

Andrzej Bruckman, Aleksander Gil,
Instytut Inżynierii Materiałowej
Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

Stanisław Łazarski
Instytut Fizyki Jądrowej, Kraków

WPLYW IMPLANTOWANEGO LANTANU NA KINETYKĘ UTLENIANIA STOPÓW Co-Cr-Al.

Streszczenie

Przebadano wpływ implantowanego lantanu na utlenianie stopów Co-25Cr-1Al i Co-25Cr-9Al, w temperaturze 1373 K. W przypadku stopu Co-25Cr-1Al stwierdzono zmniejszenie szybkości utleniania i poprawę przyczepności zgorzeliny do podłoża, co wiąże się ze zwiększeniem udziału dordzeniowej dyfuzji tlenu w ogólnym transporcie masy w zgorzelinie. Na stopie Co-25Cr-9Al wpływ implantowanego lantanu jest mało znaczący.

1. Wstęp.

Stopy na bazie kobaltu obok stopów niklu znalazły szerokie zastosowanie jako konstrukcyjne tworzywa żarowytrzymałe między innymi do budowy elementów turbin gazowych i silników odrzutowych. Przewyższają one bowiem pod względem własności żarowytrzymałych stopy na bazie żelaza [1].

Stopy na bazie kobaltu w porównaniu ze stopami na bazie niklu cechują się większą odpornością na agresywne działanie spalin zawierających związki siarki oraz popioły, mniejszą rozszerzalnością termiczną, większym przewodnictwem cieplnym oraz większą stabilnością własności żarowytrzymałych w szerokim zakresie temperatur. Powyższe zalety sprawiają, że mimo deficytu kobaltu i ograniczonej produkcji materiałów na jego

osnowie zainteresowanie nimi jest wciąż duże. Prowadzone są w związku z tym intensywne badania mierzące do dalszej poprawy własności żaroodpornych tych materiałów.

Głównym dodatkiem stopowym tworzyw metalicznych na bazie kobaltu jest chrom. Stwierdzono, że minimum szybkości utleniania dwuskładnikowych stopów Co-Cr przypada dla zawartości około 25% chromu [1].

Wprowadzenie około 1% glinu do stopów Co-Cr zawierających do 30% chromu powoduje znaczną poprawę własności ochronnych zgorzeli Cr_2O_3 . Powstawanie na powierzchni stopu zgorzeli $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, charakteryzującej się znacznie lepszymi własnościami ochronnymi ma miejsce po zwiększeniu zawartości glinu do około 10%. Jednakże takie zawartości glinu powodują wyraźne pogorszenie własności żarowytrzymałych omawianych stopów.

Wyniki dotychczasowych badań utleniania stopów, na których powstaje zgorzelina Cr_2O_3 świadczą o znacznym wpływie pierwiastków aktywnych /metale ziem rzadkich/ na szybkość wzrostu i przyczepność zgorzeli do podłoża metalicznego. Stwierdzono mianowicie, że wprowadzenie do stopu pierwiastków aktywnych w formie dodatków stopowych lub dyspersoidów tlenkowych powoduje [3]:

- obniżenie stężenia chromu niezbędnego do utworzenia ciągłej zgorzeli Cr_2O_3 ,
- zmniejszenie szybkości wzrostu zgorzeli, szczególnie w wysokich temperaturach,
- zmianę dominującego mechanizmu transportu masy w tlenku z odrzeniowej dyfuzji kationów na dordzeniową dyfuzję tlenu,
- poprawę przyczepności zgorzeli do podłoża metalicznego.

W przypadku stopów, na których podczas utleniania tworzy się zgorzelina $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obecność pierwiastków aktywnych w stopie poprawia przyczepność do podłoża. Nie stwierdzono natomiast wyraźnego wpływu tych dodatków na szybkość utleniania [4, 5]. Działanie pierwiastków aktywnych na poprawę przyczepności zgorzeli do podłoża metalicznego nie zostało dotychczas w pełni wyjaśnione, niemniej jednak sformułowano kilka hipotez, z których najbardziej akceptowane są:

- kotwiczenie zgorzeliny do podłoża poprzez tlenkowe wrosty [6]
- zmniejszenie porowatości na granicy zgorzelina-podłoże metaliczne [7],
- tworzenie między warstwą zgorzeliny ochronnej a substratem pośredniej warstwy tlenkowej [8],
- poprawę plastyczności zgorzeliny tlenkowej [9],
- hamowanie poprzecznego wzrostu tlenku w wyniku blokowania odrdzieniowej dyfuzji kationów [10].

Poprawa własności żaroodpornych materiałów metalicznych na drodze wprowadzania dodatków stopowych odbija się jednak niekorzystnie na ich własnościach żarowytrzymałych. Wyeliminowanie niekorzystnego wpływu dodatków stopowych na własności żarowytrzymałe można osiągnąć przez wprowadzenie ich jedynie do warstwy powierzchniowej stopu. Do tego celu nadaje się coraz częściej stosowana metoda implantacji jonowej. Badania ostatnich lat wykazały, że pierwiastki aktywne wprowadzane do warstwy powierzchniowej stopu na drodze implantacji jonowej dają podobne efekty poprawy żaroodporności jak wprowadzone do całej objętości dodatki stopowe [11, 12]. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań wpływu implantowanego lantanu na utlenianie modelowych stopów Co-25Cr-1Al i Co-25Cr-9Al.

2. Przygotowanie materiału do badań.

Stopy użyte do badań zostały otrzymane z elektrolitycznie czystych metali metodą indukcyjnego topienia w piecu próżniowym. Wlewki poddano homogenizacji w próżni w temperaturze 1373 K przez okres 24 godzin. Stopy których skład oznaczono metodą spektrometrii absorpcyjnej zawierały odpowiednio: 25.0 Cr 1.1 Al i 25.1Cr, 9.3Al.

Obserwacje struktury wyjściowych materiałów wykazały, że stop Co-25Cr-1Al zawiera jedynie fazę α tj. roztwór stały chromu i glinu w kobaltcie. Średnia wielkość ziarna w stopie wynosiła 1 mm.

Stop Co-25Cr-9Al jest dwufazowy i obok fazy α zawiera fazę β tj. międzymetaliczny związek β -NiAl (rys.1).

Wlewki pocięto na płytki o grubości około 1 mm i powierzchni

2 × 12 cm² za pomocą przecinarki elektroerozyjnej.

Powierzchnie próbek szlifowano na papierach SiC do gradacji 800, a następnie polerowano pastą diamentową 1 μm. Próbki odtłuszczono w wodzie destylowanej z detergentem a następnie metodą ultradźwiękową w acetonie. Tak przygotowane powierzchnie poddano implantacji lantanem. Zasięgi efektywne R_p obliczono w oparciu o teorię LSS [13]. Wynosiły one 122 Å i 126 Å odpowiednio dla stopów Co-25Cr-1Al i Co-25Cr-9Al, a maksymalna ich koncentracja, dla największej z zastosowanych dawek - około 16% at.

W celu zbadania różnic w budowie morfologicznej i składzie chemicznym zgorzelin jakie następują w wyniku implantacji lantanu na pewnej partii próbek implantowano część ich powierzchni.

3. Metodyka eksperymentu.

Badania izotermicznego utleniania, mające na celu określenie wpływu wielkości dawki na szybkość procesu korozji wykonano na aparaturze termograwimetrycznej firmy Mettler o czułości 10⁻⁵g.

Przyczepność zgorzeli do podłoża badano metodą cyklicznego utleniania. Każdy cykl składał się z utleniania próbek przez jedną godzinę w temperaturze reakcji i szybkiego schłodzenie do temperatury pokojowej. Próbki ważono z dokładnością 5 × 10⁻⁵g. Badanie składu fazowego i chemicznego przeprowadzono metodami dyfrakcji promieniowania X i spektrometrii promieniowania X z dyspersją energii /EDAX/.

Profil koncentracji pierwiastków w zgorzelinie określono metodą spektrometrii jonów wtórnych /SIMS/.

Obserwacje powierzchni i przekrojów przeprowadzono przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego /SEM/.

4. Wyniki badań.

4.1. Badania kinetyczne.

Przeprowadzono badania izotermicznego utleniania stopu Co-25Cr-1Al czystego i implantowanego dawkami 2 × 10¹⁶La/cm², 2 × 10¹⁵La/cm² i 2 × 10¹⁴La/cm² w atmosferze suchego tlenu w

temperaturze 1373 K.

Stwierdzono, że przyrost masy na jednostkę powierzchni w funkcji czasu utleniania zmniejsza się ze wzrostem dawki implantowanego lantanu (rys.2).

Badania izotermicznego utleniania stopu Co-25Cr-10Al przeprowadzone w temperaturze 1373 K w atmosferze suchego tlenu nie wykazały istotnych różnic w szybkości utleniania pomiędzy stopem czystym a implantowanym największą dawką (rys.3).

4.2. Badania cyklicznego utleniania.

Testy cyklicznego utleniania przeprowadzono w atmosferze powietrza w temperaturze 1373 K.

Z przebiegów zmian masy próbek (rys.4) widać, że dla próbek nieimplantowanej i implantowanej dawką $2 \times 10^{14} \text{La/cm}^2$ po początkowym szybkim wzroście masy obserwuje się charakterystyczny dla odpryskiwania zgorzeli ubytek masy. W przypadku dawek lantanu $2 \times 10^{16} \text{La/cm}^2$ i $2 \times 10^{15} \text{La/cm}^2$ nie obserwuje się ubytku masy wraz ze wzrostem liczby cykli.

Różnice w wartościach przyrostu masy dla próbek implantowanych dawką $2 \times 10^{15} \text{La/cm}^2$ i $2 \times 10^{16} \text{La/cm}^2$ wynikają z różnej szybkości korozji przy jednoczesnym braku odpryskiwania zgorzeli.

Dla stopu Co-25Cr-9Al wpływ implantowanego lantanu jest nieznaczny i po kilku cyklach niezależnie od wielkości dawki obserwuje się wyraźny spadek masy dla wszystkich próbek (rys.5).

4.3. Badanie wpływu implantowanego lantanu na budowę morfologiczną i skład zgorzeli.

Zgorzeli na stopie nieimplantowanym jest heterofazowa. Zewnętrzna warstwę tworzy spinel CoCr_2O_4 , pod którym tworzy się gruba warstwa Cr_2O_3 oraz rozległa strefa wewnętrznego utleniania zawierająca obok $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wydzielenia AlN. Obserwacje zewnętrznej powierzchni zgorzeli wykazały istnienie wielu nieregularnie rozłożonych guzów (ang. nodules). Guzy te zbudowane są z tlenku kobaltu CoO . Pod tymi guzami w fazie metalicznej występują głębokie ubytki stopu wypełnione mieszaniną tlenków kobaltu, chromu i glinu. Natomiast w przypadku stopów implantowanych dawką

$2 \times 10^{16} \text{La/cm}^2$ zgorzelina wykazuje zasadniczo odmienną budowę morfologiczną i inny skład fazowy. Jest ona wyraźnie cieńsza, drobnoziarnista i składa się głównie z fazy Cr_2O_3 . Na powierzchni zaobserwować można dobre wydzielenia CoO (rys. 6).

Nie obserwuje się w ogóle występujących na stopie nieimplantowanym guzów CoO . Pod zgorzeliną występuje strefa wewnętrznego utleniania mniej rozległa niż w przypadku próbki nieimplantowanej zawierająca wydzielenia $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Zasadniczo odmienny wpływ implantowanego lantanu obserwuje się na stopie o zawartości 9% aluminium. Na stopie nieimplantowanym w początkowym okresie utleniania tworzy się zgorzelina o złożonej budowie. Nad obszarami stopu wzbogaconego w fazę $\beta\text{-CoAl}$ już w początkowej fazie utleniania pojawia się Al_2O_3 , natomiast nad fazą α powstają głównie tlenki chromu i kobaltu (rys. 7).

Na stopie implantowanym zgorzelina składa się głównie ze spineli CoAl_2O_4 i CoCr_2O_4 .

Po dłuższych czasach utleniania na obu rodzajach próbek, implantowanych i nieimplantowanych, główną masę zgorzeliny stanowi $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (rys. 8).

4.4. Obserwacje morfologii powierzchni i przekrojów zgorzelin na stopie Co-25Cr-1Al.

Implantacja lantanu powoduje trwałą zmianę struktury i składu zgorzeliny, redukuje szybkość utleniania i poprawia przyczepność zgorzeliny jedynie na stopie Co-25Cr-1Al. Efekty te znajdują swoje odbicie w budowie morfologicznej zgorzeliny obserwowanej na przekrojach poprzecznych próbek po testach cyklicznego utleniania. Znaczne zmniejszenie strefy wewnętrznego utleniania dla dawek 2×10^{16} i $2 \times 10^{15} \text{La/cm}^2$, (rys. 9A, B) jednorodność zgorzeliny na całej powierzchni próbek (rys. 10 A B), oraz monotoniczny wzrost ich masy w funkcji czasu świadczą że zgorzelina praktycznie nie odpada od podłoża. W przypadku próbki zaimplantowanej najniższą z zastosowanych dawek oraz nieimplantowanej już po około dziesięciu cyklach obserwuje się ubytek masy spowodowany odpadaniem zgorzeliny od podłoża. Utrata własności ochronnych zgorzeliny jest przyczyną powsta-

nia rozległej strefy wewnętrznego utleniania (rys. 9 C, D).

5. Dyskusja.

Stwierdzoną w przedstawionych badaniach poprawę przyczepności zgorzeliny Cr_2O_3 oraz zmniejszenie szybkości jej wzrostu należy wiązać ze zmianą mechanizmu utleniania. Zaimplantowany do warstwy powierzchniowej lantan po zetknięciu z utleniaczem w wysokiej temperaturze tworzy liczne zarodki tlenkowe, na których, podobnie jak w przypadku dyspersoidów tlenkowych, wzrasta drobnoziarnista zgorzelina [14].

Zmniejszenie rozmiarów ziarn pociąga za sobą spadek gęstości dyslokacji, a co za tym idzie ograniczenie odrdzeniowej dyfuzji chromu. Według Stringera bowiem [14], odrdzeniowa dyfuzja chromu zachodzi głównie po dyslokacjach. Prócz tego możliwe jest również, że domieszkujący zgorzelinę lantan tworzy kompleksy defektowe typu La-V_{Cr} , zmniejszając stężenie wakancji kationowych, a co za tym idzie strumień sieciowej dyfuzji chromu. Sugeruje się również [15], że w wyniku segregacji lantanu do granic międzyziarnowych mogą powstawać tlenki złożone, np. o strukturze perowskitu LaCrO_3 , charakteryzujące się niskim stężeniem defektów i wysoką energią aktywacji dyfuzji, które dodatkowo hamować mogą transport masy w zgorzelinie.

Zwiększenie ilości granic międzyziarnowych, a zarazem dróg dordzeniowej dyfuzji tlenu przy jednoczesnym ograniczeniu odrdzeniowej dyfuzji chromu zwiększa udział dyfuzji dordzeniowej tlenu w ogólnym procesie transportu masy w zgorzelinie.

Stwierdzenie to znajduje uzasadnienie w przedstawionym na rysunku 11 rozkładzie stężenia lantanu w zgorzelinie. Maksimum stężenia występuje bardzo blisko zewnętrznej powierzchni zgorzeliny, co świadczy o tym, że wzrost jej grubości następuje głównie w wyniku dordzeniowego transportu tlenu.

Zasadniczo odmiennie zachowują się stopy o zawartości 9% Al.

Wpływ implantacji ujawnia się wyraźnie jedynie w początkowym okresie utleniania. Brak korzystnego działania implantowanego lantanu na szybkość narastania i przyczepność zgorzeliny można

wiązać z tym, że dopiero po dłuższych czasach utleniania główną fazę zgorzeliny zaczyna stanowić α - Al_2O_3 . Natomiast utleniony w początkowym okresie lantan znajduje się w zewnętrznej warstwie zgorzeliny zawierającej związki kobaltu i chromu i w związku z tym ma niewielki wpływ na wzrost zasadniczej ochronnej warstwy zgorzeliny zbudowanej z α - Al_2O_3 .

6. Wnioski.

W wyniku implantacji lantanu do stopu Co-25Cr-1Al następują :

- selektywne utlenianie chromu, w wyniku czego powstaje ochronna warstwa Cr_2O_3 ,
- zmniejszenie szybkości narastania zgorzeliny,
- poprawa przyczepności zgorzeliny do podłoża,
- zmniejszenie strefy wewnętrzznego utlenienia

Na stopie Co-25Cr-9Al wpływ implantowanego lantanu na utlenianie jest mało znaczący.

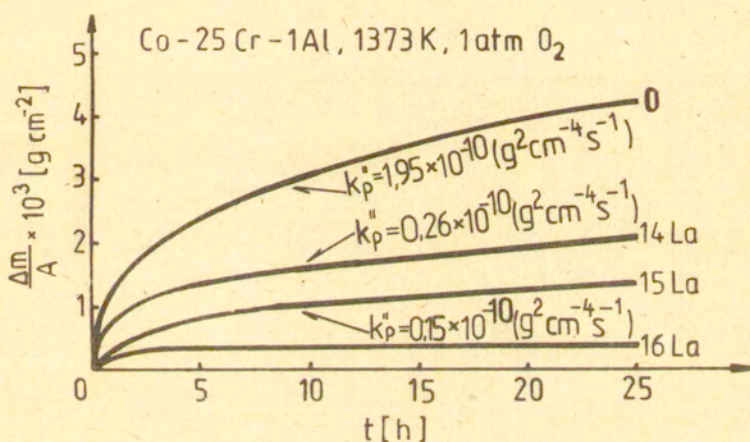
L i t e r a t u r a

1. S. MROWEC, T. WERBER, "Scaling Resistant Materials", National Bureau of Standards and National Science Foundation, Washington D.C. 1982
2. G.C. WOOD, F.H. STOTT, Oxid. Met. 3, 365 (1971)
3. I.M. ALLAM, D.P. WHITLE, J. STRINGER Oxid. Met. 12, 35 (1978)
4. J.D. KUENZLY, D.L. DOUGLASS Oxid. Met. 8, 139 (1974)
5. A.S. KOHN, C.E. LOWELL, C.A. BARRETT Electrochem. Soc. 127, 670 (1980)
6. J.K. TIEN, F.S. PETIT Metal. Trans. 3, 1587 (1972)
7. J. STRINGER Metall. Rev. 11, 113 (1966)
8. H. PFEIFFER, Werkst. Korros. 8, 574 (1957)
9. I.M. FRANCIS, J.A. JUTSON, Corros. Sci. 8, 574 1968
10. F.A. GOLIGHTHY, F.M. STOTT, G.C. WOOD, Oxid. Met. 10, 163 (1976)

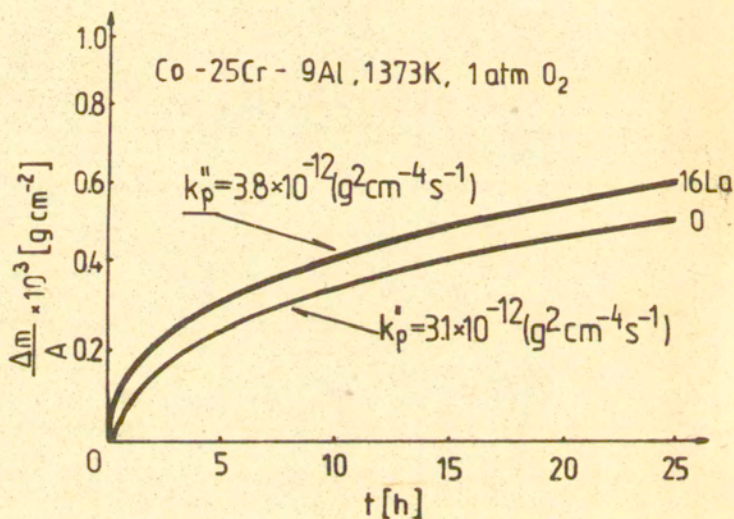
11. S. MROWEC, K. PRZYBYLSKI Proceedings of International Corrosion Congress, Toronto, 1984 , str. 47.
12. J.C. PIVIN, C. ROQUES-CARMES, J. CHAUMONT, H. BERNAS Corros. Sci. 20, 947 (1980)
13. G. DEARNALAY, I.H. FREEMAN, R.S. NELSON, J. STEPHEN Ion Implantation, Nord Holland Publ., Amsterdam 1973
14. J. STRINGER, B.A. WILCOX, R.I. JAFEE, Oxid Met. 5, 11 (1972)
15. A.U. SEYBOLT, Corr. Sci. 6 , 263 (1966) .



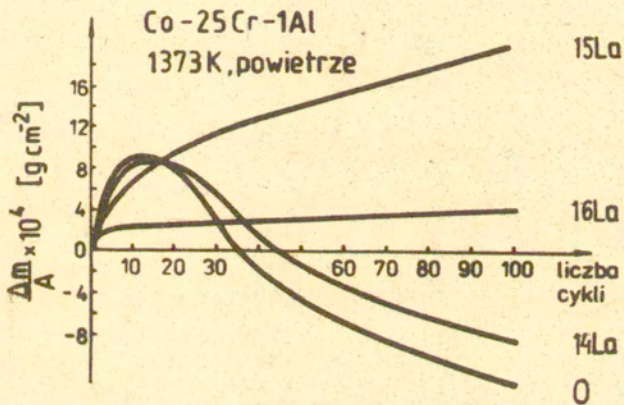
Rys. 1. Obserwacje SEM struktury stopu Co-25Cr-9Al po trawieniu /obszary jaśniejsze - faza α , obszary ciemniejsze - faza β /.



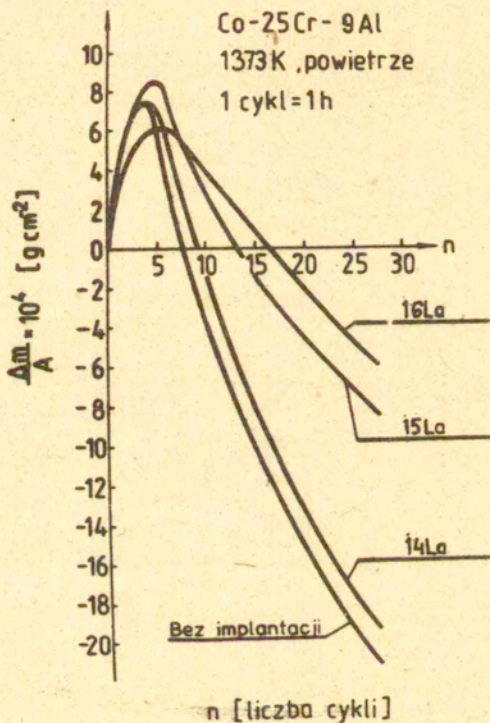
Rys. 2. Kinetyki utleniania stopu Co-25Cr-1Al /1373K, tlen, $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$ / dla różnych dawek lantanu /oznaczenie: $2 \times 10^{16} \text{ La/cm}^2$ - 16La, $2 \times 10^{15} \text{ La/cm}^2$ - 15La $2 \times 10^{14} \text{ La/cm}^2$ - 14La, bez implantacji - 0. Przy obliczaniu wartości k_p'' nie uwzględniono poprawki wynikającej z parowania tlenku platyny /PtO₂/ z drutu użytego do zawieszenia próbki, wobec czego wartości te są obarczone pewnym błędem.



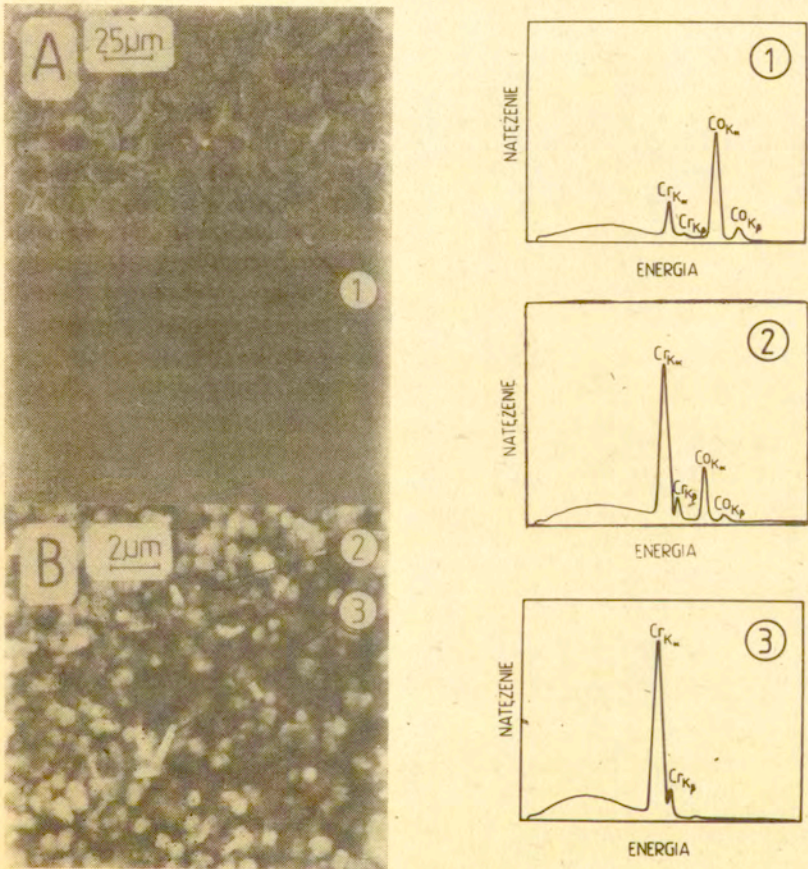
Rys. 3. Kinytyki utleniania stopu Co-25Cr-9Al /1373K, tlen, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ / dla czystego O i zawierającego lantan implantowany dawką $2 \times 10^{16} \text{ La/cm}^2$ /16 La/



Rys. 4. Przebieg utleniania cyklicznego stopu Co-25Cr-1Al /1373K, powietrze, 1 cykl = 1 h/ dla różnych dawek lantanu.

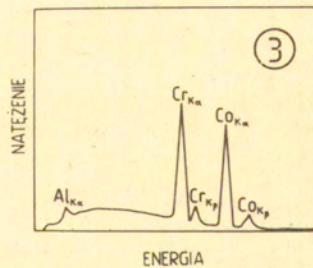
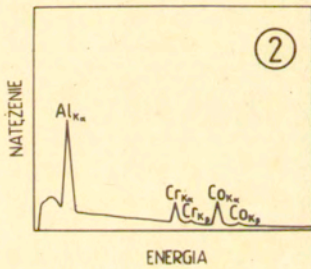
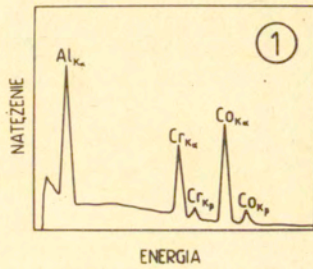


Rys. 5. Przebieg utleniania cyklicznego stopu Co-25Cr-9Al /1373 K, powietrze, 1 cykl = 1 h/ dla różnych dawek lantanu.



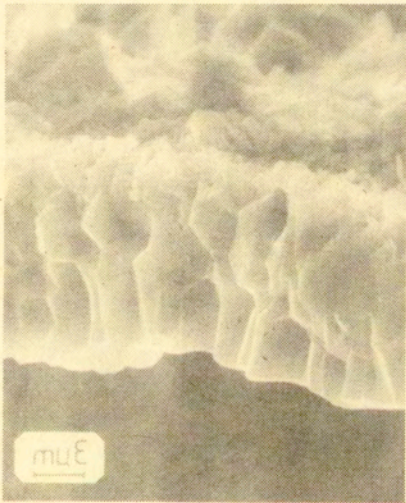
Rys. 6. Obserwacje SEM powierzchni zgorzeliny powstającej na czystym oraz implantowanym dawką 2×10^{16} La/cm² stopie Co-25Cr-1Al /1373K, tlen, 10h/ oraz analiza składu w wybranych jej obszarach /EDAX/

- A. górna część - nieimplantowana, dolna - implantowana /widoczna granica implantacji/
B. część implantowana

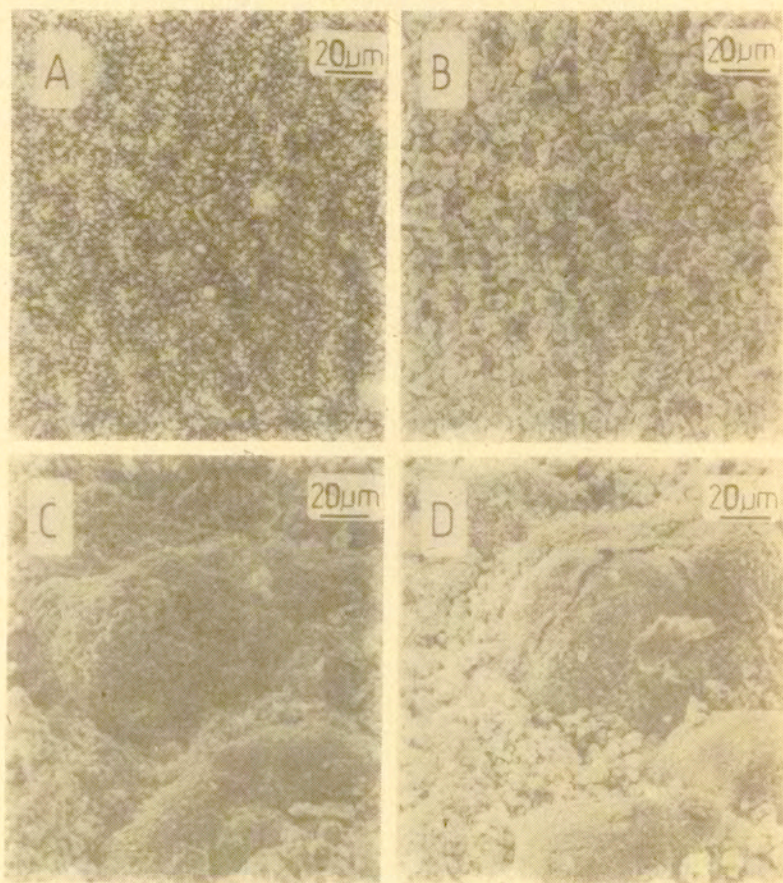


Rys. 7. Obserwacje SEM powierzchni zgorzeliny powstającej na czystym i implantowanym dawką 2×10^{16} La/cm² stopie Co-25Cr-9Al /1373K, tlen, 2h/ oraz analiza składu w wybranych jej obszarach /EDAX/.

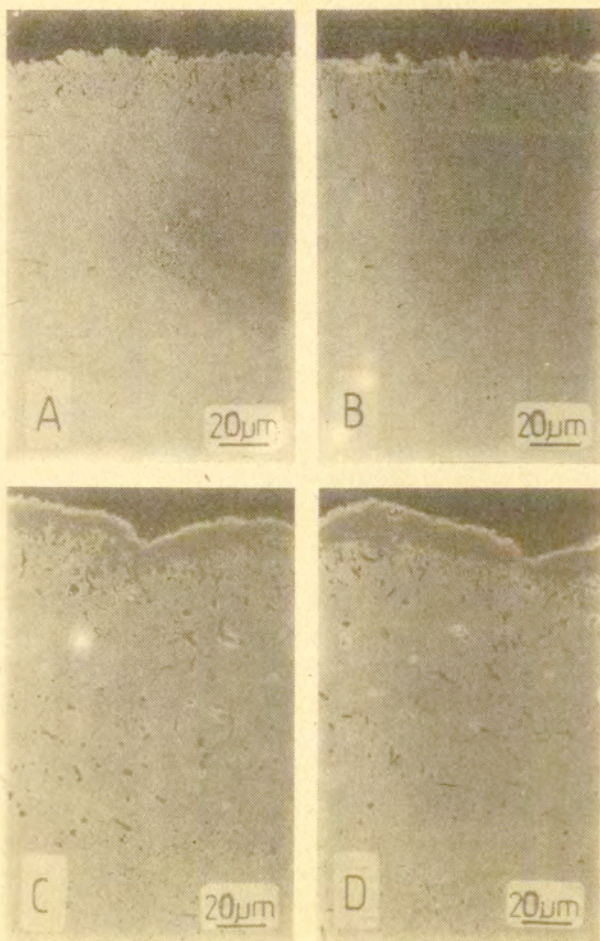
- A. górna część - implantowana, dolna - nieimplantowana /widoczna granica implantacji/
- B. część nieimplantowana



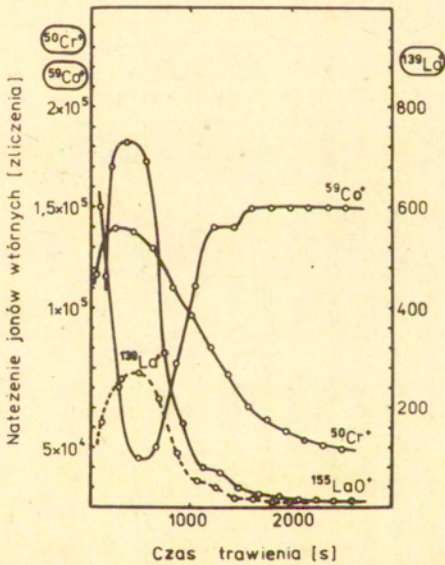
Rys. 8. Obserwacje SEM przełamu zgorzeliny powstającej na stopie Co-25Cr-9Al /1523K, 150 h, powietrze/.



Rys. 9. Obserwacje SEM poprzecznych przekrojów zgorzeliny powstającej podczas utleniania cyklicznego /1373 K, powietrze, 100 cykli, 1 cykl = 1h/ implantowanego różnymi dawkami lantanu:
 A - 2×10^{16} La/cm²; B - 2×10^{15} La/cm²; C - 2×10^{14} La/cm²; D - 0
 /widoczne stropy wewnętrznego utlenienia/



Rys. 10. Obserwacje SEM powierzchni zgorzeliny powstającej podczas utleniania cyklicznego stopu Co-25Cr-1Al /1373 K, powietrze, 100 cykli/ 1 cykl = 1 h, zawierającego różne dawki lantanu:
A - 2×10^{16} La/cm²; B - 2×10^{15} La/cm²; C - 2×10^{14} La/cm²; D - 0.



Rys. 11. Profil rozkładu składników w zgorzelinie powstającej na stopie Co-25Cr-1Al /1373k,8h,tlen/ uzyskany metodą SIMS.