

# Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym

## Modern material technologies in aerospace industry



KONFERENCJA  
RADY PARTNERÓW CZT AERONET  
I PANELE EKSPERTÓW  
24-25 Czerwca 2013

# ZB10

## Nowoczesne pokrycia barierowe na krytyczne części silnika

### Modern barrier covers on critical engine parts

Politechnika Lubelska, Politechnika Rzeszowska, Politechnika Śląska, Politechnika Warszawska, Uniwersytet Rzeszowski

#### Wyniki badań Results

#### Streszczenie

W ramach zadania ZB-10 przedstawiono wyniki eksperymentalnego połączenia dwóch metod aluminizacji – VPA i CVD. Jako materiał podłoża zastosowano stop Inconel 713. Celem było wytworzenie warstwy modyfikowanej większą ilością Zr niż uzyskiwane w procesie CVD. Rezultaty badań wskazały na problem z korozją międzykrystaliczną w obszarze ziaren fazy  $\beta$ -NiAl przez co konieczny jest precyzyjny dobór warunków procesu cyrkonu-aluminizacji. Powstałe wady w mikrostrukturze warstwy nie spowodowały pogorszenia właściwości warstwy ceramicznej wytworzonej metodą PS-PVD. Zawartość cyrkonu w strefie zewnętrznej wynosiła w przypadku drugiego z wariantów procesu 2-3 at.%. Opracowywana warstwa może w przyszłości stanowić alternatywę dla warstw modyfikowanych platyną

#### ABSTRACT

In this task the experimental trial to connect aluminizing methods: VPA and CVD. Inconel 713 alloy was used as the base material. The purpose of the process was to obtain a layer modified with more Zr than the coatings deposited by CVD. The conducted tests revealed intercrystalline corrosion in the area of  $\beta$ -NiAl phase granules, which indicates that precise selection of processing conditions is the key factor for Zr-modified aluminizing. The resultant microstructural faults of the layer, however, didn't impair the properties PS-PVD-deposited ceramic layer. The zirconium content in the outer zone equalled 2-3 at. % in the second variety of the process. In future the described coating may form an alternative for Pt-modified aluminide coatings.

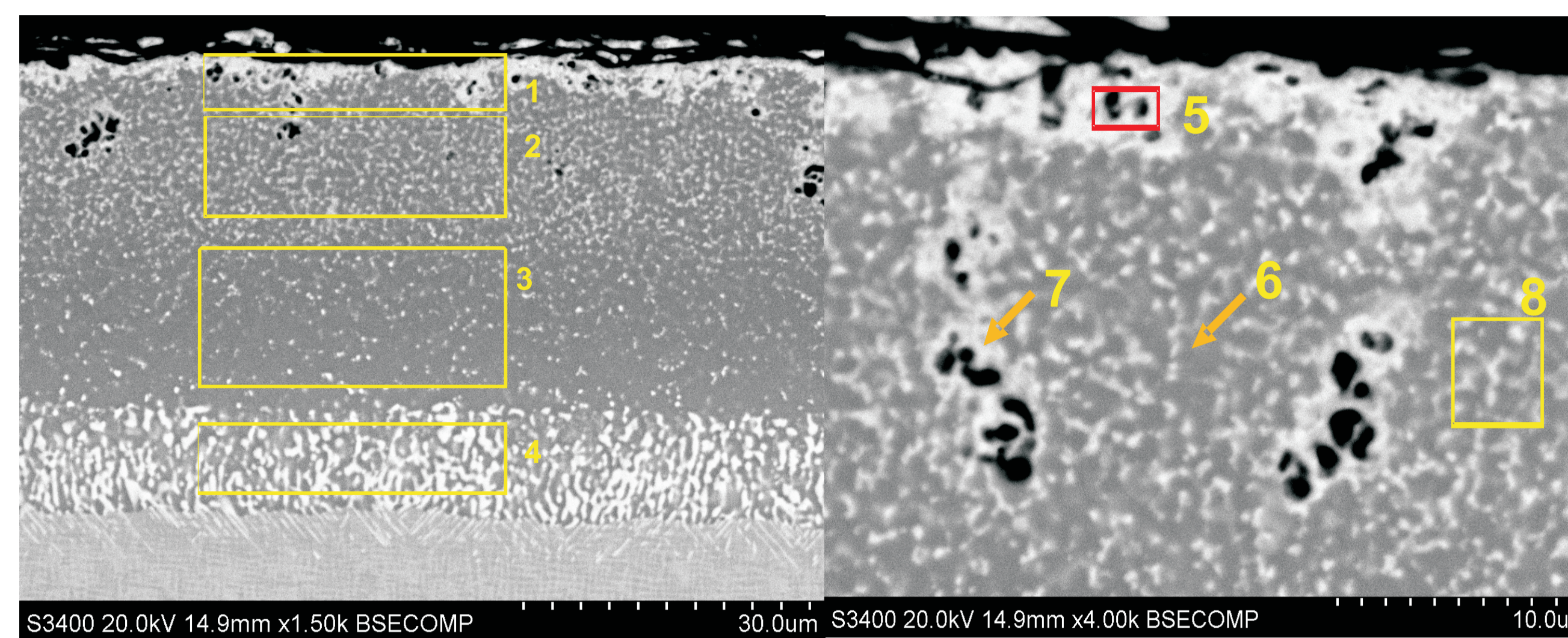
#### Wnioski Conclusions

#### Podsumowanie

W ramach realizowanego zadania podjęto próby połączenia dwóch metod aluminizacji - VPA oraz CVD. Celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie możliwości wprowadzania dodatkowego pierwiastka do powstałej wcześniej tańszą metodą warstwy aluminidkowej, która stanowiłaby alternatywę dla warstw aluminidkowych modyfikowanych platyną. Stwierdzić należy duże trudności w połączeniu tych procesów. Liczne pory oraz ich ułożenie, w szczególności powłoki z procesu 2 wskazuje na korozję międzykrystaliczną, która była wywołana zbyt wysokim stężeniem HCl używanym do generowania AlCl<sub>3</sub> w procesie CVD. Związane to było ze zbyt długim 8-godzinny cyrkonu-aluminizowaniem zastosowanym w procesie 2. Zaobserwowany efekt nie spowodował trudności w nałożeniu ceramicznej warstwy tlenku cyrkonu typu YSZ i nie wpłynęła na jej grubość i morfologię. Zaobserwowana zawartość cyrkonu - ponad 3 at. % jest wartością większą niż uzyskiwana w procesach CVD. Cyrkon rozmieszczony był w całej warstwie równomiernie, a nie przy interfejsie pomiędzy strefą zewnętrzną a dyfuzyjną jak w przypadku badań prowadzonych przez ONERA. W procesie 1, w którym cyrkonu-aluminizowanie było znacznie krótsze nie zaobserwowano tak licznych porów. Stwierdzono jednak obecność licznych wydzieleni oraz widocznej jako jasna ciągłej strefy zewnętrznej zawierającej ponad 10 at. % Zr. Z analizy wyników składu fazowego oraz układu równowagi Ni-Zr wskazuje to na możliwość powstania faz z tego układu. Rozpuszczalność Zr w fazie  $\beta$ -NiAl jest mniejsza co wyklucza powstanie roztworu stałego. Zastosowanie połączenia metody VPA z CVD zapewnia wprowadzenie większej ilości Zr. Wymagałby jest jednak precyzyjny dobór parametrów cyrkonu-aluminizowania w celu uniknięcia korozji międzykrystalicznej. Należy spodziewać się, że pomimo wprowadzenia Zr do warstwy jej odporność na utlenianie będzie analogiczna jak Pt-modified aluminide coating. Powłoki aluminidkowe modyfikowane Zr pomimo mniejszej grubości charakteryzują się większą czystością i stabilnością struktury. Wymagana zawartość Zr jest znacznie mniejsza, co wynika z wyników badań odporności na utlenianie.

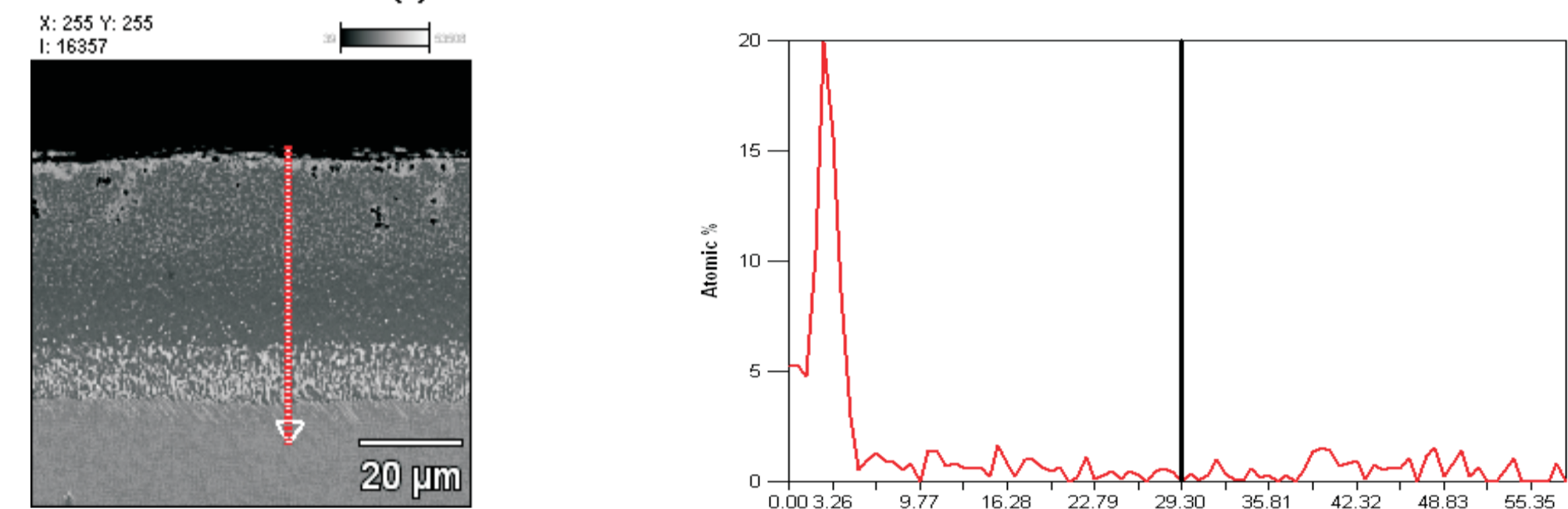
#### Discussion

This task presents an effort to combine two aluminizing methods: VPA and CVD. The purpose of the conducted study was to explore the potential of introduce a new element to the cost-effective pre-deposited aluminide layer, to offer an alternative for platinum-modified aluminide coatings. The two processes proved to be considerably difficult to combine. A great number of pores and their position, especially in the coating deposited in the second process, indicated intercrystalline corrosion caused by too high concentration of HCl, used to generate AlCl<sub>3</sub> in the CVD process. This could have resulted from extended (eight-hour) zirconoaluminizing involved in the second process. The observed effect didn't cause any difficulties in the application of the ceramic layer of YSZ zirconium oxide and didn't have any negative impact on its thickness or morphology. The proportion of zirconium was found to be over 3 at. %, which is higher than the concentration obtained in CVD processes. Moreover, zirconium was distributed homogenously in the layer, in contrast with being concentrated in the vicinity of the interface between the outer zone and the diffusion zone, as was noted in the study of ONERA. In the first process, where zirconoaluminizing was much shorter, fewer pores were observed. There were, however, numerous precipitates and a visibly bright continuous outer zone, containing over 10 at. % Zr. The phase content analysis and the Ni-Zr balance indicate the possible formation of phases from this system. The solubility of Zr in the  $\beta$ -NiAl phase is lower, which rules out the formation of solid solution. The application of VPA combined with CVD enables the introduction of a larger amount of Zr. Nevertheless, precise selection of zirconoaluminizing parameters is mandatory in order to avoid intercrystalline corrosion. It is to be expected that even if Zr is to be introduced to the layer, its final corrosion resistance would be parallel to Pt-modified aluminide coating; despite their lower thickness, Zr-modified aluminide coatings are purer and more stable. The required Zr content is much lower, as indicated by the oxidation resistance studies



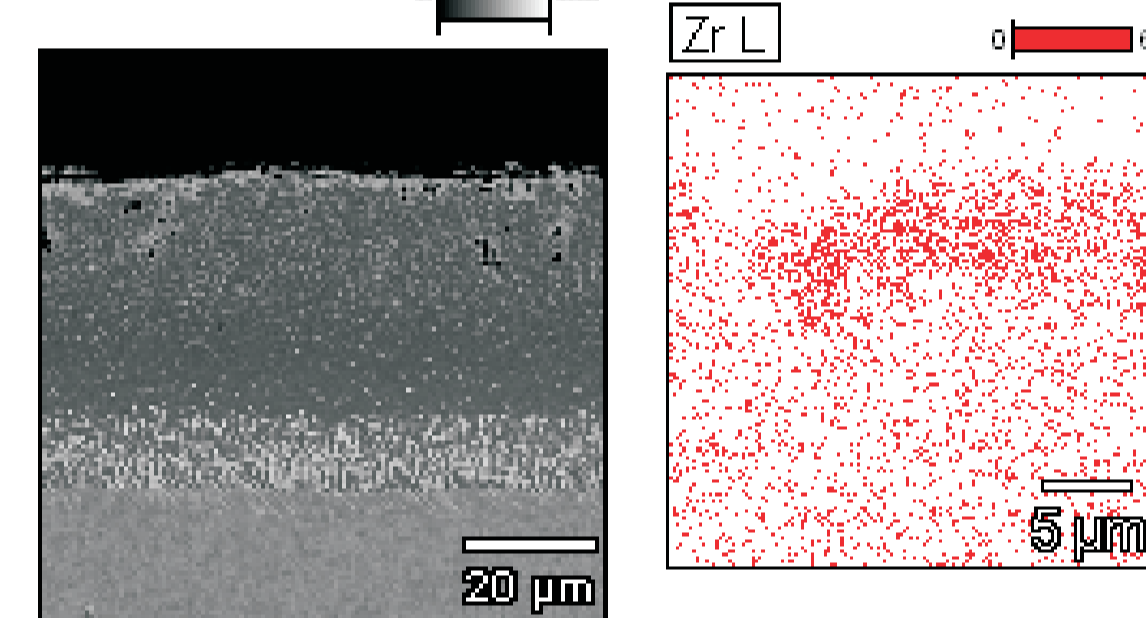
Point/Area	Chemical composition at. %										
	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Zr	Mo	W		
1	34.95	3.85	10.68	6.40	38.71	3.20	2.22				
2	41.60	2.90	8.46	5.62	39.78		0.89	0.76			
3	35.18	4.15	8.45	6.46	44.10		0.90	0.75			
4	10.68	8.20	18.55	9.21	49.09		2.43	1.84			
5	6.00	6.54	17.72	1.01	9.80	44.37	10.11	2.12	2.34		
6	35.08	4.56	10.83	6.16	40.91	0.15	1.31	0.99			
7	28.80	5.64	13.44	6.95	40.79	1.86	1.57	0.96			
8	36.12	3.55	11.09	0.37	5.85	41.13	0.01	0.76	1.12		

Mikrostruktura warstwy aluminidkowej wytworzonej metodami VPA oraz CVD z wynikami analizy EDS  
The microstructure of Zr-modified coating produced in the first process:  
VPA aluminizing and CVD zirconoaluminizing (5h), with marked areas of EDS microanalysis



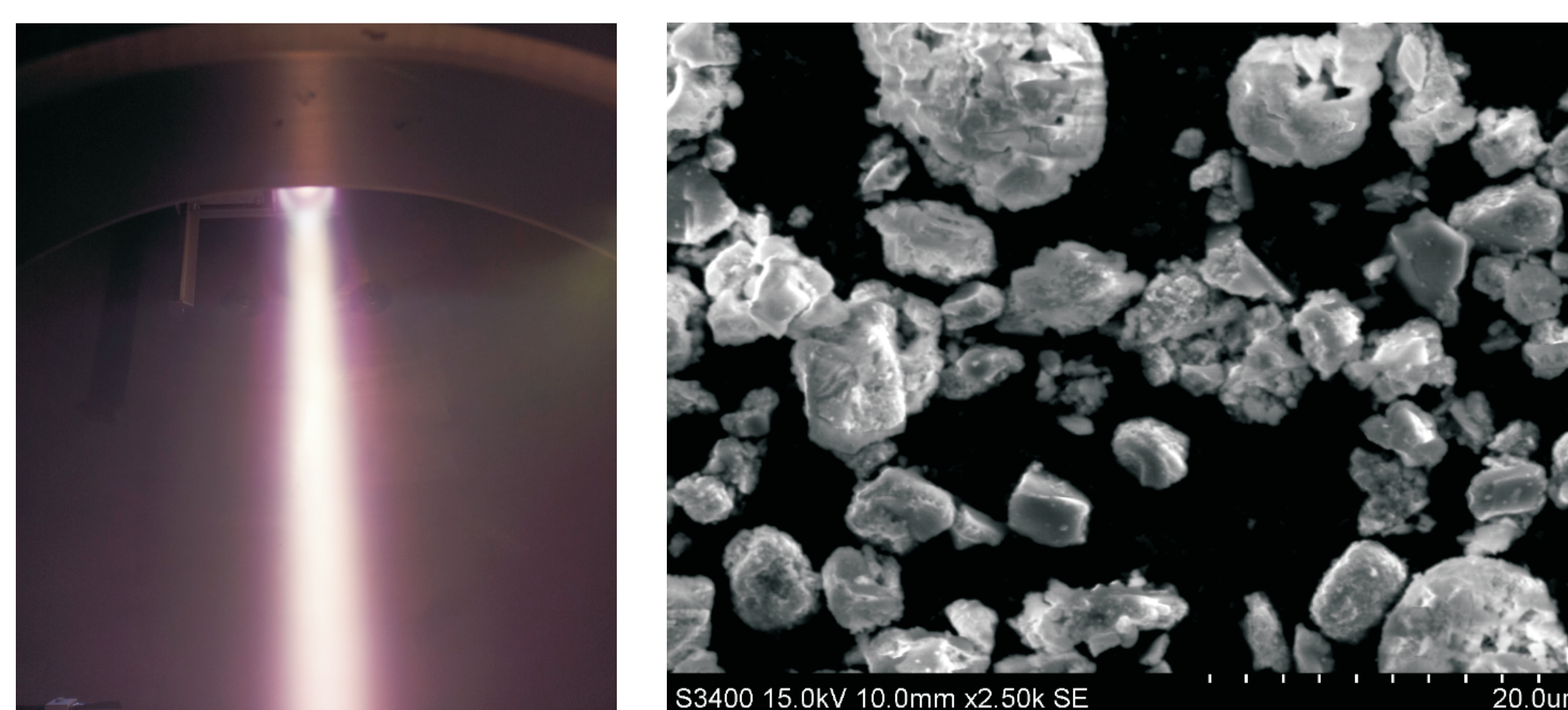
Wyniki liniowej analizy zawartości cyrkonu w warstwie aluminidkowej modyfikowanej Zr wytworzonej w procesie VPA+CVD  
The results of linear chemical composition analysis in Zr-modified aluminide coating deposited by VPA+CVD methods

VPA+CVD X2(1)

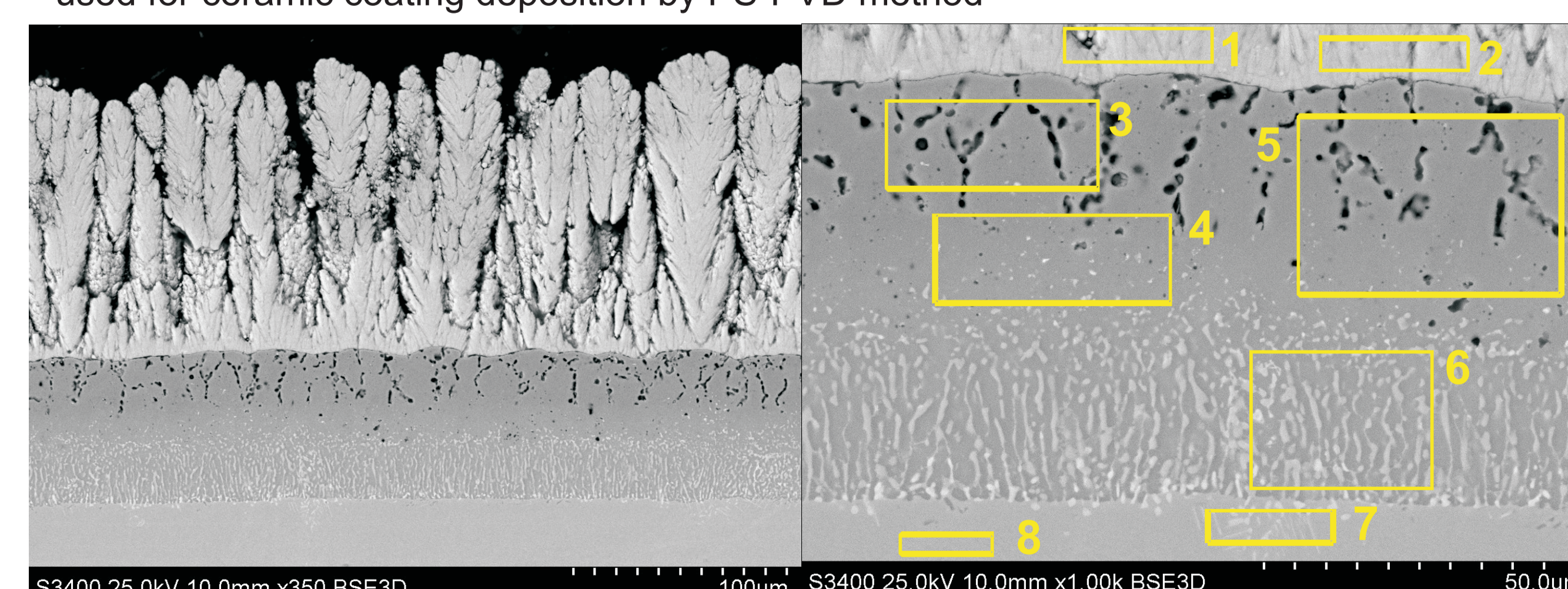


Wyniki mapowania zawartości cyrkonu metodą EDS w warstwie aluminidkowej modyfikowanej Zr wytworzonej w procesie VPA+CVD  
The results of Zr content mapping in zirconium modified aluminide coating deposited by VPA+CVD methods

W wyniku aluminizacji VPA połączonego z cyrkonu-aluminizowaniem metodą CVD powstała powłoka o grubości ok 45 mikrometrów. Próbkę poddano krótszemu cyrkonu-aluminizowaniu charakteryzowała się obecnością czterech charakterystycznych stref. Obszar zewnętrzny złożony był z widocznych jako jasne wydzieleni. Analiza składu chemicznego w tym obszarze 1 wykazała stężenie Zr na poziomie 3.2 at. %. Stężenie aluminium w obszarze 1 wynosiło ok. 35 at. %. Poniżej w obszarze 2 nie stwierdzono obecności cyrkonu pomimo obecności drobnych wydzieleni. W strefie tej wyższa była zawartość aluminium i wynosiła ok 41 at. %. Mniejsza liczba wydzieleni została zaobserwowana w strefie 3 w której również nie zaobserwowano cyrkonu. Zawartość aluminium w tej strefie była mniejsza i wynosiła ok. 35 at. %. Obszar 4 charakteryzował się budową typową dla strefy dyfuzyjnej powłoki aluminidkowej. W zewnętrznym obszarze warstwy zaobserwowano liczne pory i pustki. W obszarach widocznych jako jasne wydzielenia w strefie przypowierzchniowej zawartość Zr wynosiła ok. 10 at. %. Jednocześnie w miejscu tym mała była zawartość Al (6 at.%) a podwyższona tytanu i chromu. W pobliżu porów (point 7 on fig 1b) zawartość Zr wynosiła 1.86 at. % a pomiędzy wydzieleniami w obszarze 6 (tylko 0.15 at. %. Analiza składu chemicznego z obszaru 8 przedstawionego n wykazała obecność tylko 0.01 at. % cyrkonu przy stężeniu aluminium wynoszącym 36 at. %



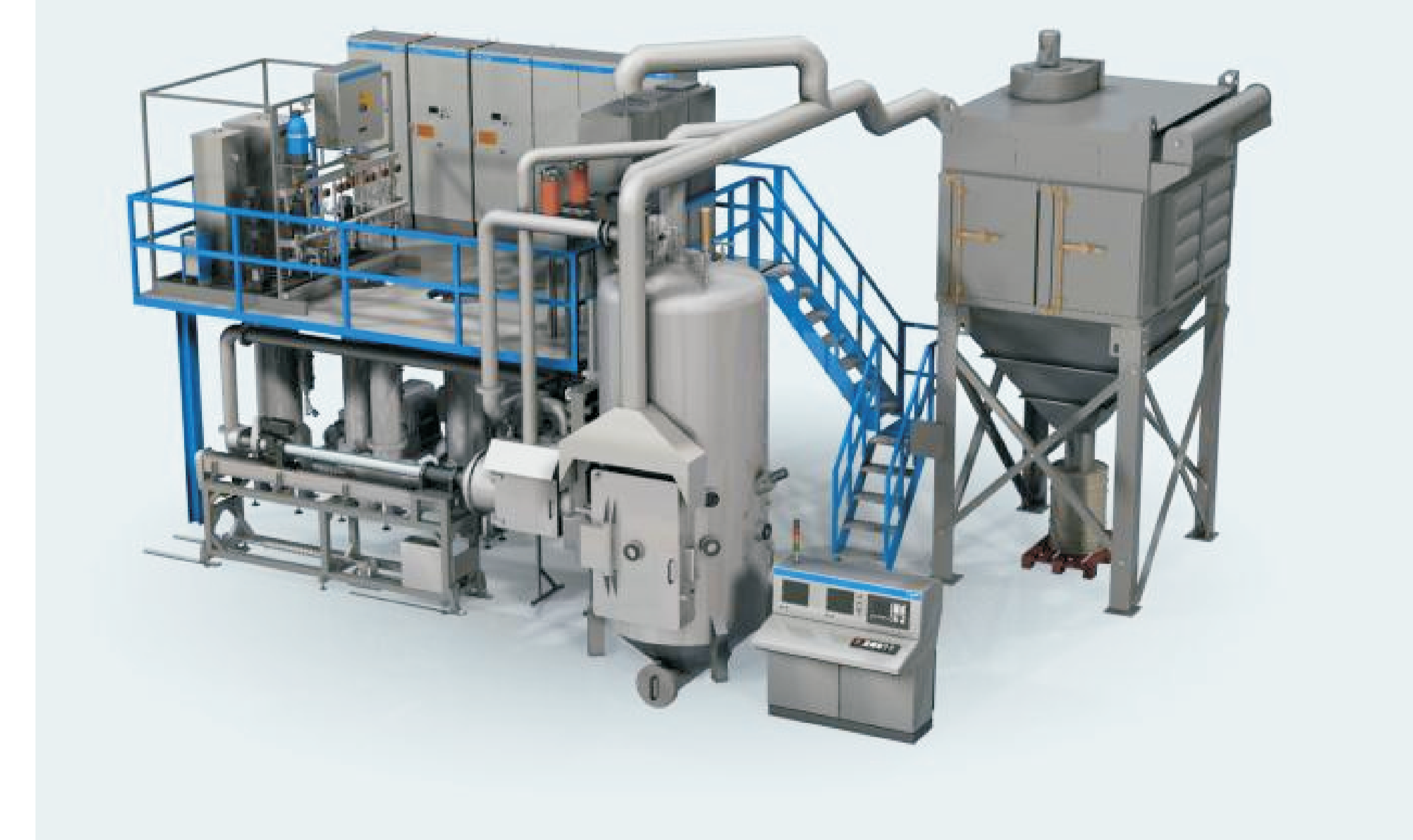
Morfologia proszku Metco 6700 stosowanego do osadzania powłoki ceramicznej metodą PS-PVD  
The morphology of Metco 6700 powder used for ceramic coating deposition by PS-PVD method



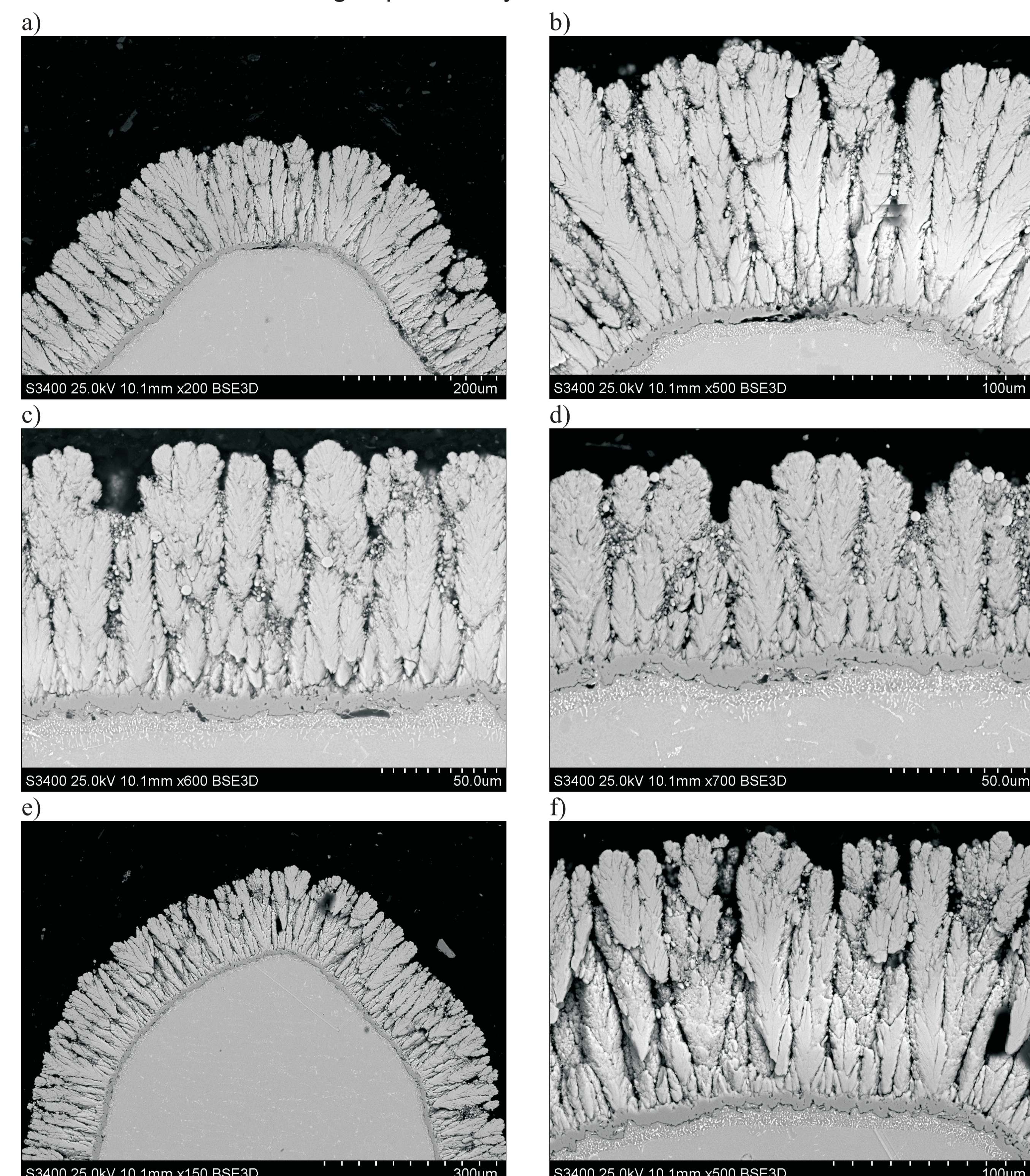
Point /Area	Chemical composition at. %										
	O	Al	Ti	Cr	Co	Ni	Y	Zr	Nb	Mo	W
1	58.17	0.28				0.54	4.96	36.06			
2	55.03	1.33	0.01			1.96	5.27	36.40			
3	47.88		1.02			48.24		2.86			
4	42.62		3.00			53.00		1.38			
5	46.25		2.45			49.15		2.06		0.09	
6	22.53	2.24	19.27	0.24	45.20		2.40	4.52	3.60		
7	14.06	1.87	15.19	0.60	62.25		0.00	3.14	2.88		
8	12.95	1.15	14.08		68.23			1.66	1.84	0.08	

Mikrostruktura powłokowej bariery cieplnej z międzywarstwą aluminidkową modyfikowaną cyrkonem wytworzoną metodą CVD i powłoką ceramiczną osadzoną metodą PS-PVD z obszarami analizy składu chemicznego  
Microstructure of Zr-modified coating with ceramic layer obtained after second process :VPA aluminizing and CVD zirconoaluminizing 5h with marked areas of EDS microanalysis

#### Wyniki badań Results



Schemat urządzenia LPPS Thin Film firmy Sulzer Metco używanego do osadzania powłoki ceramicznej metodą PS-PVD  
The scheme of LPPS Thin Film (Sulzer Metco) used for ceramic coating deposition by PS-PVD method



Mikrostruktura powłokowej bariery cieplnej z międzywarstwą aluminidkową osadzoną metodą CVD oraz powłoką ceramiczną osadzoną metodą MS-PVD wytworzonej na łopatkę turbiny ze stopu ZS6K  
a) b) krawędź natarcia, c) grzbiet, d) koryto, e) f) - krawędź spływu

Microstructure of thermal barrier coating; the ceramic layer deposited by PS-PVD on a turbine blade made from the ZS6K alloy a), b) KN – leading edge, c) G – blade top, d) K – blade platform, e), f) KS- trailing edge.

#### Przykłady zastosowania w lotnictwie Examples of application in aviation

Powłokowe bariery cieplne stosowane są do ochrony powierzchni elementów części gorącej silnika lotniczego np. łopatek turbiny pierwszego stopnia, elementów komory spalania itp.

#### Przykłady współpracy z przemysłem lotniczym Collaboration with aviation industry

W ramach zadania badawczego aluminizowanie metodą VPA wykonano we współpracy z WSK PZL-Rzeszów SA,

#### Wskaźniki realizacji celów projektu Indicators of the project

#### Publikacje

Góral, M., Pytel, M., Filip, R., Sieniawski, J., *The influence of turbine blade geometry and process parameters on the structure of zirconium modified aluminide coatings deposited by cvd method on the zirconium nickel superalloy*, Diffusion and Defect Data Pt. B: Solid State Phenomena 197 , pp. 58-63, 2013

R. Filip, A. Nowotnik, M. Góral, *Zirconia Modified Aluminide Coatings Deposited by VPA and CVD Methods* Solid State Phenomena (Volumes 203 - 204), pp 220-223, 2013

#### Prace mgr, dr hab.

#### Prace magisterskie planowane

Maciej Masłyk : *Mikrostruktura oraz odporność na utlenianie powłokowych barier cieplnych z międzywarstwą typu MeCrAlY poddanych aluminizowaniu metodą CVD*. Promotor: dr inż. Marek Góral, 2013 r.

Mateusz Maliniak : *Odporność na cykliczne utlenianie dyfuzyjnych warstw aluminidkowych modyfikowanych cyrkonem*. Promotor: dr inż. Marek Góral, 2013 r.