

注镧 Co-Cr 合金表面氧化膜生长规律 与微观结构表征*

靳惠明^{1)†} Felix Adriana²⁾ Aroyave Majorri²⁾

1) (扬州大学机械工程学院, 扬州 225009)

2) (国立安第克大学材料科学与工程学院, 哥伦比亚 麦德林 23715)

(2007 年 5 月 17 日收到 2007 年 5 月 23 日收到修改稿)

采用热重分析(TGA)方法研究了离子注镧对 Co-40Cr 合金在 1000℃ 空气中的恒温氧化和循环氧化行为的影响. 用扫描电镜(SEM)和透射电镜(TEM)对表面氧化膜的微观形貌和结构进行了研究. 用二次离子质谱(SIMS)对合金表面元素铬结合能的变化情况以及氧化膜中元素镧的深度分布进行了测试, 并用激光拉曼谱(Raman)对掺杂镧引起的氧化膜内应力改变进行了测量研究. 结果表明, 离子注镧后 Co-40Cr 合金在 1000℃ 空气中的恒温氧化速率显著降低, 表面 Cr₂O₃ 氧化膜的抗开裂与抗剥落性能明显增强. 原因主要是镧细化了 Cr₂O₃ 氧化膜的晶粒尺寸, 降低了氧化膜内应力水平并增加了氧化膜的高温塑性. 稀土镧主要以 La₂O₃ 和 LaCrO₃ 的形式存在于 Cr₂O₃ 氧化膜的外侧, 通过阻碍膜内阳离子扩散影响膜的生长规律, 进而改善氧化膜的黏附性能.

关键词: 离子注入, 镧, 拉曼谱, 二次离子质谱

PACC: 7630K, 6170T, 8160

1. 引 言

合金在高温氧化性气氛中使用依赖于表面形成一层生长缓慢且黏附性好的氧化膜. 合金表面氧化膜内存在的自身生长应力和外来热应力会引起氧化膜的开裂和剥落^[1,2]. 通常, 向合金中添加少量稀土元素能显著提高表面氧化膜的黏附性能. 本文将采取多种实验手段研究表面离子注镧对 Co-40Cr 合金表面氧化膜生长规律、微观组织结构及黏附性能的影响.

2. 实 验

将 Co-40Cr 合金线切割成 10 mm × 10 mm × 1 mm 的试片, 最终经 1000# SiC 砂纸打磨及粒度为 0.2 μm 的 Al₂O₃ 抛光. 试片经无水乙醇和丙酮超声波清洗后, 用 MEVVA-8010 型离子注入机双面注入 3 × 10¹⁷

La⁺/cm² 剂量的稀土元素镧, 加速能量为 150 keV. 用 M25DV 型热重天平测试注镧与未注镧样品在 1000℃ 空气中的恒温氧化与循环氧化(55 min 加热 + 5 min 空冷)重量变化曲线. 用 Philips XL-30 环境扫描电子显微镜(E-SEM)和 Philips Tecnai-12 透射电子显微镜(TEM)测试样品表面氧化膜的微观形貌与结构. 用英国 Hiden-10 型二次离子质谱(SIMS)测试注镧样品氧化前后镧在 Co-40Cr 基体和 Cr₂O₃ 氧化膜内的深度分布情况及元素结合能变化情况. 用 Renishaw Invia 激光拉曼谱仪测试氧化膜内应力水平.

3. 结果及讨论

注镧与未注镧样品 1000℃ 空气中的恒温氧化增重曲线见图 1. 从图中可以看出, 表面注镧明显降低了 Co-40Cr 合金的氧化速度.

注镧与未注镧样品 1000℃ 空气中的循环氧化

* 国家自然科学基金(批准号: 29231011)、哥伦比亚国家自然科学基金(批准号: M018327)及江苏省高校自然科学基金(批准号: 07KJD430246)资助的课题.

† E-mail: doctorjhm@sohu.com

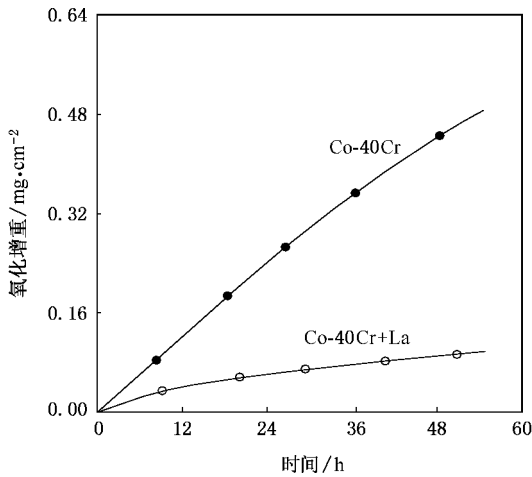


图1 注镧和未注镧样品 1000℃ 空气中的恒温氧化增重曲线

重量变化曲线见图 2. 从图中可以看出,未注镧样品表面氧化膜在经过 20 h 循环氧化后,表面氧化膜即开始出现剥落失重,而注镧样品表面氧化膜有很好的抗开裂与抗剥落性能,在 90 h 的实验过程中没有明显的剥落失重发生.

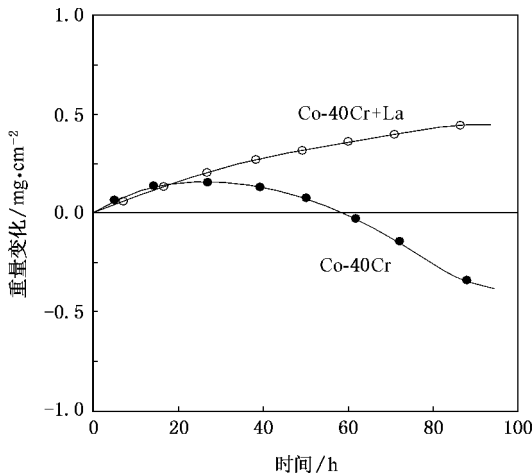


图2 注镧和未注镧样品 1000℃ 空气中的循环氧化重量变化曲线

图 3 是注镧与未注镧样品 50 h 恒温氧化后表面氧化膜的 SEM 形貌. 从图中可以看出,离子注镧显著细化了 Co-40Cr 合金表面氧化膜的晶粒尺寸,并使氧化膜呈现出明显的褶皱特征;能谱(EDS)测定表明,两种样品表面形成的均为单纯 Cr_2O_3 膜;氧化膜内不存在 CoO 的原因是由于合金中具有更高化学活性的 Cr 元素含量超过了 35%^[3,4],Cr 的优先选择性氧化将导致 Co 在合金基体内富集.

表面离子注入的深度通常不超过 100 nm,由于

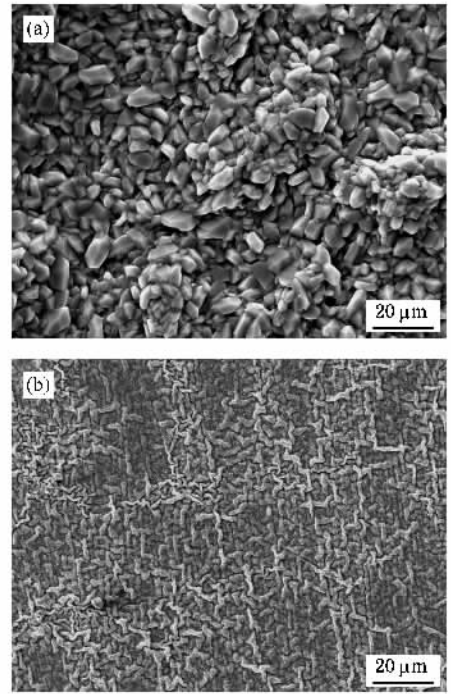


图3 未注镧(a)和注镧(b)样品表面氧化膜 SEM 形貌

辐照损伤及沟道效应的原因,离子注入过程本身会在材料表层引入大量结构缺陷^[5]. 此外,注入的稀土镧由于具有很高的局部浓度及化学活性,在氧化的初始阶段,镧的氧化物可能会成为 Cr_2O_3 的形核场所,并促进细晶 Cr_2O_3 氧化膜的形成^[4].

二次离子质谱(SIMS)测试实验中,当样品表面受到一次入射 Ar^+ 离子轰击时, Ar^+ 离子的动能(E_p)应等于样品表面溅射出的二次离子动能(E_k)、表面元素结合能(E_b)及能量损失(E_L)三项之和. 实验过程中将一次入射 Ar^+ 离子的动能 E_p 控制为固定量,而且 E_L 可以近似认为不变^[3],因此合金表面 Cr 元素结合能的变化为

$$\Delta E_b = -\Delta E_k = -e\Delta U_R, \quad (1)$$

其中, U_R 是阻挡电压值,它等于将二次 Cr^{3+} 离子强度曲线的直线部分外推到 U_R 横轴的截距,铬元素结合能变化的测试结果见图 4.

图 4(a)是注镧与未注镧样品氧化前表面 Cr 元素结合能测试曲线,图 4(b)是两种样品经 1h 氧化后,表面氧化膜内 Cr 元素结合能测试曲线,可以看出,镧的注入降低了 Co-40Cr 合金氧化前 Cr 元素的结合能,此效应会提高后期 Cr_2O_3 相的形核率^[3,6],从而细化了氧化膜的晶粒度.

图 5 是 10 h 恒温氧化后元素镧沿基体/氧化膜

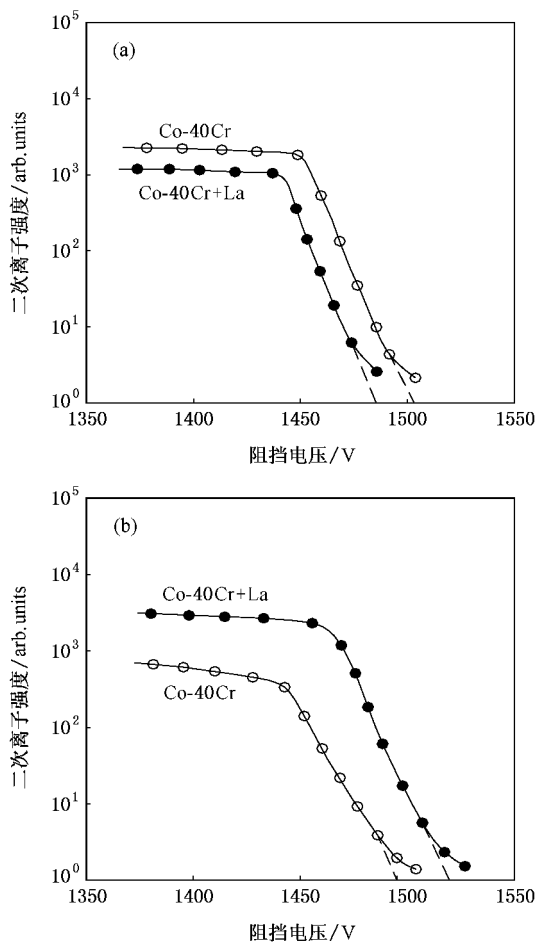


图4 注镧与未注镧样品氧化前(a)及氧化后(b)表面 Cr^{3+} 二次离子强度曲线

横截面的深度分布测试曲线,其中,膜/基界面的位置通过测试 Co^{2+} 二次离子的强度变化所确定(膜层内不含钴)。

氧化膜内镧的存在会阻碍膜内 Cr^{3+} 阳离子的向外扩散,从而降低氧化膜的生长速率,图4(b)中含镧氧化膜内 Cr 元素结合能的增加也证实了此点;图5中稀土镧主要位于 Cr_2O_3 氧化膜的外侧,说明膜内离子传输速率控制步骤已由不含镧时的 Cr^{3+} 阳离子向外扩散为主转变为含镧时 O^{2-} 阴离子向内扩散为主。其他研究者^[6,7]通过 $\text{O}^{16}/\text{O}^{18}$ 同位素示踪氧化实验亦有类似的发现,但在稀土元素对 Al_2O_3 氧化膜内离子传输的影响方面仍存在争议。

拉曼光(Raman)是单色激光束照射晶体材料时所发生的非弹性散射现象^[7],光谱特征与材料本身的晶体结构直接相关。当材料晶格受到压应力作用时,拉曼谱峰会向高频方向偏移;反之,受到拉应力作用时会向低频方向偏移,并且在偏移量与内

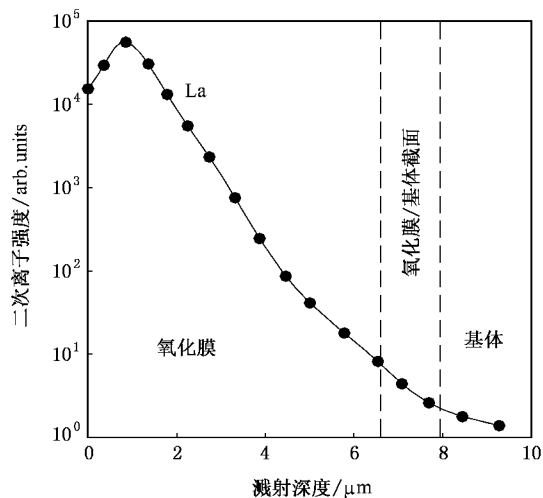


图5 元素 La 沿氧化膜/基体截面深度分布曲线

应力之间存在着线性关系,因此,近年来激光拉曼谱广泛用于研究材料的晶体结构与内应力水平^[7,8]。

实验中将粒度为 $0.5 \mu\text{m}$ 的 Cr_2O_3 粉末在 900°C 空气中去应力退火处理 20 h,处理后的粉末作为标准的无应力状态,其拉曼谱见图(a),图(b)和(c)分别是未注镧和注镧样品表面氧化膜的拉曼测量谱,可以看出,离子注镧降低了 Co-40Cr 合金表面氧化膜内的压应力水平。

图7是注镧与未注镧合金表面氧化膜结构的 TEM 明场像,可以看出镧显著细化了表面 Cr_2O_3 膜的晶粒尺寸。从图7(a)可以看出,未注镧样品表面 Cr_2O_3 晶界上存在较多空洞(void),空洞的出现是膜内大量 Cr^{3+} 阳离子快速向外扩散后残余空位合并的结果。由此可见,与未注镧样品相比注镧样品的膜内 Cr^{3+} 阳离子向外扩散速率相对较高。另有研究者^[9,10]认为,当氧化温度达到 1050°C 时,膜内铬元素甚至可以通过气态的形式直接由空洞向外扩散传质。

从图7(a)还可看出,未注镧样品表面 Cr_2O_3 膜内有明显的沿晶裂纹出现,这些显微裂纹是氧化膜瞬间释放膜内应力的表现^[11,12]。从图7(b)可以看出,大多数纳米尺度的 La_2O_3 分布于 Cr_2O_3 晶界上,一些更加细小的 La_2O_3 颗粒甚至存在于 Cr_2O_3 晶粒内部。经电子衍射斑测定,另有少量的 La_2O_3 与 Cr_2O_3 合并为 LaCrO_3 尖晶石相。此外,在含镧氧化膜内没有明显的空洞和裂纹出现。

离子注镧显著降低了 Cr_2O_3 氧化膜内的压应力水平,细化了氧化膜的晶粒尺寸。这种细晶氧化膜

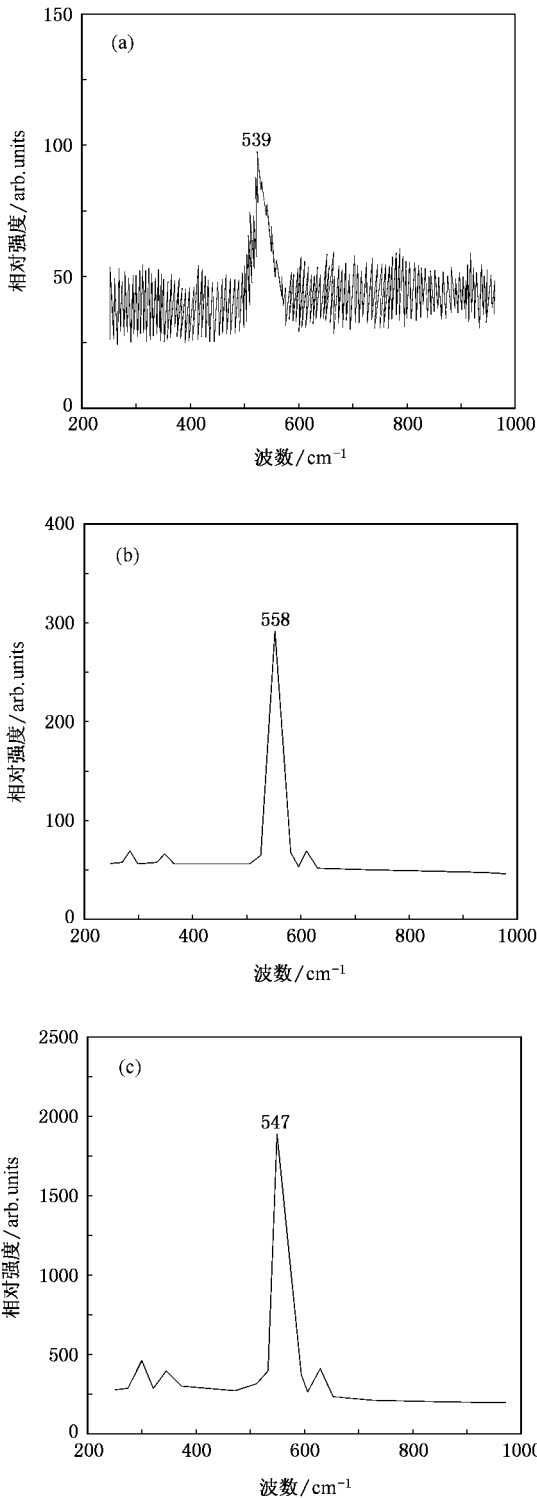


图6 标准 Cr_2O_3 粉末(a)、未注镧(b)及注镧(c)样品表面 Cr_2O_3 氧化膜拉曼光谱

有更好的高温塑性^[13,14],即氧化膜可以通过高温蠕变的方式缓慢释放掉部分膜内压应力,而非以图6

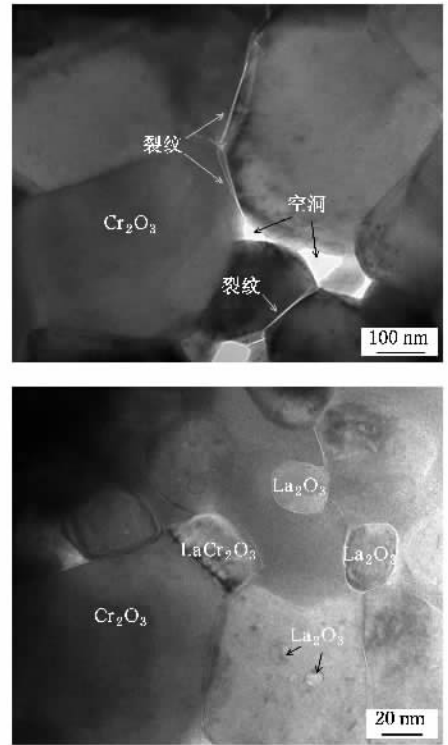


图7 未注镧(a)与注镧(b)样品表面氧化膜结构的TEM明场像

(a)中的瞬间开裂方式来释放膜内压应力;图3(b)中含镧氧化膜呈现出的褶皱特征即是氧化膜发生高温蠕变的结果.另有一些研究者^[15,16]认为,稀土元素还可能以离子的形式偏聚于氧化膜的晶界上,通过阻碍氧化膜内阴、阳离子的沿晶扩散改变氧化膜的生长规律与力学性能,此方面的详尽研究需要通过具有超高空间分辨率($< 1 \text{ nm}$)并配备有能量散射谱(EDS)的场发射电子显微镜(FEEM)来完成.

4. 结 论

离子注镧显著降低了Co-40Cr合金在 1000°C 空气中的恒温氧化速率;同时,提高了合金表面 Cr_2O_3 氧化膜的抗开裂与抗剥落性能.稀土镧的存在降低了氧化膜的内应力水平、细化了氧化膜的晶粒尺寸,同时还提高了氧化膜的高温塑性与蠕变性能.稀土镧主要以纳米 La_2O_3 和 LaCrO_3 颗粒的形式分布于 Cr_2O_3 膜外侧晶界上,另有部分更加细小的 La_2O_3 颗粒存在于 Cr_2O_3 晶粒内部,并且阻碍氧化膜中 Cr^{3+} 阳离子的向外扩散.



- [1] Evans A G , Cannon R 1989 *Mats. Sci. Forum* **43** 243
 [2] Hou P Y , Stringer J 1992 *Oxid. Met.* **38** 323
 [3] Schutze M 1995 *Oxid. Met.* **44** 29
 [4] Morin F , Dufour L C 1993 *Oxid. Met.* **39** 137
 [5] Tang G , Ma B K 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 851 (in Chinese) [唐刚、马本琨 2001 物理学报 **50** 851]
 [6] Seal S , Kuiry S C , Bracho L A 2001 *Oxid. Met.* **56** 583
 [7] Huntz A M 2002 *Oxid. Met.* **57** 499
 [8] Bimie J 1998 *Corr. Sci.* **33** 1
 [9] Jin H M , Felix A , Aroyave M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6157 (in Chinese) [靳惠明、Felix A、Aroyave M 2006 物理学报 **55** 6157]
 [10] Sohn R , Narita T 2003 *Oxid. Met.* **59** 333
 [11] Graham M J , Hussey R J 2002 *Corr. Sci.* **44** 319
 [12] Li X N , Nie D , Dong C *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 115 (in Chinese) [李晓娜、聂冬、董闯等 2002 物理学报 **51** 115]
 [13] Ul-Hamid A 2002 *Oxid. Met.* **58** 23
 [14] Matychak Y S , Pavlyna V S , Fedirko V M 2003 *Mats. Sci.* **39** 605
 [15] Kloss B , Wenderoth M 2004 *Oxid. Met.* **61** 239
 [16] Sohn R , Narita Toshio 2003 *Oxid. Met.* **59** 333

Growth kinetics and microstructure characterization of oxide film formed on La-implanted Co-Cr alloy^{*}

Jin Hui-Ming^{1)†} Felix Adriana²⁾ Aroyave Majorri²⁾

1) (College of Mechanical Engineering , Yangzhou University , Yangzhou 225009 , China)

2) (College of Materials Engineering , National University of Antioquia , Medellin 23715 , Colombia)

(Received 17 May 2007 ; revised manuscript received 23 May 2007)

Abstract

The isothermal and cyclic oxidizing kinetics of Co-40Cr alloy and its lanthanum ion-implanted samples were studied at 1000°C in air by thermal-gravimetric analysis (TGA). Scanning electronic microscopy (SEM) and transmission electronic microscopy (TEM) were used to examine the morphology and structure of the oxide film after oxidation. Secondary ion mass spectrum (SIMS) method was used to examine the binding energy change of chromium caused by La-doping and its influence on formation of Cr₂O₃ film. Laser Raman spectrum was used to examine the stress changes within oxide films. It was found that lanthanum implantation remarkably reduces the isothermal oxidizing rate of Co-40Cr and improves the anti-cracking and anti-spalling properties of Cr₂O₃ oxide film. The reasons for the improvement were mainly that the implanted lanthanum reduces the grain size and internal stress of Cr₂O₃ oxide and increases the high temperature plasticity of oxide film. Lanthanum mainly exists in the outer surface of Cr₂O₃ oxide film in the forms of fine La₂O₃ and LaCrO₃ spinel particles.

Keywords : ion implantation , lanthanum , Raman spectrum , SIMS

PACC : 7630K , 6170T , 8160

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No.29231011) , the National Natural Science Foundation of Colombia (Grant No. M018327) and the Natural Science Foundation of Jiangsu Province of China (Grant No.07KJD430246).

† Corresponding author , E-mail : doctorjhm@sohu.com