

УДК 546.621:538.971:621.785.6

ВЛИЯНИЕ ХРОМА НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ БЫСТРО ЗАТВЕРДЕВШИХ СПЛАВОВ Al–Cr

© 2020 г. И. И. Ташлыкова-Бушкевич^а, *, В. Г. Шепелевич^б,
М. Амати^с, Л. Грегоратти^с, М. Кискинова^с

^аБелорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск, 220013 Беларусь

^бБелорусский государственный университет, Минск, 220050 Беларусь

^сСинхротрон “Элеттра”, Басовицца, Триест, 34012 Италия

*E-mail: iya.itb@bsuir.by

Поступила в редакцию 14.02.2019 г.

После доработки 26.03.2019 г.

Принята к публикации 26.03.2019 г.

Микроструктура и физико-химические свойства поверхности быстро затвердевших сплавов Al–Cr, содержащих 1 и 3 ат. % хрома, исследованы с помощью фотоэлектронной спектроскопии с использованием синхротронного излучения, сканирующей зондовой микроскопии и метода покоящейся капли. Обнаружено, что поверхностный оксидно-гидроксидный слой фольг имеет гетерогенную структуру с высокодисперсными включениями (возможно, кластерами) хрома. В обогащенных хромом областях поверхности фольг хром и алюминий преимущественно находятся в металлическом состоянии. Определена зависимость равновесного краевого угла смачивания образцов водой от их морфологии и расчетной концентрации хрома в сплавах. Получено, что смачиваемость в основном определяется химическим составом поверхности фольг и в меньшей степени ее шероховатостью. Переход от плохой к низкой смачиваемости водой быстро затвердевших сплавов Al–Cr при увеличении расчетной концентрации хрома до 3 ат. % объясняется агрегацией включений хрома.

Ключевые слова: высокоскоростная кристаллизация, сплавы Al–Cr, фотоэлектронная спектроскопия, синхротронное излучение, сканирующая зондовая микроскопия, смачиваемость.

DOI: 10.31857/S1028096020010197

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время сплавы алюминия средней прочности успешно используются в системах хранения и транспортировки сжатого водородного топлива как альтернативной замены бензина и дизельного топлива. Область применения высокопрочных сплавов алюминия ограничена вследствие их подверженности водородному охрупчиванию в ходе эксплуатации при повышенных давлениях [1–3]. Поэтому интенсивные работы, ведущиеся при создании материалов из высокопрочных алюминиевых сплавов для водородной энергетики, в том числе элементов арматуры водородных линий, нацелены на решение проблемы отрицательного влияния водорода на механические свойства материалов на основе алюминия. Несмотря на экспериментальные и теоретические достижения в изучении механизмов и форм проявления водородной хрупкости [4–6], существенный прогресс в исследовании взаимодействия водорода со структурными микро- и макродефектами, как считается, будет достигнут благодаря новым методам анализа структуры и

химического состава сплавов по глубине с нанометровым разрешением.

Фундаментальные исследования поведения водорода в алюминии и его сплавах требуют изучения влияния физико-химических процессов, протекающих при кристаллизации, на структуру и свойства сплавов алюминия в зависимости от состава образцов, метода их получения и условий обработки. Особый интерес вызывает изучение поведения водорода в быстро затвердевших сплавах алюминия. Несмотря на то, что многие легирующие компоненты промышленных алюминиевых сплавов в равновесных условиях малорастворимы в алюминии, в результате высокоскоростной кристаллизации достижимо аномальное увеличение их растворимости в твердом растворе [7, 8]. Например, в двойных алюминиевых сплавах растворимость хрома в алюминии в результате центробежной закалки превышает равновесный предел растворимости в 3.4 раза, достигая 1.5 ат. % [9]. Это расширяет возможности проведения термической обработки пересыщенных твердых растворов и позволяет улучшить свойства алюминиевых сплавов за счет легирования переходными

металлами (хромом, железом, цирконием, титаном и другими) и редкоземельными элементами (скандием, иттрием, лантаном и прочими). Другая особенность быстро затвердевших материалов заключается в диспергировании структурных составляющих сплавов при затвердевании, в том числе в выделении дисперсных включений неравновесных интерметаллидных фаз, состав и структура которых отличаются от равновесных фаз, что вызывает упрочнение образцов.

При исследовании кинетики выделения водорода из быстро затвердевших фольг алюминия и его бинарных сплавов с хромом, а также железом и цирконием впервые обнаружено [10–13], что механизм захвата водорода неравновесными дефектами в фольгах алюминиевых сплавов в сравнении с образцами, полученными традиционными методами, качественно изменяется. Это дает возможность управлять скоростью пропускания водорода (замедлять ее) через быстро затвердевшие материалы. Поэтому модифицирование структуры и свойств поверхности алюминиевых сплавов методами высокоскоростной кристаллизации имеет важное фундаментальное и прикладное значение для эффективного решения одной из наиболее серьезных проблем современных технологий — проблемы водородного охрупчивания металлов и их сплавов, которые контактируют с агрессивной водородсодержащей средой.

Цель работы — комплексное изучение особенностей микроструктуры, состава и химического состояния поверхности быстро затвердевших бинарных сплавов Al—Cr с помощью сканирующей фотоэлектронной спектроскопии (СФЭС) и сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) для определения влияния легирующего элемента хрома на химический состав и свойства быстро затвердевших фольг. Применение фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения с синхротронным излучением (СИ) в комбинации с СЗМ позволяет определить элементный состав и визуализировать структуру поверхности объекта исследования на субмикроскопическом уровне. В качестве экспрессного и высокочувствительного метода изучения физико-химических свойств поверхности образцов использован метод покоящейся капли. С учетом того, что поверхностный слой быстро затвердевших сплавов находится в особом физико-химическом состоянии и его свойства отличны от объемных свойств материала, степень смачиваемости фольг дистиллированной водой определяли в ходе измерения краевого угла смачивания как чувствительного индикатора микроструктуры и химического состава поверхности твердых тел.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Быстро затвердевшие сплавы Al—Cr, содержащие 1 и 3 ат. % Cr, были получены методом центробежной закалки расплава при одностороннем

теплоотводе, когда капля расплава выплескивается на внутреннюю поверхность медного цилиндра. Скорость охлаждения расплава была не ниже 10^6 К/с [14] при частоте вращения 1500 об./мин цилиндра диаметром 20 см. Толщина полученных фольг составила 50–100 мкм, ширина — 5–10 мм. Для анализа микроструктуры, состава и свойств была выбрана контактирующая с воздухом поверхность фольг.

Микроструктуру и химический состав фольг сплавов Al—Cr методом СФЭС исследовали в микроскопическом режиме 2D визуализации и спектроскопическом режиме на станции фотоэлектронной спектроскопии ESCA в синхротронном центре ELETTRA при энергии электронного пучка накопительного кольца 2.4 ГэВ. Фотоэлектроны регистрировали с использованием 100-миллиметрового полусферического энергоанализатора RHOIBOS с 48-канальным детектором, разработанным в ELETTRA [15]. Энергоанализатор был установлен под углом 60° к направлению излучения, падающего нормально на поверхность образцов. В многоканальном режиме работы анализатора детектируются электроны, вылетающие с протяженного участка облучаемой фотонами поверхности образца, что позволяет получить при сканировании фольги двумерные изображения, содержащие информацию о распределении элементов в различных химических состояниях по поверхности. В спектроскопическом режиме микрорентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (микро-РФЭС) анализатор детектирует фотоэлектроны, вылетающие из субмикронной области поверхности. Полученные фотоэлектронные спектры остовных электронов (электронов внутренних оболочек атома) позволяют идентифицировать химические элементы и выполнить анализ химического состава малой области поверхности образца.

В СФЭС-экспериментах поверхность фольг облучали фотонами с энергией $h\nu = 650$ эВ. Очистку фольг от избыточного углерода выполняли в процессе травления поверхности образцов ионами аргона с энергией 2 кэВ. Рабочий вакуум в экспериментальной камере спектрометра поддерживали на уровне 10^{-7} Па. Диаметр пучка СИ, сфокусированного с помощью зонной пластины Френеля, составлял ~ 120 нм. Калибровку энергии фотонов осуществляли, используя сигнал от золотой пленки, по положению уровня Ферми и остовному уровню $Au4f_{7/2}$. Глубина анализа при энергии фотонов 650 эВ была несколько нанометров, энергетическое разрешение — 0.3 эВ, пространственное разрешение было меньше 0.1 мкм. Другие детали эксперимента описаны в [16]. Обработку спектров микро-РФЭС (вычитание нелинейного фона методом Ширли [17], нормировку) проводили с помощью программы Igor Pro. Для анализа химического состояния элементов использовали базу данных NIST [18].

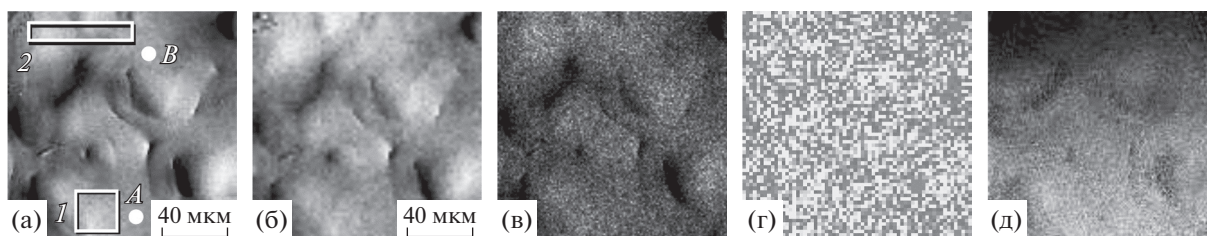


Рис. 1. Фотоэлектронное картирование быстро затвердевшей фольги сплава Al–1 ат. % Cr: СФЭС-изображения Al2p (а) и Cr3p (б) характерного участка поверхности фольги и соответствующие карты распределения Al (в), Cr (г), а также карта распределения металлического Al относительно оксида Al₂O₃. Размер каждого изображения 130 × 130 мкм.

Морфологию и шероховатость контактирующей с воздухом поверхности фольг исследовали методом СЗМ с помощью атомно-силового микроскопа NT-206 в контактном режиме на воздухе, используя эталон Si и зонды CSC-38. Полученные снимки размером 36 × 36 мкм обрабатывали с использованием программы SurfaceXplorer ОДО “Микротестмашины” (Беларусь) [19]. Среднеарифметическую шероховатость R_a определяли по данным, полученным с четырех–пяти площадок, выбранных произвольным образом для каждого сплава. Относительная погрешность измерения R_a составляла около 3.5%.

Смачиваемость образцов дистиллированной водой определяли методом сидячей капли на воздухе по величине равновесного краевого угла смачивания θ , измеренного путем цифровой обработки профиля капли объемом 50 мкл на контактирующей с воздухом поверхности фольг. Высаживание капель (до четырех на одной фольге) осуществляли с помощью шприца на установке, описанной в [20]. Время стабилизации системы фольга–дистиллированная вода было 60 с при ~18°C. Погрешность измерения равновесного краевого угла смачивания составляла ~1°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а, 1б показаны двумерные СФЭС-изображения характерного участка контактирующей с воздухом поверхности фольги сплава Al–1 ат. % Cr, полученные при записи фотоэмиссионных сигналов Al2p и Cr3p соответственно. Из-за вклада топографического контраста на обоих рисунках преобладают одни и те же особенности рельефа поверхности образца. Поэтому для удаления топографических артефактов применяли процедуры обработки СФЭС-изображений, описанные в [16]. На рис. 1в, 1г приведены фотоэлектронные карты распределения алюминия и хрома по поверхности фольги – обработанные СФЭС-изображения, композиционный контраст которых определяется элементарным составом приповерхностной области быстро затвердевших образцов. Локальная неоднородность изображения контраста на рис. 1г указывает на присутствие на поверхности фольг высокодисперсных

зон с повышенной концентрацией хрома (возможно, в форме кластеров), а также зон, обедненных хромом. Поскольку программная обработка фотоэлектронных карт позволяет исследовать изменение химического состава образцов с латеральным разрешением, дополнительно на рис. 1д показана карта распределения Al в металлическом состоянии относительно Al в окисленном состоянии, полученная после обработки СФЭС-изображений, записанных при значениях энергии фотоэлектронов, соответствующих энергии связи металлического Al и оксида Al₂O₃ соответственно. Анализ показывает, что на поверхности фольг наблюдаются участки, где алюминий преимущественно находится в металлическом (неокисленном) состоянии, например, область 1 (рис. 1а), которая на рис. 1д визуально выглядит светлой по сравнению с затемненной областью 2 (рис. 1а), соответствующей участку, на котором Al в основном находится в окисленном состоянии.

Микро-РФЭС-анализ поверхности фольги сплава Al–1 ат. % Cr был выполнен в субмикронных областях, обозначенных как А и В на рис. 1а, а также в областях конечного размера одинаковой площади (рис. 1а, участок 1 размером 25 × 24 мкм и участок 2 размером 60 × 10 мкм). Полученные фотоэлектронные спектры Al2p и Cr3p представлены на рис. 2. В спектрах Al2p (рис. 2а, б) наблюдаются две линии. Первая с энергией связи 72.8 эВ соответствует алюминию в металлическом состоянии и имеет наибольшую интенсивность в спектрах, измеренных в области А и на участке 1. Вторая линия с положением пика в интервале значений энергии связи 73.4–76.0 эВ, характерном для связей Al–O, относительно широкая, смещается в область более высоких значений энергии связи при перемещении области анализа в область В и участок 2. Анализ 3р-линии Cr в интервале 41.6–43.5 эВ (рис. 2в, 2г) показал присутствие хрома только в области А и на участке 1, в области В и на участке 2 хром не обнаруживается.

Установленное изменение структуры спектров Al2p-уровня (рис. 2а, 2б) при переходе из обогащенной хромом области (кривые А и 1) в обедненную хромом область (кривые В и 2) указывает на то, что, во-первых, в областях, обогащенных хромом, наибольшую интенсивность имеет низ-

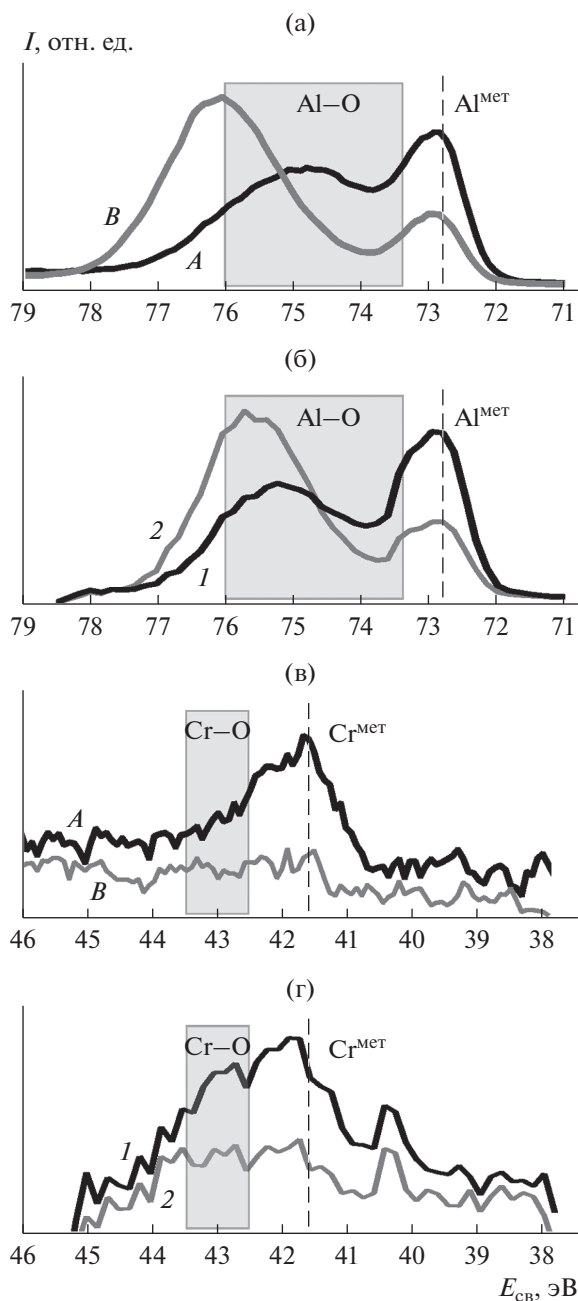


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры состояний $Al2p$ (а, б) и $Cr3p$ (в, г), измеренные для различных поверхностных областей быстро затвердевшей фольги сплава $Al-1$ ат. % Cr . Кривые *A* и *B* соответствуют субмикронным областям *A* и *B* на рис. 1а, кривые *1* и *2* — областям *1* и *2* одинаковой площади 600 мкм^2 на рис. 1а.

коэнергетическая компонента, соответствующая металлическому алюминию (72.8 эВ). В областях, обедненных хромом, преобладающей фазой является оксид алюминия Al_2O_3 с энергией связи 75.7 эВ . Это позволяет сделать вывод о том, что хром подавляет оксидирование алюминия на поверхности фольг. Во-вторых, кроме ожидаемых химических соединений — оксидированного и

металлического алюминия — в фольгах формируются гидроксиды, о чем свидетельствует уширение профиля $2pAl$ при больших энергиях связи. В предыдущих экспериментах [21] была получена удовлетворительная аппроксимация фотоэлектронных спектров остоного уровня алюминия $Al2p$ для фольг сплава $Al-3$ ат. % Cr , учитывающая формирование гидроксидов $Al(OH)_3$ и $AlOOH$. Однако установить точную природу гидроксидов алюминия по данным микро-РФЭС-анализа затруднительно из-за сложной многокомпонентной структуры спектров, а также противоречивости справочных и литературных данных об энергии связи высокоэнергетических компонент в разложении линий алюминия [18]. Поэтому фазовый состав фольг чистого алюминия и его сплавов с хромом дополнительно планируется изучить методом рентгеноструктурного анализа.

Полученные спектры рентгеновских фотоэлектронов $Cr3p$ (рис. 2в, 2г) демонстрируют, что в обогащенных хромом областях (кривые *A* и *1*) хром в основном находится в металлическом состоянии. Однако следует отметить, что энергия связи 41.6 эВ низкоэнергетической компоненты, имеющей наибольшую интенсивность и соответствующей металлическому хрому, ниже известных литературных данных (41.9 эВ [22] и 42.1 эВ [23]). Дополнительно в спектрах микро-РФЭС (кривые *A* и *1*) присутствует особенность на левом склоне пика — высокоэнергетический “оксидный” пик, компоненты разложения которого относятся к оксидам хрома. Сравнение с имеющимися литературными данными об энергии связи остоных $Cr3p$ -уровней для CrO_2 (43.5 эВ [24]) и Cr_2O_3 (43.9 эВ [25]) показывает, что в спектрах $Cr3p$, в отличие от спектров $Al2p$, наблюдается общая тенденция смещения сигналов в сторону меньших значений энергии связи. Дополнительно заметим, что в профилях спектров $Cr2p$ -электронов, измеренных ранее для фольг сплава $Al-3$ ат. % Cr [21], энергия связи главного пика $Cr2p_{3/2}$ равна 574.0 эВ , что достаточно хорошо согласуется с известными литературными данными ($573.8-574.7 \text{ эВ}$) [18]. Форма фотоэлектронных спектров $Cr2p$, как и спектров $Cr3p$ фольг сплавов $Al-1$ ат. % Cr и $Al-3$ ат. % Cr , свидетельствует о незначительном окислении хрома на поверхности фольг в областях, которые обогащены хромом и условно обозначены буквой *A* на рис. 1а. Этот факт может быть косвенным свидетельством сегрегации большей доли хрома в приповерхностном слое образцов в кластеры, при локализации в которых он менее активно взаимодействует с атмосферным кислородом и влагой.

Типичная топография контактирующей с воздухом поверхности фольг сплавов $Al-Cr$ показана на рис. 3. Для морфологии поверхности образцов характерна аперриодичная зеренная структура с размером зерен $1-5 \text{ мкм}$. Наблюдаемые элементы микрорельефа включают возвышенности, впадины, равнинные участки, неупорядоченные

остроугольные и тупоугольные конусообразные структуры (рис. 3а, 3б). На отдельных участках высота зерен над поверхностью фольг достигает 100 нм. Для фольг сплавов Al–1 ат. % Cr и Al–3 ат. % Cr получено, что среднеарифметическая шероховатость поверхностей различается на 9% и составляет, соответственно, 39.2 и 42.7 нм. Сравнительный анализ результатов измерения равновесного краевого угла смачивания для сплавов Al–Cr приведен на рис. 3в. Форма капель дистиллированной воды, размещенных на контактирующей с воздухом поверхности быстро затвердевших фольг, показана на вставках к рис. 3а, 3б. Установлено, что хром изменяет близкие к гидрофобным свойства фольг чистого алюминия (99.99%), которые, как было обнаружено ранее [20], плохо смачиваются водой ($\theta = 87.7^\circ$ для контактирующей с воздухом поверхности фольг Al). При увеличении расчетной концентрации хрома в сплавах от 1 до 3 ат. % наблюдается снижение краевого угла θ от 86.2° до 75.2° соответственно.

Представленные в настоящей работе результаты СФЭС-анализа быстро затвердевшего сплава Al–1 ат. % Cr хорошо согласуются с данными, ранее полученными методом СФЭС для быстро затвердевшего сплава Al–3 ат. % Cr [21], и позволяют определить следующие закономерности микроструктуры приповерхностных слоев фольг сплавов Al–Cr. Неравновесная кристаллизация при высокоскоростном охлаждении расплава приводит к формированию оксидно-гидроксидных поверхностных слоев, обедненных хромом и имеющих неоднородную структуру: на поверхности фольг наблюдаются участки с повышенным и пониженным содержанием хрома. Фотоэлектронное картирование поверхности фольг при записи фотоэмиссионных сигналов Cr2p [21] и Cr3p позволяет предположить, что на поверхности фольг формируются кластеры хрома. Как видно из рис. 1г, скопления (агломераты) светлых образований, в основном состоящих из металлического хрома, сегрегированного, по-видимому, в кластеры, неравномерно распределены по поверхности фольги. Хотя в выполненных экспериментах и не представляется возможным оценить размеры и структуру кластеров методом СФЭС, особо следует также отметить обнаруженное уменьшение значений энергии связи остовных 3p-электронов хрома в быстро затвердевшем сплаве Al–1 ат. % Cr (несмотря на то, что смещение положения остовных пиков алюминия отсутствует). Данный эффект, не наблюдаемый в фольгах сплава Al–3 ат. % Cr (по-видимому, из-за агрегации выделений хрома), может быть объяснен известным увеличением/уменьшением энергии связи остовных электронов атомов кластеров по сравнению со значениями энергии связи этих электронов в объемных образцах, которое затрудняет идентификацию химического состояния анализируемого материала по химическим сдвигам фотоэлектронных линий при наличии в матрице кластеров металлов и их оксидов [26, 27].

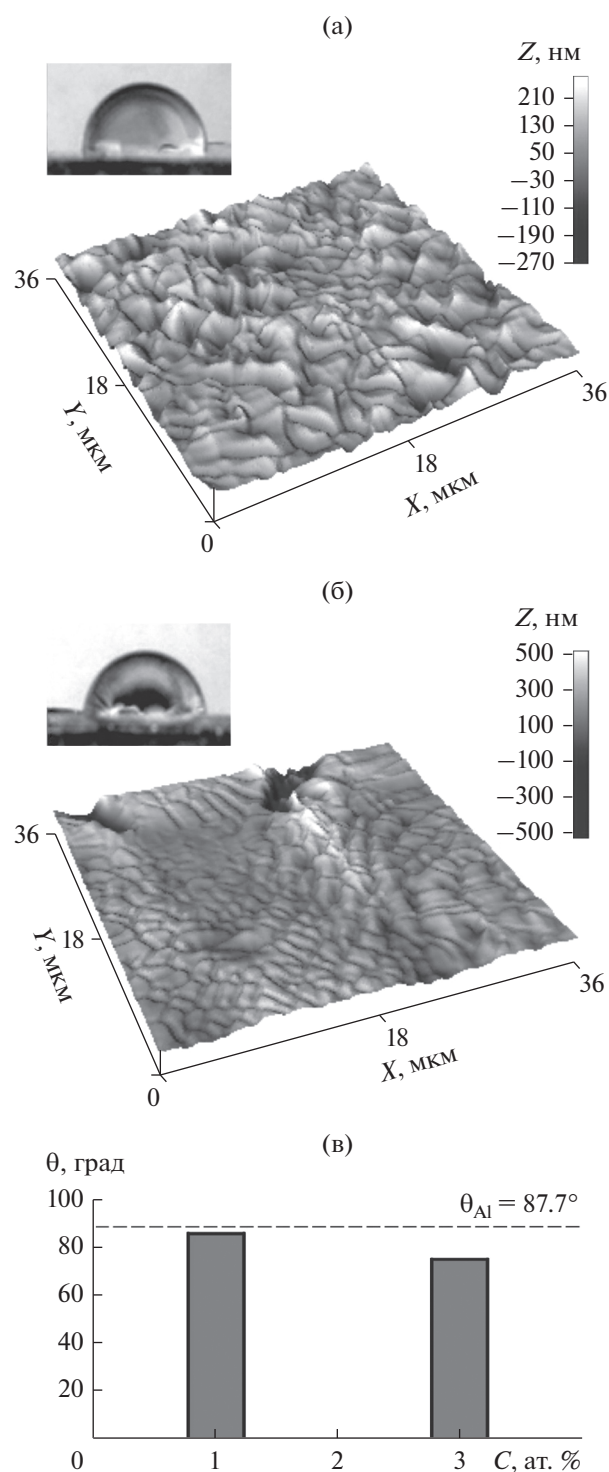


Рис. 3. Морфология и смачиваемость дистиллированной водой быстро затвердевших фольг сплавов Al–1 ат. % Cr (а) и Al–3 ат. % Cr (б), гистограмма зависимости равновесного краевого угла смачивания от расчетного содержания хрома в сплавах (в). На вставках (а) и (б) показана форма капель на поверхности образцов.

Согласно многочисленным теоретическим и экспериментальным данным, полученным для переходных и благородных металлов, знак и величина

сдвига энергии связи, измеренные методом РФЭС, зависят как от размера кластеров (от единиц нанометров до 100 нм и выше), химического состояния и взаимного расположения составляющих их атомов, так и от материала подложки [26, 28, 29]. Поэтому предпочтительно сравнивать только экспериментальные данные, полученные на схожих образцах. Интересно, однако, отметить, что для нанокластеров хрома (со средним размером 1.5 нм) на поверхности графита в [29] сообщается об увеличении энергии связи остовных уровней $2p_{3/2}$ и $3p$ на 0.35 и 0.45 эВ соответственно по сравнению с известными положениями линий $\text{Cr}2p_{3/2}$ и $\text{Cr}3p$ 574.40 и 42.10 эВ соответственно. Проведенный *in situ* РФЭС-анализ образцов показал отсутствие окисления нанокластеров хрома.

Другая обнаруженная характерная особенность быстро затвердевших фольг сплавов $\text{Al}-\text{Cr}$ заключается в локальном подавлении окисления алюминия в субмикронных областях, обогащенных хромом. Несмотря на разный состав, различные условия получения образцов и способы оксидирования, настоящие экспериментальные данные согласуются с результатами других авторов о том, что в сплавах $\text{Al}-\text{Cr}$ алюминий сегрегирует на поверхности, в то время как хром или в основном располагается ниже оксидного слоя, или входит в состав оксидной пленки в металлическом состоянии [30, 31]. Одной из причин указанного поведения хрома в поверхностном слое образцов может быть преимущественное окисление алюминия из-за большой величины свободной энергии образования его оксида, которое экспериментально наблюдалось в процессах окисления сплавов системы железо—хром—алюминий [32].

Экспериментально определенная в работе тенденция повышения степени гидрофильности поверхности фольг при легировании алюминия хромом в интервале концентраций 1–3 ат. % Cr указывает на то, что смачиваемость фольг сильно коррелирует с химическим составом их поверхности. Действительно, несмотря на то, что шероховатость фольг при введении 1 ат. % хрома возрастает (R_a контактирующей с воздухом поверхности алюминия составляет в среднем 17 нм для площадок размером 20×20 мкм [33]), величина равновесного краевого угла смачивания уменьшается всего лишь на 1.5° , т.е. смачивающие свойства фольг сплава $\text{Al}-1$ ат. % Cr пренебрежимо мало отличаются от свойств фольг чистого алюминия, которые плохо смачиваются водой (значение θ близко к 90°). Это подтверждает вывод о том, что приповерхностные области образцов обеднены хромом и скопления металлического хрома сегрегируют в кластеры, неравномерно распределенные по поверхности фольги. Увеличение содержания хрома в сплаве до 3 ат. % приводит к снижению величины равновесного краевого угла смачивания на 13% при незначительном росте шероховатости фольг. Таким образом, установленный рост степени гидрофильно-

сти фольг по мере увеличения концентрации хрома в сплаве, несмотря на то, что поверхность фольг обеднена хромом, может быть объяснен агрегацией выделений хрома и, как следствие, возрастанием доли обогащенных хромом участков с пониженным содержанием оксида алюминия и его гидроксидов, что и приводит к уменьшению краевого угла. В то же время фольги сплава $\text{Al}-3$ ат. % Cr характеризуются низкой смачиваемостью, поскольку угол θ остается достаточно большим и равен 75.2° . Последнее вызывает большой интерес, потому что в соответствии с общепринятым делением материалов на гидрофобные и гидрофильные краевой угол 90° между водяной каплей и поверхностью образца является условной границей, определяющей степень его смачиваемости водой. Поскольку вода хорошо растекается на высокоэнергетических поверхностях материалов с металлической, ковалентной или ионной связью [34, 35], то, следовательно, алюминий, как ожидается, должен проявлять гидрофильные свойства. Действительно, на практике согласно многочисленным экспериментальным исследованиям [36–38] образцы Al и его сплавов хорошо смачиваются водой, и величины равновесного краевого угла смачивания, как правило, в разы ниже 90° , несмотря на различные методы подготовки поверхностей. Тем не менее, существуют отдельные публикации, посвященные изучению смачивания водой алюминия и его сплавов, в которых сообщается о больших углах смачивания θ в интервале $70^\circ-90^\circ$ [20, 39–41]. Предполагается, что данный эффект может быть обусловлен наличием оксидов и гидроксидов алюминия [42, 43] на поверхности материалов из-за их взаимодействия с атмосферой. Однако, как отмечают авторы, вопросы определения роли состава и химического состояния поверхности алюминиевых материалов в реализации режимов гомогенного/гетерогенного смачивания остаются малоизученными.

При разработке материалов для эксплуатации в агрессивных жидких и газовых средах особое внимание уделяется исследованию структуры и физико-химического состояния поверхности сплавов. В настоящее время легирование хромом широко используют для повышения термической стабильности и коррозионной стойкости промышленных сплавов [3, 44]. Как результат, активно проводят исследования поведения хрома в материалах на основе алюминия, полученных с использованием различных технологий как поверхностного [45, 46], так и объемного легирования. Представленные результаты расширяют современные представления о микроструктуре, включая химический и фазовый состав, оксидных пленок/оксидированных поверхностей алюминиевых сплавов и влиянии поверхности на физико-химические свойства сплавов, полученных при неравновесной кристаллизации. Для более полного понимания и определения потенциальных возможностей высокоскоростной кристаллизации для модификации структуры, и свойств

сплавов алюминия, в том числе для практических приложений в области водородного материаловедения, требуются дополнительные исследования эволюции структуры и свойств материалов в зависимости от состава образцов и термической обработки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами фотоэлектронной спектроскопии с использованием СИ, сканирующей зондовой микроскопии и методом покоящейся капли выполнено исследование микроструктуры быстро затвердевших сплавов Al–Cr и изучено влияние хрома на химический состав и свойства поверхности образцов. В приповерхностной области фольг, обедненной хромом, обнаружены высокодисперсные включения хрома, неоднородно распределенные по поверхности образцов. Присутствие хрома приводит к изменению соотношения характерных особенностей металлических и оксидных компонентов фотоэлектронных спектров алюминия. В областях, обогащенных хромом, преобладает металлическая компонента спектров основного уровня $Al2p$, соответствующая алюминию в металлическом состоянии, в то время как в областях, обедненных хромом, наблюдается возрастание относительной доли оксида Al_2O_3 и гидроксидов алюминия. По данным СЗМ шероховатость фольг при легировании алюминия хромом в интервале 1–3 ат. % увеличивается незначительно и составляет 39.2 и 42.7 нм соответственно. Обнаруженная корреляция равновесного краевого угла смачивания с физико-химическим состоянием поверхности быстро затвердевших сплавов свидетельствует о том, что смачиваемость поверхности фольг определяется в основном ее химическим составом. При введении 3 ат. % хрома степень гидрофильности фольг повышается: величина краевого угла θ снижается на 13% до 75.2°. Таким образом, показано, что применение СИ позволяет расширить возможности фотоэлектронной спектроскопии и выполнить картирование с визуализацией распределения элементов в различных химических состояниях по поверхности образцов с субмикронным пространственным разрешением. Продemonстрирована эффективность использования метода покоящейся капли в комплексе с прямыми методами исследования структуры образцов (как в субмикро-, так и наномасштабе) для макроанализа структурной и химической неоднородности материалов, получаемых при неравновесной кристаллизации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Ю.С. Яковенко за помощь в выполнении СЗМ-измерений в БГПУ им. М. Танка (Минск, Беларусь). Работа выполнена при поддержке Международного центра теоретической физики им. А. Салама (ICTP) (грант № SMR 2424). Исследования

методом СФЭС были проведены в рамках проекта № 20120120 на источнике синхротронного излучения ELETTRA (станция ESCA, Триест, Италия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yamabe J., Awane T., Matsuoka S. // Int. J. Hydrogen En. 2015. V. 40. № 32. P. 10329. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.06.023>
2. Kamegawa A., Okada M. // Rev. High Pressure Sci. Technol. 2007. V. 17. № 2. P. 173. <https://doi.org/10.4131/jshpreview.17.173>
3. Zhao P.Z., Tsuchida T. // Mater. Sci. Eng. A. 2009. V. 499. № 1–2. P. 78. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.094>
4. Qin W., Szpunar J.A. // Philos. Mag. 2017. V. 97. № 34. P. 3296. <https://doi.org/10.1080/14786435.2017.1378451>
5. Scully J.R., Young G.A., Smith S.W. // Gaseous Hydrogen Embrittlement of Materials in Energy Technologies. V. 1. / Eds. Gangloff R.P., Somerday B.P. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd., 2012. P. 707.
6. Koyama M., Rohwerder M., Tazan C.C. et al. // Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. № 13. P. 1481. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1299276>
7. Asta M., Beckermann C., Karma A. et al. // Acta Mater. 2009. V. 57. № 4. P. 941. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.10.020>
8. Boettinger W.J., Banerjee D.K. // Physical Metallurgy. V. 1. / Eds. Laughlin D., Hono K. Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 639.
9. Неумержицкая Е.Ю., Шенелевич В.Г. // Перспективные материалы. 2005. № 4. С. 69.
10. Tashlykova-Bushkevich I.I. // AIP Conf. Proc. 2015. V. 1697. P. 090004-1. <https://doi.org/10.1063/1.4937702>
11. Tashlykova-Bushkevich I.I., Itoh G., Shepelevich V.G., Shikagawa T. // Mater. Trans. 2011. V. 52. № 5. P. 895. <https://doi.org/10.2320/matertrans.L-MZ201104>
12. Tashlykova-Bushkevich I., Shikagawa T., Suzuki T., Shepelevich V., Itoh G. // Mater. Sci. Forum. 2010. V. 638–642. P. 465. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.465>
13. Tashlykova-Bushkevich I.I., Itoh G. // Proc. 13th Int. Conf. Aluminum Alloys (ICAA13), Cham: Springer, 2012. P. 49. https://doi.org/10.1007/978-3-319-48761-8_9
14. Мирошниченко И.С. Закалка из жидкого состояния. М.: Металлургия, 1982. 168 с.
15. Gregoratti L., Barinov A., Benfatto E. et al. // Rev. Sci. Instrum. 2004. V. 75. № 1. P. 64. <https://doi.org/10.1063/1.1630837>
16. Guenther S., Kaulich B., Gregoratti L., Kiskinova M. // Prog. Surf. Sci. 2002. V. 70. № 4–8. P. 187. [https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(02\)00007-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(02)00007-2)
17. Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. № 12. P. 4709. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.4709>
18. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>
19. SurfaceXplorer. <http://microtm.com/sx/sxr.htm>
20. Ташлыкова-Бушкевич И.И., Яковенко Ю.С., Шенелевич В.Г., Ташлыков И.С. // Физика и химия обработки материалов. 2016. № 3. С. 65.

21. Tashlykova-Bushkevich I.I., Amati M., Alemán B. et al. // Int. J. Hydrogen En. 2016. V. 41. № 21. P. 9100. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.193>
22. McIntyre N.S., Chan T.C., Chen C. // Oxid. Met. 1990. V. 33. № 5–6. P. 457. <https://doi.org/10.1007/BF00666809>
23. Kulkarni S.K., Thube M.G., Nigavekar A. // Phys. Rev. B. 1988. V. 37. № 12–15. P. 6723. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6723>
24. Ikemoto I., Ishii K., Kinoshita S. et al. // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 4. P. 425. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(76\)80012-6](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80012-6)
25. Hassel M., Hemmerich I., Kühlenbeck H., Freund H.-J. // Surf. Sci. Spectra. 1998. V. 4. № 3. P. 246. <https://doi.org/10.1116/1.1247795>
26. Tal A.A., Olovsson W., Abrikosov I.A. // Phys. Rev. B. 2017. V. 95. № 24. P. 245402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.245402>
27. Домашевская Э.П., Рябцев С.В., Терехов В.А. и др. // Ж. структурной химии. 2011. Т. 52. С. S119.
28. Henry C.R. // Surf. Sci. Rep. 1998. V. 31. № 7–8. P. 231. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(98\)00002-8](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(98)00002-8)
29. Борман В.Д., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И. // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. № 6. С. 1151.
30. Parle J.K., Beni A., Dhanak V.R. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 283. P. 276. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.101>
31. Frankel G.S., Davenport A.J., Isaacs H.S. et al. // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. № 7. P. 1812. <https://doi.org/10.1149/1.2069503>
32. Кубашевский О., Гонкин Г. Окисление металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1965. 428 с.
33. Ташлыкова-Бушкевич И.И. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2010. № 7. С. 105.
34. Zisman W. // Contact Angle, Wettability, and Adhesion / Ed. Fowkes F.M. Washington, DC: American Chemical Society, 1964. P. 1.
35. Kietzig A.-M., Mirvakili M.N., Kamal S. et al. // J. Adhesion Sci. Technol. 2011. V. 25. № 20. P. 2789. <https://doi.org/10.1163/016942410X549988>
36. Liu W., Sun L., Luo Y. et al. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 280. P. 193. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.04.124>
37. Bizi-Bandoki P., Benayoun S., Valette S. et al. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. P. 5213. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.089>
38. Lee C., Cho H., Kim D., Hwang W. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 288. P. 619. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.084>
39. Rahimi M., Fojan P., Gurevich L., Afshari A. // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 296. P. 124. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.01.059>
40. Lu B., Li N. // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 326. P. 168. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.138>
41. Tashlykova-Bushkevich I., Yakovenko J., Bushkevich I. et al. // Przegląd Elektrotechniczny. 2018. V. 94. P. 122. <https://doi.org/10.15199/48.2018.04.30>
42. Gajewski A. // Int. J. Heat and Mass Transfer. 2008. V. 51. № 19–20. P. 4628. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2008.01.027>
43. Руднев В.С., Лысенко А.Е., Устинов А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 5. С. 546.
44. Elder J., Cowie J., Weritz J. // Light Metal Age. 2017. V. 75. № 6. P. 20.
45. Zhang C., Lv P., Xia H. et al. // Vacuum. 2019. V. 167. P. 263. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.06.022>
46. Su Y.-L., Lin Y.-F. // Adv. Mech. Eng. 2015. V. 7. № 6. P. 1. <https://doi.org/10.1177/1687814015589721>

Chromium Effect on Chemical Composition and Properties of the Surface of Rapidly Solidified Al–Cr Alloys

I. I. Tashlykova-Bushkevich^{1,*}, V. G. Shepelevich², M. Amati³, L. Gregoratti³, M. Kiskinova³

¹Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk, 220013 Belarus

²Belarusian State University, Minsk, 220050 Belarus

³Elettra – Sincrotrone Trieste SCpA, SS14-km 163.5 in Area Science Park, Basovizza, Trieste, 34012 Italy

*e-mail: iya.itb@bsuir.by

The surface microstructure and physical-chemical properties of rapidly solidified Al–Cr alloys with Cr content of 1 and 3 at. % have been investigated by means of photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation, scanning probe microscopy and sessile drop method. The surface oxide-hydroxide layer of foils is found to have a heterogeneous structure with finely dispersed chromium inclusions (probably, clusters). In the chromium-enriched regions of the surface of the foil, chromium and aluminum are mainly in the metallic state. The dependence of static water contact angle on foil morphology and nominal chromium concentration in alloys is determined. The wettability is found to mainly depend on the chemical composition of the foil surface and, to a lesser extent, on its roughness. For rapidly solidified Al–Cr alloys, a transition from poor to low wetting by water with an increase in the nominal chromium concentration up to 3 at. % is explained by aggregation of chromium inclusions.

Keywords: high-speed crystallization, Al–Cr alloys, photoelectron spectroscopy, synchrotron radiation, scanning probe microscopy, wettability.