie w próbie cyklicznego utleniania w 1100°C dla komercyjnie stosowanych nadstopów niklu [38].	29
Rys. 23. Dobór składu warstwy ochronnej w odniesieniu do odporności na utlenianie i korozję wysokotemperaturową [40].	30
Rys. 24. Zmiana masy próbek z materiału René'80 w próbie cyklicznego utleniania w temperaturze 1100°C, niepokrytego i z warstwą PtAl o zróżnicowanej mikrostrukturze i początkowej grubości platyny [41].	30
Rys. 25. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej otrzymanej w procesie niskoaktywnym (A) oraz wysokoaktywnym (B) oraz zależność między dyfuzyjnością niklu i aluminium w funkcji stopnia nasycenia [42].	32
Rys. 26. Schemat mikrostruktury warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną osadzonej w procesie niskoaktywnym wysokotemperaturowym [48].	33
Rys. 27. Schemat mikrostruktury warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną osadzonej w procesie wysokoaktywnym niskotemperaturowym [48].	34
Rys. 28. Wpływ zawartości platyny i aluminium w warstwie ochronnej na liczbę cykli potrzebnych do powrotu do masy początkowej podczas próby cyklicznego utleniania w temperaturze 1150°C w atmosferze powietrza [50].	34
Rys. 29. Efekt domieszki Zr lub Y do (0.5% wagowych) na przyczepność zgorzeli Al ₂ O ₃ wyrażoną zmianą masy próbki w teście cyklicznego utleniania w 1100°C. Cykle 1h. Materiał podłoża Ni-15Cr-13Al [54].	35
Rys. 30. Schemat procesu aluminiowania metodą kontaktowo-gazową (24).	36
Rys. 31. Schemat procesu aluminiowania metodą „out-of-pack” [5].	39
Rys. 32. Reakcje chemiczne zachodzące podczas procesu aluminiowania z użyciem aktywatora NH ₄ Cl [42].	40

Rys. 33. Schemat procesu aluminiowania metodą CVD do prowadzenia procesów niskoaktywnych (A) [59] z możliwością wprowadzenia modyfikatorów Si, Hf i wysokoaktywnych (B) [58].	42
Rys. 34. Wpływ temperatury i długości czasu fazy aktywnej aluminiowania na grubość warstwy aluminidkowej [60].	44
Rys. 35. Wpływ ilości aktywatora i długości czasu fazy aktywnej aluminiowania na grubość warstwy aluminidkowej [61].	44
Rys. 36. Budowa typowej bariery cieplnej na łopatkę turbiny gazowej z nadstopu niklu [63].	45
Rys. 37. Schemat mikrostruktury barier cieplnych osadzanych procesami wiodącymi w przemyśle lotniczym na elementy łopatek i kierownic: a) warstwa dyfuzyjna + powłoka barierowa EB-PVD oraz b) powłoka natryskiwana cieplnie+ bariera natryskiwana cieplnie APS [65].	46
Rys. 38. Potencjalne korzyści w turbinach gazowych z zastosowania TBC: w zależności od warunków pracy i wymagań, TBC mogą poprawić osiągi i ciąg silnika, a także żywotność elementów [69].	47
Rys. 39. Poziom odkształceń plastycznych do zniszczenia próbki w funkcji temperatury dla nadstopu niklu krystalizowanego kierunkowo CM-246LC z powłoką aluminidkową konwencjonalną i modyfikowaną platyną [79].	49
Rys. 40. Schemat budowy wtórnej strefy dyfuzji – SRZ, pod warstwą aluminidkową [80].	50
Rys. 41. Typowa mikrostruktura SRZ obserwowana poniżej warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną po 400h wygrzewania w 982°C na materiale 5A (lewy), CMSX-10Ri (centralny) oraz Rene’N6 (prawy) [81].	50
Rys. 42. Strefa przejścia między SRZ a monokrystalicznym nadstopem A5, po obróbce cieplnej w temperaturach między 980-1150°C przez 400h. Faza P (biała), faza γ (szara) [80].	51
Rys. 43. Mikrostruktura elementu z warstwą aluminidkową modyfikowaną platyną bez (lewy) i z wcześniejszym procesem nawęglania (prawy) po teście utlenienia w 1120°C przez 50h [80].	51
Rys. 44. Przekrój silnika GE9X wraz z orientacyjnym miejscem montażu łopatek kierujących statorów stopnia pierwszego turbiny niskiego ciśnienia [83].	56
Rys. 45. Łopatkę kierującą stator stopnia pierwszego turbiny niskiego ciśnienia silnika turbowentylatorowego nowej generacji GE9X.	57

Spis rysunków

Rys. 46. Kierownica stopnia pierwszego po próbie silnikowej (badania własne).....	58
Rys. 47. Powierzchnia łopatki, pojedynczy wżer. Zdjęcie wykonane pod binokulem (badania własne).	59
Rys. 48. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej po próbie silnikowej w miejscu poza obszarem wżerów (badania własne).	59
Rys. 49. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej po próbie silnikowej w miejscach defektów - wskazań: a) w miejscu wżeru (analiza BSE) oraz b) w miejscu przyległym do wżeru.....	60
Rys. 50. Instalacja do wytwarzania warstw ochronnych metodą VPA i CVD zlokalizowana w Politechnice Śląskiej.	63
Rys. 51. Wygląd oprzyrządowania grafitowego do dyfuzyjnych procesów wytwarzania warstw ochronnych metodą VPA.	64
Rys. 52. instalacji przemysłowej zlokalizowanej w Avio Polska.	65
Rys. 53. Schemat oprzyrządowania - poziomu do aluminizacji w instalacji przemysłowej w Avio Polska.....	66
Rys. 54. Zależności temperatury od czasu dla procesu aluminizacji w Avio Polska.	67
Rys. 55. Ułożenie prętów z materiału René N5 w piecu do aluminiowania.	67
Rys. 56. Zależności temperatury od czasu dla procesu wygrzewania dyfuzyjnego po aluminizacji i procesu starzenia.	68
Rys. 57. Ułożenie prętów z materiału René N5 podczas obróbki dyfuzyjnej oraz końcowego starzenia.....	68
Rys. 58. Wysokorozdzielczy, skaningowy mikroskop elektronowy Inspect F, wykorzystywany do badań mikrostrukturalnych [85].	69
Rys. 59. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej uzyskanej w procesie niskoaktywnym [86]......	70
Rys. 60. Miejsca weryfikacji grubości warstwy aluminidkowej podczas kontroli destrukcyjnej kierownicy.....	71
Rys. 61. Schemat zmian temperatury pieca podczas badań cyklicznego utleniania.	72
Rys. 62. Schemat próbek stosowanych do badań cyklicznego utleniania.	73
Rys. 63. Stanowisko do badań utleniania wyposażone w piece Carbolite CWF 13/13. ..	74
Rys. 64. Schemat pracy pieca podczas badań izotermicznego utleniania.	74
Rys. 65. Schemat próbki do badań izotermicznego utleniania.	75
Rys. 66. Schemat próbki do badań zmęczeniowych z głównymi wymiarami.	76

Rys. 67. Stanowiska do niskocyklowych badań zmęczeniowych [LCF] w Instytucie Lotnictwa [87].	76
Rys. 68. Schemat serwohydraulicznej maszyny wytrzymałościowej do badań zmęczeniowych: 1 – liniowy zmienny transformator różnicowy, 2 – siłownik hydrauliczny, 3 – serwowawór, 4 – górna belka, 5 – słup prowadzący belkę, 6 – uchwyt górny, 7 – próbka, 8 – tensometr lub ekstensometr, 9 – uchwyt dolny, 10 – tensometryczny czujnik siły, 11 – podstawa [88]	77
Rys. 69. Wygląd dostarczonego do badań materiału Rene’N5 w postaci prętów.	78
Rys. 70. Mikrostruktura stopu Rene’N5 w stanie wyjściowym, po trawieniu: a) faza γ -Ni oraz b,c) faza γ' -Ni ₃ Al.	79
Rys. 71. Mikrostruktura stopu Rene’N5 po starzeniu pierwszorzędowym: a) faza γ -Ni oraz b,c) faza γ' -Ni ₃ Al.	80
Rys. 72. Mikrostruktura stopu Rene’N5 po końcowym starzeniu: a) faza γ -Ni oraz b,c) faza γ' -Ni ₃ Al.	81
Rys. 73. Wpływ cyklicznego utleniania na mikrostrukturę, przekroju (a, c, e) i powierzchnię (b, d, f) nadstopu niklu Ren’N5, stan wyjściowy. Analiza SEM po 10 (a-b), 50 (c-d) i 100 (e-f) cyklach testu utleniania w temperaturze 1100°C.	82
Rys. 74. Zmiana masy próbki ze stopu Rene’N5 w funkcji ilości cykli, materiał w stanie wyjściowym po obróbce cieplnej, materiał niepokryty.	84
Rys. 75. Wpływ izotermicznego utleniania na mikrostrukturę, przekroju (a, c, e) i powierzchnię (b, d, f) nadstopu niklu Rene’N5. SEM po 500 (a-b), 2000 (c-d) i 3000 (e-f) godzin testu utleniania w temperaturze 1100°C.	85
Rys. 76. Liczba cykli do zniszczenia próbki w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 649°C, materiał Rene’N5 niepokryty.	87
Rys. 77. Liczba cykli do zniszczenia próbki w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 871°C, materiał Rene’N5 niepokryty.	87
Rys. 78. Liczba cykli do zniszczenia próbki w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 1093°C, materiał Rene’N5 niepokryty.	88
Rys. 79. Morfologia powierzchni (a) i mikrostruktura na przekroju (b) warstwy aluminidkowej uzyskanej w procesie wyjściowym na instalacji przemysłowej w Avio Polska.	90
Rys. 80. Rozlokowanie próbek do badań utleniania na poziomie do aluminizacji, Avio Polska.	91

Spis rysunków

Rys. 81. Wpływ cyklicznego utleniania na mikrostrukturę (a, c, e) i powierzchnię (b, d, f) warstwy aluminidkowej po procesie wyjściowym. Analiza SEM po 10 (a-b), 50 (c-d) i 100 (e-f) cyklach testu utleniania w temperaturze 1100°C.....	92
Rys. 82. Zmiany masy próbek w funkcji ilości 23h cykli utleniania w temperaturze 1100°C dla materiału Rene’N5 i z warstwą aluminidkową po procesie wyjściowym.	93
Rys. 83. Diagram fazowy dla Ni-Al [90].	94
Rys. 84. Odkształcenia cieplne w warstwie aluminidkowej spowodowane rozszerzalnością cieplną i transformacją fazową zachodzącą podczas grzania i chłodzenia [89].	94
Rys. 85. Zmiana masy próbek w funkcji czasu ekspozycji, w warunkach korozji wysokotemperaturowej w temperaturze 900°C dla materiału Rene’108 bez i z warstwą aluminidkową [91].	95
Rys. 86. Makrofotografie kierownicy po teście odporności na korozję wysokotemperaturową przeprowadzonym w temperaturze 927°C w czasie 96h.	96
Rys. 87. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej po teście odporności na korozję wysokotemperaturową przeprowadzonym w temperaturze 927°C w czasie 96h.	96
Rys. 88. Rozlokowanie próbek do badań zmęczeniowych na poziomie do aluminizacji.	97
Rys. 89. Wygląd warstwy aluminidkowej na próbkach do badań zmęczeniowych po procesie wyjściowym.	98
Rys. 90. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 649°C. Materiał Rene’N5 niepokryty i z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego.	98
Rys. 91. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 871°C. Materiał Rene’N5 niepokryty i z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego.	99
Rys. 92. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniu niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 1093°C. Materiał Rene’N5 niepokryty i z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego.	100
Rys. 93. Morfologia powierzchni (a), mikrostruktura na przekroju wzdłużnym (b) oraz na przekroju poprzecznym (c-d) warstwy aluminidkowej (proces oznaczony 103).	103
Rys. 94. Wyniki analizy fazowej z powierzchni próbki dla warstwy aluminidkowej (proces oznaczony 103).	104
Rys. 95. Wpływ czasu trwania fazy aktywnej procesu aluminizacji na grubość warstw aluminidkowych uzyskanych na nadstopie niklu Rene’N5: a) 3h, b) 5h, c) 7h i d) 9h..	106

Spis rysunków

Rys. 96. Wpływ temperatury fazy aktywnej procesu aluminizacji na grubość warstw aluminidkowych uzyskanych na nadstopie niklu Rene’N5: a) 950°C, b) 1000°C, c) 1050°C i d) 1100°C.....	107
Rys. 97. Wpływ wartości ciśnienia w retorcie podczas fazy aktywnej procesu aluminizacji na grubość warstw aluminidkowych uzyskanych na nadstopie niklu Rene’N5: a) 1050 mbar i b) 900 mbar.	108
Rys. 98. Wpływ przepływu argony podczas fazy aktywnej procesu aluminizacji na grubość warstw aluminidkowych wytworzonych na nadstopie niklu Rene’N5: a) 2 l/min. i b) 0 l/min..	108
Rys. 99. Podstawowe wady widoczne na powierzchni warstwy aluminidkowej powstałe na skutek nieodpowiedniego doboru ilości aktywatora chemicznego: a) niedobór aktywatora – złotawe przebarwienia, b) nadmiar aktywatora – krystalizacja soli na powierzchni piór łopatk i kierownicy.	110
Rys. 100. Proponowane ułożenie elementów (4, 7, 8, 10) w procesie aluminizacji. [92]	113
Rys. 101. Wpływ wad odlewniczych na mikrostrukturę warstw aluminidkowych wytworzonych na nadstopie Rene’N5: a) inkluzja Al ₂ O ₃ , b) produkty reakcji metalu i ceramiki, c) zanieczyszczenie węglikiem hafnu i d) pustka/mikroskurcz.....	114
Rys. 102. Próbkę do badań konstytuowania się warstw aluminidkowych w kanałach chłodzących.	115
Rys. 103. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej wytworzonej w otworze o średnicy 0,64 mm.	116
Rys. 104. Schemat ułożenia kierownicy z kanałami chłodzącymi w czasie procesu aluminizacji.....	116
Rys. 105. Wyniki badań nad wytworzeniem warstwy aluminidkowej w kanałach chłodzących kierownicy.	117
Rys. 106. Efekt przedyfundowania krawędzi spływu, spowodowany zredukowaniem przekroju, stop Rene’N5.....	118
Rys. 107. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej uzyskanej na próbce po procesie zmodyfikowanym na instalacji przemysłowej w Avio Polska, stan wyjściowy.	121
Rys. 108. Wpływ cyklicznego utleniania na mikrostrukturę (a, c, e) i morfologię powierzchni (b, d, f) warstwy aluminidkowej uzyskanej w procesie zmodyfikowanym. Analiza SEM po 10 (a-b), 50 (c-d) i 100 (e-f) cyklach 23h testu utleniania w temperaturze 1100°C.	123

Rys. 109. Zmiana masy próbek w funkcji ilości 23h cykli utleniania w temperaturze 1100°C dla materiału Rene’N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego i z warstwą po procesie zmodyfikowanym.....	124
Rys. 110. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 649°C. Materiał z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego i zmodyfikowanego.....	125
Rys. 111. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 871°C. Materiał z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego i zmodyfikowanego.....	126
Rys. 112. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 1093°C. Materiał z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego i zmodyfikowanego.....	127
Rys. 113. Stanowisko i linia do procesów galwanicznych w skali laboratoryjnej zlokalizowane w Politechnice Śląskiej.....	131
Rys. 114. Zależność temperatury od czasu przeprowadzonej obróbki cieplnej dyfuzji wytworzonych warstw Pt.....	132
Rys. 115. Wygląd próbek po procesie galwanicznym i obróbce cieplnej.....	132
Rys. 116. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną.	133
Rys. 117. Powierzchniowy rozkład pierwiastków w warstwie Pt+Al, przekrój warstwy: a) Al oraz b) Pt.....	134
Rys. 118. Wpływ cyklicznego utleniania na mikrostrukturę warstwy Pt+Al (a, c, e) i jej powierzchnię (b, d, f). Mikrostruktura SEM: po 10 (a-b), 50 (c-d) i 100 (e-f) cyklach testu utleniania w temperaturze 1100°C.....	136
Rys. 119. Zmiana masy próbek w funkcji ilości 23h cykli utleniania w temperaturze 1100°C dla materiału Rene’N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego, zmodyfikowanego i PtAl zmodyfikowanego.	136
Rys. 120. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 649°C, dla materiału Rene’N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego, zmodyfikowanego i PtAl zmodyfikowanego.	138
Rys. 121. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 871°C, dla materiału Rene’N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego, zmodyfikowanego i PtAl zmodyfikowanego.	139

Rys. 122. Liczba cykli do zniszczenia próbek w badaniach niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 1093°C, dla materiału Rene’N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego, zmodyfikowanego i PtAl zmodyfikowanego	140
Rys. 123. Wygląd części segmentu kierownicy po etapowym procesie wytworzenia warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną	141
Rys. 124. Mikrostruktura warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną uzyskanej na łopacie kierownicy, stan wyjściowy: a) krawędź natarcia, b) krawędź spływu, c) koryto i d) grzbiet.....	142
Rys. 125. Analiza składu chemicznego EDS, warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną wytworzonej na łopacie kierującej.....	143
Rys. 126. Liniowe zmiany rozmieszczenia pierwiastków w warstwie aluminidkowej modyfikowanej platyną uzyskanej na łopacie kierownicy.	143

10 Spis tabel

Tab. 1. Elementy sekcji gorącej silnika wraz z typowymi parametrami pracy i głównymi problemami eksploatacyjnymi. [11]	13
Tab. 2. Rola pierwiastków stopowych w nadstopach. (5)	20
Tab. 3. Skład chemiczny wybranych monokrystalicznych nadstopów na osnowie niklu reprezentujących generacje od 1 do 6. [21] [22].	23
Tab. 4. Rodzaje procesów prowadzonych metodą kontaktowo-gazową [56].	38
Tab. 5. Analiza procesu nanoszenia warstw ochronnych metodą kontaktowo-gazową [56].	38
Tab. 6. Podstawowe parametry procesu prowadzonego metodą „out-of-pack” [56].	41
Tab. 7. Analiza procesu nanoszenia warstw ochronnych metodą „out-of-pack”	41
Tab. 8. Analiza procesu wytwarzania warstw ochronnych metodą CVD [56].	43
Tab. 9. Przykłady zastosowania powłokowych barier cieplnych w komercyjnych silnikach lotniczych [66].	47
Tab. 10. Wpływ wybranych powłok/warstw na właściwości użytkowe [70].	48
Tab. 11. Analiza składu chemicznego w warstwie aluminikowej po próbie silnikowej w miejscach defektów, wskazań. Punkty analizy wskazane na Rys. 49.	61
Tab. 12. Podstawowe parametry stosowane podczas badań zmęczeniowych.	77
Tab. 13. Skład chemiczny wyjściowego materiału Rene’N5.	81
Tab. 14. Analiza składu chemicznego w punkcie nieciągłości materiału podłoża po 50 cyklach testu utleniania w 1100°C.	83
Tab. 15. Analiza składu chemicznego w punkcie nieciągłości materiału, stop Rene’N5, na próbce po 500 godzinach izotermicznego testu utleniania w 1100°C.	86
Tab. 16. Wartości parametrów odbioru dla odporności na utlenianie dla materiału w stanie wyjściowym	86
Tab. 17. Właściwości aktywatorów używanych w procesach technologicznych w ramach pracy.	88
Tab. 18. Rozkład grubości warstwy aluminikowej otrzymanej w procesie wyjściowym.	89
Tab. 19. Wartość parametrów odbioru dla warstwy aluminikowej otrzymanej w procesie wyjściowym	90

Spis tabel

Tab. 20. Wartość parametrów odbioru przyjętych dla odporności na utlenianie dla materiału z warstwą aluminidkową po procesie wyjściowym	97
Tab. 21. Wyniki analizy składu chemicznego, 5 μm od powierzchni na przekroju poprzecznym warstwy aluminidkowej (proces oznaczony 103).....	104
Tab. 22. Zestawienie procesów technologicznych przeprowadzonych w skali laboratoryjnej.....	105
Tab. 23. Wpływ ilości aktywatora na grubość warstw aluminidkowych wytworzonych na nadstopie niklu w warunkach laboratoryjnych w Politechnice Śląskiej.....	109
Tab. 24. Wpływ ilości aktywatora na grubość warstw aluminidkowych wytworzonych na nadstopie niklu w warunkach przemysłowych w Avio Polska.	109
Tab. 25. Wpływ rodzaju aktywatora i typu donora procesu aluminizacji na grubość warstw uzyskanych na nadstopie niklu na instalacji przemysłowej w Avio Polska.	111
Tab. 26. Wpływ zmian w przestrzeni roboczej poziomu na grubość warstwy.	112
Tab. 27. Wpływ średnicy kanału chłodzącego na grubość warstwy aluminidkowej.	116
Tab. 28. Korzyści wynikające z zastosowania nowego donora - złoza.....	119
Tab. 29. Korzyści wynikające z zastosowania nowego aktywatora.	119
Tab. 30. Rozkład grubości warstwy aluminidkowej otrzymanej w procesie zmodyfikowanym.	121
Tab. 31. Wartość parametrów odbioru, podstawowe własności warstw aluminidkowych otrzymanych w procesie wyjściowym i zmodyfikowanym.....	121
Tab. 32. Wartości parametrów odbioru w teście odporności na utlenianie dla materiału z warstwą aluminidkową po procesie wyjściowym i zmodyfikowanym.	124
Tab. 33. Zestawienie wartości parametrów odbioru warstw aluminidkowych otrzymanych w procesie wyjściowym, zmodyfikowanym i dwuetapowym Pt+Al zmodyfikowanym.	134
Tab. 34. Wartości parametrów odbioru dla odporności na utlenianie dla materiału Rene’N5, z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego, modyfikowanego i warstwa Pt+Al z procesu zmodyfikowanego.....	137
Tab. 35. Rozkład grubości warstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną na obwodzie pióra łopatk.	141

Streszczenie

Tytuł pracy:

Technologiczne podstawy zwiększenia żaroodporności monokrystalicznego stopu Rene’N5

Streszczenie:

Materiały stosowane na elementy konstrukcyjne pracujące w strefie gorącej silników lotniczych muszą charakteryzować się wysoką żaroodpornością, dlatego wykonuje się je z nadstopów niklu. W celu zwiększenia odporności na utlenianie tych materiałów stosuje się warstwy lub powłoki ochronne. Najszerzej wykorzystywanymi warstwami ochronnymi na elementy w strefie przepływu gazów turbiny silnika lotniczego są konwencjonalne warstwy aluminidkowe. Obecnie wiodącymi metodami wytwarzania warstw aluminidkowych są metody gazowe (CVD) i „out-of-pack”. Dostępna literatura obszernie charakteryzuje wpływ warstw ochronnych i ich właściwości na zróżnicowane czynniki środowiskowe, jednakże podaje się tylko część kluczowych parametrów procesu aluminowania dyfuzyjnego, a dostępne pozycje skupiają się na badaniach podstawowych, prowadzonych na instalacjach w skali laboratoryjnej, na prostych geometrycznie próbkach. Brak jest natomiast informacji lub pojawiają się one w bardzo ograniczonej formie, dotyczących prób prowadzonych na instalacjach przemysłowych oraz elementach, np. łopatkach i kierownicach turbiny silnika lotniczego.

Głównym celem pracy było zwiększenie żaroodporności warstw aluminidkowych wytwarzanych na monokrystalicznym nadstopie niklu Rene’N5, uważanym za jeden z najbardziej odpornych na utlenianie stopów wysokotemperaturowych stosowanych komercyjnie. Motywacją do podjęcia tematu była analiza stanu technicznego aluminowanych kierownic turbiny niskiego ciśnienia silnika GE9X po eksploatacji, która wykazała, że stosowana dotychczas technologia dyfuzyjnego aluminowania jest niewystarczająca dla zachowania wymaganej trwałości tak odpowiedzialnych komponentów w warunkach eksploatacji.

Dokonano charakterystyki materiału w stanie niepokrytym oraz materiału z warstwą aluminidkową z procesu wyjściowego, stosowanego standardowo. Przeprowadzone badanie cyklicznego utleniania w temperaturze 1100°C w cyklach 23 godzinnych wykazały wyższą odporność nadstopu niepokrytego w stosunku do aluminowanego

według aktualnie stosowanej technologii, pod kątem kryterium zmiany masy próbek. Jednocześnie analiza mikrostrukturalna po 10, 50 i 100 cyklach testu ujawniła nieciągłości mikrostruktury materiału niepokrytego, w postaci tlenków, w miejscach o dużej segregacji Hf, Y i Ta, podczas gdy materiał z warstwą aluminidkową uzyskaną w procesie wyjściowym wykazywał brak produktów korozji w warstwie i materiale podłoża. Wyniki testu izotermicznego utleniania w temperaturze 1100°C po 3000h badań również potwierdziły ten wniosek. Badania niskocyklowego zmęczenia w temperaturze 1093°C wykazały poprawę właściwości mechanicznych próbek spowodowaną obecnością warstwy aluminidkowej, ograniczającej degradację warstwy przypowierzchniowej przez utlenienie, głównie w miejscach występowania węglików powodujących naturalne spiętrzenia naprężeń w materiale niepokrywanym.

Przedmiotem prowadzonych w pracy badań było kształtowanie mikrostruktury warstw aluminidkowych wytwarzanych metodą „out-of-pack” w procesie niskoaktywnym, wysokotemperaturowym, na instalacjach w skali laboratoryjnej i przemysłowej. Przeprowadzone próby technologiczne pozwoliły na określenie wpływu kluczowych parametrów procesu aluminiowania, do których należą: rodzaj złoza, sposób obróbki cieplnej, przestrzeń robocza urządzeń, jakość powierzchni obrabianych elementów oraz ich geometria.

Bazując na wynikach prób technologicznych, zmodyfikowano parametry procesy aluminiowania i przeprowadzono ich weryfikację na instalacji przemysłowej, uzyskując zmodyfikowaną warstwę aluminidkową o dwukrotnie wyższym rezerwuarze Al niż w warstwie z procesu wyjściowego. Przełożyło się to na dwukrotne zwiększenie ilości cykli, po których próbki ze zmodyfikowaną warstwą aluminidkową wróciły do masy początkowej w badaniach cyklicznego utleniania. Przeprowadzone badania wytrzymałości zmęczeniowej pozwoliły stwierdzić, że wzrost grubości i zawartości Al w zmodyfikowanej warstwie aluminidkowej nie przełożyły się na pogorszenie właściwości mechanicznych w przebadanym zakresie temperatury.

Uzyskane wyniki badań i ich analiza wskazują, że stop Rene'N5 niepokrywany charakteryzuje się lepszą odpornością na cykliczne utlenianie niż materiał ten poddany procesowi aluminiowania dyfuzyjnego według parametrów procesu zmodyfikowanego. Przyjęto założenie, iż można uzyskać znaczny wzrost odporności na cykliczne utlenianie próbek w stosunku do stopu podstawowego Rene'N5, co była główną motywacją prowadzenia dalszych prac nad rozwojem warstw o zwiększonej odporności na utlenianie, przez wytworzenie warstwy aluminidkowej zmodyfikowanej platyną, w procesie

Streszczenie

dwuetapowym. Na drodze opracowanego procesu galwanicznego, obróbki dyfuzyjnej i zmodyfikowanego procesu aluminiowania, uzyskano warstwy Pt+Al, które charakteryzowały się najlepszymi właściwościami w przeprowadzonym teście cyklicznego utleniania, lepszymi niż stop Rene’N5. W oparciu o opracowane technologiczne podstawy procesu wytworzono demonstrator nowej technologii na łopacie kierownicy turbiny silnika lotniczego.

Słowa kluczowe:

nadstopy niklu, warstwy ochronne, łopatki kierujące, silnik lotniczy.

Abstract

Thesis title:

Technological principles of increasing the heat resistance of single crystal Rene'N5 alloy

Abstract:

The materials for hot section components in aircraft engines must characterize brilliant heat resistance, therefore are made from nickel-base superalloys. To avoid high temperature corrosion impact, the protective coatings are applied to the substrate. The most common protective coatings for turbine blades and nozzles are conventional aluminide coatings. Currently, chemical vapour deposition and out-of-pack methods are most widely used in the aviation industry. The available literature data describe influence of coatings and their properties on corrosion, sufficiently. However, there are only partial know-how about key coating process parameters, and literature experiments are focused on fundamental research in laboratory scale furnaces done on simple geometry samples. There is lack or just few of data showing correlations between laboratory and industrial scale installations, especially for real components.

The main purpose of the thesis was increasing the heat resistance of single crystal Rene'N5 alloy, current the best material for oxidation resistance applied in commercial aircraft engines. The motivation to take the topic was the evaluation of aluminide coated nozzles from GE9X low pressure turbine after exposure, which revealed that current coating is insufficient.

The research started from characterization of bare and coated material. The coating was obtained in initial process developed by Avio Polska. Cyclic oxidation tests done at 1100°C in 23-hour cycles shown bare material is better than coated considering mass change criterium. Simultaneously, microstructure analysis after 10, 50 and 100 cycles exhibited frontal oxidation in area with Hf, Y and Ta segregation for bare material, while material coated in initial process shown absence of corrosion product below top layer of additive zone. Additionally, the results from isothermal oxidation at 1100°C after 3000h confirmed above. Low cycle fatigue evaluation at 1093°C highlighted improvement in mechanical properties for coated samples, where base material degradation was mitigated by coating presence. Frontal oxidation through tantalum carbide was eliminated leading to reduction of high-stress concentration areas.

The research focused on aluminide coating microstructure modelling in „out-of-pack”, low-activity, high-temperature processes on laboratory and industrial scale installation. The technological trials allowed to determine impact of key process parameters like donor, activator, heat treatment, working zone of the furnace, quality of surface to coat and components geometry.

Based on above relationships, initial process parameters were changed. The modified process was validated on industrial scale installation obtaining modified aluminide coating rich in Al two times better than initial one, what led to increasing of oxidation resistance twice considering criterium of sample mass change to initial one. Low cycle fatigue tests result shown no detrimental impact of growth of aluminide coating thickness and Al content on mechanical properties in evaluated range.

However, the results for coatings from both initial and modified processes shown bare material characterized by better oxidation resistance in cyclic oxidation testing considering mass change criterium. Therefore, it was decided to continue the research and went outside conventional aluminide coating family.

It was the motivation to develop aluminide coating modified by platinum. To meet this goal, galvanic process and diffusion heat treatment were defined. Those operations together with modified aluminide coating process were used to coat samples. Cyclic oxidation testing shown material with aluminide coating modified by platinum was significantly better than both previous tested simple aluminide coatings and bare material considering mass change criterium. Based on that, technology demonstration was performed by coating application on nozzle airfoil.

Keywords:

Nickel based superalloys, protective coatings; nozzle guide vanes; aircraft engine.