

**АНАЛИЗ ОКСИДНО-ГИДРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
В БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ФОЛЬГАХ СПЛАВА
СИСТЕМЫ Al–Mg–Li–Zr–Sc**

**Ташлыкova-Бушкевич И.И.¹, Шепелевич В.Г.², Столяр И.А.²,
Романчук А.В.¹, Япс А.Р.¹**

¹УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 220013, Республика Беларусь, г.Минск, ул. П.Бровки, д.6

E-mail: iya.itb@bsuir.by

²УО «Белорусский государственный университет», 220050, Республика Беларусь, г.Минск, пр. Независимости 4

В последнее время активно проводятся исследования в области разработки и применения энергоэффективных технологий синтеза алюминиевых сплавов с целью расширения области их использования в агрессивных жидких и газовых средах за счет модифицирования структуры и физико-химических свойств материала [1]. В частности, методы высокоскоростной кристаллизации расширяют возможности легирования алюминиевых сплавов редкоземельными и переходными металлами для повышения их термической стабильности и коррозионной стойкости. В настоящей работе исследованы оксидно-гидроксидные соединения в быстроокаленных фольгах авиационного сплава Al–Mg–Li–Zr–Sc (сплав 1421) с помощью рентгеноструктурного анализа и рассмотрено их влияние на на степень смачиваемости фольг дистиллированной водой. Как известно, метод покоящейся капли является одним из экспрессных и высокочувствительных методов анализа физико-химических свойств образцов, поскольку смачиваемость твердых тел сильно коррелирует с микроструктурой и химическим составом их поверхности.

Фольги промышленного алюминиевого сплава 1421 (Al-5,8% Mg-8,1% Li-0,03% Zr-0,11% Sc) (ат.%) (мас.%) были получены сверхбыстрой закалкой из жидкой фазы методом одностороннего охлаждения. Кристаллизация расплава осуществлялась на внутренней поверхности медного цилиндра диаметром 20 см, вращающегося с частотой 1500 об/мин. Скорость охлаждения расплава при получении фольг толщиной 60-100 мкм была порядка 10^6 К/с. Рентгеноструктурный анализ был проведён для свежезака-

лённых и отожжённых в интервале температур от 80°C до 450°C образцов: 80, 130, 180, 220, 280, 309, 350, 400 и 450°C. Время изотермической выдержки составило 1 ч. Фазовый состав сплава был исследован на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima IV (U=40 кВ, I=40 мА) с использованием Cu K α -излучения.

На рис. 1 показаны изменения фазового состава фольг сплава 1421 в результате отжига. На дифрактограммах представлены проиндексированные рефлексы гидроксидов, оксидов алюминия, а также продуктов распада гидроксидов после термической обработки образцов.

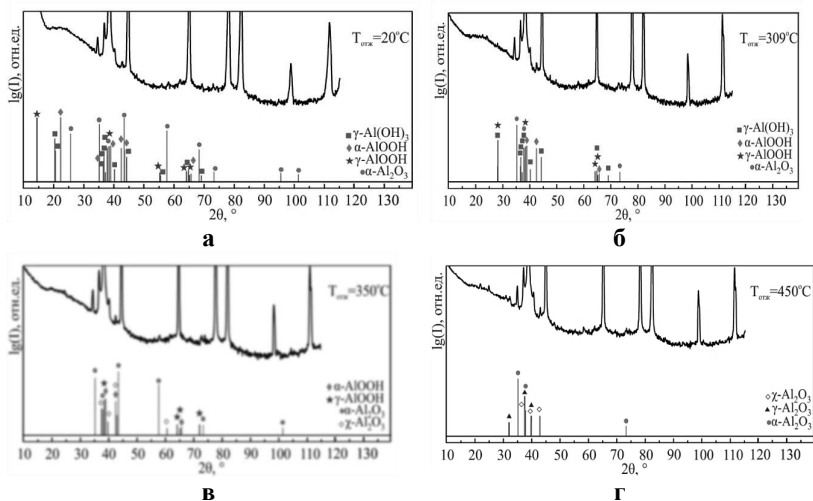


Рисунок 1 - Типичные дифрактограммы фольг сплава 1421: *а* – свежезакалённая фольга; *б*, *в* и *г* – фольги, отожжённые соответственно при 309, 350 и 450°C. На штрихдиаграммах показаны проиндексированные линии с интенсивностью выше 10 усл. ед

Обнаружено, что в фольгах сплава 1421 присутствуют гиббсит ($\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$), диаспор ($\alpha - \text{AlOOH}$) и бемит ($\gamma - \text{AlOOH}$), а также оксид алюминия $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$. Проиндексированные линии штрихдиаграмм данных веществ расположены в нижней части рисунков 1*а-г*. Следует отметить, что в изученном интервале температур от 180°C до 309°C интенсивность дифракционных отражений бемита возрастает, а гиббсита значительно снижается. Полученные данные свидетельствуют о том, что гиббсит, рас-

падаясь, частично превращается в бемит. Как результат распада гиббсита на дифрактограммах образцов, отожженных при 350°C, обнаружены рефлексы оксида $\chi - \text{Al}_2\text{O}_3$. В образцах, отожженных при температуре 350°C и выше, следов гиббсита не обнаружено. Определено, что при высокотемпературной термической обработке с температурой около 400°C начинается распад бемита, в результате чего образуется оксид алюминия $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$.

В ряде работ при изучении морфологии и состава оксидных пленок на поверхности быстрозакаленных сплавов на основе алюминия, полученных в виде порошков или фольг, сообщается, что на поверхности образцов образуется оксидная пленка, химический состав которой зависит от механизмов формирования сегрегационной неоднородности в условиях высокоскоростной кристаллизации [2-4]. Однако процессы роста пленки зависят от метода и условий реализации сверхбыстрой закалки из расплава. Результаты, полученные в настоящей работе с помощью рентгеноструктурного анализа, указывают на то, что на поверхности фольг сплава 1421 формируется оксидно-гидроксидный слой, и его химический состав зависит от термической обработки. При этом сравнительный анализ степени смачиваемости фольг чистого алюминия (99,99%) и свежезакаленных фольг сплава 1421 показывает, что для контактирующей при кристаллизации с воздухом поверхности наблюдается снижение краевого угла смачивания θ от 87,7° (Al) до 67,3° (сплав 1421). Данные выводы согласуются с результатами, ранее полученными нами для фольг сплавов Al–Cr методами сканирующей фотоэлектронной спектроскопии, используя синхротронное излучение, и рентгеноструктурного анализа [4]. Обнаружено, что формирование оксидов и гидроксидов алюминия на поверхности фольг в процессе высокоскоростной кристаллизации сплавов обеспечивает плохое смачивание фольг водой в то время, как образцы алюминия и сплавов на основе Al, полученные традиционными методами, проявляют гидрофильные свойства, хорошо смачиваются водой при различных методиках подготовки поверхности материалов и измеряемые значения краевого угла смачивания в разы ниже 90°. Такой эффект, по-видимому, объясняется “островковой” структурой оксидной пленки на поверхности быстрозакаленных

фольг сплавов алюминия, когда гетерогенная структура оксидно-гидроксидного слоя содержит субмикронные области, обогащенные легирующими элементами, с пониженным содержанием оксида алюминия и его гидроксидов [4]. Данное предположение для фольг сплава 1421 подтверждается результатами элементного послойного анализа распределения компонентов в объеме фольг. Анализ показывает, что степень гидрофильности фольг 1421, тонкие приповерхностные слои которых обогащены магнием, выше, чем у фольг сплавов Al–Cr, поверхностный оксидно-гидроксидный слой которых обеднен хромом: при увеличении расчетной концентрации хрома в сплавах с 1,0 до 3,0 ат. % доля обогащенных хромом участков с пониженным содержанием оксида алюминия и его гидроксидов растет и величина θ снижается от 86,2° до 75,2° соответственно.

Таким образом, выполненное исследование оксидно-гидроксидных соединений в быстрозакаленном сплаве 1421 вместе с результатами исследования химического и фазового состава сплавов Al–Cr, полученных в условиях сверхбыстрой закалки из расплава, свидетельствует о том, что для быстрозакаленных фольг сплавов алюминия характерно формирование оксидно-гидроксидного поверхностного слоя, который может улучшать коррозионные характеристики материалов. Полученные данные о структурно-фазовом состоянии фольг и влиянии легирующих элементов на степень окисления образцов позволяют разработать модель кристаллизации быстрозакаленных сплавов алюминия, раскрывающую механизмы взаимодействия легирующих элементов и дефектов в условиях гипервысоких скоростей охлаждения и их влияние на структуру и свойства сплавов.

Литература

1. Yamabe J., Awane T., Matsuoka S. Elucidating the hydrogen-entry-obstruction mechanism of a newly developed aluminum-based coating in high-pressure gaseous hydrogen // *Int. J. Hydrogen Energy*. - 2015. - V. 40, № 32. - P. 10329-10339.
2. Кикин П.Ю., Перевезенцев В.Н., Русин Е.Е. О влиянии неравновесных вакансий на плавление и порообразование ультрамелкозернистых алюми-

ниевых сплавов при воздействии импульсного лазерного излучения // Физика металлов и металловедение. - 2015. - Т. 116, №8. - С. 854-860.

3. Крайников А.В. Влияние структуры и химической неоднородности быстрокристаллизованных порошков на свойства алюминиевых сплавов // Порошковая металлургия. - 2010. - №7/8. - С. 34-50.