

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕДНЫХ СПЛАВОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО РЕЛЬЕФА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МОЩНОГО ИОННОГО ПУЧКА

В.С. Ковивчак, Т.В. Панова, К.А. Михайлов, Е.В. Князев

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, пр. Мира, 55а, Омск, 644077
тел: (3812) 22-49-72, факс: (3812) 64-77-87, e-mail: kvs@univer.omsk.su

Исследовано изменение морфологии и состава поверхностных слоев латуни ЛС59-1, бронз БрОС10-10 и БрАЖ9-4 при воздействии мощного ионного пучка. Рассмотрены возможные механизмы наблюдаемых изменений.

Введение

Большинство промышленных сплавов содержат компоненты с отличающимися термодинамическими свойствами. В связи с этим представляет важным определение влияния летучих компонент сплавов (имеющих высокое давление пара) на формирование поверхностного рельефа при воздействии мощного ионного пучка (МИП). Полученные данные позволят оптимизировать режимы облучения МИП с точки зрения минимизации шероховатости поверхности после облучения, поскольку именно это часто сдерживает применение таких пучков для практического использования. Ранее [1-4] было обнаружено влияние легколетучих примесей на формирование кратеров на поверхности металлов и сплавов при воздействии на них ионного пучка, однако роль легколетучих компонент в формировании рельефа поверхности при облучении МИП до сих пор не изучена.

Методика и техника эксперимента

В настоящей работе исследование выполнены на промышленных медных сплавах: латунь ЛС 59-1 (37.35-42.2% Zn, 0.8-1.9% Pb, примесей $\leq 0.75\%$, ГОСТ 1019-47), бронза БрОС 10-10 (9-11% Sn, 8-11% Pb, примесей $\leq 0.9\%$, ГОСТ 613-79), бронза БрАЖ 9-4 (8-10% Al, 2-4% Fe, примесей $\leq 1.7\%$, ГОСТ 18175-78) с легкоплавкими и легколетучими компонентами в своем составе – Zn, Pb. Температуры плавления $T_{пл}$ этих сплавов составили 900 °С, 1024 °С, 1040 °С, соответственно. Основные термодинамические параметры компонентов и примесей (температуры плавления $T_{пл}$, кипения $T_{кип}$, удельная теплота испарения $E_{исп}$, давление насыщенного пара P при данной температуре T) входящих в исследуемые сплавы представлены в таблице 1 [5].

Таблица 1 – Основные термодинамические параметры элементов исследуемых сплавов

Элемент	$E_{исп}$, Дж/г	$T_{пл}/T_{кип}$, °С	P , Па (T , °С)
Cu	4752.9	1083/2543	10^{-2} (1018)
Fe	6267	1538/2872	10^{-4} (990)
Sn	2496.6	231.9/2620	10^{-2} (988)
Al	10859	660.2/2520	10^{-1} (1016)
Pb	857.6	327.4/1745	2×10^2 (1011)
Zn	1763.5	419.4/906.2	10^3 (909)
S	327.4	112.8/444.6	10^5 (433)

Образцы в форме дисков диаметром 12 и толщиной 2 мм были отполированы до зеркального блеска. Облучение образцов проводилось на ускорителе ТЕМП протон-углеродным пучком (70% C^{n+} и 30% H^{+}) с $E = 300$ кэВ и $\tau = 60$ нс, в диапазоне плотностей тока $j=20-150$ А/см² с различным числом импульсов облучения n . Для исследования поверхности использовали растровую электронную микроскопию и рентгеновский микроанализ (JSM-6610LV, "JEOL" с энергодисперсионным анализатором Inca-350).

Результаты и их обсуждение

Исследование необлученных образцов показало, что сплавы ЛС59-1 и БрОС10-10 содержат микровключения Pb, имеющие характерный размер – 3 мкм и поверхностную плотность $2,2 \cdot 10^6$ см⁻² для ЛС59-1 и ~ 10 мкм и $3,4 \cdot 10^5$ см⁻² для БрОС10-10. Данное явление связано с малой растворимостью Pb в Cu. Поскольку Cu, как основа этих сплавов имеет низкую летучесть, то изменение состава приповерхностного слоя при воздействии МИП удобно характеризовать величиной ($R_{X/Cu}$), равной отношению содержания (в весовых процентах) исследуемого элемента ($X=Zn, Pb, Sn, Al, Fe$) к содержанию Cu, которые получены из данных рентгеновского микроанализа.

Для исходной латуни ЛС59-1 среднее значение $R_{Zn/Cu}=0,63$, однако, в областях локализации свинца этот показатель увеличивается до $R_{Zn/Cu}=0,82$, при $R_{Pb/Cu}=9,33$. При росте плотности тока МИП наблюдается сначала небольшое уменьшение концентрации Zn на поверхности свободной от кратеров, а потом ее значительное увеличение до $R_{Zn/Cu}=0,998$ (таблица 2).

Таблица 2 — Соотношение компонентов медных сплавов на поверхности свободной от кратеров при различных режимах облучения.

Сплав	ЛС 59-1	БрОС10-10	БрАЖ 9-4	
Соотношение элементов	$R_{Zn/Cu}$	$R_{Sn/Cu}$	$R_{Al/Cu}$	$R_{Fe/Cu}$
Исходная поверхность	0,63	0,105	0,082	0,025
$j=50$ А/см ² , $n=1$	0,625	0,105	0,082	0,025
$j=100$ А/см ² , $n=1$	0,64	0,104	0,082	0,028
$j=150$ А/см ² , $n=1$	0,665	0,085	0,083	0,029
$j=150$ А/см ² , $n=3$	0,998	0,135	0,083	0,029

Наиболее существенные изменения наблюдаются в области включений Pb. При облучении с $j = 20 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$ происходит оплавление включений Pb. При $j=50 \text{ A/cm}^2$ на включениях Pb образуются кратеры с плоским дном и углублением в центре, а на поверхности между ними наблюдаются капли со средним размером $\sim 1,5 \text{ мкм}$ (рис. 1). Соотношение элементов в этих каплях - $R_{\text{Zn/Cu}}=0,12$, $R_{\text{Pb/Cu}}=6,89$.

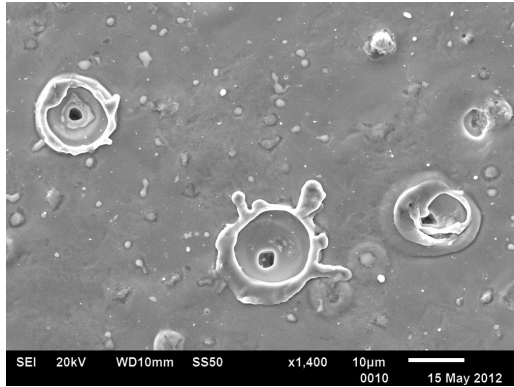


Рис. 1. Поверхности латуни ЛС59-1 после воздействия МИП с $j = 50 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$

Внутри кратеров наблюдается обеднение поверхности Pb, о чем свидетельствует $R_{\text{Pb/Cu}}=0,005$. Средняя поверхностная плотность капель $2,7 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ превышает плотность микровключений Pb на исходной поверхности $2,2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$. Вероятно, часть капель образовалась при выбросе расплава из включений Pb и последующим осаждением его на поверхность. Облучении МИП с $j=100 \text{ A/cm}^2$ приводит к увеличению плотности кратеров, в том числе и кратеров с углублением, содержащем в себе капли Pb размером 2-3 мкм. Эти кратеры возникают, преимущественно, в местах выхода свинцовых включений на поверхность. В центре кратеров наблюдается увеличенное содержание не только Pb ($R_{\text{Pb/Cu}}=1,04$), но и Zn ($R_{\text{Zn/Cu}}=0,89$). Воздействие МИП с $j = 150 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$ приводит к увеличению глубины кратеров. При увеличении числа импульсов до трех ($j=150 \text{ A/cm}^2$) на поверхности образуются выступы с характерным размером $\sim 10 \text{ мкм}$ и капли с размером от 0,1 до 5 мкм (рис. 2).

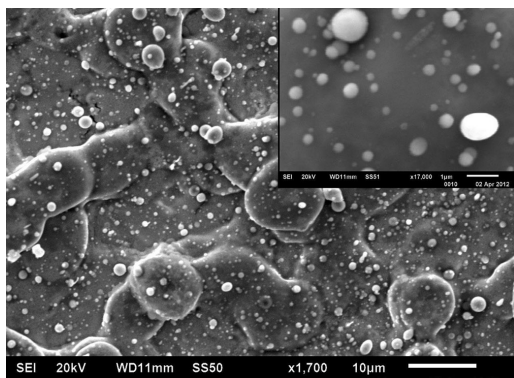


Рис. 2. Поверхность латуни ЛС59-1 после воздействия МИП с $j=150 \text{ A/cm}^2$ и $n=3$. На вставке увеличенное изображение поверхности выступа

Плотность капель на поверхности достигает $\sim 1,7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$. При этом режиме облучения происходит сильное обогащение поверхности цинком ($R_{\text{Zn/Cu}}=0,998$) и она приобретает характерный для Zn металлический цвет. Капли размером $\sim 1 \text{ мкм}$ состоят преимущественно из Cu ($R_{\text{Zn/Cu}}=0,245$) с обеднением по Zn. Также обеднение цинком капель латуни размером $\sim 1 \text{ мкм}$ наблюдали при воздействии лазерного облучения на латунь в работе [6]. По мнению авторов [6] формирование этих капель происходит вследствие их гидродинамического отрыва от расплавленного слоя латуни обедненного Zn. В тоже время, капли малого размера ($\sim 0,1 \text{ мкм}$) состоящие в основном из Zn формируются при инжектировании последнего из поверхностных слоев и последующей его конденсации. Формирование выступов и капель на поверхности латуни при многократном облучении МИП скорее всего, связано с влиянием импульса отдачи паров цинка на расплавленный поверхностный слой, как это ранее наблюдалось для поликристаллического магния МИП [7]. Обогащение поверхности латуни Zn связано с его обратным осаждением вследствие охлаждения и конденсации, как это теоретически показано в [8].

На исходных образцах БрОС10-10 $R_{\text{Sn/Cu}}=0,105$, а в области локализации включений свинца $R_{\text{Pb/Cu}}=10,05$. Как и в случае латуни ЛС 59-1 с ростом плотности тока наблюдается уменьшение $R_{\text{Sn/Cu}}$ (таблица 2). Рост же числа импульсов приводит к увеличению этого значения. Облучение МИП с $j = 50 \text{ A/cm}^2$ бронзы БрОС10-10 приводит к плавлению включений Pb и образованию кратеров, изменения содержания Pb в областях между кратерами при этом не наблюдается. Облучение с $j=100 \text{ A/cm}^2$ приводит к образованию кратеров с плоским дном и уменьшению в них концентрации Pb до $R_{\text{Pb/Cu}} = 5,75$ из-за выброса его расплава. Воздействие МИП с $j=150 \text{ A/cm}^2$ приводит к понижению концентрации Pb в кратерах. Воздействие МИП с $j=150 \text{ A/cm}^2$ и $n=3$ приводит к дальнейшему изменению морфологии поверхности за счет образования кратеров с поперечными размерами $\sim 20 \text{ мкм}$ и формирования выступов и отдельных частиц ($R_{\text{Pb/Cu}}=0,23$) с характерным размером $\sim 10 \text{ мкм}$ (рис.3). Понижение концентрации Pb в кратерах ($R_{\text{Pb/Cu}}=1,25$) связано с увеличением выброса расплава Pb при многократном облучении. При этом также происходит выброс Sn, о чем свидетельствует $R_{\text{Sn/Cu}}=$

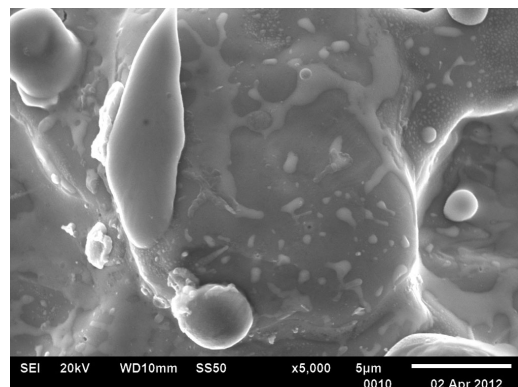


Рис. 3. Поверхности бронзы БрОС10-10 после воздействия МИП с $j=150 \text{ A/cm}^2$ и $n=3$

0,089. Значительно меньшие, по сравнению с латуной, выбросы расплава Pb связаны, по-видимому, с действием только паров Pb, давление которых существенно ниже, чем у Zn. На подавляющей части поверхности наблюдаются области застывшего расплава различной формы с характерными размерами ~2 мкм, которые состоят из Pb и Cu ($R_{Pb/Cu}=0,55$). Вне этих областей концентрация Pb ниже и составляет $R_{Pb/Cu}=0,163$. В отличие от латуни, выброшенный расплав смачивает поверхность бронзы и формирования шарообразных частиц не происходит. Наблюдаемое обогащение всей поверхности Sn ($R_{Sn/Cu}=0,135$), вероятно связано с тем, что скорость испарения Cu, превышает скорость испарения Sn [5].

Для исходной бронзы БрАЖ9-4 имеем $R_{Al/Cu} = 0,082$ и $R_{Fe/Cu} = 0,025$. Воздействие на бронзу БрАЖ 9-4 МИП с $j = 50 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$ приводит к уменьшению шероховатости поверхности за счет сглаживания царапин и других дефектов механической полировки, происходящих при плавлении тонкого поверхностного слоя. При этом в поверхностных слоях существенных изменения концентрации алюминия не обнаружено (таблица 2). При облучении с $j=100 \text{ A/cm}^2$ на поверхности образуются плоские кратеры небольших размеров. Как правило, они располагаются в местах локализаций включений серы ($R_{S/Cu} = 0,025$), создающей при испарении существенный импульс отдачи (рис. 4).

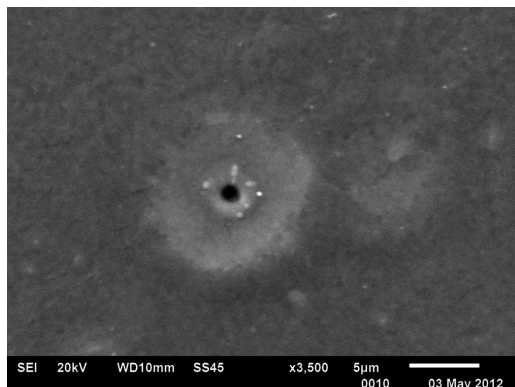


Рис. 4. Поверхности бронзы БрАЖ9-4 после воздействия МИП с $j=100 \text{ A/cm}^2$ и $n=1$

Наблюдаемое небольшое обогащение облученной области Fe ($R_{Fe/Cu} = 0,028$) обусловлено меньшей его летучестью по сравнению с Cu. Увеличение плотности тока до 150 A/cm^2 приводит к росту поверхностной плотности кратеров. В отличие от ЛС 59-1 и БрОС 10-10 кратеры на бронзе БрАЖ 9-4 имеют небольшую глубину и поэтому шероховатость ее поверхности после воздействия МИП меньше. Поверхность, по-прежнему обогащена Fe ($R_{Fe/Cu} = 0,029$), а кон-

центрация Al растет при этом незначительно ($R_{Al/Cu} = 0,083$). Увеличение числа импульсов облучения приводит к углублению кратеров, содержащих включения серы. Поверхность бронзы между кратерами становится более шероховатой, чем при однократном облучении. Наблюдается незначительное снижение концентрации, как Fe, так и Al, что возможно связано с их более интенсивным испарением при многократном облучении. Несмотря на то, что БрАЖ 9-4 содержит алюминий - более легколетучий элемент по сравнению с медью и железом, не было обнаружено его влияния на формирование кратеров на поверхности этого сплава. Вероятно, при таком режиме облучения давления паров Al недостаточно для формирования существенного импульса отдачи. Кратеры на этом сплаве формируются, главным образом, в месте локализации более летучей примеси - S, не только при многократном облучении, как это ранее было обнаружено для стали [2], но и при однократном воздействии.

Закключение

Таким образом, установлено, что формирование поверхностной морфологии, прежде всего кратеров, при воздействии МИП на поверхности сплавов имеющих в своем составе компоненты с различной летучестью зависит не только от плотности тока пучка, но и от давления насыщенного пара компонент и распределения компонент по объему сплава. Максимальное влияние на увеличение шероховатости поверхности при воздействии МИП оказывают летучие компоненты сплава, локализованные в приповерхностном слое толщиной, менее проективного пробега ионов пучка.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 12-08-98042-р_сибирь_a).

Список литературы

1. Шулов В.А., Ремнев Г.Е., Ночовная Н.А., и др. // Поверхность. Физ., хим., мех. -1994. - № 7. - С.117-123.
2. Renk T.J., Provencio P.P., Prasad S.V. et al. // Proc. IEEE. - 2004. - Vol. 92. - № 7. - P. 1057-1064.
3. Uglov V.V., Remnev G.E., Kuleshov A.K., Saltymakov M.S. // Surf. and Coat. Techn. - 2011. - Vol. 206. - N. 5. - P. 781.
4. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Блинов В.И., Бурлаков Р.Б. // Поверхность. - 2006. - № 4. - С. 69.
5. Физические величины: Справочник /Под. ред. И.С. Григорьева, Е. 3. Мейлихова. - М.: Энергоатомиздат, 1991. - 1234 С.
6. Chunyi Liu, Xianglei Mao, Sam S. Mao, Ralph Greif and et al. // Anal. Chem. - 2005. - Vol. 77. - P. 6687-6691.
7. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А. // ПЖТФ. - 2010. - Т. 36. - В. 23. - С. 55-61.
8. Волков Н.Б., Фенько Е.Л., Яловец А.П. // ЖТФ. - 2010. - Т. 80. - В. 10. - С. 1-11.

INFLUENCE OF COMPOSITION OF COPPER ALLOYS ON THE FORMATION OF SURFACE RELIEF AT IRRADIATION BY HIGH POWER ION BEAM

V.S. Kovivchak, T.V. Panova, K.A. Michailov, E.V. Knyazev

Omsk State University, pr. Mira, 55a, Omsk, Russia, 644077, e-mail: kvs@univer.omsk.su

The change of morphology and surface composition of copper alloys (brass LS 59-1, bronze BrOS 10-10, BrAJ 9-4) at irradiation by high power ion beam of nanosecond duration was investigated. It is shown that craters are formed mainly in places where the inclusion of lead or sulfur. The reverse deposition of zinc on the surface of the brass was founded. Possible mechanisms of these phenomena were considered.