

Radosław SWADŹBA, Jerzy WIEDERMANN

Instytut Metalurgii Żelaza

Lucjan SWADŹBA

Politechnika Śląska

Ondřej DVOŘÁČEK

PBS První brněnská strojírna a.s.

Krzysztof MARUGI

Avio Aero

BADANIA WERYFIKACYJNE NOWOCZESNYCH TECHNOLOGII ZWIĘKSZAJĄCYCH TRWAŁOŚĆ ELEMENTÓW SILNIKÓW STOSOWANYCH W EUROPEJSKIM PRZEMYSŁE LOTNICZYM

Procesy otrzymywania powłok dyfuzyjnych stosowane są od ponad pół wieku i stanowią opłacalny sposób zwiększania odporności na korozję i utlenianie stopów, przez wzbogacenie ich warstwy wierzchniej w pierwiastki takie jak np. Al, Si czy Cr. Powłoki aluminidkowe są stosowane na szeroką skalę, jako ochrona łopatek kierujących oraz wirujących wykonanych z nadstopów niklu, pracujących w gorącej części turbin gazowych, w celu zwiększenia ich odporności na utlenianie oraz korozję. Wzrost trwałości lub temperatury pracy łopatek turbin umożliwiają powłokowe bariery cieplne (Thermal Barrier Coatings – TBC) stanowiące system powłok składających się z zewnętrznej powłoki tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru ($ZrO_2 \cdot Y_2O_3$) o bardzo niskim współczynniku przewodnictwa cieplnego ($\sim 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) oraz dyfuzyjnej międzywarstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną. Ze względu na wysoki koszt platyny poszukuje się tańszej alternatywy, którą może być np. pallad. W artykule scharakteryzowano aspekty technologiczne oraz badawcze związane z rozwojem pokryć ochronnych stosowanych na łopatkach turbin nowoczesnych silników lotniczych. Przedstawiono wyniki badań realizowanych w Zakładzie Badań Właściwości i Struktury Materiałów Instytutu Metalurgii Żelaza we współpracy z przemysłem lotniczym, Politechniką Śląską oraz ośrodkami zagranicznymi – DLR German Aerospace Center i Fraunhofer IST, mających na celu opracowywanie nowych parametrów technologicznych wytwarzania powłok oraz określenie ich wpływu na skład chemiczny, mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne powłok i stopów. Bardzo silny nacisk w pracach badawczych realizowanych w IMŻ kładzie się na procesy wzrostu i degradacji zarówno powłok żaroodpornych jak i stopów żarowytrzymałych na skutek utleniania wysokotemperaturowego i korozji. Jednym z zasadniczych problemów, na jaki napotyka się w ocenie wpływu powłok na ich właściwości ochronne jest wyjaśnienie mechanizmu oddziaływania pierwiastków na poziomie substruktury. Wyjaśnienie zagadnień związanych z procesami wzrostu i degradacji powłok, zachodzącymi w skali mikro i nano możliwe jest dzięki osiągnięciom w rozwoju nowoczesnej aparatury badawczej, a w szczególności mikroskopii elektronowej.

Słowa kluczowe: powłoki, przemysł lotniczy, mikroskopia elektronowa

VERIFICATION INVESTIGATION OF ADVANCED TECHNOLOGIES IMPROVING DURABILITY OF THE COMPONENTS OF ENGINES USED IN EUROPEAN AIRCRAFT INDUSTRY

The processes of obtaining diffusion coatings have been used for more than half of the century, and constitute profitable manner of improving corrosion and oxidation resistance of alloys, by enriching their surface layer in elements such as e.g. Al, Si or Cr. Aluminide coatings are widely used as protection of guide and spinning blades made of nickel superalloys, operating in hot part of gas turbines, in order to improve their resistance to oxidation and corrosion. Increase in durability or temperature of turbine blades operations is facilitated by Thermal Barrier Coatings – constituting the system of coatings composed of outer coating of zirconium oxide stabilized with yttrium oxide ($ZrO_2 \cdot Y_2O_3$) of very low thermal conductivity coefficient ($\sim 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) as well as diffusion aluminide interlayer modified with platinum. Due to very high cost of platinum, a cheaper alternative is sought, which might be e.g. palladium. The article characterizes technological and research aspects related to development of protective coatings used on turbine blades of advanced aircraft engines. It presents results of research conducted at Department of Investigations of Properties and Structure of Materials of Instytut Metalurgii Żelaza in cooperation with aircraft industry, Silesian

University of Technology and foreign institutions – DLR German Aerospace Center and Fraunhofer IST, aimed at development of new technological parameters of coatings production as well as determining the impact thereof on chemical composition, microstructure and mechanical properties of coatings and alloys. Considerable emphasis in research studies realized at IMŻ is put to growth and degradation processes both of heat resistant coatings and heat proof alloys as a result of high temperature and corrosion. One of the fundamental problems encountered in assessment of the impact of coatings on their protective properties is explanation of the mechanism of elements' impact at the level of substructure. Explanation of the issues related to the processes of growth and degradation of coatings occurring on micro- and nano scale is possible, owing to achievements in development of advanced research equipment and in particular – electron microscopy .

Key words: coatings, aircraft industry, electron microscopy

1. WSTĘP

Nadstopy stosowane w procesach wysokotemperaturowych posiadają korzystne właściwości mechaniczne takie jak wytrzymałość na rozciąganie, pełzanie oraz zmęczenie zachowując stabilność strukturalną w szerokim zakresie temperatury. Korzystne właściwości mechaniczne osiągnięte są kosztem obniżenia odporności na działanie środowiska. Ochrona przed agresywnym wpływem otoczenia jest zapewniona przez cienkie warstwy powłok metalowych, które zawierają składniki zapewniające dobrą odporność na utlenianie i korozję [1].

Powłokowe bariery ciepłe (Thermal Barrier Coatings – TBC) izolują elementy turbiny oraz komory spalania nowoczesnych silników lotniczych od gorących gazów i zwiększają ich trwałość oraz wydajność, pozwalając na pracę w wyższej temperaturze. Typowy układ TBC (Rys. 1.1) składa się z zewnętrznej powłoki ceramicznej, której połączenie ze stopem podłoża zapewnia żaroodporność międzywarstwy. Zewnętrzna powłoka ceramiczna to zazwyczaj tlenek cyrkonu zawierający 7÷8 mas.% tlenku itru. Dodatek ten zapewnia częściową stabilizację tetragonalnej (i regularnej) fazy tlenku cyrkonu oraz zapobiega zmianom objętości związanym z powstawaniem fazy jednoskośnej. Tlenek cyrkonu stabilizowany tlenkiem itru (yttria stabilized zirconia – YSZ) charakteryzuje się niskim współczynnikiem przewodnictwa cieplnego ($\sim 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), który jest o rząd wielkości niższy od współczynnika przewodnictwa cieplnego tlenku aluminium. Oznacza to, że w przypadku chłodzonej łopatki turbiny można obniżyć jej temperaturę o 150°C dzięki powłoce o grubości $250\div 300 \mu\text{m}$. Należy podkreślić jednak, że powłoka z tlenku cyrkonu stabilizowanego tlenkiem itru (YSZ)

przepuszcza tlen i nie zapewnia odporności na utlenianie. Zadanie to należy do międzywarstwy, która powinna być zdolna do tworzenia warstwy tlenku aluminium [3].

Powłoki żaroodporne zapewniają odporność na utlenianie poprzez tworzenie szczelnej i przyczepnej do podłoża warstwy tlenkowej (Thermally Grown Oxide – TGO), która jest chemicznie stabilna i narasta powoli z czasem i temperaturą. Wymagania stawiane warstwowi tlenkowym wytwarzanym przez powłoki żaroodporne są takie same jak te stawiane warstwowi powstającym na stopach żarowytrzymałych. Preferowanymi tlenkami są Cr_2O_3 , SiO_2 oraz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1].

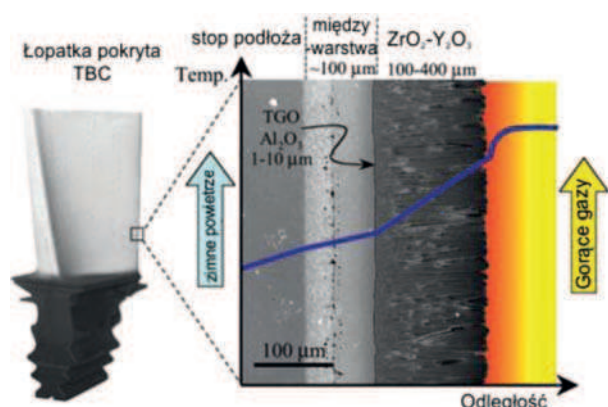
Powłoki dyfuzyjne powstają w wyniku oddziaływania stopu podłoża z pierwiastkami, głównie Cr, Al i Si, które są w stanie tworzyć ochronne warstwy tlenkowe. Zazwyczaj powłoki te wytwarzane są przez umieszczenie pokrywianego elementu w mieszaninie proszkowej lub przez transport gazów aktywnych na powierzchnię elementu z oddzielnego generatora o wysokiej temperaturze. Powłoki te powstają w wyniku dyfuzji materiału powłokowego w głąb materiału podłoża (np. stopu Ni) [1, 2].

2. MATERIAŁ, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

W artykule przedstawiono wyniki badań powłokowych barier ciepłych TBC stosowanych na łopatkach turbin wysokiego ciśnienia z zastosowaniem międzywarstw aluminiidkowych modyfikowanych platyną. Celem pracy była weryfikacja technologii wytwarzania systemu powłokowej bariery ciepłej w skład której wchodzi: zewnętrzna powłoka ceramiczna $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$, międzywarstwa Pt-Al oraz warstwa tlenkowa TGO.

Materiał do badań stanowiły próbki z żarowytrzymałego monokrystalicznego nadstopu niklu, którego skład chemiczny stopu przedstawiono w tabeli 2.1. Stop poddano obróbce cieplnej składającej się z przesykania i starzenia w celu otrzymania mikrostruktury zbudowanej z faz γ/γ' (Rys. 2.1). System powłokowych barier ciepłych wytworzono z wykorzystaniem osadzania galwanicznego warstwy Pt oraz aluminiowania dyfuzyjnego metodą bezkontaktową „out of pack” na instalacji w Politechnice Śląskiej w Katowicach. Na otrzymanej międzywarstwie wytworzono powłokę ceramiczną $\text{ZrO}_2\cdot\text{Y}_2\text{O}_3$ metodą EB-PVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) na instalacji w Niemieckim Instytucie Lotnictwa – DLR, Koln.

W artykule przedstawiono wyniki badań powłokowych barier ciepłych na międzywarstwie aluminiidkowej otrzymanej metodą out of pack, w której pokrywane



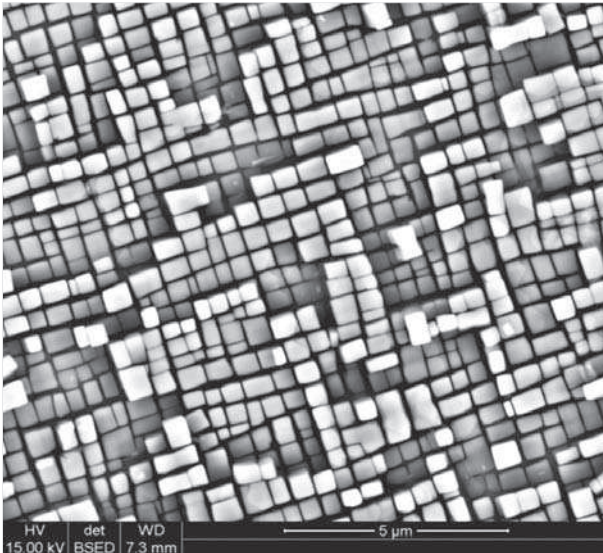
Rys. 1.1. Przekrój typowego układu TBC stosowanego na łopatkach turbin [3]

Fig. 1.1. Cross-section of typical TBC system used on turbines' blades [3]

Tabela 2.1. Skład chemiczny stopu stanowiącego podłoże w systemie powłokowych barier ciepłych TBC (% masowy)

Table 2.1. Chemical composition of alloy constituting substrate in the Thermal Barrier Coatings system (%mass)

Pierwiastek	C	S ppm	Cr	Mo	Fe	Al	Co
Udział %	0.06	0.2	7.03	1.5	0.1	6.14	7.3
Pierwiastek	W	Zr	Ta	Re	Hf	Ni	
Udział %	4.91	0.01	6.5	2.88	0.15	Reszta	



Rys. 2.1. Mikrostruktura w stanie trawionym monokrystalicznego żarowytrzymałego nadstopu niklu

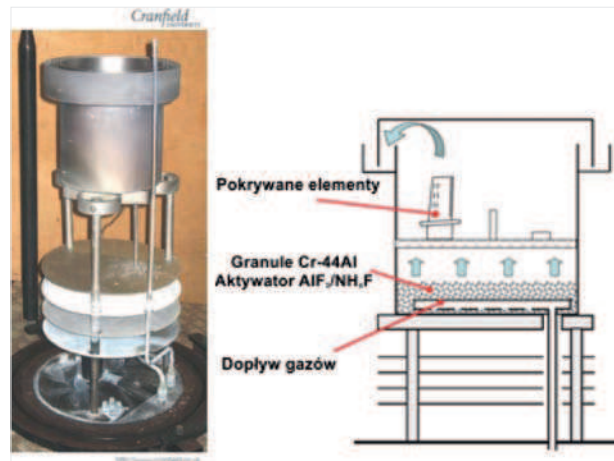
Fig. 2.1. Microstructure in etched state of monocrystalline heat-proof nickel superalloy

elementy są zawieszane w retorcie nad, lub obok mieszaniny proszkowej, z której generowane są pary gazów reaktywnych. Pary gazów reaktywnych ($AlCl_3$ lub $AlCl_3$, w zależności od aktywności procesu) są transportowane na pokrywane elementy przez obojętny gaz nośny. Zastosowanie metody bezkontaktowej zapewnia uzyskanie czystszej powłoki bez udziału uwieczonych cząstek. Wadą procesu bezkontaktowego jest fakt, że pary gazów reaktywnych muszą pokonać dłuższą drogę do pokrywanych elementów, dlatego też preferowanym procesem jest proces niskoaktywnym o obniżonej szybkości pokrywania, a co za tym idzie dłuższym czasie [4].

Retortę oraz schemat stanowiska do aluminiowania metodą bezkontaktową „out of pack” przedstawiono na rys. 2.2. Zamiast mieszaniny proszkowej stosuje się w nim granule stopu Cr-Al, który zapewnia obniżenie aktywności Al oraz nie ulega topieniu w temperaturze procesu.

Metoda bezkontaktowa umożliwia otrzymywanie równomiernych powłok, ponieważ nie występuje w nich zakleszczanie cząstek mieszaniny proszkowej, jak ma to miejsce w metodzie kontaktowo-gazowej.

Badania struktury powierzchni próbek przeprowadzono z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego FEI Inspect F. Analizę mikrostruktury oraz substruktury na przekroju poprzecznym warstwy tlenkowej powstałej podczas testu utleniania przeprowadzono z wykorzystaniem wyskorozdzielczego elektronowego mikroskopu skaningowo transmisyjnego



Rys. 2.2. Retorta oraz schemat procesu „out of pack” [5]

Fig. 2.2. Retort and diagram of the “out of pack” process [5]

(S/TEM) FEI TITAN 80-300 wyposażonego w detektor EDS. W badaniach S/TEM wykorzystano detektor pola jasnego i ciemnego (BF – Bright Field, DF – Dark Field) oraz pierścieniowy wysokokątowy detektor pola ciemnego (HAADF – High Angular Annular Dark Field). Wykorzystanie detektorów BF i DF umożliwiło obserwację wielkości ziarn oraz ich kształtu, natomiast obraz z detektora HAADF dostarczył informacji o zróżnicowaniu składu chemicznego, gdzie kontrast pochodził od różnic w liczbie atomowej Z pierwiastków wchodzących w skład badanej mikrostruktury. Próbkę do badań S/TEM przygotowano zgodnie z opracowaną metodyką wycinania oraz ścieniania z wykorzystaniem skupionej wiązki jonów – Focused Ion Beam (FIB) [7].

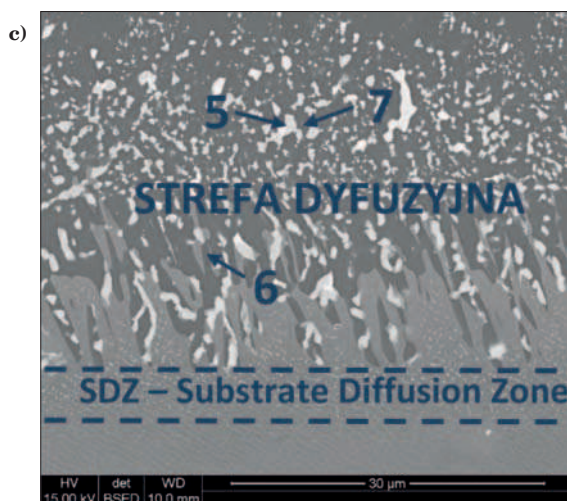
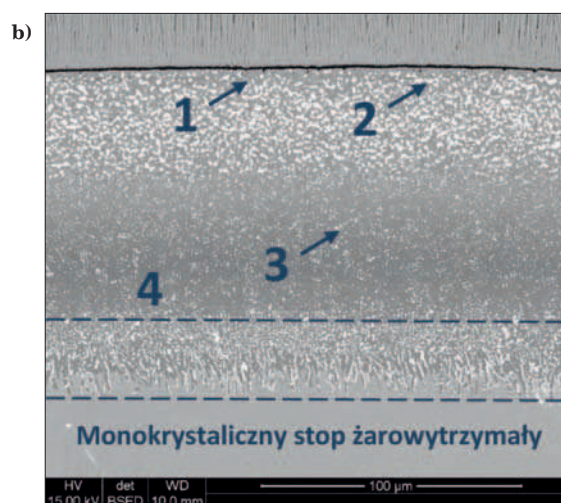
3. WYNIKI BADAŃ

Przeprowadzono analizę mikrostruktury powłokowej bariery cieplnej otrzymanej na międzywarstwie aluminidkowej modyfikowanej platyną (Rys. 3.1a-c). Mikrostruktura na przekroju poprzecznym powłoki przedstawiona jest na rys. 3.1b z oznaczonymi mikroobszarami analizy składu chemicznego, której wyniki przedstawiono w tabeli 3.1a. Wyniki analizy składu chemicznego wydzielenia znajdujących się w strefie dyfuzyjnej przedstawiono w tabeli 3.1b. Przeprowadzono analizę rozmieszczenia pierwiastków na przekroju poprzecznym powłokowej bariery cieplnej TBC na dyfuzyjnej międzywarstwie aluminidkowej modyfikowanej platyną, której wyniki przedstawiono na rys. 3.2.

Mikrostruktura powłokowej bariery cieplnej na międzywarstwie aluminidkowej modyfikowanej platyną składa się z zewnętrznej powłoki ceramicznej YSZ o grubości 150 μm i strukturze kolumnowej (Rys. 3.1a) osadzonej na dyfuzyjnej międzywarstwie charakteryzującej się występowaniem trzech stref (Rys. 3.1b) o sumarycznej grubości około 80 μm : zewnętrznej – zawierającej wydzielenia fazy $PtAl_2$ w osnowie fazy $\beta-NiAl$ o grubości około 38 μm , strefy przejściowej, w której stwierdzono występowanie drobnodispersyjnych wydzieleni fazy TCP (Topologically Close Packed) (romboedryczna μ lub tetragonalna σ) zawierających 22,6 at. % Cr i 12,9 at. % Re (punkt 3 na rys. 3.1b i tab. 3.1a) w osnowie nadstechiometrycznej oraz podstechiome-

Tabela 3.1a. Wyniki analizy składu chemicznego w mikroobszarach 1-4, oznaczonych na rys. 3.1b
 Table 3.1a. Results of analysis of chemical composition in microareas 1-4 highlighted in fig. 3.1b

Punkt	1		2		3		4	
	wag. %	at. %	wag. %	at. %	wag. %	at. %	wag. %	at. %
Al	30,9	54,5	19,1	53,7	9,3	26,9	25,8	42,9
Mo					5,4	4,4		
Cr	1,3	1,2	4,7	6,9	15,1	22,6	4,3	3,7
Co	4,2	3,4	1,2	1,6	2,3	3,0	6,4	4,9
Ni	44,8	36,3	9,7	12,5	16,2	21,4	63,5	48,5
Ta					3,5	1,5		
W					17,4	7,4		
Re					30,9	12,9		
Pt	18,9	4,6	65,3	25,4				
Hf								

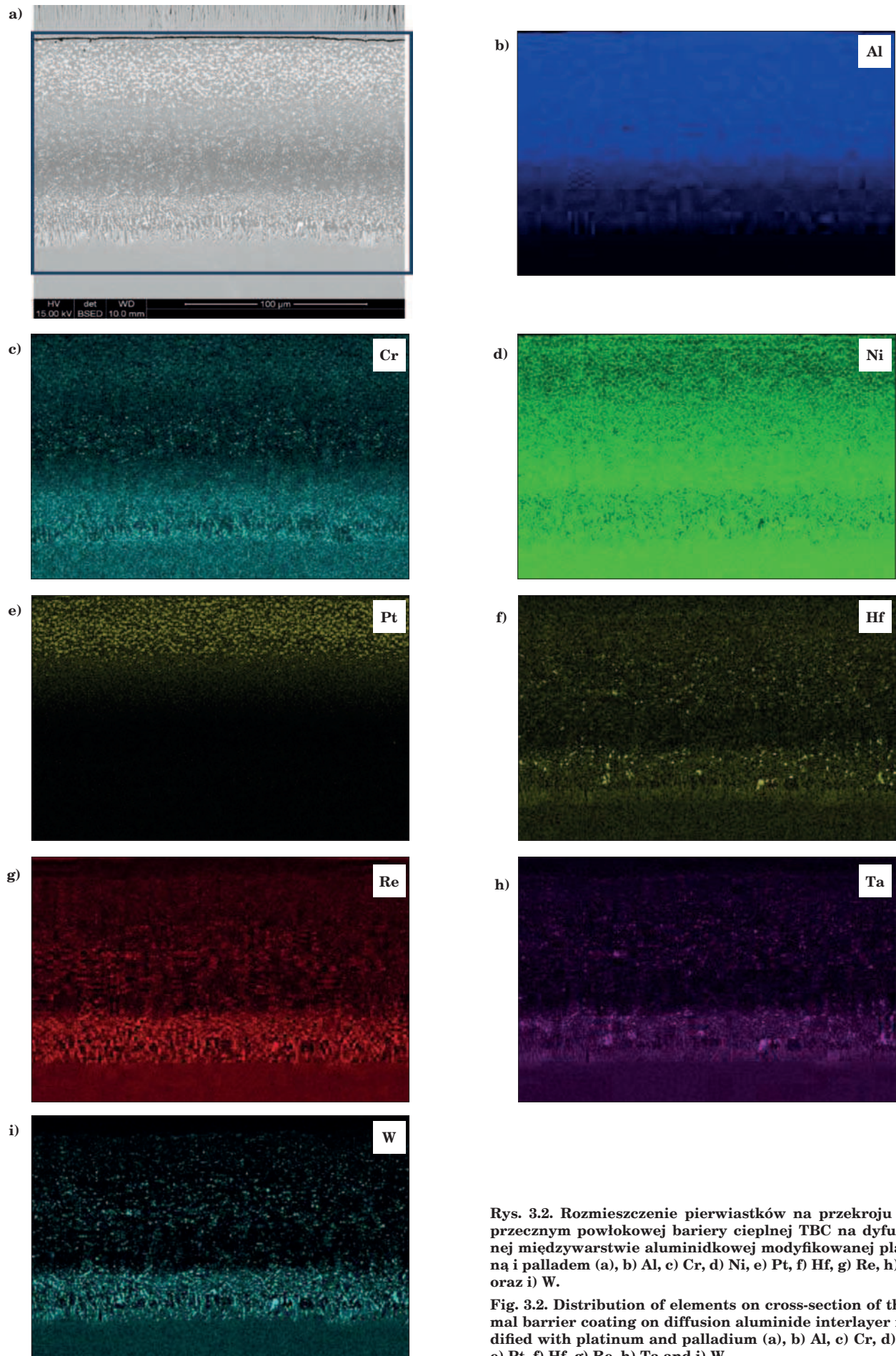


Rys. 3.1. a) Mikrostruktura na przekroju poprzecznym powłokowej bariery cieplnej na międzywarstwie aluminidkowej modyfikowanej platyną, b) mikrostruktura międzywarstwy z oznaczonymi mikroobszarami analizy składu chemicznego, c) strefa dyfuzyjna na granicy z podłożem

Fig. 3.1. a) Microstructure on the cross-section of thermal barrier coating on aluminide interlayer modified with platinum, b) microstructure of interlayer with highlighted microareas of chemical composition analysis, c) diffusion zone adjoining the substrate

trycznej fazy β -NiAl (punkty 1 i 4 w rys. 3.1b), o zróżnicowanym stężeniu Pt (widocznym na obrazie BSE na Rys. 3.1b w postaci płynnej zmiany kontrastu). Analiza rozmieszczenia pierwiastków na przekroju poprzecznym powłokowej bariery cieplnej ujawniła wzbogacenie warstwy wierzchniej nadstopu niklu stanowiącego podłoże w Al (Rys. 3.2b) oraz występowanie strefy nadstechiometrycznej fazy β -NiAl, poniżej której znajduje się strefa fazy podstechiometrycznej. Na podstawie obrazu rozmieszczenia Al (Rys. 3.2b) można stwierdzić, że zmiana stężenia tego pierwiastka pomiędzy tymi

strefami jest skokowa. W strefie zewnętrznej stwierdzono podwyższone stężenie Pt i Cr (Rys. 3.2c,e), które segregują do wydzieleni fazy $PtAl_2$. Ponadto, wykazano, że Pt występuje również w nadstechiometrycznej fazie β -NiAl, i że stężenie tego pierwiastka maleje stopniowo w głąb powłoki. Analiza składu chemicznego fazy β -NiAl w strefie zewnętrznej międzywarstwy (punkt 1 na rys. 3.1b) wykazała, że występuje w niej 54,5 at. % Al, 36,3 at. % Ni, 4,6 at. % Pt oraz Co i Cr. W strefie wewnętrznej (punkt 4 na rys. 3.1b) nie stwierdzono występowania Pt, a stężenie Al wynosi w niej 42,9 at.



Rys. 3.2. Rozmieszczenie pierwiastków na przekroju poprzecznym powłokowej bariery cieplnej TBC na dyfuzyjnej międzywarstwie aluminidkowej modyfikowanej platyną i palladem (a), b) Al, c) Cr, d) Ni, e) Pt, f) Hf, g) Re, h) Ta oraz i) W.

Fig. 3.2. Distribution of elements on cross-section of thermal barrier coating on diffusion aluminide interlayer modified with platinum and palladium (a), b) Al, c) Cr, d) Ni, e) Pt, f) Hf, g) Re, h) Ta and i) W

Tabela 3.1b. Wyniki analizy składu chemicznego w mikroobszarach 5-7 oznaczonych na rys. 3.1c

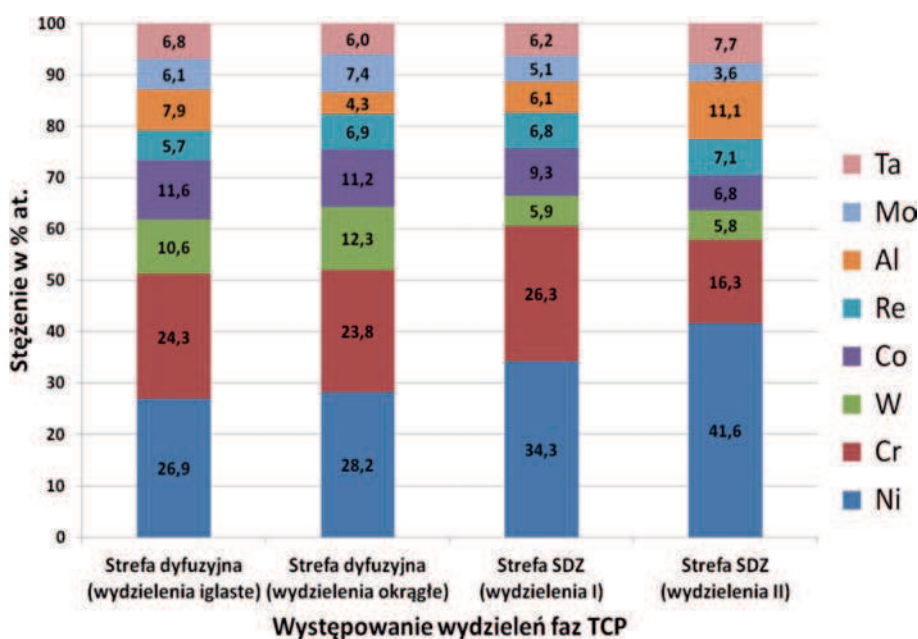
Table 3.1b. Results of analysis of chemical composition in microareas 5-7 highlighted in fig. 3.1c

Punkt	5		6		7	
	wag. %	at. %			wag. %	at. %
Al	1,7	6			10,2	21,9
Mo	6,5	6,5				
Cr	10,5	19,6	3,2	8,8	3,8	4,2
Co	6,8	11,1	2,7	6,4	6,5	6,4
Ni	15,5	25,5	6	14,6	62,9	62,1
Ta	37,9	20,2	57,8	45,8	16,6	5,3
W	15,5	8,2				
Re	5,7	3				
Pt						
Hf			30,4	24,4		

% Al. Faza $PtAl_2$ występująca w strefie zewnętrznej (punkt 2 na Rys. 3.1b) charakteryzuje się zawartością 25,4 at. % Pt, 53,7 at. % Al oraz Co, Ni i Cr. Zapewnia ona rezerwę aluminium, ale również wpływa na właściwości powłoki, szczególnie zwiększając jej kruchość. Powstaje na skutek nasycenia fazy β -NiAl w Al, głównie w przypadku aluminiowania wysokoaktywnego, gdzie następuje dyfuzja większej ilości Al w głąb powłoki. Obecność fazy $PtAl_2$ może również być spowodowana dużą grubością warstwy Pt, osadzonej przed procesem aluminiowania [9]. Nie stanowi ona problemu, jeżeli występuje w powłokach aluminidkowych, których jedynym zadaniem jest ochrona łopatek turbin przed utlenianiem oraz korozją. Jednak, w przypadku powłokowych barier cieplnych TBC, obecność fazy $PtAl_2$ powoduje naprężenia podczas pracy elementu wynikające rozpuszczania fazy $PtAl_2$ podczas eksploatacji w wysokiej temperaturze oraz obniża odporność na zmęczenie. Poniżej strefy zewnętrznej i pośredniej znajduje się strefa wewnętrzna, nazywanej również dyfuzyjną, w której występują podłużne i owalne wydzielenia faz TCP (podobnie jak w strefie zewnętrznej – fazy TCP μ lub σ) zawierające pierwiastki trudno topliwe, takie jak Ta, Cr, Hf i W (punkty 5-7 w tab. 3.1b i rys. 3.1c). Rozmieszczenie pierwiastków, przedstawione na rys. 3.2f-i, ilustruje segregację Hf, Re, Ta i W

w strefie dyfuzyjnej oraz obecność wydzielen drobno-dyspersyjnych zawierających te pierwiastki w strefie zewnętrznej. Strefa dyfuzyjna powstaje na skutek odrzutowej dyfuzji Ni podczas procesu aluminiowania dyfuzyjnego, która następuje szybciej niż dyfuzja pierwiastków trudno topliwych, na skutek czego na granicy z podłożem zaobserwować można występowanie iglastych wydzielen występujących częściowo w osnowie fazy β -NiAl tworzącej międzywarstwę (Rys. 3.1c). Analiza składu chemicznego wydzielen w strefie dyfuzyjnej wykazała, że charakteryzują się one stężeniem 19,6 at. % Cr, 20,2 at. % Ta, 8,2 at. % W oraz Re, Mo, Co, Ni i Al (punkt 5 na rys. 3.1c i tab. 3.1b). Stwierdzono również występowanie wydzielen bogatych w Ta i Hf o stężeniu 45,8 at. % i 24,4 at. %, kolejno (punkt 6 na rys. 3.1c i tab. 3.1b). Wykazano, że osnowa w strefie dyfuzyjnej składa się nie tylko z fazy β -NiAl, z której zbudowana jest międzywarstwa, a również z fazy γ' -Ni₃Al (punkt 7 na rys. 3.2c, tab. 3.1b). Strefa stopu podłoża o osnowie faz γ i γ' poniżej strefy dyfuzyjnej charakteryzuje się występowaniem nanometrycznych wydzielen faz TCP i określana jest jako strefa dyfuzyjna w podłożu (SDZ – substrate diffusion zone).

Na podstawie wyników analizy składu chemicznego wydzielen faz TCP występujących wewnątrz międzywarstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną



Rys. 3.3. Skład chemiczny faz TCP w zależności od morfologii w międzywarstwie Pt-Al, strefie dyfuzyjnej oraz strefie SDZ po teście cyklicznego utleniania w temperaturze 1100°C

Fig. 3.3. Chemical composition of TCP phases depending on morphology in the interlayer Pt-Al, diffusion zone and SDZ zone following cyclic oxidation test at the temperature of 1100°C

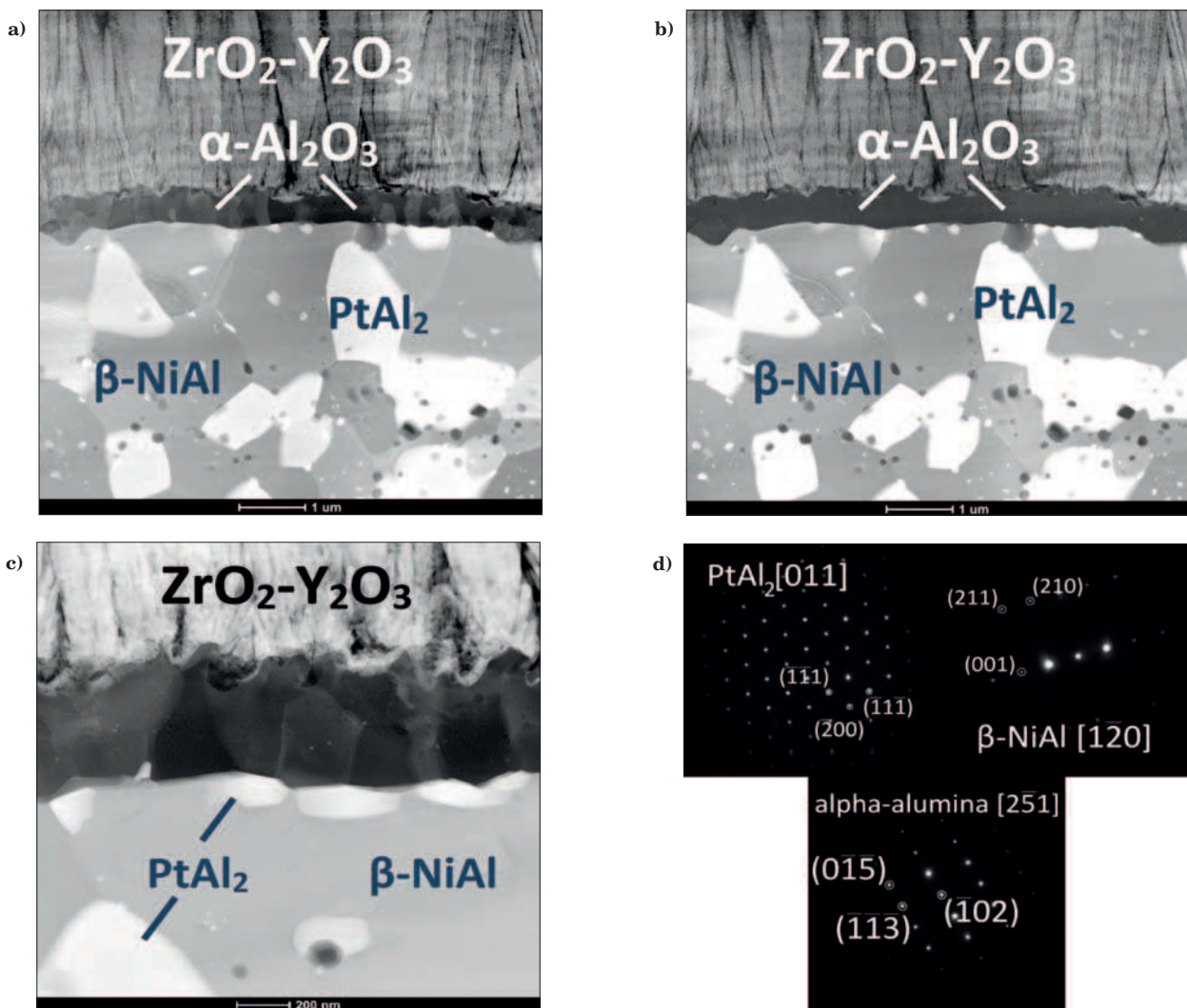
po teście cyklicznego utleniania dokonano analizy porównawczej zawartości poszczególnych pierwiastków w zależności od obszaru występowania faz TCP oraz ich morfologii. Wyniki analizy przedstawiono w postaci wykresu skumulowanego na rys. 3.3. ilustrującego stężenia pierwiastków w wydzieleniach faz TCP. Ujęto w nim wydzielenia występujące w strefie dyfuzyjnej o okrągłym i iglastym kształcie oraz wydzielenia w strefie SDZ.

Analiza porównawcza składu chemicznego wydzieleni faz TCP wewnątrz strefy dyfuzyjnej międzywarstwy aluminidkowej modyfikowanej platyną oraz strefy SDZ ujawniła, że zbudowane są one z tych samych pierwiastków o zbliżonym udziale atomowym. Cechą charakterystyczną wszystkich wydzieleni, bez względu na morfologię, jest wysokie stężenie Cr – od 16,3 at. % do 26,3 at. %. Wydzielenia iglaste oraz okrągłe w strefie dyfuzyjnej charakteryzują się bardzo zbliżoną zawartością Ni, Co, Ta i Re oraz różnią zawartością Al. W przypadku obu grup wydzieleni w strefie dyfuzyjnej stosunek zawartości Re do W wynosi około 0,5, co według Angenete [8] i innych odpowiada fazie TCP- μ . Wszystkie wydzielenia występujące w strefie SDZ charakteryzują się iglastą budową, jednak zróżnicowanym

składem chemicznym. Zawartość Cr w I grupie wydzieleni jest zbliżona do zawartości w wydzieleniach w strefie dyfuzyjnej – około 26,3 at. %. W przypadku II grupy wydzieleni stężenie Cr jest niższe – około 16,3 at. %. Na podstawie danych literaturowych oraz stosunku zawartości Re do W, wynoszącego około 1,1 w przypadku obu grup wydzieleni, można przypuszczać, że są to wydzielenia fazy TCP- σ . Występuje w nich niższe stężenie Co (9,3 i 6,8 at. %) i Mo (5,1 at. % i 3,6 at. %), co również jest charakterystyczne dla fazy σ . Zawartość Ta jest zbliżona w przypadku wszystkich analizowanych wydzieleni faz TCP.

Przeprowadzono szczegółową analizę warstwy tlenkowej TGO na granicy rozdziału zewnętrznej powłoki ceramicznej $ZrO_2 \cdot Y_2O_3$ i międzywarstwy aluminidkowej modyfikowanej Pt z wykorzystaniem wysokorozdzielczej elektronowej mikroskopii skaningowo transmisyjnej S/TEM, której wyniki przedstawiono na rys. 3.4–3.6 oraz w tabeli 3.2.

Na podstawie analizy mikrostruktury na przekroju poprzecznym granicy rozdziału międzywarstwy i zewnętrznej powłoki ceramicznej stwierdzono występowanie ciągłej, zwartej i przyróżonej warstwy tlenkowej (Rys. 3.4a-c) o grubości około 500 nm. Na podstawie mi-



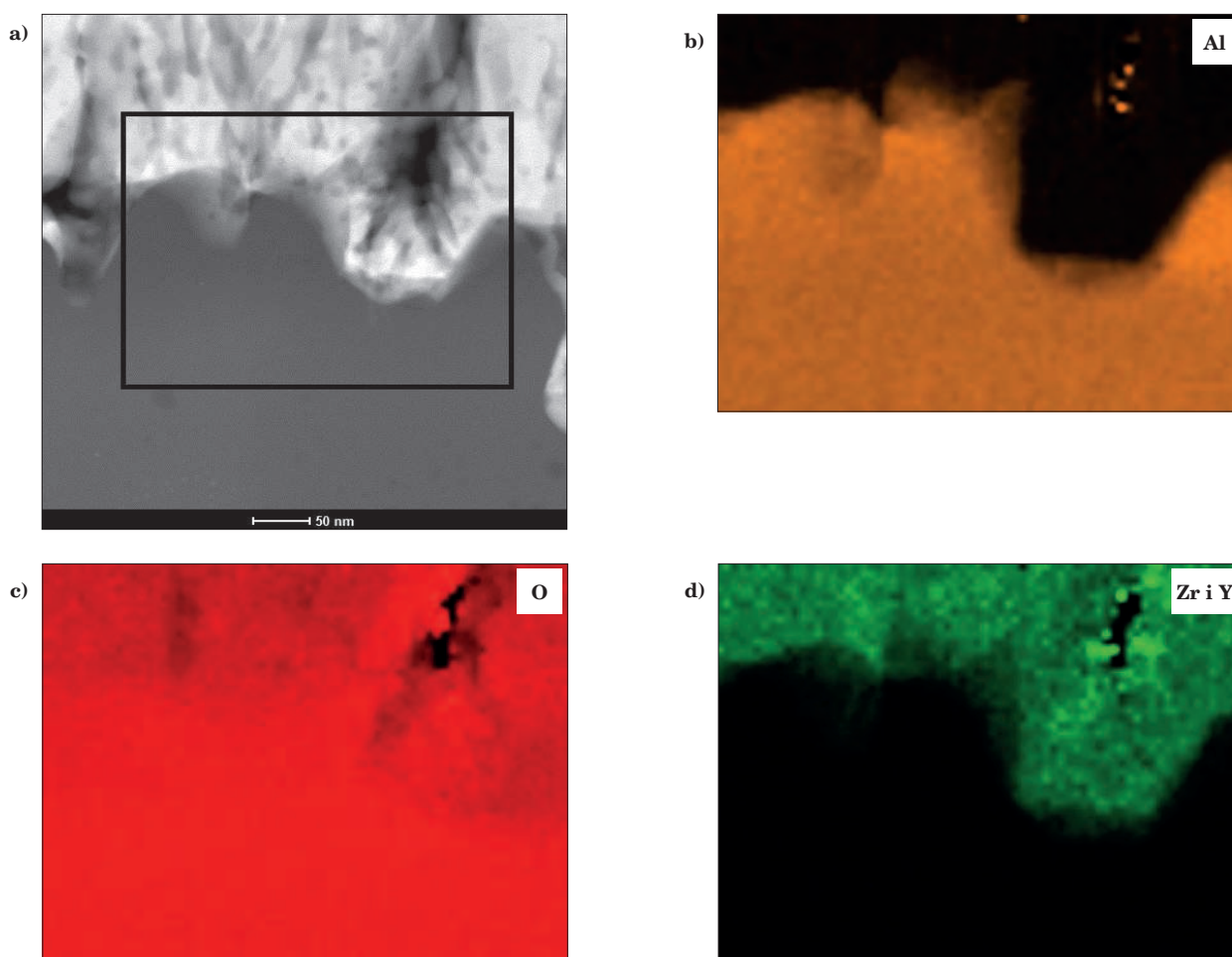
Rys 3.4. Mikrostruktura na przekroju poprzecznym granicy zewnętrznej powłoki ceramicznej $ZrO_2 - Y_2O_3$ a międzywarstwą Pt-Al (a,b), c) warstwa tlenkowa $\alpha-Al_2O_3$ (TGO), d) wyniki analizy składu fazowego metoda dyfrakcji elektronowej

Fig 3.4. Microstructure on the cross-section of the boundary of outer ceramic coating $ZrO_2 - Y_2O_3$ and interlayer Pt-Al (a,b), c) oxide layer $\alpha-Al_2O_3$ (TGO), d) results of analysis of phase constitution by means of electron diffraction method

krostruktury na obrazie STEM-BF (Rys. 3.4c) stwierdzono, że warstwa tlenkowa zbudowana jest z równoosiowych ziarn fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, które charakteryzują się występowaniem niewielu wewnętrznych pustek, co świadczy o bardzo krótkim czasie występowania fazy przejściowej $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, wzrastającej przez odrdzeniową dyfuzję Al^{3+} , i jej szybkiej przemianie w fazę w $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [10–13]. Nie stwierdzono występowania innych odmian polimorficznych tlenku Al_2O_3 (takich jak γ lub θ) poza $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ani występowania pustek na granicy rozdziału warstwy tlenkowej z międzywarstwą, co świadczyć może o jej dordzeniowym wzroście poprzez dyfuzję O^{2-} granicami ziarn i zaleczenie ewentualnych nieciągłości, które mogły powstać na granicy rozdziału tlenek-międzywarstwy podczas odrdzeniowego wzrostu fazy θ . Wzrost warstwy tlenkowej występował w jednakowy sposób zarówno na ziarnach fazy $\beta\text{-NiAl}$ jak i wydzieleniach fazy PtAl_2 , których obecność stwierdzono na granicy rozdziału z podłożem (Rys. 3.4c). Co więcej, wydzielena fazy PtAl_2 charakteryzują się zróżnicowanymi rozmiarami – od około 300 nm do 2 μm . Szczegółowa analiza granic ziarn fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nie wykazała na nich obecności pierwiastków reaktywnych (Hf, Y lub Zr). Analiza obrazu STEM-HAADF (Rys. 3.4b) przedstawiającego zróżnicowanie składu chemicznego w warstwie tlenkowej TGO nie wykazała również obecności tlenków innych pierwiastków (np. NiO lub NiAl_2O_4),

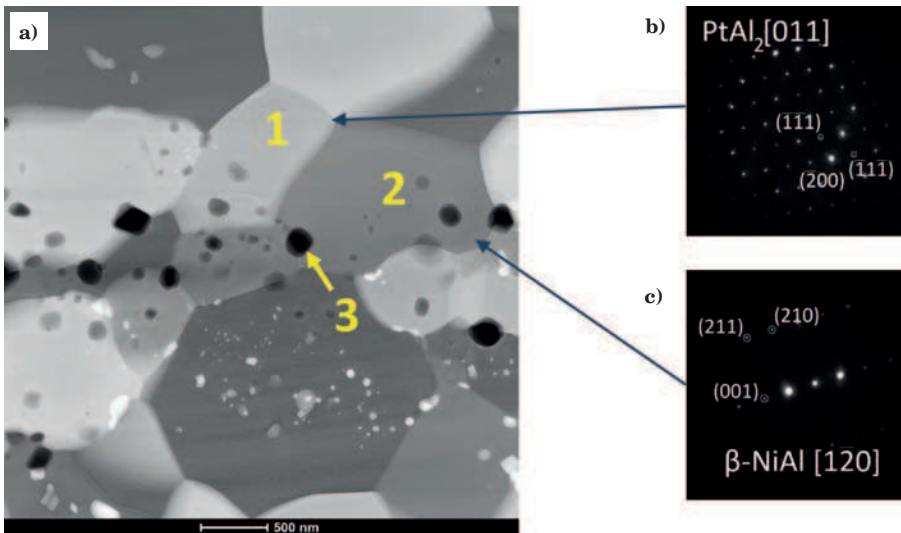
których obecność mogłaby mieć negatywny wpływ na jej trwałość. Co więcej, granica rozdziału pomiędzy zewnętrzną powłoką ceramiczną a warstwą tlenkową jest wyraźnie widoczna i nie występuje w niej strefa mieszana, co jest charakterystyczne dla powłok osadzanych na warstwie tlenkowej $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Rys. 3.4c). W celu potwierdzenia faktu, że podczas osadzania zewnętrznej powłoki ceramicznej nie następuje dyfuzja pomiędzy nią a warstwą tlenkową TGO przeprowadzono analizę rozmieszczenia pierwiastków na granicy rozdziału TGO- $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$, która potwierdziła występowanie Zr i Y wyłącznie w zewnętrznej powłoce ceramicznej oraz Al i O w warstwie tlenkowej (Rys. 3.5a-d).

Analiza mikrostruktury międzywarstwy w obszarze przy granicy rozdziału z warstwą tlenkową wykazała występowanie ziarn fazy $\beta\text{-NiAl}$ (Rys. 3.6) zawierającej 1,2 at. % Cr, 4 at. % Co i 4,9 at. % Pt (punkt 2 w tab. 3.2) o średnicy około 2 μm , oraz wydzieleń fazy PtAl_2 , w których stwierdzono również 7,8 at. % Cr, 1,6 at. % Co i 12 at. % Ni (punkt 1 w tab. 3.2). Ponadto, na granicach ziarn oraz wewnątrz nich stwierdzono występowanie nanometrycznych cząstek Al_2O_3 (punkt 3 w tab. 3.2) o średnicy około 180 nm, powstających podczas procesu wygrzewania dyfuzyjnego powłoki Pt. Jakościowa analiza rozmieszczenia pierwiastków w obszarze występowania nanowydzieleń fazy PtAl_2 (o średnicy około 250 nm), której wyniki przedstawiono na rys. 3.7a-c, ujawniły



Rys. 3.5. Analiza rozmieszczenia pierwiastków na granicy rozdziału zewnętrznej powłoki ceramicznej $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ i warstwy tlenkowej TGO (a), b) Al, c) O, d) Zr i Y

Fig. 3.5. Analysis of distribution of elements on the boundary of division of outer ceramic coating $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ and oxide layer TGO (a), b) Al, c) O, d) Zr and Y

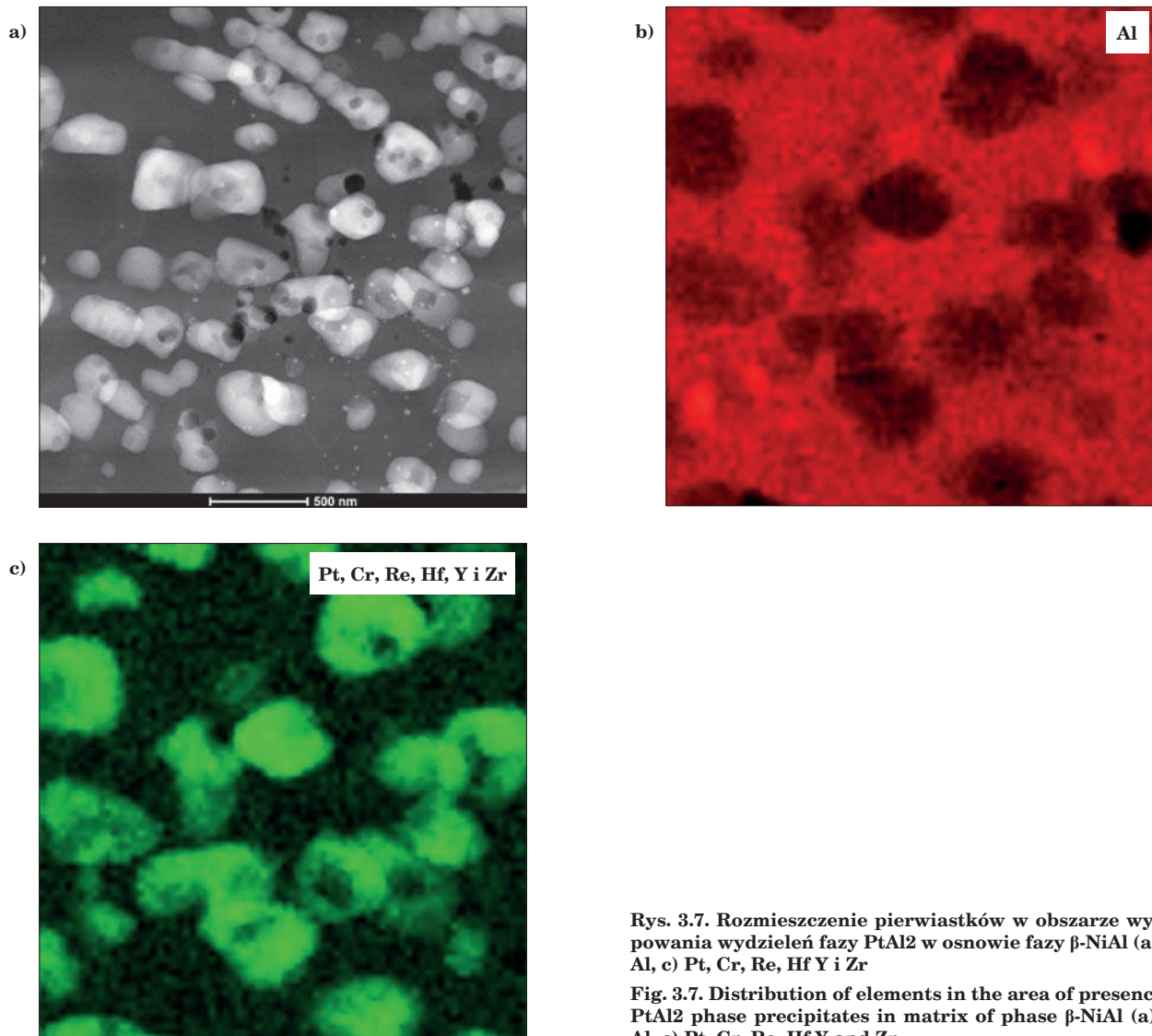


Rys. 3.6. Obraz STEM-HAADF mikrostruktury międzywarstwy Ni-Pt-Al z oznaczonymi mikroobszarami analizy składu chemicznego (a) oraz wyniki identyfikacji fazowej metodą dyfrakcji elektronowej dla faz PtAl₂ (b) i β-NiAl (c)

Fig. 3.6. STEM-HAADF image of the microstructure of Ni-Pt-Al interlayer with highlighted micro-areas of chemical composition analysis (a) and results of phase identification by means of electron diffraction method for phases PtAl₂ (b) and β-NiAl (c)

niła w nich segregację Zr, Y, Hf i Re. Stanowią więc one źródło m.in. pierwiastków reaktywnych w międzywarstwie, których obecność ma pozytywny wpływ na wzrost warstwy tlenkowej podczas wysokotemperatu-

rowego utleniania, poprzez hamowanie odrzzeniowej dyfuzji Al³⁺, tym samym obniżenie kinetyki utleniania i zapobieganie segregacji siarki na granicy warstwy tlenkowej z podłożem.



Rys. 3.7. Rozmieszczenie pierwiastków w obszarze występowania wydzieleni fazy PtAl₂ w osnowie fazy β-NiAl (a), b) Al, c) Pt, Cr, Re, Hf Y i Zr

Fig. 3.7. Distribution of elements in the area of presence of PtAl₂ phase precipitates in matrix of phase β-NiAl (a), b) Al, c) Pt, Cr, Re, Hf Y and Zr

Tabela 3.2. Wyniki analizy składu chemicznego w mikroobszarach 1-3 oznaczonych na rys. 3.6a**Table 3.2. Results of analysis of chemical composition in microareas 1-3 highlighted in Fig. 3.6a**

Pierwiastek	1		2		3	
	wag. %	at. %	wag. %	at. %	wag. %	at. %
Al	14,4	46,5	22,5	43	58,2	45,2
Cr	4,6	7,8	1,2	1,2		
Co	1,1	1,6	4,5	4		
Ni	8,1	12	53,3	46,9		
Pt	71,9	32,2	18,5	4,9		
O					41,8	54,8

4. PODSUMOWANIE

W artykule przeprowadzono analizę mikrostruktury systemu powłokowych barier ciepłych TBC otrzymanych na monokrystalicznym żarowytrzymałym nadstopie niklu. W wyniku zastosowania osadzania Pt, a następnie procesu aluminowania dyfuzyjnego otrzymano międzywarstwę aluminidkową modyfikowaną Pt

o grubości około 80 μm , zbudowaną z trzech charakterystycznych stref na osnowie fazy $\beta\text{-(Ni,Pt)Al}$ z wydzieleniami fazy PtAl_2 . Zarówno wewnątrz międzywarstwy (w strefie dyfuzyjnej) jak i na granicy z podłożem (strefa SDZ) stwierdzono występowanie faz TCP o zróżnicowanej morfologii, zawierających pierwiastki trudno topliwe takie jak m.in. Re, W, Hf i Mo pochodzące z żarowytrzymałego nadstopu niklu. Zastosowanie metody EB-PVD pozwoliło na otrzymanie zewnętrznej powłoki ceramicznej $\text{ZrO}_2 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$ o budowie kolunowej i grubości około 150 μm . Podczas procesu wytwarzania systemu powłokowej bariery ciepłej na granicy pomiędzy zewnętrzną powłoką ceramiczną a międzywarstwą otrzymano warstwę tlenkową (TGO – Thermally Grown Oxide) o grubości około 500 nm, której dalszy wzrost będzie następował podczas eksploatacji w wysokiej temperaturze i będzie mieć zasadniczy wpływ na trwałość całego systemu TBC. Szczegółowa analiza S/TEM warstwy tlenkowej TGO ujawniła, że składa się ona wyłącznie z fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, która jest stabilną i najbardziej pożądaną odmianą tlenku Al_2O_3 . Trwałość otrzymanego systemu powłokowego zostanie oceniona podczas testów cyklicznego utleniania w zakresie temperatury 1100÷1150°C.

LITERATURA

- Bose S.: High Temperature Coatings, Elsevier Inc. 2007
- Evans H.E.: High Temperature Coatings: Protection and Breakdown, in Shreir's Corrosion, Edited By Tony J.A. Richardson et al, Elsevier 2010 691-723
- Padture N. P., Gell M., Jordan E. H.: Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications, Science Compass 296 (2002) 280-284
- Tamarin Y.: Protective Coatings for Turbine Blades, ASM International, 2002
- Nicholls J.R., Sims N.J.: Gas Turbine oxidation and Corrosion, in Shreir's Corrosion, Edited By Tony J.A. Richardson et al, Elsevier (2010) 518-540
- Warnes B. M., Punola D. C.: Surface and Coatings Technology 94-95 (1997) 1-6
- R. Swadźba, J. Wiedermann, Zastosowanie metody STEM oraz FIB w badaniach struktury warstwy wierzchniej żarowytrzymałego monokrystalicznego nadstopu niklu po utlenianiu wysokotemperaturowym, Prace IMŻ 2 (2013) 1-6
- J. Angenete, K. Stiller, E. Bakchinova: Microstructural and microchemical development of simple and Pt-modified aluminide diffusion coatings during long term oxidation at 1050°C, Surface and Coatings Technology 176 (2004) 272-283
- Swadźba, R., Hetmańczyk, M., Sozańska, M., Witala, B., Swadźba, L.: Structure and cyclic oxidation resistance of Pt, Pt/Pd-modified and simple aluminide coatings on CMSX-4 superalloy, Surface and Coatings Technology, 206(7) (2011) 1538-1544
- Swadźba, R., Wiedermann, J., Hetmańczyk, M., Swadźba, L., Mendala, B., Witala, B., & Komendera, Ł.: Microstructure degradation of EB-PVD TBCs on Pd-Pt-modified aluminide coatings under cyclic oxidation conditions, Surface and Coatings Technology 237 (2013) 16-22
- Swadźba, R., Wiedermann, J., Swadźba, L., Hetmańczyk, M., Witala, B., Schulz, U., & Jung, T.: High temperature oxidation of EB-PVD TBCs on Pt-diffused single crystal Ni superalloy, Surface and Coatings Technology 260 (2014) 2-8
- Swadźba, R., Wiedermann, J., Hetmańczyk, M., Swadźba, L., Witala, B., Moskal, G., Komendera, Ł.: Microstructural examination of TGO formed during pre-oxidation on Pt-aluminized Ni-based superalloy, Materials and Corrosion 65(3) (2014) 319-323
- Swadźba R., Swadźba L., Wiedermann J., Hetmańczyk M., Witala B.: Characterization of Alumina Scales Grown on a 2nd Generation Single Crystal Ni Superalloy During Isothermal Oxidation at 1050, 1100 and 1150 °C, Oxidation of Metals 82(3-4) 2014 195-208