

О модифицирующем влиянии железа на вакуумные конденсаты алюминия

Е.В. Луценко*, О.В. Соболев, А.И. Зубков

НТУ «Харьковский политехнический институт», ул. Фрунзе, 21, 61002 Харьков, Украина

(Получено 28.07.2015; в отредактированной форме – 15.10.2015; опубликовано online 20.10.2015)

Получены и проанализированы концентрационные зависимости размеров зерен конденсатов алюминия содержащих от 1 до 7 ат. % железа, сконденсированных при фиксированных технологических условиях. Показано, что путем введения атомов железа с концентрацией 1-2 ат. % можно снизить величину зерна алюминиевой матрицы до нанометровой размерности. Использована теоретическая модель согласно которой диспергирование зеренной структуры матричного материала обусловлено образованием монослойных адсорбционных слоев атомами железа на поверхности растущих зерен алюминия. Показано хорошее соответствие экспериментальных данных с результатами используемой модели.

Ключевые слова: Адсорбция, Сегрегация, Монослой, Вакуумные конденсаты, Наноструктура, Интерметаллид, Al-Fe, Размер зерна.

PACS numbers: 64.75.St, 68.35.Fx, 68.37.Lp,
81.07.Bc, 81.15.Ef, 82.80.Ef

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов уменьшения размера зерна металлов и сплавов получаемых металлургическими технологиями, является добавление в расплав основного металла небольшого количества веществ или элементов называемых модификаторами, которые адсорбируются на поверхности растущих кристаллов матричного металла и препятствуют их росту при кристаллизации. Несмотря на длительную историю использования этого процесса [1], атомные механизмы взаимодействия таких веществ с основным металлом и строение таких адсорбционных слоев являются дискуссионным [2, 3]. Это связано со многими причинами, одной из которых является присутствие в расплавах многочисленных неконтролируемых примесей, которые в процессе конкурирующей адсорбции вдувают физические механизмы взаимодействия веществ модификаторов на фронте кристаллизации основного металла и искажают строение адсорбционных слоев.

Термическое испарение и последующая конденсация однокомпонентных металлов с контролируемой степенью чистоты на неориентирующих подложках в вакууме и модифицирование их паровых потоков веществами модификаторами позволяет изучать характер взаимодействия этих элементов с поверхностью растущих кристаллов матричного металла и исключать влияние посторонних элементов [4].

Данная работа посвящена изучению указанной проблемы на конденсатах алюминия. В качестве вещества – модификатора использовали более тугоплавкое железо, которое согласно [5, 6] диспергирует зеренную структуру алюминия и повышает когезионную прочность границ зерен.

2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования являлись конденсаты алюминия и Al-Fe, полученные электронно-лучевым

испарением из различных источников и последующей конденсацией их паровых смесей на ситалловых подложках в вакууме 10^{-3} Па. Толщина образцов составляла 20-50 мкм. Содержание железа варьировали от 1 до 7 ат. %. Элементный состав контролировали рентгенофлуоресцентным анализом. Структурные исследования проводили методами рентгеновской дифрактометрии на ДРОН-3 и просвечивающей электронной микроскопии на JEM-2100. Период кристаллической решетки Al определяли прецизионным методом с поточечной регистрацией профиля дифракционной линии (511) в монохроматическом излучении K_{α} -Cu ($\theta \sim 162,5^\circ$) и излучении K_{α} -Fe по линии (400) – ($\theta \sim 146,2^\circ$). Точность определения периода решетки составила $\pm 2 \cdot 10^{-4}$ Å. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) вычисляли по уширению дифракционных рефлексов с использованием уравнения Селякова-Шеррера [7]. Величину зерна алюминиевой матрицы измеряли по темнопольным электронно-микроскопическим изображениям полученных в дифракционных рефлексах алюминия.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена зависимость периода кристаллической решетки алюминиевой матрицы (a , Å) от концентрации железа в конденсатах. Видно, что до содержания железа ~ 2 ат. % величина « a » остается постоянной и равной табличному значению для химически чистого алюминия металлургического происхождения [8].

В этом же диапазоне концентрацией железа происходит резкое снижение размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) и зерна (L) алюминиевой матрицы, определяемых рентгенографически, металлографически и просвечивающей электронной микроскопией (L) соответственно (рис. 2).

Важным результатом является то, что на дифрактограммах и электронограммах образцов с таким содержанием железа отсутствуют дифракционные линии принадлежащие интерметаллидам.

* lutsenkoev@mail.ru

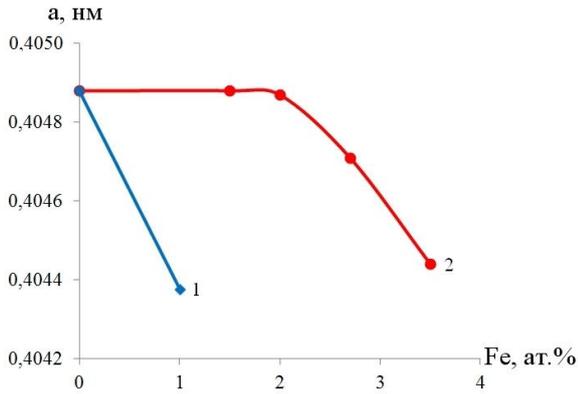


Рис. 1 – Концентрационные зависимости периода кристаллической решетки конденсатов Al-Fe: 1 – зависимость по Вегарду, 2 – эксперимент

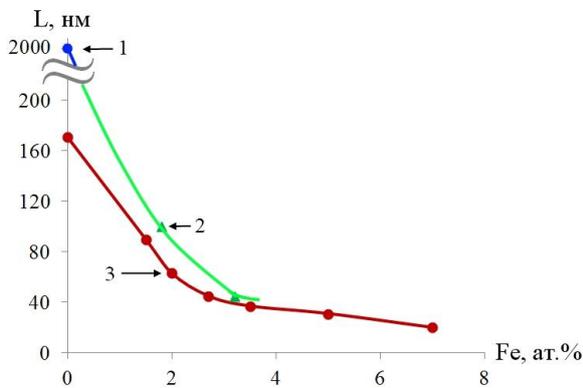


Рис. 2 – Концентрационная зависимость размера ОКР и величины зерна конденсатов Al-Fe: 1 – металлогRAFия, 2 – размер зерна определенный по темнопольным изображениям, 3 – ОКР

При дальнейшем увеличении концентрации железа период кристаллической решетки алюминиевой матрицы снижается, что указывает на формирование пересыщенного твердого раствора железа в кристаллической решетке алюминия при конденсации двухкомпонентного пара Al-Fe. Максимальная растворимость железа в алюминии оценена из зависимости построенной по правилу Вегарда и составляет ~ 1 ат. % (рис. 1). Факт формирования пересыщенного твердого раствора указывает на возможность протекания процессов дисперсионного твердения в этих объектах при последующем нагреве [9].

Следует отметить, что в нелегированном конденсате алюминия величина (L) примерно в 15 раз больше ОКР, что свидетельствует о фрагментации зеренной структуры алюминия. По мере увеличения содержания железа различия в размерах ОКР и L уменьшаются и совпадают при снижении величины зерна алюминиевой матрицы до примерно 50 нм (рис. 2), что является характерным для нанокристаллических металлов [10, 11]. В области размеров менее 50 нм формируются образования называемые обобщенным термином кристаллиты. [12]. При этом содержании железа в структуре конденсатов формируется интерметаллиды (рис. 3б, 5б), а зависимости ОКР и L от содержания железа изменяют наклон и выходят на пологий участок.

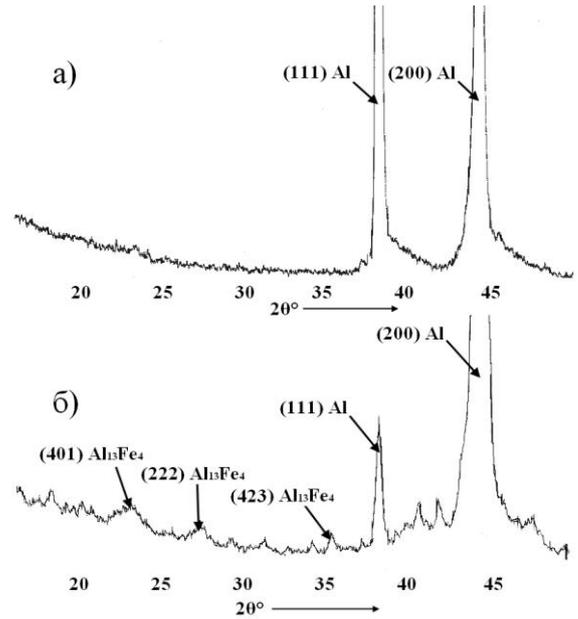


Рис. 3 – Фрагменты дифрактограмм пленок Al и Al-Fe (λ -Cu излучения): а – Al, б – Al – 3,5 ат. % Fe

Приведенные экспериментальные результаты и данные работы [4] позволяют предположить, что при конденсации смеси паров алюминия и железа происходит вытеснение примесных атомов железа на поверхность растущих кристаллитов и зерен матричного металла, которые в последствии становятся зернограничными сегрегациями. Указанные предположения хорошо подтверждается хорошим соответствием экспериментально определенной концентрацией железа в конденсатах, и теоретически рассчитанной по различным методикам, которая необходима и достаточна, для образования адсорбционного монослоя атомов железа на поверхности растущих зерен алюминия (рис. 6).

Действительно если в первом приближении принять форму зерна алюминиевой матрицы за сферу диаметром L , а V_m – объем матричного зерна, V_b – объем границы зерна, V_t – общий объем, v_m – атомный объем матричного атома, v_b – атомный объем атома сегрегирующего элемента, d_m – диаметр матричного атома, d_b – диаметр атома сегрегирующего элемента, N_m – количество матричных атомов в объеме зерна, N_b – количество атомов сегрегирующего элемента в монослое, f_b – доли атомов сегрегирующего элемента необходимых для формирования монослоя, получаем [4]:

$$V_m = \frac{\pi L^3}{6} \tag{1}$$

$$V_t = \frac{\pi(L + 2d_b)^3}{6} = \frac{\pi L^3}{6} \left(1 + \frac{2d_b}{L}\right)^3 \approx \frac{\pi L^3}{6} \left(1 + \frac{6d_b}{L}\right) \tag{2}$$

Т.к. $\frac{d_b^3}{L^3}$ и $\frac{d_b^2}{L^2} \ll 1$

$$V_b = V_t - V_m = \frac{\pi L^3}{6} \left(1 + \frac{6d_b}{L}\right) - \frac{\pi L^3}{6} = \pi L^2 d_b \tag{3}$$

$$f_b = \frac{N_b}{N_b + N_m} = \frac{V_b / v_b}{V_b / v_b + V_m / v_m} = \frac{1}{1 + \frac{V_m v_b}{V_b v_m}} = \frac{1}{1 + \frac{\pi L^3 v_b}{6\pi L^2 d_b v_m}} = \frac{1}{1 + \frac{L d_b^2}{6 d_m^3}} \quad (4)$$

Соответствующие этим долям атомные концентрации железа (Fe, ат. %) представлены на координатных осях рисунков 1, 2, 6.

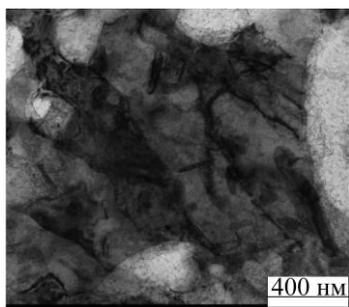


Рис. 4 – Светлопольное изображение конденсата Al-Fe (Fe ~ 3,2 ат. %)

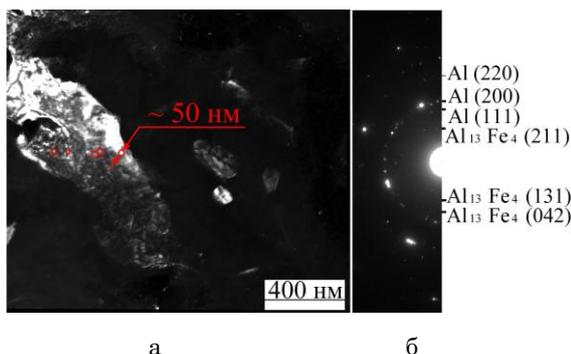


Рис. 5 – Структура конденсата Al-Fe (Fe ~ 3,2 ат. %). а) темное поле, б) электроннограмма

В данной работе проведена дальнейшая детализация расчета адсорбционной емкости границ зерен. Приняты: форма зерна в виде додекаэдра Кельвина и площади адсорбционных ячеек на один адсорбированный атом железа на гранях (100) и (111) алюминия 8,2 Å² и 7,1 Å² соответственно (рис. 6, 7).

Эти теоретические концентрационные зависимости блоков – кристаллитов представлены на рис. 6 из которых следует, что использование предложенной в данной работе методики расчета адсорбционных слоев приводит к лучшему соответствию с экспериментальными результатами.

Полученные результаты подтверждают, что при формировании объема конденсата алюминия атомы железа проявляют активность по отношению к поверхности растущих кристаллов алюминия и при их соприкосновении и коалесценции образуют зернограничные сегрегации. Таким образом, при малых концентрациях железо выступает роли модификатора для алюминия, эффективно снижает величину кристаллитов до нанометровой размерности. Экспериментальные результаты и моделирование, проведенные в этой работе, хорошо согласуются с данными [4] о способности

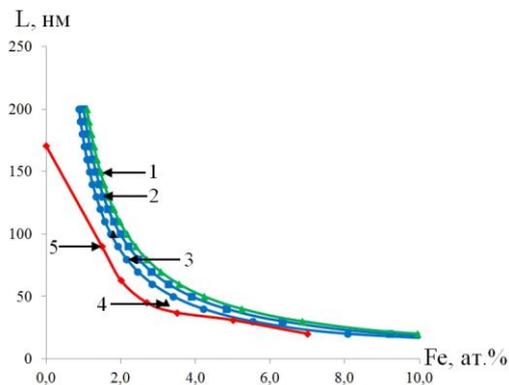


Рис. 6 – Экспериментальная и теоретические зависимости размеров ОКР и зерна алюминиевой матрицы от концентрации железа в конденсате: 1 – расчет по методике [4], 2 – для плоскости (111), 3 – для плоскости (100), 4 – размеры зерен определенные по темнопольным изображениям, 5 – размеры ОКР

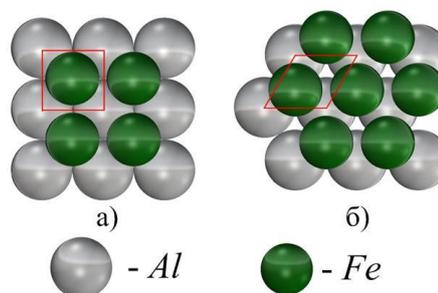


Рис. 7 – Предполагаемая схема расположения адсорбированных атомов железа на кристаллографических плоскостях алюминия; а) для плоскости (100) б) для плоскости (111)

тугоплавких металлов образовывать одноатомные адсорбционные слои на поверхности растущих при кристаллизации зерен металлов имеющих меньшую температуру плавления и блокировать их дальнейший рост. Монослойный характер таких зернограничных сегрегаций свидетельствует об образовании сильных межатомных связей между атомами матричного металла и металла модификатора и соответственно об увеличении когезионной прочности границ зерен [13].

4. ВЫВОДЫ

1. Получены и проанализированы зависимости параметров зеренной структуры алюминиевой матрицы, конденсатов Al-Fe от концентрации железа.
2. Показано, что железо для конденсатов алюминия является модификатором и позволяет снизить величину зерна до нанометрового размера.
3. Экспериментальные результаты и проведенное моделирование свидетельствуют о возможности формирования атомами железа на границах зерен алюминия сегрегаций в виде адсорбционных монослоев.
4. Полученные результаты можно использовать для достижения необходимого размерного параметра структуры алюминия кристаллизующегося из расплава. Для этого необходимо подобрать соответствующий элементный состав и создать технологические условия для формирования поверхностных слоев из атомов железа на растущих из расплава кристаллах алюминия.

About Modifying Influence of Iron on Aluminum Vacuum Condensates

E.V. Lutsenko, O.V. Sobol', A.I. Zybkov

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», 21, Frunze Str., 61002 Kharkiv, Ukraine

The concentration dependences of grain size of aluminum condensates containing from 1 to 7 at % iron which were condensed at fixed process conditions were obtained and analyzed. It is shown that the grains of aluminum matrix can be reduced to the nanometer size by adding iron atoms in an amount of 1-2 at. %. A theoretical model according to which the dispersion of the grain structure is caused by the formation of adsorbed monolayers of iron atoms on the surface of aluminum growing grains was used. The results are found to be in reasonable agreement with theoretical estimates.

Keywords: Adsorption, Segregation, Monolayer, Vacuum condensates, Nanostructure, Intermetallide, Al-Fe, Grain size.

Про модифікуючий вплив заліза на вакуумні конденсати алюмінію

Є.В. Луценко, О.В. Соболю, А.І. Зубков

НТУ «Харківський політехнічний інститут», вул. Фрунзе, 21, 61002 Харків, Україна

Отримано і проаналізовано концентраційні залежності розмірів зерен конденсатів алюмінію які містять від 1 до 7 ат. % заліза, сконденсованих при фіксованих технологічних умовах. Показано, що шляхом введення атомів заліза з концентрацією 1-2 ат. % можна знизити величину зерна алюмінієвої матриці до нанометрових розмірів. Використана теоретична модель згідно з якою диспергування зерен структури матричного матеріалу обумовлено утворенням моношарових адсорбційних шарів атомами заліза на поверхні зростаючих зерен алюмінію. Показано гарна відповідність експериментальних даних з результатами використаної моделі.

Ключові слова: Адсорбція, Сегрегація, Моношар, Вакуумні конденсати, Наноструктура, Інтерметаліди, Al-Fe, Розмір зерна.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Я.Е. Гольштейн, В.Г. Мизин, *Модифицирование и микрорегирование чугуна и стали* (Москва: Металлургия: 1986) (Ya.Ye. Gol'shteyn, V.G. Mizin, *Modifitsirovaniye i mikrolegirovaniye chuguna i stali* (Moskva: Metallurgiya: 1986)) [in Russian].
2. M.P. Sean, *Acta Metall.* **28**, 955 (1980).
3. H.A. Murdoch, C.A. Schuh, *J. Mater. Res.* **28** No 16, 2154 (2013).
4. A.Ye. Barmin, O.V. Sobol', A.I. Zubkov, L.A. Mal'tseva, *Phys. Metal. Metall.* **116** No 7, 706 (2015).
5. *Физическое металловедение* (Ред. Р.У. Кана, П. Хаазена) *В 3-х т. Т. 1. Атомное строение металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1987) (*Fizicheskoye metallovedeniye* (Red. R.U. Kana, P. Khaazena) *V 3-kh t. T. 1. Atomnoye stroeniye metallov i splavov* (Moskva: Metallurgiya: 1987)) [in Russian].
6. Е.В. Луценко, В.В. Белозеров, А.И. Зубков, *Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов (ДСМСМС-2014)*, 71 (Екатеринбург: ИФМ УрО РАН: 2014) (Ye.V. Lutsenko, V.V. Belozеров, A.I. Zubkov, *Dislokatsionnaya struktura i mekhanicheskiye svoystva metallov i splavov* (DSMSMS-2014), 71 (Yekaterinburg: IFM UrO RAN: 2014)) [in Russian].
7. Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич, *Механизм образования и структура конденсированных пленок* (Москва: Наука: 1972) (L.S. Palatnik, M.Ya. Fuks, V.M. Kosevich, *Mekhanizm obrazovaniya i struktura kondensirovaniya i struktura kondensirovaniykh plenok* (Moskva: Nauka: 1972)) [in Russian].
8. *Алюминий: свойства и физическое металловедение: Справочник* (Ред. Дж.Е. Хэтча) (Москва: Металлургия: 1989) (*Alyuminiy: svoystva i fizicheskoye metallovedeniye: Spravochnik* (Red. Dzh.Ye. Khetcha) (Moskva: Metallurgiya: 1989)) [in Russian].
9. O.V. Sobol', *Phys. Solid State* **49** No 6, 1161 (2007).
10. А.И. Гусев, *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства* (Екатеринбург: УрО РАН: 1998) (A.I. Gusev, *Nanokristallicheskiye materialy: metody polucheniya i svoystva* (Yekaterinburg: UrO RAN: 1998)) [in Russian].
11. Р.З. Валиев, И.В. Александров, *Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией* (Москва: Логос: 2000) (R.Z. Valiyev, I.V. Aleksandrov, *Nanostrukturnyye materialy, poluchennyye intensivnoy plasticheskoy deformatsiyey* (Moskva: Logos: 2000)) [in Russian].
12. O.V. Sobol', *Phys. Solid State* **53** No 7, 1464 (2011).
13. Э. Зенгуил, *Физика поверхности* (Москва: Мир: 1990) (E. Zenguil, *Fizika poverkhnosti* (Moskva: Mir: 1990)) [in Russian].