(19) URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

(10) **PL 248047 B1**

(12) # Opis patentowy

(21) Numer zgłoszenia: **443819**
(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)*
C22C 19/03 *(2006.01)*
C23D 3/00 *(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
MARIA RICHERT, Ustroń, PL
ILONA NEJMAN, Kraków, PL

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

(54) Tytuł:
Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa oraz sposób jej wytwarzania

PL 248047 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest nowa dyfuzyjna warstwa aluminidkowa, zwłaszcza na żaroodporne warstwy łopatek, aparatów kierujących silników lotniczych oraz sposób wytwarzania tej dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej.

Znane dotychczas dyfuzyjne warstwy aluminidkowe przeznaczone na żaroodporne warstwy łopatek lub aparatów kierujących silników lotniczych wytwarzane są w procesie aluminiowania trzema znanymi metodami – kontaktowo-gazową Pack Cementation, bezkontaktowo-gazową Out-of-pack oraz chemicznego osadzania z fazy gazowej CVD Chemical Vapour Deposition.

Dobre właściwości antykorozyjne aluminium wynikają z dużego powinowactwa do tlenu, przez co stosowane jest ono na warstwy ochronne powierzchni podłoża innych metali. Sposób nanoszenia aluminium – aluminiowania, opracowano w roku 1911 w Stanach Zjednoczonych Ameryki, jednak jako warstwy przeznaczone do ochrony przed korozją w wysokiej temperaturze znalazły zastosowanie dopiero od lat 50 XX wieku.

Zwiększenia wydajności i mocy turbiny prowadzą do podwyższenia temperatury gorących gazów na wejściu, przez co wprowadzane są modyfikacje warstw aluminidkowych innymi pierwiastkami – platyną, palladem, cyrkonem lub krzemem.

Z opisu zgłoszeniowego wynalazku EP0821078A1 znana jest dyfuzyjna warstwa aluminidku platyny nanoszona na zewnątrz metodą CVD 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.

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 ciśnienia 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 aluminiowania, to jest wytwarzania tej nowej warstwy aluminidkowej, który będzie łatwy w wykonaniu.

Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa zawierająca kryształy fazy NiAl, 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 cząstek renu.

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 chlorek glinu $AlCl_3$, zaś element z nadstopu niklu, zwłaszcza łopatka silnika lub aparat kierujący sinika lotniczego, umieszczany jest w reaktorze, po czym, w drugim etapie, przez warstwę pierwszego aktywatora, a następnie przez reaktor przepuszczany jest gaz zawierający chlorek glinu $AlCl_3$ 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, według wynalazku charakteryzuje się tym, że ren w reaktorze umieszcza się w kontenerze w formie sprasowanych tabletek, zaś w drugim etapie gaz zawierający chlorek glinu i wodór, przed dostarczeniem do elementu z nadstopu niklu umieszczonego w reaktorze, przepuszcza się najpierw przez warstwę pierwszego aktywatora, a następnie przez kontener z tabletkami renu, przy czym w reaktorze, w czasie od 2 do 8 godzin, w temperaturze 1040°C, prowadzi się renoaluminiowanie umieszczonego w nim elementu w temperaturze z zakresu od 950 do 1040°C, w obecności drugiego aktywatora albo sposób prowadzi się dwustopniowo, przy czym w pierwszym etapie, przed umieszczeniem elementu z nadstopu niklu, w reaktorze, nanosi się na jego powierzchnię powłokę renu, przy czym w tym celu prowadzi się wyżarzanie elementu z nadstopu niklu i renu w atmosferze gazu obojętnego – argonu w komorze reaktora wraz z pastylkami Re80(AlSi), w temperaturze z zakresu od 500 do 600°C i uzyskuje się cienką nanometrycznie powłokę renu, a następnie w drugim etapie aluminiowanie prowadzi się w temperaturze z zakresu od 950 do 1040°C w czasie od 6 do 12 godzin w obecności drugiego aktywatora i na elemencie z nadstopu niklu uzyskuje się zmodyfikowaną warstwę aluminidkową w postaci kryształów NiAl z wydzieleniami cząstek renu, a ponadto jako pierwszy aktywator stosuje się mieszaninę chromu Cr w ilości od 70 do 50% mas. i glinu Al. w ilości od 50 do 30% mas., zaś jako drugi aktywator stosuje się fluorek glinu AlF_3.

Korzystnie renoaluminiowanie prowadzi się przez 6 godzin, przy czym sprasowane tabletki renu stosuje się o czystości co najmniej 99,8% mas.

Dalsze korzyści uzyskuje się, jeśli mieszanina chromu i glinu pierwszego aktywatora składa się z 70% mas. chromu i 30% mas. glinu.

Nowa warstwa aluminidkowa, uzyskana nowym sposobem wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, zawiera wydzielenia cząstek renu, który wpływa na zwiększenie odporności na utlenienie warstwy aluminidkowej. Zastąpienie platyny lub palladu w procesie wytwarzania warstwy aluminidkowej znacznie tańszym renem zmniejsza koszty produkcji 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 – prowadzenie sposobu wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej w pierwszym, drugim lub trzecim przykładzie realizacji w widoku schematycznym, fig. 3 – mikrostrukturę dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej wytworzonej w pierwszym, drugim lub trzecim przykładzie realizacji sposobu wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej na podłożu nadstopu niklu ŻS6U-WI, fig. 4 – prowadzenie sposobu wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej w czwartym, piątym lub szóstym przykładzie realizacji w widoku schematycznym, natomiast fig. 5 – mikrostrukturę dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej wytworzonej w czwartym, piątym lub szóstym przykładzie realizacji sposobu wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej na podłożu nadstopu niklu ŻS6U-WI.

Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa, według wynalazku, w przykładzie wykonania, zawiera kryształy fazy aluminidkowej NiAl i umieszczona jest na elemencie 1 silnika lotniczego, zwłaszcza na łopatce silnika lub aparacie kierującym silnika lotniczego. Element 1 wykonany jest z nadstopu niklu. Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa, od strony tego elementu 1 ma strefę dyfuzyjną 2 oraz strefę zewnętrzną 3, przy czym strefa dyfuzyjna 2 jest pomiędzy podłożem nadstopu niklu elementu 1 a strefą zewnętrzną 3. W obu strefach 2, 3 zawiera ona wydzielenia cząstek renu 4.

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 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. W pierwszym etapie, w reaktorze zewnętrznym 5, poprzez przepływ chlorowodoru HC1 przez aluminium w temperaturze około 300°C, wytwarza się gazowy chlorek glinu $AlCl_3$. Następnie w reaktorze 6, nad warstwą pierwszego aktywatora 7 będącego mieszaniną chromu i glinu w postaci granulatu, pod obrabianym elementem 1 – łopatką silnika lotniczego z nadstopu niklu, umieszcza się kontener 8 z renem w postaci sprasowanych tabletek 9 w ilości 200 g. Reaktor 6 podgrzewa się do temperatury 1040°C i w drugim etapie, gaz zawierający chlorek glinu $AlCl_3$ oraz wodór H_2, przepuszcza się najpierw przez warstwę pierwszego aktywatora 7 o masie 2000 g zawierającą 70% mas. chromu Cr i 30% mas. glinu Al, następnie przez kontener 8 z renem i kieruje się go do reaktora 6 z elementem 1 – łopatką silnika, przy czym w reaktorze 6 umieszczony jest również drugi aktywator w postaci fluorku glinu AlF_3 o masie 2 g. Po czym, przez 6 godzin, prowadzi się renoaluminiowanie. Ren użyty w postaci sprasowanych tabletek 9 jest kruchy, zaś przepływający wodór H_2 będący nośnikiem gazowego chlorku glinu $AlCl_3$, przenosi atomy renu Re do tworzącej się, podczas renoaluminiowania, warstwy aluminidkowej na powierzchni elementu 1 – łopatki silnika. W trzecim etapie element 1 – łopatkę silnika, z wytworzoną na niej dyfuzyjną warstwą aluminidkową chłodzi się powoli wraz ze stygnięciem pieca. Warunki prowadzenia renoaluminiowania pokazano w tabeli nr 1.

Tabela 1

Warunki procesu		**Zawartość prekursorów umieszczanych w generatorze wewnętrznym, g**			**Gazy reakcyjne**	
Temp., °C	**Czas, h**	**Al30Cr70**	**Ren**	**aktywator AlF_3**	**H_2**	**HCl**
1040	6	2000	200	2	+	+

Na podstawie analizy składu chemicznego i badań mikroskopowych warstwy aluminidkowej po procesie renoaluminiowania ustalono, że wytworzyła się warstwa aluminidkowa składająca się z kryształów fazy NiAl modyfikowanej renem. W wewnętrznej strefie dyfuzyjnej 2 warstwy aluminidkowej zawartość wydzieleń cząstek renu 4 wynosi 1,74% mas., zaś w strefie zewnętrznej 3 zawartość wydzieleń cząstek renu 4 wynosi od 0,76 do 1,07% mas. Jednocześnie podczas badań ustalono, że zawartość renu w warstwie aluminidkowej zależna jest od czasu prowadzenia renoaluminiowania. Skład chemiczny dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej pokazano w tabeli nr 2.

Tabela 2

Obszar na fig. 3	Zawartość pierwiastków %mas.						
	Al	Cr	Fe	Co	W	Re	Ni
I	22,73	0,36	1,78	3,49	0,57	0,76	70,31
II	8,72	48,61	0,68	3,71	8,88	1,07	28,33
III	11,96	11,83	0,40	8,70	30,91	1,74	34,46
IV	1,44	3,43	0,50	1,71	66,90	0,00	26,02

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w drugim przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym, z tym, że w reaktorze 6 umieszcza się element 1 z nadstopu niklu, mający postać aparatu kierującego silnika lotniczego i prowadzi się renoaluminiowanie w czasie 4 godzin w temperaturze 1000°C, przy czym sprasowane tabletki 9 renu stosuje się o czystości 99,8% mas., zaś pierwszy aktywator stosuje się jako mieszaninę 50% mas. chromu Cr i 50% mas. glinu Al. Warunki prowadzenia renoaluminiowania pokazano w tabeli nr 3.

Tabela 3

Warunki procesu		Zawartość prekursorów umieszczanych w generatorze wewnętrznym, g			Gazy reakcyjne	
Temp., °C	Czas, h	Al50Cr50	Ren	aktywator AlF_3	H_2	HCl
1000	4	2000	200	2	+	+

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w trzecim przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie pierwszym, z tym, że renoaluminiowanie prowadzi się w czasie 8 godzin, w temperaturze 950°C, zaś pierwszy aktywator stosuje się jako mieszaninę 60% mas. chromu Cr i 40% mas. glinu Al. Warunki prowadzenia renoaluminiowania pokazano w tabeli nr 4.

Tabela 4

Warunki procesu		Zawartość prekursorów umieszczanych w generatorze wewnętrznym, g			Gazy reakcyjne	
Temp., °C	Czas, h	Al40Cr60	Ren	aktywator AlF_3	H_2	HCl
950	8	2000	200	2	+	+

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w czwartym przykładzie realizacji, prowadzi się tak, że wytwarza się ją na elemencie 1 mającym postać łopatki silnika lotniczego, utworzonym 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. W pierwszym etapie, na element 1 nakłada się cienką powłokę renu 10, przy czym w tym celu prowadzi się sublimację stopu Re80(AlSi) o masie 200 g mającego postać pastylek w temperaturze 600°C w czasie 4 godzin w atmosferze gazu obojętnego – argonu. Następnie w reaktorze zewnętrznym 5, poprzez przepływ chlorowodoru HCl przez aluminium w temperaturze około 330°C, wytwarza się gazowy chlorek glinu $AlCl_3$. Po czym, w reaktorze 6, nad warstwą pierwszego aktywatora 7 będącego w postaci mieszaniny chromu Cr i glinu Al w formie granulatu, umieszcza się element 1 – łopatkę silnika lotniczego z naniesioną na nią powłoką renu 10. Reaktor 6 podgrzewa się do temperatury 950°C i w drugim etapie gaz zawierający chlorek glinu $AlCl_3$ oraz wodór H_2 przepuszcza się przez warstwę pierwszego aktywatora 7 o masie 2000 g zawierającą 70% mas. chromu Cr i 30% mas. glinu Al i kieruje się go do reaktora 6 z elementem 1 – łopatką silnika, przy czym w reaktorze 6 umieszczony jest również drugi aktywator w postaci fluorku glinu AlF_3 o masie 2 g. Po czym, przez 12 godzin, prowadzi się aluminiowanie podczas którego powłoka renu 10 zostaje całkowicie rozpuszczona w fazie NiAl. Na powierzchni elementu 1 otrzymuje 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, której osnowę stanowią kryształy fazy NiAl z wydzieleniami cząstek renu 4. W trzecim etapie element 1 – łopatkę silnika, z wytworzoną na nim dyfuzyjną warstwą aluminidkową chłodzi się powoli wraz ze stygnięciem pieca. Warunki prowadzenia sublimacji stopu Re80(AlSi) na powierzchni elementu 1 pokazano w tabeli 5, zaś warunki prowadzenia aluminiowania pokazano w tabeli 6.

Tabela 5

Warunki procesu		Zawartość prekursorów umieszczanych w generatorze wewnętrznym, g	Gaz osłonowy
Temp., °C	Czas, h	Re80(AlSi)	Argon
600	4	200	

Tabela 6

Warunki procesu		Zawartość prekursorów umieszczanych w generatorze wewnętrznym, g			Gazy reakcyjne	
Temp., °C	Czas, h	Al30Cr70	Ren	aktywator AlF_3	H_2	HCl
950	12	2000	-	0,02	+	+

Na podstawie analizy składu chemicznego i badań mikroskopowych warstwy aluminidkowej po procesie renoaluminiowania ustalono, że wytworzyła się warstwa aluminidkowa składająca się z kryształów fazy NiAl modyfikowanej renem. Skład chemiczny dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej pokazano w tabeli nr 7.

Tabela 7

Obszar na fig. 5	Zawartość pierwiastków, % mas.								
	Al	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	W	Re	Ni
I	28,41	0,14	0,59	0,23	1,02	5,53	7,12	0,93	56,03
II	29,43	0,25	1,37	0,19	0,32	8,49	0,98	0,00	58,97
III	23,48	1,71	4,18	0,00	0,36	9,09	2,40	0,00	58,78
IV	19,80	3,15	4,44	0,11	0,23	8,01	8,83	1,21	54,22
V	18,68	2,14	5,47	0,14	0,12	7,90	13,79	0,00	51,76

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w piątym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie czwartym, z tym, że w reaktorze 6 umieszcza się element 1 w postaci aparatu kierującego silnika lotniczego, przy czym sublimację prasowanego stopu Re80(AlSi) o masie 200 g mającego postać pastylek w temperaturze 500°C w czasie 4 godzin w atmosferze gazu obojętnego – argonu, zaś aluminiowanie prowadzi się w temperaturze 1000°C w czasie 10 godzin, a ponadto podczas aluminiowania na powierzchni elementu 1 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.

Sposób wytwarzania dyfuzyjnej warstwy aluminidkowej, według wynalazku, w szóstym przykładzie realizacji, taki jak w przykładzie czwartym, z tym, że sublimację stopu Re80(AlSi) o masie 200 g mającego postać pastylek w temperaturze 550°C w czasie 4 godzin w atmosferze gazu obojętnego – argonu, zaś aluminiowanie prowadzi się w temperaturze 1040°C w czasie 6 godzin, a ponadto podczas aluminiowania na powierzchni elementu 1 otrzymuje 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.

Wykaz oznaczeń rysunkowych

1 – element
2 – strefa dyfuzyjna
3 – strefa zewnętrzna
4 – wydzielenia cząstek renu

5 – reaktor zewnętrzny
6 – reaktor
7 – warstwa pierwszego aktywatora
8 – kontener
9 – tabletka
10 – powłoka renu

Zastrzeżenia patentowe

1. Dyfuzyjna warstwa aluminidkowa zawierająca kryształy fazy NiAl, 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, **znamienna tym**, że zawiera, w strefie dyfuzyjnej (2) i strefie zewnętrznej (3), wydzielenia cząstek renu (4).
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 chlorek glinu $AlCl_3$, zaś element z nadstopu niklu, zwłaszcza łopatka silnika lub aparat kierujący sinika lotniczego, umieszczany jest w reaktorze, po czym, w drugim etapie, przez warstwę pierwszego aktywatora, a następnie przez reaktor przepuszczany jest gaz zawierający chlorek glinu $AlCl_3$ w podwyższonej temperaturze i w wyniku reakcji chlorku glinu $AlCl_3$ znadstopem niklu elementu, tworzona jest warstwa aluminidkowa, a następnie w trzecim etapie element jest chłodzony, **znamienna tym**, że ren w reaktorze (6) umieszcza się w kontenerze (8) w formie sprasowanych tabletek (9), zaś w drugim etapie gaz zawierający chlorek glinu i wodór, przed dostarczeniem do elementu (1) z nadstopu niklu umieszczonego w reaktorze (6), przepuszcza się najpierw przez warstwę pierwszego aktywatora (7), a następnie przez kontener (8) z tabletkami (9) renu, przy czym w reaktorze (6), w czasie od 2 do 8 godzin, w temperaturze 1040°C, prowadzi się renoaluminiowanie umieszczonego w nim elementu (1) w temperaturze z zakresu od 950 do 1040°C, w obecności drugiego aktywatora albo sposób prowadzi się dwustopniowo, przy czym w pierwszym etapie, przed umieszczeniem elementu (1) z nadstopu niklu, w reaktorze (6), nanosi się na jego powierzchnię powłokę renu (10), przy czym w tym celu prowadzi się wyżarzanie elementu (1) z nadstopu niklu i renu w atmosferze gazu obojętnego – argonu w komorze reaktora (6) wraz z pastylkami Re80(AlSi), w temperaturze z zakresu od 500 do 600°C i uzyskuje się cienką nanometrycznie powłokę renu, a następnie w drugim etapie aluminiowanie prowadzi się w temperaturze z zakresu od 950 do 1040°C w czasie od 6 do 12 godzin w obecności drugiego aktywatora i na elemencie (1) z nadstopu niklu uzyskuje się zmodyfikowaną warstwę aluminidkową w postaci kryształów NiAl z wydzieleniami cząstek renu (4), a ponadto jako pierwszy aktywator stosuje się mieszaninę chromu Cr w ilości od 70 do 50% mas. i glinu Al w ilości od 50 do 30% mas., zaś jako drugi aktywator stosuje się fluorek glinu AlF_3.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienna tym**, że renoaluminiowanie prowadzi się przez 6 godzin.
4. Sposób według zastrz. 2 albo 3, **znamienna tym**, że sprasowane tabletki (9) renu stosuje się o czystości co najmniej 99,8% mas.
5. Sposób według jednego z zastrz. od 2 do 4, **znamienna tym**, że mieszanina chromu i glinu pierwszego aktywatora składa się z 70% mas. chromu i 30% mas. glinu.

Rysunki

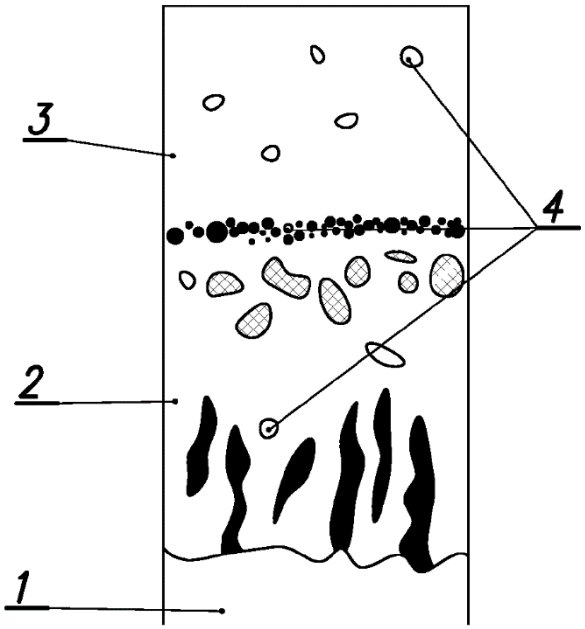


Fig. 1

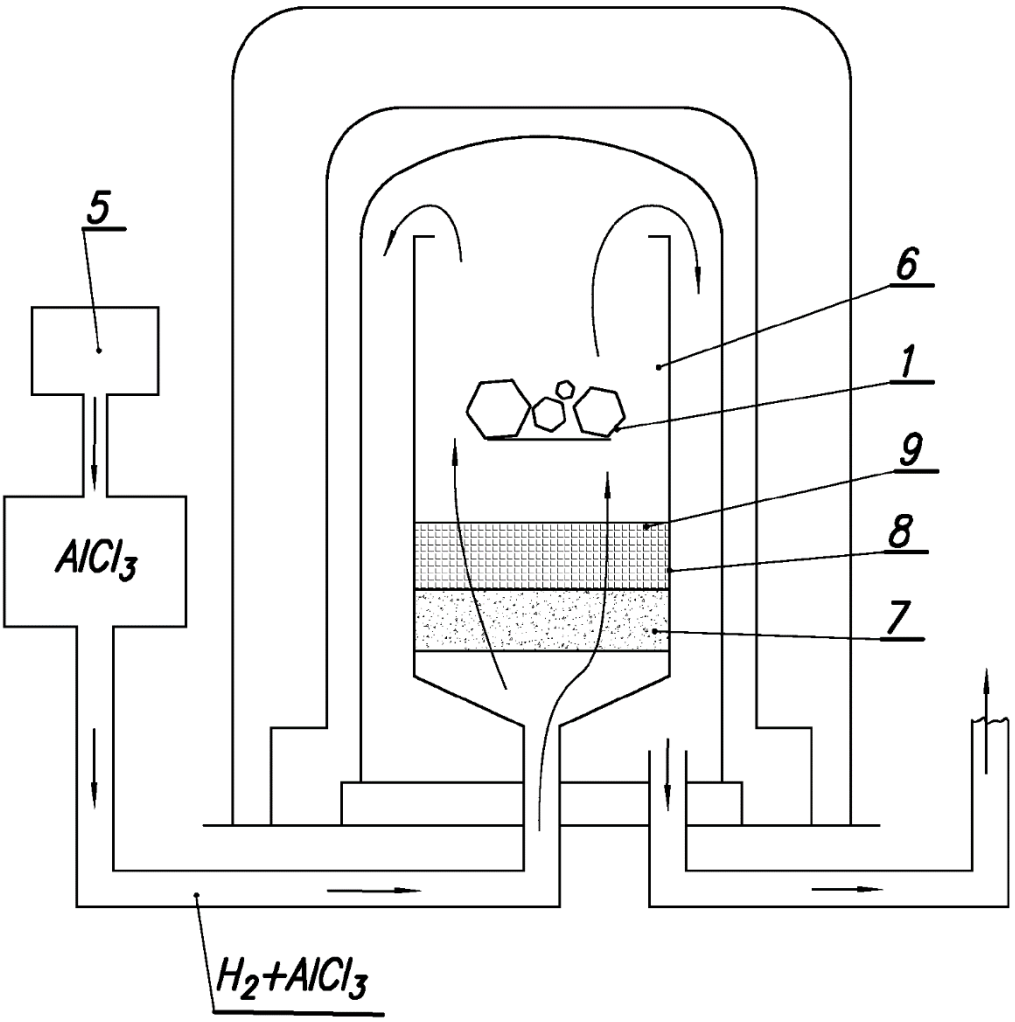


Fig. 2

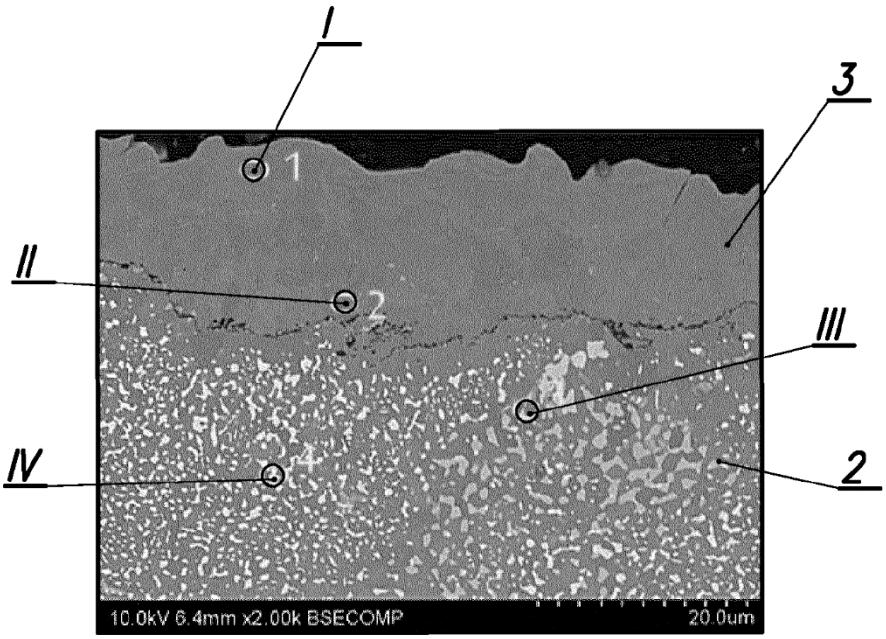


Fig. 3

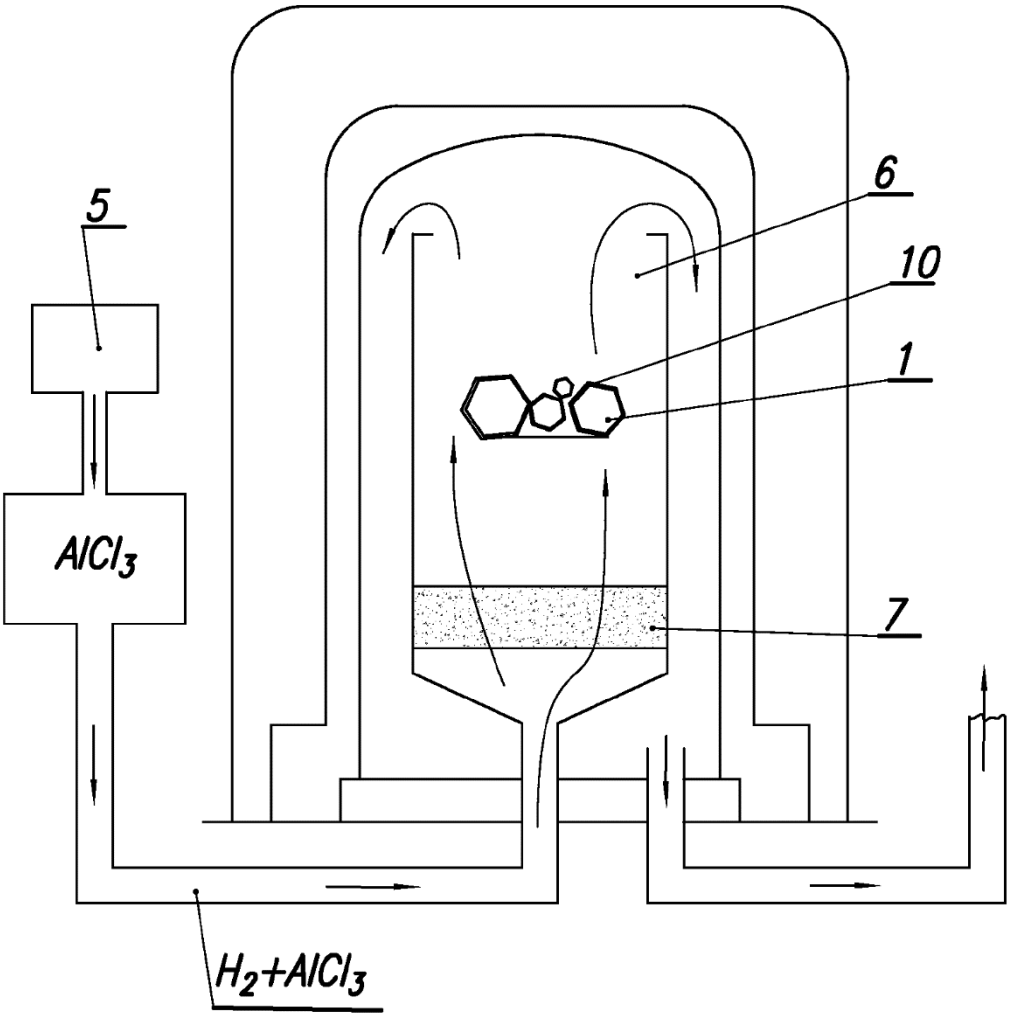


Fig. 4

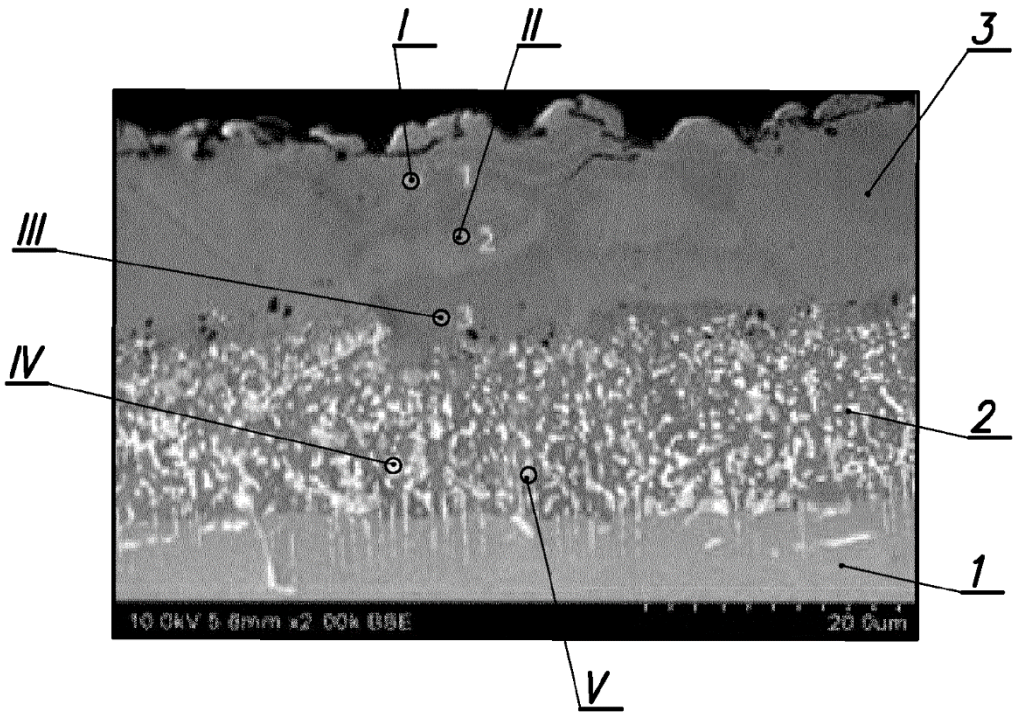


Fig. 5