

ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ В ФОЛЬГАХ СПЛАВОВ Al-Cr

Романчук А.В., Адинцов Н.В., Япс А.Р., Кочерга М.В., Рагиня В.Ю.

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
г. Минск, Республика Беларусь

Ташлыкова-Бушкевич И.И. – канд. физ.-мат. наук, доцент

В данной работе рассмотрено применение метода рентгеноструктурного анализа для изучения формирования гидроксидов в фольгах сплавов Al-Cr, полученных сверхбыстрой закалкой из расплава. Определено присутствие фаз, соответствующих гиббситу, диаспору и бемиту. Выявлено, что, начиная с температуры отжига 200°C до 300°C гиббсит, распадаясь, частично превращается в бемит. Вследствие распада гиббсита после 300°C обнаружены следы фазы $\alpha - Al_2O_3$. Результаты доказывают эффективность исследования фазовых превращений в сплавах алюминия в процессе термической обработки методом рентгеновской дифракции.

В настоящее время в промышленности широко используются методы, обеспечивающие получение материалов при неравновесных условиях. Одним из них является сверхбыстрая закалка из расплава (СБЗР) [1]. В результате СБЗР получают метастабильные материалы, в которых возможно формирование фаз, отсутствующих в образцах, полученных при равновесных условиях. Поэтому рентгеноструктурный анализ быстрозатвердевшего (БЗ) сплава начинается с поиска информации о том, какие фазы могут в нём формироваться при кристаллизации. Для их идентификации используются международные базы данных, такие как ICDD, ICSD и др. Однако, если фаза метастабильна, то её химический состав может быть переменным и не исключено, что информация о ней в базах отсутствует. Международный центр дифракционных данных (ICDD) – это научная организация, создавшая банк данных порошковой дифракции (PDF), который используется для идентификации кристаллических материалов. На конец 2019 года он содержал более 893 400 уникальных наборов данных, каждый из которых содержит дифракционную, кристаллографическую и библиографическую информацию, а также экспериментальные, приборные, выборочные условия и отдельные физические свойства разных фаз [2]. База данных неорганических кристаллических структур (ICSD) является крупнейшим в мире источником информации о кристаллическом строении неорганических веществ. Информация ICSD постоянно актуализируется: каждый год базу пополняют около 6000 новых структур [3].

В основе рентгеноструктурного анализа лежит явление дифракции рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решётке. В качестве образца используется или порошок, нанесённый на поверхность специальной кюветы, или срез массивного поликристалла. Режим съёмки дифрактометра устанавливается специальной программой. Необходимо подобрать такие условия, которые позволили бы при достаточно большой интенсивности рефлексов получить хорошую точность в определении их углового положения. Полученная дифрактограмма содержит информацию о положении и интенсивности дифракционных максимумов. Положение пика задаётся углом отражения 2θ , а интенсивность – высотой сигнала [4].

При изучении материалов, полученных при неравновесных условиях, важно рассматривать образцы, прошедшие различную термическую обработку, поскольку с повышением температуры метастабильные фазы распадаются на более стабильные, что приводит к изменению фазового состава. Исследование БЗ сплавов при различных температурах позволяет оценить динамику процессов фазовых превращений.

В данной работе представлены экспериментальные результаты применения рентгеноструктурного анализа для изучения гидроксидов в фольгах сплавов Al-Cr. Как известно, материалы из сплавов алюминия активно используются в водородной энергетике [5] для хранения и транспортировки газообразного водорода под давлением, как альтернативного топлива. Высокопрочные сплавы алюминия при повышенных давлениях подвержены водородному охрупчиванию, поэтому в настоящее время экспериментальные и теоретические исследования этих сплавов проводятся для решения данной проблемы водородной энергетике [6,7].

Для получения сплавов Al-Cr, содержащих от 1.0 ат. % Cr до 3.0 ат. % Cr, был применен метод центробежной закалки расплава при частоте вращения медного цилиндра 1500 об/мин [8]. Скорость охлаждения расплава составила не меньше 10^6 К/с. Толщина полученных фольг была 50-100 мкм, ширина – 5-10 мм. Рентгеноструктурный анализ был проведён для свежезакалённых образцов и фольг, отожжённых в интервале температур от 20°C до 500°C, на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (U=40 кВ, I=40 мА) с использованием Cu K α -излучения ($\lambda=0.15406$ нм). Для идентификации фаз была использована база данных ICDD PDF-2 (2013).

На рис. 1 показаны изменения фазового состава сплава Al-3.0 ат. % Cr в процессе термической обработки. На дифрактограммах кроме линий интенсивности гидроксидов представлены также линии фазы $\alpha - Al_2O_3$ и продукты распада гидроксидов при отжиге. Было установлено, что в сплаве Al-3.0 ат. % Cr, полученном СБЗР, присутствуют фазы, соответствующие гиббситу ($\gamma - Al(OH)_3$),

диаспору ($\alpha - \text{AlOOH}$) и бемиту ($\gamma - \text{AlOOH}$). Следует отметить, что в интервале температур от 200°C до 300°C интенсивность дифракционных отражений бемита возрастает, а гиббсита значительно снижается. Полученные данные свидетельствуют о том, что при температуре отжига выше 200°C гиббсит, распадаясь, частично превращается в бемит. Как результат распада гиббсита после 300°C в образцах обнаружено присутствие фазы $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. Отметим, что результаты рентгеноструктурного анализа дополняют данные, полученные ранее методом сканирующей фотоэлектронной спектроскопии, используя синхротронное излучение [8].

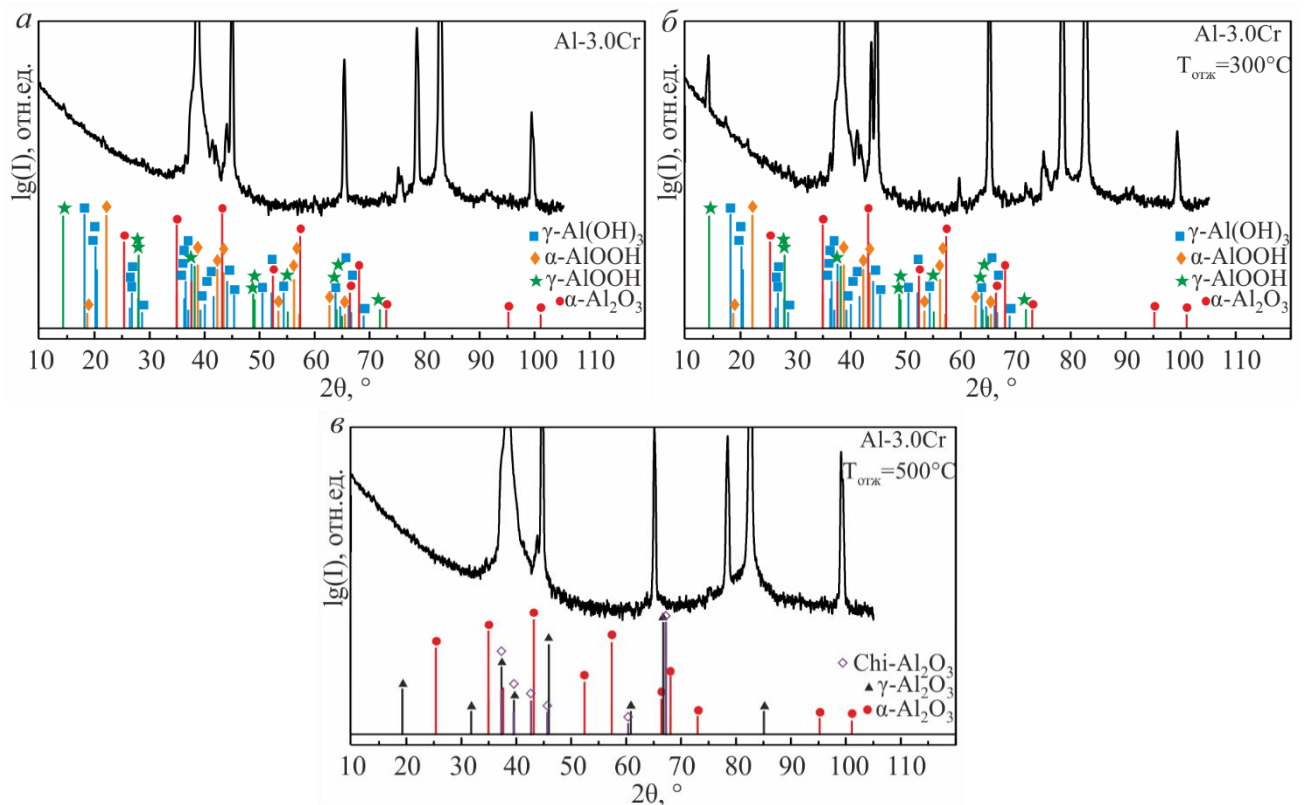


Рисунок 1 – Типичные дифрактограммы БЗ сплава Al-3.0 ат. % Cr: а – свежезакалённая фольга, б и в – фольги, отожжённые соответственно при 300°C и 500°C . На штрихдиаграммах показаны проиндексированные линии с интенсивностью выше 10 усл. ед.

Таким образом, полученные в работе результаты демонстрируют эффективность применения метода рентгеновской дифракции для определения с достаточно высокой точностью фазовых переходов в БЗ сплавах алюминия с целью изучения вопросов их термической стабильности. Подход, описанный в данной работе, позволит в дальнейших исследованиях лучше понять и определить возможности применения сверхбыстрой закалки для улучшения свойств высокопрочных сплавов алюминия при их практическом использовании в области водородной энергетики.

Список использованных источников:

1. Lavernia, E. J. Rapid solidification processing with specific application to aluminium alloys / E. J. Lavernia, J. D. Ayers, T. S. Srivatsan // *International Materials Reviews*. – 1992. – Vol. 37, № 1. – P. 1–44.
2. Международный центр дифракционных данных [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.icdd.com>. – Дата доступа: 30.03.2020.
3. База данных неорганических кристаллических структур [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd>. – Дата доступа: 30.03.2020.
4. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 368 с.
5. Staffell, I. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system / I. Staffell, D. Scamman, A. V. Abad, P. Balcombe, P. E. Dodds, P. Ekins, N. Shan, K. R. Ward // *Energy Environ. Sci.* – 2019. – Vol. 11, № 2. – P. 463–491.
6. Yamabe, J. Surface coating with a high resistance to hydrogen entry under high-pressure hydrogen-gas environment / J. Yamabe, S. Matsuoka, Y. Murakami // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38, № 24. – P. 10141–10154.
7. Scully, J. R. Hydrogen embrittlement of aluminum and aluminum-based alloys / J. R. Scully, G. A. Young, S. W. Smith // *Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies*. Vol. 1. / ed. R. P. Gangloff, B. P. Somerday. – Cambridge, 2012. – Ch. 19 – P. 707–768.
8. Tashlykova-Bushkevich, I. I. Hydrogen behavior in Al-Cr alloys: synchrotron-based photoelectron microscopy of the rapidly solidified structure / I. I. Tashlykova-Bushkevich, M. Amati, B. Alemán, H. Sezen, L. Gregoratti, M. Kiskinova // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2016. – Vol. 41, № 21. – P. 9100–9107.