Projekt kluczowy
Nowoczesne technologie materiałowe stosowane w przemyśle lotniczym

INNOWACYJNA GOSPODARKA
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI FUNDUSZ ROZWOJU REGIONALNEGO

SPOTKANIE PANELI EKSPERTÓW
28-29 Czerwca 2010

ZB 10

Nowoczesne pokrycia barierowe na krytyczne części silnika

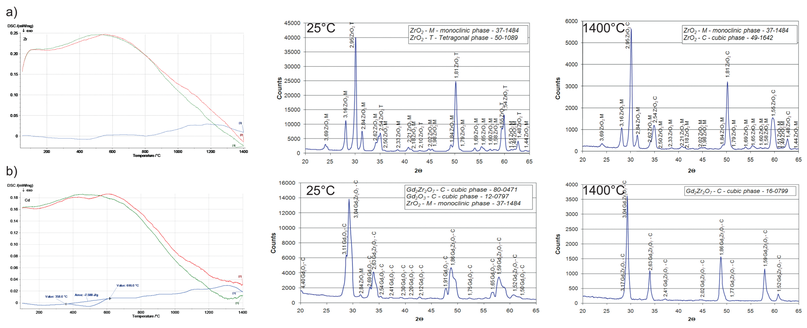
Politechnika Śląska, Politechnika Warszawska, Politechnika Rzeszowska, Politechnika Lubelska, Uniwersytet Rzeszowski

Wyniki badań

Badania właściwości fizycznych nowych materiałów ceramicznych oraz powłok TBC zawierających te materiały m.in. Re2Zr2O7 o strukturze pyrochlore modyfikowanych pierwiastkami ziem rzadkich(La, Gd, Nd, Sm, Eu) i mniejszym przewodnictwie cieplnym niż obecnie stosowane materiały na bazie tlenku cyrkonu

Wt.%	Zr	Gd	Y	Al	Si	Cu	Ti	S	C
$ZrO_2x8Y_2O_3$	80,63	-	6,10	0,17	<0,10	<0,01	<0,067	0,004	0,018
$Gd_2Zr_2O_7$	28,5	59,7	0,068	0,088	<0,10	<0,01	<0,005	0,002	0,006

Rys 1. Wyniki badań ciepła właściwego oraz badań dyfuzyjności cieplnej proszków 8YSZ i $Gd_2Zr_2O_7$

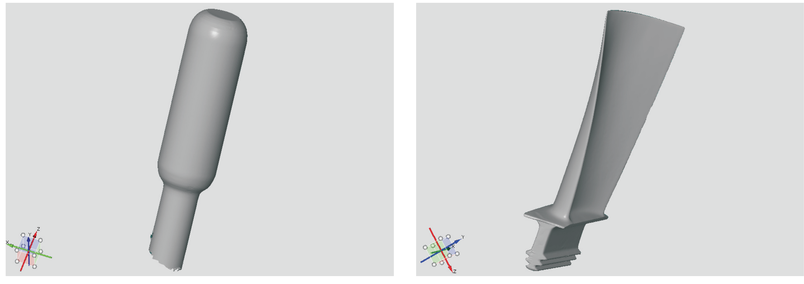


Rys. 2. Wyniki badań kalorymetrycznych proszku a) 8YSZ, b) $Gd_2Zr_2O_7$ oraz wyniki badań składu fazowego proszków w stanie wyjściowym i po badaniach DSC.

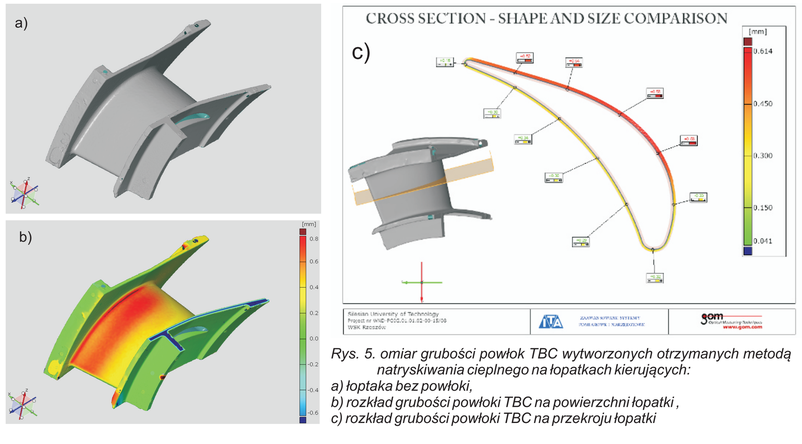
Celem prowadzonych badań było określenie podstawowych właściwości cieplnych proszków przeznaczonych do natryskiwania metodą plazmową gradientowych warstw typu TBC. Badaniom poddano proszek konwencjonalny typu $ZrO_2x8Y_2O_3$ oraz proszek cyrkonia nowy typu $Gd_2Zr_2O_7$. Przeprowadzone analizy pozwoliły na stwierdzenie bardzo korzystnych właściwości cieplnych nowego typu proszku ceramicznego. Jego dyfuzyjność cieplna była niższa o ok. 30% w zakresie temperatury do 750°C od proszku konwencjonalnego, natomiast powyżej tej temperatury dyfuzyjność cieplna obu proszków zbliżała się do siebie, co wynika z dominującej skandowej radiacyjnej transportu ciepła. Badania kalorymetryczne ciepła właściwego wykazały również niższa wartość tego parametru dla proszku gazolinowego, co znajduje przekład bezpośrednio na mniejszą wartość przewodnictwa cieplnego w całym zanalizowanym zakresie temperatury.
Badania ciepła właściwego oraz badania DSC nie wykazały jednoznacznych efektów cieplnych w obu proszkach analizowanych osobno oraz po wymieszaniu, wskazujących na przebieg reakcji chemicznych lub przemian fazowych. Nie mniej jednak badania rentgenowskie składu fazowego wykazały pewne zmiany związane z pojawieniem się fazy kubicznej ZrO2 oraz zanikiem kubicznych tlenków typu Gd_2O_3. Jednakże najbardziej istotna obserwacją uzyskana na podstawie analizy krzywych DSC jest brak efektów cieplnych wskazujących na reakcje pomiędzy składnikami obu proszków. Ma to zasadnicze znaczenie z punktu widzenia stabilności składu fazowego warstw gradientowych TBC, w których ceramiczną warstwę pośrednia stanowi konwencjonalny YSZ a warstwa zewnętrzna zbudowana jest z cyrkonianu typu $Gd_2Zr_2O_7$ o zdecydowani niższym przewodnictwie cieplnym.

Opracowanie parametrów technologicznych procesu powłok TBC metodą natryskiwania cieplnego z zastosowaniem nowoczesnej aparatury TRIPLEX oraz materiałów ceramicznych.

Rys. 3. Aparatura do pomiaru cech geometrycznych - GOM ATOS SO



Rys. 4. Modele elementów uzyskanych podczas prac wiązanych z opanowaniem techniki skanowania 3D



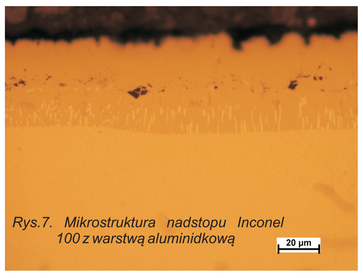
Rys. 5. omiar grubości powłok TBC wytworzonych otrzymanych metodą natryskiwania cieplnego na łopatkach kierujących:
a) łoptaka bez powłoki,
b) rozkład grubości powłoki TBC na powierzchni łopatki ,
c) rozkład grubości powłoki TBC na przekroju łopatki

Wyniki badań

Opracowanie podstaw technologii oraz parametrów technologicznych wytwarzania nowych modyfikowanych powłok aluminidkowych metodą CVD, w tym podpowłokowych barier cieplnych stanowiących alternatywę dla stosowanych międzywarstw typu MeCrAlY, na łopatki turbin.

Bariery cieplne to pokrycia z powodzeniem stosowane na elementy silników lotniczych. Wytwarzane są one zazwyczaj na żarowytrzymałych stopach niklu, lecz ostatnio wprowadzono próby ich osadzania również na nadstopach na osnowie faz miedzymetalicznych. Powłoki te pozwalają na obniżenie temperatury elementów gorących silnika o ok. 150°C. Ich zewnętrzna warstwa ceramiczna nie zabezpiecza jednak ochrony przed korozją gazową, i z tego względu posiadają one budowę wielowarstwową. W przypadku żarowytrzymałych stopów na osnowie niklu jako warstwę pośrednią stosuje się pokrycia aluminidkowe wytwarzane metodą CVD. Zewnętrzną warstwę stanowi zwykle tlenek cyrkonu stabilizowany itrem. Powlokę tą wytwarza się przy zastosowaniu techniki natrysku plazmowego pod ciśnieniem atmosferycznym (APS) lub pod obniżonym ciśnieniem (LPPS). W prowadzanych badaniach nad zastosowaniem powłokowych barier cieplnych na stopach niklu jednym z istotnych problemów do rozwiązania jest przyczepność ceramicznej powłoki do podłoża w wysokiej temperaturze (950-1000°C) oraz właściwości eksploatacyjne międzywarstwy typu Ni|Al, której wytwarzanie prowadzono w procesie zapewniającym modyfikację składu chemicznego za pomocą hafnu.

Proces niskoaktywny prowadzony w temperaturze 1050 ºC i w czasie 8h przy ciśnieniu 150 hPa
Badania mikrostruktury i głębokości poszczególnych stref warstwy aluminidkowej prowadzono dla wybranych superstopów niklu i przy ustalonych wartościach parametrów technologicznych procesu aluminidkowania. Celem badań było określenie pływu rodzaju materiału podłoża (gatunku stopu, jego składu fazowego i chemicznego) na proces wytwarzania warstwy aluminidkowej (ocena mikrostruktury, głębokości poszczególnych stref, składu chemicznego).



Rys.7. Mikrostruktura nadstopu Inconel 100 z warstwą aluminidkową 20 µm

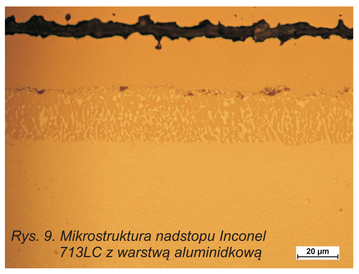
Tabela 1 Głębokość warstwy aluminidkowej wytworzonej na podłożu z nadstopu niklu Inconel 100, µm

Numer pomiaru	Strefa dyfuzyjna	Strefa zewnętrzna	Całkowita głębokość
1	20,6	21,51	42,11
2	20,26	20,0	42,26
3	17,9	23,31	41,21
4	25,11	22,26	47,37
5	20,3	19,85	40,15
6	23,46	24,36	47,82
Wartość średnia	21,27	21,88	43,49

Rys. 8. Mikrostruktura nadstopu Mar M247 z warstwą aluminidkową 20 µm

Tabla 2. Głębokość warstwy aluminidkowej wytworzonej na podłożu z nadstopu niklu MAR M247, µm

Numer pomiaru	Strefa dyfuzyjna	Strefa zewnętrzna	Całkowita głębokość
1	18,95	19,1	38,05
2	21,21	15,18	36,39
3	18,8	21,35	40,15
4	14,74	22,86	37,6
5	18,8	21,35	40,15
6	19,1	19,25	38,35
Wartość średnia	18,6	19,85	38,45

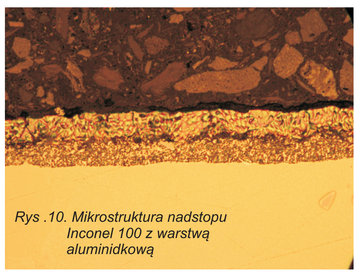


Rys. 9. Mikrostruktura nadstopu Inconel 713LC z warstwą aluminidkową 20 µm

Tabela 3. Głębokość warstwy aluminidkowej wytworzonej na podłożu z nadstopu niklu Inconel 713 LC, µm

Numer pomiaru	Strefa dyfuzyjna	Strefa zewnętrzna	Całkowita głębokość
1	20,90	23,31	48,28
2	20,90	24,96	49,03
3	20,45	19,40	47,52
4	20,45	22,56	50,23
5	20,90	23,46	49,33
6	24,66	30,53	45,27
Wartość średnia	21,38	24,04	48,26

Proces wysokoaktywny prowadzony w temperaturze 1020 ºC i w czasie 4h przy ciśnieniu 150 hPa



Rys .10. Mikrostruktura nadstopu Inconel 100 z warstwą aluminidkową

Tabela 4. Głębokość warstwy aluminidkowe wytworzonej na podłożu z nadstopu niklu Inconel 100, m

Numer pomiaru	Strefa dyfuzyjna	Strefa zewnętrzna	Całkowita głębokość
1	11,88	12,78	24,66
2	11,73	10,68	22,41
3	14,29	10,83	25,12
4	13,38	12,64	26,02
5	13,69	12,48	26,17
6	16,39	9,18	25,57
Wartość średnia	13,56	11,43	24,99

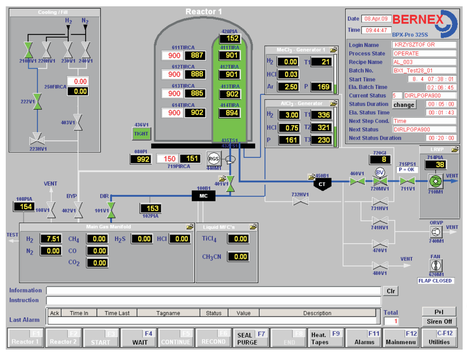
Rys. 11. Mikrostruktura nadstopu Inconel 625 z warstwą aluminidkową 20 µm

Tabela 5. Głębokość warstwy aluminidkowej wytworzonej na podłożu z nadstopu niklu Inconel625, µm

Numer pomiaru	Strefa dyfuzyjna	Strefa zewnętrzna	Całkowita głębokość
1	20	13,84	33,84
2	21,21	11,27	32,48
3	19,7	9,93	29,63
4	20,09	12,39	32,48
5	18,35	9,17	27,52
6	23,91	8,72	32,63
Wartość średnia	20,54	10,89	31,43

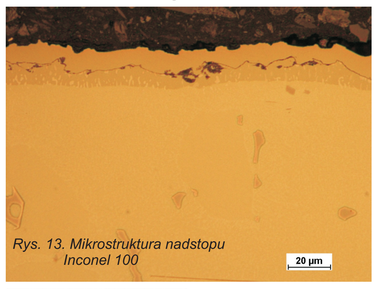
Opracowanie założeń dla procesu wytwarzania powłok aluminidkowych modyfikowanych Hf. Analiza efektów modyfikacji

Proces modyfikacji warstw aluminidkowych wymaga uruchomienia dodatkowego generatora zewnętrznego. Generator ten zawiera granule hafnu i jest aktywowany w wydzielonym zespole instalacji za pomocą aktywnego gazu HCl oraz gazu nośnego H_2. Uruchomienie linii generatora zewnętrznego wymaga modyfikacji programu technologicznego dla procesu aluminidkowania. Analizie muszą być poddane wartości wszystkich parametrów istotnych w czasie wytwarzania powłoki aluminidkowej: temperatura w reaktorze, w generatorze zewnętrznym AL., w generatorze zewnętrznym Hf, ciśnienie i natężenia przepływów gazów reaktywnych i obojętnych. (nośnych), wartości temperatury w odpowiednich segmentach aktywowanych termicznie oraz moment aktywacji i czas oddziaływania w trakcie procesu aluminidkowania.



Rys .12 Parametry procesu w trakcie wytwarzania warstwy aluminidkowej modyfikowanej Hf

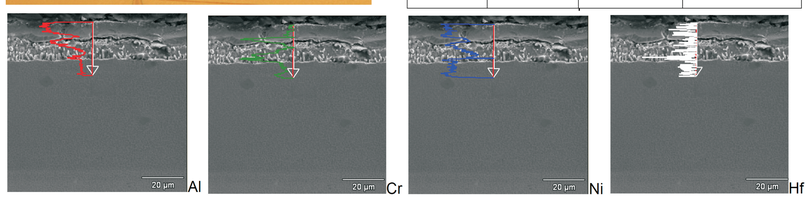
Proces CVD prowadzony w temperaturze 1020 ºC i w czasie 3h przy ciśnieniu 150 hPa po modyfikowaniu hafnem



Rys. 13. Mikrostruktura nadstopu Inconel 100 20 µm

Tabela 6. Głębokość warstwy aluminidkowej wytworzonej na podłożu z nadstopu niklu Inconel 100, µm

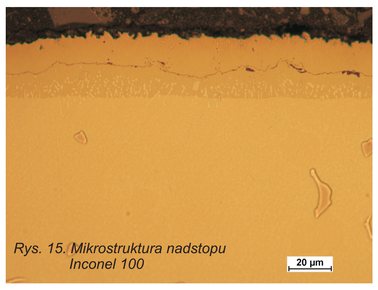
Numer pomiaru	Strefa dyfuzyjna	Strefa zewnętrzna	Całkowita głębokość
1	7,74	10,2	17,94
2	10,58	8,6	19,18
3	8,64	7,6	16,24
4	9,98	8,2	18,18
Wartość średnia	9,235	8,65	17,885



	Al-K	Ti-K	Cr-K	Co-K	Ni-K	Mo-L	Hf-L
IN 100 Hf_%	21.76	2.86	6.12	11.76	57.64	0.94	0.74

Rys. 14. Rozmieszczenie pierwiastków w warstwie aluminidkowej

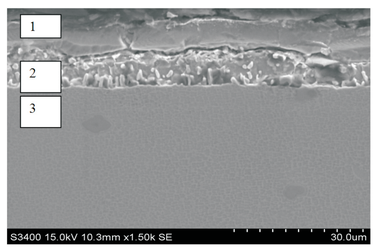
Proces CVD prowadzony w temperaturze 1020 ºC i w czasie 6h przy ciśnieniu 150 hPa po modyfikowaniu hafnem

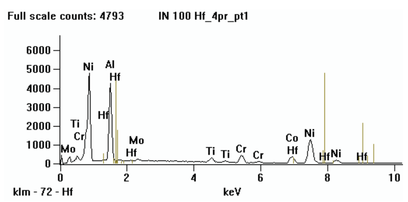


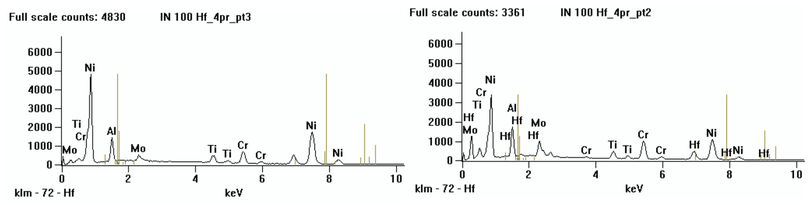
Rys. 15. Mikrostruktura nadstopu Inconel 100 20 µm

Tabela 7. Głębokość warstwy aluminidkowej wytworzonej na podłożu z nadstopu niklu Inconel 100, µm

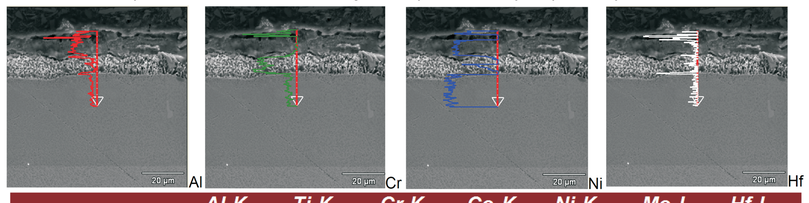
Numer pomiaru	Strefa dyfuzyjna	Strefa zewnętrzna	Całkowita głębokość
1	9,96	18,5	28,46
2	8	20,93	28,93
3	12,81	15,65	28,46
4	10,28	20,5	30,78
Wartość średnia	10,2625	18,895	29,1575







Rys. 16. Badania składu chemicznego warstwy aluminidkowej modyfikowanej hafnem



	Al-K	Ti-K	Cr-K	Co-K	Ni-K	Mo-L	Hf-L
IN 100 Hf_%	19.73	2.77	6.30	11.26	56.64	0.89	2.41

Rys. 17. Rozmieszczenie pierwiastków w warstwie aluminidkowej

Wnioski

- Badania mikrostruktury warstwy aluminidkowej wytworzonej na podłożu stopów niklu w procesach CVD wykazały obecność dwóch stref - zewnętrznej powstałej skutkiem procesu osadzania aluminium i wewnętrznej dyfuzyjnej. Głębokość poszczególnych stref zależy od parametrów procesu, w szczególności wzrost czasu trwania zasadniczego etapu procesu CVD powodował zwiększenie głębokości warstwy.
- Badania składu chemicznego prowadzone w obrębie warstwy aluminidkowej wykazały obecność pierwiastków wchodzących w skład stopu – materiału podłoża. Ponadto stwierdzono fluktuację zawartości niklu jako efekt jego dyfuzji (w procesie niskoaktywnym główny mechanizm dyfuzyjny) oraz wzrost zawartości aluminium wskutek procesu jego osadzania na powierzchni i dyfuzji dordzeniowej.
- Opracowany proces aluminidkowania z wykorzystaniem modyfikacji hafnem warstwy aluminidkowej pozwolił na uzyskanie warstwy w której zawartość Hf wynosiła do 2,4 % mas. (strefa przypowierzchniowa warstwy aluminidkowej wytworzonej na podłożu stopu Inconel 100). Zawartości hafnu pozwalają przypuszczać o pozytywnym efekcie modyfikacji, co zostanie potwierdzone w przyszłych , planowanych badaniach mikrostruktury i właściwości warstw aluminidkowych modyfikowanych hafnem.

PROJEKT WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ ZE ŚRODKÓW EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO