

**Lucjan SWADŹBA, Marek HETMAŃCZYK, Bogusław MENDAŁA**  
Politechnika Śląska, Wydział Inżynierii Materiałowej i Metalurgii, Katowice

## **PROBLEMY DEGRADACJI ORAZ MODYFIKACJI HAFNEM ALUMINIDKOWYCH POWŁOK OCHRONNYCH NA ELEMENTACH TURBIN SILNIKÓW LOTNICZYCH**

### **Słowa kluczowe**

Powłoki aluminiidkowe, modyfikacja hafnem, degradacja powłok, silniki lotnicze, łopatkı turbin.

### **Streszczenie**

W artykule przedstawiono wyniki badań nad strukturą powłok aluminiidkowych na wybranych stopach żarowytrzymałych wytwarzanych metodą gazową (out of pack) oraz fizycznego osadzania PVD. Przedstawiono wpływ parametrów otrzymywania powłok na stopach Inconel 100 oraz Mar M 247. Wykazano zależność pomiędzy składem chemicznym stopów a strukturą oraz rozmieszczeniem pierwiastków w powłoce aluminiidkowej. Wyniki badań odporności na cykliczne utlenianie powłok aluminiidkowych na stopach wykazały, że najwyższą odpornością charakteryzuje się powłoka na stopie Mar M 247. Przedstawiono wyniki badań łopatek z powłokami powłok w testach silnikowych. Przeprowadzono analizę zmian na powierzchni łopatek kierujących oraz degradacji struktury w charakterystycznych przekrojach poprzecznych łopatek kierujących. Wykazano, że obszarem szczególnie narażonym na złuszczenia powłoki jest obszar wysokiego ciśnienia. Analiza degradacji struktury powłok po testach silnikowych wskazuje na lokalny charakter ataku korozyjnego. W produktach

korozji stwierdzono podwyższoną zawartość siarki oraz cynku. Przedstawiono możliwość zwiększenia odporności na cykliczne utlenianie powłok aluminidkowych przez ich modyfikację hafnem. Wykazano możliwość wprowadzania hafnu do powłok aluminidkowych metodą Arc-PVD.

## Wprowadzenie

Elementy silnika lotniczego poddawane są silnym obciążeniom mechanicznym, oddziaływaniu wysokiej temperatury oraz korozyjnego środowiska. Niemal od początku pojawienia się konstrukcji silników turbinowych producenci stosowali powłoki ochronne w celu zwiększenia odporności na korozję wysokotemperaturową krytycznych elementów silnika. Nowoczesne konstrukcje silników doprowadziły do rozwoju nowych technologii wytwarzania, struktury oraz składu chemicznego powłok [1–3]. W gorącej sekcji silnika, w skład której wchodzi: komora spalania, łopatki kierujące, wirujące stosowane są dyfuzyjne powłoki aluminidkowe oraz powłokowe bariery cieplne. Równoległe z rozwojem stopów żarowytrzymałych, konstrukcji łopatek obserwuje się postęp w rozwoju technologii otrzymywania powłok [4]. W celu uzyskania silnego połączenia pomiędzy międzywarstwą a ceramiką ważna jest obróbka cieplna, która pozwala na otrzymanie warstwy  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  bez tlenków metastabilnych [5]. Znaczący wzrost odporności dyfuzyjnych powłok aluminidkowych na utlenianie uzyskuje się przez modyfikację fazy NiAl takimi pierwiastkami jak: Zr, Hf lub Pt jednak sposób ich wprowadzania jest skomplikowany [6–11]. Wykazano, że hafn zmniejsza dziesięciokrotnie stałą szybkości utleniania w temperaturze 1100°C [12]. Platyna i Ru zwiększa znacząco odporność na utlenianie powłoki NiAl [13–15].

Testy cyklicznego utleniania wykonane były z wykorzystaniem laboratoryjnej aparatury zainstalowanej w Politechnice Śląskiej. Przedstawiono wyniki testów silnikowych oraz możliwość wprowadzenia hafnu do powłoki.

## 1. Metodyka badań

Aluminiowaniu poddano próbki ze stopów IN 100 oraz Mar M 247, o średnicy 14 mm i grubości 4 mm. Po procesie aluminiowania próbki poddane zostały obróbce cieplnej polegającej na przesycaniu w temperaturze 1079°C w czasie 4 godzin oraz starzeniu w temperaturze 871°C w czasie 12 godzin w atmosferze argonu pod obniżonym ciśnieniem. Proces aluminiowania próbek wykonano metodą gazową („out of pack”) w temperaturze 1050°C w czasie 5 godzin.

Testy cyklicznego utleniania powłok aluminidkowych otrzymanych na stopach niklu bez obróbki cieplnej oraz po obróbce prowadzono w temperaturze 1100°C. Testy 23-godzinne zawierały cykl nagrzewania, wytrzymanie w tempe-

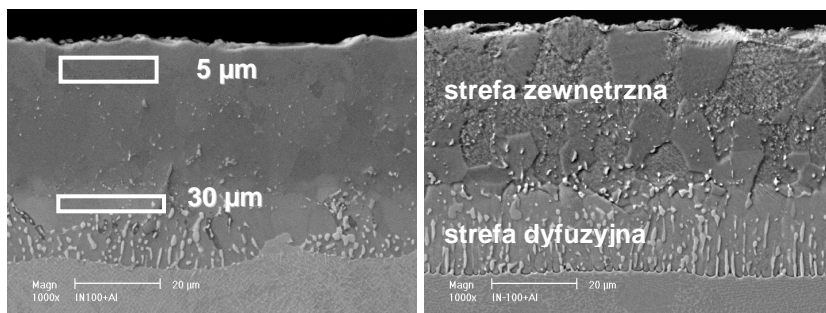
raturze oraz chłodzenie do temperatury pokojowej. Próbki ważone były po każdym cyklu z dokładnością 0,1 mg. Testy powtarzane były dwukrotnie na takich samych próbkach. Przeprowadzono badania trwałości powłok w testach silnikowych. Łopatki kierujące i wirujące aluminiowane były metodą gazową, a następnie montowane na wirniku silnika turbinowego. Po testach łopatki poddano szczegółowej analizie wyglądu powierzchni oraz ocenie degradacji w wybranych przekrojach poprzecznych metodą mikroskopii skaningowej. Próbki trawiono w odczynniku o składzie:  $\text{FeCl}_3$  – 3 g,  $\text{HCl}$  – 10  $\text{cm}^3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  – 90  $\text{cm}^3$ .

Badania nad możliwością wprowadzania hafnu do powłoki aluminidkowej prowadzono z zastosowaniem aparatury Arc-PVD. Źródła  $\text{Ni}_3\text{AlHf}$  wytwarzano metodą odlewania. Wytworzone metodą Arc-PVD powłoki były aluminiowane w temperaturze 1050°C w celu zwiększenia stężenia aluminium oraz grubości powłoki. Badano odporność na cykliczne utlenianie próbek ze stopu  $\text{Ni}_3\text{AlHf}$  z którego wykonane były źródła. Zawartość hafnu w próbkach wynosiła 0,25% mas., 0,5% mas. oraz 1,5% mas. Badano rozmieszczenie pierwiastków w powłokach metodą GDOS (Glow Discharge Optical Spectroscopy).

## 2. Wyniki badań

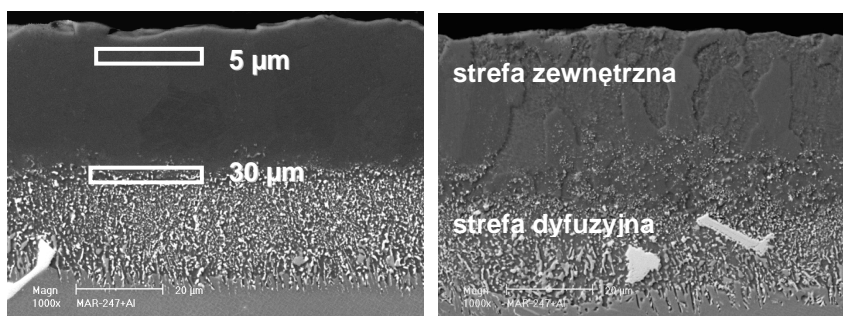
### *Powłoki dyfuzyjne*

Na rys. 1a przedstawiono strukturę powłoki otrzymanej na stopie IN 100 w stanie nietrawionym oraz w stanie trawionym. Powłoka składa się ze strefy zewnętrznej oraz strefy dyfuzyjnej na granicy z podłożem. Trawienie ujawniło ziarna fazy  $\beta$  NiAl (stanowiącej osnowę strefy zewnętrznej) oraz wydzielenia wzbogacone w pierwiastki trudno topliwe w strefie dyfuzyjnej. Mikroanaliza rentgenowska pierwiastków w odległości 5  $\mu\text{m}$  i 30  $\mu\text{m}$  od powierzchni wykazała 36,02% mas. i 31,74% mas. aluminium odpowiednio. Różnica koncentracji aluminium wynosi około 5% mas. Taka zawartość aluminium dowodzi, że proces należy do tzw. wysokoaktywnych, w których powłoka wzrasta w wyniku przeważającej dordzeniowej dyfuzji aluminium. Średnia grubość powłoki wynosiła 50  $\mu\text{m}$ .



% mas.	Al	Ni	Cr	Co	Ti	Mo
<b>powierzchnia</b>	<b>38,02</b>	<b>54,01</b>	<b>2,75</b>	<b>5,22</b>		
<b>5 μm</b>	<b>36,92</b>	<b>53,63</b>	<b>2,52</b>	<b>6,06</b>	<b>0,43</b>	<b>0,44</b>
<b>30 μm</b>	<b>31,74</b>	<b>51,61</b>	<b>1,91</b>	<b>12,16</b>	<b>1,87</b>	<b>0,70</b>
<b>gradient</b>	<b>5,18</b>					

a) (IN-100)



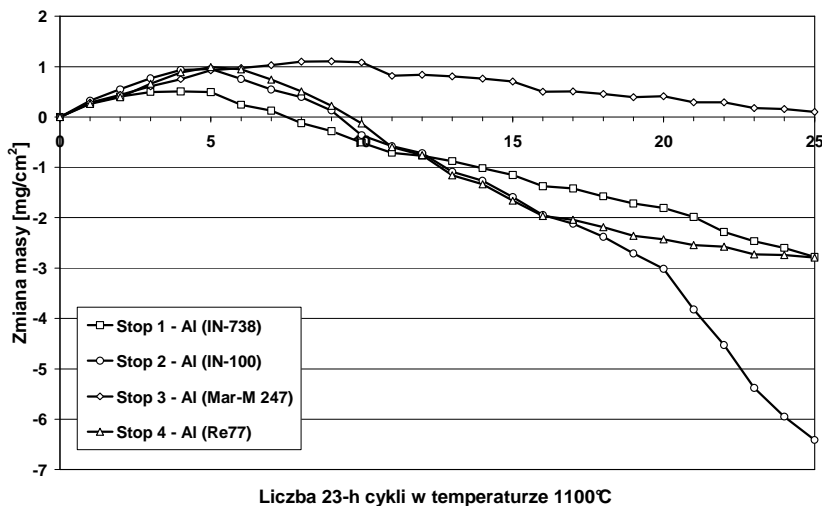
% mas.	Al	Ni	Cr	Co	Ti	W	Hf
<b>powierzchnia</b>	<b>36,09</b>	<b>55,71</b>	<b>2,41</b>	<b>5,06</b>			<b>0,73</b>
<b>5 μm</b>	<b>36,29</b>	<b>55,24</b>	<b>2,66</b>	<b>5,47</b>			<b>0,34</b>
<b>30 μm</b>	<b>32,45</b>	<b>54,78</b>	<b>1,56</b>	<b>9,16</b>	<b>0,13</b>	<b>1,47</b>	<b>0,45</b>
<b>gradient</b>	<b>3,84</b>						

b) (Mar M 247)

Rys. 1. Struktura oraz skład chemiczny powłok aluminidkowych otrzymanych metoda gazową na stopach: a) IN-100, b) Mar-M247

Wyniki badań struktury powłoki aluminidkowej otrzymane na stopie Mar M 247 przedstawiono na rys. 1b. Struktura powłoki wykazuje znaczące zróżnicowanie zarówno strefy zewnętrznej, jak i dyfuzyjnej. W strefie zewnętrznej w stanie wytrawionym widoczne są ziarna fazy  $\beta$ -NiAl, których granice są prostopadłe do powierzchni. Na granicy ze strefą dyfuzyjną oraz w samej strefie dyfuzyjnej widoczna jest znacząca ilość bardzo drobnych wydzieleni w porów-

naniu z tymi, które obserwowano w przypadku stopu IN 100. Mikroanaliza rentgenowska wykazała w odległości 5  $\mu\text{m}$  i 30  $\mu\text{m}$  zawartość 36,3% mas. i 32,5% mas. aluminium odpowiednio. Gradient koncentracji aluminium wynosi 3,8% mas. Ten gradient koncentracji aluminium jest mniejszy niż w powłoce na stopie IN 100. Charakterystyczna jest obecność hafnu zarówno na powierzchni, jak i w odległości 5  $\mu\text{m}$  i 30  $\mu\text{m}$  od powierzchni.

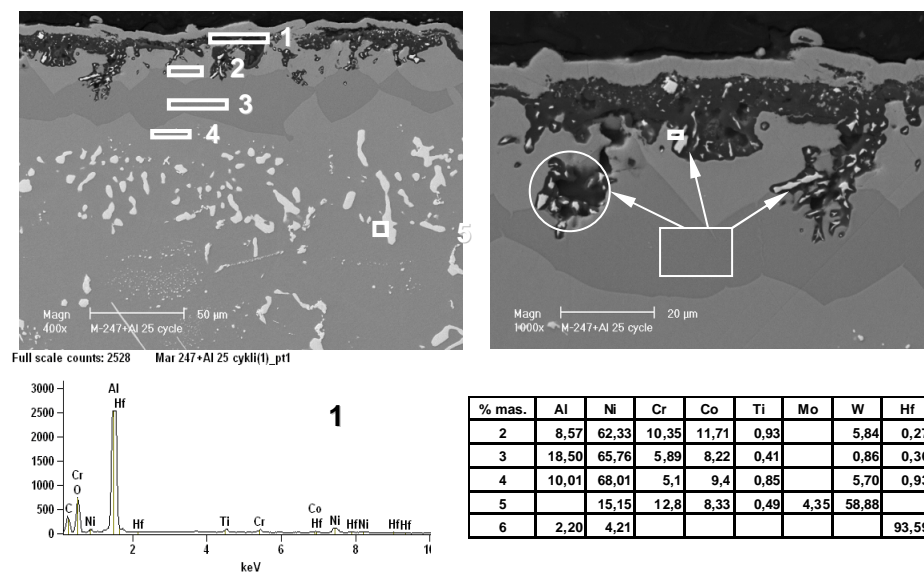


Rys. 2. Zmiana masy próbek w 23h testach cyklicznego utleniania

Otrzymane wyniki wskazują na znaczący wpływ składu chemicznego stopu na strukturę powłoki aluminidkowej oraz zawartość i rozmieszczenie w niej pierwiastków.

Wyniki badań wpływu składu chemicznego podłoża na odporność na cykliczne utlenianie stopów z powłokami aluminidkowymi pokazano na rys. 2. Analiza przebiegu krzywych zmian masy wskazuje na bardzo dobrą przyczepność zgorzeliny do powłoki aluminidkowej na stopie Mar-M 247. Do końca testu (25 cyklów) krzywa zmian masy nie przeszła poniżej linii zero. Pozostałe z badanych stopów: IN 100, IN 738 oraz Rene 77 wykazywały krytyczne ubytki masy, po 8–10 cyklach utleniania. Obserwacje mikrostruktury zgorzeliny powstałej na stopach Mar-M247 (rys. 3) oraz IN 100 pozwalają na wyjaśnienie przyczyn tego zróżnicowania. Zgorzelina powstała na stopie IN 100 ma słabą przyczepność i po początkowym okresie wzrostu w wyniku naprężeń złuszcza się. Do jej odnowienia wymagana jest dodatkowa ilość aluminium. W kolejnych cyklach coraz mniejsza ilość Al prowadzi do tworzenia zgorzeliny o małej przyczepności do podłoża. W przypadku powłoki na stopie Mar M 247 doskonała przyczepność zgorzeliny wynika z obecności hafnu w powłoce, pochodzącego

z podłoża. Oddziaływanie tego pierwiastka polega na mechanizmach określanych przez J. Smialka jako „mechanical keying” i „reduced growth stress” [9]. Mechanizm „mechanical keying” polega na kotwiczeniu („kołkowaniu”) zgorzeli-ny przez tlenki aluminium oraz hafnu powstałe na granicach ziarn. Drugi z mechanizmów polega na zmniejszeniu naprężeń w zgorzelinie dzięki występującym w niej bardzo drobnym wydzieleniom tlenku hafnu. Zarówno jeden, jak i drugi mechanizm jest bardzo dobrze widoczny na rys. 3. Można zauważyć obecność fazy  $\beta$ -NiAl w strukturze powłoki, co świadczy o bardzo dobrej jej stabilności w wysokiej temperaturze.



Rys. 3. Struktura i skład chemiczny powłok aluminiowych po 25 cyklach 23-godzinnych testów, stop Mar M-247

### 3. Test silnikowy

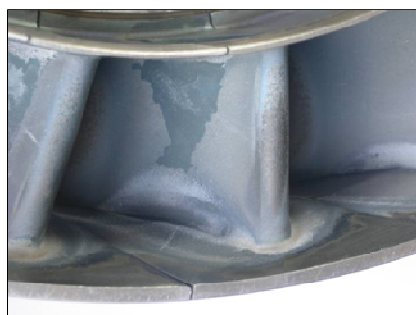
Wyniki badań właściwości powłok aluminiowych wytworzonych na łopatkach kierujących po testach silnikowych przedstawiono na rys. 4a–f. Na rys. 4a pokazano aparat kierujący z zamontowanymi łopatkami, a rys. 4b prezentuje łopatki poddane analizie metalograficznej.

Na krawędzi natarcia łopatek przedstawionych na rys. 4b widoczne są obszary złuszczenia warstwy tlenków oraz obszar złuszczenia powłoki w środkowej części powierzchni od strony koryta. Analizowano obszary, w których zapoczątkowane zostały procesy degradacji. Wyniki tych badań przedstawiono na rys. 3c–f. Analiza wyników wskazuje na to, że początek procesu ma charakter lokalny i rozpoczyna się od gwałtownego ataku korozyjnego w wielu miejscach

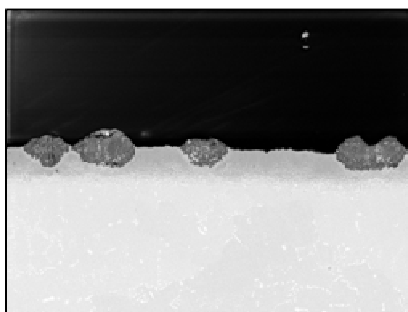
na powierzchni (rys. 4c). Kolejne etapy procesu degradacji to wzrost objętości zgorzeliny oraz zubożenie w aluminium strefy pod zgorzeliną. Wzrost objętości zgorzeliny powoduje gwałtowny wzrost naprężeń w obszarze ataku korozyjnego, co prowadzi do powstawania pęknięć pomiędzy zgorzeliną a powłoką aluminiową (rys. 4d). Kolejne stadia ataku korozji prowadzą do degradacji strefy zewnętrznej powłoki. Zaobserwowano, że front ataku korozji zatrzymywał się na strefie dyfuzyjnej i w żadnym przypadku nie stwierdzono korozji podłoża. Analiza źródeł lokalnego i przyspieszonego ataku korozyjnego prowadzi do wniosku, że przyczyną tak szybkiej degradacji jest obecność siarki i innych zanieczyszczeń w środowisku korozyjnym, m.in. Mg i Zn. Charakterystyczna jest obecność siarczków we froncie ataku korozyjnego (rys. 4e). Obecność cynku w zgorzelinie nie została dotychczas wyjaśniona, jednak wydaje się, że pierwiastek ten może przedostawać się do traktu gazowego silnika z powietrzem do spalania paliwa lub z paliwa. Głównymi składnikami zgorzeliny na powierzchni łopatek po próbach silnikowych są tlenki  $\text{NiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .



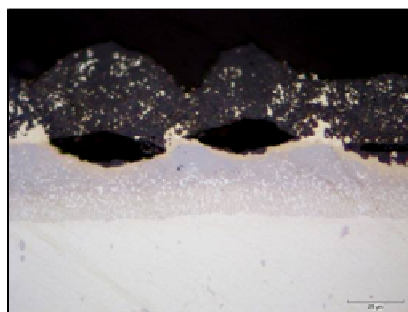
a)



b)

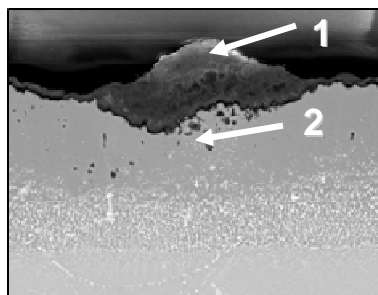


c)



d)

cd. →



e)

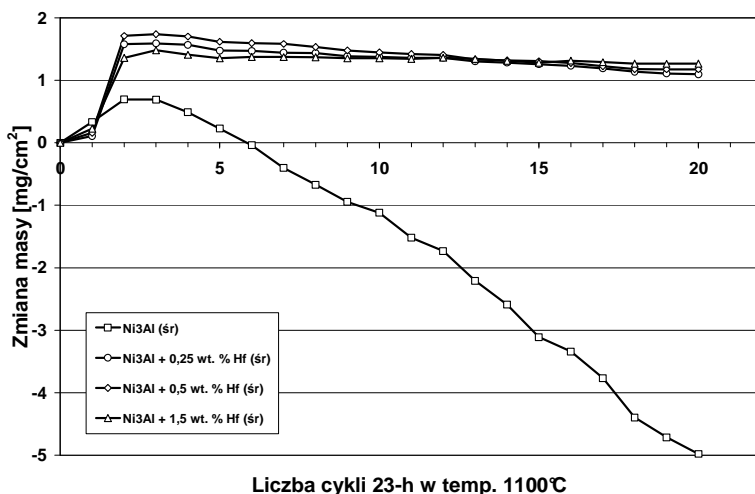
% mas.	Mg	Al	S	Cr	Co	Ni	Zn
2	3,1	71,0	1,0	2,0	1,7	14,0	3,6
3		57,0	5,0	12,6	1,6	22,0	

f)

Rys. 4. Przykład łopatek kierujących po testach silnikowych (a, b); struktura powłok aluminidkowych po testach silnikowych (c–e); wyniki analizy chemicznej wskazują na obecność siarki, cynku oraz magnezu (f)

#### 4. Modyfikacja powłok aluminidkowych hafnem

Pozytywny wpływ hafnu na odporność na cykliczne utlenianie stopów Ni-Al jest dobrze poznany i opisany w literaturze [15–20]. Badania własne autorów potwierdziły doskonałą odporność stopu Ni<sub>3</sub>Al modyfikowanego hafnem w porównaniu ze stopem Ni<sub>3</sub>Al (rys. 5).

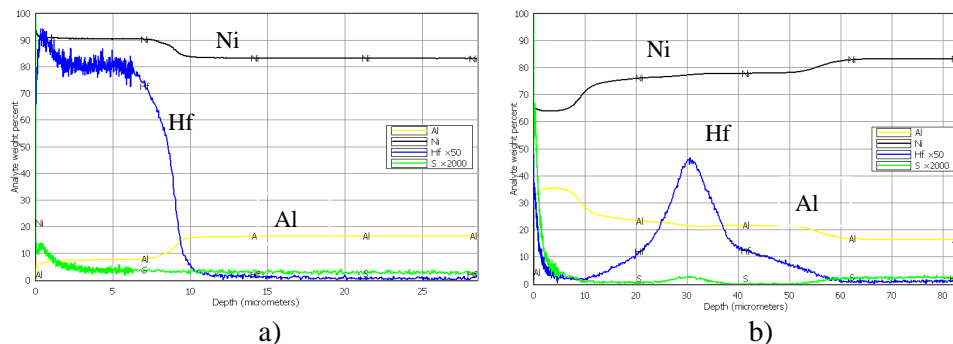


Rys. 5. Zmiana masy w badaniach cyklicznego utleniania Ni<sub>3</sub>Al o zróżnicowanej zawartości hafnu

Jednakże znane są opinie, że wprowadzenie hafnu do powłok nie jest łatwe, zwłaszcza metodami gazowymi, w których kontrola ilości i rozmieszczenia tego pierwiastka zależy od warunków termodynamicznych oraz kinetyki reakcji che-



micznych. Autorzy podjęli badania nad możliwością wprowadzania hafnu do powłok aluminiokowych metodą fizycznego osadzania Arc-PVD. Wyniki badań GDOS rozmieszczenia Ni, Al oraz Hf w powłoce przedstawiono na rys. 6a, b.



Rys. 6. Koncentracja Ni, Al i Hf w powłokach otrzymanych na modelowym stopie  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , metodą Arc-PVD z katodą  $\text{NiAlHf}$  (a); skład chemiczny powłoki po procesach Arc-PVD i dyfuzyjnym aluminiowaniu (b)

Otrzymana powłoka miała grubość ok. 10  $\mu\text{m}$ . W strefie zewnętrznej wzrosła ilość niklu w porównaniu z zawartością w źródle, natomiast zmalała ilość aluminium. Charakterystyczne jest równomierne rozmieszczenie pierwiastków w warstwie zwłaszcza hafnu. Na rys. 6b przedstawiono wyniki badań nad otrzymywaniem powłoki  $\text{NiAl-Hf}$  metodą fizycznego osadzania (Arc PVD) z następującym po nim dyfuzyjnym aluminiowaniem metodą gazową. Na powierzchni otrzymano powłokę  $\text{NiAl}$  o zawartości Al powyżej 32 % mas. Maksymalną koncentrację Hf wynoszącą ok. 1% mas. stwierdzono w odległości 30  $\mu\text{m}$  od powierzchni. Występowanie hafnu stwierdzono w odległości nawet 60  $\mu\text{m}$  od powierzchni. Takie rozmieszczenie hafnu spowodowane jest zmienną rozpuszczalnością tego pierwiastka w fazie  $\beta\text{-NiAl}$ .

## Podsumowanie

Metoda gazowego aluminiowania (out of pack) jest efektywnym sposobem wytwarzania powłok aluminiokowych na elementach wykonanych ze stopów niklu, jednak w silnie agresywnych środowiskach zawierających związki siarki powłoki te ulegają przyspieszonej degradacji w testach silnikowych wskutek korozji z udziałem związków siarki. Modyfikacja dyfuzyjnych powłok aluminiokowych hafnem metodami gazowymi (out of pack, CVD) jest trudna do realizacji i kontrolowania. Metoda fizycznego osadzania PVD daje większe możliwości kontroli procesu osadzania tego pierwiastka przez odpowiednie kształtowanie składu chemicznego źródeł. Badania nad powłokami aluminiokowymi modyfikowanymi Hf, Pt i Pd są kontynuowane.

Wyniki przedstawione w artykule stanowią fragment badań prowadzonych wspólnie z Instytutem Technologii i Eksploatacji – Państwowym Instytutem Badawczym w Radomiu w ramach projektu wieloletniego PW-004/ITE/04/2005.

## Bibliografia

1. Viswanathan et al.: Combustion Turbine hot section Coating Life Management EPRI DE-FC26-01NT41231, Annual Report, April 2002 – September 2002, str. 8-81, Sub. by Viswanathan EPRI, December 2, 2002.
2. Bose S.: High Temperature Coatings, 2008, Butterworth-Heinemann; 1 edition, February 6, 2007.
3. Reed R.C., The Superalloys: Fundamentals and Application, Cambridge University Press; 1 edition, July 31, 2008.
4. Levi C.G.: Emerging Materials and Processes for Thermal Barrier System, Solid State and Materials Science, 8, (2004) 77–91.
5. Padture N., Gell M., Jordan E.: Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications, Science 12 April 2002, vol. 296, no. 5566, pp. 280–284.
6. Tawancy H.M., Sridhar N., Abbas N.M.: Comparative performance of selected bond coats in advanced thermal barrier coating systems, JOM 35(2000) 3615–3629.
7. Haynes J.A. et. al.: Influence of Sulfur, Platinum and Hafnium on the Oxidation Behavior of CVD NiAl Bond Coatings, Oxidation of Metals vol. 58, Nos. 5/6, December 2002.
8. Warnes B.N. et al. CVD Codeposition of Al and one or More reactive (Getering) Elements to Form Protective Aluminide Coating, US Patent 6, 849, 132 B2, Feb.1, 2005.
9. Smialek J.: Maintaining Adhesion of Protective Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scales, JOM, v. 52, No 1, January 2000, 22–25.
10. Fisher G. et al.: The effects if active element additions on the oxidation performance of a platinum aluminide coating at 1100°C, Surface and Coatings Technology 110 (1998), 24–30.
11. Huang L. et al.: Effect of rhenium addition on isothermal oxidation behavior of single-crystal Ni-base superalloy, Surface and Coating Technology 200 (2006) 6863–6870.
12. Pint B.A., Tortoreli P.F., Wright I.G.: Effect of Cycle Frequency on High Temperature Oxidation Behaviour of Alumina Forming Alloys, Oxid. of Metals, v. 8, No. 1/2, 73–101, August 2002.
13. Tryon B. et al.: Hybrid intermetallic Ru/Pt-modified bond coatings for thermal barrier systems, Surface and Coatings technology 2002 (2007), 349–361.

14. Wang Y.Q., Sayre G.: Factors affecting the microstructure of platinum-modified aluminide coatings during a vapour phase aluminizing process, *Surface and Coatings Technology* 203 (2009), 1264–1272.
15. Ning B., Weaver M.L.: A preliminary study of DC magnetron sputtered NiAl-Hf coatings, *Surface and Coatings Technology*, 177–178 (2004), 113–120.
16. Pint B.A., Haynes J.A., K.L. More, I.G. Wright and C. Layens: Compositional Effects on Aluminide Oxidation Performance Objectives for Improved Bond Coats, *SUPERALLOYS 2000*, Ed. by T.M. Pollock et al, TMS Publication, 629–638.
17. Guo H., Cui Y., Peng H., Gong S.: Improved cyclic oxidation resistance of electron beam physical vapor deposited nano-oxide dispersed  $\beta$ -NiAl coatings for Hf-containing superalloy, *Corrosion Science* 52 (2010), 1440–1446.
18. Warnes B.M.: Reactive element modified chemical vapor deposition low activity platinum aluminide coatings, *Surface and Coatings Technology* 146–147 (2001), 7–12.
19. Pint B.A.: The role of chemical composition on the oxidation performance of aluminide coatings *Surface & Coatings Technology* 188–189 (2004), 71–78.
20. Haynes J.A., Zhang Y., Cooley K.M., Walker L., Reeves K.S., Pint B.A.: High-temperature diffusion barriers for protective coatings, *Surface & Coatings Technology* 188–189 (2004), 153–157.

Recenzent:

**Tadeusz WIERZCHON**

## **Degradation problems and hafnium modified aluminide coatings on aircraft engine parts**

### **Key words**

Aluminide coatings, hafnium modification, coating degradation, aircraft engine, turbine blades.

### **Summary**

The article presents structure investigation results of aluminide coatings deposited on heat-resistant alloys using gas phase method (out of pack) and physical vapor deposition (PVD). It describes the influence of deposition process parameters on the coatings applied on Inconel 100 and Mar M 247 alloys.

A dependence of alloys' chemical composition on the structure and elements distribution of the aluminide coatings has been revealed. Cyclic oxidation tests of aluminide coatings on these alloys proved that the coating on Mar M 247 alloy exhibits the highest durability. Engine test results of coated blades are presented. The conducted analysis concerned the changes occurring on the surface of the vanes as well as structure degradation in the cross sections. It has been revealed that the high pressure area is particularly prone to coating spallation. Degradation analysis of the coatings structure after engine tests indicates a local type of the corrosion attack. An increased amount of sulfur and zinc has been found in the corrosion products. A prospect of aluminide coatings cyclic oxidation resistance increase induced by hafnium modification is presented. Arc-PVD method has been proven to be useable in introducing hafnium to aluminide coatings.