

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕДИ, ЛЕГИРОВАННЫХ АТОМАМИ ТИТАНА, ЦИРКОНИЯ И ХРОМА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОМПРЕССИОННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ ПОТОКОВ

Н.Н. Черенда¹⁾, А.П. Ласковнев²⁾, А.В. Басалай²⁾,
В.М. Асташинский³⁾, А.М. Кузьмицкий³⁾

¹⁾Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, cherenda@bsu.by

²⁾Физико-технический институт НАН Беларуси,
ул. Купревича 10, 220141 Минск, Беларусь, anna.basalay@mail.ru

³⁾Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,
ул. П. Бровки 15, 220072 Минск, Беларусь, ast@hmti.ac.by

В данной работе представлены результаты исследования элементного состава поверхностных слоев меди М1, легированных атомами титана, циркония и хрома при воздействии компрессионными плазменными потоками (КПП) на систему «покрытие легирующего элемента/медь». Установлено, что увеличение плотности поглощенной поверхностью энергии и числа импульсов обработки КПП приводит к снижению концентрации легирующего элемента в поверхностном слое, что может быть обусловлено увеличением толщины проплавленного слоя и более интенсивной эрозией материала покрытия.

Введение

Медь и сплавы на ее основе широко используются для изготовления коллекторных пластин. Одним из основных требований, предъявляемых к коллектору, является малый износ рабочей поверхности коллекторных пластин. Для улучшения качества коллекторной меди, повышения ее механической прочности, износостойчивости и термостабильности применяют легирование электролитической меди присадками серебра, хрома, магния и циркония.

Одним из перспективных и экономичных способов модифицирования свойств поверхности слоев является поверхностное легирование путем воздействия компрессионными плазменными потоками (КПП) на материал с предварительно нанесенным покрытием легирующего элемента [1, 2]. Легирование меди данным способом позволяет, с одной стороны, получить упрочненные износостойкие поверхностные слои меди, а с другой – сохранить физические свойства объема материала (высокую электро- и теплопроводность) [2].

Целью настоящей работы являлось исследование изменений элементного состава поверхностных слоев меди марки М1, легированных атомами титана, циркония и хрома при различных режимах воздействия КПП.

Материал и методика исследований

В качестве объекта исследования использовались образцы меди М1. На поверхность образцов наносилось покрытие титана, хрома или циркония методом вакуумного катодно-дугового осаждения при следующих параметрах процесса: ток горения дуги 100 А, напряжение смещения 120 В, время нанесения 10 мин. Данный режим позволяет сформировать покрытие толщиной ~ 2 мкм.

Обработка образцов с предварительно нанесенными покрытиями одним, тремя и шестью импульсами (n) КПП осуществлялась в газоразрядном магнитоплазменном компрессоре (МПК) компактной геометрии. Длительность разряда составляла ~100 мкс. Перед разрядом предвари-

тельно откачанная вакуумная камера МПК заполнялась рабочим газом (азотом) до давления 400 Па. Плотность энергии, поглощенной поверхностью образца (Q), варьировалась путем изменения расстояния от внутреннего среза электрода до образца и составляла 57-74 Дж/см² за импульс.

Элементный состав образцов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью детектора Roentec, сопряженного с растровым электронным микроскопом. Величина области генерации для меди составила ~0,8 мкм, при этом следует учитывать, что наличие легирующих элементов будет изменять эту величину. Определение концентрации элементов в тонком поверхностном слое и их распределения по глубине также осуществлялось с помощью резерфордовского обратного рассеяния (РОР) и оже-электронной спектроскопии (ОЭС). Исследование элементного состава образцов меди с помощью РОР осуществлялось на ускорителе High Voltage Engineering tandetron system. Использовались ионы гелия с энергией 2 МэВ. Толщина анализируемого слоя методом РОР для меди составляет ~2 мкм. Анализ распределения элементов по глубине проводился с помощью оже-электронной спектроскопии (ОЭС) на установке PHI-660 (Perkin Elmer). Для получения профилей концентрации осуществлялось пошаговое распыление поверхностного слоя ионами аргона с энергией 3 кэВ.

Результаты исследований и их обсуждение

Воздействие одним, тремя и шестью импульсами КПП с плотностью энергии Q от 57 до 74 Дж/см² на медь с предварительно нанесенными металлическими покрытиями (Ti, Zr, Cr) ведет к плавлению материала покрытия и подложки, их жидкофазному перемещению и последующему сверхбыстрому охлаждению (до 10⁷ К/с). С целью получения информации о концентрации легирующих элементов и их распределении в поверхностном слое меди, а также информации о содержании легких элементов ис-

пользовалось сочетание методов РСМА, РОР и ОЭС.

В таблице 1 представлены концентрации титана в поверхностном слое меди, полученные с помощью методов РСМА и РОР. Как видно из таблицы, увеличение плотности поглощенной энергии, так же как и увеличение количества импульсов обработки приводят к снижению концентрации титана в поверхностном слое. Так, по данным РСМА при воздействии КПП при $n=3$ с увеличением Q от 57 до 74 Дж/см² происходит уменьшение концентрации титана в поверхностном слое после его кристаллизации от 12.6 до 9.7 ат. %, а при $n=6$ импульсов – от 8.2 до 6.2 ат. %.

Следует отметить, что при воздействии на медь с покрытием титана одного импульса КПП даже при плотности энергии $Q=74$ Дж/см² наблюдается неравномерное распределение легирующего элемента по поверхности [3], при этом для данного режима характерно наличие областей с различной концентрацией титана (таблица 1). Формирование локальных областей с различной концентрацией титана может быть связано с большой разницей температур плавления легирующего элемента и элемента матрицы, что уменьшает время одновременного существования жидких фаз этих элементов и уменьшает время протекания конвективных процессов, обеспечивающих перемешивание расплава. Увеличение количества импульсов обработки КПП до 3 и выше приводит к более равномерному распределению легирующего элемента по поверхности [3].

Таблица 1. Концентрация титана в поверхностном слое меди после воздействия КПП на систему Ti/Cu при различных режимах

n	Режим Q, Дж/см ²	C _{Ti} , ат. %	
		РСМА	РОР
1	74	9.8-16.8	–
3	57	12.6	11
	68	11.4	–
	74	9.7	9
6	57	8.2	8
	68	7.4	–
	74	6.2	6

Методом РОР получены спектры системы Ti/Cu после воздействия КПП (рис. 1). На спектре можно выделить приповерхностный слой с максимальной концентрацией титана, который формируется в результате сегрегации атомов титана из объема (рис. 1). При этом толщина этого слоя составила 29-38 нм, а концентрация титана в этом слое – 21-30 ат. % в зависимости от режима обработки. Концентрация титана, определенная методом РОР и представленная в таблице 1, – это концентрация легирующего элемента в более глубоком анализируемом слое, который составляет ~ 2 мкм для меди. Как видно из таблицы 1, полученные с помощью РОР результаты также подтверждают отмеченную закономерность изменения концентрации легирующего элемента в зависимости от режимов обработки и согласуются с данными РСМА.

Методом РОР не было выявлено присутствие в поверхностном слое меди легких примесей таких, как углерод, кислород и азот из-за используемых режимов анализа. Из литературных данных

[1] известно, что воздействие КПП сопровождается наличием в поверхностном слое обрабатываемого материала примесей углерода и кислорода, что обусловлено недостаточной степенью вакуумной откачки камеры компрессора.

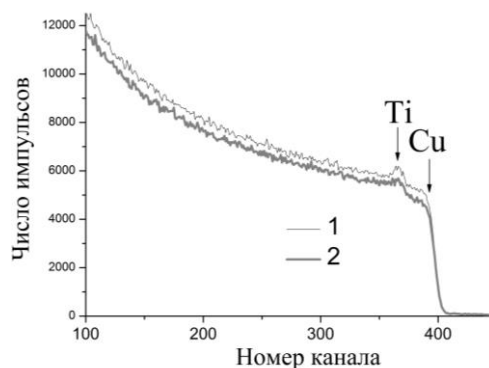


Рис. 1. Спектры РОР системы Ti/Cu после воздействия КПП: 1 – $Q=74$ Дж/см², $n=3$; 2 – $Q=74$ Дж/см², $n=6$

С целью выявления легких элементов и анализа их распределения в поверхностном слое были проведены исследования методом ОЭС (рис. 2). Как видно из рисунка, в поверхностном слое присутствуют легкие примеси, такие как кислород, азот и углерод. Наличие углерода в поверхностном слое может быть обусловлено особенностями метода ОЭС, связанными с переосаждением углерода на поверхности в процессе распыления атомами аргона [4]. Присутствие азота в поверхностном слое обусловлено формированием плазменных потоков в остаточной атмосфере азота, в результате чего происходит насыщение поверхности меди атомами азота. Пик сегрегации азота наблюдается при всех режимах обработки КПП и коррелирует с пиком сегрегации титана, что может быть связано с формированием поверхностного нитрида титана. Следует отметить, что концентрация титана, полученная методом ОЭС, не согласуется с данными РОР и РСМА. Такое несоответствие может быть обусловлено методикой пересчета в методе ОЭС [4], связанной с необходимостью разделения спектральных линий KLL азота и LMM титана в дифференциальных Оже-электронных спектрах, регистрируемых как одна спектральная линия, и дополнительной регистрации спектральной линии LMV титана.

Аналогичные зависимости концентрации элементов от режимов обработки КПП были установлены при легировании меди атомами циркония и хрома (таблица 2, 3). В частности, при обработке тремя импульсами КПП с увеличением Q от 57 до 74 Дж/см² в поверхностном слое системы Zr/Cu происходит уменьшение циркония в от 9.6 до 5.2 ат. %, а атомов хрома в системе Cr/Cu – от 4.6 до 3.5 ат. %. Увеличение числа импульсов обработки КПП системы Cr/Cu от 1 до 6 сопровождается снижением концентрации хрома от 8.8 до 2.6 ат. % ($Q=74$ Дж/см²), а в случае легирования цирконием – от 18.6 до 4.8 ат. % ($Q=68$ Дж/см²). Полученные методом РСМА данные подтверждаются также результатами РОР (таблицы 2, 3).

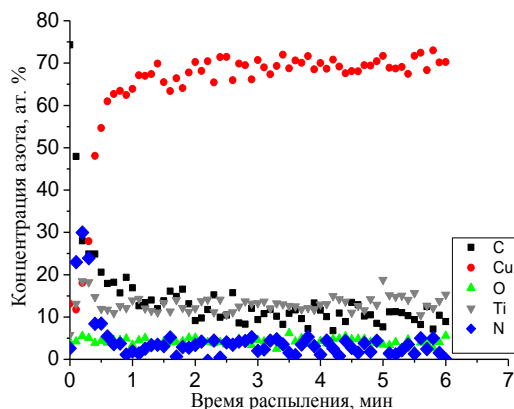


Рис. 2. Распределение элементов (метод ОЭС) по глубине в поверхностном слое меди, легированном титаном под действием КПП ($n=6$ импульсов, $Q=57$ Дж/см²)

Таблица 2. Концентрация циркония в поверхностном слое меди после воздействия КПП на систему Zr/Cu при различных режимах

Режим		C _{Zr} , ат. %	
n	Q, Дж/см ²	PCMA	POP
1	68	1-18.6	—
3	57	9.6	9.5
	68	7.7	—
	74	5.2	—
6	68	4.8	—

Таблица 3. Концентрация хрома в поверхностном слое меди после воздействия КПП на систему Cr/Cu при различных режимах

Режим		C _{Cr} , ат. %	
n	Q, Дж/см ²	PCMA	POP
1	74	6.7-8.8	—
3	57	4.6	6
	74	3.5	4
6	57	3.9	—
	74	2.6	—

Заключение

Таким образом, с помощью методов PCMA и POP выявлена общая закономерность для всех ле-

гирующих элементов, заключающаяся в уменьшении их концентрации при повышении Q от 57 до 74 Дж/см² и увеличении количества импульсов обработки n от 3 до 6 (таблицы 1-3). Уменьшение концентрации легирующего элемента при увеличении энергии и количества импульсов обработки КПП может быть обусловлено несколькими факторами. Увеличение плотности поглощенной энергии сопровождается повышением температуры поверхностного слоя меди, обеспечивая при этом нагрев более глубоких слоев до температуры плавления, что приводит к легированию более глубоких слоев. При этом перераспределение легирующего элемента по всему слою сопровождается снижением его концентрации. Увеличение количества импульсов обработки КПП также способствует нагреву до температуры плавления более глубоких слоев, поскольку каждый следующий импульс воздействует на поверхность, еще находящуюся при высокой температуре. Еще одним фактором, который способствует уменьшению концентрации легирующего элемента в поверхностном слое с ростом плотности энергии и количества импульсов обработки, является эрозия материала [5]. Следует отметить, что наименьшая концентрация легирующего элемента при одинаковых режимах обработки КПП наблюдается при легировании хромом, что, вероятно, связано с максимальной интенсивностью его эрозии при высокоэнергетическом воздействии.

Список литературы

1. Углов В.В., Черенда Н.Н., Анищик В.М. и др. Модификация материалов компрессионными плазменными потоками. Минск: БГУ, 2013. 248 с.
2. Черенда Н.Н., Басалай А.В., Углов В.В. и др. // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов, Минск, 14–16 сент. 2016 г.: в 3 кн. / ФТИ НАН Беларуси; редкол.: С.А. Астапчик (гл.ред.) [и др.]. Минск, 2016. Кн. 2. С. 275–282.
3. Черенда Н.Н., Ласковнев А.П., Басалай А.В. и др. // Перспективные материалы. 2013. № 12. С. 56-64.
4. Бриггс Д. Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. 600 с.
5. Cherenda N.N., Laskovnev A.P., Basalai A.V., etc. // Inorganic Materials: Applied Research. 2015. V. 6. № 2. P. 114–120.

ELEMENTAL COMPOSITION OF COPPER SURFACE LAYERS ALLOYED BY TITANIUM, ZIRCONIUM AND CHROMIUM ATOMS UNDER THE ACTION OF COMPRESSION PLASMA FLOWS

N.N. Cherenda¹⁾, A.P. Laskovnev²⁾, A.V. Basalai²⁾, V.M. Astashynski³⁾, A.M. Kuzmitski³⁾

¹⁾Belarusian state university, 4 Nezavisimosti ave., 220030 Minsk, Belarus, cherenda@bsu.by

²⁾State Scientific Institution "The Physical Technical Institute of the National Academy of sciences of Belarus", 10 Kuprevicha str., 220141 Minsk, Belarus, anna.basalay@mail.ru

³⁾A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of sciences of Belarus, 15 P. Brovka str., 220072 Minsk, Belarus, ast@hmti.ac.by

The investigation results of copper M1 surface layers alloyed by titanium, zirconium and chromium atoms under the action of compression plasma flows on the coating/copper system are presented. The findings showed that an increase of the energy density absorbed by the surface and the number of processing pulses reduces the concentration of the alloying elements in the surface layer, due to an increase of the thickness of the melted layer and a more intensive erosion of the coating material.