

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГИДРОКСИДОВ В БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ АІ И СПЛАВАХ АІ-Сг

И.И. Ташлыкова-Бушкевич¹), В.Г. Шепелевич²), М. Амати³), Л. Грегоратти³), М. Кискинова³),
А.И. Бейда¹), В.Ю. Рагиня¹), Д.А. Хмурович¹)

¹)Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки 6, 220013, Минск, Беларусь, iya.itb@bsuir.by

²)Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, shepelevich@bsu.by

³)Elettra – Sincrotrone Trieste SCpA, SS14-km 163.5 in Area Science Park, Basovizza 34012, Trieste,
Italy, luca.gregoratti@elettra.eu, matteo.amati@elettra.eu, maya.kiskinova@elettra.eu

Выполнено исследование формирования в результате сверхбыстрой закалки из расплава гидроксидов и оксида алюминия в фольгах алюминия и сплавов АІ-Сг методами сканирующей фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения и рентгеноструктурного анализа. На поверхности быстрозатвердевших фольг сплавов АІ-Сг обнаружены участки с повышенным и пониженным содержанием хрома. Установлено влияние хрома на окисление алюминия. Области, обогащенные хромом, характеризуются преобладанием металлической компоненты рентгеновских фотоэлектронных спектров АІ_{2р}, соответствующей алюминию в металлическом состоянии. Обогащенные хромом области преимущественно состоят из оксида алюминия, а также таких гидроксидов алюминия, как гиббсит, диаспор и бемит. Отжиг фольг при температуре 300°С приводит к частичному преобразованию гиббсита в бемит.

Ключевые слова: высокоскоростная кристаллизация; сплавы АІ-Сг; сканирующая фотоэлектронная спектроскопия; рентгеноструктурный анализ; гидроксиды.

SYNCHROTRON RADIATION APPLICATION TO PHOTOELECTRON MICROSCOPY FOR INVESTIGATION OF HYDROXIDES IN RAPIDLY SOLIDIFIED AL AND AL-CR ALLOYS

Iya Tashlykova-Bushkevich¹), Vasilii Shepelevich²), Matteo Amati³), Luca Gregoratti³), Maya Kiskinova³),
Artsiom Beida¹), Uladzislau Rahinia¹), Daniil Khmurovich¹)

¹)Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
6 P. Brovki Str., 220013 Minsk, Belarus, iya.itb@bsuir.by

²)Belarusian State University, 4 Nezavisimosty Ave., 220030 Minsk, Belarus, shepelevich@bsu.by

³)Elettra – Sincrotrone Trieste SCpA, SS14-km 163.5 in Area Science Park, Basovizza 34012, Trieste,
Italy, luca.gregoratti@elettra.eu, matteo.amati@elettra.eu, maya.kiskinova@elettra.eu

The investigation of hydroxides and oxide of aluminium in rapidly solidified foils of Al and Al-Cr alloys has been performed by means of scanning photoelectron microscopy and X-ray powder diffraction. Synchrotron-based photoelectron microscopy was chosen as a powerful tool for comprehensive characterization of novel materials in imaging mode and micro-spectroscopy (μ -XPS) mode at selected locations of foil surface. In Al-Cr alloys, surface areas with increased and lowered chrome content were observed. The effect of chrome on aluminum oxidation is established. The areas enriched with chrome are characterized by prevalence of metallic component of Al_{2p} μ -XPS spectra which corresponds to aluminium in metallic state. The areas which are impoverished by chrome are mainly composed of aluminum oxide and aluminium hydroxides such as gibbsite, diaspore and boehmite.

Keywords: rapid solidification; Al-Cr alloys; scanning photoelectron microscopy; X-ray powder diffraction; hydroxides.

Введение

При применении высокопрочных алюминиевых сплавов в системах хранения газообразного водорода под давлением одним из ключевых аспектов обеспечения безопасности является предотвращение водородного охрупчивания в материалах, контактирующих с агрессивной средой - водородом. Однако механизмы водородного охрупчивания в сплавах алюминия, представляющих коммерческий интерес, до сих пор остаются спорными [1,2]. В связи с этим изучение влияния на захват и диффузию водорода структурно-фазового состояния алюминиевых сплавов, полученных в условиях сверхбыстрой закалки из расплава (СБЗР), представляет практический и научный интерес для ре-

шения проблемы водородного охрупчивания в сплавах на основе алюминия.

Выполненные нами исследования демонстрируют возможность ослабления вредного влияния водорода в алюминиевых сплавах за счет создания высокоэнергетических необратимых ловушек атомов водорода, эффективно удерживающих его в объеме материала. Методом термодесорбционного анализа для быстрозатвердевших (БЗ) фольг АІ и его бинарных сплавов с Сг, который широко применяется для повышения температуры рекристаллизации промышленных материалов, обнаружено, что в роли таких ловушек могут выступать включения оксидов алюминия [3,4]. Изучение влияния сильных обратимых и необратимых ловушек водо-

рода на десорбцию водорода из БЗ алюминиевых сплавов, указывает на то, что их прямая идентификация в микроструктуре, как отмечается авторами работ [5-7], позволит глубже понять механизмы водородного охрупчивания алюминиевых материалов в энергетических технологиях. Поэтому в задачи микроструктурного анализа, выполняемого для понимания изменения поведения водорода в алюминиевых сплавах в условиях высокоскоростной кристаллизации, входит получение информации о химическом составе как отдельных фаз, так и структурных составляющих БЗ образцов.

В настоящей работе в БЗ Al и сплавах Al-Cr исследовано формирование оксида и гидроксидов алюминия методами сканирующей фотоэлектронной спектроскопии (СФЭС) и рентгеноструктурного анализа. Применение СФЭС благодаря использованию синхротронного излучения высокой интенсивности открывает новые возможности для комплексного исследования микроструктуры, химического и фазового состава БЗ алюминиевых сплавов с субмикронным разрешением.

Методика эксперимента

Фольги алюминия (99.9999%) и сплавов Al-1.0; 3.0Cr (ат.%) были получены методом центробежной закалки расплава при частоте вращения медного барабана 1500 об/мин. Скорость охлаждения расплава составляла порядка 10^6 К/с [8]. Толщина фольг была 50-100 мкм, ширина – 5-10 мм.

Исследование структуры и химического состава фольг методом СФЭС было выполнено в двух режимах - режиме визуализации и спектроскопическом режиме микро-рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (микро-РФЭС) - на станции ES-SA синхротрона ELETTRA (Италия). Перед началом анализа для очистки поверхности образцов от избыточного углерода было выполнено травление ионами аргона с энергией 2 кэВ. Диаметр пучка синхротронного излучения был 100 нм. Глубина анализа при энергиях фотонов 650 эВ составила несколько нм, энергетическое разрешение – 0.2 эВ, пространственное разрешение было меньше 0.1 мкм. Фотоэмиссионные спектры обрабатывались после вычитания линии фона, аппроксимированной функцией Ширли [9]. Анализ химического состояния элементов проводили с использованием литературных данных [10-12].

Фазовый состав свежезакаленных и отожженных при 300°C образцов изучали методом рентгеноструктурного анализа 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).

Результаты и обсуждение

На рис. 1а показано типичное СФЭС-изображение участка контактирующей с воздухом поверхности фольги сплава Al-3.0Cr, полученное при записи фотоэмиссионного сигнала Cr2p_{3/2}. Как известно, контраст необработанного изображения отражает как элементный состав поверхности фольги, так и ее морфологию. Поскольку в наиболее ярких и темных областях преобладает вклад рельефа фольги, то это приводит к сильному уси-

лению или ослаблению фотоэмиссионного сигнала из-за локальных изменений угла падения и регистрации. Для того чтобы удалить топографические артефакты и оставить только количественную химическую информацию были применены процедуры обработки изображений, описанные в литературе [13, 14]. На рис. 1б показано обработанное СФЭС-изображение, полученное после вычитания фона, где очевидно, что Cr распределен по поверхности фольг неравномерно. Области, обедненные хромом, визуально имеют вид затемненных.

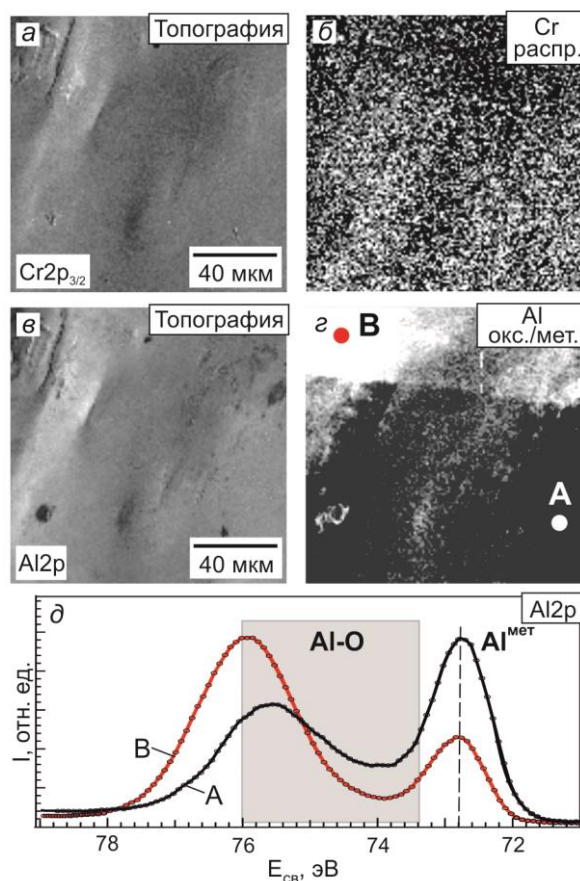


Рис. 1. СФЭС анализ контактирующей с поверхностью медного барабана поверхности фольги сплава Al-3.0Cr: а – СФЭС-изображение Cr2p_{3/2} участка поверхности фольги 130 × 130 мкм²; б – карта распределения Cr в области участка (а); в – СФЭС-изображение Al2p участка (а) поверхности фольги 130 × 130 мкм²; г – карта распределения относительной концентрации окисленного алюминия в области участка (а); д – линия Al2p в микро-РФЭС спектрах от областей А и В (г)

Fig. 1. SPEM analysis of an air-side surface of Al-3.0Cr alloy foil: a – 130 × 130 μm² SPEM image for Cr 2p_{3/2} map; b – Cr/background map of area (a) of the sample; v – 130 × 130 μm² SPEM image for Al 2p map of area (a) of the sample; g – chemical map illustrating the relative local concentration of oxidized aluminium in area (a) of the sample; d - typical Al 2p μ-XPS spectra acquired in areas marked A and B (g)

На необработанных СФЭС-изображениях характерного участка поверхности изучаемой фольги, полученных при записи фотоэмиссионного сигнала Al2p, преобладают те же особенности рельефа, что и на карте Cr (см. рис. 1а и в). Согласно задачам

данного исследования для получения карты распределения Al по поверхности фольги требовалось не только удалить вклад рельефа, но и преобразовать информацию о распределении Al в окисленном состоянии и Al в металлическом состоянии.

Используя хорошо различимые окисидные и металлические компоненты в спектрах Al_{2p}, мы удалили вклад топографии, разделив изображения, полученные при записи сигнала от фотоэлектронов с энергией, соответствующей энергии связи оксида Al и металлического Al соответственно (рис. 1а). Сравнивая карты распределения Cr и оксидированного Al, можно увидеть четкую корреляцию между областями более высокого/низкого содержания Cr и более низкого/высокого содержания оксида Al. Установленный эффект подавления оксидирования алюминия в поверхностных областях фольг, обогащенных хромом, подтверждается микро-РФЭС измерениями, приведенными ниже.

На рис. 1д представлены микро-РФЭС спектры Al_{2p} фольги сплава Al-3.0Cr, записанные в областях поверхности, обозначенных как А и В на рис. 1а, соответственно обогащенных и обедненных хромом. В спектрах наблюдаются две линии: первая с энергией связи равной 72.8 эВ соответствует алюминию в металлическом состоянии и имеет наибольшую интенсивность в спектре, полученном для области А. Вторая линия с положением пика в интервале 73.4-76.0 эВ характерном для Al-O связей, являясь относительно широкой, смещается в область более высоких значений энергии связи при перемещении области анализа из точки А в точку В. Обнаруженное изменение структуры спектров Al_{2p}-уровня при переходе из обогащенной хромом области (кривая А) в обедненную хромом область (кривая В) свидетельствует о том, что, во-первых, в областях, обедненных хромом, преобладающей фазой является оксид алюминия Al₂O₃ с энергией связи 75.7 эВ. Во-вторых, кроме ожидаемых химических соединений – оксидированного и металлического алюминия – в фольгах формируются гидроксиды. Однако установить точную природу гидроксидов алюминия по микро-РФЭС спектрам затруднительно из-за их сложной многокомпонентной структуры, а также противоречивости литературных данных об энергиях связи высокоэнергетического компонент в разложении линий алюминия [10-12]. Поэтому фазовый состав фольг чистого алюминия и его сплавов с хромом в данной работе был дополнительно изучен методом рентгеноструктурного анализа.

Характерные дифрактограммы свежезакаленных и отожженных при температуре 300°C фольг чистого алюминия, а также сплавов Al-Cr приведены на рис. 2. Установлено, что кроме рефлексов Al, дифракционных пиков оксида алюминия α-Al₂O₃ и дополнительных отражений в сплаве Al-3.0Cr, соответствующих фазе Al₇Cr, дифрактограммы образцов содержат рефлексы, соответствующие гиббситу (γ-Al(OH)₃), диаспору (α-AlOOH) и бемиту (γ-AlOOH), штрихдиаграммы которых приведены в нижней части рис. 2. Наличие выраженных рефлексов на дифрактограммах свидетельствуют о кристаллическом строении гидроксидов. Следует отметить, что в отожженных фольгах интенсивность дифракционных отражений гиббсита суще-

ственно снижается, в то время как интенсивность рефлексов бемита возрастает. Полученные данные указывают на то, что гиббсит при отжиге частично преобразуется в бемит. Таким образом, методом рентгеновской дифракции, позволяющим с достаточной точностью определять фазовые переходы различных соединений алюминия в процессе термической обработки, определено, что отжиг при 300°C способствует образованию повышенного количества бемитовой фазы в фольгах.

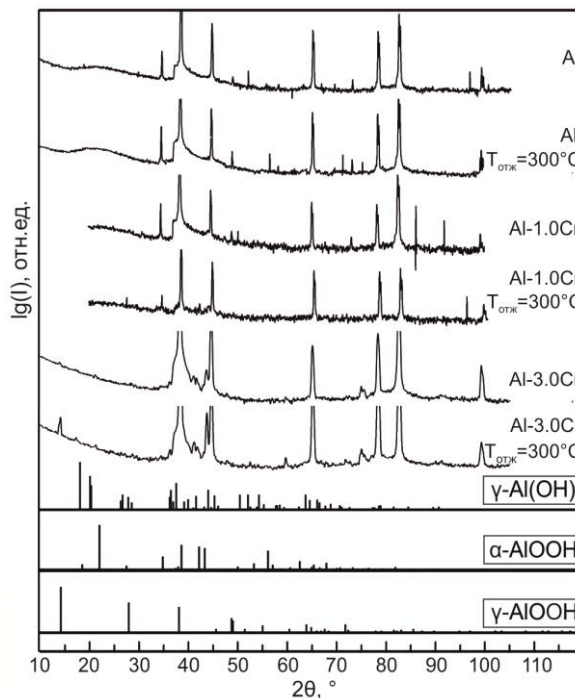


Рис. 2. Дифрактограммы свежезакаленных и отожженных при 300°C фольг чистого Al, а также сплавов Al-Cr

Fig. 2. Diffraction patterns of as-cast and annealed at 300°C foils of pure Al and Al-Cr alloys

В целом данные рентгеноструктурного анализа подтверждают выводы РФЭС о формировании в результате СБЗР гидроксидов алюминия в БЗ алюминия и сплавах Al-Cr. Полученные результаты о химическом и фазовом составе поверхности фольг позволяют в дальнейшем выполнить анализ изменения структурно-фазового состояния БЗ алюминиевых материалов на поверхности и в объеме образцов при термической обработке, применяя современные ядерно-физические методы, с целью установления влияния легирующих элементов и водорода на структуру и свойства сплавов алюминия в условиях гипервысоких скоростей охлаждения.

Заключение

В результате комплексного физико-химического анализа БЗ фольг Al и его сплавов с хромом методами РФЭС с использованием синхротронного излучения и рентгеновской дифракции обнаружена зависимость фазового состава поверхности образцов от содержания хрома. Полученные при высокоскоростной кристаллизации фольги характеризуются неоднородным распределением хрома по по-

верхности образцов. Относительная доля оксида и гидроксидов алюминия, включая тригидроксид алюминия гиббсит и оксигидроксиды алюминия бемит и диаспор, возрастает в областях с пониженным содержанием хрома. Напротив, повышенное содержание хрома подавляет окисление алюминия. Получено, что в результате отжига при 300°C гиббсит частично преобразуется в бемит.

Благодарности

Работа частично поддержана Международным центром теоретической физики им. А. Салама (ICTP, грант № SMR 2424). Исследования методом СФЭС были выполнены в рамках проекта № 20120120 на источнике синхротронного излучения ELETTRA (станция ESCA, Триест, Италия).

Библиографические ссылки

1. Qin W., Szpunar J.A. A general model for hydrogen trapping at the inclusion-matrix interface and its relation to crack initiation. *Philosophical Magazine* 2017;97(34):1-21.
2. Yamabe J., Matsuoka S., Murakami Y. Surface coating with a high resistance to hydrogen entry under high-pressure hydrogen-gas environment. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 38:1 141–1154.
3. Tashlykova-Bushkevich I.I., Amati M., Alemán B., Sezen H., Gregoratti L., Kiskinova M. Hydrogen behavior in AlCr alloys: synchrotron-based photoelectron microscopy of the rapidly solidified structure. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016; 41: 9100-9107.
4. Tashlykova-Bushkevich I.I., Horikawa K., Itoh G. The role of Cr in H desorption kinetics in rapidly solidified. *Al. Mater. Sci. Forum* 2014; 783-786: 264-269.
5. Thankachan T., Prakash K.S., Pleass C.D., Rammasamy D., Prabakarand B., Jothi S. Artificial neural network to predict the degraded mechanical properties of metallic materials due to the presence of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 2017; 42(47): 28612-28621.
6. Shen S., Song X., Li Q., Li X., Zhu R., Yang G. A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of Jethete M152 martensitic stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* 2019; 740-741: 243-251.
7. Zheng W., He Y., Yang J., Gao Z. Hydrogen diffusion mechanism of the single-pass welded joint in welding considering the phase transformation effects. *J. Manuf. Processes* 2018; 36: 126-137.
8. Мирошниченко, И.С. Закалка из жидкого состояния. Москва: Металлургия; 1982. 168 с.
9. Shirley D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* 1972; 5: 4709-4714.
10. Wagner C.D., Passoja D.E., Hillery H.F., Kinisky T.G., Six H.A., Jansen W.T., et al. Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum-oxygen and silicon-oxygen compounds. *J. Vac. Sci. Technol.* 1982; 21: 933-944.
11. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp.; 1992. 261 p.
12. Sedláček L., Matolínová I., Veltruská K., Matolín V. Study of Pd-Al interactions on Pd/AlOx/Al systems during CO adsorption and desorption cycles: XPS and LEIS. *Surf. Sci.* 2004; 566-568: 1035-1039.
13. Gregoratti L., Barinov A., Benfatto E., Cautero G., Fava C., Lacovig P., et al. 48-Channel electron detector for photoemission spectroscopy and microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* 2004;75:64-68.
14. Gregoratti L., Marsi M., Cautero G., Kiskinova M., Morrison G.R., Potts A.W. Spectromicroscopy of interfaces with synchrotron radiation: multichannel data acquisition. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 2001;467-468:884-888.

References

1. Qin W., Szpunar J.A. A general model for hydrogen trapping at the inclusion-matrix interface and its relation to crack initiation. *Philosophical Magazine* 2017;97(34):1-21.
2. Yamabe J., Matsuoka S., Murakami Y. Surface coating with a high resistance to hydrogen entry under high-pressure hydrogen-gas environment. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013; 38: 1141–1154.
3. Tashlykova-Bushkevich I.I., Amati M., Alemán B., Sezen H., Gregoratti L., Kiskinova M. Hydrogen behavior in AlCr alloys: synchrotron-based photoelectron microscopy of the rapidly solidified structure. *Int. J. Hydrogen Energy* 2016; 41: 9100-9107.
4. Tashlykova-Bushkevich I.I., Horikawa K., Itoh G. The role of Cr in H desorption kinetics in rapidly solidified. *Al. Mater. Sci. Forum* 2014; 783-786: 264-269.
5. Thankachan T., Prakash K.S., Pleass C.D., Rammasamy D., Prabakarand B., Jothi S. Artificial neural network to predict the degraded mechanical properties of metallic materials due to the presence of hydrogen. *Int. J. Hydrogen Energy* 2017;42(47): 28612-28621.
6. Shen S., Song X., Li Q., Li X., Zhu R., Yang G. A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of Jethete M152 martensitic stainless steel. *Mater. Sci. Eng. A* 2019;740-741:243-251.
7. Zheng W., He Y., Yang J., Gao Z. Hydrogen diffusion mechanism of the single-pass welded joint in welding considering the phase transformation effects. *J. Manuf. Processes* 2018; 36: 126-137.
8. Miroshnichenko, I.S. Zakalka iz zhidkogo sostojanija [Quenching from liquid state]. Moscow: Metallurgiya; 1982. 168 p. (In Russian).
9. Shirley D.A. High-resolution X-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B* 1972; 5: 4709-4714.
10. Wagner C.D., Passoja D.E., Hillery H.F., Kinisky T.G., Six H.A., Jansen W.T., et al. Auger and photoelectron line energy relationships in aluminum-oxygen and silicon-oxygen compounds. *J. Vac. Sci. Technol.* 1982; 21: 933-944.
11. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corp.; 1992. 261 p.
12. Sedláček L., Matolínová I., Veltruská K., Matolín V. Study of Pd-Al interactions on Pd/AlOx/Al systems during CO adsorption and desorption cycles: XPS and LEIS. *Surf. Sci.* 2004; 566-568: 1035-1039.
13. Gregoratti L., Barinov A., Benfatto E., Cautero G., Fava C., Lacovig P., et al. 48-Channel electron detector for photoemission spectroscopy and microscopy. *Rev. Sci. Instrum.* 2004; 75: 64-68.
14. Gregoratti L., Marsi M., Cautero G., Kiskinova M., Morrison G.R., Potts A.W. Spectromicroscopy of interfaces with synchrotron radiation: multichannel data acquisition. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 2001; 467-468: 884-888.