

RAPORT z realizacji projektu VASCO w ramach Programu Inicjatywa CORNET

Akronim projektu: VASCO

Tytuł projekt: Powłokowe bariery cieplne odporne na pyły wulkaniczne w silnikach lotniczych/ Volcanic Ash Resistant Thermal Barrier Coatings for Jet Engines

Okres realizacji projektu: 2017.02.01 - 2019.06.30

OPIS CELÓW ORAZ REZULTATÓW PROJEKTU

Celem projektu było opracowanie technologii wytwarzania nowoczesnych powłokowych barier cieplnych (Thermal Barrier Coatings – TBC) przy zastosowaniu metod fizycznego osadzania z fazy gazowej (Physical Vapour Deposition – PVD) oraz natryskiwania cieplnego (Thermal Spraying – TS). W początkowej fazie przygotowania projektu wytypowano do realizacji założonych celów technologię natryskiwania cieplnego oraz fizycznego osadzania z fazy gazowej z odparowaniem za pomocą wiązki elektronowej (Electron Beam Physical Vapour Deposition - EB-PVD). W celu wytworzenia powłok TBC odpornych na działanie pyłów wulkanicznych niezbędne było opracowanie parametrów ich wytwarzania z uwzględnieniem warunków prądowych, temperaturowych i czasowych oraz wytypowanie składu chemicznego powłok gwarantującego uzyskanie zakładanej odporności oraz właściwości umożliwiających eksploatację powłokowych barier cieplnych TBC w warunkach rzeczywistych. Na podstawie analizy literaturowej, wiedzy i doświadczenia autorów projektu wytypowano związek cyrkonianu gadolinu (Gadolinium Zirconia Oxide - GZO), z uwagi na jego niską przewodność cieplną i wysoką stabilność w czasie eksploatacji w warunkach wysokiej temperatury. Równocześnie zastosowane zostały konwencjonalne powłoki TBC wytworzone ze tlenku ZrO₂ stabilizowanego tlenkiem itru Y₂O₃ (w literaturze anglojęzycznej często nazywany: Yttria stabilized zirconium oxide – YSZ).

W pierwszym etapie prac badawczych przeprowadzono wstępne procesy mające na celu uzyskanie podstawowych danych niezbędnych do wytypowania zakresu parametrów wymaganych do osiągnięcia zakładanych właściwości powłok TBC. Procesy wstępne realizowano na próbkach ceramicznych, wykonanych z tlenku aluminium. Geometria próbek została dobrana na podstawie symulacji uwzględniających możliwość uzyskania rzetelnych wyników badań wpływu atmosfery korozyjnej i erozyjnej na wytworzone na podłożu ceramicznych powłoki, w warunkach zbliżonych do warunków rzeczywistych występujących np. w silniku lotniczym eksploatowanym w środowisku pyłów wulkanicznych. Pozwoliło to na opracowanie odpowiednich parametrów procesów natryskiwania bez konieczności uwzględniania wpływu na proces wytwarzania warstw TBC, międzywarstwy (bond coat), która jest wymagana do zastosowania w technologii powłokowych barier cieplnych jako warstwa pośrednia pomiędzy podłożem metalicznym, a właściwą warstwą ceramiczną uzyskiwaną w procesach PVD, lub TS. Zastosowanie próbek ceramicznych wymagało również opracowania specjalnych, dedykowanych uchwytów oraz przystosowanie urządzeń do

realizacji procesów osadzania warstw ceramicznych dla materiałów innych od materiałów metalicznych. Uchwyty oraz zmodernizowany manipulator w urządzeniu EB-PVD będzie stosowany również w kolejnych pracach B+R, prowadzonych w Laboratorium na elementach ceramicznych, jak i również na metalicznych. Pracownicy Politechniki Rzeszowskiej oraz Stowarzyszenia Grupy Przedsiębiorców Przemysłu Lotniczego w celu wytworzenia powłok typu TBC z materiału ceramicznego YSZ oraz GZO zastosowali technologię EB-PVD, przy wykorzystaniu nowoczesnego, unikatowego urządzenia Smart Coater firmy ALD Vacuum Technologies GmbH stanowiącego wyposażenie Uczelnianego Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego (LABMATPL) w celu wytworzenia zarówno powłok typu YSZ jak i GZO. Urządzenie „Smart Coater” zostało zaprojektowane i zbudowane przez firmę ALD, przy współpracy pracowników LABMATPL w ramach pilotażowego programu modyfikacji obecnie stosowanych technologii EB-PVD.

Jednym z podstawowych celów projektu było przeprowadzenie charakterystyki procesu korozji spowodowanej reakcją zachodzącą pomiędzy materiałem powłokowej bariery cieplnej oraz atmosferą bogatą w pyły wulkaniczne. Stąd analiza próbek z podłożem ceramicznym, na których osadzono w pierwszej kolejności powłokowe bariery cieplne przy zastosowaniu technologii TS oraz EB-PVD. Geometria próbek oraz skład chemiczny materiału podłoża opracowano na początku realizacji projektu. Badania wstępne realizowane na próbkach litych spiekanych z proszku z tlenku aluminium stanowiły podstawę prowadzenia prac badawczych na elementach z nadstopów niklu przy zastosowaniu opracowanych parametrów procesów osadzania ceramiki z fazy gazowej bez konieczności wytworzenia na próbkach międzywarstwy typu bond coat. Na próbki wstępne oraz próbki metaliczne z wykonanymi powłokowymi barierami cieplnymi TBC naniesiono pyły wulkaniczne, o objętości odpowiadającej obszarowi warstwy wierzchniej powłoki TBC i przeprowadzono badania w celu określenia mechanizmu degradacji powłokowej bariery cieplnej spowodowanej korozyjnymi zmianami wynikającymi z reakcji pyłów wulkanicznych oraz warunkami zbliżonymi do warunków rzeczywistych eksploatowanych elementów w silniku lotniczym. Badania ponadto obejmowały określenie podstawowych właściwości pyłów wulkanicznych: średnia wielkość ziarna, barwa, charakterystyka przełomu i twardość, lepkość, skład chemiczny oraz topienie i krystalizacja. Badania te zostały zrealizowane przez partnerów niemieckich projektu – LMU Ludwig Maximilian University of Munich.

Analizy prowadzono na powłokowych barierach cieplnych osadzonych w procesach TS oraz EB-PVD na różnych rodzajach materiałów, z naniesionymi pyłami wulkanicznymi pochodzącymi z wulkanów Karfala, Tungurahua, Cordon Caulle, Laacher See oraz Astroni metodą statyczną i dynamiczną. Miało to na celu określenie procesów mających wpływ na zużycie erozyjne oraz korozję wskutek infiltracji pyłów wulkanicznych różniących się pochodzeniem, a więc składem chemicznym.

Przed przystąpieniem do realizacji kolejnych zadań badawczych, wynikających z zaplanowanego harmonogramu, przeprowadzono konsultację z pracownikami przemysłu lotniczego – członkami Stowarzyszenia Grupy Przedsiębiorców Przemysłu Lotniczego, które miały na celu wytypowanie materiału podłoża z uwzględnieniem zapotrzebowania na wykonanie prac B+R umożliwiających uzyskanie odpowiedniej odporności części gorących silnika lotniczego na działanie pyłów wulkanicznych. Analizy wyników badań wstępnych oraz konsultacje z przedstawicielami przemysłu wykazały konieczność realizacji badań na elementach wytwarzanych z monokrystalicznego nadstopu na osnowie niklu. Wybrano zatem stop II generacji CMSX-4. Jest to stop powszechnie stosowany w procesach produkcyjnych, odlewniczych łopatek turbiny pracujących w najbardziej wymagających warunkach temperaturowych i eksploatacyjnych wynikających z silnie korodującego środowiska gazów spalinowych. W Uczelnianym Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego opracowano metodykę procesów związanych z przygotowaniem stopu, formy ceramicznej oraz

odlewania precyzyjnego elementów z tego stopu. W celu odlania elementów przeznaczonych do badań realizowanych w ramach projektu, konieczne było wytworzenie modeli woskowych, które umożliwiły wykonanie form ceramicznych z przeznaczeniem do zastosowania w procesie odlewania. W tym celu wyprodukowano modele woskowe przy zastosowaniu technologii przyrostowej. Uzyskane w ten sposób modele woskowe połączono w zestawy, które posłużyły do produkcji form ceramicznych metodą wosku traconego. Wytworzone formy odlewnicze zalano stopem CMSX-4, elementy odlane wybito z formy, oczyszczono i poddano procesowi obróbki cieplnej w celu uzyskania mikrostruktury stopu wymaganej do osiągnięcia odpowiednich właściwości. Procesy te były realizowane na urządzeniach znajdujących się na wyposażeniu Uczelnianego Laboratorium Badań Materiałów dla Przemysłu Lotniczego. Z odlanych i obrobionych cieplnie prętów z monokrystalicznego nadstopu CMSX-4 wycięto próbki o grubości 3 mm, które następnie przygotowano do procesów osadzania powłokowych barier cieplnych TBC.

Na podstawie analizy literatury oraz badań własnych opracowano skład chemiczny międzywarstwy dla powłokowych barier cieplnych wykonanych z YSZ oraz GZO. Na podstawie opracowanej metodyki procesu wytwarzania warstw bond coat, próbki z nadstopu CMSX-4 poddano platynowaniu. Tak przygotowane próbki zamontowano w retorcie urządzenia CVD i wykonano proces aluminowania z domieszkowaniem Zr w procesie chemicznego osadzania z fazy gazowej (CVD – Chemical Vapour Deposition). Na próbkach metalicznych wytworzono w ten sposób międzywarstwy, na których osadzono materiał ceramiczny w procesach EB-PVD realizowanych na Politechnice Rzeszowskiej oraz natryskiwania plazmowego. Procesy natryskiwania plazmowego w warunkach ciśnienia atmosferycznego przeprowadzone zostały przez partnera z Niemiec – Fraunhofer SuRo. Zestawy próbek z wytworzonymi systemami TBC zostały poddane analizie weryfikacyjnej oraz badaniom analitycznym w celu określenia mechanizmów infiltracji pyłów wulkanicznych różniących się składem chemicznym oraz cechami fizycznymi wynikającymi ze struktury krystalicznej zastosowanych minerałów. Prowadzono w tym celu badania metalograficzne z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej przy zastosowaniu przystawki wysokotemperaturowej, dzięki której możliwe było obserwowanie in-situ infiltracji powłoki przez pył wulkaniczny w podwyższonej temperaturze.

Realizacja projektu oraz uzyskane wyniki badań umożliwiły poszerzenie wiedzy analitycznej z obszaru technologii wytwarzania powłokowych barier cieplnych, odporności korozyjnej systemów TBC, charakterystyki mikrostruktury oraz oceny właściwości materiałów stosowanych jako podłoże do warstw TBC. Zastosowanie w projekcie znanych, konwencjonalnych metod wytwarzania, w połączeniu ze zmodyfikowaną metodą EB-PVD, oraz zastosowanie, nie stosowanych dotychczas systemów materiału podłoże-warstwa ceramiczna umożliwiło uzyskanie wyników pozwalających na dokonanie opisu mechanizmów degradacyjnych warstw TBC wynikających z reakcji warstw ceramicznych wytwarzanych ze związków gadolinu z pyłami wulkanicznymi. Analiza wyników badań stanowi podstawę opracowania technologii wytwarzania warstw TBC charakteryzujących się podwyższoną odpornością korozyjną oraz odpornością na infiltrację pyłów różniących się składem chemicznym oraz fazowym.

Badania charakterystyki pyłów wulkanicznych oraz ich wpływu na procesy degradacyjne powłokowych barier cieplnych wytwarzanych na elementach z nadstopów niklu oraz ceramicznych z wykorzystaniem unikatowego stanowiska badawczego znajdującego się u partnerów niemieckich pozwoliło na uzyskanie informacji dotyczących mechanizmów korozji, zmian mikrostrukturalnych oraz właściwości adhezyjnych powłok, które umożliwiły opracowanie nowych, zmodyfikowanych parametrów osadzania warstw różniących się składem chemicznym oraz strukturą. Wyniki uzyskanych badań pozwalają na ocenę stabilności oraz funkcjonalności badanych metod osadzania oraz nowych systemów materiałowych powłoka – podłoże.

Małe i średnie przedsiębiorstwa biorące udział w projekcie, zrzeszone w Komitecie „User Committee”, wykazały duże zainteresowanie wynikami prac badawczych. Udostępnienie pełnej dokumentacji badań umożliwi zrozumienie celowości i zakresu zrealizowanych prac, pozwoli również na potencjalne wdrożenie nowo opracowanych metod osadzania powłok oraz zastosowania nowych materiałów w procesie produkcyjnym elementów części gorącej silnika lotniczego. Nowa funkcjonalność, podwyższona odporność erozyjna i korozyjna warstwy wierzchniej elementów wykonywanych z nadstopów niklu z osadzoną warstwą TBC stanowi potencjał dla tych firm do podwyższenia swojej konkurencyjności na rynku wytwórców elementów silnika lotniczego oraz warstw ochronnych i powłokowych barier cieplnych.

Głównym celem projektu było opracowanie zmodyfikowanej technologii wytwarzania powłok TBC charakteryzujących się podwyższoną odpornością na korozję w reakcji z minerałami pochodzącymi z pyłów wulkanicznych. Wysoka odporność na korozję reprezentowana jest przez maksymalną utratę masy na poziomie $0.05 \mu\text{m}/\text{h}$ w strefie spalania, w temperaturze $1400 \text{ }^\circ\text{C}$. Jest to wartość ustalona i wymagana w celu zapewnienia długotrwałej ochrony przed degradacją materiału. Została określona przez partnerów przemysłowych w projekcie. W celu oceny uzyskania takiej odporności na korozję, zrealizowano badania na powłokowych barierach cieplnych TBC naniesionych na podłożu ceramicznym oraz metalicznym, w kontakcie z pyłami wulkanicznym. Badania te realizowane były w warunkach statycznych z zastosowaniem mikroskopu przystosowanego do badań w warunkach podwyższonej temperatury „in situ” oraz dynamicznie poprzez zastosowanie nowej metody oceny interakcji pyłów wulkanicznych z powłoką TBC w warunkach bezpośredniej ekspozycji systemu warstwa TBC/pył wulkaniczny na strumień gazów spalinowych wydobywających się z palnika umieszczonego w obszarze badanego materiału. Metoda ta określona jest jako HVOF (High Velocity Oxygen Fuel spray). Małe i średnie przedsiębiorstwa zaangażowane w realizację projektu mają możliwość zastosowania w swojej praktyce przemysłowej gotowej, opracowanej metody umożliwiającej podwyższenie właściwości użytkowych łopatek stosowanych w strefie spalania kerozyny w silniku lotniczym. Ponadto uzyskały dostęp do nowej wiedzy z obszaru podstawowych parametrów materiałowych oraz warunków eksploatacji rzeczywistych części, na których można wytwarzać zmodyfikowane warstwy TBC, których parametry osadzania opracowano w ramach zrealizowanego projektu. Dostęp do tych informacji był możliwy poprzez organizację licznych konsultacji i spotkań seminaryjnych, gdzie na bieżąco przekazywano informacje niezbędne do optymalizacji parametrów osadzania i obróbki opisywanych elementów.

Uzyskane w wyniki badań w czasie realizacji projektu pozwoliły na wzmocnienie europejskiego przemysłu wytwarzania elementów silnika lotniczego, szczególnie w odniesieniu do części silników turbinowych, jak łopatki. Wyniki badań zrealizowanych w projekcie oraz opracowane metody badawcze i parametry były i są wciąż adresowane głównie do producentów materiałów konstrukcyjnych, do jednostek specjalizujących się w wytwarzaniu powłok ochronnych, serwisów, jednostek diagnostycznych oraz innych przedsiębiorstw z obszaru zakładów zajmujących się produkcją elementów turbin gazowych i lotniczych silników turbinowych.

Producenci powłok TBC poprzez zastosowanie wyników badań uzyskanych w ramach prac zrealizowanych w projekcie są w stanie dokonać modyfikacji procesów wytwarzania powłokowych barier cieplnych na łopatkach wirujących turbiny silnika lotniczego w celu nadania im podwyższonej odporności na pyły wulkaniczne. W ostatniej dekadzie, niejednokrotnie blokowano światowy ruch lotniczy w wyniku zanieczyszczenia atmosfery wskutek erupcji wulkanicznych. Spowodowało to chaos w logistyce lotniczej oraz transporcie cywilnym powodującym konieczność ponoszenia przez linie lotnicze dodatkowych kosztów wynikających z ograniczonych możliwości stosowania zastępczych środków transportu oraz zapewnienia uczestnikom ruchu lotniczego osiągnięcia zamierzonych

destynacji w odpowiednim czasie. Stąd kierunek prac B+R, prowadzonych przez światowych wytwórców lotniczych, który pozwoli na opracowanie technologii umożliwiającej uzyskanie wymaganej odporności na działanie pyłów wulkanicznych gwarantujących bezpieczną eksploatację w warunkach erupcji do atmosfery szkodliwych dla silników lotniczych minerałów. Obecnie ten parametr jest ważnym kryterium wymogów dotyczących elementów w aplikacjach przemysłu lotniczego. Świadczą o tym polscy oraz zagraniczni producenci komponentów silników lotniczych zrzeszeni w klastrach technologicznych biorących udział w projekcie. Przedstawiciele klastrów są obecni w User Committee projektu, zarówno z Polski, jak i z Niemiec. Producenci komponentów silników lotniczych dodatkowo mogą skorzystać z nowo opracowanych metodologii dotyczących technologii oraz opracowanych systemów materiałowych, co może skutkować realizacją nowych projektów badawczych, pozwalających przejść z fazy koncepcyjnej do fazy adaptacyjnej opracowywanych rozwiązań, a to stanowi o możliwościach zwiększania współpracy pomiędzy jednostkami badawczymi biorącymi udział w projekcie oraz partnerami przemysłowymi. Dodatkowo producenci powłok ochronnych (w szczególności małe i średnie przedsiębiorstwa - to one są głównymi dostawcami w tej dziedzinie), mogą skorzystać z możliwości wprowadzenia nowo opracowanych powłok do swojej oferty.

Obecnie przygotowywane są nowe projekty związane z kontynuacją prac realizowanych w ramach projektu VASCO. Politechnika Rzeszowska wraz ze Stowarzyszeniem Grupy Przedsiębiorców Przemysłu Lotniczego podjęli współpracę z partnerami z Niemiec w celu przeprowadzenia prac związanych z badaniami mechanizmów infiltracji powłokowych barier cieplnych przez najczęściej występujące minerały w czasie erupcji pyłów wulkanicznych wchodzących w skład pyłów bazaltowych. Dodatkowo planowana jest współpraca w zakresie opracowania nowych pod względem geometrii oraz struktury powłokowych barier cieplnych odpornych na działanie destrukcyjne pyłów bazaltowych, które mogą stanowić alternatywę do stosowanych obecnie, konwencjonalnych powłok z YSZ oraz tych opracowanych w ramach tego projektu, powłok na bazie związków GZO.

Opracowane w ramach projektu rozwiązania w modyfikacji technologii i materiałów są zgodne z procedurami obecnie obowiązującymi w przemyśle. Ma to duże znaczenie w możliwościach zwiększenia zakresu użyteczności otrzymanych wyników prac badawczych przez przemysł. Zarówno klastery technologiczne Stowarzyszenie Grupy Przedsiębiorców Przemysłu Lotniczego, jak i partnerzy z Niemiec, brali udział w rozpowszechnianiu wyników projektu w ramach działalności własnej w klastrach oraz na organizowanych spotkaniach seminaryjnych i spotkaniach sektorowych. Potencjalne zainteresowanie ze strony przemysłu wynikami projektu pozwoliło na nawiązanie kontaktów i prowadzenie rozmów mających na celu kontynuację prac w celu podwyższenia właściwości użytkowych elementów pracujących w turbinach gazowych, produkowanych dla przemysłu energetycznego oraz w obszarze produkcji elementów i podzespołów silników lotniczych. Uzyskane wyniki badań stanowią również bazę danych parametrów procesów osadzania powłokowych barier cieplnych dla firm zajmujących się realizacją usług nanoszenia warstw i powłok ochronnych dla przemysłu elektroenergetycznego oraz lotniczego.

W projekcie wprowadzono dodatkowe dwa zadania, których realizacja nie miała bezpośredniego wpływu na badania oraz zmiany w procesach technologicznych: WPO i WP6. Celem działań w realizowanym zadaniu WPO było właściwe skoordynowanie przebiegu realizacji projektu. Zakres działań w zadaniu WP6 był ukierunkowany na rozpowszechnianie rezultatów projektu poprzez zorganizowanie zaplanowanych spotkań seminaryjnych oraz warsztatów merytorycznych. Celem zadania WP6 było również zapewnienie wymiany informacji pomiędzy członkami konsorcjum. SGPPL „Dolina Lotnicza” miało znaczący udział w organizacji logistycznych działań na terenie Polski i Słowacji z uwzględnieniem organizacji spotkań, seminariów i warsztatów informacyjnych.