

Wytwarzanie powłok żaroodpornych na elementach turbin gazowych

Application of heat-resistant coatings to gas turbine components

Prof. dr hab. inż. L. Swadźba, dr inż. B. Witala, B. Mendala, Ł. Komendera, W. Supernak



W KILKU SŁOWACH

Tradycyjną metodą wytwarzania powłok żaroodpornych jest proszkowanie, które polega na umieszczeniu elementu podawanego procesowi w kontenerze z mieszaniną proszkową. Rozwinięciem tej metody jest metoda gazowa - bezkontaktowa. Jej główną cechą jest oddzielenie pokrywanych elementów od mieszaniny proszkowej: warto przyjrzeć się jej zaletom.



SUMMARY

The traditional method of producing heat-resistant coatings is pack cementation, which involves embedding the component undergoing the process in a powder mixture. An extension of this method is the gas phase out-of-pack deposition, which is characterised by the fact that the parts to be coated are separated from the powder mixture. Advantages of the latter process deserve consideration.

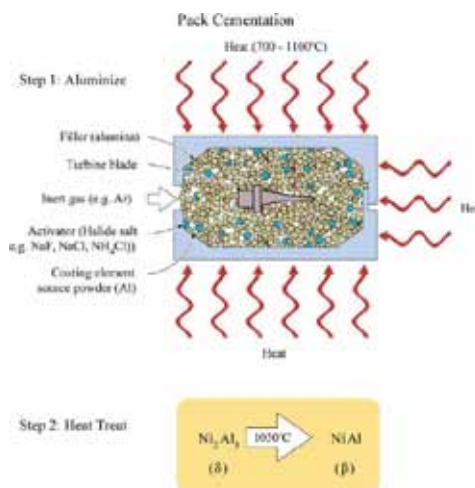
Przedsięwzięcia konstrukcyjne podejmowane w celu zwiększenia sprawności silnika lotniczego przez podwyższenie temperatury gazów są ograniczone fizykochemicznymi własnościami materiałów stosowanych do ich produkcji. Badania prowadzone nad stopami żarowytrzymałymi nie przyniosły pożądanego efektu w postaci stopu łączącego w sobie wysokie własności mechaniczne z zadowalającą odpornością na korozję wysokotemperaturową. Wymaga to opracowania nowych materiałów żarowytrzymałych przeznaczonych na elementy konstrukcyjne silników, których powierzchnie dodatkowo chronione są powłokami. Uzyskują się w ten sposób rozdział pożądaných własności pomiędzy dwa materiały: żarowytrzymały stop podłoża o wysokich własnościach mechanicznych

i żaroodporną warstwę dyfuzyjną o wysokiej odporności na utlenianie i korozję wysokotemperaturową.

Rozwój stopów żarowytrzymałych jest ściśle związany z rozwojem technologii wytwarzania na ich powierzchni powłok ochronnych, w których szerokie zastosowanie znalazły procesy aluminowania dyfuzyjnego. Postęp w zakresie wytwarzania elementów o złożonych kształtach, takich jak łopatki turbin wraz z kanałami chodzącymi, wymusza opracowanie nowych technologii pozwalających na wytworzenie dyfuzyjnych żaroodpornych warstw aluminidkowych

Metoda kontaktowo – gazowa, pack cementation

Do najstarszych i najszerzej stosowanych metod wytwarzania powłok dyfuzyjnych na żarowytrzymałych stopach niklu zalicza się metodę kontaktowo-gazową, którą nazywa się również metodą proszkową. Proces wytwarzania metodą kontaktowo-gazową można przeprowadzać w typowych piecach komorowych stosowanych np. do hartowania stali dostosowanych do pracy w temperaturze do 1100°C [1].



Rys. 1. Schemat procesu aluminowania metodą pack cementation [1].



W metodzie kontaktowo-gazowej element, na którym ma być wytworzona warstwa umieszcza się w kontenerze i zasypuje mieszaniną proszkową. Skład mieszaniny tworzą: aktywne proszki Al, Cr, Si, Ti, Ni, jak również obojętny wypełniacz oraz aktywator (rys. 1).

Rolą aktywatora w procesie dyfuzyjnego nasycania jest przyspieszenie transportu masy nasycającego pierwiastka do powierzchni pokrywanego przedmiotu. W czasie nagrzewania produkty odparowania lub rozkładu aktywatora wypychają powietrze z przestrzeni roboczej urządzenia, w której zachodzi nasycenie. Zapobiega się w ten sposób utlenianiu nasyconego metalu i mieszaniny proszkowej. Najczęściej jako aktywator stosuje się halogenki: NH_4Cl , NH_4F , NH_4J , NaCl, NaF itp.

Mechanizm dyfuzyjnej metalizacji w obecności halogenków polega na wytworzeniu fazy gazowej o wysokim ciśnieniu parcyjnym halogenków nasycającego pierwiastka, z następnym transportem pierwiastka powłokotwórczego na powierzchnię pokrywanego przedmiotu.

Obojętny wypełniacz zapobiega spiekaniu się mieszaniny nasycającej w temperaturze procesu. W tym celu najczęściej stosuje się Al_2O_3 ze względu na jego wysoką temperaturę topnienia, powszechną dostępność oraz niską cenę, rzadziej stosowane są MgO lub Cr_2O_3 . Technologia wytwarzania powłok dyfuzyjnych metodą proszkową wygląda następująco:

- dokładne wymieszanie składników mieszaniny,
- wypełnienie dna kontenera warstwą proszku o grubości 20-30 mm,
- ułożenie pokrywanych elementów i zasypanie ich tak, aby nad detalami znajdowała się warstwa proszku o grubości 20-30 mm,
- zamknięcie kontenera pokrywką,
- dokładne uszczelnienie pojemnika w celu zamknięcia dostępu powietrza z atmosfery, poprzez zakrycie szkłem ołowiowym lub przez stosowanie atmosfer ochronnych (argon, wódór).

Parametry procesu w metodzie proszkowej:

- temperatura 900-1100°C,
- czas 2-20 h.

Kierunek dyfuzji określony jest przez aktywność procesu. Proces niskotemperaturo-

wy wysokoaktywny (LTHA – Low Temperature High Activity) aluminiowania jest prowadzony w temperaturze 750–950°C; natomiast proces wysokotemperaturowy niskoaktywny (HTLA – High Temperature Low Activity) w temperaturze 950 – 1050°C. Zawartość Al w mieszaninie proszku w procesie LTHA jest większa niż w procesie HTLA i wynosi dla LTHA: 1,7% - 2,7% wag., a dla HTLA: 1,2% - 1,4% wag.

Po ukończeniu procesu aluminiowania w proszkach elementy są obrabiane cieplnie w wysokiej temperaturze (najczęściej 1050°C), w celu przekształcenia pozostałej kruchej fazy $\delta\text{-Ni}_2\text{Al}_3$, w fazę $\beta\text{-NiAl}$. W kolejnym etapie elementy poddawane są starzeniu w niskiej temperaturze. W procesie tym mikrostruktura materiału podłoża jest przywracana do stanu wyjściowego.

Główną zaletą metody kontaktowo-gazowej jest możliwość otrzymania złożonej struktury i składu fazowego warstwy przez zmianę składu chemicznego mieszaniny i temperatury procesu. Proces ten jakkolwiek stosowany szeroko w przemyśle lotniczym posiada wiele ograniczeń takich jak:

- brak możliwości kontrolowanej szybkości chłodzenia wsadu,
- niewielkie przewodnictwo cieplne proszku,
- drobnoziarniste proszki stwarzające zagrożenie wybuchem,
- duża ilość wydzielanych chlorków i chlorowodoru,
- długi około 10 godzin cykl procesu.

Przyszłościowy rozwój dla metody kontaktowo-gazowej oraz podobnych pokryć, zwłaszcza dla zastosowań w silnikach lotniczych będą skierowane na automatyzację oraz bardziej przyjazne dla środowiska technologie. Dodatkowo w najbliższej przyszłości będą współosadzane z aluminium takie pierwiastki jak hafn i inne pierwiastki aktywne.

Metoda gazowa – bezkontaktowa, out of pack

Metoda bezkontaktowa jest rozwinięciem metody kontaktowo-gazowej. Głównym założeniem tej metody jest oddzielenie pokrywanych elementów od mieszaniny proszkowej. Tak jak w metodzie kontaktowo-gazowej wykorzystuje



się proszki stopowe bądź mieszaniny proszków z aktywatorami. W metodzie „out of pack” wykorzystywane są aktywatory procesu takie jak w metodzie kontaktowo-gazowej, z wyjątkiem chlorku amonu, który ma niską temperaturę odparowania. Przebieg procesu w metodzie „out of pack” jest następujący:

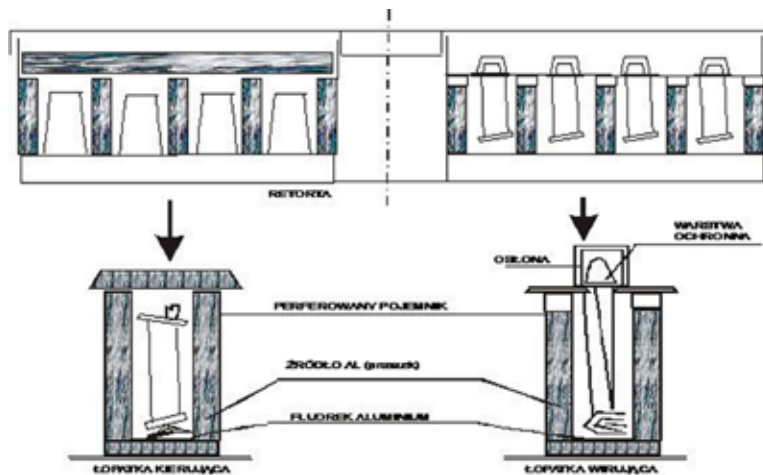
- przygotowanie mieszaniny składników do pokrywania i dodanie aktywatora,
- umieszczenie proszku na dnie kontenera,
- umieszczenie detali na siatce,
- ułożenie kontenera w retorcie pieca,
- uruchomienie systemu podawania argonu i pomp próżniowych,
- umieszczenie retorty wewnątrz uprzednio nagrzanego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

Proces aluminowania odbywa się w temperaturze w zakresie 900-1000°C pod stałym niskim ciśnieniem argonu. Aluminium jest transportowane z materiału źródłowego w reaktorze poprzez fazę gazową (pary) na przedmiot obrabiany, gdzie dyfunduje tworząc warstwę nikiel-aluminium. W procesie jest stosowany aktywator (halogenki: fluorki, chlorki, borki). Zwykle aluminowanie odbywa się w proszku złożonym w większości z Al_2O_3 z niewielką ilością proszku aluminowego i chlorku amonu. Aluminium jest wprowadzane do proszku w formie płatków wraz z kwasem stearynowym w celu zapobieżenia eksplozji. Al zawiera również niewielką ilość sodu ponieważ metaliczne może redukować związki sodu dając czysty wolny sód w trakcie procesu.

Przebieg reakcji chemicznych w trakcie aluminowania metodą bezkontaktową jest następujący: W trakcie ogrzewania chlorek amonu dysocjuje w temperaturze 300°C dając amoniak i chlorowódz. Chlorowódz „atakuję” metaliczne aluminium tworząc trójchlorek Al. Reakcja ta zachodzi szybko w temp. 400-600°C. W temperaturze 750°C trójchlorek aluminium reaguje z większą ilością metalicznego Al tworząc AlCl. Chlorki, mające lekko kwaśny odczyn będąc w stanie lotnym powyżej 850°C zaczynają parować poprzez proszek. Kiedy chlorek natknie się na powierzchnię elementu ze stopu niklu tworzy na niej warstwę związku Ni-Al i trójchlorek, który może dyfundować dalej. Aluminidek

niklu dyfunduje w głąb elementu otwierając drogę dla większej ilości aluminium dochodzącego do warstwy. Tymczasem trójchlorek aluminium dyfunduje dalej poszukując większej ilości metalicznego aluminium dążąc do przemiany w chlorek aluminium. W konsekwencji proces trwa dopóki warstwa jest nasycana aluminium.

Schemat rozmieszczenia proszku i łopatek w metodzie bezkontaktowej został przedstawiony na rysunku 2 [2].

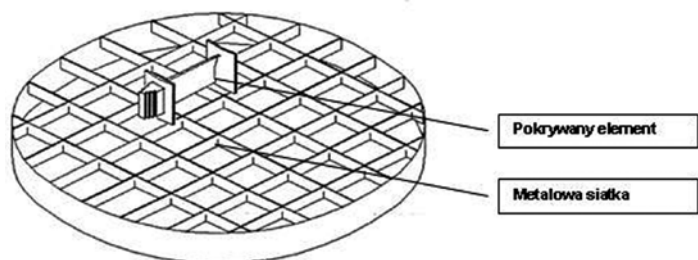


Rys. 2. Schemat rozmieszczenia proszku i łopatek w metodzie gazowej bezkontaktowej („out of pack”) [2]

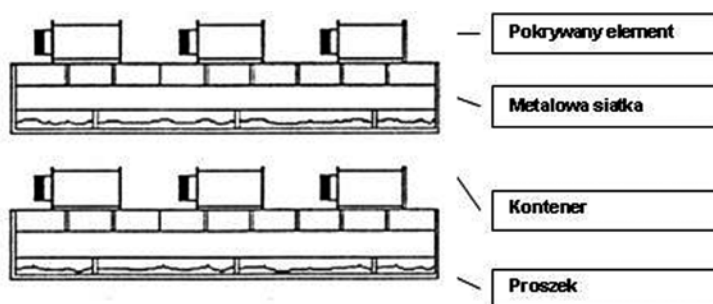
Istnieje inny sposób rozmieszczenia elementów pokrywanych w metodzie „out of pack”, został on przedstawiony na rysunkach 3 i 4. Pokrywane elementy układane są na perforowanej siatce metalowej albo wieszane na drutach nad proszkiem. Następnie kontener wraz z elementami umieszczany jest w szczelnym reaktorze – retorcie najczęściej o kształcie walca, zaś samą retortę umieszcza się w piecu. Do realizacji procesu stosowane mogą być piece z retortą w układzie pionowym lub poziomym (komorowe, dzwonowe i wgłębne). Schematy pieców zostały przedstawione na rysunku 5. Proces przebiega pod obniżonym ciśnieniem oraz w atmosferze ochronnej argonu, co chroni przed dopływem powietrza [1].

Proces „out of pack” stosowany jest komercyjnie przez firmę Alfa Romeo Avio (obecnie Avio). Na rysunku 6 została przedstawiona instalacja „out of pack” Archer Technicoat VA2436. Służy ona do przeprowadzania procesów wysokoaktywnych – niskotemperaturowych oraz niskoaktywnych – wysokotemperaturowych [2].

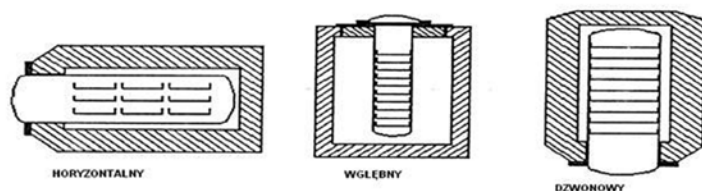




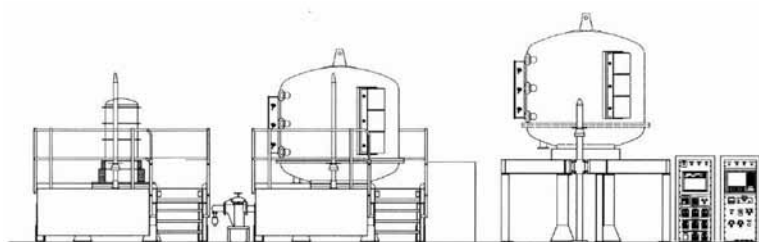
Rys. 3. Sposób umieszczania elementów nad proszkiem w metodzie gazowej bezkontaktowej widziany z góry [2]



Rys. 4. Sposób umieszczania elementów nad proszkiem w metodzie gazowej bezkontaktowej widziany z boku [2]



Rys. 5. Piec z retortą w układzie poziomym i pionowym [2]



Rys. 6. Instalacja „out of pack” Archer Technicoat VA2436, Avio [2]

Instalacja Archer Technicoat VA2436 posiada obracany piec dzwonowy, poruszający się pomiędzy dwiema retortami. Podczas gdy pierwsza retorta ulega chłodzeniu lub rozładowaniu piec jest przesuwany do drugiej [2].

W obu procesach piec próżniowy pracuje przy tym samym obniżonym ciśnieniu (<100 mbar) zapewniając minimalne różnice ciśnienia wzdłuż ściany retorty oraz stałą temperaturę. Aktywatorem w tych procesach jest AlF_3 . Natomiast w jednym przypadku wykorzysty-

wany jest NH_4F , który dysocjuje w zakresie temperatur od 4°C do 500°C na HF oraz NH_3 . Następnie HF ulega gwałtownej reakcji z metalicznym Al z proszku do AlF_3 . Ciśnienie AlF_3 w temperaturze powyżej 900°C wynosi <1 mbar; tak więc pary reagujące z metalicznym Al do AlF są również lotne. W dalszej kolejności AlF paruje powoli i dyfunduje do pokrywanych elementów tworząc warstwę dyfuzyjną oraz AlF_3 , który dyfunduje z powrotem do proszku i proces się powtarza [2].

Pokrywane elementy w obydwu procesach umieszczane są na metalowej siatce znajdującej się nad proszkiem w odległości wynoszącej średnio 100 mm. Parametry procesu zostały przedstawione w tabeli 1. Proces wysokotemperaturowy niskoaktywny jest wykorzystywany dla stopów Re 77, natomiast proces niskotemperaturowy wysokoaktywny dla stopów Re 80, IN 100 oraz CMSX.

	Niskotemperaturowy proces „out of pack”	Wysokotemperaturowy proces „out of pack”	Proces aluminowania CVD
Proszek	$\text{Al}/\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Cr}/\text{Al}/\text{NH}_4\text{F}$	Al
Temperatura [$^\circ\text{C}$]	900 - 1000	1160	900 - 1000
Czas [h]	6 - 7	3 - 5	2 - 3
Ciśnienie [mbar]	10 - 30	< 15	< 1
Chłodzenie	Szybkie	1160 - 1080 $^\circ\text{C}$ w 70 min. 1080 - 700 $^\circ\text{C}$ w 10 min.	Szybkie
Późniejsza obróbka cieplna	1 h w 1150 $^\circ\text{C}$ w próżni	Nie	1 h w 1250 $^\circ\text{C}$ w próżni
Stop podłoża	Re 80, IN 100, CMSX	Re 77	IN 738LC

Tabela 1

Metoda bezkontaktowa „out of pack” jest szeroko wykorzystywana w przemyśle głównie ze względu na:

- możliwość użycia proszku o wyższej granulacji niż w „pack cementation”, przez co zmniejsza się ilość frakcji pyłowej,
- niewielką ilość zużywanego proszku,
- możliwość regulacji szybkości chłodzenia wsadu,

- małą ilość wydzielanych gazów,
- możliwość prowadzenia procesu w podciśnieniu.

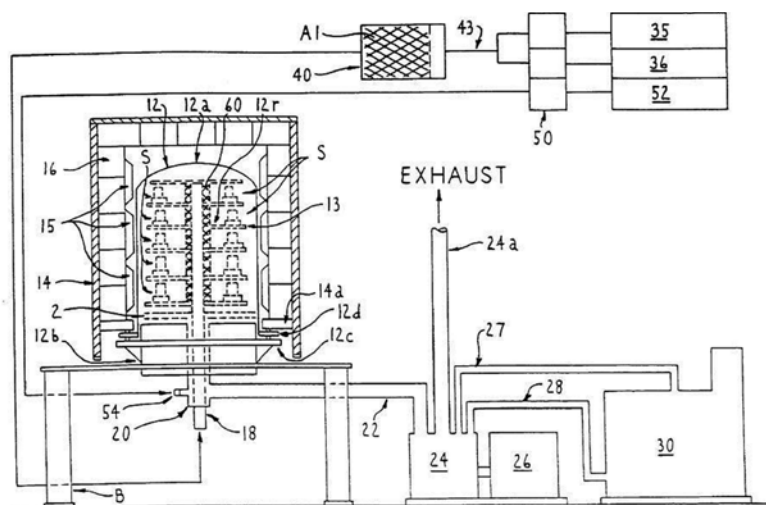
Metoda gazowa CVD – Chemical Vapor Deposition

Pierwszym komercyjnym zastosowaniem technologii CVD były powłoki dyfuzyjne w latach 1950. Richard Wachtell i Richard Selig z firmy Chromalloy Gas Turbine Corporation, jako pierwsi opracowali tą technologię na skale przemysłową, w celu zwiększenia odporności materiałów dla silników odrzutowych.

Aluminiowanie metodą CVD należy do najnowocześniejszych metod wytwarzania żaroodpornych powłok ochronnych dla łopatek turbin gazowych i silników lotniczych. Technologia ta charakteryzuje się wieloma zaletami do których należy zaliczyć:

- możliwość pokrywania elementów o złożonych kształtach zarówno na zewnątrz jak i wewnątrz np. łopatek turbin z kanałami chłodzącymi,
- możliwość selektywnego osadzania pierwiastków dla ochrony przed utlenianiem, zużyciem ściernym i korozją,
- możliwość uzyskiwania powłok gradientowych i wielowarstwowych na różnych materiałach podłoża metalach i stopach,
- możliwość kontrolowania struktury i wielkości ziarna powłok,
- możliwość równomiernego osadzania z różnymi prędkościami,
- zwarte i czyste powłoki, przyjazność dla środowiska oraz łatwość neutralizacji powstających zanieczyszczeń.

Gazy reaktywne chlorki i fluorki metalu mogą powstawać „insitu” wewnątrz retorty w celu reakcji z materiałem podłoża. Alternatywnie gazy reaktywne mogą być wytwarzane poza retortą w podgrzewanym generatorze a następnie wprowadzone do retorty poprzez sieć podgrzewanych przewodów przy pomocy gazu nośnego argonu lub wodoru. Aparatura CVD pozwala na osadzanie powłok lub warstw na wielu materiałach podłoża umiejscowionych blisko sieci kanałów rozprowadzających atmosferę reaktywną w retorcie (rys. 7).



Rys.7. Schemat urządzenia CVD firmy HOWMET[3]

Gazy te przepuszczane są nad materiałem podłoża, gdzie następuje reakcja w wyniku której tworzy się powłoka. Gaz nośny i wszystkie nadwyżki nieprzereagowanego gazu reakcyjnego po przejściu nad materiałem podłoża są usuwane z retorty w celu utrzymania ciągłego przepływu równej ilości tych samych lub różnych gazów reaktywnych. Gaz reaktywny podawany jest zawsze w nadstechiometrycznej ilości w celu zapewnienia ciągłości w osadzaniu powłok. Powoduje to powstanie nieprzereagowanej nadwyżki która resublimuje na najzimniejszych elementach instalacji. Problem zatkania się przewodów oraz zmniejszania średnicy otworów jest szczególnie silny przy zastosowaniu chlorków aluminium ($AlCl$, $AlCl_2$, $AlCl_3$) obecnych w gazach poprocesowych. Zatykanie elementów powoduje zakłócenia przepływu gazów przez retortę może również spowodować całkowite przerwanie procesu w momencie całkowitego zablokowania przewodów. Patent opisuje sposoby przeciwdziałania takim sytuacją. Retorta aparatury CVD opisana przez firmę HOWMET podzielona jest na dwa obszary. Obszar roboczy w którym pokrywane są elementy oraz obszar odprowadzenia gazów poprocesowych. Aparatura opisywana w patencie posiada chłodnicę umieszczoną nad obszarem roboczym. Opisano dwa typy chłodnic pasywną oraz aktywną. Pasywna chłodnica składa się falistych metalowych blach które stanowią również barierę termiczną (rys. 8). Chłodnica aktywna posiada chłodzone

Literatura

- [1] Z. Yu D.D. Hass, H.N.G.Wadley NIAI bond coats made by a directed vapour deposition approach, *Materials Science & Engineering A* 394 (2005), str. 43-52
- [2] A. Squillace, R. Bonetti, N.J. Archer, J.A. Yeatman: The control of the composition and structure of aluminide layers formed by vapour aluminizing. *Surface and Coatings Technology*, 1999: 118-123
- [3] W.C. Basta i inni, Patent USA nr 5,407,704 CVD apparatus and method, 18 Apr. 1995 (HOWMET)
- [4] US6929825, Method for aluminide coating of gas turbine engine blade, 2003
- [5] Warnes B.M., Punola D.C., Clean diffusion coatings by chemical vapor deposition, *Surface and Coatings Technology*, 94-95, 1997, 1-6.





Efektywność energetyczna zmniejsza emisję CO₂

Efektywność energetyczna, czyli rozwiązania, które zapewniają mniejsze zużycie energii - to najprostszy sposób na dostatek energii oraz problemy z ograniczeniem emisji dwutlenku węgla - przekonywali uczestnicy debaty Polska Efektywna Energetycznie.

Sekretarz Społecznej Rady Narodowego Programu Redukcji Emisji prof. Krzysztof Żmijewski mówił podczas zorganizowanej 16 października br. w Warszawie debaty, że wprowadzenie wszystkich rozwiązań dających lepszą efektywność energetyczną, to oszczędność 6 gigawatów mocy, czyli tyle, ile ma dać cały polski program energetyki jądrowej. "Tylko wymiana oświetlenia w skali kraju na zużywające mniej prądu, to mniej o 2 gigawaty potrzebnej mocy" - podkreślał.

W ocenie Żmijewskiego oszczędzanie i lepsze wykorzystanie energii, to najprostszy sposób na rozwiązanie naszych problemów energetycznych i klimatycznych. Takie rozwiązanie jest również najszybsze, bo budowa bloku gazowego, to co najmniej 4 lata, a budowa elektrowni węglowej - 5 lat.

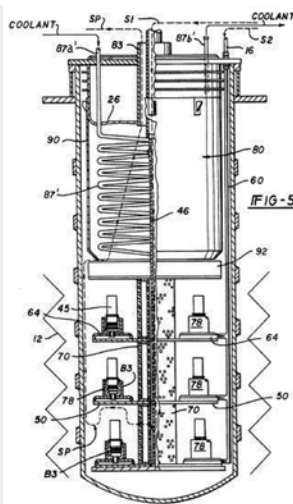
Zdaniem Żmijewskiego - oprócz efektywności energetycznej - rozwiązaniem problemów z zapewnieniem energii może być jej rozproszone wytwarzanie w małych instalacjach, przeznaczonych dla poszczególnych gospodarstw, czy miejscowości. "Gdy cena urządzeń spadnie do takiego poziomu, przy którym zwykłym ludziom opłaci się instalacja ogniwa fotowoltaicznego, czy np. trójsystemowego kotła zapewniającego centralne ogrzewanie, ciepłą wodę i produkcję prądu na własne potrzeby - sytuacja na rynku energetycznym zmieni się diametralnie" - mówił. Jego zdaniem zarówno spadek cen, jak i zmniejszenie wymiarów źródeł energii, tak by wiatrak przydomowy był wielkości człowieka, a domowy panel słoneczny - telewizora LCD, nie jest odległy. "Ludzie będą stosowali takie rozwiązania, bo szybko znajdą się w ich zasięgu" - dodał.

Główny energetyk General Motors Manufacturing Poland Bronisław Pytel mówił o doświadczeniach we wprowadzaniu energooszczędności w jego fabryce. Zalecał systemowe podejście do tych spraw, a nie rozwiązywanie problemów "po kawałku". - "Usystematyzowane podejście pozwala ocenić, co jest do zrobienia i sformułować najlepszą strategię wprowadzania zmian. GM wprowadził w zakładzie rozwiązania wynikające z normy ISO 50001, dotyczącej zarządzania energią" - powiedział. "Przy takim rozwiązaniu łatwo obliczalne są efekty naszych działań i nakłady, które trzeba ponieść.

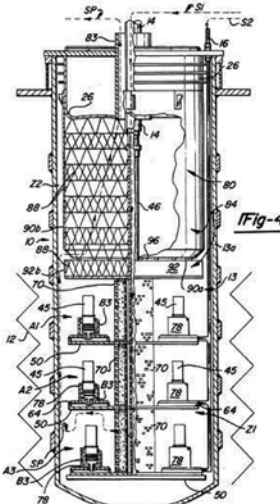
Optymalizacja czasu pracy pozwoliła zaoszczędzić energię wykorzystywaną do oświetlenia, a obniżenie temperatury tylko o 1 stopień dało 5-7-proc. zysk w rachunkach, bez pogorszenia warunków pracy" - wyliczał.

Bronisław Pytel podkreślił także, iż nieuwzględnianym zwykle problemem jest jakość dostaw energii.

Źródło: PAP



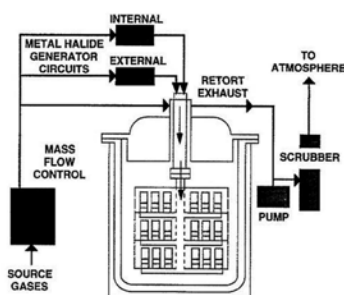
Rys. 8. Schemat reaktora głównego z aktywną chłodnicą aparatury [4]



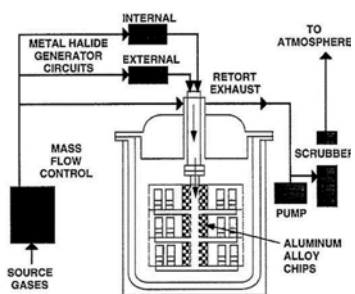
Rys. 9. Schemat reaktora głównego z pasywną chłodnicą aparatury [4]

wodą przewody na których zachodzi resublimacja chlorków (rys. 9).

Proces aluminiowania metodą CVD został wprowadzony przez czołowych producentów elementów silników lotniczych i turbin gazowych m.in. Pratt & Whitney i Chromalloy. Znane są także liczne rozwiązania technologiczne metody CVD rozwijane przez firmę Howmet, obejmująca układy z reaktorami zewnętrznymi i wewnętrznymi, umożliwiającymi prowadzenie procesu niskoaktywnego (rys. 2.10) oraz wysokoaktywnego (rys. 2.11) [5].



Rys. 2.101. Aparatura CVD do prowadzenia procesów niskoaktywnych [5]



Rys. 2.2. Aparatura CVD do prowadzenia procesów wysokoaktywnych [5]