

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА НА ПОВЕДЕНИЕ ВОДОРОДА В БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВАХ Al-Cr МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Ташлыкова-Бушкевич И.И.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220013 Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 6, e-mail: iya.itb@bsuir.by

Введение

Бурное развитие водородной энергетики демонстрирует, что использование водорода может наиболее экономичным способом решить проблемы энергообеспечения стран, не обладающих запасами углеводородов. К важным вопросам и техническим решениям, используемым сегодня при хранении, транспортировке и распределении газообразного водорода, относятся изучение поведения водорода в металлах и сплавах и разработка металлических материалов, совместимых с водородом при высоком давлении. Несмотря на успехи в изучении механизмов и форм проявления водородной хрупкости [1,2], сложность борьбы с этим явлением обусловлена тем, что полное понимание механизмов водородного охрупчивания и его воздействия на структуру и свойства металлов в настоящее время отсутствует. Существенный прогресс в теоретических и экспериментальных работах по изучению взаимодействия водорода со структурными микро- и макродефектами материалов, а также влияния состава образцов, метода их получения и условий обработки, как считается [3], будет достигнут благодаря новым методам анализа их структуры и химического состава с разрешением по глубине в единицы нанометров.

При том, что в автомобильной и аэрокосмической промышленности в водородосодержащих средах широко применяются алюминиевые сплавы средней прочности [4,5], разработка безопасных и эффективных водородных линий требует создания высокопрочных сплавов на основе алюминия без водородного охрупчивания, в том числе для изготовления элементов арматуры газовых баллонов со сжатым водородом. Поэтому модифицирование структуры и свойств алюминиевых сплавов современными методами высокоскоростной кристаллизации представляет собой как фундаментальный, так и практический интерес для эффективного решения актуальных проблем водородного охрупчивания материалов, которые контактируют с агрессивной средой — водородом.

В прямых экспериментах, проведенных методом термодесорбционной спектроскопии в вакууме на БЗ алюминия и его сплавах с переходными элементами, нами ранее установлено, что используя технологии высокоскоростной кристаллизации возможно создание принципиально новых материалов для водородного машиностроения, способных снизить скорость диффузии водорода за счет захвата атомов водорода субмикронными неравновесными дефектами микроструктуры сплавов в сравнении с материалами, полученными традиционными методами. Впервые было получено желательное изменение кинетики десорбции водорода в области низких и средних температур [6], при которых слабые ловушки, удерживающие водород, начинают его высвобождать, усиливая степень охрупчивания алюминиевых материалов. Дальнейшие исследования с помощью термодесорбционного анализа на воздухе [7] позволили обнаружить захват водорода в области высоких температур, что указывает на наличие в БЗ алюминиевых сплавах ранее неизвестных высокоэнергетических необратимых ловушек, которые могут эффективно удерживать водород в объеме материала.

Цель настоящей работы заключается в том, чтобы проанализировать закономерности поведения водорода в алюминии и его сплавах, полученных методом высокоскоростной кристаллизации, с учетом роли их микроструктуры и состава, исследованных впервые методом

сканирующей фотоэлектронной спектроскопии (СФЭС). В настоящее время использование синхротронного излучения значительно расширяет возможности изучения структурных свойств образцов в сравнении классической рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, повысив энергетическое разрешение и глубину анализа метода. Среди достоинств СФЭС также выделяют высокую интенсивность излучения циклических ускорителей синхротронного типа и возможность варьирования энергии выходного пучка γ -квантов в широком диапазоне значений. В совокупности с возможностью визуализации распределения по поверхности образцов соединений, в которые входят анализируемые элементы, выше сказанное делает данный метод перспективным для комплексного исследования микроструктуры, химического и фазового состава поверхности и приповерхностных областей БЗ алюминиевых сплавов с субмикронным разрешением.

Методика эксперимента

Быстрозатвердевшие (БЗ) фольги алюминия (99.9999%) и сплавов Al-1.0; 3.0 Cr (ат.%) были получены методом центробежной закалки расплава, когда капля расплава выплёскивалась на поверхность быстро вращающегося барабана. Скорость охлаждения расплава составляла порядка 10^6 К/с [6]. Толщина фольг была 30-60 мкм, ширина – 5-10 мм.

Исследование структуры и химического состава было выполнено в синхротронном центре ELETTRA (Италия) методом СФЭС (SPEM) в сверхвысоком вакууме (ниже 10^{-7} Па) на станции ESCA, оснащенной полусферическим анализатором энергии фотоэлектронов RHOIBOS 100 (SPEC SGmbH) с 48-канальным детектором [8]. Измерения проводились в двух режимах: режиме визуализации и спектроскопическом режиме микро-рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (μ -РФЭС). Первый режим применялся для качественной характеристики поверхности, включая морфологию и распределение химических элементов по поверхности, второй использовался для анализа химического состава образцов.

Очистка образцов от избыточного углерода осуществлялась ионным травлением поверхности пучком аргона ($U=2$ кэВ). Для формирования рентгеновского пучка диаметром ~ 100 нм синхротронное излучение фокусировалось с помощью зонной пластинки Френеля. Калибровка анализатора выполнялась, используя сигнал от пленки чистого золота, по положению уровня Ферми и основному уровню $4f_{7/2}$ атомов золота. Энергия фотонов составляла 650 эВ, энергетическое разрешение – 0.2 эВ, пространственное разрешение было меньше 0.1 мкм. Глубина анализа составила несколько нанометров. Для моделирования неразделенных компонентов профилей спектров μ -РФЭС была использована линейная комбинация аппроксимирующих функций Гаусса (75%) и Лоренца (25%). Идентификация компонентов спектров проводилась сравнивая энергетические положения пиков с литературными данными [8].

Результаты и их обсуждение

Типичное СФЭС-изображение Cr3p/Al2p на рис. 1 демонстрирует возможности режима визуализации для определения элементного и химического состава поверхности фольг БЗ сплавов Al-Cr как функции положения в плоскости анализа. Рисунок 1а отображает изменение относительной концентрации хрома поверхности фольг, наблюдаемое как различие в яркости изображения, и указывает на то, что хром распределен по поверхности фольг неоднородно. Присутствуют области, обедненные хромом. Изменение при легировании хромом мультиплетной структуры спектров Al 2p-уровня показано на рис. 1б, где кроме ожидаемых химических соединений – оксидированного и металлического алюминия – μ -РФЭС анализ свидетельствует о формировании гидридов в фольгах. Более того μ -РФЭС спектры Cr2p_{3/2} хрома демонстрируют, что хром в основном находится в металлическом состоянии. При этом сравнение спектров Al2p алюминия и Cr2p_{3/2} хрома, полученных от областей А и В на рис. 1а, которые соответственно обогащены и обеднены хромом, позволяет сделать вывод о том, что хром подавляет оксидирование алюминия на поверхности фольг. В областях, обедненных легирующим элементом, преобладающей фазой является оксид алюминия Al₂O₃. Дополнительные измерения,

выполненные для поперечного сечения образцов (не показанные здесь), позволили установить сегрегацию хрома в приповерхностных слоях фольг [8]. Впервые получено, что в массиве образцов также присутствуют соединения алюминия с кислородом, что позволяет объяснить обнаруженные, ранее неизвестные, закономерности кинетики выделения водорода в БЗ алюминии и его сплавах при высоких температурах (600–630°C) захватом водорода включениями оксида алюминия.

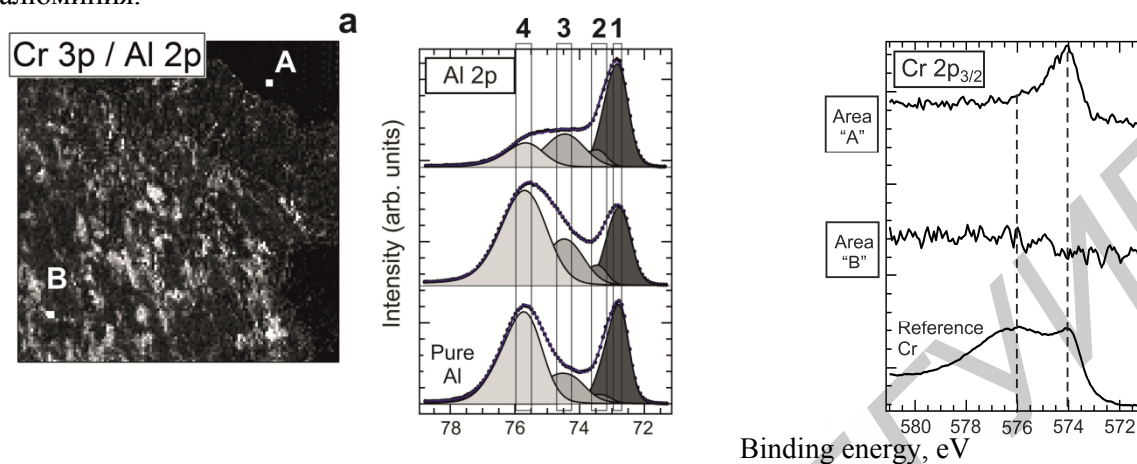


Рисунок 1—80 × 80 мкм²СФЭС-изображение Cr3p/Al2p контактирующей с поверхностью медного цилиндра поверхности фольги сплава Al-3.0 ат. % Cr (а), деконволюция μ-РФЭС спектров линий Al2p алюминия и Cr2p_{3/2} хрома от областей А и В (б).
1 – металлический Al, 2 – Al(OH)₃, 3 – AlOOH, 4 – Al₂O₃

Заключение

Исследование методом СФЭС элементного и химического состава БЗ фольг алюминия и сплавов Al-Cr позволило установить сложную композиционную структуру поверхности фольг. Хром и примеси распределены по поверхности и глубине фольг неоднородно. Впервые обнаруженные в массиве образцов соединения алюминия с кислородом позволяют сделать вывод о том, что включения Al₂O₃ являются доминирующими высокоэнергетическими ловушками водорода в БЗ образцах. Поскольку сильные обратимые и необратимые водородные ловушки (область высокотемпературной десорбции) снижают долю мобильного водорода в материале, то представляется актуальным продолжение данных исследований для разработки эффективных методов борьбы с водородным охрупчиванием сплавов на основе алюминия в технологиях водородной энергетики.

Литература

- [1] A. Turnbull. Int. J. Hydrogen Energy **40**, 16961 (2015).
- [2] J. Yamabe, S. Matsuoka, Y. Murakami. Int. J. Hydrogen Energy **38**, 1141 (2013).
- [3] C. Gupta, H. Toda, T. Fujioka, M. Kobayashi, K. Uesugi, A. Takeuchi. Appl. Phys. Lett. **103**, 171902-1 (2013).
- [4] J. Yamabe, T. Awane, S. Matsuoka. Int. J. Hydrogen Energy **40**, 10329 (2015).
- [5] A. Kamegawa, M. Okada. Rev. High Press. Sci. Technol. **17**, 173 (2007).
- [6] I. Tashlykova-Bushkevich, G. Itoh, V. Shepelevich, T. Shikagawa. Mater. Trans. **52**, 895 (2011).
- [7] I. I. Tashlykova-Bushkevich, K. Horikawa, G. Itoh. Mater. Sci. Forum **783-786**, (2014) 264.
- [8] I. I. Tashlykova-Bushkevich, M. Amati, B. Alemán, H. Sezen, L. Gregoratti, M. Kiskinova. Int. J. Hydrogen Energy **41**, 9100 (2016).