

## ИЗУЧЕНИЕ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ Al-Co С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОННОЙ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И УСКОРЕННЫХ ИОНОВ ГЕЛИЯ

И.И. Ташлыкова-Бушкевич<sup>1)</sup>, Е.С. Гутько<sup>2)</sup>, В.Г. Шепелевич<sup>2)</sup>, Е.Ю. Василевич<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Учреждение образования "Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники", ул. П. Бровки 6, 220027, г. Минск, Беларусь, e-mail: iya\_tb@mail.ru ,

<sup>2)</sup> Белорусский государственный университет, пр. Ф. Скорины 4, 220050 г. Минск, Беларусь

Быстрозатвердевшие сплавы Al-Co, содержащие 0.3-2.4Co (ат.%), исследовались методами РОР, ОЭС, рентгеноструктурного анализа и измерения микротвердости на приборе ПМТ-3. Определено, что основной фазой сплавов является пересыщенный  $\alpha$ -твердый раствор, который распадается при отжиге в интервале температур 100 °C -175 °C. Получено, что микротвердость фольг повышается при легировании кобальтом и для сплава Al-2.4Co достигает 526 МПа. Установлено методом РОР, что распределение кобальта в фольгах сплавов Al-Co имеет немонотонный характер. Концентрация кобальта в тонком приповерхностном слое выше, чем в объеме в 2-5 раз в сплавах Al-2.4Co и Al-0.3Co соответственно. Полученные результаты указывают на предпочтительность сочетания методов анализа ОЭС и РОР при изучении поверхности сплавов алюминия, получаемых при неравновесных условиях.

### Введение

В настоящее время методы сверхбыстрой заковки из расплава получили широкое применение, поскольку позволяют по сравнению с материалами, получаемыми традиционными способами литья, модифицировать характеристики существующих систем сплавов, а также развивать новые композиции сплавов [1]. Переходные элементы, такие как кобальт, широко используются в сплавах в различных комбинациях с алюминием, потому что они позволяют увеличить прочность и объемный модуль упругости [2]. В данной работе с применением методов РОР, оже-электронной спектроскопии (ОЭС), рентгеноструктурного анализа, изотермического и изохронного отжига и измерения микротвердости исследованы структура, фазовый состав, термическая стабильность и микротвердость сплавов Al-Co.

### Методы исследования

Сплавы Al-0.3; 0.6; 1.2; 2.4Co (ат. %) были получены сплавлением смеси компонентов в индукционной печи. Методика получения быстрозатвердевших (БЗ) фольг (скорость охлаждения расплава была не ниже 10° K/c) описана в [3, 4]. Эксперименты по изучению состава методом РОР фольг сплавов Al-0.3Co (1) и Al-2.4Co (2) толщиной 30-60 мкм были проведены при условиях  $E=1.4$  МэВ,  $\theta_1=0^\circ$ ,  $\theta_2=10^\circ$ ,  $\theta=170^\circ$  и  $E=2.0$  МэВ,  $\theta_1=0^\circ$ ,  $\theta_2=20^\circ$ ,  $\theta=160^\circ$  соответственно. Поскольку глубинное разрешение анализа в методе РОР может быть оптимизировано изменением геометрических характеристик системы мишень-пучок анализирующих ионов, то дополнительно был снят спектр обратного рассеяния (ОР) для сплава Al-0.3Co (1.1) при геометрии пучка ионов гелия  $\theta_1=40^\circ$ ,  $\theta_2=10^\circ$ ,  $\theta=170^\circ$ . Распределение кобальта по глубине сплава Al-2.4Co с помощью метода ОЭС определяли, используя распыление поверхности фольг ионами аргона с энергией 3.5 кэВ. Количественный анализ проводился по методу чистых стандартов. Максимальное значение погрешности определения состава обоими методами составляло 10 % и 30 % соответственно. Рентгеноструктурный анализ сплавов выполнялся на дифрактометре ДРОН-3 в медном излучении

( $U=30$  кВ,  $I=20$  мА). Для исследования изменения свойств Al при введении кобальта в зависимости от его концентрации в нашей работе измерялась микротвердость образцов полученных сплавов. Измерения проводились на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Термическую стабильность сплавов исследовали с применением рентгеноструктурного анализа в сочетании с изучением изменения при изохронном и изотермическом отжигах микротвердости. Изотермический отжиг проводили при постоянных температурах в течение часа при каждой температуре. Изохронный отжиг фольг проводился от комнатной температуры до 640 °C через 30-40 °C с выдержкой 20 мин при каждой температуре. Относительная погрешность в измерении микротвердости при применении прибора ПМТ-3 не превышала 4 %.

### Обсуждение результатов

На рис. 1 приведены энергетические спектры ОР от фольг сплавов Al-0.3; 2.4Co. Соответствующие графики распределения кобальта в сплавах, полученные с помощью РОР и ОЭС показаны на рис. 2. Спектры ОР характеризуются наличием сигнала от кобальта в виде пика, что свидетельствует о неравномерном содержании по глубине кобальта, а также об увеличении его концентрации на поверхности фольг, рис. 1, 2. Содержание кобальта в тонком приповерхностном слое (0.02 мкм) растет с повышением расчетной концентрации в сплаве и составляет 1.4 ат. % и 2.0 ат. % соответственно. В связи с разными условиями снятия спектров ОР сигналы от алюминия и кобальта на спектрах от сплава Al-0.3Co и сплава Al-2.4Co не совпадают. Как следует из сравнения спектров (1) и (1.1), при улучшении глубинного разрешения распределение кобальта количественно и качественно остается неизменным. Средняя экспериментально измеренная методом РОР концентрация кобальта в первом и втором сплаве равна 0.3 ат. % и 0.9 ат. % в приповерхностном слое толщиной от 0.05 мкм до 0.5 мкм и 0.8 мкм соответственно. Обнаруженный характер распределения легирующего элемента кобальта в сплавах подобен установленному нами в [4-6] распределению легирующих

элементов Fe, Cu, Sb и Ge в БЗ бинарных сплавах алюминия.

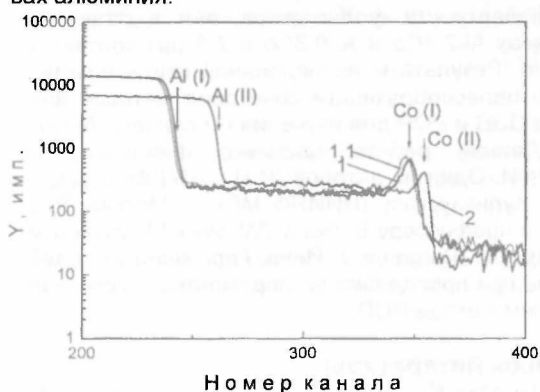


Рис. 1. Спектр обратного рассеяния ионов гелия на фольгах сплава Al-0.3Co (1, 1.1) и сплава Al-2.4Co (2)

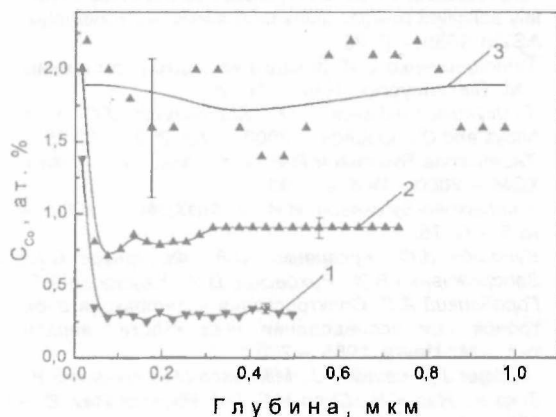


Рис. 2. Графики распределения по глубине фольг кобальта, определенные методом РОР в сплавах Al-0.3Co (1) и Al-2.4Co (2) и методом ОЭС в сплаве Al-2.4Co (3)

С помощью метода ЭОС установлено, что на поверхности (до 0.1 мкм) фольг присутствуют кислород и углерод. Их концентрация в среднем составляет около 24 ат. % и 9 ат. % соответственно. Кобальт в сплаве Al-2.4Co распределен в пределах погрешности равномерно по глубине фольг в поверхностном слое толщиной до 1.0 мкм, рис. 2. В среднем его концентрация составляет ~1.7 ат. %. Заметим, при количественном определении содержания химического элемента методом ОЭС его концентрация задается относительно других элементов, принимая, что суммарное количество атомов заданных элементов равно 100 % [7]. Поэтому отсутствие на оже-спектре в тонком приповерхностном слое образца пика концентрации кобальта по сравнению с данными метода РОР (рис. 2), по-видимому, можно объяснить тем, что метод ОЭС дополнительно определяет содержание углерода и кислорода в этом слое, а также обладает низким глубинным разрешением. Известно, что в некоторых БЗ алюминиевых сплавах [8], как и в изученных нами сплавах Al-Co, методом РОР кислород на поверхности образцов не детектируется. Необходимо также учитывать, что если метод РОР особенно чувствителен к тяжелым элементам, позволяя иссле-

довать распределение малых концентраций растворенных элементов вплоть до 0.001 ат. %, то эффективность анализа атомов легких элементов методом ОЭС выше, чем тяжелых [9]. Завышение методом ОЭС в 1.9 раза средней концентрации легирующего элемента в сплаве Al-2.4Co возможно вызвано тем, что для профилирования компонентов сплава по глубине фольги поверхность образца распыляется ионами аргона. При этом состав образца может изменяться из-за переосаждения материала в процессе распыления, эффекта внедрения отдельных легких компонентов в матрицу, а также избирательного распыления, поскольку атомы разных элементов имеют разную скорость удаления с поверхности [7, 9].

Рентгеноструктурный анализ фольг сплавов Al-Co показал, что основной фазой является пересыщенный твердый раствор на основе алюминия. При изотермическом отжиге при 165 °C появляются дополнительные дифракционные линии с межплоскостными расстояниями 0,383, 0,258, 0,224, 2,11, 0,205, 0,192 и 0,186 нм, которые принадлежат соединению Al<sub>3</sub>Co<sub>2</sub> [10].

Найдено, что наиболее сильный прирост микротвердости фольг сплавов наблюдается в области малых (до 1.2 ат. %) концентраций кобальта. Введение 0.3Co повышает микротвердость образцов по сравнению с фольгами чистого алюминия (213 МПа) в ~2 раза. При увеличении содержания кобальта до 2.4 ат. % наблюдается рост микротвердости, составляющий ~8 % по сравнению со сплавом Al-0.3Co, рис. 3а.

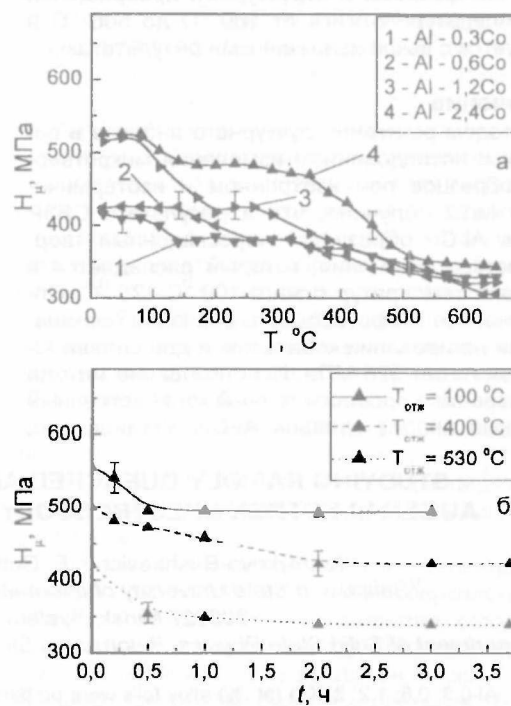


Рис. 3. Изменение микротвердости  $H_p$  при изохронном отжиге сплавов Al-Co (а). Изменение микротвердости  $H_p$  сплава Al-2.4Co после изотермического отжига (б)

На рис. 3а представлена зависимость изменения микротвердости сплавов Al-Co от температуры изохронного отжига. Получено, что микро-

твердость остается практически неизменной до 100 °C и уменьшается при более высоких температурах отжига. Наблюдаются два этапа изменения микротвердости: в интервале температур 100 °C-175 °C и 350 °C-500 °C соответственно. Первый этап целесообразно связать с распадом пересыщенного твердого раствора, при котором происходит выделение равновесной фазы  $Al_3Co_2$ , что подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа. Вторым этапом снижения микротвердости обусловлен коалесценцией частиц второй фазы и протеканием рекристаллизационных процессов. Известно, что отжиг БЗ сплава Al-2.4Co при 450 °C вызывает преципитацию фазы  $Al_3Co_2$  в виде пластинок [11].

Зависимости микротвердости фольг сплава Al-2.4Co от температуры нагрева при изотермическом отжиге показаны на рис. 3б. Степень разупрочнения сплава при температурах отжига 100 °C, 400 °C и 530 °C составляет 18 %, 15 % и 10 % соответственно. Следовательно, изменение микротвердости сплава при отжиге при 530 °C пренебрежимо мало, так как практически находится в пределах погрешности. Такие факторы, как коагуляция выделений, замена менее стабильных выделений более стабильными, потеря когерентности выделений, обеднение матричного твердого раствора легирующим элементом приводят к снижению твердости материала [12, 13]. Поэтому наблюдаемое нами снижение микротвердости фольг в течение отжига в исследованном интервале температур свидетельствует о наличии фазовых и структурных превращений при температуре отжига от 100 °C до 500 °C и согласуется с выше изложенными результатами.

### Заключение

Методом рентгеноструктурного анализа в сочетании с исследованием изменения микротвердости образцов при изохронном и изотермическом отжиге получено, что в результате СБЗР сплавов Al-Co образуется пересыщенный твердый раствор алюминия, который распадается в интервале температур отжига 100 °C-175 °C. Определено, что микротвердость образцов повышается при легировании кобальтом и для сплава Al-2.4Co достигает 526 МПа. Использование метода РОР позволило провести точный количественный послойный анализ сплавов Al-Co. Установлено,

что распределение кобальта в БЗ сплавах Al-Co имеет немонотонный характер. Его содержание на поверхности фольг выше, чем в объеме в сплавах Al-2.4Co и Al-0.3Co в 2-5 раз соответственно. Результаты исследований свидетельствуют о целесообразности сочетания методов анализа ОЭС и РОР для изучения БЗ сплавов Al-Co.

Данная работа частично финансируется БРФФИ. Один из авторов (И.И. Т.-Б.) благодарен В.С. Куликаускасу (НИИЯФ МГУ, г. Москва, Россия) и профессору В. Вешу (W. Wesch) (университет им. Ф. Шиллера, г. Йена, Германия) за содействие при проведении экспериментов с использованием метода РОР.

### Список литературы

1. Lavermia E.J., Ayers J.D., Srivatsan T.S. // Intern. Mater. Rev. – 1992. – Vol. 37. – P. 1.
2. Sater J.M., Sanders T.H.Jr., Garrett R.K.Jr. "Characterization of rapidly solidified materials", Rapidly solidified powder aluminium alloys. – Philadelphia: ASTM, 1986. – P. 83.
3. Мирошниченко С.И. Закалка из жидкого состояния. – М.: Металлургия, 1982. – 168 с.
4. Tashlykova-Bushkevich I.I., Shepelevich V.G. // J. Alloys and Compounds. – 2000. – Vol. 299. – P. 205.
5. Ташлыкova-Бушкевич И.И., Шепелевич В.Г. // ФизХОМ. – 2000. – № 4. – С. 99.
6. Ташлыкova-Бушкевич И.И. // ФизХОМ. – 2002. – № 5. – С. 76.
7. Кулешов В.Ф., Кухаренко Ю.А., Фридрихов С.А., Запороженко В.И., Раховский В.И., Наумов А.Г., Городецкий А.Е. Спектроскопия и дифракция электронов при исследовании поверхности твердых тел. – М.: Наука, 1985. – 290 с.
8. Böttiger J., Chevallier J., Mikkelsen N.J., Nielsen S.K., Torp B., Rao K.V., Chen H.S. // J. Physical Rev. B. – 1986. – Vol. 33, № 6. – P. 4367.
9. Карет Ж.Д., Фейербахер Б., Фиттон Ф., Фройцхейм Х., Хенцлер М., Ибах Х., Кишнер Й., Руа Д. Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности. – Рига: Зинате, 1980. – 315 с.
10. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: Справочник. – Т. 2. – М.: Металлургиздат, 1962. – 609 с.
11. Tendeloo G.V., Menon J., Suryanarayana C. // J. Materials Research. – 1987. – Vol. 2, № 5. – P. 547.
12. Тофпенев Р.Л. Разупрочняющие процессы в стареющих сплавах. – Минск, 1979. – 184 с.
13. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – М.: Металлургия, 1978. – 329 с.

### STUDYING RAPIDLY QUENCHED Al-Co ALLOYS WITH APPLICATION OF AUGER ELECTRON SPECTROSCOPY AND ACCELERATED IONS OF HELIUM

I. Tashlykova-Bushkevich<sup>1)</sup>, E. Gutko<sup>2)</sup>, V. Shepelevich<sup>2)</sup>, E. Vasilevich<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki Str. 6, 220027 Minsk, Byelarus, e-mail: iya\_tb@mail.ru,

<sup>2)</sup>Department of Solid State Physics, Belorussian State University, Scoryna Ave. 4, 220050 Minsk, Byelarus

Al-0.3; 0.6; 1.2; 2.4Co (at. %) alloy foils were prepared by the rapid-quenching method using a single copper roll and its microstructure, phase composition and thermal stability were studied by using RBS, AES and X-ray analysis methods. Microhardness of the foils was measured using PMT-3 apparatus. The results show that the rapidly quenched Al-Co alloys consist of supersaturated solid solution which is stable with the heat treatment temperature up to 100 °C-175 °C and thereafter an intermetallic phase  $Al_3Co_2$  precipitates. The microhardness is found to increase with the cobalt content up to 526 MPa for the Al-2.4Co alloy. The RBS technique allowed us to detect that the cobalt depth distribution is irregular. The cobalt surface concentration of Al-2.4Co and Al-0.3Co alloys is more than bulk value in 2-5 times respectively. The obtained results of microstructure testify to expediency at studying surface of aluminium alloys received under nonequilibrium conditions, combinations of analysis methods AES and RBS.