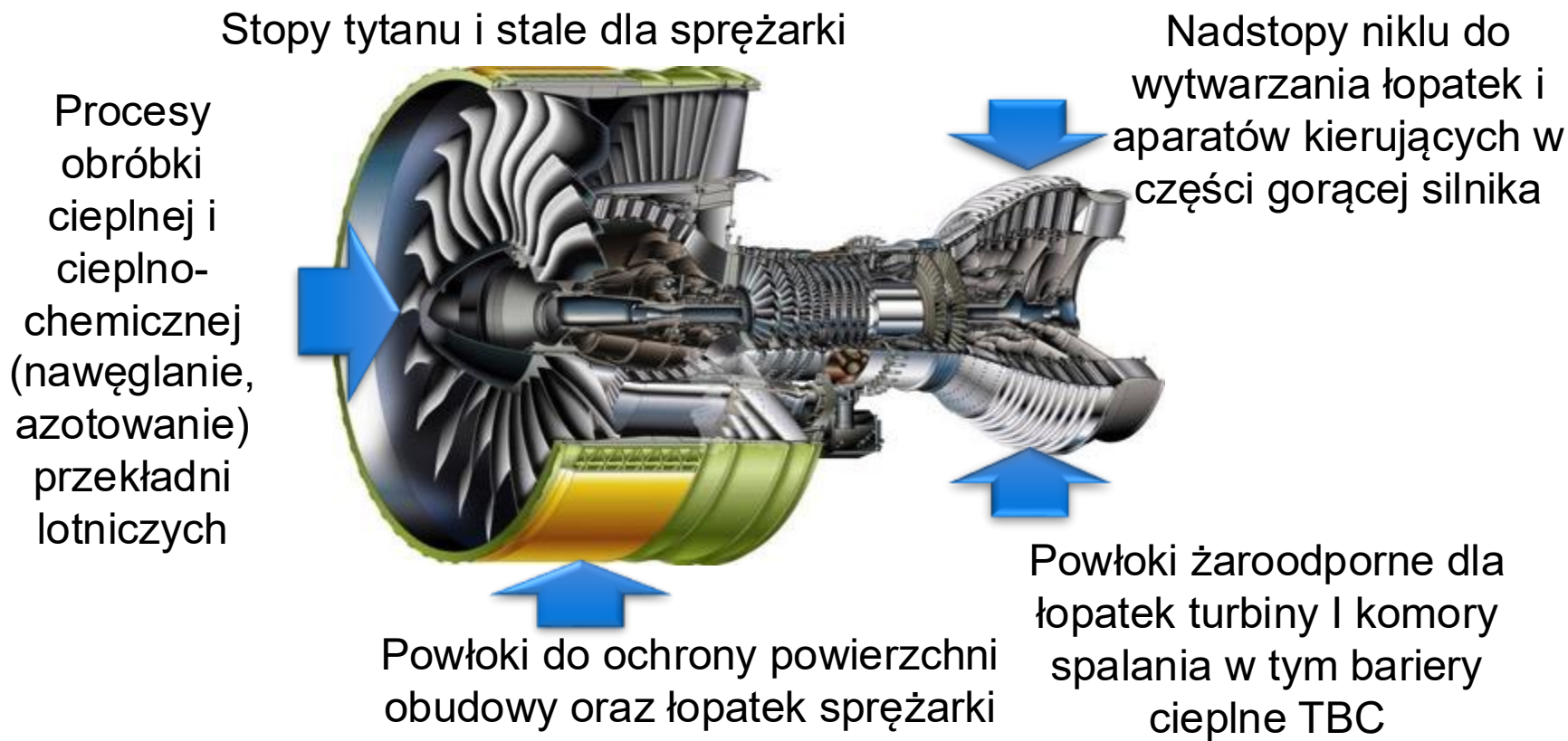
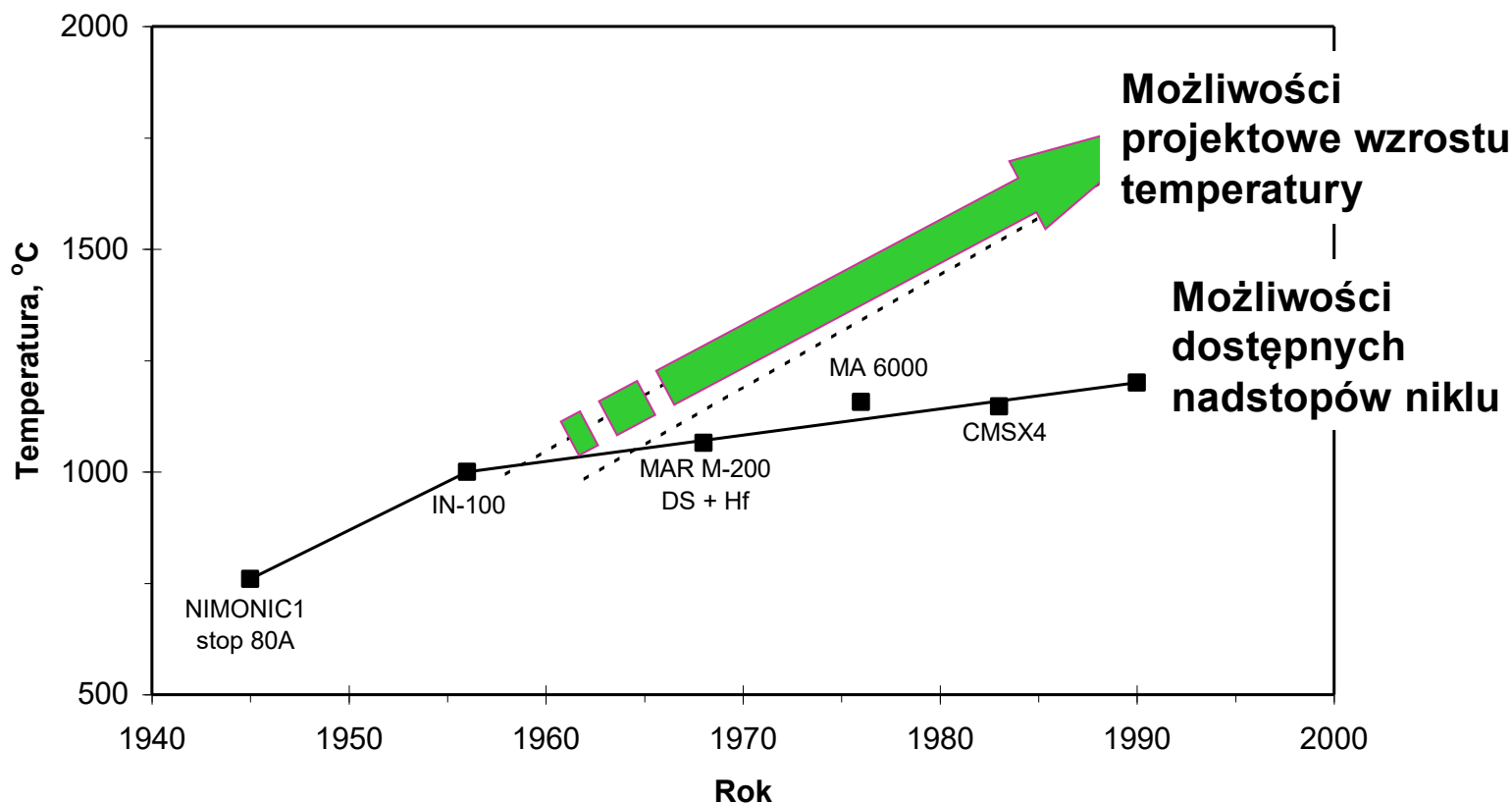


***DYFUZYJNE WARSTWY
ALUMINIDKOWE
W TECHNICIE LOTNICZEJ***

Materiały i powłoki w silniku lotniczym

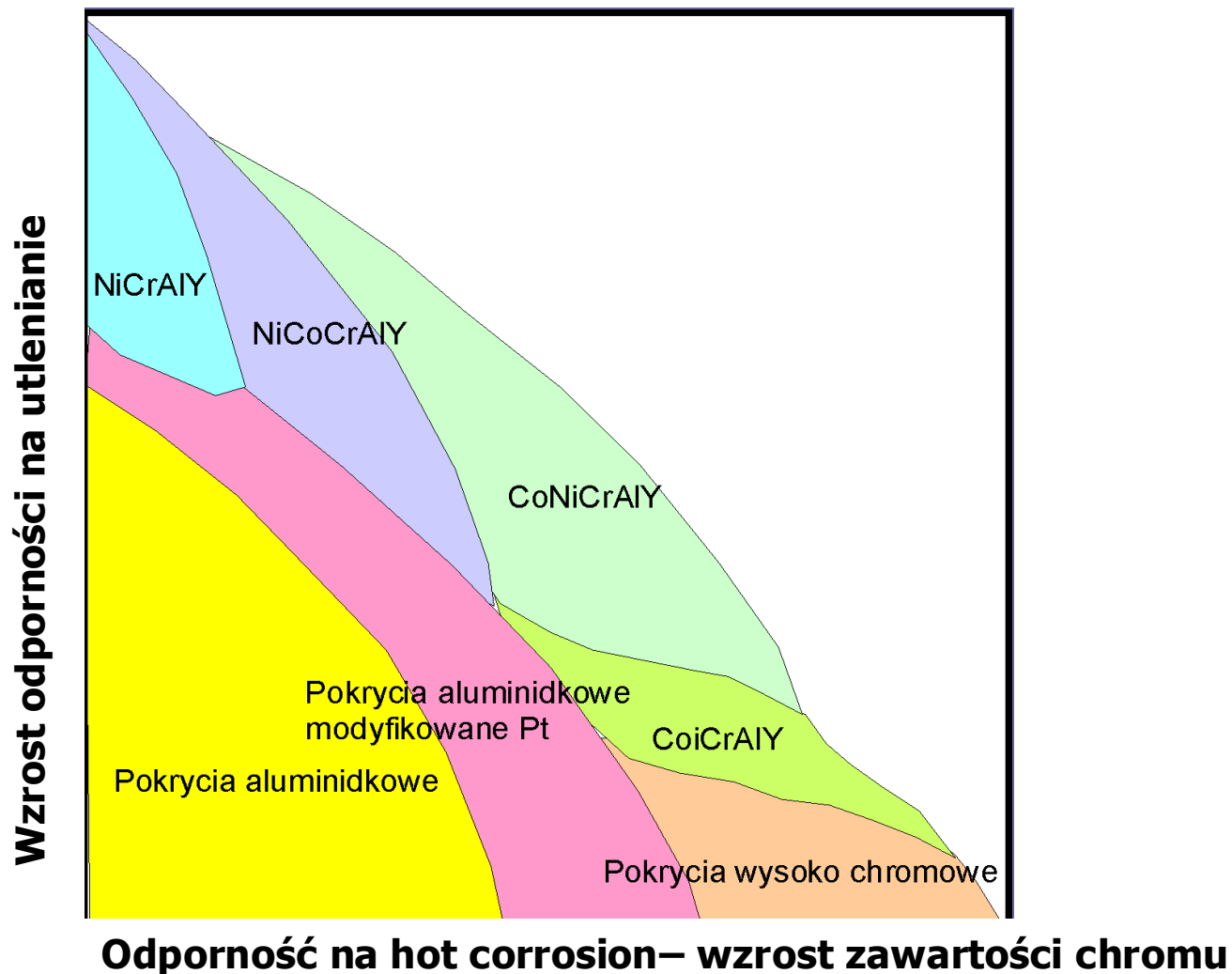


ROZWÓJ STOPÓW ŻAROWYTRZYMAŁYCH ORAZ MOŻLIWOŚCI UZYSKANIA TEMPERATURY GAZÓW WYLOTOWYCH

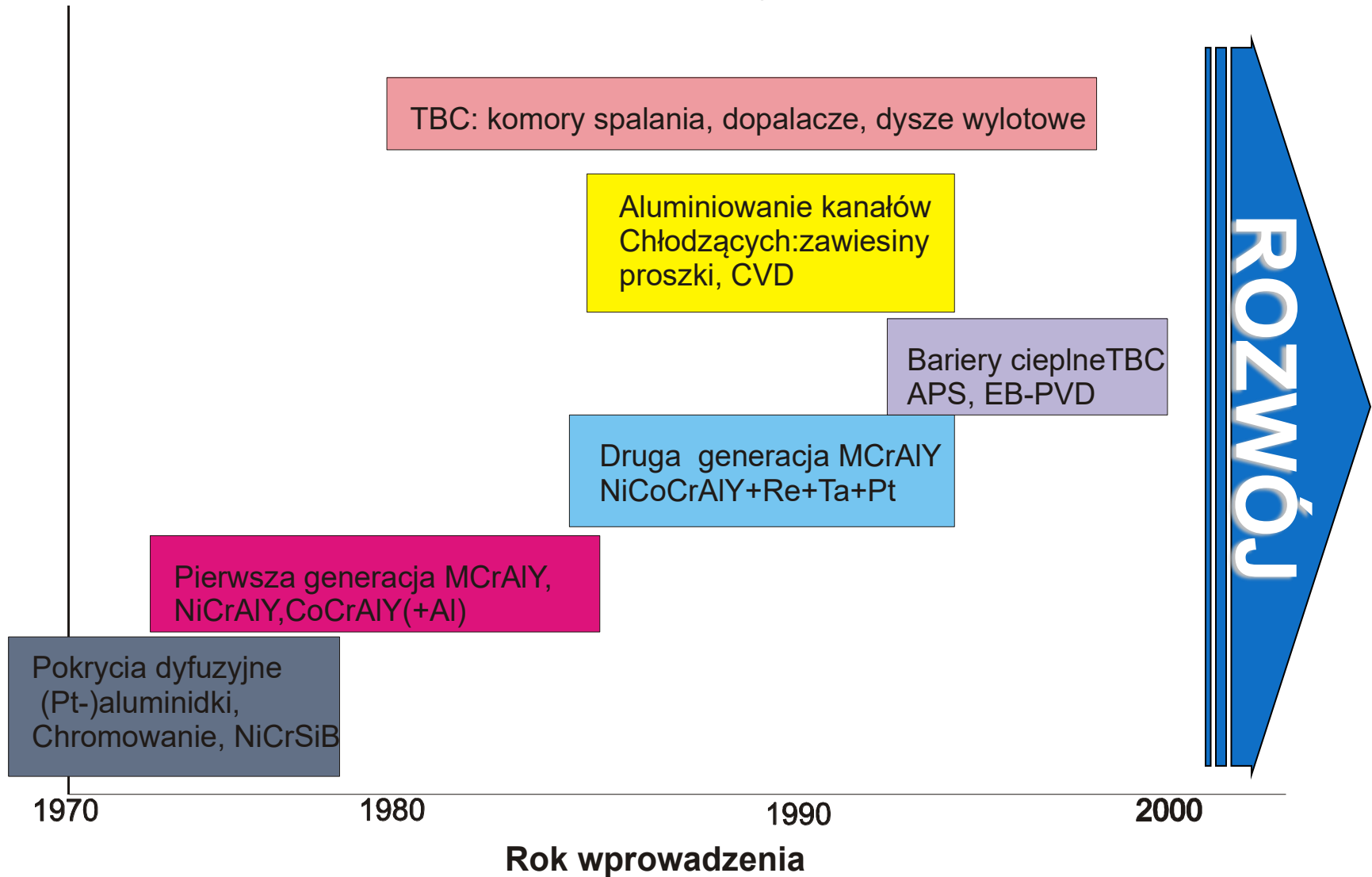


(A.K.Koul et al)

Warstwy i powłoki żaroodporne – kryteria zastosowania



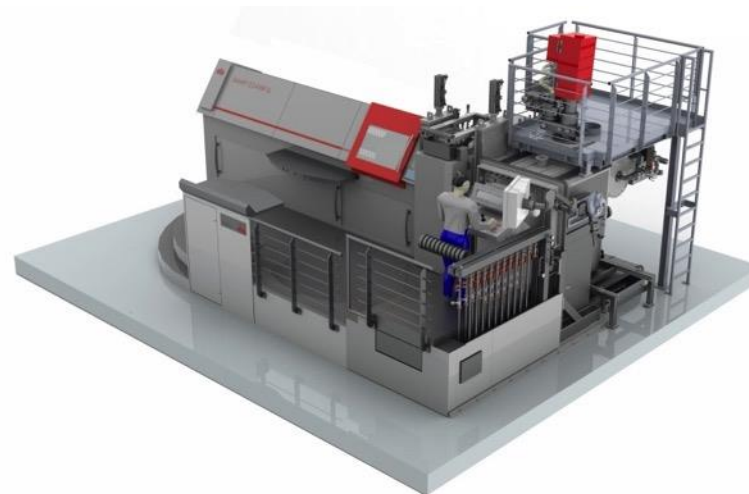
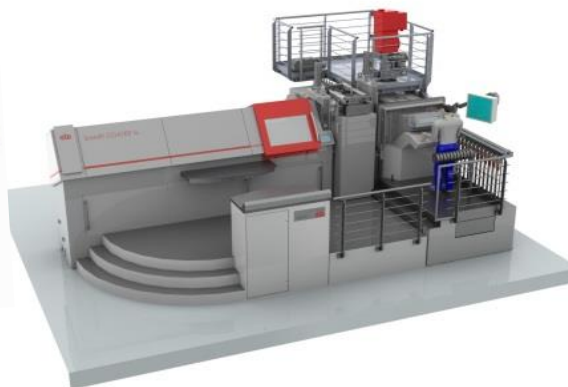
Rozwój technologii powłok i warstw żaroodpornych



URZĄDZENIE ALD SMART COATER DO WYTWARZANIA POWŁOK CERAMICZNYCH METODĄ EB-PVD

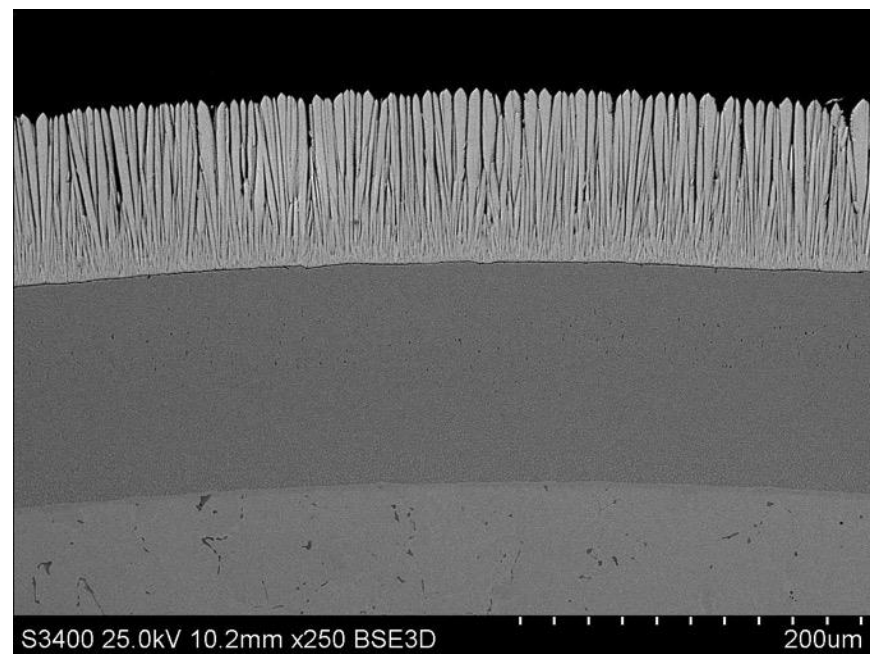
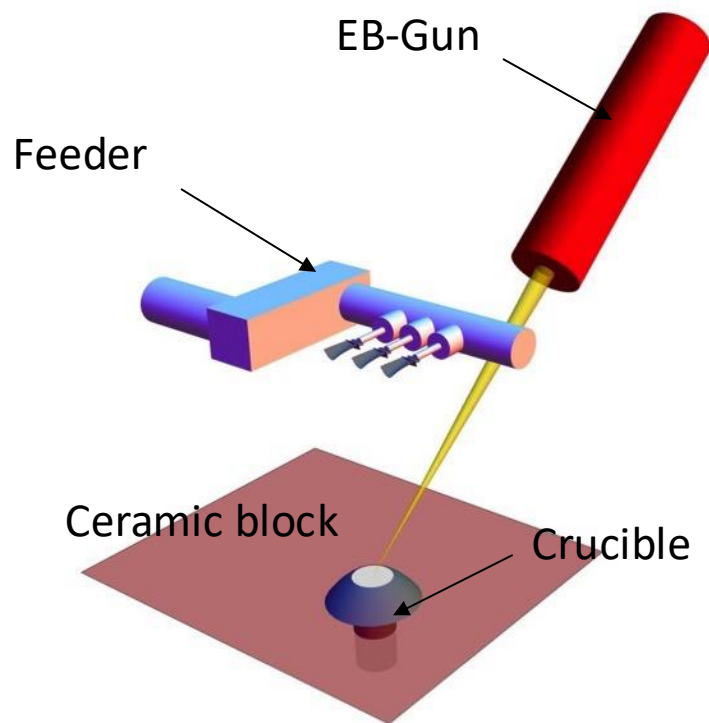


PODSTAWOWE INFORMACJE O URZĄDZENIU SMART COATER



- ✓ Minimalne ciśnienie w komorze roboczej 10^{-5} mbar,
- ✓ Gazy procesowe: argon, tlen
- ✓ Temperatura podgrzewania łopatek w próżni : 950 – 1200°C,
- ✓ Typowy czas procesu 20 min,
- ✓ Średnia szybkość osadzania. 6 $\mu\text{m}/\text{min}$.

PODSTAWOWE INFORMACJE O URZĄDZENIU SMART COATER



Powłoka TBC z międzywarstwą
NiCrAlY oraz powłoką YSZ (EB-PVD)

SYSTEM LPPS-HYBRID DO WYTWARZANIA POWŁOK CERAMICZNYCH METODĄ PS-PVD

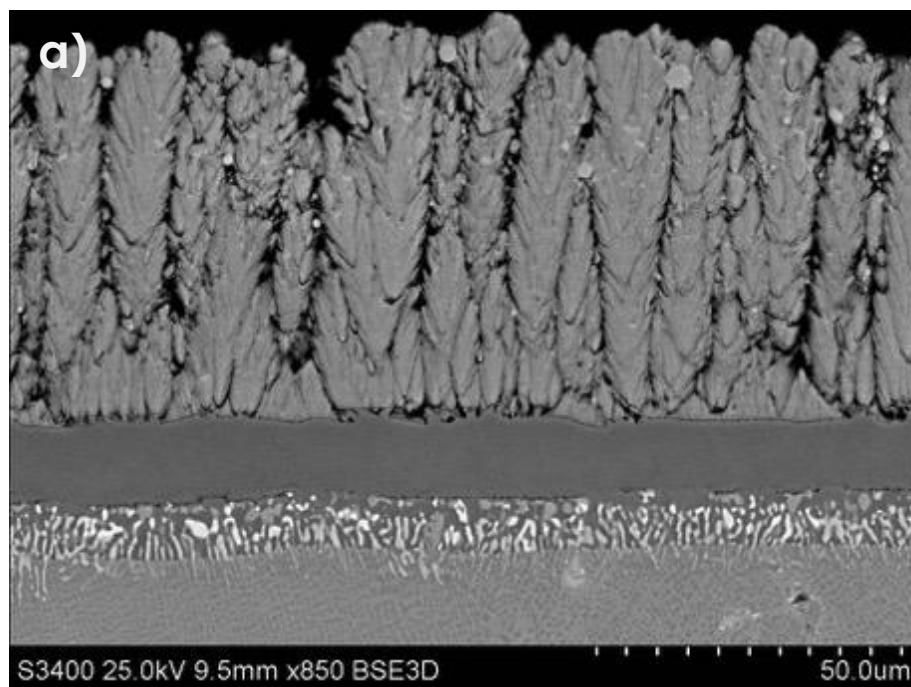


APS

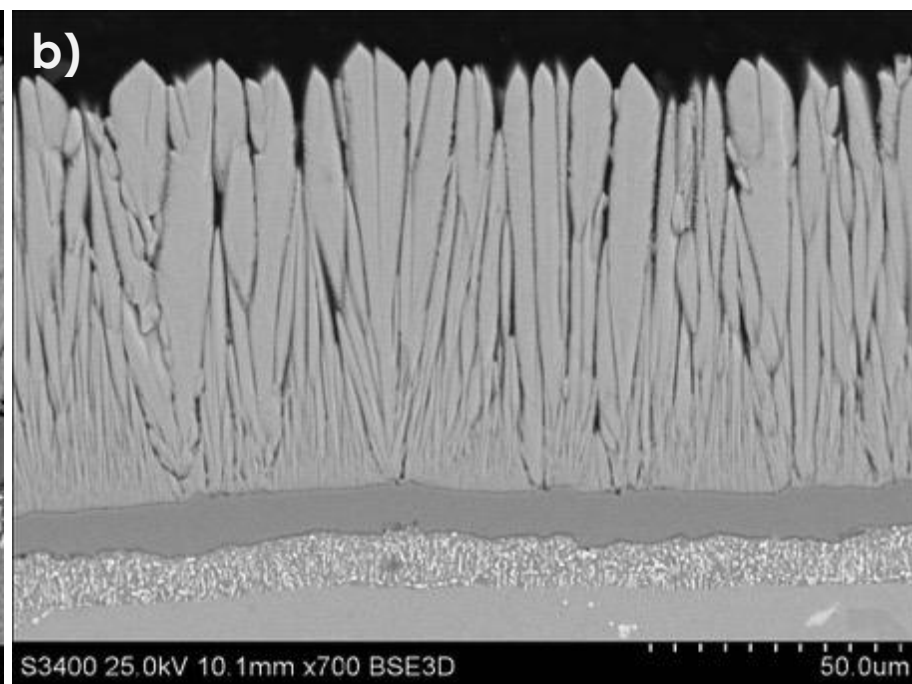
LPPS

LPPS-TF

PRZYKŁADY POWŁOK DLA ŁOPATEK TURBIN

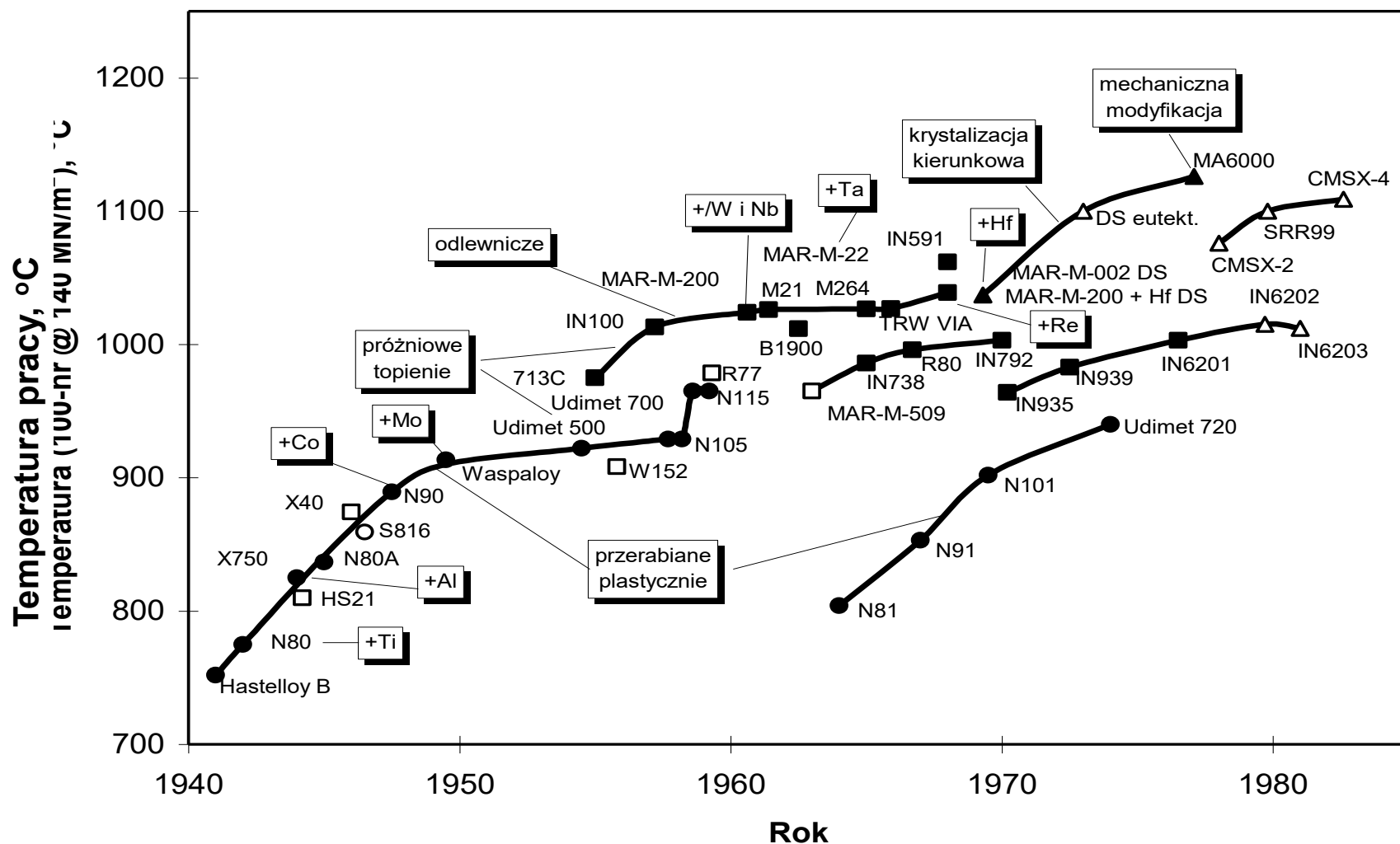


PS-PVD



EB-PVD

Rozwój nadstopów niklu na elementy turbin gazowych oraz technologii ich wytwarzania



Wymagane właściwości nadstopów niklu stosowanych do wytwarzania elementów turbin gazowych i silników lotniczych

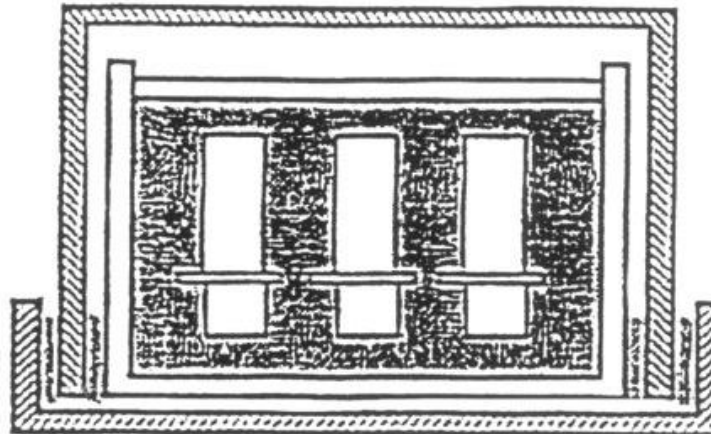
turbina wymagane właściwości	stacjonarna	lotnicza
pełzanie	> 50 000 h	> 4 000 h
zmęczenie cieplne	> 3 000 cykli	>20 000 cykli
utlenianie	> 50 000 h	> 20 000 h
hot corrosion	> 50 000 h	> 20 000 h
stabilność struktury	> 50 000 h	> 20 000 h
wielkość elementu	100-500 mm	50 - 300 mm
masa elementu	500 - 5 000 g	50 - 500 g



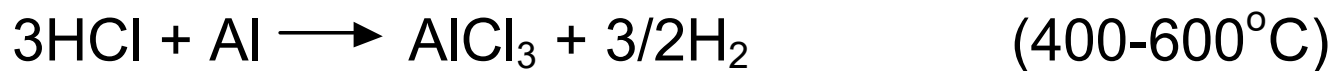
Aluminiowanie
metodą
kontaktowo-gazową
(Aliterowanie)
Pack aluminizing
Pack cementation

Podstawowe cechy aluminiowania metodą kontaktowo-gazową

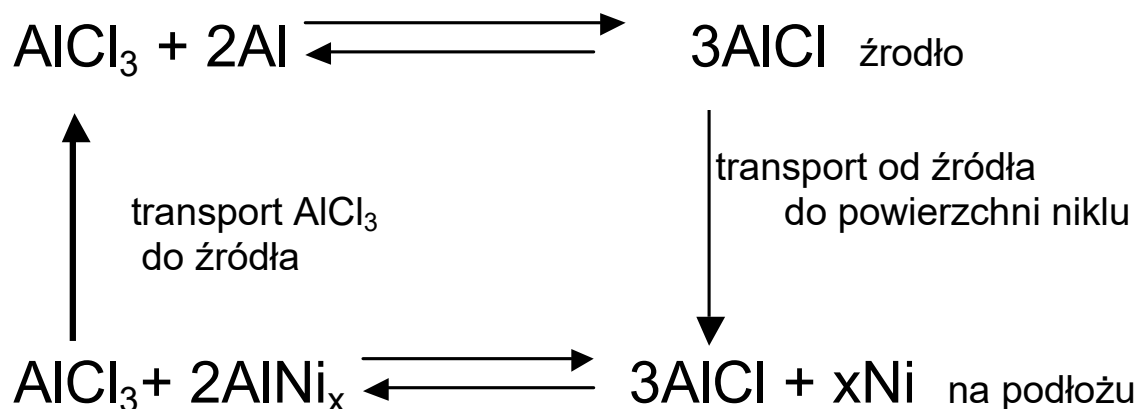
- 1. Aluminiowane części umieszczane są bezpośrednio w skrzynce metalowej wypełnionej proszkiem***
- 2. Składniki proszku: źródło Al (proszek Al, Al-Fe, Al-Co), wypełniacz (Al_2O_3), aktywator halogenkowy (NH_4Cl , AlCl_3)***
- 3. Skrzynka umieszczona w piecu komorowym w temperaturze 900-1100°C, czas procesu, 4-12h***
- 4. Proces nisko lub wysoko aktywny – zależnie od dominującego kierunku dyfuzji***



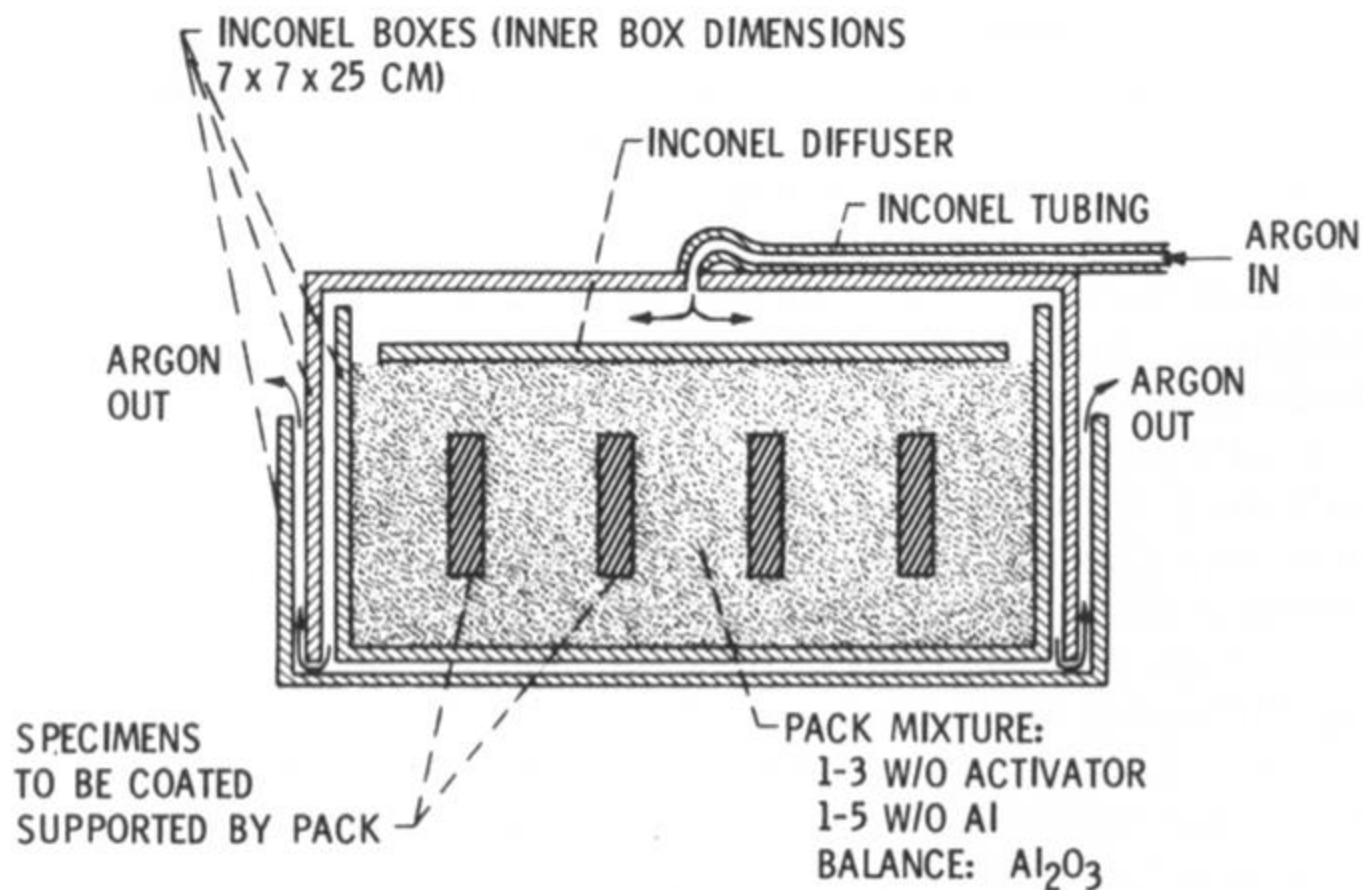
Reakcje prowadzące do wytworzenia atmosfery reakcyjnej



Schemat reakcji z materiałem podłoża-nadstopem niklu



ZAŁOŻENIA METODY KONTAKTOWO- GAZOWEJ

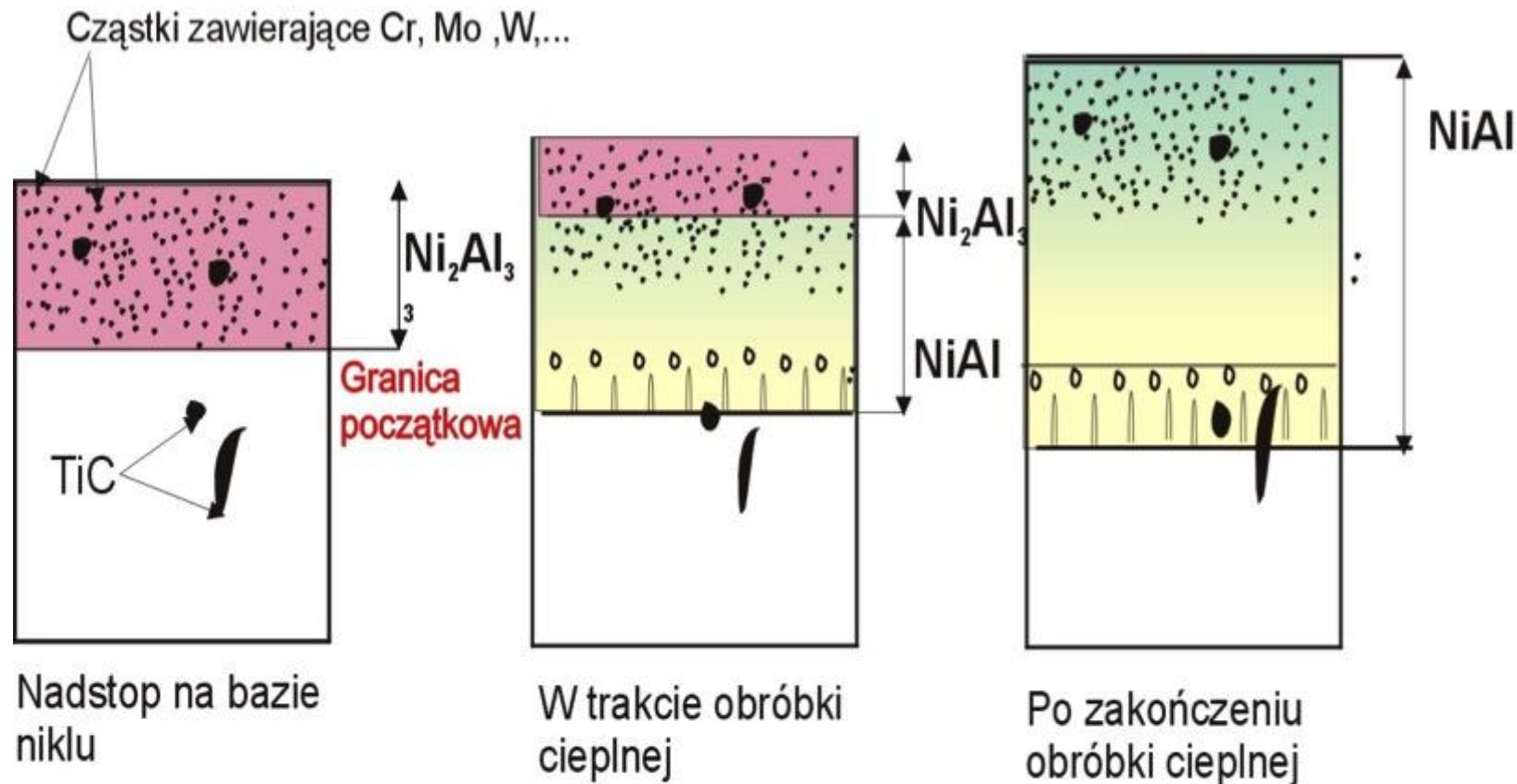


TECHNOLOGIA ALUMINIOWANIA METODĄ KONTAKTOWO-GAZOWĄ

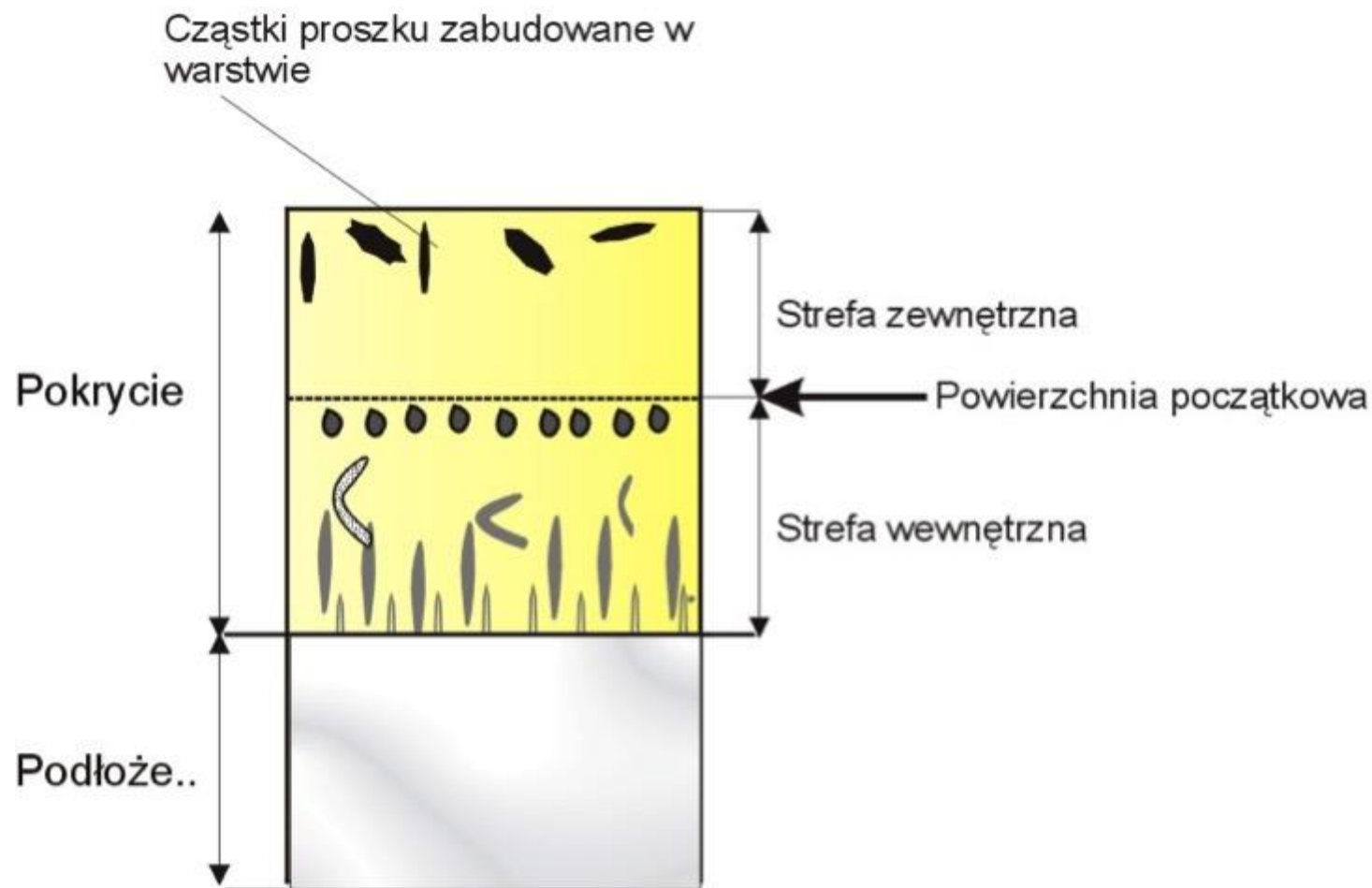
Typowa technologia otrzymywania dyfuzyjnych pokryw metodą proszkową jest następująca :

- dokładne mieszanie składników mieszaniny
- nasypanie na dno kontenera warstwy proszku o grubości 20-30 mm
- ułożenie pokrywanych elementów zasypując je proszkiem w taki sposób aby nad
- detalami znajdowała się warstwa proszku o grubości 20-30 mm
- zamykanie kontenera pokrywką
- uszczelnienie pojemnika w celu zamknięcia dostępu powietrza z atmosfery.
- Realizowane jest to poprzez zakrycie szkłem ołowiowym lub przez stosowanie atmosfer ochronnych (argon, wodór)

Schemat tworzenia się warstwy aluminidkowej na podłożu nadstopu niklu w wyniku przeważającej dordzeniowej dyfuzji aluminium – proces wysokoaktywny



Schemat tworzenia się warstwy aluminidkowej na podłożu nadstopu niklu w wyniku przeważającej odrdzeniowej dyfuzji niklu – proces niskosokoaktywny



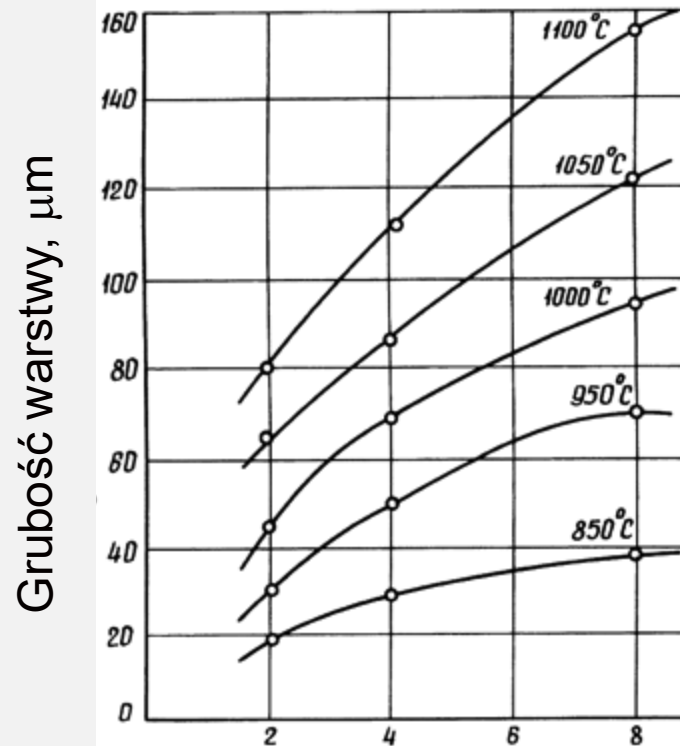
Ważne cechy procesu

- 1. Aluminium jest transportowane do powierzchni poprzez pary halogenku**
- 2. W wyniku reakcji na powierzchni powstają fazy międzymetaliczne układu Ni-Al**
- 3. Dostarczanie aluminium do powierzchni podłoża- nadstopu zależy od ilości dostępnego niklu. Reakcje te nazywane są „reakcjami samowyrównywania”**
- 4. Proces osadzania w wyniku bezpośredniego kontaktu (np. topienie aluminium)**

Wady metody kontaktowo-gazowej

1. Niska przewodność cieplna proszku (Al_2O_3) - długi czas nagrzewania i chłodzenia
2. Duża ilość nagrzewanego wsadu – duże zużycie energii
3. Ograniczenie możliwości obróbki cieplnej stopów
4. Konieczność regeneracji proszku
5. Zagrożenie dla środowiska przez wydzielanie zanieczyszczeń chlorków, fluorków oraz pyłów.
6. Utrudniona możliwość wprowadzenia do składu warstw innych pierwiastków oprócz aluminium (np. Si, Cr)

Kinetyka wzrostu warstwy aluminidkowej



Czas procesu

Warunki procesu: 98% proszek Al-Fe (50-50), Aktywator NH_4Cl (2% mas.), czas 4h

KLASYFIKACJA AKTYWNOŚCI PROCESÓW ALUMINIOWANIA

<i>Aktywność źródła aluminium</i>	<i>Fazy tworzące się w strefie zewnętrznej warstwy aluminidkowej, zawartość Al w strefie zewnętrznej (%)</i>
Wysoka	$\text{NiAl}_3, \text{Ni}_2\text{Al}_3$; >40% Al
Średnia	NiAl ; 32-38 % Al
Niska	NiAl , $\text{NiAl} + \text{Ni}_3\text{Al}$; <31% Al

***Aluminiowanie
metodą
gazową bezkontaktową
Out of pack
Vapour Phase aluminizing (VPA)***

ZAŁOŻENIA METODY GAZOWEJ

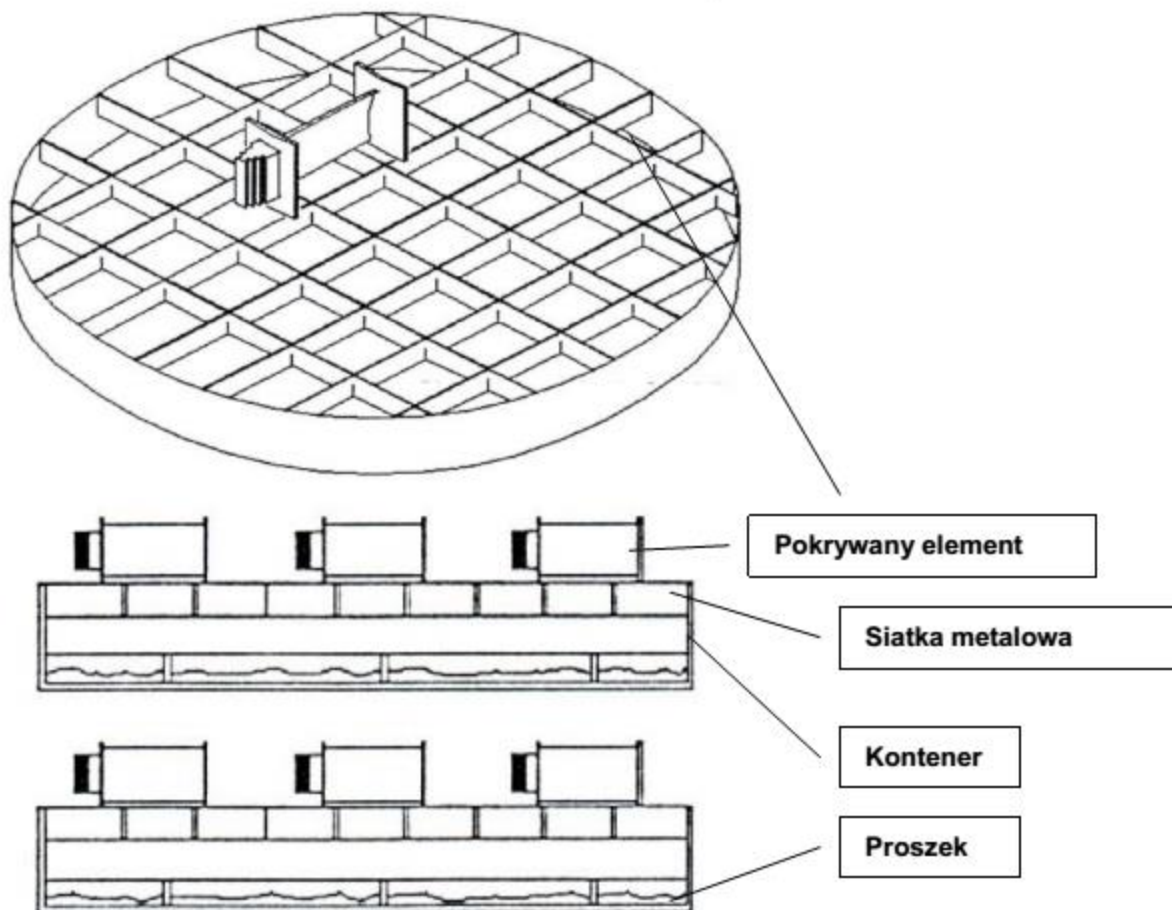
- Jest rozwinięciem metody kontaktowo – gazowej
- Podstawowym założeniem tej metody jest **oddzielenie pokrywanych elementów od mieszaniny proszkowej.**
- Części umieszcza się na perforowanej siatce metalowej nad mieszaniną albo wiesza na drutach nad proszkiem

Metoda Gazowa Bezkontaktowa („out of pack”)

Założenia procesu:

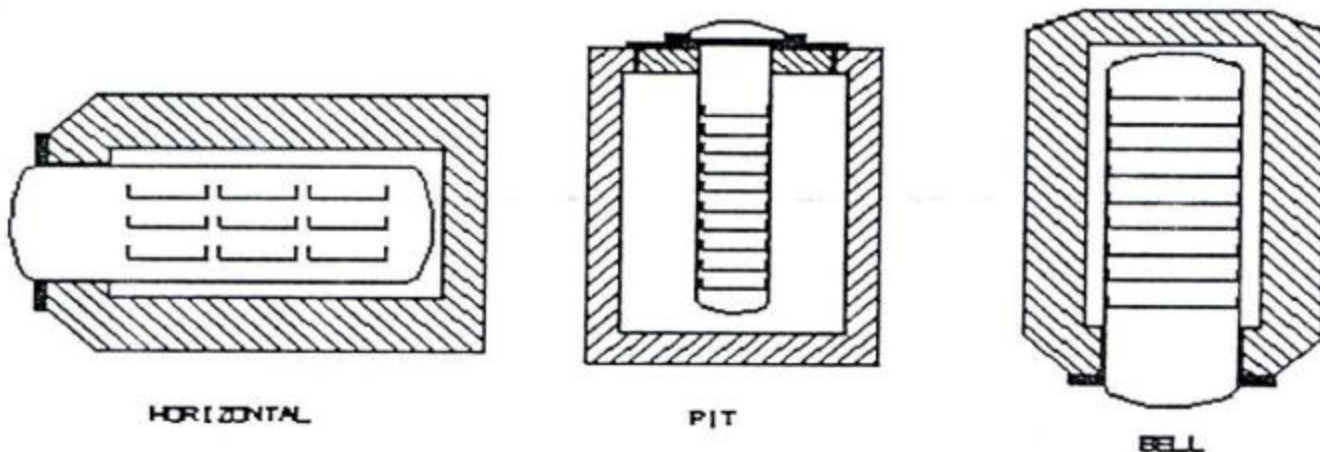
1. Proszek nie zawiera tlenku aluminium przez co szybkość nagrzewania i chłodzenia może być dowolnie regulowana z możliwością obróbki cieplnej po aluminiowaniu
2. Brak kontaktu pomiędzy proszkiem a elementami daje bardzo dobrą jakość powierzchni
3. Fizyczna forma i wielkość ziarn proszku nie wpływają na wynik procesu
4. Korzystnym aktywatorem w metodzie gazowej bezkontaktowej jest AlF_3
5. Proces prowadzony jest w atmosferze argonu lub pod obniżonym ciśnieniem
6. Ważnymi parametrami w procesie są: ciśnienie w retorcii, temperatura oraz odległość elementów od źródła Al

ZAŁOŻENIA METODY GAZOWEJ

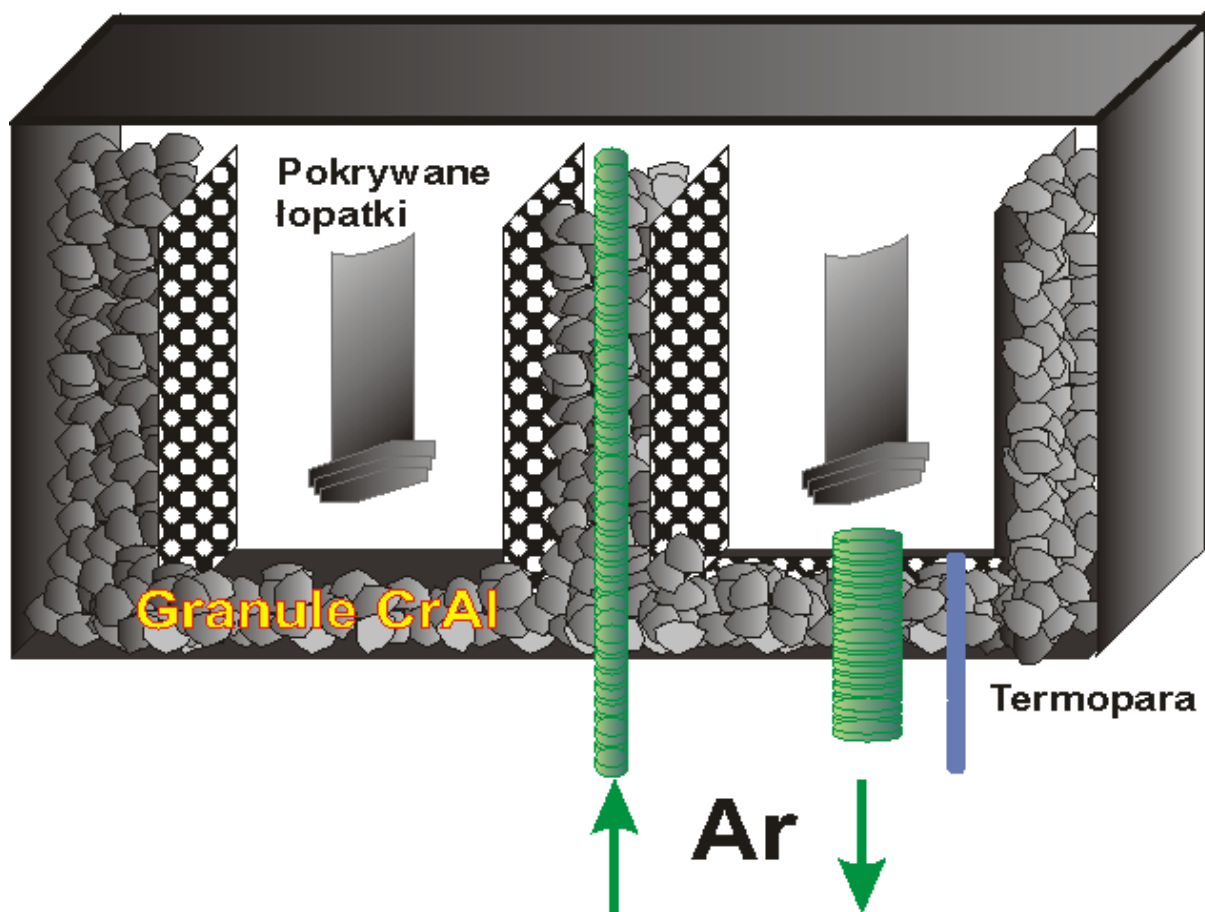


ZAŁOŻENIA METODY GAZOWEJ

- Kontener wraz z elementami umieszczany jest w szczelnym reaktorze – retorce zwykle o kształcie walca, zaś samą retortę umieszcza się w piecu. Piec z retortą może być w układzie poziomym lub pionowym (kołpakowy, szybowy)
- W celu zabezpieczenia procesu przed utlenianiem stosuje się obniżone ciśnienie oraz atmosferę ochronną argonu



ZASADA METODY GAZOWEJ VPA



Istota procesu aluminiowania metodą gazową VPA

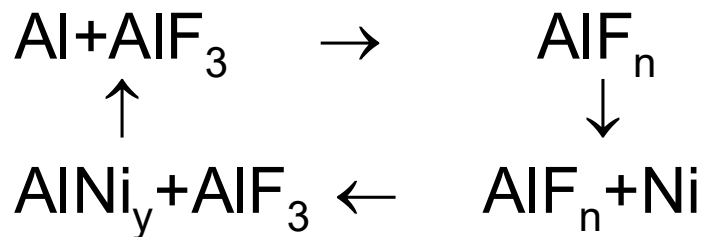
Materiały:

Proszki/Granule: $\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3$, NiAl , CrAl , AlSi , ...,

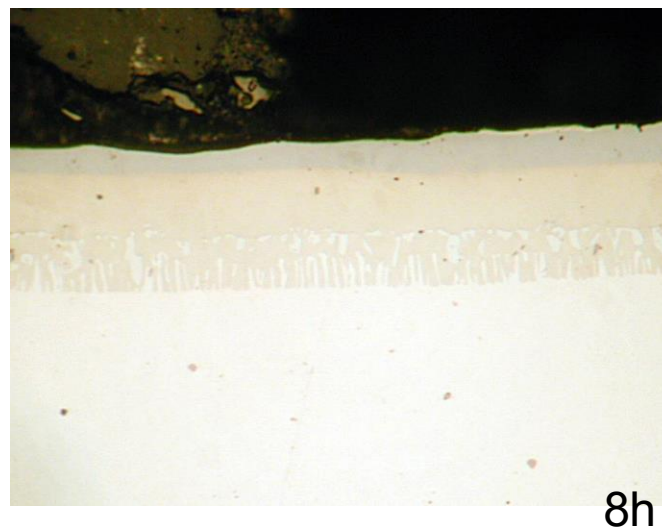
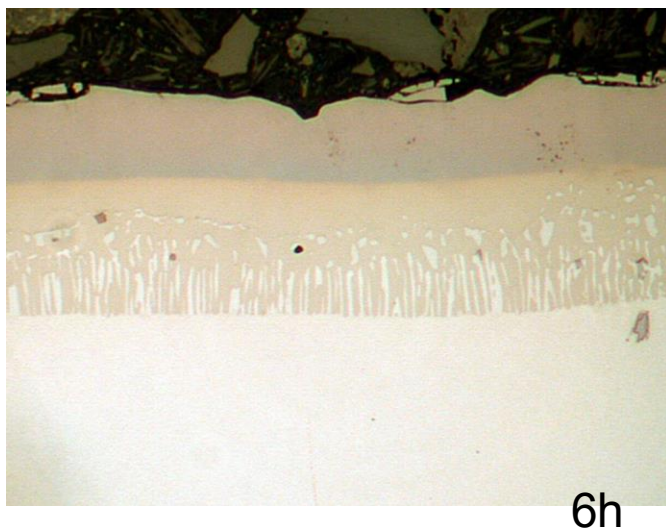
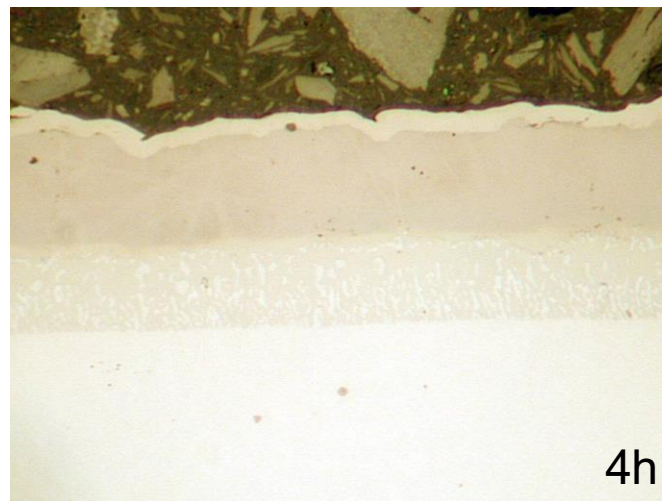
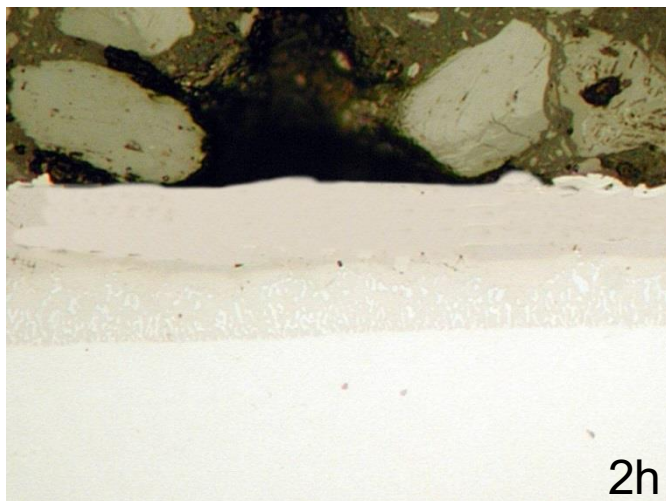
Aktywator: NH_4F lub AlF_3

Przebieg reakcji :

Aluminiowanie z proszku Al-aktywator AlF_3



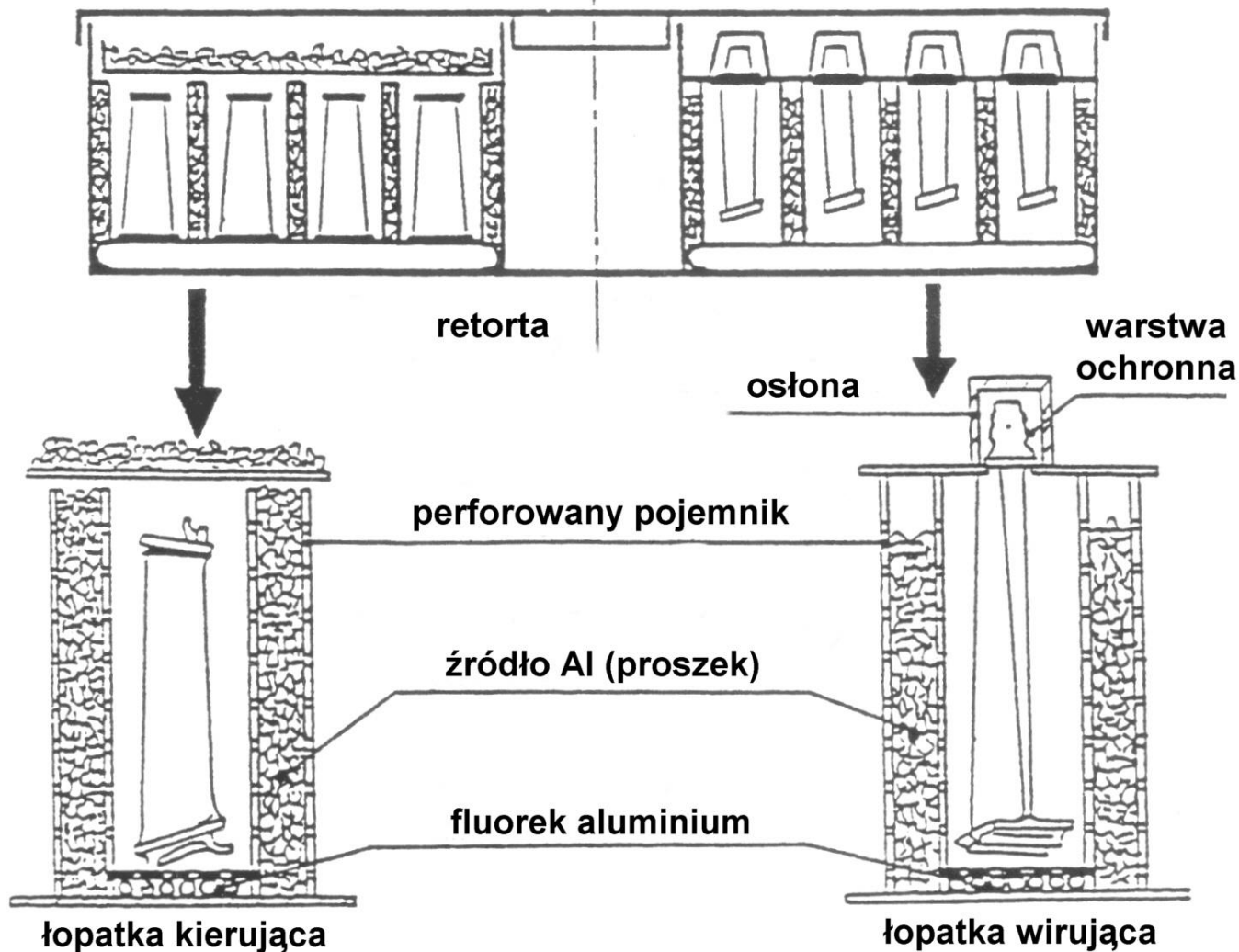
Kinetyka wzrostu warstwy – wpływ czasu aluminowania



PRZEBIEG ALUMINIOWANIA W PROCESIE GAZOWYM BEZKONTAKTOWYM

- przygotowanie mieszaniny składników do pokrywania i dodanie aktywatora
- umieszczenie proszku na dnie kontenera
- umieszczenie detali na siatce
- ułożenie kontenera w retorcie pieca
- uruchomienie systemu podawania argonu i pomp próżniowych
- umieszczenie retorty wewnątrz uprzednio nagrzanego pieca
- schłodzenie retorty po zakończeniu aluminiowania

Schemat przemysłowego kontenera do aluminiowania metodą gazową bezkontaktową



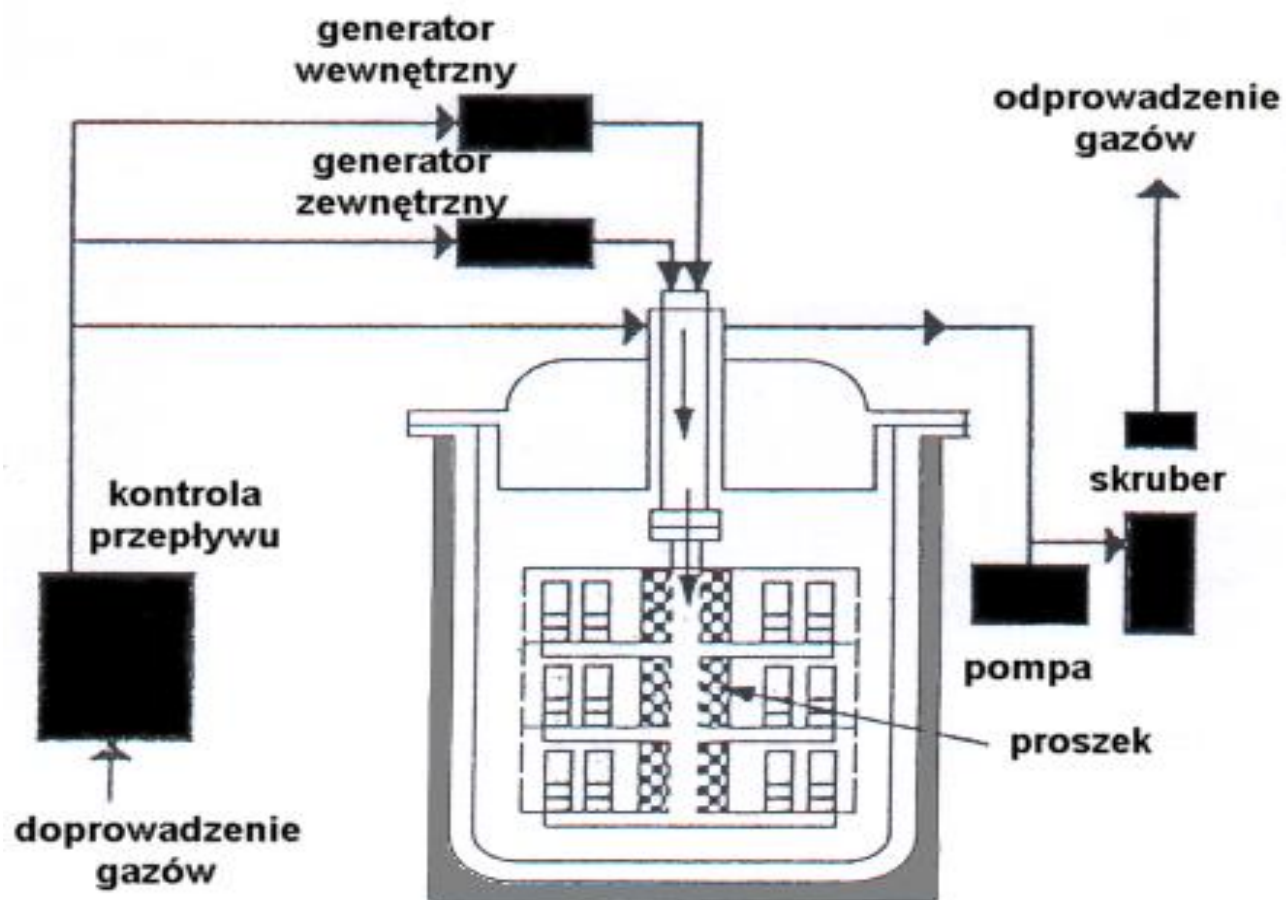
(SNECMA)

Budowa stanowiska przemysłowego



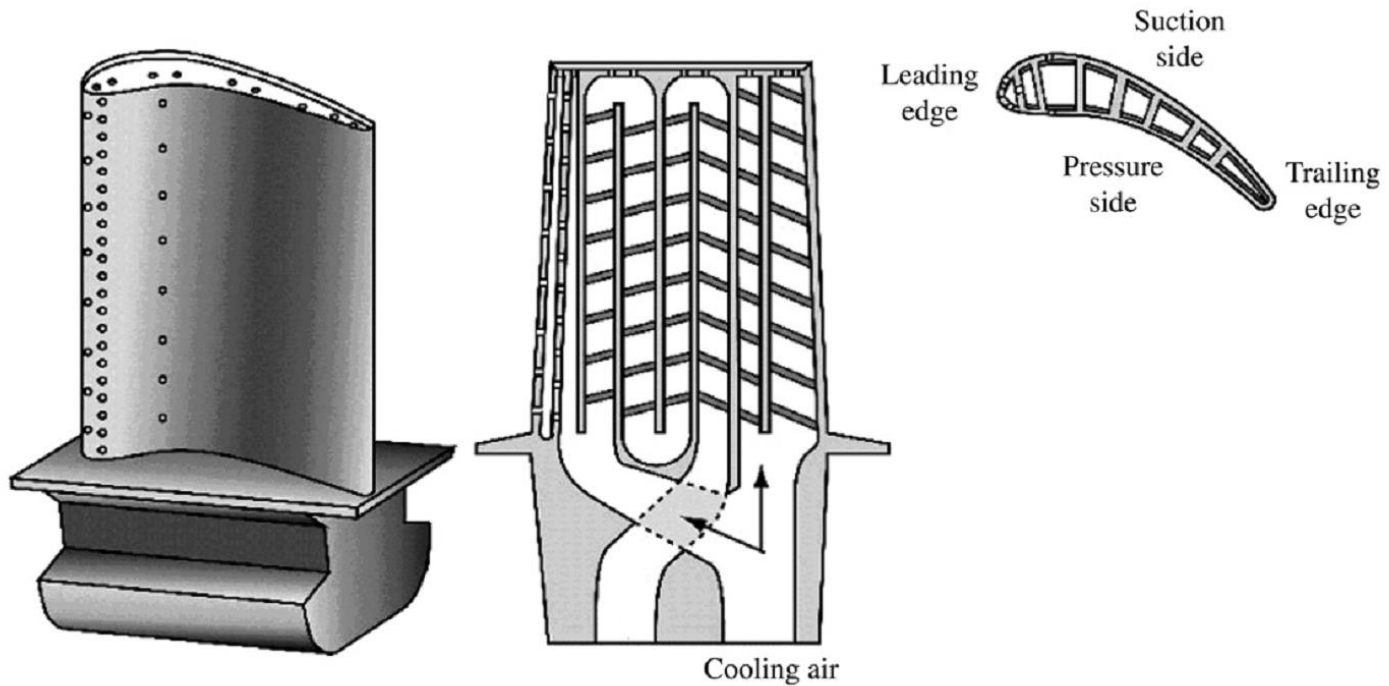
Aluminiowanie metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej
Chemical Vapour Deposition
CVD

Istota procesu aluminowania CVD

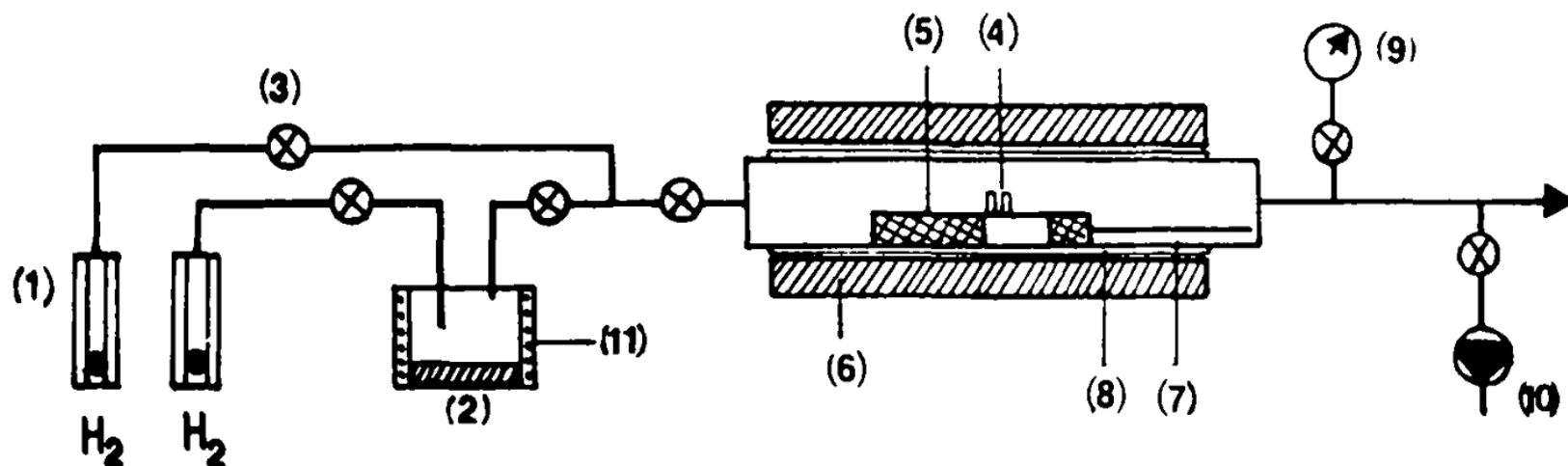


PROBLEM

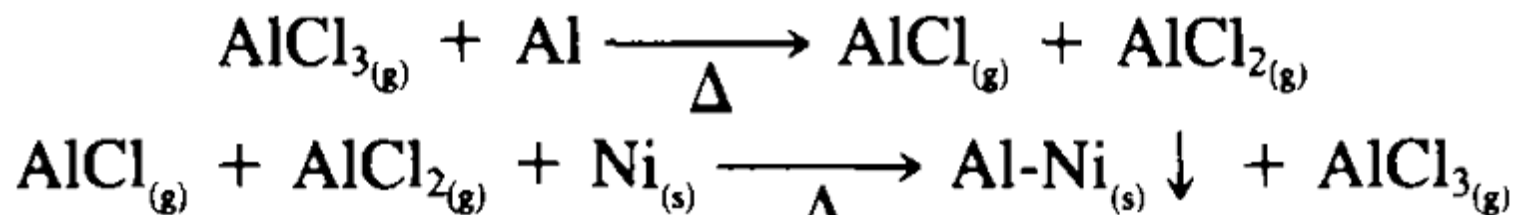
Jak aluminiować wewnętrzne kanały chłodzące ?



ZASADA ALUMINIOWANIA METODĄ CVD



1-rotametry, 2-reaktor z $AlCl_3$, 3-zawór, 4-próbkki, 5-proszek $Al + Al_2O_3$, 6-piec, 7-próbkki, 8-retorta, 10-pompa, 11-piec



WPŁYW TEMPERATURY CHLORKU ALUMINIUM ORAZ TEMPERATURY

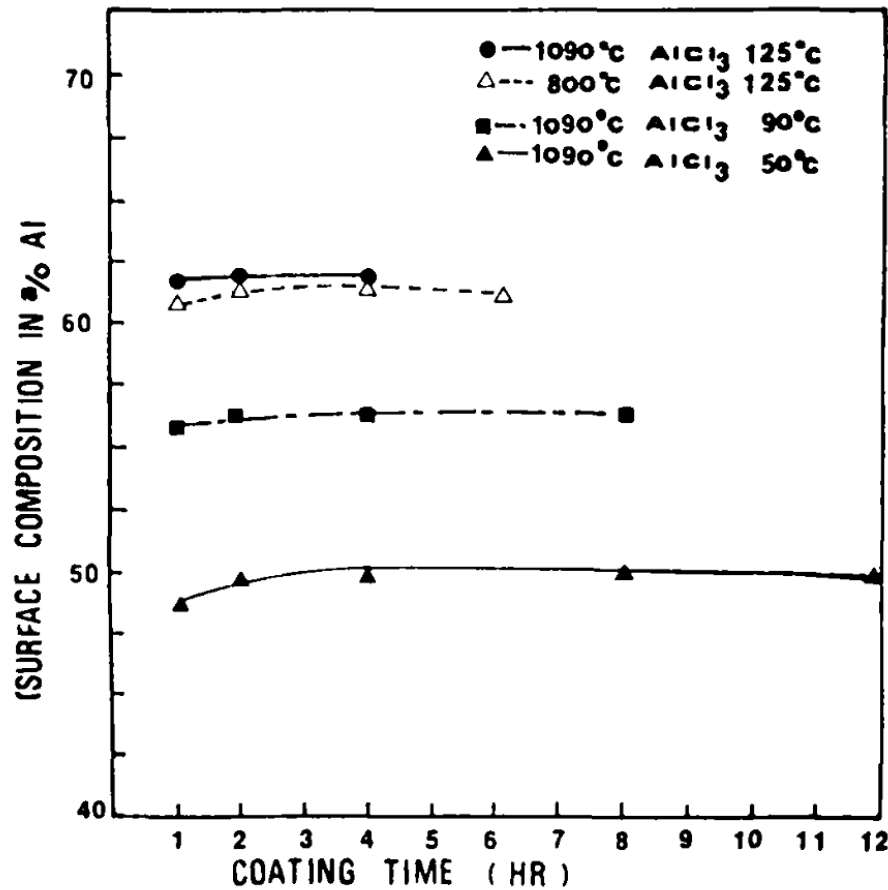


Fig. 2—Variation of surface composition of aluminized Ni specimen with time at 800 °C and 1090 °C.

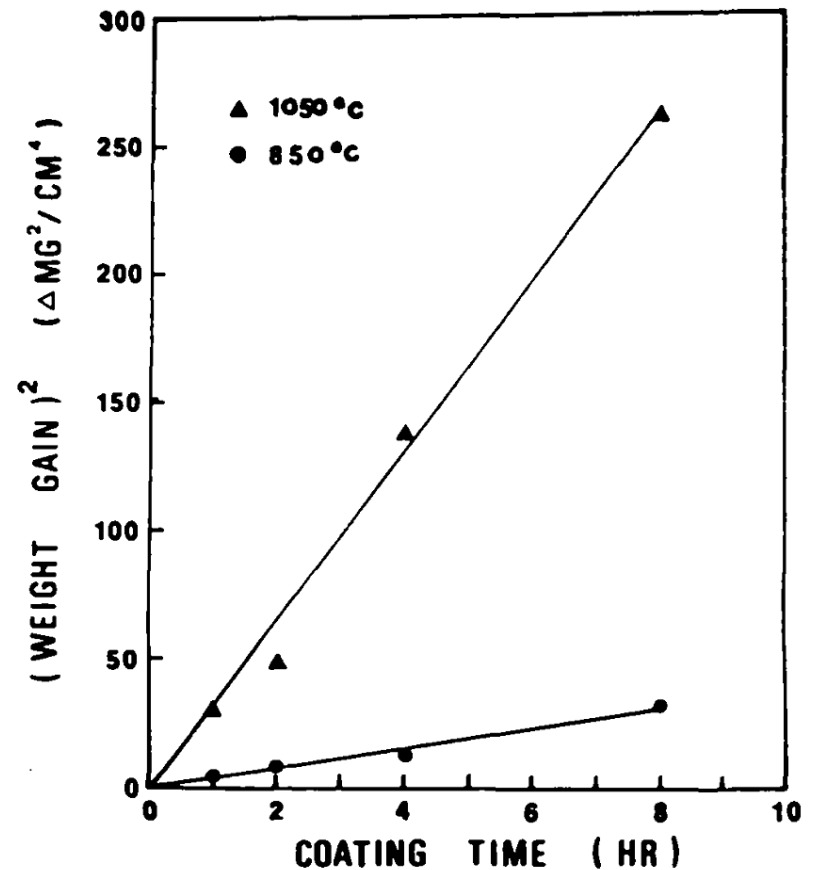


Fig. 3—Parabolic weight gain behavior of Ni during aluminum deposition by the CVD process at 1050 °C and 850 °C (AlCl_3 = 125 °C, H_2 = 300 cc/min).

Klasyczne aluminowanie metodą CVD

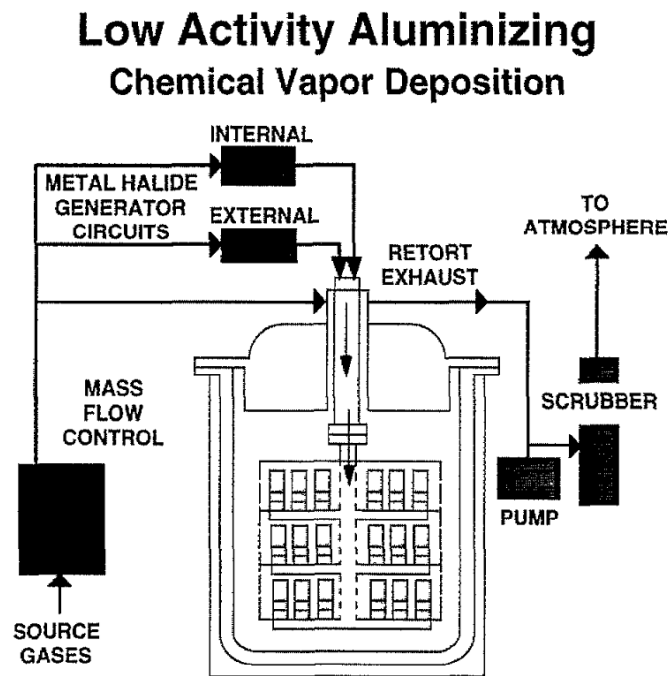


Fig. 2. Schematic diagram of the CVD low-activity aluminizing apparatus.

Schemat aparatury

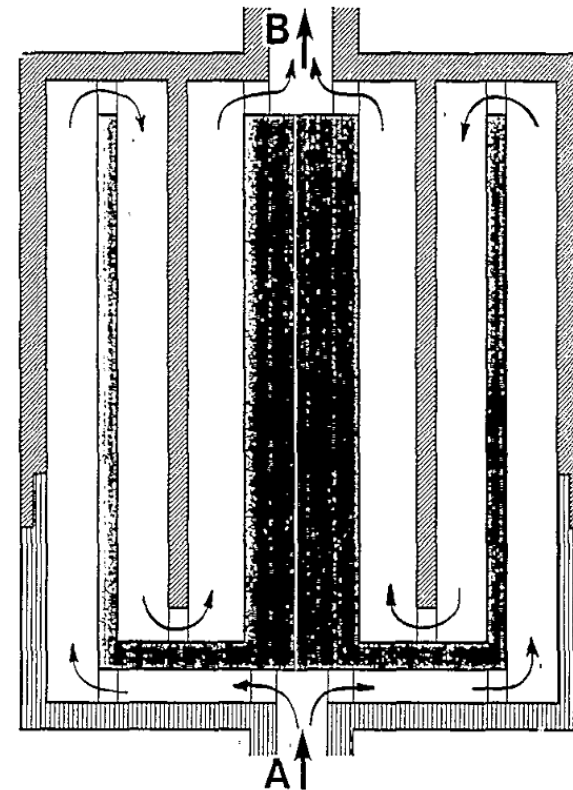


Fig. 2. Detailed pre-heating chamber: material, graphite; inside diameter, 180 mm; height, 200 mm, total path volume, 3280 cm³; A, source gas ($\text{AlCl}_3 + \text{H}_2$) inlet; B, pre-heated gas outlet.

Schemat podgrzewacza

Warunki aluminizowania metodą CVD, wpływ dodatkowego podgrzewania

Table 1
Reaction conditions

Reaction temperature (°C)	1000
Pre-heating temperature (°C)	1000
Reaction pressure (Pa)	600
Reaction time (h)	4
Pre-heating time (s)	0.3
AlCl ₃ Flow rate (sccm)	200
H ₂ Flow rate (sccm)	3000

Table 2
Weight gain and thickness of the aluminized layers

Condition	Weight gain (mg cm ⁻²)	Thickness (μm)		
		Outer layer	Inner layer	Total layers
With pre-heating	2.3	8	11	19
Without pre-heating	1.5	8	5	13

Reakcje zachodzące w trakcie aluminiowania metodą CVD

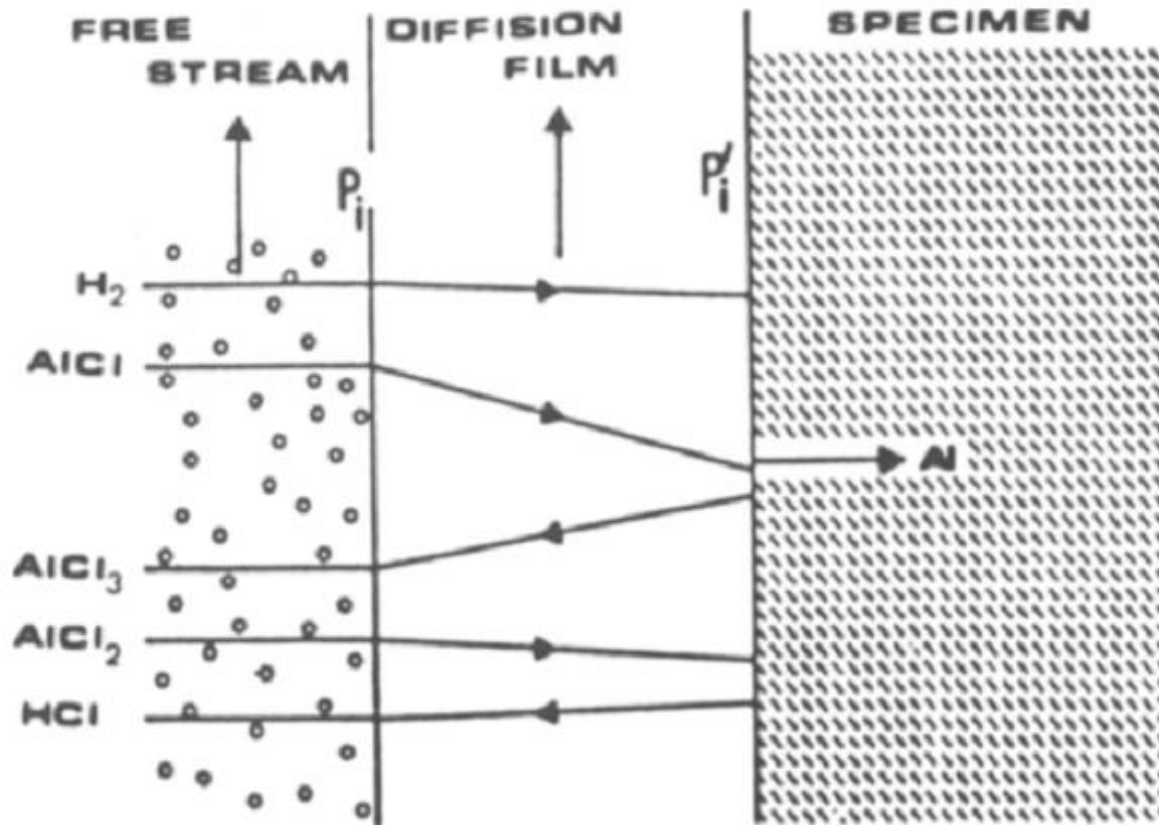


Fig. 10 — Simplified diffusion film model for CVD.

TECHNOLOGIA CVD - HOWMET

Table 2

Microprobe analysis and thickness of coated IN-738 tabs

	LDC-2E	MDC-150	MDC-150L
As-coated			
Thickness	49 μm	52.8 μm	78.3 μm
[Al]	25.6 wt. %	31.3 wt. %	24.1 wt. %
[Pt]	35.5 wt. %	29.9 wt. %	21.6 wt. %
As-coated and heat-treated			
Thickness	74.3 μm	88 μm	77.5 μm
[Al]	19.96 wt. %	23.2 wt. %	19.5 wt. %
[Pt]	30.6 wt. %	22.6 wt. %	19 wt. %

TECHNOLOGIA CVD – HOWMET – MIKROSTRUKTURA WARSTWY ALUMINIDKOWEJ

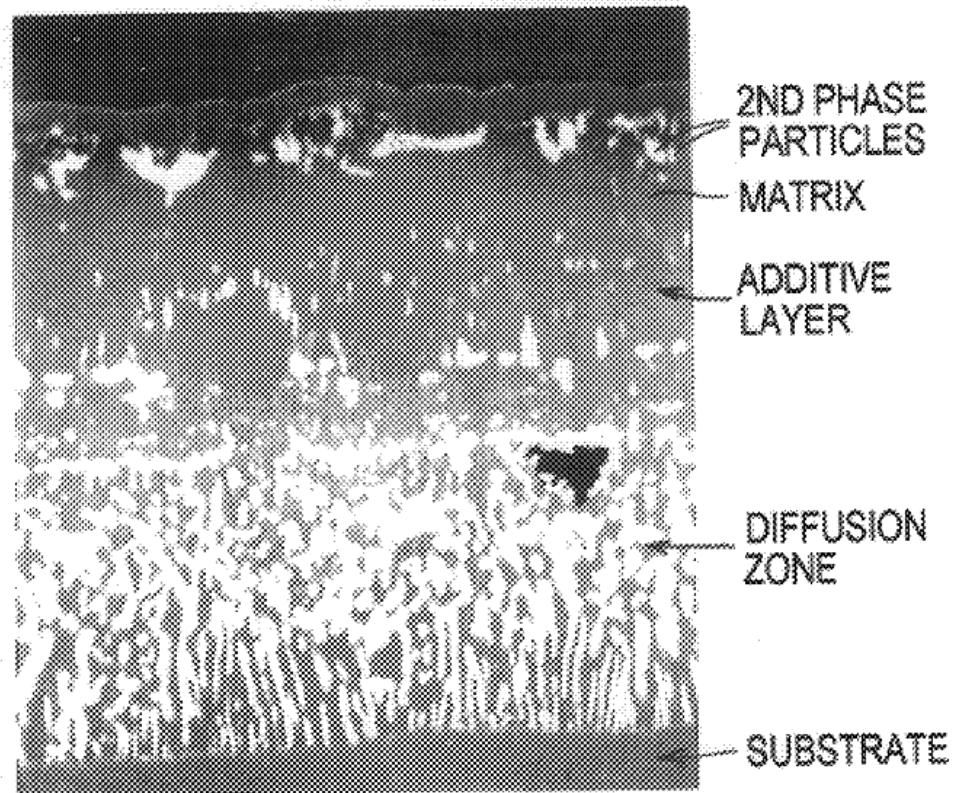


FIG. 3A

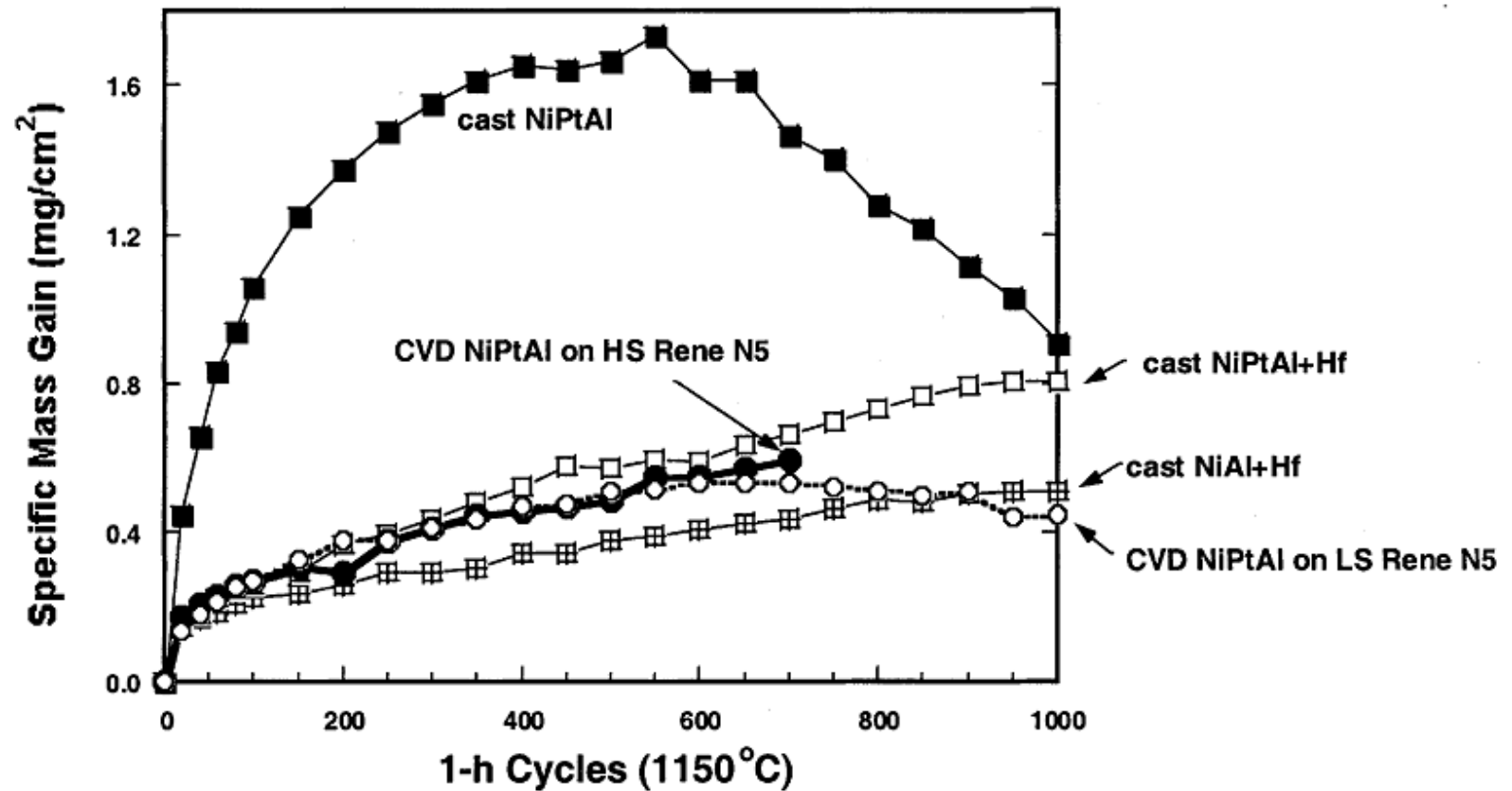
TECHNOLOGIA CVD – HOWMET – WPŁYW METODY ALUMINIOWANIA ŻAROODPORNOŚĆ

TABLE

2000° F. CYCLIC OXIDATION OF COATED IN-738

	COATING	ONE HOUR CYCLES TO FAILURE	RELATIVE LIFE
.0	LDC-2E	1350	1
	MDC-150	1700	1.26
	MDC-150L	1900	1.41
.5	MDC-151L	3475	2.57
	MDC-152L	7000	5.19

TECHNOLOGIA CVD – HOWMET – wpływ zawartości siarki w podłożu na żaroodporność



APARATURA DO ALUMINIOWANIA CVD – URZĄDZENIE BPX PRO 325 S

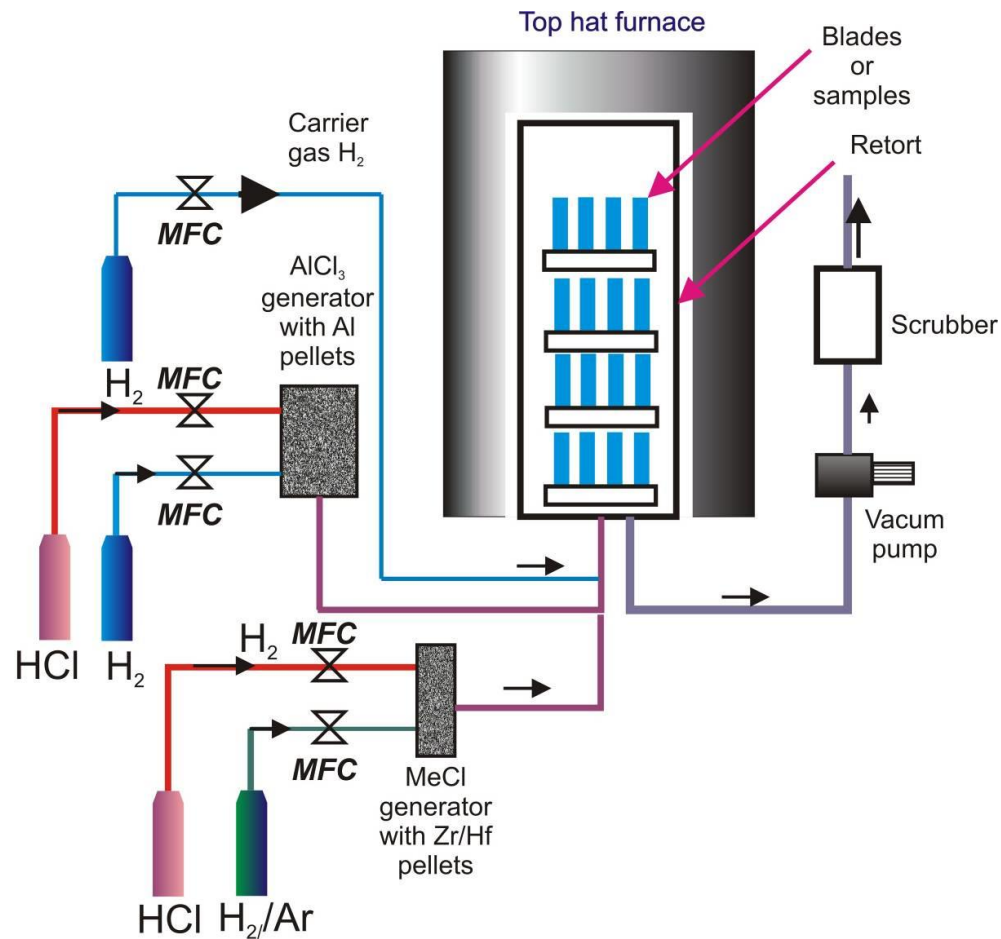


***Retorta o pojemności
180 dm³***

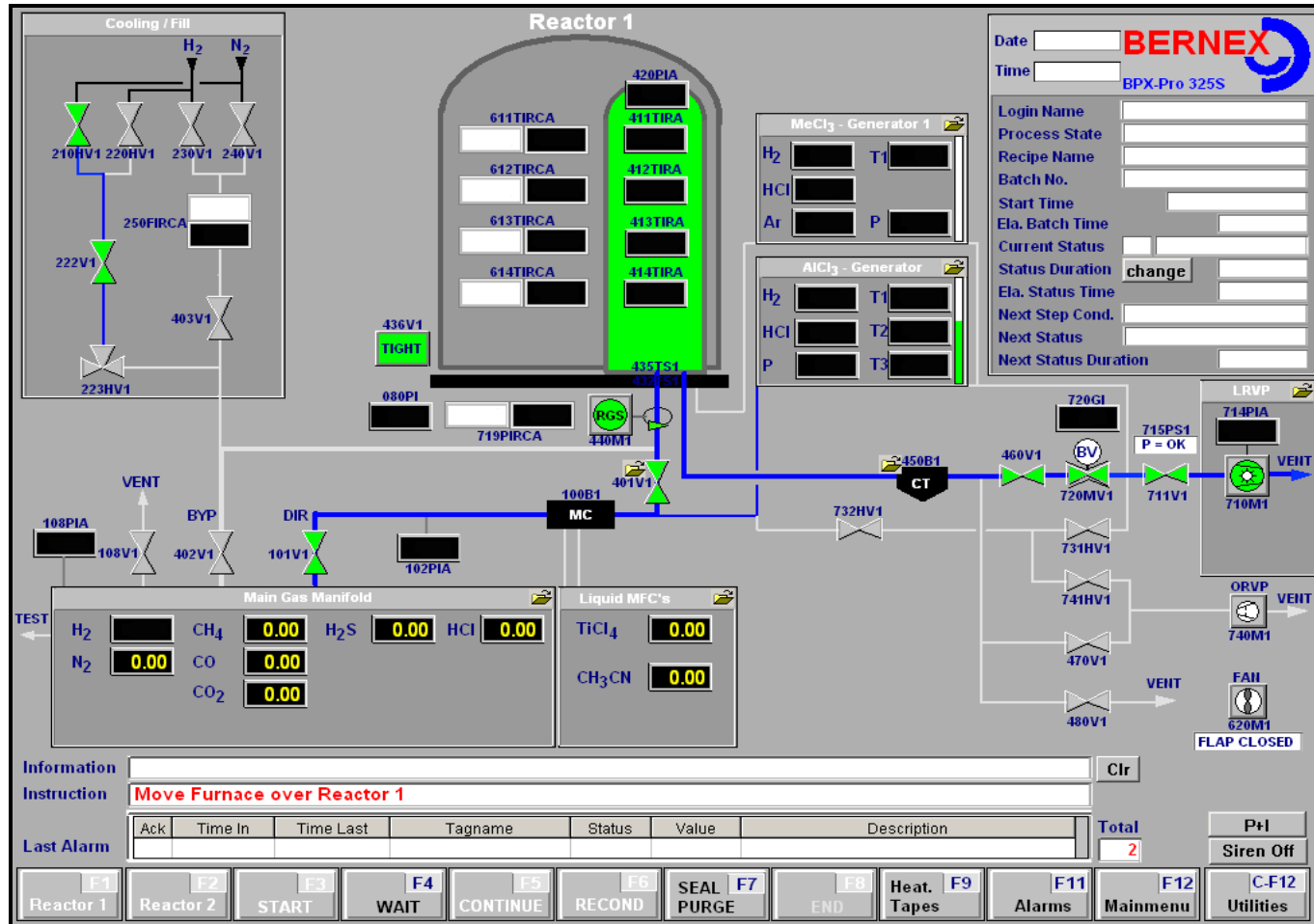


Piec, chłodnica i dźwig

Uproszczony schemat urządzenia do aluminiowania metodą CVD BPX Pro 325S



Oprogramowanie sterujące



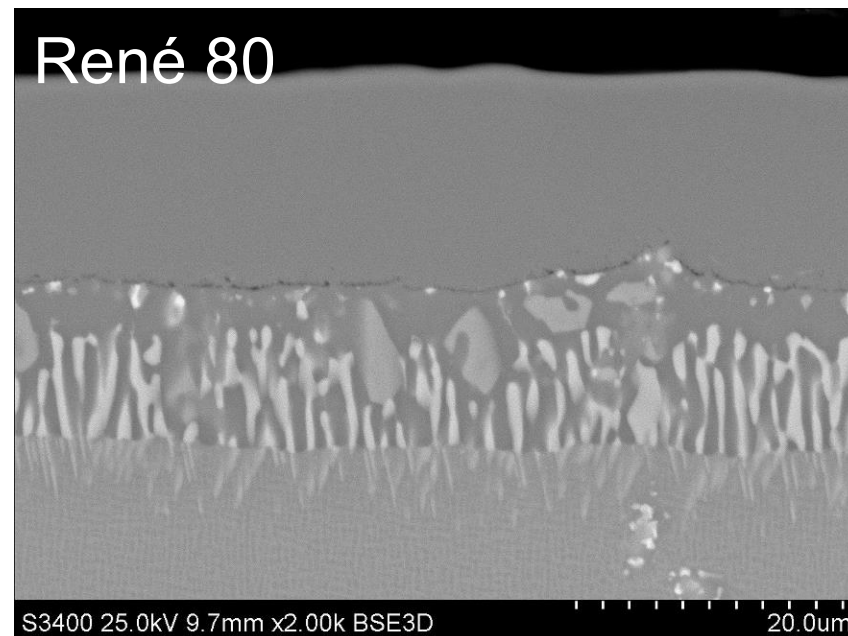
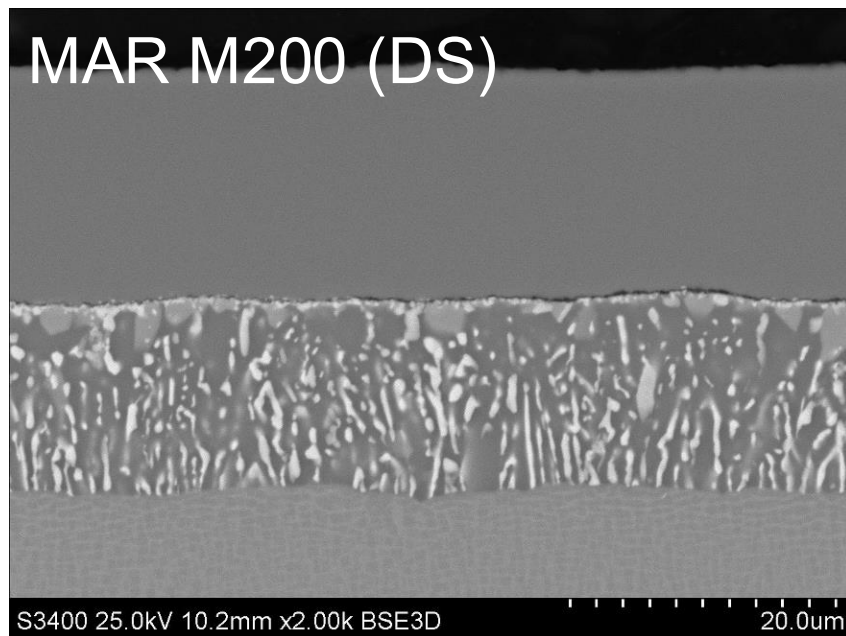
WARUNKI RPOCESU ALUMINIOWANIA



Warunki aluminiowania:

- Temperatura (950-1040°C)
- Czas (2-12h)
- Ciśnienie (5-350 mbar)
- HCl - przepływ (0.2-2 NLPM)
- Wodór- przepływ (10-30 NLPM)

Przykłady warstw aluminidkowych wytworzonych w procesach niskoaktywnych



Warunki procesu: 12h/1040°C, 0.4 HCl, 150 mbar podłoże: DS MAR M200 i René 80

Porównanie zalet i wad różnych metod aluminiowania

Cykl procesu	Pack cementation (w proszkach)	Out of pack (nad proszkiem)	CVD (gazowa)
Czas cyklu	Wolne nagrzewanie	Szybkie nagrzewanie	Szybkie nagrzewanie
Powtarzalność	Mała	Dobra	Dobra
Skład chemiczny	Ograniczona kontrola	Ograniczona kontrola	Brak ograniczeń
Ośłona części niepokrywanej	Łatwa	Utrudniona	Utrudniona
Pokrywanie kanałów chłodzących	Bardzo trudne	Trudne	Ułatwione
Ilość zużywanych surowców	Duża	Mała	Mała
Stopień skomplikowania	Mały	Mały	Duży
Zapylenie	Duże	Małe	Brak
Materiały odpadowe	Problem	Mały problem	Brak

Modyfikowane warstwy aluminidkowe

- Warstwy modyfikowane platyną – standard przemysłowy (Pt osadzana galwanicznie+aluminowanie met. VPA lub CVD)
- Warstwy modyfikowane palladem – substytut drogiej platyny
- Warstwy modyfikowane hafnem i cyrkonem – wprowadzane w trakcie aluminowania metodą kontaktowo-gazową lub CVD

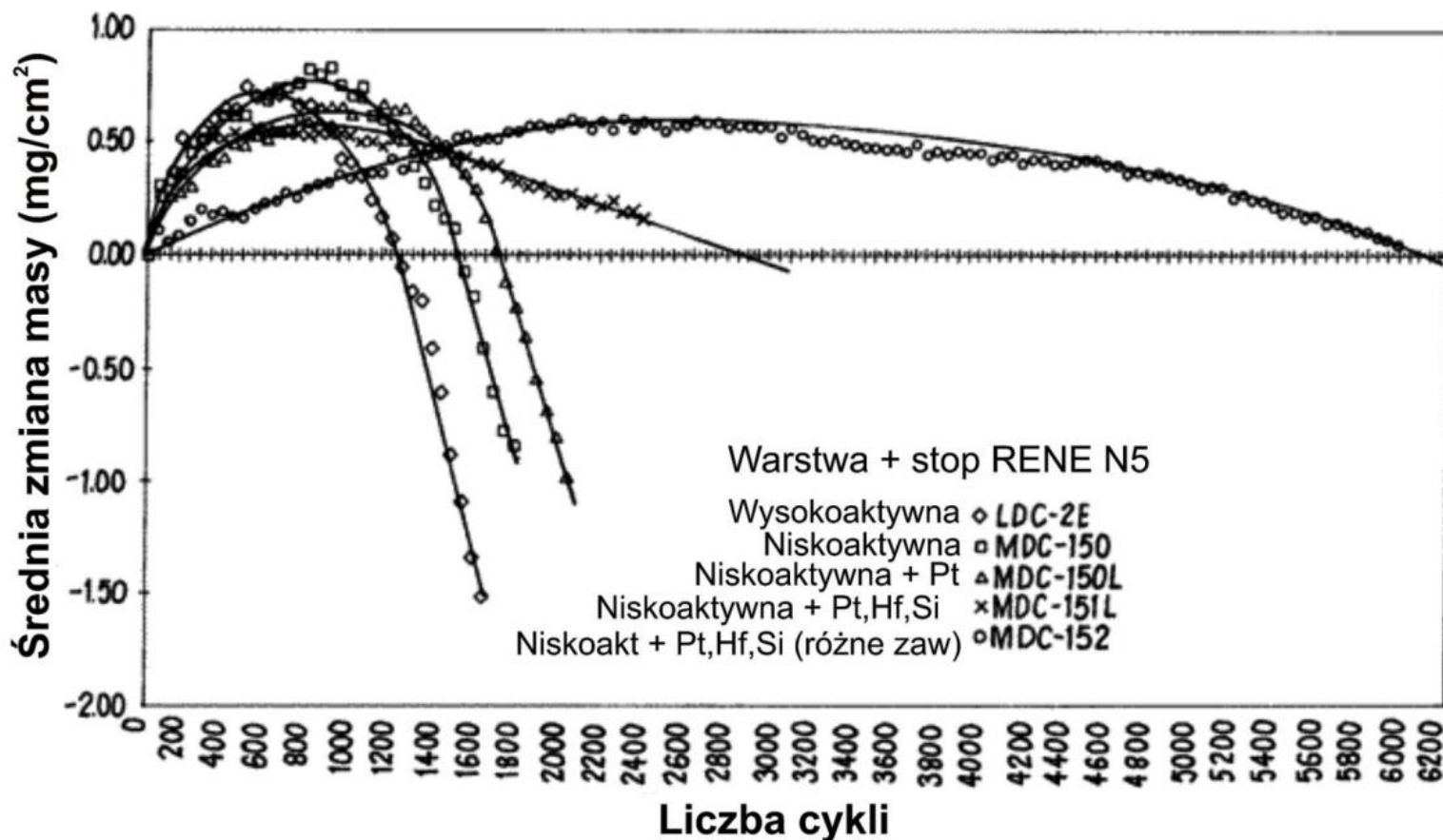
Wpływ modyfikacji platyną

- ograniczenie dyfuzji atomów niklu, chromu, kobaltu i tytanu do obszaru przypowierzchniowego
- Ogranicza tworzenie i wzrost niestabilnych i kruchych spineli (Ni,Cr,Co,Ti) Al_2O_3 - w strefie TGO (thermally growth oxide)
- Utrzymuje wysoką zawartość aluminium w obszarze strefy $\beta\text{-NiAl}$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (międzywarstwa/ warstwa tlenków)
- Zwiększa odporność na korozję siarkową

Wpływ modyfikacji Zr, Hf i Y dyfuzyjnych warstw aluminidkowych

- 3-krotne zwiększenie adhezji tlenku $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ do fazy $\beta\text{-NiAl}$
- Ograniczenie przemiany martenzytycznej w warstwie aluminidkowej
- Blokuje poślizg po granicach fazy $\beta\text{-NiAl}$ i tlenków $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- Ograniczenie naprężeń w warstwie (zapobiega łuszczeniu się i delaminacji warstwy tlenków)
- Ogranicza dyfuzję aluminium po granicach ziarn polikrystalicznego $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
- ogranicza dordzeniową dyfuzję tlenu do podłoża

Wpływ modyfikacji Pt, Hf, Si warstw aluminidkowych na odporność na utlenianie (Howmet)



Krzywe zmiany masy w funkcji mg/cm^2 dla różnych typów warstw wytworzonych na nadstopie RENE' N5 –
CGDS –po próbach cyklicznego utleniania w czasie 1 h
i w temperaturze 1100°C

***Mikrostruktura warstw aluminidkowych modyfikowanych Zr
na próbkach ze stopu MAR M200+Hf
w procesie podwójnym (a) i pojedynczym (b)***

