

Stanisław Mrowec, Jerzy Jedliński
Instytut Inżynierii Materiałowej
Akademii Górniczo-Hutniczej, Kraków

WPLYW IMPLANTOWANEGO ITRU NA KINETYKĘ
I MECHANIZM UTLENIANIA MIĘDZYMETALICZNEGO
ZWIĄZKU β -NiAl W WYSOKICH TEMPERATURACH.

Streszczenie.

Zbadano wpływ implantowanego itru na kinetykę i mechanizm utleniania związku β -NiAl w zakresie temperatur 1273+1573K w warunkach izotermicznych i cyklicznie zmiennych temperatur. Wykazano, że szybkość narastania warstwy α -Al₂O₃ na powierzchni czystego i implantowanego β -NiAl determinowana jest dyfuzją. Obecność itru w powierzchniowej warstwie substratu zmniejsza szybkość narastania warstwy tlenkowej i wydatnie polepsza jej przyczepność do podłoża. Wynika to z wpływu itru na mechanizm narastania warstwy tlenkowej oraz na jej budowę morfologiczną.

1. Wstęp.

Związek międzymetaliczny β -NiAl stanowi główny składnik żaroodpornych powłok dyfuzyjnych na materiałach przeznaczonych do pracy w ekstremalnych warunkach korozyjnych. Dzięki bowiem wysokiej zawartości aluminium w tym związku powstaje na jego powierzchni zwarta warstwa α -Al₂O₃ o doskonałych własnościach ochronnych. Wynika to z bardzo małego stężenia defektów w sieci krystalicznej tlenku glinu, w konsekwencji czego szybkość jego narastania, nawet w bardzo wysokich temperaturach, jest bardzo mała. Aby jednak warstwa tlenkowa zgorzelina spełniała swe własności ochronne musi być ona trwale związana z podłożem. W czasie narastania zgorzeliny powstają bowiem naprężenia mechaniczne, powodujące jej pękanie i odpadanie. Sprzyjają temu szczególnie zmiany temperatury, gdyż współczynniki rozszerzal-

ności termicznej tlenku i substratu różnią się znacznie między sobą. Z tego względu przyczepność zgorzeli do podłoża jest często krytycznym parametrem, decydującym o własnościach żaroodpornych materiałów.

Poszukiwania dróg poprawy adhezji zgorzeli do podłoża doprowadziły do zastosowania tzw. pierwiastków aktywnych (metali ziem rzadkich) jako celowo wprowadzanych dodatków stopowych [1]. Wykazano, że niewielkie nawet ich ilości (do 1% wag.) powodują znaczną poprawę przyczepności zgorzeli do podłoża. Jednak, mimo intensywnych badań, mechanizm działania tych dodatków nie został dotychczas wyjaśniony [2]. Wśród wielu koncepcji teoretycznych w literaturze trzy należą do najszerzej akceptowanych [2,3]. Zgodnie z jedną przyczepność zgorzeli wynika z mechanicznego związania się warstwy tlenkowej z podłożem włóknistymi wrostami tlenku w głąb podłoża [4]. Druga koncepcja tłumaczy to zjawisko zmianą mechanizmu narastania warstwy tlenkowej, w wyniku czego zachodzi relaksacja naprężeń [5]. Trzecia hipoteza zakłada, że obecność pierwiastków aktywnych powoduje poprawę kontaktu między zgorzeliną i podłożem na skutek zmniejszenia porowatości na granicy faz zgorzeli-substrat [6]. Żadna z tych koncepcji nie tłumaczy zadowalająco znacznej poprawy przyczepności zgorzeli, ani też wpływu omawianych dodatków na szybkość jej narastania.

Nowe możliwości eksperymentalne stworzyła metoda implantacji jonowej, gdyż umożliwia ona wprowadzenie pierwiastka aktywnego jedynie do powierzchniowej warstwy substratu. Warstwa ta jest konsumowana już w bardzo wczesnych stadiach procesu utleniania. Przyczyną trwałego wpływu dodatków aktywnych musi wtedy być zmiana mechanizmu narastania zgorzeli lub jej struktury.

Pierwsze prace wykonane na stopach żaroodpornych [7,8] implantowanych pierwiastkami aktywnymi zdają się wskazywać, że efekt kotwiczenia nie odgrywa decydującej roli.

W pracy niniejszej podjęto próbę uzyskania nowych informacji o wpływie implantowanego itru na kinetykę i mechanizm utleniania międzymetalicznego związku β -NiAl, który poza jego praktycznym znaczeniem jako materiału powłokowego trakto-

wany być może jako model stopów żaroodpornych, zawdzięczających swe dobre własności warstwie α -Al₂O₃.

Praca ta stanowi fragment szerokiego programu badań, zmierzających do wyjaśnienia wpływu aktywnych dodatków stopowych na własności ochronne i przyczepność zgorzelin α -Al₂O₃ i Cr₂O₃ tworzących się na ferrytycznych i austenitycznych materiałach żaroodpornych.

2. Część eksperymentalna.

Związek β -NiAl o zawartości 32.6% wagowych glinu otrzymano w wyniku próżniowego stopienia składników o elektrolitycznej czystości (Ni-99.9%, Al-99.99%). Wlewek poddano homogenizującemu wyżarzaniu w próżni w temperaturze 1373 K przez 24h. Próbki w kształcie dysków o grubości 0.9±1.2 mm wycięto przy pomocy przecinarki elektroerozyjnej. Następnie ich powierzchnie szlifowano mechanicznie papierami ściernymi o gradacji do 800 SiC włącznie, do osiągnięcia grubości około 0.5 mm i polerowano pastą diamentową 1 μ m. Po obróbce mechanicznej próbki odtłuszczano w wodzie destylowanej z detergentem, po czym czyszczono je metodą ultradźwiękową.

Tak przygotowany materiał poddano implantacji jonów itru o energii 70 keV, stosując dawki 2×10^{14} , 2×10^{15} i 2×10^{16} Y/cm². Implantacji dokonano w Instytucie Fizyki Jądrowej w Krakowie. Obliczony na podstawie teorii LSS [9] efektywny zasięg jonów itru wynosi około 170 Å, a maksymalna ich koncentracja, dla największej z zastosowanych dawek - około 13% at.

W celu stwierdzenia ewentualnych różnic w budowie morfologicznej zgorzelin powstających na czystym i implantowanym itrem materiale, niektóre próbki implantowano tylko w części ich powierzchni, pozostawiając sąsiednie obszary nieimplantowane.

Szybkość utleniania badano w zakresie temperatur 1273 - 1573 K w atmosferze tlenu, pod ciśnieniem 1 atm. Pomiar polegał na wyznaczaniu grubości warstwy tlenkowej w skaningowym mikroskopie elektronowym.

Badania w warunkach cyklicznie zmiennych przeprowadzono w temperaturze 1473 K, w powietrzu, określając przebieg reakcji

metodą termogravimetryczną. Każdy cykl składał się z utleniania próbek w temperaturze reakcji przez 2 godziny i szybkiego chłodzenia ich w powietrzu do temperatury pokojowej. Po około 15 min od wyjęcia próbek z pieca ważono je. Dokładność pomiaru wynosiła 5×10^{-5} g. Następnie próbki ponownie umieszczano w piecu, powtarzając te operacje co najmniej 75 razy.

Obserwacje powierzchni i przełamów zgorzelin wykonano metodą skaningowej mikroskopii elektronowej. Skład chemiczny zgorzeliny badano metodami mikroanalizy rentgenowskiej i spektrometrii promieniowania X z dyspersją energii (EDAX), natomiast skład fazowy określano metodą dyfrakcji promieniowania X.

Wyniki badań kinetyki utleniania przedstawiono na rys.1. Z wykresu widać, że implantowany itr wpływa hamująco na szybkość narastania zgorzeliny w całym zakresie temperatur. Na rys.2 i 3 przedstawiono powyższe wyniki w parabolicznym układzie współrzędnych. Z danych tych wynika, że przebieg utleniania można opisać parabolicznym prawem Tammana [10]:

$$(1) \quad x^2 = 2k_p' t + C$$

gdzie: x oznacza grubość zgorzeliny po czasie t ; k_p' - paraboliczną stałą szybkości utleniania; C - stałą. Przebieg taki utrzymuje się jednak w ograniczonym czasie, zależnym od temperatury. W późniejszym okresie występuje bowiem ujemne odchylenie od prawa parabolicznego. Wyznaczone z rys.2 i 3 stałe k_p' zebrano w tab.I. Jak wynika z tych danych implantowany itr zmniejsza około dwukrotnie szybkość narastania zgorzeliny α - Al_2O_3 .

Na rys.4 przedstawiono wyniki pomiarów uzyskane w cyklicznie zmiennych warunkach termicznych. Z wykresów widać, że próbki nieimplantowane tracą gwałtownie masę w miarę postępu reakcji, co jest wynikiem intensywnego odpadania zgorzeliny od podłoża. Ze wzrostem dawki implantowanego itru ubytki masy są coraz mniejsze, a przy maksymalnej dawce obserwuje się już stały przyrost masy utlenianej cyklicznie próbki w funkcji czasu. Świadczy to wyraźnie o wydatnym wpływie implantowanego itru na poprawę przyczepności zgorzeliny do podłoża.

TABELA I. Wartości parabolicznych stałych szybkości utleniania k_p' obliczonych dla krótkich czasów utleniania czystego /N/ i implantowanego dawką 2×10^{16} j/cm² itru /I/ związku międzymetalicznego β -NiAl utlenianego w temperaturach /T/ 1273-1573 K.

T [K]	1273		1373	
	I	N	I	N
k_p' [cm ² /s]	$1,16 \times 10^{-14}$	$2,6 \times 10^{-14}$	$3,47 \times 10^{-14}$	$7,5 \times 10^{-14}$

T [K]	1473		1573	
	I	N	I	N
k_p' [cm ² /s]	$1,77 \times 10^{-13}$	$3,275 \times 10^{-13}$	$1,03 \times 10^{-12}$	$2,6 \times 10^{-1}$

Różnice w przebiegu izotermicznego i cyklicznego utleniania czystego i implantowanego itrem związku β -NiAl znajdują swój wyraz w budowie morfologicznej zgorzeliny α -Al₂O₃ (rys. 5 i 6). Na próbkach nieimplantowanych powstaje mianowicie zgorzelina o pofałdowanej powierzchni z długimi wiszkerami (rys. 5a), podczas gdy na preparatach implantowanych powierzchnia zgorzeliny jest praktycznie równa (rys. 5 b). Widoczne to jest również na przełamach zgorzelin przedstawionych na rys. 6.

W celu uzyskania informacji o wpływie itru na mechanizm narastania zgorzeliny przeprowadzono badania metodą markerów [10]. Polega ona na umieszczaniu na powierzchni próbki chemicznie obojętnej względem danego układu reagującej substancji i określaniu po zakończeniu procesu utleniania położenia tej substancji w zgorzelinie. W przypadku szybko bieżących procesów, a więc tworzenia się zgorzelin grubych metoda ta jest prosta, gdyż jako substancję markującą można stosować cienki drut platynowy lub złoty i określać jego położenie w zgorzelinie metodą mikroskopii optycznej lub elektronowej. Sposób ten nie nadaje się jednak do badania mechanizmu narastania zgorzeliny α -Al₂O₃, gdyż jej grubość po wielu dniach utleniania w temperaturze 1573 K nie przekracza 25 μ m (rys. 1).

W pracy niniejszej podjęto próbę zastosowania złota jako substancji markującej naparowując go na powierzchnię próbek β -NiAl w próżni przez trzy nałożone na siebie siatki miedziane o średnicy otworów około 10 μ m. Uzyskano w ten sposób wysepki złota o grubości około 300 Å (0,03 μ m). W ten sposób zamarkowane preparaty czystego i implantowanego maksymalną dawką itru poddano utlenianiu w temperaturze 1273 K, w czasie 162 godzin. Następnie położenie markera w zgorzelinie określono metodą RBS stosując wiązkę protonów o energii 1600 keV. Na rys. 7 przedstawiono rezultaty tych pomiarów. Z wykresu wynika, że obecność itru w powierzchniowej warstwie substratu wpływa wyraźnie na położenie markera w zgorzelinie.

3. Dyskusja wyników.

Badania kinetyczne przeprowadzone w warunkach izotermicznych wykazały, że proces utleniania czystego i zawierającego itr związku β -NiAl determinowany jest dyfuzją reagentów w produkcji reakcji przebieg paraboliczny. Szybkość utleniania materiału implantowanego jest mniejsza, co wskazuje wyraźnie na wpływ itru na mechanizm powstawania zgorzeli. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w wynikach badań uzyskanych metodą markerów. Stwierdzono mianowicie, że w zgorzelinie utworzonej na czystym β -NiAl marker znajduje się w jej wnętrzu, podczas gdy na materiale implantowanym marker ten występuje na powierzchni zgorzeli. W pierwszym przypadku położenie markera wskazuje, że zgorzeli narastała w wyniku równoczesnej i przeciwnie skierowanej dyfuzji tlenu i aluminium. Warstwa pod markerem narastała w wyniku dordzeniowej dyfuzji tlenu, zaś ponad nim dzięki odrdzeniowej dyfuzji glinu. Położenie markera świadczy o tym, że w procesie narastania zgorzeli przeważała dordzeniowa dyfuzja tlenu, jednak udział odrdzeniowej dyfuzji glinu był dość znaczny, gdyż wynosił około 30%. Na materiale implantowanym natomiast zgorzeli narastała praktycznie wyłącznie dzięki dordzeniowej dyfuzji tlenu, gdyż marker znajdował się na jej powierzchni.

Wyniki tych badań tłumaczą mniejszą szybkość narastania zgorzeli α -Al₂O₃ na implantowanym itrem związku β -NiAl oraz brak pofałdowań i wiskerów na jej powierzchni. To ostatnie zjawisko wiąże się bowiem niewątpliwie z odrdzeniową dyfuzją metalu. Mechanizm dyfuzji glinu i tlenu w α -Al₂O₃ nie jest dotychczas w pełni poznany. W literaturze przeważa pogląd, że nawet w bardzo wysokich temperaturach dyfuzja tlenu zachodzi głównie po granicach ziarn [11]. Dyfuzja glinu natomiast jest możliwa zarówno po granicach ziarn jak i w ich wnętrzu [12]. Przyjmując taki model mechanizmu dyfuzji tlenu i glinu w zgorzelinie można przyjąć, że itr hamuje odrdzeniową dyfuzję glinu tak w sieci, jak i po granicach ziarn. Brak danych dotyczących rozmieszczenia itru w zgorzelinie nie pozwala obecnie na szerszą dyskusję tego problemu.

Badania przeprowadzone w cyklicznie zmiennych warunkach

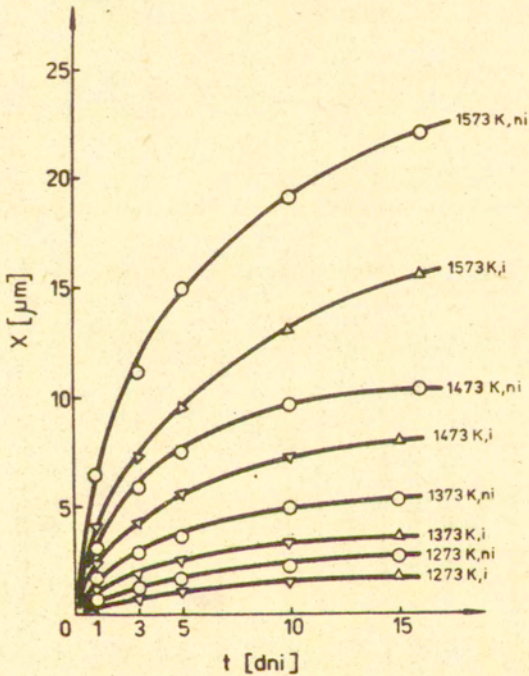
termicznych wykazały, że implantacja itru wpływa również na poprawę przyczepności zgorzeliny do podłoża. Efekt ten obserwowano wielokrotnie wcześniej [4+8, 13+15], jednak brak jest jak dotąd pełnego wyjaśnienia tego ważnego problemu. Autorzy niniejszej pracy skłaniają się do poglądu, iż główna przyczyna lepszej przyczepności zgorzeliny do podłoża tkwi w eliminowaniu przez itr odrdzeniowej dyfuzji metalu. Przechodzeniu metalu do zgorzeliny towarzyszy bowiem proces powstawaniu wakancji w sieci krystalicznej podłoża. Wakancje te po osiągnięciu stanu przesylenia tworzą makrodefekty (pory) na granicy faz substrat/zgorzelina, co jest równoznaczne z pogarszaniem się kontaktu zgorzeliny z podłożem. Odrdzeniowa dyfuzja tlenu sprzyja natomiast zrastaniu się warstwy produktu reakcji z substratem. Z drugiej jednak strony objętość tworzącego się w tym procesie tlenku na granicy faz zgorzelina/substrat jest większa od równoważnej ilości przereagowanego metalu w konsekwencji czego pojawiają się naprężenia, które mogą powodować odpadanie zgorzeliny. Sądzi się więc, że obecność pierwiastka aktywnego w podłożu sprzyja relaksacji naprężeń, jednak nie wiadomo jaki miałyby być mechanizm tego procesu. Dalsze badania są więc konieczne w celu wyjaśnienia roli itru w procesie powstawania zgorzeliny $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Autorzy pragną wyrazić podziękowanie Panom: mgr S. Łazarskiemu z Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie za wykonanie implantacji jonów oraz mgr B. Rajchelowi, również z Instytutu Fizyki Jądrowej, za przeprowadzenie pomiarów na spektrometrze RBS.

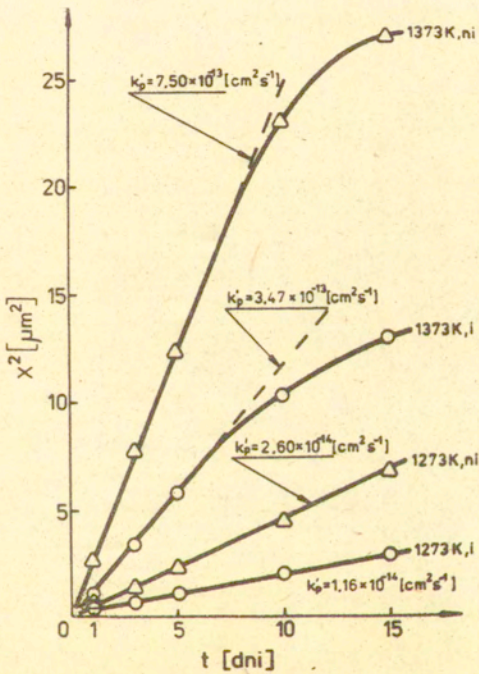
Badania są prowadzone w ramach problemu O3.10 koordynowanego przez Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

L i t e r a t u r a

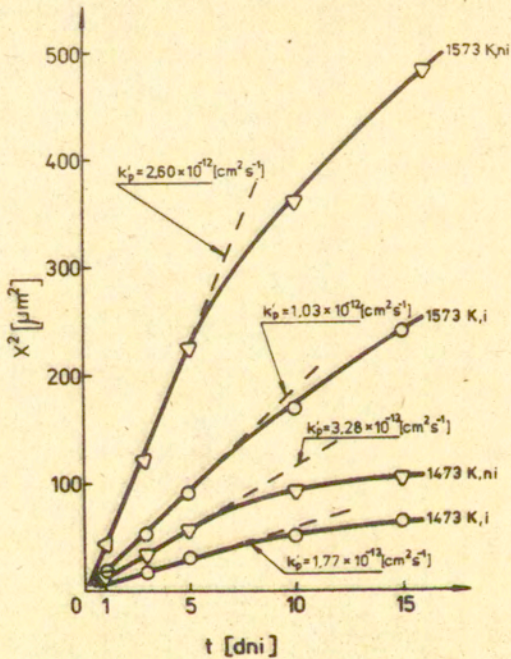
1. L.B. PFEIL, U.K. PAT. 459, 848 (1937)
2. J. STRINGER, D.P. WHITTLE *Phil. Trans. R.Soc.* A295, 309 (1980)
3. G.C. WOOD, F.H. STOTT *Proceedings of NACE Conference*, (1983).
4. J.M. ALLAM, D.P. WHITTLE, J. STRINGER *Oxid. Met.* 12, 35 (1978)
5. F.A. GOLIGHTLY, F.H. STOTT, G.C. WOOD *Oxid. Met.* 10, 163 (1976)
6. J.K. TIEN, F.S. PETTIT *Metall. Trans.* 3, 1587 (1972)
7. S. MROWEC, K. PRZYBYLSKI *Proceedings of International Corrosion, Congress, Toronto, 1984*, str. 47
8. J. JEDLIŃSKI, S. ŁAZARSKI, S. MROWEC, K. PRZYBYLSKI *Bull. Pol. Acad. Sci.*, w druku.
9. G. DEARNALEY, I.H. FREEMAN, R.S. NELSON, J. STEPHEN *Ion Implantation, North Holland Publ. Co.* Amsterdam [1973]
10. S. MROWEC "An Introduction to the Theory of Metal Oxidation", Foreign Scientific Publications Department of the National Center for Scientific, Technical and Economic Information, Warszawa (1982).
11. Y. OISHI, W.D. KINGERY *J. Chem. Phys.* 33, 480 (1960)
12. A.E. PALADINO, W.D. KINGERY *J. Chem. Phys.* 37, 957 (1962)
13. C.A. BARRETT, A.S. KHAN, C.E. LOWELL *J. Electrochem. Soc.* 128, 25 (1981).
14. D. DELAUNAY, A.M. HUNTZ *J. Mat. Sci.* 17, 2027 (1982)
15. T.A. RAMANARAYANAN, M. RAGHAVEN, R. PETKOVIC-LUTON *J. Electrochem. Soc.* 131, 923 (1984).



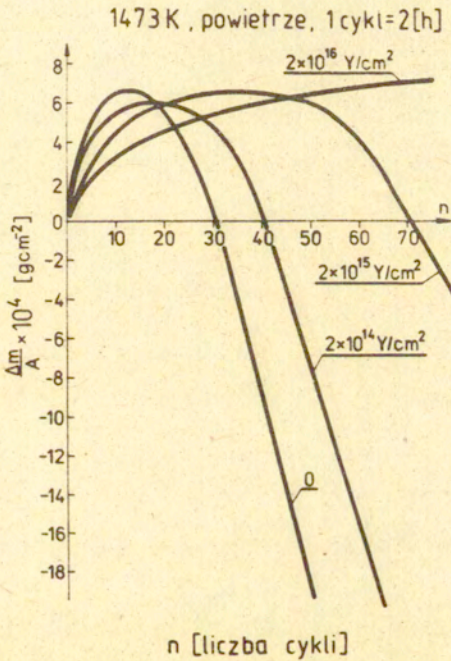
Rys.1. Kinetyki utleniania czystego i implantowanego dawką 2×10^{16} Y/cm² itru związku β -NiAl w atmosferze tlenowej ($p_{\text{O}_2} = 1$ atm)
 x - grubość żgorzeliny



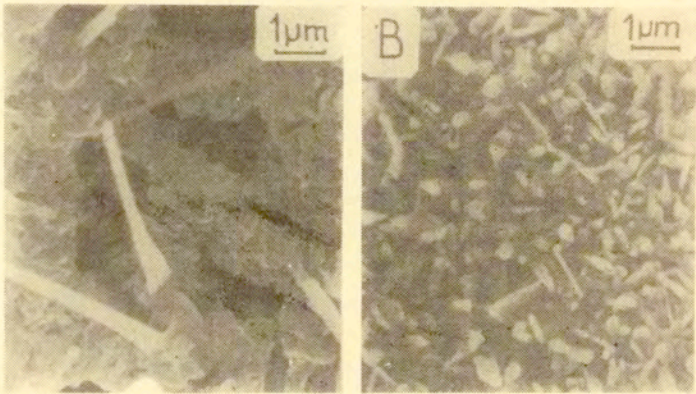
Rys.2. Paraboliczne przedstawienie kinetyk utleniania w temperaturach 1273 K i 1373 K.



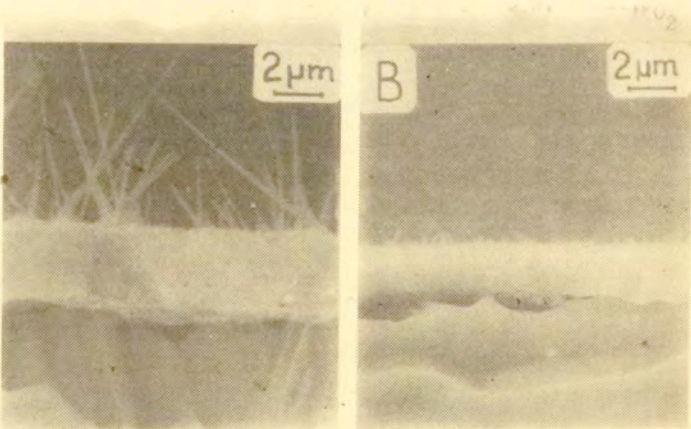
Rys.3. Paraboliczne przedstawienie kinetyk utleniania w temperaturach 1473 K i 1573 K.



Rys.4. Przebiegi utleniania cyklicznego czystego i implantowanego różnymi dawkami itru związku β -NiAl w temperaturze 1473 K, w powietrzu.

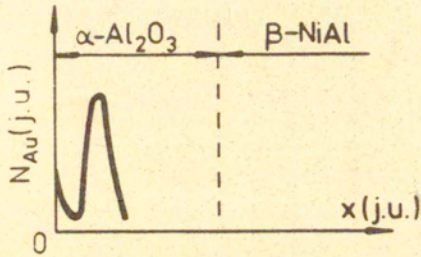


Rys.5. Obserwacje SEM powierzchni zgorzeliny α - Al_2O_3 utworzonej na czystym (a) i implantowanym dawką 2×10^{16} Y/cm² itru (b) związku β -NiAl (1373 K, 3 dni, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$)

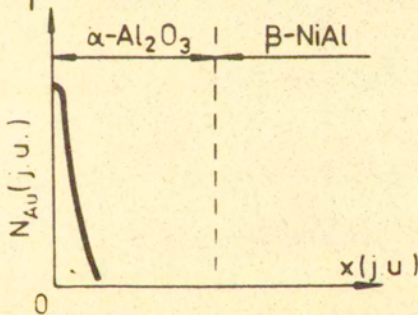


Rys.6. Obserwacje SEM przełamów zgorzeliny α - Al_2O_3 utworzonej na czystym (a) i implantowanym dawką 2×10^{16} Y/cm² itru (b) związku β -NiAl (1373 K, 5 dni, $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$)

a. β -NiAl



b. β -NiAl + 2×10^{16} Y/cm²



Rys.7. Rozkład koncentracji markera Au w zgorzelinie α -Al₂O₃ utworzonej po 162 godzinach utleniania w temperaturze 1273 K, w tlenie ($p_{O_2} = 1$ atm) związku β -NiAl
a. czystego
b. implantowanego dawką 2×10^{16} Y/cm² itru.