

ZASTOSOWANIE METODY STEM ORAZ FIB W BADANIACH STRUKTURY WARSTWY WIERZCHNIEJ ŻAROWYTRZYMAŁEGO MONOKRYSTALICZNEGO NADSTOPU NIKLU PO UTLENIANIU WYSOKOTEMPERATUROWYM

W artykule przedstawiono wyniki analizy procesu wzrostu warstwy tlenkowej powstającej na żarowytrzymałym monokrystalicznym nadstopie niklu drugiej generacji podczas utleniania w temperaturze 1050°C przez 100 godzin oraz zachodzące w niej zmiany składu chemicznego i fazowego. Ponadto, analizie poddano procesy segregacji pierwiastków na granicach ziarn warstwy tlenkowej Al_2O_3 z wykorzystaniem wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej skaningowo transmisyjnej S/TEM. Przedstawiono szczegóły metodyczne przygotowania próbek z warstw tlenkowych metodą Focused Ion Beam (FIB) przeznaczonych do analizy z wykorzystaniem wysokorozdzielczej mikroskopii skaningowo transmisyjnej S/TEM.

Słowa kluczowe: żarowytrzymałe nadstopy niklu, utlenianie wysokotemperaturowe, FIB, STEM

APPLICATION OF STEM AND FIB METHODS IN THE STUDIES OF SURFACE LAYER STRUCTURE OF HEAT RESISTANT SINGLE CRYSTAL NICKEL SUPERALLOY AFTER HIGH TEMPERATURE OXIDATION

The article presents the results of oxide scale growth analysis on a heat-resistant second generation single crystal nickel superalloy during oxidation at the temperature of 1050°C for 100 hours as well as chemical and phase composition changes occurring in it. Moreover, elemental segregation processes on the grain boundaries of Al_2O_3 oxide scale were analyzed using high resolution scanning transmission electron microscopy S/TEM. Methodological details of sample preparation for high resolution scanning transmission electron microscopy S/TEM analysis using Focused Ion Beam (FIB) method are presented.

Keywords: heat resistant nickel superalloys, high temperature oxidation, FIB, STEM

1. WSTĘP

Degradacja powierzchni łopatek turbin silników lotniczych oraz stacjonarnych turbin gazowych w energetyce na skutek utleniania oraz korozji wysokotemperaturowej powoduje znaczne pogarszanie się ich właściwości mechanicznych oraz skraca ich żywotność. W temperaturze pracy łopatek turbin silników lotniczych (1000÷1125°C) utlenianie następuje na skutek dyfuzji tlenu i glinu tworząc ochronną warstwę Al_2O_3 [1–3, 17]. Podczas gdy dostępna jest ogromna ilość danych empirycznych w zakresie procesów utleniania, wyjaśnienie mechanizmów degradacji wymaga ciągłych badań. Zalicza się do nich przemiany fazowe przejściowych odmian Al_2O_3 do stabilnej $\alpha-Al_2O_3$, które mają bezpośredni wpływ na wielkość ziarn, a co za tym idzie szybkość wzrostu warstwy tlenkowej [3–6].

Podczas początkowych etapów utleniania warstwa tlenkowa powstająca na żarowytrzymałych stopach niklu składa się z przejściowych odmian Al_2O_3 , takich jak

θ oraz γ , których wzrost następuje przez odrzyceniową dyfuzję kationów Al^{3+} po granicach ziarn, co prowadzi do kondensacji wakansów oraz powstawania pustek na granicy rozdziału z podłożem [3, 7–9]. Pustki te stanowią wolne powierzchnie, na których segregować może siarka dyfundująca ze stopu podłoża obniżając przyczepność powstającej warstwy tlenkowej [10–14].

W zależności od temperatury oraz czasu eksploatacji metastabilne odmiany Al_2O_3 ulegają przemianie w stabilną odmianę $\alpha-Al_2O_3$, charakteryzującą się znacznie niższą szybkością wzrostu, który następuje głównie poprzez dordzeniową dyfuzję anionów O^{2-} , w wyniku czego może ona wypełnić pustki powstałe w początkowym etapie utleniania [7–10].

W mechanizmie wzrostu warstw tlenkowych bardzo ważna jest analiza zachowania niektórych domieszek, takich jak Hf i Y podczas utleniania wysokotemperaturowego. Wpływ tych pierwiastków na kinetykę wzrostu warstw tlenkowych, głównie Al_2O_3 , oraz przemiany fazowe w nich zachodzące, stanowi temat rozważań

badaczy z całego świata. Rozwój technik nowoczesnej mikroskopii elektronowej skaningowo transmisyjnej STEM pozwolił na potwierdzenie teorii przyjmujących, że pierwiastki te dyfundują po granicach ziarn warstwy Al_2O_3 podczas eksploatacji w wysokiej temperaturze, zmniejszając tym samym kinetykę jej wzrostu oraz hamując dyfuzję odrzdzieniową Al [11, 15, 16].

Bez odpowiedzi pozostaje wiele podstawowych pytań. Na przykład, jak struktura warstwy tlenkowej zmienia się z czasem utleniania, temperaturą oraz pod wpływem obecności domieszek oraz jak te czynniki wpływają na segregację pierwiastków. Ważnym czynnikiem wpływającym na wzrost warstwy tlenkowej jest również obecność powłok ochronnych, takich jak modyfikowane powłoki aluminidkowe [17–19], które zwiększają żaroodporność stopów niklu. Ze względu na bardzo małą grubość warstw tlenkowych (około 5 μm po czasie 100 godzin) powstających na żarowytrzymałych stopach niklu nawet w temperaturze utleniania do 1100°C ich szczegółowa charakterystyka możliwa jest tylko z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej skaningowo-transmisyjnej STEM.

2. MATERIAŁ, ZAKRES ORAZ METODYKA BADAŃ

Materiał do badań stanowiły próbki z żarowytrzymałego monokrystalicznego nadstopu niklu drugiej generacji, które poddano utlenianiu statycznemu w temperaturze 1050°C przez 100 godzin w atmosferze suchego tlenu. Skład chemiczny badanego stopu przedstawiono w tabelicy 1.

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 wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu skaningowo transmisyjnego (S/TEM) FEI TITAN 300-80 wyposażonego w detektor EDS. W badaniach S/TEM wykorzystano detektor pola jasnego (BF – Bright Field) oraz pierścieniowy wysokokątowy detektor pola ciemnego (HAADF - High Angle Annular Dark Field). Wykorzystanie detektora BF umożliwiło obserwację wielkości ziarn oraz ich kształtu, natomiast obraz z detektora HAADF dostarczył informacji o zróżnicowaniu składu chemicznego, gdzie kontrast wynikał z różnic w liczbie atomowej Z

pierwiastków wchodzących w skład faz występujących w badanej mikrostrukturze. Wykorzystanie detektora HAADF umożliwiło również obserwację segregacji pierwiastków na granicach ziarn warstwy tlenkowej. Próbkę do badań S/TEM przygotowano zgodnie z opracowaną metodyką wycinania oraz ścieniania z wykorzystaniem skupionej wiązki jonów – Focused Ion Beam (FIB). Parametry wycinania oraz ścieniania przedstawiono w tabelicy 2.

Proces przygotowania lamelki metodą FIB składa się z kilku etapów. Pierwszym z nich jest wytypowanie obszaru do badań. W przypadku warstw tlenkowych najbardziej korzystne jest pobieranie lamelki z powierzchni, a nie z przekroju poprzecznego w postaci zglądu metalograficznego, ponieważ może ona ulec wykruszeniu podczas jego preparatyki. Na wytypowany obszar osadzono cienką warstwę ochronną z platyny ($30 \times 2 \times 3 \mu\text{m}$). Osadzoną warstwę Pt przedstawiono na rys. 1a. Charakteryzuje się ona wewnętrznymi nieciągłościami wynikającymi z charakteru pokrywanej powierzchni – jest ona rozwinięta i składa się z igieł tlenku Al_2O_3 (morfologia warstwy tlenkowej opisana jest w dalszej części artykułu). Kolejnym etapem jest rozpylanie materiału z wykorzystaniem jonów Ga^+ o natężeniu 15 nA. W efekcie możliwe jest obserwowanie przekroju poprzecznego warstwy tlenkowej w wybranym obszarze (rys. 1b). Następnym krokiem jest wstępne pocienianie lamelki oraz wycięcie jej i przeniesienie na siateczkę miedzianą za pomocą igły wolframowej (rys. 2a, b). Ostatnim i najważniejszym etapem jest pocienianie lamelki do grubości poniżej 100 nm. Ze względu na fakt, że warstwa tlenkowa oraz stop niklu będący podłożem stanowią dwa różne rodzaje materiałów, które ulegają pocienianiu jonami Ga^+ w bardzo odmienny sposób opracowano metodykę oraz dobrano warunki prądowe umożliwiające uzyskanie lamelki z całego układu warstwy tlenkowej – podłoża o grubości poniżej 100 nm, co daje możliwość prowadzenia obserwacji w trybie wysokorozdzielczym HRTEM.

3. WYNIKI I DYSKUSJA

Przeprowadzono badania mikrostruktury warstwy tlenkowej powstałej na stopie Ni w temperaturze 1050°C w czasie 100 godzin. Obraz mikrostruktury powierzchni próbki przedstawiono na rys. 3a. Mikrostrukturę przekroju poprzecznego warstwy tlenkowej przedstawiono na obrazach STEM HAADF (rys. 3b)

Tablica 1. Skład chemiczny badanego monokrystalicznego żarowytrzymałego nadstopu niklu drugiej generacji

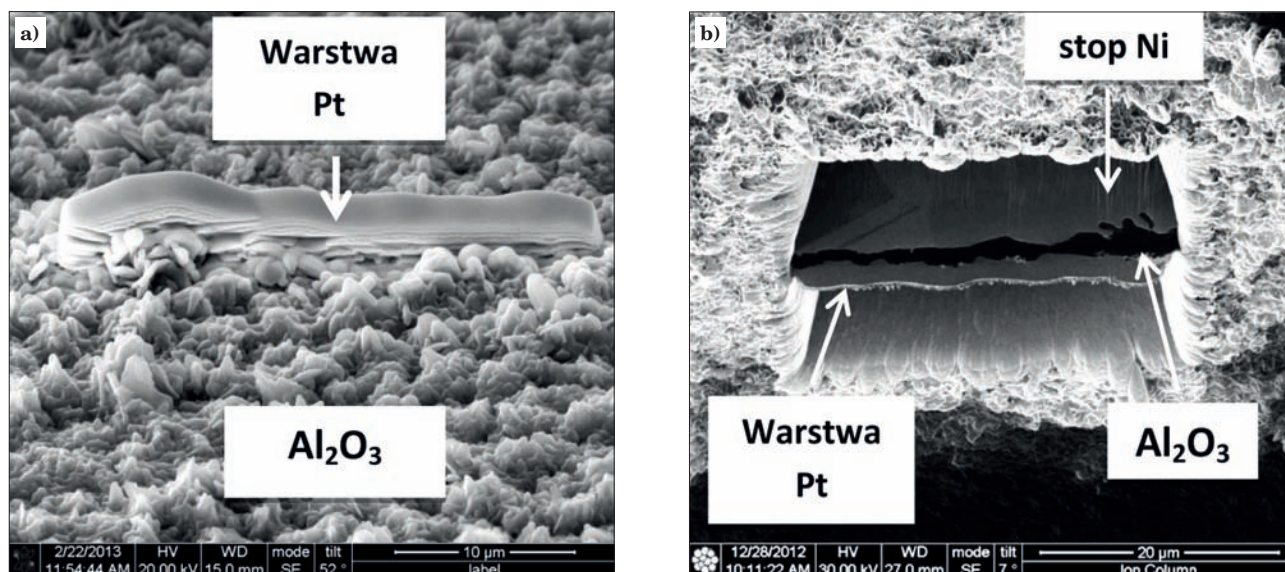
Table 1. Chemical composition of the investigated heat resistant second generation single crystal nickel superalloy

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	

Tablica 2. Parametry procesu pocieniania lamelki zawierającej układ warstwa tlenkowa-stop niklu

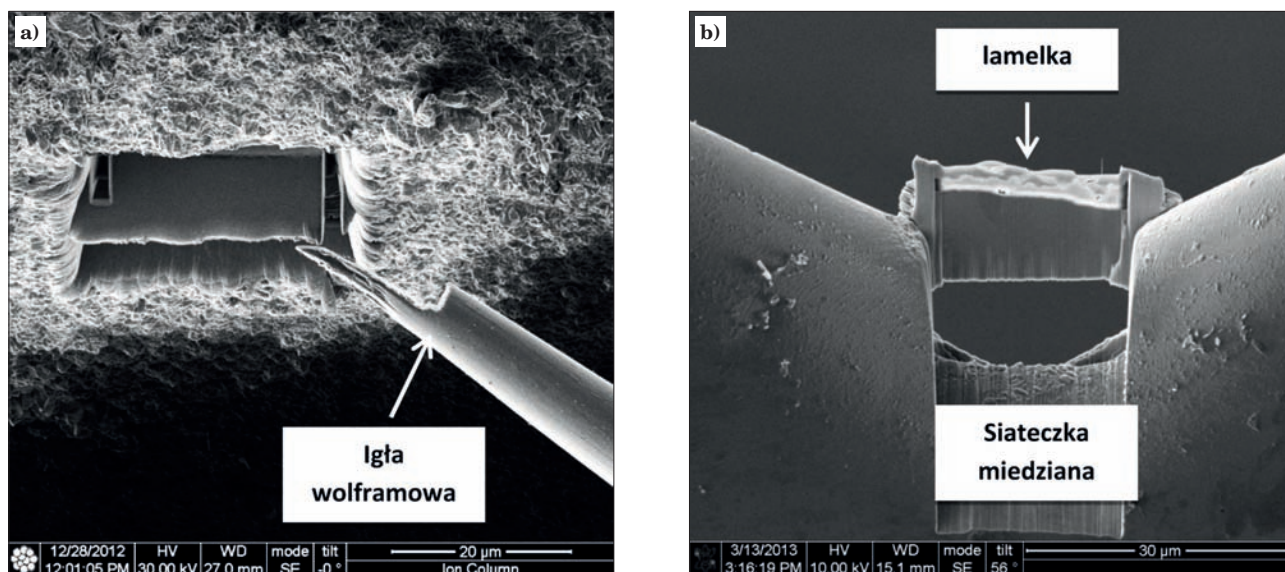
Table 2. Parameters of thinning process of the lamella containing oxide scale-nickel alloy system

Kąt pochyłu	+/- 1.5°	+/- 1.2°	+/- 1°	+/- 1°
Natężenie prądu	1nA	0.5nA	0.3nA	0.1nA
Głębokość ścieniania Z	1 μm	0.8 μm	0.5 μm	0.3 μm



Rys. 1. Mikrostruktura powierzchni warstwy tlenkowej powstałej na żarowytrzymałym stopie niklu w temperaturze 1050°C w czasie 100 godzin z osadzoną warstwą ochronną Pt na obszarze wytypowanym do pobrania cienkiej folii (lamelki) (a), obraz lamelki po rozpyleniu materiału rodzimego za pomocą jonów galu (b)

Fig. 1. Surface microstructure of the oxide scale that formed on a heat resistant nickel alloy at 1050°C in 100 hours with the deposited Pt protective layer on the region selected for thin foil (lamella) extraction (a), image of the lamella after milling of the base material using gallium ions (b)



Rys. 2. Proces wyciągania lamelki z materiału rodzimego z wykorzystaniem igły wolframowej (a) oraz lamelka zamocowana na siateczce miedzianej (b)

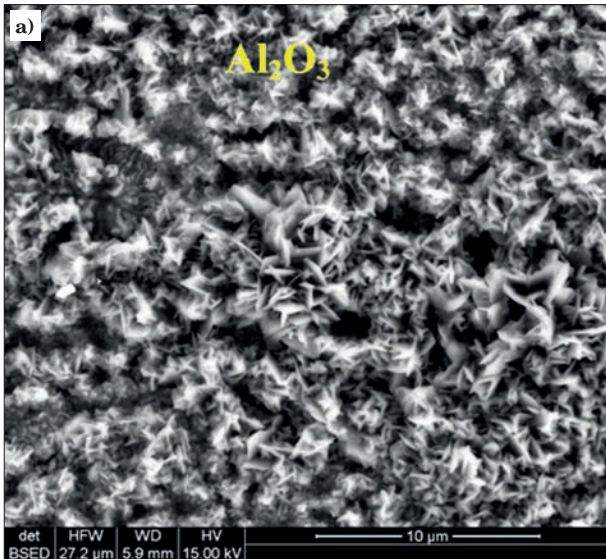
Fig. 2. Lamella extraction process from the base material using a tungsten needle (a) and the lamella mounted on a copper grid (b)

oraz BF (rys. 3c) razem z dyfrakcją elektronową dla faz α i θ -Al₂O₃.

Mikrostruktura warstwy tlenkowej powstałej na powierzchni badanego stopu Ni po teście utleniania w 1050°C przez 100 godzin charakteryzuje się rozwiniętą i iglastą budową, która często przypisywana jest fazie θ -Al₂O₃ oraz, w przypadku utleniania w niższej temperaturze, także γ -Al₂O₃, które wzrastają przez odrzedeniową dyfuzję jonów Al³⁺ [7]. Na skutek nierównowagowej dyfuzji na granicy rozdziału warstwy tlenkowej oraz stopu podłoża dochodzi do powstawania pustek (rys. 3b) w wyniku kondensacji wakansów (efekt Kirkendalla). Pustki te mogą wzrastać podczas dalsze-

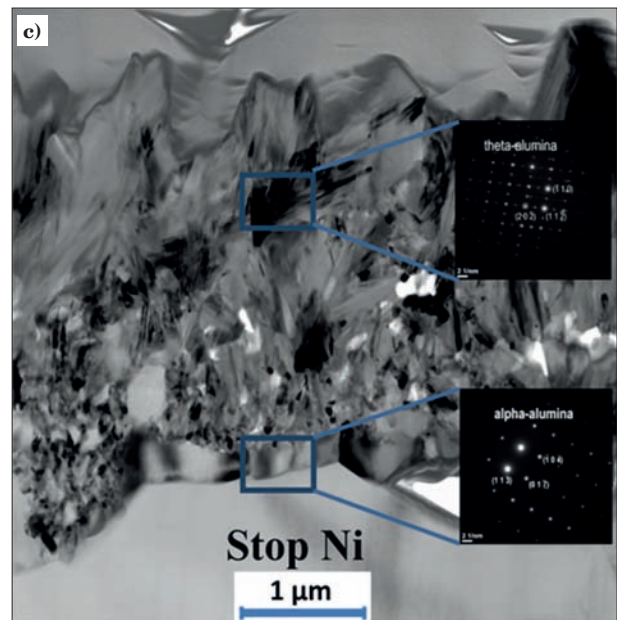
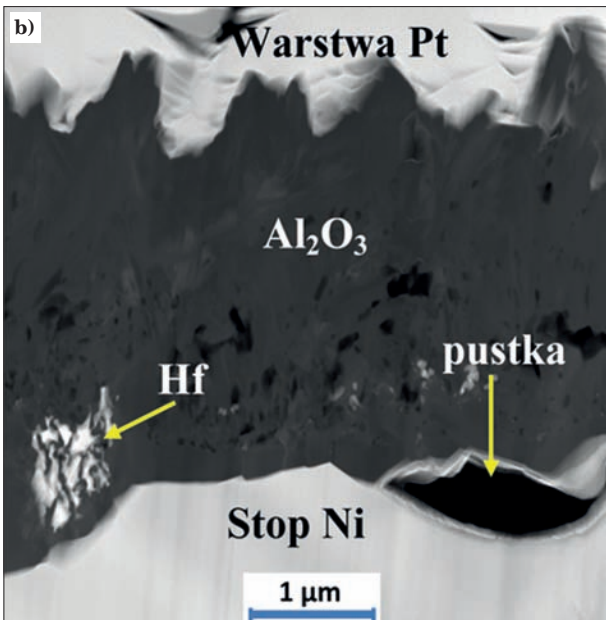
go utleniania oraz stanowić miejsca segregacji siarki ze stopu podłoża obniżając przyczepność warstwy tlenkowej [12, 13]. Charakterystyczna iglasta budowa niekoniecznie musi jednak wskazywać na obecność faz γ lub θ ponieważ, jak wykazały badania przeprowadzone przez Tolpygo i in. [8], nawet po przemianie w fazę α -Al₂O₃ ten rodzaj budowy może zostać zachowany przez długi czas, w zależności od temperatury utleniania, i dopiero na skutek procesów dyfuzji powierzchniowej mikrostruktura warstwy tlenkowej może przybrać budowę bardziej płaską.

Szczegółowa analiza przekroju poprzecznego warstwy tlenkowej, przeprowadzona z wykorzystaniem



Rys. 3. Obraz SEM-BSE powierzchni (a), obraz STEM ciemnego pola z kontrastem liczby atomowej Z (HAADF) (b) oraz obraz pola jasnego (BF) z przekroju poprzecznego (c) warstwy tlenkowej powstałej na żarowytrzymałym stopie niklu podczas utleniania w temperaturze 1050°C przez 100h

Fig. 3. SEM-BSE image of the surface (a), STEM dark field with an atomic number Z contrast (HAADF) (b) and bright field (BF) image from the cross-section (c) of the oxide scale that formed on a heat resistant nickel alloy during oxidation at 1050°C in 100 hours

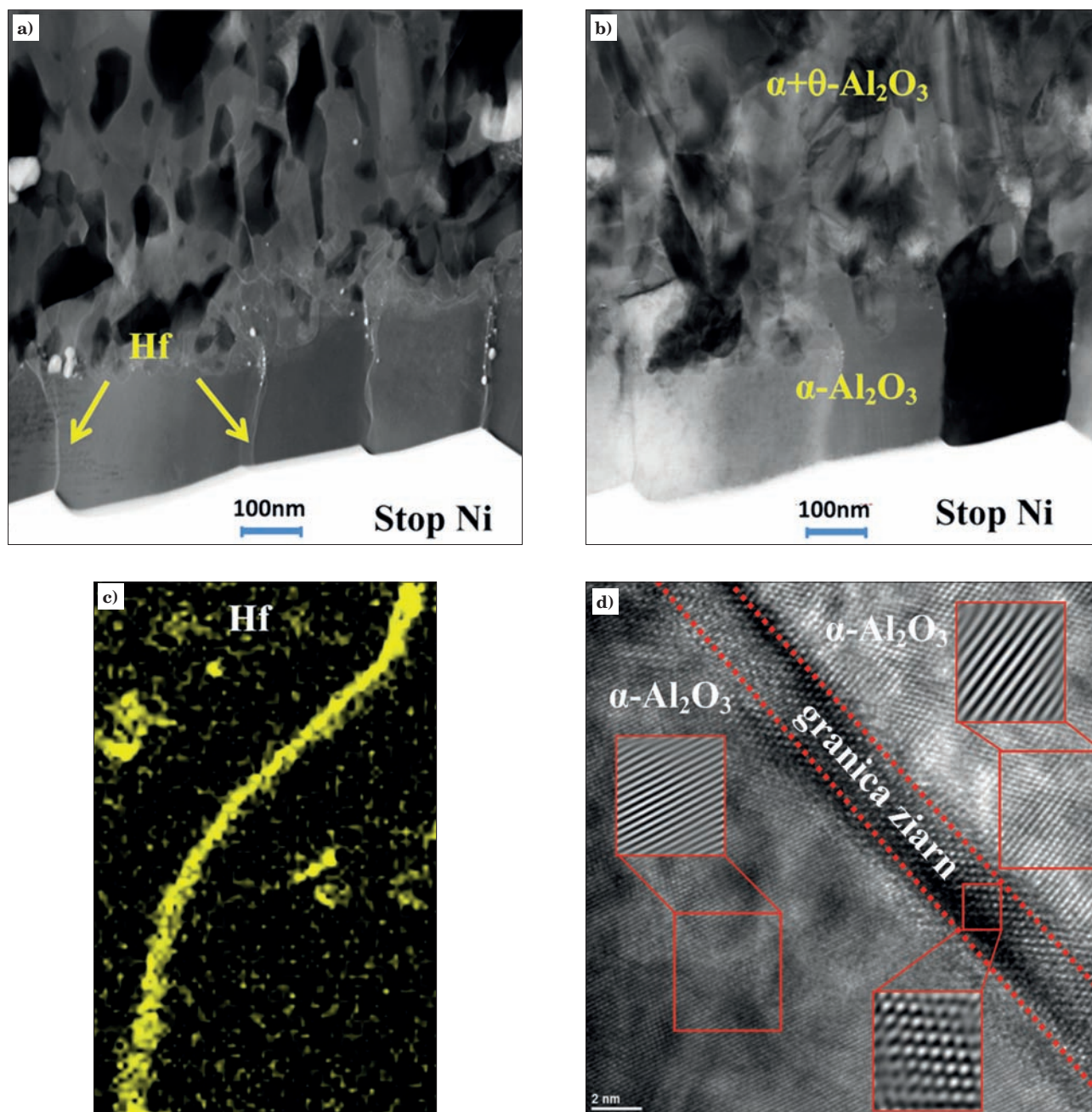


skaningowo-transmisyjnej mikroskopii elektronowej, umożliwiła rozróżnienie odmian Al_2O_3 wchodzących w skład warstwy tlenkowej oraz wskazanie obszarów ich występowania. Warto wspomnieć, że w analizowanym obszarze warstwa tlenkowa jest wolna od tlenków niklu (NiO) oraz spineli NiAl_2O_4 , co wskazuje na to, że utlenianiu ulega jedynie glin. Wyróżnić można trzy strefy: strefę zewnętrzną, gdzie występują głównie iglaste ziarna fazy $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rys. 3c), które nie uległy jeszcze przemianie w fazę α , strefę wewnętrzną, która charakteryzuje się wyraźną porowatością powstającą na skutek przemiany fazy θ w α i towarzyszącej jej zmianie objętości, oraz strefę wewnętrzną o grubości około 100 nm zbudowaną wyłącznie z kolumnowych ziarn fazy $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, które zarodkowały na granicy rozdziału stref zewnętrznych oraz podłoża, a ich wzrost następuje na skutek dordzeniowej dyfuzji tlenu. Dalszemu wzrostowi badanej warstwy tlenkowej towarzyszyć będą najprawdopodobniej przemiana zewnętrznej strefy fazy θ w fazę α , charakteryzująca się powstawaniem porowatości na skutek zmiany objętości, oraz wzrost fazy α przez dordzeniową dyfuzję tlenu w postaci kolumno-

wych ziarn. Badania prowadzone przez Pinta [14] wykazały, że kolumnowe ziarna fazy α , również mogą charakteryzować się wewnętrzną porowatością ponieważ podczas ich dordzeniowego wzrostu pustki na granicy rozdziału z podłożem mogą zostać w nich zarodkowane.

Przeprowadzono analizę segregacji pierwiastków na granicach ziarn warstwy tlenkowej Al_2O_3 na badanym stopie niklu. Na rys. 4a,b przedstawiono obrazy HAADF (a) i BF (b) strefy wewnętrzną warstwy tlenkowej na granicy z podłożem. Rozmieszczenie hafnu na granicy ziarn $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ przedstawiono na rys. 4c. Obraz wysokorozdzielczy HRTEM (High Resolution TEM) analizowanej granicy ziarn przedstawiono na rys. 4d.

Strefa wewnętrzną warstwy tlenkowej zbudowana jest z kolumnowych ziarn $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i ma grubość około 100 nm. Jej wzrost następuje przez zarodkowanie fazy α oraz dordzeniową dyfuzję tlenu po granicach ziarn. Analiza obrazu HAADF mikrostruktury badanej strefy warstwy tlenkowej umożliwiła ujawnienie segregacji pierwiastków, w tym przypadku Hf, do granic ziarn $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, co na rys. 4a jest widoczne jako jasny obszar pomiędzy ziarnami (oznaczony strzałkami). Wystę-



Rys. 4. Obraz STEM ciemnego pola z kontrastem liczby atomowej Z (HAADF) (a) oraz obraz jasnego pola (BF) (b) granicy rozdziału warstwy tlenkowej ze stopem podłoża. Segregacja Hf na granicy ziarn $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; rozmieszczenie EDS (c) oraz obraz wysokorozdzielczy (HRTEM) granicy ziarn $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ z uwidocznioną segregacją (d)

Fig. 4. STEM dark field image with an atomic number Z contrast (HAADF) (a) and bright field image (b) of the interface between the oxide scale and the substrate alloy. Hf segregation on the grain boundaries of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; EDS distribution (c) and high resolution TEM image (HRTEM) of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ grain boundary with visible segregation (d)

powanie Hf na granicach ziarn potwierdziły wyniki analizy rozmieszczenia tego pierwiastka (rys. 4c). Nie stwierdzono podobnej segregacji w przypadku stref zewnętrznych zawierających fazę θ . Na rys. 4a widoczne są również obszary wzdłuż granic ziarn, gdzie nastąpiła lokalna segregacja Hf prowadząca do powstania bardzo drobnych wydzieleni. Analiza obrazu HRTEM oraz zastosowanie transformaty Fouriera (rys. 4d) umożliwiła obserwację płaszczyzn atomowych sąsiadujących ziarn $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o różnej orientacji krystalograficznej oraz segregację pierwiastków na granicy między nimi.

4. PODSUMOWANIE

W artykule przeprowadzono analizę warstwy tlenkowej powstającej na żarowytrzymałym stopie niklu w temperaturze 1050°C w czasie 100 godzin z wykorzystaniem wysokorozdzielczej mikroskopii STEM. Przedstawiono szczegóły preparatyki metodą Focused Ion Beam opracowanej dla potrzeb powyższych badań. Na podstawie uzyskanych wyników oraz w świetle danych literaturowych można stwierdzić, że powstała warstwa tlenkowa składa się z odmian tlenku $\text{Al}_2\text{O}_3 - \theta$ w stre-

fie zewnętrznej, oraz α w strefie wewnętrznej. Faza θ składa się z iglastych ziarn o zbliżonej strukturze i powstaje w początkowych etapach utleniania, natomiast faza α zarodkuje na granicy rozdziału fazy θ i podłoża oraz wzrasta przez dordzeniową dyfuzję tlenu

w postaci kolumnowych ziarn. Stwierdzono obecność segregacji hafnu na granicach ziarn fazy α w strefie wewnętrznej warstwy tlenkowej lecz nie w przypadku stref występowania fazy θ .

LITERATURA

1. Bose S., High Temperature Coatings, Elsevier, 2007
2. Tamarin Y., Protective Coatings for Turbine Blades, ASM International, 2002
3. Evans A.G., Clarke D., Levi C., A mechanism-based approach to life prediction and non-destructive evaluation for Thermal Barrier Coatings, J. Eur. Ceram. Soc. 2008, 28, 1405–1419
4. Hou P.Y., Segregation Phenomena at Thermally Grown Al_2O_3 /Alloy Interfaces, Annu. Rev. Mater. Res., 2008, 38, 275–298
5. Hou P.Y., McCarty K.F., Surface and interface segregation in β -NiAl with and without Pt addition, Scr. Mater., 2006, 54, 937–941
6. Hou P.Y., Segregation behavior at TGO/bondcoat interfaces, J. Mater. Sci., 2009, 44, 1711–1725
7. Rybicki G., Smialek, J.L., Effect of the θ to α - Al_2O_3 Transformation on the Oxidation Behavior of β -NiAl+Zr, Oxid. Met., 31(3–4), 1989, 275–304
8. Tolpygo V.K., Clarke D.R., Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides, Mater. High, 17(1), 2000, 59-70
9. Heuer A.H., Hovis D.B., Smialek J.L., Gleeson B., Alumina Scale Formation: A New Perspective, J. Am. Ceram. Soc., 2011, 94, 146–1531
10. Rivoaland L., Maurice V., Marcus P., The Effect of Sulfur Segregation on the Adherence of the Thermally-Grown Oxide on NiAl—II: The Oxidation Behavior at 900°C of Standard, Desulfurized or Sulfur-Doped NiAl(001) Single-Crystals, Oxid. Met., 2003, 60, 159–178
11. Pint B.A., Oxid. Met., On the formation of interfacial and internal voids in α - Al_2O_3 scales, 1997, 48, 303-326
12. Haynes J.A., Pint B.A., More K.L., Zhang Y., Wright I.G., Influence of Sulfur, Platinum, and Hafnium on the Oxidation Behavior of CVD NiAl Bond Coatings, Oxid. Met., 2002, 58, 513-544
13. Haynes J.A., Potential influences of bond coat impurities and void growth on premature failure of EB-PVD TBCs, Scr. Mater., 2001, 44, 1147-1152
14. Pint B.A., Oxid. Met., Experimental observations in support of the dynamic-segregation theory to explain the reactive-element effect, 45, 1996, 1-37
15. Unocic K.A., Parish C.M., Pint B.A., Characterization of the alumina scale formed on coated and uncoated doped superalloys, Surf. Coat. Technol., 2011, 206, 1522–1528
16. Unocic K.A., Pint B.A., Characterization of the alumina scale formed on a commercial MCrAlYHfSi coating, Surf. Coat. Technol., 205, 2011, 1178-1182
17. Swadźba R., Hetmańczyk M., Wiedermann J., Swadźba L., Moskal G., Witala B., Radwański K., Microstructure degradation of simple, Pt- and Pt + Pd-modified aluminide coatings on CMSX-4 superalloy under cyclic oxidation conditions, Surf. Coat. Technol. 215 (2013) 16–23.
18. 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, Surf. Coat. Technol., 206 (2011) 1538–1544.
19. Swadźba R., Wiedermann J., Hetmańczyk M., Swadźba L., Witala B., Moskal G., Mendala B., Komendera L., Microstructural examination of TGO formed during pre oxidation on Pt-aluminized N5 superalloy, Mater. Corr., 2013, w druku