(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 248048 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443822**
(22) Data zgłoszenia: **2023.02.17**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.08.19 BUP 34/2024**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.10.06 WUP 40/2025**

(51) MKP:
C23C 28/02 *(2006.01)*
C23C 10/06 *(2006.01)*
C23C 16/06 *(2006.01)*
C23C 16/08 *(2006.01)*
C23D 3/00 *(2006.01)*
C22C 19/03 *(2006.01)*
C22C 19/05 *(2006.01)*

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA RZESZOWSKA IM. IGNACEGO ŁUKASIEWICZA, Rzeszów, PL
KGHM POLSKA MIEDŹ SPÓŁKA AKCYJNA, Lubin, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT METALI NIEŻELAZNYCH, Gliwice, PL
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, Warszawa, PL
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – GÓRNOŚLĄSKI INSTYTUT TECHNOLOGICZNY, Gliwice, PL
UNIWERSYTET MIKOŁAJA KOPERNIKA W TORUNIU, Toruń, PL
PLASMA SYSTEM SPÓŁKA AKCYJNA W RESTRUKTURYZACJI, Siemianowice Śląskie, PL
SIEĆ BADAWCZA ŁUKASIEWICZ – INSTYTUT TECHNOLOGII EKSPLOATACJI, Radom, PL

(72) Twórca(-y) wynalazku:
MAREK PORĘBA, Boguchwała, PL
JAN SIENIAWSKI, Rzeszów, PL
STANISŁAW DUDEK, Rzeszów, PL
TADEUSZ GANCARCZYK, Rzeszów, PL
DOROTA KOPYTO, Gliwice, PL
PATRYCJA KOWALIK, Przytyk, PL
KATARZYNA LESZCZYŃSKA-SEJDA, Zabrze, PL
GRZEGORZ BENKE, Gliwice, PL
JOLANTA NIEDBAŁA, Katowice, PL
MARIA RICHERT, Ustroń, PL
ILONA NEJMAN, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Ilona Szuba, Rzeszów, PL

(54) Tytuł:
Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa oraz sposób wytwarzania tej dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej

PL 248048 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowa dyfuzyjna warstwa aluminidkowa oraz sposób wytwarzania tej dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, znajdująca zastosowanie w turbinach silników lotniczych w celu zwiększenia odporności na korozję i na utlenianie.

Ciągle wzrastające wymagania dotyczące zwiększenia wydajności i mocy turbiny prowadzą do podwyższenia temperatury gorących gazów na wejściu do turbiny, co prowadzi do ciągłych badań nad modyfikacją dyfuzyjnych warstw aluminidkowych innymi pierwiastkami takimi jak platyna, pallad, cyrkon czy krzem.

Na żaroodporne warstwy łopatek lub aparatów kierujących silników lotniczych stosowane są dyfuzyjne warstwy aluminidkowe, które wytwarzane są w procesie aluminiowania jedną z trzech znanych metod: kontaktowo-gazową – Pack Cementation, bezkontaktową gazową Out-of-Pack lub chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD – Chemical Vapour Deposition. Wytworzone tymi znanymi sposobami warstwy aluminidkowe nie spełniają jednak wymagań długotrwałej eksploatacji w warunkach obciążeń cieplnych i mechanicznych. Celem zwiększenia odporności na korozję wysokotemperaturową warstw alumindkowych prowadzone są badania nad ich modyfikacją, przy czym zwłaszcza z publikacji H. M. Tawancy. N. M. Abbas, T. N. Rhys-Jones pt.: „Role of platinum in aluminide coatings", Surface and Coatings Technology, 49 (1991) 1–3, 1–7 znane jest wprowadzenie do warstwy aluminidkowej platyny, która zwiększa jej stabilność dyfuzyjną.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku EP0821078A1 znana jest dyfuzyjna warstwa aluminidku platyny nanoszona na zewnątrz metodą CYD na podłożu z superstopu na bazie niklu lub kobaltu, przy czym powłoka dyfuzyjna z aluminidku modyfikowanego platyną przekształcana jest tak, aby zawierała krzem, hafn i opcjonalnie cyrkon lub inne pierwiastki aktywne takie jak Ce, La, Y każdy w stężeniu od około 0,01% wagowych do około 8% wagowych zewnętrznej warstwy dodatku powłoki – Ni, Pt, Al, Si.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku EP1008672A1 znany jest układ powłokowy stanowiący barierę termiczną oraz sposób tworzenia układu powłokowego na elemencie przeznaczonym do stosowania w nieprzyjaznym środowisku termicznym, w jakim pracują elementy turbiny z nadstopu niklu. Układ powłokowy zawiera izolującą termicznie warstwę ceramiczną i dyfuzyjną powłokę wiążącą z aluminidku, na której jest warstwa tlenku glinu mająca na celu ochronę powierzchni elementu oraz chemicznego związania warstwy ceramicznej. Powłoka wiążąca zawiera dodatek platyny, palladu, rodu, chromu lub krzemu oraz dodatek itru lub cyrkonu z możliwym dodatkiem hafnu. Może być ona utworzona przez współosadzenie aluminium z elementem aktywnym lub przez osadzenie dodatkowego metalu i elementu aktywnego na powierzchni elementu, a następnie aluminiowanie w celu utworzenia powłoki wiążącej z aluminidku dyfuzyjnego.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku JP2001193478A znany jest element, który wyposażony jest w ceramiczną powłokę termoizolacyjną. Natomiast w opisie patentowym US7901788B2 zostały ujawnione powłoki aluminidkowe CVD zawierające niewielkie stężenie reaktywnego pierwiastka pochłaniającego rozproszone w nich zanieczyszczenia powierzchniowo-czynne.

Z opisu patentowego PL230311B1 znana jest dyfuzyjna warstwa aluminidkowa, która stosowana jest do ochrony powierzchni, zwłaszcza łopatek turbin gazowych i lotniczych, przed gazową korozją w wysokich temperaturach. Zewnętrzna strefa modyfikowanej dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej złożona jest ze stałego roztworu (Ni,Pd)Al i zawiera ona do 20% at. palladu i wydzieleń zawierających cyrkon w ilości od 0,1% do 6% at. Natomiast w opisie patentowym PL241815B1 została ujawniona dyfuzyjna warstwa aluminidkowa zawierająca strefę zewnętrzną oraz dyfuzyjną warstwę wewnętrzną będącą pomiędzy strefą zewnętrzną a materiałem podłoża. Strefa zewnętrzna zawiera stały roztwór (Ni, Pt, Pd)Al, przy czym największe stężenie platyny występuje w obszarze przypowierzchniowym strefy zewnętrznej i wynosi od 3 do 15% at. Największe stężenie palladu występuje w obszarze wewnętrznym strefy zewnętrznej i wynosi od 3 do 10% at. Strefa zewnętrzna ma wydzielenia zawierające do 4% at. cyrkonu. Ponadto z tego samego opisu patentowego znany jest sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, w którym w pierwszym etapie pallad oraz platynę osadza się elektrochemicznie na podłożu z nadstopu niklu do uzyskiwania powłoki o grubości od 7 do 9 mikrometrów. W drugim etapie podłoże poddaje się aluminiowaniu oraz cyrkonowaniu metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej. Jednocześnie z aluminiowaniem prowadzi się cyrkonowanie.

Z opisu patentowego US7901788B2 znane są powłoki aluminidkowe CVD, które zawierają małe stężenia reaktywnego pierwiastka pochłaniającego rozproszone w nich zanieczyszczenia powierzchniowo-czynne, które są tworzone w celu poprawy odporności na utlenianie, zwłaszcza cyrkon, krzem lub itr.

Ren charakteryzuje się wysoką temperaturą topnienia spośród wszystkich metali, zajmując pod tym względem miejsce drugie po wolframie, dużym modułem Young'a, zajmując trzecie miejsce po irydzie i osmie oraz dużą gęstością, zajmując czwarte miejsce po osmie, itrze i platynie. Ren w układzie okresowym zajmuje położenie między metalami wysokotopliwymi i znajduje się na granicy z metalami szlachetnymi. Zgodnie z ogólnie przyjętymi zasadami definicja metali szlachetnych nie obejmuje renu, lecz w niektórych klasyfikacjach jest on zaliczany do metali szlachetnych ze względu na jego właściwości chemiczne, zwłaszcza dużą odporność na działanie kwasu solnego i siarkowodoru w podwyższonej temperaturze. Metale szlachetne są odporne na działanie większości kwasów. Stosowane jako katalizatory kontrolują szybkość wielu reakcji utleniania i redukcji. Są one materiałami bardzo aktywnymi katalitycznie, a ponadto pomimo odporności na utlenianie metale szlachetne ulegają utlenianiu prowadzącemu do powstania stabilnych tlenków metali.

Znane obecnie warstwy żaroodporne wytwarzane są w procesach aluminiowania z wykorzystaniem zjawiska absorpcji par chlorku aluminium na powierzchni stopu niklu. W wyniku dysocjacji tworzy się związek niklu z aluminium – aluminidek. Podczas procesu aluminiowania elementów wykonanych z nadstopów niklu tworzy się na ich powierzchni warstwa złożona z ziaren fazy międzymetalicznej NiAl. Podstawą procesu aluminiowania jest oddziaływanie mieszaniny gazów reakcyjnych zawierających aluminium w stanie gazowym, zwłaszcza halogenków aluminium – $AlCl_3$, $AlCl_2$, AlCl. Transportowane są one do materiału powierzchni podłoża i reagują z głównym składnikiem podłoża – niklem, tworząc warstwę ziaren fazy NiAl.

W procesie aluminiowania metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD halogenki wytwarzane są w reaktorze zewnętrznym i transportowane do retorty. Pary halogenków reagują z zewnętrzną i wewnętrzną powierzchnią elementów aluminiowych. W reaktorze zewnętrznym tworzy się przy tym chlorek aluminium $AlCl_3$. Gazowy chlorek glinu $AlCl_3$ powstaje, w temperaturze od 300 do 330°C, w wyniku przepływu HCl przez umieszczone w ogrzewanym generatorze aluminium. Elementy przeznaczone do aluminiowania umieszcza się w retorcie, zaś proces aluminiowania prowadzi się w temperaturze od 900 do 1100°C. Chlorek glinu $AlCl_3$ charakteryzuje duża wartość ciśnienie pary, której temperatura sublimacji wynosi 180°C.

Znane ze stanu techniki warstwy aluminidkowe zawierające platynę lub pallad są drogie, co przekłada się na ceny elementów pokrytych tymi warstwami.

Celem wynalazku jest opracowanie nowej warstwy aluminidkowej, która będzie posiadała cechy znanych, drogich w wytworzeniu warstw aluminidkowych modyfikowanych, zwłaszcza platyną lub palladem, a jednocześnie będzie od nich tańsza w wytworzeniu, co przełoży się jednocześnie na cenę elementów z tą warstwą. Celem wynalazku jest również opracowanie sposobu wytwarzania tej nowej warstwy aluminidkowej, który będzie łatwy w wykonaniu.

Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa umieszczona na elemencie z nadstopu niklu i zawierająca strefę dyfuzyjną i strefę zewnętrzną, przy czym strefa dyfuzyjna znajduje się pomiędzy podłożem nadstopu niklu a strefą zewnętrzną, według wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera, w strefie dyfuzyjnej i strefie zewnętrznej, wydzielenia powłoki nikiel-ren-wolfram, a ponadto pomiędzy strefą dyfuzyjną i strefą zewnętrzną jest warstwa powłoki galwanicznej nikiel-ren-wolfram albo zawiera, w strefie dyfuzyjnej i strefie zewnętrznej, wydzielenia powłoki kobalt-ren-wolfram, a ponadto pomiędzy strefą dyfuzyjną i strefą zewnętrzną jest warstwa powłoki galwanicznej kobalt-ren-wolfram.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, w którym prowadzone jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej, przy czym w pierwszym etapie w reaktorze zewnętrznym, poprzez przepływ kwasu chlorowodorowego HCl przez aluminium w temperaturze od 300 do 330°C, wytwarzany jest gazowy chlorek glinu $AlCl_3$, zaś element z nadstopu niklu, zwłaszcza łopatka silnika lub aparat kierujący silnika lotniczego, umieszczany jest w reaktorze, po czym, w drugim etapie, przez warstwę pierwszego aktywatora, a następnie przez reaktor przepuszczany jest gaz zawierający chlorek glinu $AlCl_3$ oraz wodór H_2, argon Ar i azot N_2 w podwyższonej temperaturze i w wyniku reakcji chlorku glinu $AlCl_3$ z nadstopem niklu elementu, tworzona jest warstwa aluminidkowa, a następnie w trzecim etapie element jest chłodzony wraz ze stygnięciem pieca, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie na element z nadstopu niklu nakłada się powłokę kobalt-ren-wolfram o grubości od 3 do 5 μm albo

nakłada się powłokę kobalt-ren-wolfram o grubości od 3 do 5 μm, zaś ten element w reaktorze umieszcza się nad warstwą pierwszego aktywatora, przy czym jako pierwszy aktywator stosuje się mieszaninę chromu Cr i glinu Al w formie granulatu, a ponadto w reaktorze umieszcza się drugi aktywator, przy czym jako drugi aktywator stosuje się fluorek glinu AlF_3, zaś aluminiowanie prowadzi się w temperaturze od 950 do 1040°C w czasie od 4 do 12 godzin.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, w którym prowadzone jest aluminiowanie metodą kontaktowo-gazową, w którym, pierwszym etapie, element z nadstopu niklu, zwłaszcza łopatka silnika lub aparat kierujący silnika lotniczego umieszczany jest w reaktorze, po czym zasypywany jest on mieszaniną proszkową zawierającą aktywne proszki glinu Al, chromu Cr, krzemu Si, tytanu Ti, niklu Ni, obojętny wypełniacz oraz aktywator, którym jest zwłaszcza chlorek amonu NH_4Cl, fluorek amonu NH_4F, jodek amonu NH_4J albo fluorek sodu NaF, a następnie w drugim etapie prowadzone jest aluminiowanie w podwyższonej temperaturze podczas którego, przez system pomp, podawany jest gaz obojętny, po czym w trzecim etapie element jest chłodzony wraz ze stygnięciem pieca, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie na element z nadstopu niklu nakłada się powłokę nikiel-ren-wolfram o grubości od 3 do 5 μm albo nakłada się powłokę kobalt-ren-wolfram o grubości od 3 do 5 μm, przy czym aluminiowanie prowadzi się w temperaturze od 950 do 1040°C w czasie od 4 do 12 godzin.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, w którym prowadzone jest aluminiowane metodą bezkontaktowo-gazową, w której w pierwszym etapie element z nadstopu niklu, zwłaszcza łopatka silnika lub aparat kierujący silnika lotniczego umieszczany jest w reaktorze, przy czym w komorze reaktora umieszczana jest mieszanina proszkowa zawierająca aktywne proszki glinu Al, chromu Cr, krzemu Si, tytanu Ti, niklu Ni, obojętny wypełniacz oraz aktywator, którym jest zwłaszcza fluorek amonu NH_4F, jodek amonu NH_4J albo fluorek sodu NaF, po czym, nad tą mieszaniną proszków umieszczany jest element z nadstopu niklu, zwłaszcza łopatka silnika lub aparat kierujący silnika lotniczego, a następnie w drugim etapie prowadzone jest aluminiowanie w podwyższonej temperaturze podczas którego, przez system pomp, podawany jest gaz obojętny, po czym w trzecim etapie element jest chłodzony wraz ze stygnięciem pieca, według wynalazku charakteryzuje się tym, że w pierwszym etapie na element z nadstopu niklu nakłada się powłokę nikiel-ren-wolfram o grubości od 3 do 5 μm, przy czym aluminiowanie prowadzi się w temperaturze od 950 do 1040°C w czasie od 4 do 12 godzin.

Nowa warstwa aluminidkowa, uzyskana nowym sposobem wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, zawiera wydzielenia powłoki nikiel-ren-wolfram albo powłoki kobalt-ren-wolfram, który wpływa na zwiększenie odporności na utlenienie warstwy aluminidkowej. Obecność wewnętrznej powłoki nikiel-ren-wolfram albo powłoki kobalt-ren-wolfram stanowi barierę dyfuzyjną blokującą utlenienie aluminium z warstwy i opóźnia procesy korozyjne podczas eksploatacji w wysokiej temperaturze. Zawarty w powłoce ren, rozpuszcza się podczas eksploatacji w podwyższonej temperaturze i umacnia osnowę warstwy i w konsekwencji podwyższa temperaturę przemian fazowych i stabilizuje składniki fazowe mikrostruktury. Zwiększa się również odporność na utlenianie warstwy aluminidkowej. Zastąpienie platyny i palladu, w procesie modyfikowania warstwy aluminidkowej, znacznie tańszym renem zmniejsza koszty produkcji części gorącej silników lotniczych.

Przedmiot wynalazku został przedstawiony w przykładach wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia dyfuzyjną warstwę aluminidkową w przekroju poprzecznym w widoku schematycznym, fig. 2 – mikrostrukturę dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej zawierająca wydzielenia powłoki kobalt-ren-wolfram oraz warstwę powłoki kobalt-ren-wolfram wytworzonej metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej na podłożu In 738 LC, natomiast fig. 3 – mikrostrukturę dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej zawierająca wydzielenia powłoki nikiel-ren-wolfram oraz warstwę powłoki nikiel-ren-wolfram wytworzonej metodą chemicznego osadzania z fazy gazowej na podłożu In 738 LC.

Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa, według wynalazku, w pierwszym przykładzie wykonania, pokazana na fig. 1 i fig. 2, umieszczona jest na elemencie z nadstopu niklu mającym postać łopatki silnika. Zawiera ona, od strony powierzchni elementu, warstwę dyfuzyjną 1 oraz warstwę zewnętrzną 2, w których są wydzielenia 3 powłoki kobalt-ren-wolfram. Pomiędzy warstwą dyfuzyjną 1 oraz warstwą zewnętrzną 2 jest warstwa powłoki galwanicznej 4 kobalt-ren-wolfram o grubości 3 μm.

Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa, według wynalazku, w drugim przykładzie wykonania, taka jak w przykładzie pierwszym z tym, że warstwa powłoki galwanicznej 4 kobalt-ren-wolfram ma grubość 4 μm.

Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa, według wynalazku, w trzecim przykładzie wykonania, taka jak w przykładzie pierwszym z tym, że warstwa powłoki galwanicznej 4 kobalt-ren-wolfram ma grubość 5 μm.

Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa, według wynalazku, w czwartym przykładzie wykonania, pokazana na fig. 1 i fig. 3, umieszczona jest na elemencie z nadstopu niklu mającym postać aparatu kierującego silnika lotniczego. Zawiera ona, od strony powierzchni elementu, warstwę dyfuzyjną 1 oraz warstwę zewnętrzną 2, w których są wydzielenia 3 powłoki nikiel-ren-wolfram. Pomiędzy warstwą dyfuzyjną 1 oraz warstwą zewnętrzną 2 jest warstwa powłoki galwanicznej 4 nikiel-ren-wolfram o grubości 3 μm.

Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa, według wynalazku, w piątym przykładzie wykonania, taka jak w przykładzie czwartym z tym, że warstwa powłoki galwanicznej 4 nikiel-ren-wolfram ma grubość 4 μm.

Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa, według wynalazku, w szóstym przykładzie wykonania, taka jak w przykładzie czwartym z tym, że warstwa powłoki galwanicznej 4 nikiel-ren-wolfram ma grubość 5 μm.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w pierwszym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że wytwarza się ją na elemencie 1 w postaci łopatki silnika lotniczego z nadstopu niklu In738 LC o następującym składzie pierwiastkowym C 0,10% mas., Co 8,3% mas., Cr 16,1% mas., Mo 1,79% mas., W 2,5% mas., Ta 1,75% mas., Nb 0,75% mas., Al 3,55% mas., Ti 3,45% mas. oraz Ni 61,71% mas. W pierwszym etapie, na element nakłada się powłokę trójskładnikową kobalt-ren-wolfram CoReW o grubości 3 μm. Następnie w reaktorze zewnętrznym, poprzez przepływ chlorowodoru HCl przez aluminium w temperaturze około 330°C, wytwarza się gazowy chlorek glinu $AlCl_3$. Po czym, w reaktorze, nad warstwą pierwszego aktywatora będącego w postaci mieszaniny chromu Cr i glinu Al w formie granulatu, umieszcza się element – łopatkę silnika lotniczego z naniesioną na nią powłoką kobalt-ren-wolfram. Reaktor podgrzewa się do temperatury 1040°C i w drugim etapie gaz zawierający chlorek glinu $AlCl_3$ oraz wodór H_2 oraz argon Ar i azot N_2 przepuszcza się przez warstwę pierwszego aktywatora o masie 2000 g zawierającą 70% mas. chromu Cr i 30% mas. glinu Al i kieruje się go do reaktora z elementem – łopatką silnika, przy czym w reaktorze umieszczony jest również drugi aktywator w postaci fluorku glinu AlF_3 o masie 2 g. Po czym, przez 12 godzin, prowadzi się aluminiowanie w temperaturze 1040°C. Na powierzchni elementu otrzymuje się warstwę aluminidkową, o grubości co najmniej 20 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process, której osnowę stanowią kryształy fazy Ni Al i która zawiera warstwę dyfuzyjna 1 i warstwę zewnętrzną 2 z wydzieleniami 3 powłoki kobalt-ren-wolfram CoReW. Pomiędzy warstwą dyfuzyjną 1 a warstwą zewnętrzną 2 jest warstwa galwaniczna 4 kobalt--ren- wolfram. W trzecim etapie element, z wytworzoną na nim dyfuzyjną warstwą aluminidkową chłodzi się powoli wraz ze stygnięciem pieca. W tabeli 1 pokazano warunki prowadzenia aluminiowania, zaś w tabeli 2 pokazano skład powłoki galwanicznej 4 kobalt-ren-wolfram CoReW wytworzonej na podłożu In738 LC podczas aluminiowania, która została pokazana na fig. 2.

Tabela 1

<table>
<tr><td rowspan="3"></td><td colspan="6">Retorta CVD</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Czas, min</td><td rowspan="2">Temperatura, °C</td><td rowspan="2">Próżnia</td><td colspan="3">Natężenie przepływ gazów reakcyjnych, litr/min</td></tr>
<tr><td>H_2</td><td>HCl</td><td>Ar</td><td>N_2</td></tr>
<tr><td rowspan="5">Aluminiowanie</td><td>720</td><td>1040</td><td>niska</td><td>+</td><td>-</td><td>-</td><td>-</td></tr>
<tr><td colspan="7">Generator Al</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Temperatura, °C</td><td colspan="5">Natężenie przepływu gazów reakcyjnych, litr/,in</td></tr>
<tr><td>H_2</td><td>HCl</td><td>Ar</td><td colspan="2">N_2</td></tr>
<tr><td colspan="2">330</td><td>+</td><td>+</td><td>+</td><td colspan="2">+</td></tr>
</table>

Tabela 2

Zawartość	Pierwiastek						
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	W	Re
atomowa w %	8.94	1.71	38.36	14.85	16.72	3.82	15.60
wagowa w %	3.10	1.05	25.63	11.25	12.62	9.01	37.34

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym z tym, że w pierwszym etapie, na element nakłada się powłokę trójskładnikową kobalt-ren-wolfram CoReW o grubości 4 μm, zaś w drugim etapie aluminiowanie prowadzi się przez 8 godzin w temperaturze 950°C i uzyskuje się warstwę aluminidkową, o grubości 60 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w trzecim przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym z tym, że w pierwszym etapie, na element nakłada się powłokę trójskładnikową kobalt-ren-wolfram CoReW o grubości 5 μm, zaś w drugim etapie aluminiowanie prowadzi się przez 6 godzin w temperaturze 1000°C i uzyskuje się warstwę aluminidkową, o grubości 100 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w czwartym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym z tym, że element stosuje się z nadstopu niklu ŻS6U-Wi o następującym składzie pierwiastkowym W 10% mas., Co 9,8% mas., Cr 8,3% mas., Al. 5,7% mas., Ti 2,6% mas., Mo 1,5% mas., Nb 1,1% mas., Fe 0,05% mas., C 0,16% mas., Ni 60,79% mas..

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w piątym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że wytwarza się ją na elemencie w postaci aparatu kierującego silnika lotniczego z nadstopu niklu In738 LC o następującym składzie pierwiastkowym C 0,10% mas., Co 8,3% mas., Cr 16,1% mas., Mo 1,79% mas., W 2,5% mas., Ta 1,75% mas., Nb 0,75% mas., Al 3,55% mas., Ti 3,45% mas. oraz Ni 61,71% mas.. W pierwszym etapie, na element nakłada się powłokę trójskładnikową nikiel-ren-wolfram NiReW o grubości 3 μm. Następnie w reaktorze zewnętrznym, poprzez przepływ chlorowodoru HCl przez aluminium w temperaturze około 330°C, wytwarza się gazowy chlorek glinu $AlCl_3$. Po czym, w reaktorze, nad warstwą pierwszego aktywatora będącego w postaci mieszaniny chromu Cr i glinu Al w formie granulatu, umieszcza się element – aparat kierujący silnika lotniczego z naniesioną na nią powłoką nikiel-ren-wolfram. Reaktor podgrzewa się do temperatury 1040°C i w drugim etapie gaz zawierający chlorek glinu $AlCl_3$ oraz wodór H_2 oraz argon Ar i azot N_2 przepuszcza się przez warstwę pierwszego aktywatora o masie 2000 g zawierającą 70% mas. chromu Cr i 30% mas. glinu Al i kieruje się go do reaktora z elementem – aparatem kierującym silnika lotniczego, przy czym w reaktorze umieszczony jest również drugi aktywator w postaci fluorku glinu AlF_3 o masie 2 g. Po czym, przez 12 godzin, w temperaturze 1040°C prowadzi się aluminiowanie. Na powierzchni elementu otrzymuje się warstwę aluminidkową, o grubości co najmniej 20 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process, której osnowę stanowią kryształy fazy NiAl i która zawiera warstwę dyfuzyjną 1 i warstwę zewnętrzną 2 z wydzieleniami 3 powłoki nikiel-ren-wolfram NiReW. Pomiędzy warstwą dyfuzyjną 1 a warstwą zewnętrzną 2 jest warstwa galwaniczna 4 nikiel-ren-wolfram. W trzecim etapie element, z wytworzoną na nim dyfuzyjną warstwą aluminidkową chłodzi się powoli wraz ze stygnięciem pieca. W tabeli 3 pokazano skład powłoki galwanicznej 4 nikiel-ren-wolfram NioReW wytworzonej na podłożu In738 LC, która została pokazana na fig. 3.

Tabela 3

Zawartość	Pierwiastek						
	Al	Ti	Cr	Co	Ni	W	Re
atomowa w %	3.83	1.47	42.70	8.61	12.33	3.99	27.07
wagowa w %	1.10	0.75	23.62	5.40	7.70	7.80	53.63

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w szóstym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie piątym z tym, że w pierwszym etapie, na element nakłada się powłokę trójskładnikową nikiel- ren-wolfram NiReW o grubości 4 μm, zaś w drugim etapie aluminiowanie prowadzi się przez 8 godzin w temperaturze 950°C i uzyskuje się warstwę aluminidkową o grubości 60 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w siódmym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie piątym z tym, że w pierwszym etapie, na element nakłada się powłokę trójskładnikową nikiel-ren-wolfram NiReW o grubości 5 μm, zaś w drugim etapie aluminiowanie prowadzi się przez 8 godzin w temperaturze 1020°C i uzyskuje się warstwę aluminidkową o grubości 100 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w ósmym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie piątym z tym, że element stosuje się z nadstopu niklu ŻS6U-Wi o następującym składzie pierwiastkowym W 10% mas., Co 9,8% mas., Cr 8,3% mas., Al 5,7% mas., Ti 2,6% mas., Mo 1,5% mas., Nb 1,1% mas., Fe 0,05% mas., C 0,16% mas., Ni 60,79% mas..

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w dziewiątym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że wytwarza się ją, metodą kontaktowo-gazową, na elemencie w postaci łopatki silnika lotniczego z nadstopu niklu In738 LC o następującym składzie pierwiastkowym C 0,10% mas., Co 8,3% mas., Cr 16,1% mas., Mo 1,79% mas., W 2,5% mas., Ta 1,75% mas., Nb 0,75% mas., Al 3,55% mas., Ti 3,45% mas. oraz Ni 61,71% mas.. W pierwszym etapie, na element nakłada się powłokę trójskładnikową nikiel-ren- wolfram NiReW o grubości 3 μm. Po czym, w reaktorze, umieszcza się element – łopatkę silnika lotniczego z naniesioną na nią powłoką nikiel-ren-wolfram i zasypuje się go mieszaniną proszkową zawierającą aktywne proszki glinu Al, chromu Cr, krzemu Si, tytanu Ti, niklu Ni oraz obojętny napełniacz i aktywator w postaci chlorku amonu NH_4Cl. Reaktor podgrzewa się do temperatury 1040°C i w drugim etapie, przez system pomp, przepuszcza się przez gaz obojętny – argon. Po czym, przez 12 godzin, w temperaturze 1040°C, prowadzi się aluminiowanie. Na powierzchni elementu otrzymuje się warstwę aluminidkową o grubości co najmniej 20 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process, której osnowę stanowią kryształy fazy NiAl i która zawiera warstwę dyfuzyjną 1 i warstwę zewnętrzną 2 z wydzieleniami 3 powłoki nikiel-ren-wolfram NiReW. Pomiędzy warstwą dyfuzyjną 1 a warstwą zewnętrzną 2 jest warstwa galwaniczna 4 nikiel-ren-wolfram. W trzecim etapie element, z wytworzoną na nim dyfuzyjną warstwą aluminidkową chłodzi się powoli wraz ze stygnięciem pieca.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w dziesiątym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie dziewiątym z tym, że w pierwszym etapie, na element nakłada się powłokę trójskładnikową nikiel-ren-wolfram NiReW o grubości 4 μm, a jako aktywator stosuje się fluorek amonu NH_4F, zaś w drugim etapie aluminiowanie prowadzi się przez 8 godzin w temperaturze 950°C i uzyskuje się warstwę aluminidkową o grubości 60 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w jedenastym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie dziewiątym z tym, że w pierwszym etapie, na element nakłada się powłokę trójskładnikową nikiel-ren-wolfram NiReW o grubości 5 μm, a jako aktywator stosuje się jodek amonu NH_4J, zaś w drugim etapie aluminiowanie prowadzi się przez 6 godzin w temperaturze 1000°C i uzyskuje się warstwę aluminidkową o grubości 100 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w dwunastym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie dziewiątym z tym, że element stosuje się z nadstopu niklu ŻS6U-Wi o następującym składzie pierwiastkowym W 10% mas., Co 9,8% mas., Cr 8,3% mas., Al 5,7% mas., Ti 2,6% mas., Mo 1,5% mas., Nb 1,1% mas., Fe 0,05% mas., C 0,16% mas., Ni 60,79% mas., a jako aktywator stosuje się fluorek sodu NaF.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w trzynastym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie dziewiątym z tym, że na element nakłada powłokę trójskładnikową kobalt-ren-wolfram CoReW.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w czternastym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że wytwarza się ją, metodą bezkontaktowo-gazową, na elemencie w postaci aparatu kierującego silnika lotniczego z nadstopu niklu In738 LC o następującym składzie pierwiastkowym C 0,10% mas., Co 8,3% mas., Cr 16,1% mas., Mo 1,79% mas., W 2,5% mas., Ta 1,75% mas., Nb 0,75% mas., Al 3,55% mas., Ti 3,45% mas. oraz Ni 61,71% mas.. W pierwszym etapie, na element nakłada się powłokę trójskładnikową kobalt-ren-wolfram CoReW o grubości 3 μm. Po czym, w reaktorze, nad warstwą mieszaniny proszkowej zawierającej aktywne proszki glinu Al, chromu Cr, krzemu Si, tytanu Ti, niklu Ni, obojętny wypełniacz oraz aktywator w postaci fluorku amonu NH_4F, umieszcza się element – aparat kierujący silnika lotniczego z naniesioną na nią powłoką kobalt-ren-wolfram. Reaktor podgrzewa się do temperatury 1040°C i przez system pomp, do reaktora, podaje się gaz obojętny – argon. Po czym, przez 12 godzin, prowadzi się aluminiowanie w temperaturze 1040°C. Na powierzchni elementu otrzymuje się warstwę aluminidkową o grubości co najmniej 20 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process, której osnowę stanowią kryształy fazy NiAl i która zawiera warstwę dyfuzyjną 1 i warstwę zewnętrzną 2 z wydzieleniami 3 powłoki kobalt-ren-wolfram CoReW. Pomiędzy warstwą dyfuzyjną 1 a warstwą zewnętrzną 2 jest warstwa galwaniczna 4 kobalt-ren-wolfram. W trzecim etapie element, z wytworzoną na nim dyfuzyjną warstwą aluminidkową chłodzi się powoli wraz ze stygnięciem pieca.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w piętnastym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie czternastym z tym, że w pierwszym etapie, na element nakłada się powłokę trójskładnikową kobalt-ren-wolfram CoReW o grubości 4 μm, a jako aktywator stosuje się jodek amonu NH_4J, zaś w drugim etapie aluminiowanie prowadzi się przez 8 godzin w temperaturze 950°C i uzyskuje się warstwę aluminidkową o grubości 60 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w szesnastym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie czternastym z tym, że w pierwszym etapie na element nakłada się powłokę trójskładnikową kobalt-ren-wolfram CoReW o grubości 5 μm, a jako aktywator stosuje się fluorek sodu NaF, zaś w drugim etapie aluminiowanie prowadzi się przez 6 godzin w temperaturze 1000°C i uzyskuje się warstwę aluminidkową o grubości 100 μm, która jest zgodna z normą ASTM B 857 Standard Specification for Aluminium Diffusion Coating Applied by Pack Cementation Process.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w siedemnastym-przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie czternastym z tym, że element stosuje się z nadstopu niklu ŻS6U-Wi o następującym składzie pierwiastkowym W 10% mas., Co 9,8% mas., Cr 8,3% mas., Al 5,7% mas., Ti 2,6% mas., Mo 1,5% mas., Nb 1,1% mas., Fe 0,05% mas., C 0,16% mas., Ni 60,79% mas..

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w osiemnastym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie czternastym z tym, że na element nakłada się powłokę trójskładnikową nikiel-ren-wolfram NiReW.

Wykaz oznaczeń rysunkowych

1 – strefa dyfuzyjna
2 – strefa zewnętrzna
3 – wydzielenia
4 – powłoka galwaniczna

Zastrzeżenia patentowe

1. Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa umieszczona na elemencie z nadstopu niklu i zawierająca strefę dyfuzyjna i strefę zewnętrzną, przy czym strefa dyfuzyjna znajduje się pomiędzy podłożem nadstopu niklu a strefą zewnętrzną, **znamienna tym**, że zawiera, w strefie dyfuzyjnej (1) i strefie zewnętrznej (2), wydzielenia (3) powłoki nikiel-ren-wolfram, a ponadto pomiędzy strefą dyfuzyjną (1) i strefą zewnętrzną (2) jest warstwa powłoki galwanicznej (4) nikiel-ren-wolfram albo zawiera, w strefie dyfuzyjnej (1) i strefie zewnętrznej (2), wydzielenia (3) powłoki kobalt--ren-wolfram, a ponadto pomiędzy strefą dyfuzyjną (1) i strefą zewnętrzną (2) jest warstwa powłoki galwanicznej (4) kob alt-ren-wolfram.
2. Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej określonej w zastrz. 1, w którym prowadzone jest chemiczne osadzanie z fazy gazowej, przy czym w pierwszym etapie w reaktorze zewnętrznym, poprzez przepływ kwasu chlorowodorowego HCl przez aluminium w temperaturze od 300 do 330°C, wytwarzany jest gazowy chlorek glinu $AlCl_3$, zaś element z nadstopu niklu, zwłaszcza łopatka silnika lub aparat kierujący silnika lotniczego, umieszczany jest w reaktorze, po czym, w drugim etapie, przez warstwę pierwszego aktywatora, a następnie przez reaktor przepuszczany jest gaz zawierający chlorek glinu $AlCl_3$ oraz wodór H_2, argon Ar i azot N_2 w podwyższonej temperaturze i w wyniku reakcji chlorku glinu $AlCl_3$ z nadstopem niklu elementu, tworzona jest warstwa aluminidkowa, a następnie w trzecim etapie element jest chłodzony wraz ze stygnięciem pieca, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie na element z nadstopu niklu nakłada się powłokę kobalt-ren-wolfram o grubości od 3 do 5 μm albo nakłada się powłokę kobalt-ren-wolfram o grubości od 3 do 5 μm, zaś ten element w reaktorze umieszcza się nad warstwą pierwszego aktywatora, przy czym jako pierwszy aktywator stosuje się mieszaninę chromu Cr i glinu Al w formie granulatu, a ponadto w reaktorze umieszcza się drugi aktywator, przy czym jako drugi aktywator stosuje się fluorek glinu AlF_3, zaś aluminiowanie prowadzi się w temperaturze od 950 do 1040°C w czasie od 4 do 12 godzin.
3. Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej określonej wzastrz. 1, w którym prowadzone jest aluminiowanie metodą kontaktowo-gazową, w którym, w pierwszym etapie, element z nadstopu niklu, zwłaszcza łopatka silnika lub aparat kierujący silnika lotniczego umieszczany jest w reaktorze, po czym zasypywany jest on mieszaniną proszkową zawierającą aktywne proszki glinu Al, chromu Cr, krzemu Si, tytanu Ti, niklu Ni, obojętny wypełniacz oraz aktywator, którym jest zwłaszcza chlorek amonu NH_4Cl, fluorek amonu NH_4F, jodek amonu NH_4J albo fluorek sodu NaF, a następnie w drugim etapie prowadzone jest aluminiowanie w podwyższonej temperaturze podczas którego, przez system pomp, podawany jest gaz obojętny, po czym w trzecim etapie element jest chłodzony wraz ze stygnięciem pieca, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie na element z nadstopu niklu nakłada się powłokę nikiel-ren-wolfram o grubości od 3 do 5 μm albo nakłada się powłokę kobalt-ren-wolfram o grubości od 3 do 5 μm, przy czym aluminiowanie prowadzi się w temperaturze od 950 do 1040°C w czasie od 4 do 12 godzin.
4. Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej określonej wzastrz. 1, w którym prowadzone jest aluminiowane metodą bezkontaktowo-gazową, w której w pierwszym etapie element z nadstopu niklu, zwłaszcza łopatka silnika lub aparat kierujący silnika lotniczego umieszczany jest w reaktorze, przy czym w komorze reaktora umieszczana jest mieszanina proszkowa zawierająca aktywne proszki glinu Al, chromu Cr, krzemu Si, tytanu Ti, niklu Ni, obojętny wypełniacz oraz aktywator, którym jest zwłaszcza fluorek amonu NH_4F, jodek amonu NH_4J albo fluorek sodu NaF, po czym, nad tą mieszaniną proszków umieszczany jest element z nadstopu niklu, zwłaszcza łopatka silnika lub aparat kierujący silnika lotniczego, a następnie w drugim etapie prowadzone jest aluminiowanie w podwyższonej temperaturze podczas którego, przez system pomp, podawany jest gaz obojętny, po czym w trzecim etapie element jest chłodzony wraz ze stygnięciem pieca, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie na element z nadstopu niklu nakłada się powłokę nikiel-ren-wolfram o grubości od 3 do 5 μm, przy czym aluminiowanie prowadzi się w temperaturze od 950 do 1040°C w czasie od 4 do 12 godzin.

Rysunki

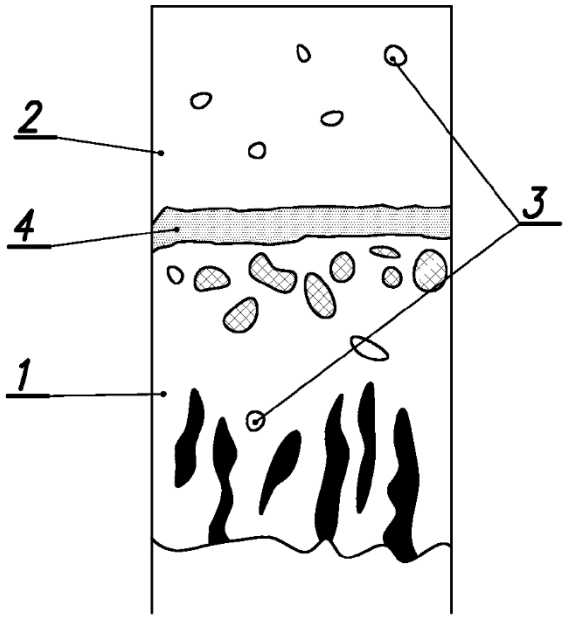


Fig. 1

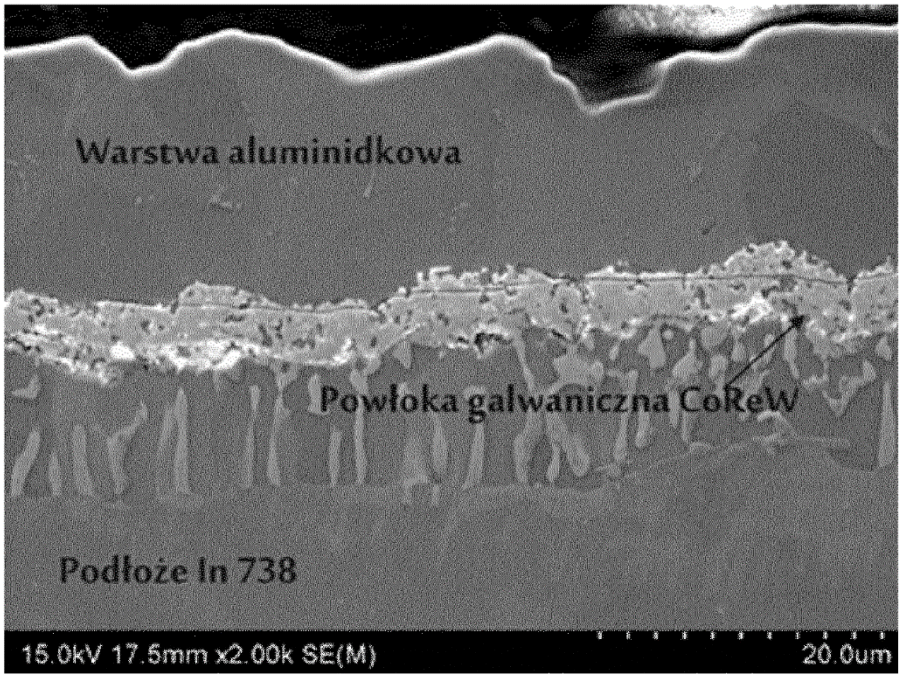

Warstwa aluminidkowa
Powłoka galwaniczna CoReW
Podłoże In 738
15.0kV 17.5mm x2.00k SE(M)
20.0um

Fig. 2

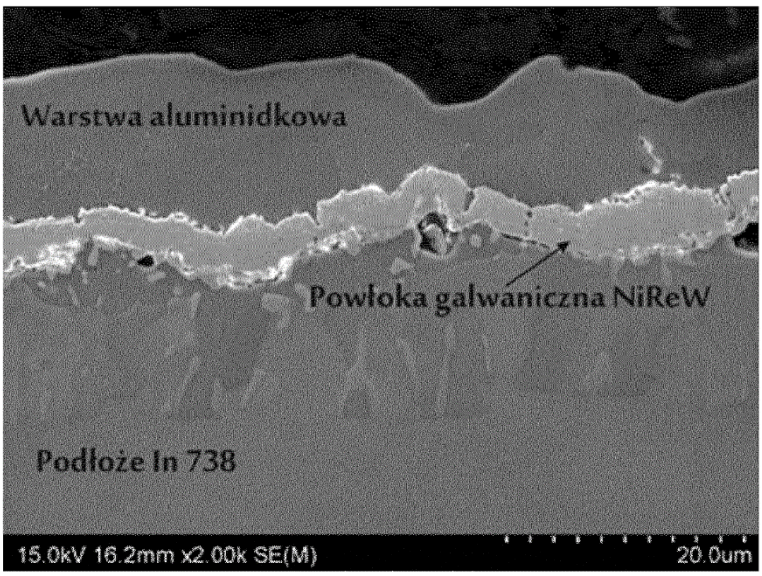

Warstwa aluminidkowa
Powłoka galwaniczna NiReW
Podłoże In 738
15.0kV 16.2mm x2.00k SE(M)
20.0um

Fig. 3