



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2017 00033

(22) Data de depozit: 20/01/2017

(41) Data publicării cererii:
30/08/2018 BOPI nr. 8/2018

(71) Solicitant:
• METAV -CERCETARE DEZVOLTARE
S.R.L., STR.C.A.ROSETTI NR.31, SC.2,
ET.2, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• BUZĂIANU AURELIAN,
STR. EPISCOPUL ILARION NR. 5,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• MOȚOIU PETRA,
STR. GHEORGHE BARIȚIU NR. 38, SC. 1,
ET. 2, AP. 6, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;
• CSAKI IOANA, BD. THEODOR PALLADY
NR. 5, BL. X4, AP. 10, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) TEHNOLOGIE HIBRIDĂ DE OBȚINERE DE STRATURI
MULTICOMPOZIT PENTRU PROTECȚIA PALETELOR
TURBINELOR GEOTERMALE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de depunere a unor multistraturi compozite pe suprafața paletelor turbinelor geotermale cu rolul de a mări rezistența la coroziune, abraziune și eroziune a suprafețelor acestora, multistraturile fiind amestecuri complexe pe bază de Cr, Ni, Ta, Nb, Mo, W, Ti și Al, iar metoda poate fi utilizată și pentru remanierea sau recondiționarea paletelor uzate. Metoda de depunere conform invenției constă în depunerea a trei straturi diferite, după cum urmează:

a. primul strat, depus în plasmă termică, are grosimea cuprinsă între 90...120 μm, este un compozit pe bază de pulberi de Cr - Ni microaliat cu mici cantități de 3...5% tantalită, respectiv un amestec izomorf de Ta și Nb cu 0,5% Fe, max. 0,3% Si și max. 0,1% K,

b. cel de-al doilea strat, cu grosimea cuprinsă între 250...400 μm se realizează prin depunere în arc electric de tip EAW și este pe bază de aliaj comercial de Ti sau pe bază de superaliaj de tipul Incoel 625 sau echivalent al acestuia, sau se utilizează un aliaj Ni20Cr tras sub formă de fire tubulare, care înglobează în miez 15% particule micronice de carburi WC, cu scopul creșterii microdurității, în special pe bordul de atac al paletelor, și

c. cel de-al treilea strat, cu grosimi cuprinse între 50...80 μm, este depus pentru sigilarea microporilor și este pe bază de polisulfonă, care este dopată cu 3...5% de greutate cu microsferă de alumina de 0,3 μm pentru sigilarea microporozităților de pe suprafețele paletelor, care pot funcționa până la temperaturi de 240°C, sau ultimul strat depus poate fi un polimer de tip poliamid semiaromatic cu rezistență la temperaturi de până la 220°C.

Revendicări: 4
Figuri: 6

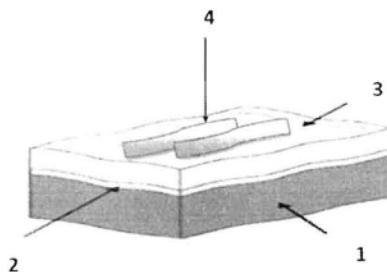
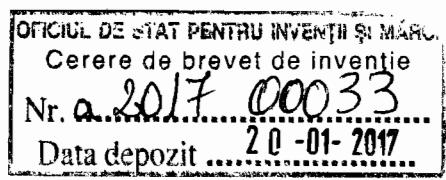


Fig. 5



16



Tehnologie hibridă de obținere de straturi multicompozit pentru protecția paletelor turbinelor geotermale

DESCRIEREA INVENȚIEI

Stadiul actual

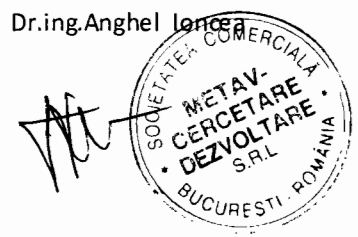
În turbinele geotermale procesul de coroziune și eroziune ce are loc asupra paletelor, depinde de entalpia aburului geotermal (temperatura aburului), presiune, compoziția chimică, de impuritățile purtate de vaporii de apă geotermală și de tratarea acestora (distributia care se stabilește între vaporii, filmul de suprafață și materialul paletelor, de proprietățile de transfer de căldură ale oțelului din care sunt construite paletetele, etc). În ciuda efortului și a progreselor ce se desfășoară la nivel mondial pentru rezolvarea duratelor de funcționare, încă apar probleme cu privire la integritatea turbinelor geotermale, una dintre cele mai mari fiind coroziunea. Distrugerile datorate coroziunii turbinelor geotermale, în special ale paletelor, au fost de mult timp recunoscute ca fiind o cauză principală de reducere a funcționalității centralelor electrice geotermale. În scopul de a crește fiabilitatea turbinelor geotermale este important să se evalueze și să se prelungească durata de viață a materialelor ce funcționează în condiții de mediu geotermal.

Cele mai frecvente probleme de coroziune apar ca urmare a conținutului mare de gaze necondensabile din aburul geotermal în care regăsim:

- un conținut ridicat H₂S care generează probleme metalurgice, cum ar fi coroziunea, tendința spre friabilitate și oboseală a oțelului, ceea ce conduce la cedarea componentelor turbinei;
- un conținutul de CO₂ ridicat în lichidul geotermal și care la aproximativ 200°C accelerează formarea calcitului, care conduce la o puternică coroziune a componentelor turbinei;
- depunere de sulf ca urmare a conținutului ridicat de gaze ce se regăsesc în componența aburului geotermal de bază;
- coroziunea produsă din cauza pH scăzut și a unui conținut variabil de oxigen în componentele ce se vehiculează odată cu aburul geotermal.

Conținutul și compoziția componentei solide variază; în mod normal se regăsesc diferite tipuri de cloruri și diverse elemente, cum este spre exemplu fluidul geotermal cu fluor sau cu bor. Apar astfel valori ce tind și la 130g/kg (130.000ppm), cel mai mare conținut de element fiind cel de clorură de sodiu. Spre exemplu în Islanda, conținutul total de solid dizolvat este de aproximativ 30g/kg respectiv (30.000ppm) și se regăsește în zona Svartsengi [1], iar conținutul de gaze al rezervoarelor geotermale este substanțial așa cu se prezintă în Tabel nr.1.

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ionca



Tabel nr.1. Exemple de compoziții chimice ale gazelor necondensabile din sistemele curente de rezervoare geotermale de medie și înaltă entalpie cu utilizare în centrale geotermale (Islanda).

Rezervor geotermal (funcție de zonele de extracție)	Presiune [atm]	H ₂ O [%]	CO ₂ [%]	H ₂ S [%]
Reykjanes	10,0	99,30	0,672	0,019
Svartsengi	5,5	99,80	0,196	0,003
Hveragerdi	5,5	99,84	0,138	0,006
Bjarnarflag	11,0	99,70	0,060	0,060
Krafla	8	98,70	1,140	0,070

Ca urmare a aspectelor prezentate, problemele cele mai grave care apar în centralele electrice geotermale se datorează coroziei accentuate a paletelor turbinei ca rezultat al conținutului de agenți corozivi existenți în aburul geotermal utilizat [2]. Acești componenți de impurificare ai aburului, induc în oțelurile inoxidabile sau în superaliajele utilizate pentru paletelile de turbină: eroziune și corozie, oboseală sub tensiune corozivă, precum și microfisurarea și fracturarea paletelor, datorată fragilizării oțelului ca urmare a prezenței hidrogenului. Totodată au loc și alte efecte ce se produc la scară microscopică și care prin cumulara lor accentuează procesul de degradare și deteriorare a paletelor turbinei, ca urmare a acțiunii directe [3] a agenților chimici menționați anterior. În plus apare și corozia la cald, care în condiții de abur geotermal poate fi definită ca o corozie accelerată, ce apare ca rezultat al prezenței contaminanților sub formă de săruri, cum ar fi Na₂SO₄, NaCl, iar oxizii precum V₂O₅ se combină pentru a forma depozite care deteriorează straturile de oxizi de protecție aflați pe suprafața paletelor. Cu precădere corozia la cald are loc atunci când metalele sunt încălzite în intervalul de temperatură 220-350°C, în prezența depozitelor de sulfat formate ca rezultat al reacției dintre clorura de sodiu și compușii de sulfuri din componentele structurilor metalice. La temperaturi mai mari, depozitele de Na₂SO₄ și NaCl în soluții, provoacă atac accelerat în oțelurile sau superaliajele cu Ni și Co. Acest tip de atac este o corozie accelerată ce poate fi cauzată și de existența combinată a altor săruri, sau amestecuri de sulfuri, sau de prezența sărurilor de soluții solide sau lichide asociate cu gazele necondensabile explicitate în Tabel 2.

Tabel.2. Exemple de compoziții chimice pentru gazele necondensabile geotermale la o centrală geotermală - Hellisheiðavirkjun Islanda (Entalpia aburului geotermal este de 170 °C la 6,7 bar).

Gaz necondensabil	H ₂ (mg/kg)	N ₂ (mg/kg)	CH ₄ (mg/kg)	H ₂ S(mg/kg)	CO ₂ (mg/kg)
Turbina 1	31,14	28,85	4,43	804,3	1864,6
Turbina 2	23,78	32,45	6,17	741,9	3087,2
Turbina 3	29,35	22,71	5,05	929,0	2261,8
Turbina 4	23,92	26,74	3,81	634,3	1725,6
Turbina 5	15,92	82,93	7,58	472,5	4687,1
Turbina 6	40,91	37,86	6,22	976,9	4551,8

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ionca



Din industria aeronautică (*Patent number US2016115818 și US2016115819*) dar și din tehnicile de construcție ale turbinelor agregatelor energetice **este cunoscut faptul că acoperirile ceramice compozite destinate protecției paletelor** sunt acum acceptate [4]. Ele au fost deja introduse și în construcția turbinelor centralele energetice, tocmai cu scopul de a crește fiabilitatea și durata de viață a componentelor turbinelor (*Patent number: GB2007129-A din 1979*). Un alt motiv important pentru perfecționarea acestor tipuri de soluții este și faptul că utilizarea depunerilor în plasmă ca modalitate alternativă de protecție a componentelor de turbină față de agresivitatea fluidului, este în prezent o soluție care practic tinde să se generalizeze (*Patent number: US2001004474-A1*). S-a constatat experimental că procesul de coroziune poate fi încetinit folosind materiale noi, ce au un bun control chimic al acțiunii distructive a aburului geotermal, tocmai prin realizarea unor noi tipuri de suprafețe și materiale reproiectate pentru paletele turbinelor. Aceste suprafețe de protecție, pot fi obținute folosind materiale de tip multicompozit ce pot fi ceramice sau metalo-ceramice. Ele pot fi utilizate ca straturi de acoperire ale paletelor realizate din oțeluri inoxidabile sau superaliaje, prevenind astfel coroziunea și abraziunea acestora și furnizând totodată o mai bună fiabilitate pe durata de funcționare a turbinelor geotermale.

Acoperirile prin pulverizare termică și în general acoperirile în plasmă, sunt relativ eterogene, anizotrope, microporoase și conțin microfisuri, indiferent de metoda de pulverizare și materialele folosite, deoarece nu se obține o legare completă prin difuzie între materialului pulverizat și cel de bază. Literatura de specialitate [4] menționează că aderența particulelor pulverizate are loc, în general printr-o aderență mecanică, concomitent cu fixarea particulelor pe măsura răcirii și contractării lor, precum și prin alte procese de aderență de natură fizică. Legarea prin topire sau prin difuzie poate fi obținută cu un aliaj cu proprietăți de autofuziune sau printr-o acoperire prin pulverizare așa cum se prezintă în soluții ce au fost brevetate (*Patent number: US4029838 - Patent number CN1840737B și EP1707649A2*).

Cele două tehnici la care prezenta invenție face referire pentru obținerea prin depunere a unor straturi multicompozit sunt: **pulverizare în atmosferă de plasmă termică APS (Atmospheric Plasma Sprayng) și tehnica de depunere în arc electric EAW (Electric Arc Wire)**. Ambele tehnici sunt cunoscute și sunt aplicabile separat în tehnologiile de obținere a straturilor de protecție de tip compozit, iar porozitatea stratului poate fi anulată prin depunerea unui polimer inorganic poliamidic ce prezintă rezistență la temperaturi mari [5].

Din stadiul tehnicii se cunoaște faptul că depunerea termică în plasmă prin tehnica APS a amestecurilor complexe de pulberi, implică pulverizarea materialelor aflate sub formă de pulbere într-un jet de plasmă termică. Pulverizarea în jet de plasmă utilizează în principiu jeturi de gaz cu temperaturi foarte ridicate pentru topirea materialului de adaos. Jetul de plasmă se formează prin încălzirea unor gaze, până la starea de plasmă. Temperatura plamei poate depăși valoarea de 15.000 K. În general depunerea termică în plasmă se poate produce în diverse medii. Această flexibilitate, în ceea ce privește mediul în care se poate realiza depunerea, este una din cele mai mari avantaje oferite de această metodă față de celelalte metode de depunere ce pot fi considerate ca fiind comparabile. Este în fapt motivul pentru care depunerea în plasmă a evoluat de la o tehnică inițială de acoperire la o tehnologie de procesare distinctă a materialelor metalice și nemetalice. În cadrul depunerii termice în plasmă APS se folosesc jeturi inerte de temperaturi ridicate și din acest motiv se pot depune diverse tipuri de materiale pulverulente chiar la presiune atmosferică normală. Energia de topire a jetului de plasmă este

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ioncea



produsă de către un arc electric de înaltă intensitate. Sistemul duză-electrozi care produce arcul în plasmă este montat într-un dispozitiv sub forma unui pistol de depunere.

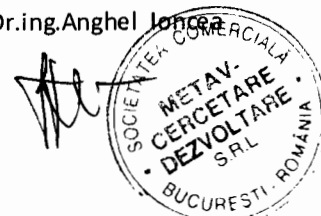
La aplicarea tehnologiei de depunere în plasmă, viteza mare a jetului de plasmă antrenează pulberea către suprafața pe care urmează a fi depusă. Efectuând acest lucru, ionii și electronii se recombina în atomi, eliberând energie sub formă de căldură. Căldura eliberată este absorbită de pulbere și în acest mod se produce o cantitate considerabilă de energie care face ca și materialele cu puncte ridicate de topire (Ta, Nb, Mo etc.) să se topească în fracțiuni de secundă. Adăusul de hidrogen utilizat în gazul de plasmă, mărește conținutul de căldură al jetului de plasmă și contribuie totodată la îmbunătățirea caracteristicilor de transfer a căldurii spre pulberile ce urmează a fi depuse. Se recomandă să se aplice un număr mai mare de treceri ale pistolului de pulverizare peste substratul ce urmează a fi metalizat. Motivul îl constituie faptul că fiecare strat se contractă puțin prin depunerea pulberii, iar valoarea contractării în strat este funcție de grosimea stratului. Straturile groase, de exemplu de peste 0,5 mm, realizate prin depunerea a două sau trei straturi, pot fi mai puțin omogene și există tendința de separare a lor. Motivul îl constituie faptul că procesul de pulverizare în sine este un proces de separare a particulelor. Fluxul gazului purtător care transportă particulele de material nu pătrunde prin suprafața materialului ci mai degrabă deviază de la suprafață. În concluzie orice particulă care lovește substratul trebuie să aibă o dimensiune și un moment suficient de mare pentru a traversa fluxul de gaz și pentru a lovi piesa de lucru. Se realizează o distribuție secvențială a particulelor, cele mari lovind substratul în centrul fluxului iar cele mici lovind substratul spre partea laterală a fluxului, iar pentru cele submicronice există riscul ca acestea să nu atingă deloc suprafața piesei, deoarece acestea datorită dimensiunii mici, pot fi îndepărtate cu ușurință de către curentul de gaz plasmatic.

Depunere prin pulverizare în arc electric EAW (Electric Arc Wire).

Este cunoscut faptul că tehnica EAW de depunere prin pulverizare în arc electric, utilizează la producerea plamei un arc electric format între două fire metalice, de obicei acestea au aceeași compoziție chimică. Ca urmare materialul de depunere ce urmează a fi pulverizat în arc electric, trebuie să fie sub formă de fire, care trebuie fabricate dintr-un aliaj care să poată conduce relativ ușor curentul electric. Cele două fire sunt încărcate electric cu polaritate opusă și sunt introduse în dispozitivul de lucru ce are forma unui cap de pistol în interiorul căruia acestea culisează înainte spre a produce un arc electric. Atunci când cele două fire ajung la punctul de contact, ca urmare a descărcării în arc electric, se produce suficientă căldură pentru a reuși să topească în mod continuu vârful firelor. Pentru pulverizarea topiturii formate la vârful firelor, se utilizează aerul comprimat cu ajutorul căruia topitura este accelerată și proiectată spre suprafața pe care urmează a se realiza stratul de depunere și protecție. Echipamentele sunt capabile în prezent să realizeze pulverizări de tip EAW la viteze mari și valori de circa 18 kg/h, utilizând cantități de doar 12 kW de energie electrică.

Tehnica EAW ce utilizează arcul electric pentru obținerea de acoperiri prin pulverizare produce cele mai rapide rate de acoperire, comparativ cu oricare tehnologie actuală de pulverizare termică. Dispozitivele EAW cu arc electric sunt eficiente termic și pentru că nu există nicio flacără și nu apare nicio concentrație mare de căldură și drept urmare se transmite către suportul ce urmează a fi acoperit doar o foarte mică cantitate de căldură, acesta nefiind influențat termic. Dezavantajul fundamental constă în faptul că tehnica EAW nu se poate aplica

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ionca



oricărui material, ea este limitată la materiale care sunt bune conducătoare de electricitate și pot fi prelucrate sub formă de sârmă. Este totuși posibil să se depună și materiale pulverulente care nu pot fi transformate în fire, prin includerea acestora ca miez al celor două fire conductoare, acestea devenind astfel tubulare și ele pot astfel îngloba în acest miez, mici cantități de compozite sub formă de micropulberi. Materiale, cum ar fi carburile sau carboniturile au fost depuse cu succes cu arc electric prin pulverizare folosind tehnologia EAW a sârmelor conductoare tubulare care au preluat în miez material neconductor de tip ceramic. Astfel materiale precum carburile sau nitruurile pot fi depuse prin înglobarea acestora într-o carcasă metalică de sârmă conductoare. Acest tip de aplicații se fac cu scopul de a se asigura o rezistență îmbunătățită la uzură, ca urmare a obținerii unui strat final de tip cermet sau metaloceramic. Tehnologia poate fi utilizată cu succes pentru aplicațiile în care sunt necesare acoperiri de protecție ce se întind pe suprafețe foarte mari, deoarece vitezele de depunere se situează între 15 și 3.000 g/min, iar particulele de topitură ating viteze de 150 m/s la o temperatură în arc de aproximativ 4.000°C. La depunerea de straturi prin acest procedeu, suportul pe care se realizează depunerea nu este afectat deoarece nu apar tensiuni termice interne.

Prezenta invenție implică obținerea unor pulberi de tip multicompozit și depunerea acestora în structuri de tip multistrat, respectiv un strat primar de aderență (strat de acroșaj) la suprafața paletelor și un strat secundar de durabilitate. Aceste straturi ce sunt utilizate împreună, sunt destinate acoperirii suprafețelor paletelor de turbine fabricate din oțeluri inoxidabile și care sunt folosite în abur geotermal de medie și înaltă entalpie. Compozitele cu depunere multistrat, au rolul de a proteja suprafața paletelor împotriva coroziunii, abraziunii și eroziunii pe care aburul geotermal îl are asupra paletelor pe durata funcționării turbinei. Invenția stabilește care sunt materialele și tehnologia adecvată care rezolvă cerințele majore de obținere a straturilor de protecție pentru paletelor turbinelor geotermale. Conform invenției **tehnologia de tip hibrid ce se propune, combină tehnica de pulverizare în atmosferă de plasmă termică APS (Atmospheric Plasma Sprayng) cu tehnica de depunere în arc electric EAW (Electric Arc Wire) a unor aliaje sau compozite specifice. Tehnologia se aplică pentru realizarea a unor depuneri de straturi asociate de tip multicompozit în scopul obținerii unor noi tipuri de straturi de protecție ce prezintă o foarte bună rezistență la coroziune chimică, abraziune și uzură și sunt destinate protecției paletelor turbinelor geotermale.** Sigilarea microporilor care rezultă ca urmare a straturilor finale de compozite depuse, se face prin aplicarea unui strat polimeric omogen cu înaltă rezistență la temperaturi ale aburului de până la 240°C și cu o bună continuitate și aderență. **Conform invenției aceste straturi de sigilare (ermetizare) vor fi pe bază de polisulfonă tip PPS (sulfat de polifenil) sau ele pot fi și pe bază de alt polimer termoplastice de înaltă temperatură cu proprietăți echivalente și cu structură funcționalizată.** În invenție se propune ca polimerul PPS să fie dopat cu un conținut de 3-5% de greutate cu microparticule sferice de alumina (Al_2O_3) cu diametre medii de 0,3 microni, pentru a se putea realiza controlul microporozităților și a morfologiei substratului depus. **Straturile polimerice asigură pe lângă o închidere perfectă a porilor rezultați ca urmare a depunerii în plasmă a straturilor multicompozit și un strat final polimeric rezistent și elastic, ce estompează depunerea masivă la suprafața paletelor turbinei a unor straturilor de compuși silicatici rezultați din conținutul aburului geothermal ajuns în turbină.** Prin tehnica inovativă prezentată, se permite de asemenea ca straturile multicompozit care se obțin, să poată fi utilizate și în vederea remanierii și reconstrucției acestor paletelor de turbină care se află deja în funcțiune. Prin urmare

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ioncea



multistraturile se pot aplica pentru paletelile noi, dar se pot realiza și cu scopul de a repara și refăce suprafețelor paletelor care deja au funcționat în centralele geotermale actuale. Se realizează astfel o prelungire practică a duratei de funcționare a acestor componente majore ale turbinelor.

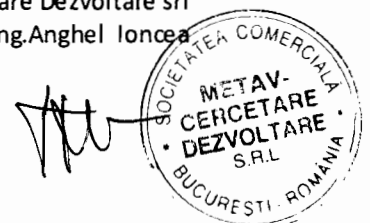
Înainte de obținerea straturilor compozit, este obligatorie selecția pulberilor, pentru a se alege acele pulberi care prezintă o **compoziție adecvată conform cerințelor din brevet**, în proporția și structura corespunzătoare. În al doilea rând, se impune a se respecta utilizarea instalațiilor la parametrii tehnologici indicați, cu o abordarea tehnologică strictă în proiectarea compozitelor și pregătirea, corespunzătoare a suprafețelor suport; respectiv a suprafețelor oțelurilor din care sunt fabricate paletelile. **Pulberile complexe indicate spre a fi utilizate ca bază a stratului primar** de aderență, au o comportare bună la uzură la temperaturi ridicate, precum și o bună rezistență la coroziune.

Obținerea compozitelor utilizabile în cadrul invenției

Numeroase compozite complexe pot fi fabricate prin amestecarea mecanică în moara planetară cu bile și prin sortarea unor tipuri primare de pulberi ce pot fi obținute ca urmare a aplicării diferitelor tehnici cunoscute de atomizare, în scopul obținerii unor clase omogene de pulberi cu un înalt grad de sfericitate **Fig.1**. Amestecurile de pulberi sunt analizate pentru stabilirea dimensiunilor prin analiza granulometrică. Pentru dimensionarea amestecurilor de pulberi se poate folosi un granulometru cu site cu dimensiuni începând de la 125 μm până la 25 μm. Metoda ce se poate folosi este dimensionarea pe site sau tehnica de cernere uscată și dimensionare volumetrică. Se poate lucra și în sistem mecanic de sortare cu o mașină de sortare pentru frecvențe de circa 90 vibrații timp de 30 minute. Restul de pe fiecare sită poate fi stabilit prin pondere, iar pentru selecția și dimensionarea pulberilor este trasată și aplicată o curbă de lucru pentru calibrare.

Pulberile multicompozit utilizabile în prezenta invenție sunt realizate prin amestecare în moara cu bile, plecându-se de la pulberi atomizate sferice și incluzând și o cantitate de până la 0,5% Fe dar și max 0,3% Si și max 0,1% K. Elementele sunt necesare pentru ca ulterior să se poată induce sinterizarea prin intermediul fazei lichide, în etapa de depunere a pulberilor cu scopul obținerii de straturi aderente. Stratul multicompozit rezultă ca urmare a pulverizării pentru depunerea termică a pulberilor. Proprietățile compozitelor complexe sunt determinate nu numai de natura și calitatea pulberilor, dar și atomii de carbon angajați, de microstructura constituenților formați și de porozitatea și omogenitatea stratului rezultat în urma depunerii. Pulberile pentru depuneri pot fi măcinate pentru diferite perioade de timp, până se obține granulația prescrisă, iar ulterior se recomandă a fi supuse unui tratament de recoacere la 300°C timp de 1 oră în mediu controlat de argon 90% înainte de a se realiza depunerea în plasmă. Compoziția finală a acestora este îmbunătățită prin adăugarea de particule ce conțin 10-20% pulbere de oxizi Cr₂O₃ care vizează ameliorari mecanice, termochimice, chimice și îmbunătățirea comportamentului la uzură. Am arătat anterior că odată cu corodarea paletelor are loc și un proces de fragilizare cu hidrogen a aliajului din care sunt construite paletelile turbinei, acest lucru conducând la microfisuri de adâncime în corpul paletelor. Pentru compozitele utilizate în invenție, coroziunea prin fragilizare cu hidrogen poate fi diminuată substanțial prin adăugarea în pulberile de acoperire a unor microelemente precum: cromul, molibdenul, titanul

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ioncea



sau wolframul. Se vor utiliza în tehnologia propusă prin invenție amestecurile și tipurile de pulberi multicompozit care au caracteristicile din Tabelul nr.3 și care sunt prezentate ca tipuri de pulberi în exemplificările următoare.

Tabel nr.3. Caracteristici ale pulberilor multicompozit.

Produs de tip multicompozit	*Marimea nominală a particulelor (μm)	Densitate aparenta (g/cm^3)	Marimea de graunte (μm)	Metoda de obținere
Amestec de pulberi sferice obținute prin atomizare	40÷5	3,6	Variabilă	Moara cu bile

*Dimensiunea particulelor măsurată prin laser (Aparat Microtrac).

Tipul nr. 1 de pulbere compozit utilizabilă

Pentru a crește rezistența împotriva coroziunii la cald, utilizarea unei acoperiri din pulberi pe bază de combinații Ni-Cr are un real rezultat favorabil. Formarea unor straturi de oxid pe bază de Cr, cu grosimi de aproximativ 30 μm , este în principal responsabilă pentru o protecție reușită la un atac de coroziune. În prezența alkaliilor din aburul geotermal și a sulfului, se formează o peliculă subțire de Na_2SO_4 . Formarea de anioni previne sulfurarea compozițiilor de tipul: Ni-20Cr, Ni-50Cr și Ni-30Cr-5V. Aceste combinații pot fi utilizabile sub formă de pulberi pentru acoperirea componentele centralelor geotermale, straturile asigurând într-o instalație geotermală reală durate de utilizare a paletelor fără probleme până la 3-4 ani. Prin utilizarea unor pulberi de tipul $75\text{Cr}_3\text{C}_2$ -25NiCr în amestecul de compozit se induce formarea unor cermeți de tipul (Cr_3C_2 -NiCr). Aceștia sunt compuși foarte utili în protecția de tip multicompozit a componentelor ce conțin aliaje sau superaliaje pe bază de Ni. Se asigură astfel o foarte bună rezistență la coroziune, compusul formând un strat compact, dar și o bună barieră în calea migrării oxigenului către substratul din oțel.

După acoperire în plasmă cu aceste sorturi de pulberi; toate tipurile de oțeluri au aratat o mai mică creștere în greutate totală, datorate oxidării prin comparație cu specimene ce au fost testate fără a fi acoperite. Formarea de faze, cum ar fi Cr_2O_3 și NiCr_2O_4 în stratul de primar de protecție al acoperirilor multistrat, a sugerat utilizarea lor pentru inducerea rezistenței necesare paletelor ce funcționează în centralele geotermale. Mecanismul probabil al rezistenței la coroziune pentru acești compuși de tipul Ni-20Cr sau similar acestuia, se bazează pe dezvoltarea de structuri peliculogene de oxizi rezistente la coroziunea la cald. Ca urmare pot fi utilizați ca acoperire compozit și pot fi expuși la agenții corozivi de NaCl; Na_2SO_4 , hidrogen sulfurat etc. La aceste compoziții de pulberi ce formează stratul primar de legătură (strat de acroșaj) cu paleta din oțel, apare o mică difuzie de fier din substratul de oțel către stratul inferior al depunerilor de compozit. În acest caz componenta cu vanadiu din oțelul de bază dacă ea există, are tendința de a difuza în toată masa de compozit, iar concentrația acestuia tinde să fie mare chiar și în straturile superioare, fiind necesară o restricționare. Prin urmare se impune o limitare la minim a conținutului de vanadiu din oțelul paletei. Ca prevenție se introduce un conținut de 1-1,5% și 1% Mo în pulberea de bază a compozitului, care va încetini absorbția de hidrogen în structura de oțel a paletei. Conținutul de vanadiu împreună cu molibdenul prezent în compozit, va absorbi hidrogenul și va conduce la o absorbție mică a hidrogenului în structura oțelului paletei.

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ioncea



Sulfurul pătrunde în compozitul de bază pentru a forma separat compuși cu crom în acele locuri în care compușii de Ni și de Fe sunt absenți. La pregătirea pulberilor pentru stratul primar, prin asocierea acestora cu mici procente de pînă la max 0,5% de pulberi elementare, se creează și alte avantaje suplimentare astfel:

- *borul* scade temperatura de topire și contribuie la formarea de faze dure
- *siliciul* se adaugă în vederea majorării proprietăților auto fondante ale pulberilor

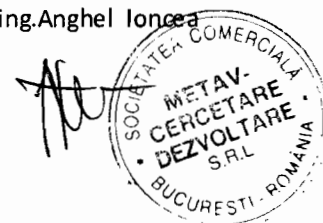
Invenția se caracterizează prin faptul că la microalierea tuturor pulberilor utilizabile în stratul primar de multicompozit, se utilizează un proces de acreționare de pulberi (adiționare la suprafața sferulitelor primare de pulberi) conform cu Fig.1 a unor mici cantități de 3-5% tantalită respectiv (Fe,Mn) [(Ta Nb)O₃]₂ ce reprezintă un amestec izomorf de tantal și niobiu. Acest lucru s-a făcut în scopul creșterii rezistenței stratului de compozit la atacul vaporilor de apă și a hidrogenului sulfurat din compoziția vaporilor geotermali ce acționează turbina. După depunerea termică a acestor tipuri de pulberi, se formează în stratul de compozit unele modificări polimorfe pe bază de Ta și Nb. Acestea au rolul de a împiedică tendința spre coroziune intercristalină a oțelului suport din care sunt fabricate paletele. Față de oxigen și hidrogen Ta și Nb se comportă oarecum în mod similar. Niobiul este oxidat de vaporii de apă și apare un strat de Nb₆O sau NbO₂. De asemenea NbO₂ care se poate forma, este un produs de oxidare ce se constituie ca o bună barieră de blocare a hidrogenului. Oxidul format absoarbe hidrogenul în masa compozitului și împiedică o difuzare masivă a acestuia în structura de bază a paletelor. Tantalita poate fi cu succes suplinită prin utilizarea fergusonitei sau a compusului denumit niobitul de tantal. Ambele aceste amestecuri pe bază de Ta se comportă într-un mod similar tantalitei. Aceste pulberi sunt utilizate împreună cu pulberile complexe de Ni-Cr pentru acoperiri și realizări de straturi primare de aderență. Când în pulberi nichelul este aliat cu crom, acest element oxidează la Cr₂O₃ iar compozitul devine potrivit pentru a fi utilizat pînă la circa 900°C, deși în practică în turbina geotermală nu se depășesc temperaturi de 250°C.

Tipul nr. 2 de pulbere compozit utilizabilă

Pentru realizarea straturilor de multicompozit se poate utiliza și o combinație de 30%Cr și 3%CeO₂ în compoziția de pulberi la care se poate adăuga și o cantitate de 10%NiAl. Pulberile de acest tip au calitatea că îmbunătățesc umectarea și scad tendința substratului primar de a se desprinde în timpul procesului de pulverizare termică pentru obținerea stratului multicompozit. Pulberile destinate straturilor intermediare de acoperire au microduritate mai mare, modul de elasticitate îmbunătățit și la final rezultă un strat cu mai puține fisuri și pori. Acoperirile pe bază de pulberi cu adaosuri de 10% NiAl prezintă o rezistență excelentă la carburare la temperatură înaltă în cazul depunerilor de tip APS. Adăugarea de Cr promovează oxidare și coroziunea peliculară și crește rezistența la temperaturi ridicate și totodată duritatea acoperirii datorită facilitării formării unor faze dure. Pulberile care formează straturi multicompozit au o și mai bună rezistență la uzură prin recombinația acestor cu adăugare de circa 1,5-3% Mo sub forma de pulberi micronice.

Duritatea matricei stratului de compozit final poate fi ajustată prin adăugarea de carburi. La obținerea compozitelor, utilizarea în special a particulelor microdisperse de WC sau WC+5% Co în combinații de matrice ale compozitelor complexe, va conduce la o creștere a rezistenței specifice și va îmbunătăți rezistența la uzură și stabilitate dimensională a paletelor în condiții de utilizare în abur geotermal.

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ionca



Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în elaborarea unui procedeu adecvat de obținere a straturilor multiple de tip multicompozit utilizabile pentru protecția paletelor turbinelor geotermale. Metoda constă în obținerea și utilizarea compozitelor cu depunere de tip multistrat **Fig.2**, cu rolul de a proteja suprafața paletelor turbinelor geotermale împotriva coroziunii, abraziunii și eroziunii pe durata funcționării turbinei și se caracterizează prin aceea că stabilește materialele și o tehnică adecvată de tip hibrid care combină pulverizarea în atmosferă de plasmă termică APS cu aceea de depunere în arc electric EAW a unor materiale specifice. Acest obiectiv este atins prin combinarea mai multor tipuri de materiale compozite și a unor aliaje. Metoda cuprinde cea primă etapă de obținere a diverselor tipuri de pulberi ce se regăsesc în exemplificările prezentate mai sus. Ulterior etapei de obținere se realizează depunerea acestora prin tehnici specifice de depunere pentru realizarea multistraturilor cu dimensiuni de la zeci de microni la sute de microni cu rol de a asigura protecția paletelor **Fig.3**. Înainte de a se realiza depunerile în plasmă a compozitelor de tip multistrat pe suprafețele paletelor, acestea suferă o etapă de pregătire preliminară care constă în curățirea acestora și modificarea microgeometrie suprafețelor și funcționalizarea lor prin realizarea unei rugozități $R_a = 0,16-0,20\mu\text{m}$ necesare creșterii aderenței. Etapa de pregătire a suprafețelor se realizează prin sablarea suprafeței paletelor cu aer comprimat și particule de alumina de $0,20\mu\text{m}$. Se dau în continuare exemple de aplicare a tehnologiei hibride în scopul obținerii straturilor de protecție a suprafețelor paletelor turbinelor geotermale.

Exemplul nr.1 de realizare

Se utilizează o tehnologie hibrid cu depuneri multistrat (**Fig.4**) în care primul strat de compozit depus, respectiv stratul de acroșaj are compoziția de **Tip 1** ce a fost prezentată anterior și caracteristicile din Tab.nr.3. Depunerea stratului se face după pregătirea suprafețelor paletelor prin sablare cu particule de alumina și obținerea rugozității de lucru $R_a = 0,16-0,20\mu\text{m}$.

- **Primul strat** care în mod uzual are $90-120\mu\text{m}$ se depune pentru a se obține stratul de acroșaj, iar această depunere se realizează prin utilizarea metodei de pulverizare în atmosferă de plasmă termică APS. Distanța medie de pulverizare este de 60mm , iar ceilalți parametri de lucru pentru obținerea stratului primar de compozit sunt prezentați în Tab.nr.4.

Tabelul nr.4. Parametrii de lucru pentru pulverizare în jet de plasmă APS.

Debit gaz de plasmă [m ³ .h ⁻¹]	Putere jet de plasmă [KW]	Viteză plasmă [m.s ⁻¹]	Temp substrat [°C]	Grosime strat depus [mm]	Debit pulbere [kg.h ⁻¹]	Amperaj [A]	Voltaj [V]
Amestec de gaze pe bază de Ar și 20 vol.%H ₂ Presiune gaz plasmogen 100atm	80	0,3	140 ± 5	0,3	0,7	600	70

- **Cel de al doilea strat** de material depus pe suprafața paletelor care în mod uzual are $250-400\mu\text{m}$ se obține prin metoda depunerii în arc electric EAW. Compoziția stratului depus este pe bază de aliaj de Ti comercial. Parametrii de lucru pentru obținerea stratului primar de compozit sunt cei prezentați în Tab.nr.5.

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ion



Tabel nr.5. Parametrii de lucru pentru depunerea în arc electric EAW.

Curent pt. pulverizarea în arc [A]	Tensiunea la intrare [V]	Tensiunea la ieșire [V]	Aer comprimat pt. pulverizare [atm]	Debit al aerului [m ³ /h]	Distanța de depunere [mm]
250	400	30	4,5	70	250

- **Cel de al treilea strat** are drept scop etanșizarea microporilor și microfisurilor existente ca urmare a depunerilor anterioare de straturi metalice. Această sigilare a straturilor metalice depuse, se face prin realizarea unui strat polimeric **Fig.5** depus omogen pe suprafața paletelor la grosimi de 50-80μm. Conform invenției acest strat final de sigilare (ermetizare) este pe bază de polisulfonă tip PPS care este un sulfat de polifenil cu înaltă rezistență la temperaturi ale aburului de 240⁰C și care se caracterizează prin faptul că are o bună continuitate și aderență la substrat, conferind paletelor o mai bună durabilitate în funcționare. În aplicarea invenției polimerul de tip PPS este dopat cu un conținut de 3-5% de greutate cu microparticule sferice de alumina **Fig.6** cu diametre medii de 0,3μm. Aceasta se face pentru a se putea realiza controlul corespunzător al microporozităților și a morfologiei substratului metalic pe care se realizează depunerea de PPS. Stratul de polisulfonă PPS asigură pe lângă o închidere perfectă a porilor rezultați ca urmare a depunerilor în plasmă și un strat final rezistent și elastic, care estompează aderența masivă la suprafața paletelor turbinei a straturilor de compuși silicatici ce rezultă din condensul și din conținutul aburului geotermal ce acționează turbina.

Exemplul nr.2 de realizare

Se utilizează o tehnologie hibrid în care **primul strat** de compozit depus, respectiv stratul de acroșaj are compoziția de **Tip 2** și caracteristicile din Tab.nr.3. Depunerea stratului de acroșaj se face după pregătirea suprafețelor paletelor prin sablare cu particule de alumina și obținerea rugozității $R_a = 0,16-0,20\mu m$. Realizarea stratului de acroșaj care în mod uzual are 90-120μm se face prin utilizarea tehnologiei de pulverizare în atmosferă de plasmă termică APS. Parametrii de lucru pentru obținerea stratului primar de compozit sunt cei prezentați în Tab.nr.4.

Cel de al doilea strat de material depus pe suprafața paletelor se obține prin tehnica de depunere în arc electric EAW, iar stratul în mod uzual are grosimi de 250-400μm. Compoziția stratului depus este un superaliaj de tip Inconel625 sau echivalent al acestuia.

Cel de al treilea strat are drept scop etanșizarea microporilor și microfisurilor existente ca urmare a depunerilor anterioare de straturi metalice. Această sigilare a straturilor metalice depuse, se face prin realizarea unui strat polimeric depus omogen la grosimi de 50-80μm pe suprafața paletelor, iar conform invenției acest strat final de sigilare (ermetizare) este un polimer de tip poliamid semi-aromatic cu rezistență la temperaturi de utilizare de 220⁰C. Stratul asigură pe lângă o închidere perfectă a porilor rezultați ca urmare a depunerilor în plasmă și un strat final rezistent și elastic, care estompează aderența masivă la suprafața paletelor turbinei, a straturilor de compuși silicatici ce se formează din condensul și conținutul aburului geotermal.

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ionca



6

Referințe bibliografice

Referințe brevete de invenție:

US2016115818 - A1. Article for turbine engine component comprises substrate and coatings disposed on substrate in which coatings contain thermal barrier coating disposed on substrate and protective coating disposed on thermal barrier coating.

US2016115819 - A1. Article e.g. blade of engine component of e.g. aviation turbine, has substrate which is coated with coatings composed of protective overlaying coating comprising calcium-magnesium-aluminium-silicon-oxide (CMAS)- reactive metal.

GB2007129-A din 1979- Coating by spraying with gas atomised metal melt – forming hard facings on tools or corrosion resistant coating on turbine blades.

US2001004474 - A1. Improving durability of turbine blade involves applying corrosion resistant overlay coatings.

US4029838 - Hybrid composite laminate structures (1977).

CN1840737B- Reflective and resistant coatings and methods for applying to composite structures (2010).

EP1707649A2- Method for coating surfaces with a mixture (2010).

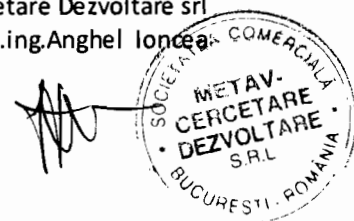
EP2733231A1- Thermal spray coated reinforced polymer composites (2014).

US7776404 - Curing bond coat having nanoparticles dispersed in polyimide matrix then applying inorganic polymer and recuring; producing durable, thin, lightweight, high temperature aerospace replacement parts (2010).

Alte publicații fără brevet:

1. Einar Tjorvi Eliassonm, *Power Generation National from High-Enthaply Geothermal Resources*. Energy Authority, Reykjavik, Iceland. *GHC Bulletin*, June 2011.
2. Sveinbjornsson, B. A., Thorhallsson, S. (2014). *Drilling performance, injectivity and productivity of geothermal wells*. Research Article. *Geothermics*, Vol 50, 76-84.
3. Alfreðsson, H. A., Oelkers, E. H., Harðarson, B. S., Franzson, H., Gunnlaugsson, E., Gíslason, S. R. (2013). *The geology and water chemistry of the Hellisheiði, SW-Iceland carbon storage site*. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 12, 399-418.
4. Andritschky, V. Teixeira, *Adherence of combined physically vapor-deposited and plasma-sprayed ceramic coating*, *Surface and Coating Technology* 76-77, (2007).
5. David Parker, Jan Bussink, Hendrik T. van de Grampel, Gary W. Wheatley, Ernst-Ulrich Dorf, Edgar Ostlinning, Klaus Reinking, "Polymers, High-Temperature" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* 2002, Wiley-VCH: Weinheim.
doi:10.1002/14356007.a21449.

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ionca



REVENDICĂRI

1. Metodă de utilizare a compozitelor cu depunere de tip multistrat, **care se caracterizează prin aceea că** straturile depuse au rolul de a proteja suprafața paletelor turbinelor geotermale împotriva coroziunii, abraziunii și eroziunii pe durata funcționării turbinei și stabilește materialele și o tehnologie adecvată de tip hibrid care combină pulverizare în atmosferă de plasmă termică APS cu depunere în arc electric EAW a unor amestecuri complexe de elemente metalice pe bază de Cr,Ni,Ta,Nb,Mo,W,Ti,Al, iar multistraturile depuse pentru protecția paletelor se pot realiza astfel:

a) primul strat depus în plasmă termică cu grosimi de 90-120 μ m este un compozit pe bază de pulberi de crom-nichel, iar pentru microalierea pulberilor din stratul primar depus APS se utilizează mici cantități de 3-5% tantalită, respectiv un amestec izomorf de tantal și niobium cu 0,5% Fe,max 0,3% Si și max 0,1% K;

b) celui de al doilea strat cu grosimi de 250-400 μ m se realizează prin depunere în arc electric de tip EAW și este pe baza de aliaj comercial de titan sau pe bază de superaliaj de tipul Inconel 625 sau echivalent al acestuia;

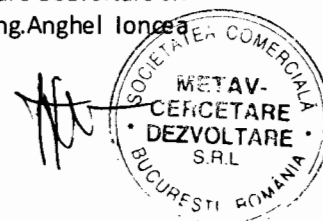
c) cel de al treilea strat este depus cu grosimi de 50-80 μ m pentru sigilarea microporilor și este pe bază de polisulfonă ce este dopată cu 3-5% de greutate cu microsferă de alumina de 0,3 μ m pentru a facilita sigilarea microporozităților și a corecta morfologia depunerilor multistraturilor de protecție de pe suprafețele paletelor ce pot funcționa astfel și la 240 $^{\circ}$ C.

2. Metodă conform revendicării 1, în care stratul depus în arc electric EAW se obține prin utilizarea unui aliaj Ni20Cr tras sub forma de fire tubulare ce înglobează în miez 15% particule micronice de carburi WC, cu scopul de a se obține o creștere a rezistenței specifice și o îmbunătățire a rezistența la uzură datorată creșterii microdurității zonale în cazul depunerii compozitului în special pe bordul de atac al paletelor.

3. Metodă conform revendicării 1, în care stratul ultim depus cu rolul de a sigila microporozitățile este un polimer polimeric de tip poliamid semiaromatic cu rezistență la temperaturi de utilizare de 220 $^{\circ}$ C și prin care se asigură pe lângă o închidere perfectă a porilor rezultați ca urmare a depunerilor în plasmă și un strat final rezistent și elastic, care estompează aderența masivă la suprafața paletelor turbinei, a straturilor de compuși silicatici ce se formează din condensul și conținutul aburului geotermal.

4. Metodă conform revendicării 1, prin care se permite ca straturile multicompozit care se obțin, să poată fi utilizate și în vederea remanierii și recondiționării acelor palete de turbină care se află deja în funcțiune, deoarece tehnologia permite ca multistraturile să se poată aplica pentru acoperirea paletelor noi, dar și pentru a repara și refăce suprafețele paletelor care deja au funcționat în centralele geotermale, realizându-se astfel o prelungire a duratei de funcționare a acestora.

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ionca



DESENE BREVET

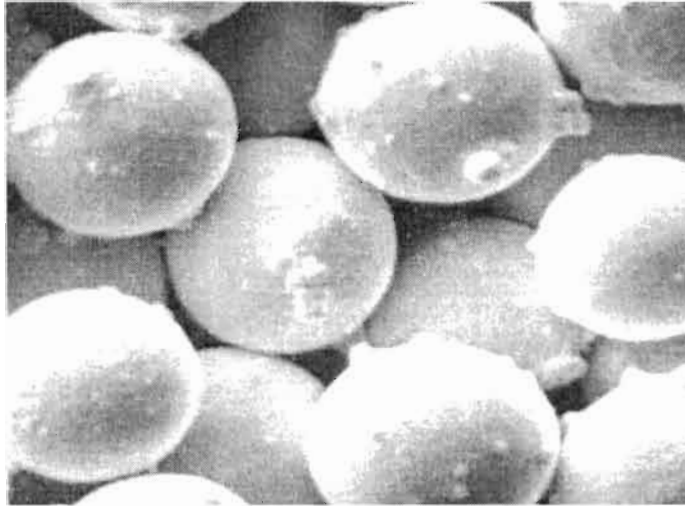


Fig.1. Imagine de microscopie electronică SEM ce prezintă regularitatea particulelor cu diametre de circa 20 micrometri obținute prin atomizare. Se observă asocierea de mici particule satelit ce s-au atașate acestora.

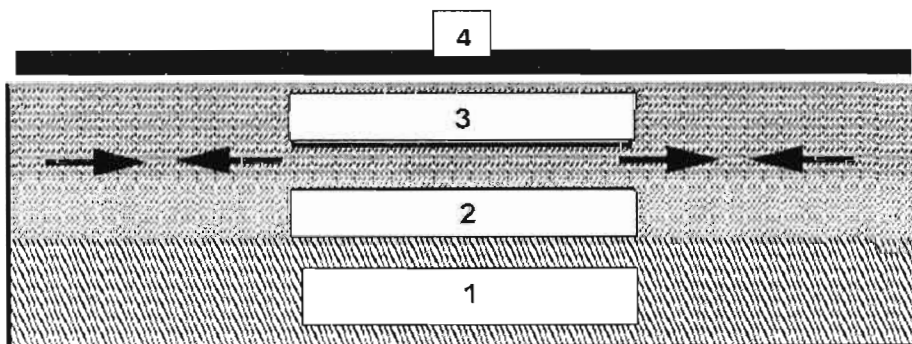


Fig.2. Schița depunerii straturilor de pulberi multicompozit peste oțelul de bază (1) din care este construită paleta turbinei. (2) Strat primar de compozit depus APS ca strat de acroșaj și strat intermediar de legatură cu rolul de a dispa tensiunile de forfecare de la interfața oțel-strat multicompozit pentru protecție. (3) Multistrat de compozit depus prin metalizare EAW în arc electric. (4) Strat final de sigilare pe bază de polimer.

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ionca



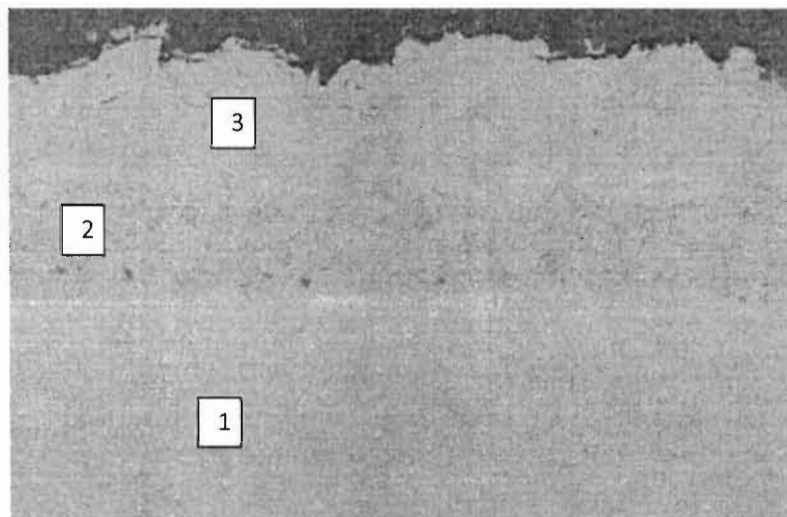


Fig.3. Imagine de microscopie electronică SEM ce prezintă cele două straturi de compozit cu grosimi diferite și grade diferite de porozitate . 1. Suprafața din oțel a paletei. 2. Strat primar de compozit depus APS ca strat de acroșaj. 3. Multistrat secundar depus EAW pentru protecția suprafeței paletei. Mărire x 500.

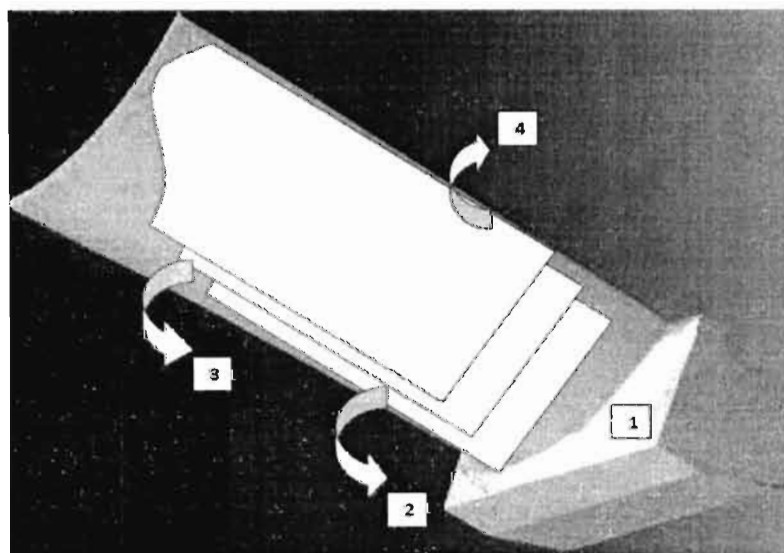


Fig.4. Schema depunerii de multistraturi peste stratul din oțel (1) din care este construită paleta turbinei. (2) Strat primar de compozit depus prin tehnica APS ca strat intermediar și de acroșaj. (3) Multistrat de protecție depus prin metalizare în arc electric EAW. (4) Strat final polimeric de sigilare a porozităților.

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ioncea



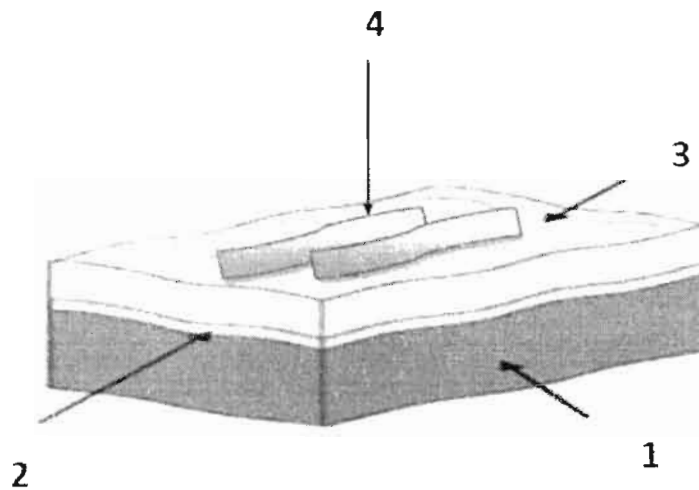


Fig.5. Secțiune prin straturile realizate pe baza tehnicilor de depuneri de straturi multicompozit ce rezultă ca urmare a aplicării tehnologiei hibride. (1) Stratul din oțel din care este construită paleta turbinei. (2) Strat compozit ca strat intermediar de legătură. (3) Strat multicomponent de protecție a paletei. (4) Strat final de sigilare a porozităților pe bază de polimer.

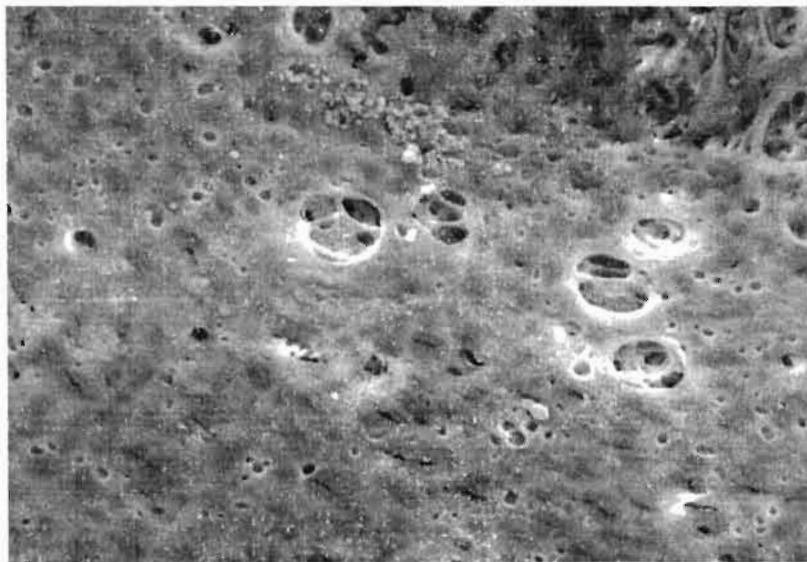


Fig.6. Imagine de microscopie electronică SEM ce prezintă structura peliculoasă a stratului de polisulfonă dopată cu microsferă de aluminiă. Polimerul se aplică pentru a se obține sigilarea porilor straturilor multicompozit de pe suprafața paletelor de turbină. Mărire imagine x 60.000.

S.C.METAV - Cercetare Dezvoltare srl
Director Dr.ing.Anghel Ioncea

