

КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОСТАВ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ Al-Fe, ИЗУЧЕННЫХ МЕТОДОМ POP

И.И. Ташлыкова-Бушкевич¹⁾, О.В. Рябухин²⁾, Ф.Г. Нешов²⁾, О.В. Падерина²⁾,
П.Н. Черных³⁾, В.Г. Шепелевич⁴⁾

¹⁾Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники”,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь, e-mail: iya_tb@mail.ru ,

²⁾Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
ул. Мира 19, 620002 Екатеринбург, Россия, ³⁾НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына,
МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д. 1, стр. 5, 119991 Москва,

⁴⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь

Методом резерфордовского обратного рассеяния (POP) исследовано изменение пространственного распределения сопутствующей примеси кадмия по глубине быстрозатвердевших (БЗ) фольг сплава Al-0.2 ат % Fe при изотермических отжигах. Средняя измеренная концентрация кадмия в фольгах составляла 0.04-0.08 ат % в зависимости от поверхности анализа. В интервале температур отжига 150-500°C установлено обогащение тонких приповерхностных слоев (60 нм) фольг кадмием. Анализ профилей перераспределенных примесных атомов демонстрирует тот факт, что кадмий диффундирует из объема к поверхности образцов, достигая 1.9 ат % при повышении температуры отжига до 500°C.

Введение

Использование в настоящее время современных методов модификации и синтеза материалов высокоскоростным затвердеванием расплавов (ВЗР) позволяет получать алюминиевые сплавы в особом структурном состоянии по сравнению с традиционными металлургическими процессами. Известно, что структурные наноразмерные особенности БЗ алюминиевых сплавов вызывают изменение таких макроскопических свойств материалов, как, например, микротвердость, жаропрочность, водородное охрупчивание и др. Поэтому информация, необходимая для понимания механизмов формирования БЗ структур, лежит в области наномасштабов. Однако необходимо отметить, что количественное описание микроструктурных изменений при поверхностной сегрегации в БЗ сплавах усложняется малым количеством надежных экспериментальных данных [1-3]. Поэтому изучение особенностей пространственного распределения растворенных элементов в сплавах алюминия после ВЗР, включая механизмы захвата легирующих примесей в них, является актуальной проблемой физики конденсированного состояния и водородного материаловедения.

Данная работа представляет продолжение исследований локально-неравновесного массопереноса в бинарных сплавах алюминия в условиях ВЗР. Ранее при исследовании микроструктуры приповерхностных слоев БЗ фольг бинарных сплавов алюминия [3,4] нами впервые было обнаружено, что данные БЗ материалы характеризуются немонотонными глубинными концентрационными профилями атомов растворенных элементов. Было установлено, что в литых массивных образцах такой эффект не наблюдается. Отдельно для БЗ сплавов Al-Co и Al-Cu также было показано, что поверхностный состав фольг очень чувствителен к чистоте образцов и зависит от условий обработки. Поэтому в настоящей работе нами выполнен анализ послойного композиционного состава фольг сплавов Al-Fe с целью изучения захвата примесей и их перераспределения при термообработке БЗ материалов.

Методика эксперимента

Сплав Al-0.2 Fe (ат %) был получен сплавлением смеси компонентов в индукционной вакуумной электропечи. Фольги были приготовлены методом центробежной закалки расплава на внутренней поверхности медного цилиндра, скорость охлаждения расплава была не ниже 10^6 К/с. Условия экспериментов ВЗР подробно описаны нами в [3]. Толщина БЗ фольг составляла 30-60 мкм, ширина - 5-10 мм. Образцы были подвергнуты изотермическому отжигу при температурах $T_{отж}$ 150, 220 и 500 °C в течение 2 часов.

Элементный состав полученных фольг был изучен методом рентгенофлуоресцентного (РФА) анализа на спектрометре Thermo Electron QUANT'X XRF в медном излучении при значении анодного напряжения 40 кВ. Установлено, что в сплаве Al-0.2 Fe, основными элементами которого являются алюминий и железо, присутствует техническая примесь кадмия. Рис. 1 демонстрирует характерные линии кадмия ($K\alpha_1$ и $K\alpha_2$), которые наблюдаются в РФА спектрах фольг.

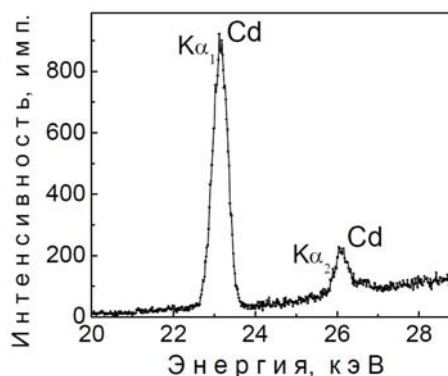


Рис. 1. РФА спектр фольги сплава Al-0.2 Fe. Показано положение $K\alpha_{1,2}$ линий примеси кадмия.

Послойный композиционный анализ образцов был выполнен с применением метода POP ускоренных ионов гелия ^4He с энергией 3.0 МэВ при угле обратного рассеяния $\theta=135^\circ$. Подробное описание методики POP экспериментов изложено в [5]. Интерпретация спектров POP проводилась

сравнением экспериментальных данных с модельными спектрами, полученными с помощью программы SIMNRA [8]. Разрешение детектирующей системы по энергии было не хуже 40 кэВ, что обеспечило послойный анализ сплавов с точностью 0.06 мкм. Относительная погрешность определения концентрации элементов в образцах рассчитывалась, как $(N_i)^{1/2}/N_i$, где N_i – число импульсов сигнала от элемента i . Таким образом, относительная погрешность определения концентрации железа в фольгах не превышала 15%. Для примеси кадмия в исходных образцах погрешность определения ее концентрации была около 25%. Для отожженных сплавов, где детектируемое содержание кадмия превышало 1.0 ат %, погрешность составляла 5-10%.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1а, б приведены энергетические спектры РОР от свежезакаленных фольг сплава Al-0.2 Fe, а также отожженных образцов. Получено, что для обеих поверхностей фольг максимум концентрации легирующего элемента располагается вблизи поверхности. Содержание железа в тонких приповерхностных слоях (60 нм), контактирующих с подложкой (поверхность А) и воздухом (поверхность Б), составляет 0.6 и 0.5 ат % соответственно. Особенности такого рода профилей распределения железа в сплавах Al-Fe были исследованы ранее [6,7], и не являются предметом детального изучения данной работы.

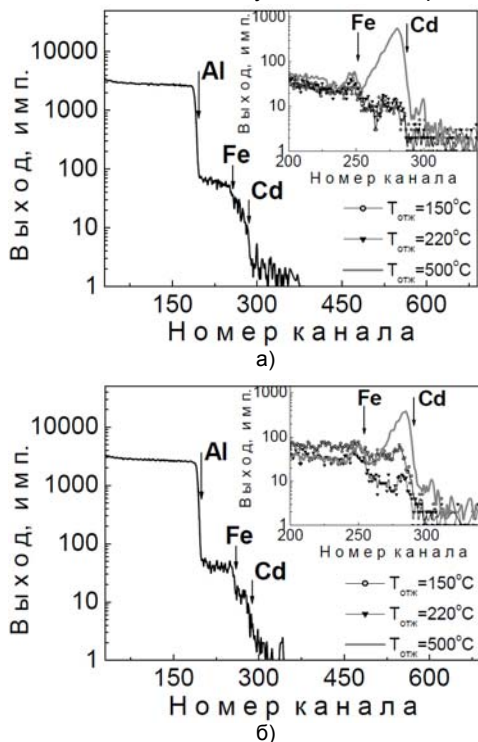


Рис. 2. Спектры РОР ионов ^4He $E=3.0$ МэВ от свежезакаленных и отожженных фольг сплава Al-0.2 Fe: поверхность А (а) и поверхность Б (б) соответственно.

Как дополнительно определено, экспериментальные спектры РОР от сплава Al-Fe содержат сигнал от тяжелой примеси кадмия в виде ступеньки в области 290 канала, что свидетельствует

о наличии кадмия в приповерхностных слоях фольг, рис. 1. По-видимому, кадмий присутствует в сплавах как примесь железа технической чистоты. Действительно, на спектрах РОР от фольг чистого Al сигналы от тяжелых примесей отсутствуют [3]. Анализ спектров показывает, что данная примесь распределена практически равномерно в изученных областях поверхностей образцов. При этом в тонких приповерхностных слоях А и Б фольг содержится 0.04 и 0.03 ат % Cd соответственно. Средняя измеренная методом РОР концентрация кадмия вблизи поверхностей А и Б (область толщиной до 0.5 мкм) составляет 0.08 и 0.04 ат % соответственно.

Изотермический отжиг фольг сплава Al-Fe приводит к изменению их микроструктуры. Согласно данным моделирования, представленным на рис. 3, определено, что отжижки при 150 и 220°C практически не влияют на характер глубинного распределения кадмия вблизи поверхности А. Однако следует отметить, что вблизи поверхности Б фольг, отожженных при 150°C, наблюдается обогащение приповерхностной области: концентрация кадмия возрастает в 5 раз и составляет 0.15 ат %. Увеличение температуры отжига до 220°C приводит к снижению содержания примеси в детектируемой области поверхности Б. Профили кадмия вблизи контактной поверхности фольг до и после отжига при 220°C подобны.

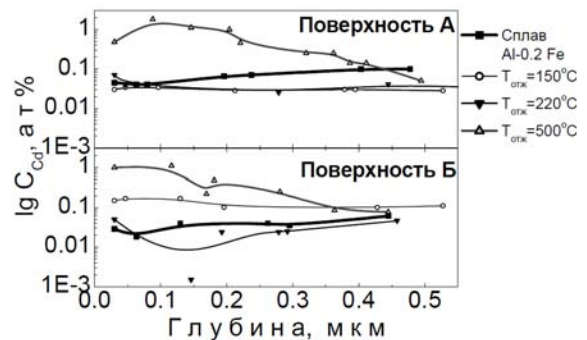


Рис. 3. Изменение глубинных профилей распределения примеси кадмия при отжиге фольг сплава Al-0.2 Fe.

Обнаружено, что в результате отжига при 500°C концентрация кадмия на поверхности фольг резко возрастает. Глубинные профили кадмия имеют более сложную форму и отличаются от ранее рассмотренных кривых. Как видно на рис. 3, отличие содержания примеси в тонких приповерхностных слоях А и Б составляет 2 раза. Наибольшее содержание примеси установлено для тонкого приповерхностного слоя Б (1.0 Cd). Кроме того, после отжига при 500°C максимумы профилей распределения вблизи обеих поверхностей А и Б смещаются на глубину 0.1 мкм, где концентрация кадмия достигает 1.9 ат %.

Проведенные ранее исследования показали, что слабелегированные сплавы Al-Fe, полученные центробежной закалкой из расплава, являются микрокристаллическими и состоят из пересыщенного твердого раствора на основе алюминия [7]. Легирование алюминия железом измельчает структуру фольг. Как было определено для сплава Al-0.3 Fe, размер зерен поверхностей А и

Б составляет 2-5 и 1-3 мкм соответственно. Диаметр анализирующего пучка ускоренных ионов в выполненных экспериментах РОР был 1.8 мкм. Это позволяет заключить, что распределение компонентов усреднялось по площади поверхности фольг, охватывающей до 10^3 зерен.

Установленное в настоящем исследовании неоднородное распределение легирующего и примесного элементов по толщине сплава Al-Fe свидетельствует о разнице микроструктур в окрестности обеих поверхностей БЗ образца и внутри него. Данный эффект, по-видимому, вызван действием поверхности фольг и границ зерен как стоков для комплексов закалочные вакансии-атомы растворенных элементов и наблюдался нами ранее в БЗ бинарных сплавах алюминия Al-Ti; V; Mn; Fe; Co; Ni; Cu; Zn; Ge; Sb [3]. Вероятная причина количественного изменения состава слоев вблизи поверхностей А и Б – снижение скорости охлаждения, степени переохлаждения расплава и скорости его затвердевания в течение кристаллизации фольг [8].

Действительно, известно, что за счет высоких скоростей охлаждения процессы кристаллизации при ВЗР протекают в локально-неравновесных условиях, α -твердый раствор пересыщен не только легирующими элементами, но и вакансиями. При этом закалочные вакансии способны образовывать комплексы атом растворенного элемента – вакансии и диффундировать, следовательно, вместе с легирующим элементом или примесью [9,10]. С другой стороны, отметим, что при изучении закономерностей кинетик десорбции водорода из БЗ Al и его сплавов [11] нами было впервые обнаружено, что в результате легирования роль вакансий как ловушек водорода снижается, что также согласуется с представленными РОР результатами о формировании комплексов вакансии – атомы растворенных элементов.

Обнаруженный аномальный рост количества примеси кадмия на поверхности фольг с ростом температуры отжига согласуется с установленными ранее закономерностями перераспределения примеси сурьмы в БЗ сплавах Al-Fe, а также примеси висмута в БЗ сплаве Al-Si-Ti [7,12]. В работе [13] по отжигам БЗ квазикристаллического сплава Al-Mn сообщается о диффузии ионно-имплантированной примеси платины на поверхность образцов. Таким образом, перераспределение кадмия в отожженных фольгах сплава Al-

Fe можно объяснить диффузией примеси из объема образцов на их поверхность. Однако при этом отметим, что концентрация легирующего элемента железа на поверхности фольг снижается из-за его диффузии в объем образцов при отжиге [6].

Заключение

Послойный элементный анализ БЗ сплава Al-0.2 Fe с примесью кадмия выполнен методом РОР в сочетании с компьютерным моделированием. Поверхностная сегрегация примесных атомов в сплаве исследована в интервале температур отжига 150-500°C. Получено, что приповерхностные области фольг характеризуются неоднородным распределением растворенных элементов. Содержание железа и примеси кадмия достигает 0.6 и 0.04 ат % в тонких приповерхностных слоях фольг. В результате повышения температуры отжига до 500°C происходит перераспределение компонентов на поверхности фольг. Кадмий диффундирует из объема фольг к обеим поверхностям. Максимум концентрации кадмия на глубине 0.1 мкм составляет 1.9 ат %.

Список литературы

1. Boettinger W.J., Coriell S.R., Karma A., Kurz W., Rappaz M., Trivedi R. // *Acta Mater.* – 2000. – 48. – P.43.
2. Hoekstra J.G., Quadri S.B., Scully J.R., Fitzgerald J.M. // *Adv. Eng. Mater.* – 2005. – 7. – P. 805.
3. Tashlykova-Bushkevich I.I. // *Aluminium alloys: Proc. 12th Int. Conf. – Yokohama (Japan), 2010.* – P. 1800.
4. Shepelevich V., Tashlykova-Bushkevich I. // *Mater. Sci. Forum.* – 1997. – 248-249. – P.385.
5. Черных П.Н., Чеченин Н.Г. Методика ионно-пучкового анализа на ускорителе HVEE AN-2500. – М.: МГУ. – 2011. – 41 с.
6. Ташлыкова-Бушкевич И.И., Шепелевич В.Г. // *ФХОМ.* – 1999. – 6. – С. 73.
7. Ташлыкова-Бушкевич И.И., Гутько Е.С., Шепелевич В.Г., Барайшук С.М. // *Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед.* – 2008. – 4. – С. 69.
8. Nagashio K., Kuribayashi K. // *Acta Mater.* – 2006. – 54. – P.2353.
9. Haas M., Hosson J.Th.M. // *Scripta Mater.* – 2001. – 44. – P.281.
10. Brokman A. // *Acta metall.* – 1987. – 35. – P. 307.
11. Tashlykova-Bushkevich I.I., Itoh G., Shepelevich V.G., Shikagawa T. // *Mater. Trans.* – 2011. – 52. – P. 895.
12. Tashlykova-Bushkevich I.I. // *Vacuum.* – 2005. – 78. – P.529.
13. Böttiger J., Chevallier J., Mikkelsen N.J., Nielsen S.K., Torp B., Rao K.V., Chen H.S. // *Physical Rev. B.* – 1986. – 33. – P. 4367.

COMPOSITE STRUCTURE OF RAPIDLY SOLIDIFIED Al-Fe ALLOYS STUDIED BY RBS TECHNIQUE

I. Tashlykova-Bushkevich¹⁾, O. Ryabuhin²⁾, F. Neshov²⁾, O. Paderina²⁾, P.N. Chernyh³⁾, V.G. Shepelevich⁴⁾

¹⁾Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki Str. 6, 220013 Minsk, Belarus, email: iya_tb@mail.ru, ²⁾Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Mir Str. 19, 620002 Yekaterinburg, Russia, ³⁾Skobeltsyn Institute of Nuclear Physics, Moscow State University, Leninskie gory b. 1-5, 119991 Moscow, ⁴⁾Belorussian State University, Scoryna Ave. 4, 220050 Minsk, Belarus

Spatial distribution of associate Cd impurity through the depth of rapidly solidified foils of Al-0.2 at % Fe alloy has been studied after heat treatment by means of Rutherford backscattering spectroscopy technique. The average measured concentration of cadmium in the foils was estimated to be 0.04-0.08 at % depending on an analysis surface. It was found that thin surface layers (60 nm thick) of the foils were enriched with Cd at 150-500°C temperature range annealing. Analysis of impurity depth distribution profiles demonstrates the fact that Cd segregates to the surface layers from the bulk and reaches 1.9 at % at annealing temperature of 500°C.