

05;10

## **Изменение состава поверхностного слоя латуни и бронзы при воздействии мощного ионного пучка наносекундной длительности**

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

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского  
E-mail: kvs@univer.omsk.su

Поступило в Редакцию 1 августа 2012 г.

Исследовано изменение состава поверхностных слоев латуни ЛС59-1 и бронзы БрОС10-10 при воздействии мощного ионного пучка. Показано, что при плотности тока пучка  $j \sim 50 \text{ A/cm}^2$  наблюдается обеднение поверхности латуни цинком, а при  $j > 150 \text{ A/cm}^2$  наступает обогащение поверхностного слоя цинком и на всей поверхности образуется тонкий слой цинка. Для бронзы БрОС10-10 обогащение поверхности оловом наблюдается только при многократном воздействии пучка с  $j > 150 \text{ A/cm}^2$ . Рассмотрены возможные механизмы изменения элементного состава.

Улучшение свойств конструкционных материалов за счет обработки мощным ионным пучком (МИП) получено в настоящее время для многих металлов и сплавов [1–3], в состав которых входят компоненты с различной летучестью. В этой связи исследование изменения состава и морфологии поверхности сплавов при воздействии МИП представляет как научный, так и практический интерес. Оно позволяет оптимизировать параметры воздействия МИП с учетом термодинамических характеристик сплавов с целью получения нужных свойств и состава их поверхностных слоев. Подобное исследование предпочтительнее проводить на сплавах, которые имеют невысокую температуру плавления и содержат в своем составе компоненты с сильно различающейся летучестью. Это обеспечивает возможность изучения изменения состава поверхности при воздействии МИП в интервале плотностей тока пучка, вызывающих не только плавление, но и интенсивное испарение компонентов сплава.

Основные термодинамические параметры элементов исследуемых сплавов

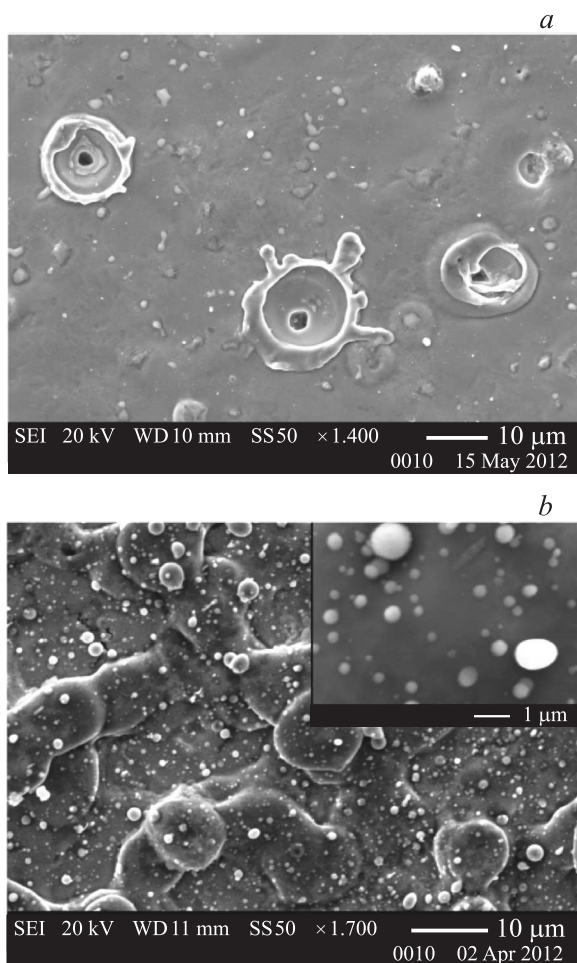
Элемент	Удельная теплота испарения, J/g	Температура плавления/кипения, °C	Давление насыщенного пара, Pa ( $T$ , °C)
Cu	4752.9	1083/2543	$10^{-2}$ (1018)
Sn	2496.6	231.9/2620	$10^{-2}$ (988)
Pb	857.6	327.4/1745	$2 \cdot 10^2$ (1011)
Zn	1763.5	419.4/906.2	$10^5$ (909)

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны сплавы на основе меди — латунь ЛС59-1 (37.35–42.2% Zn, 0.8–1.9% Pb, примесей не более 0.75%; ГОСТ 1019-47), бронза БрОС10-10 (9–11% Sn, 8–11% Pb, примесей не более 0.9%; ГОСТ 613-79). Температура плавления латуни — 900°C, а бронзы — 1024°C. Термодинамические параметры основных элементов, входящих в сплавы, представлены в таблице [4]. Исследуемые образцы представляли собой отполированные диски диаметром 12 mm и толщиной 2 mm. Облучение проводилось на ускорителе „Темп“ ионным ( $70\% C^{+n}$  и  $30\% H^+$ ) пучком со средней энергией 300 keV и длительностью 60 ns в диапазоне плотностей тока  $j = 20–150 A/cm^2$  при варьировании числа  $n$  импульсов облучения от 1 до 5. Поверхность образцов исследовалась с помощью метода растровой электронной микроскопии и рентгеновского микроанализа (JSM-6610LV, JEOL с энергодисперсионным анализатором Inca-350).

Исследование необлученных образцов показало, что данные медные сплавы содержат микровключения свинца, которые располагаются, как правило, по границам зерен. Их характерный размер и поверхностная плотность составляют соответственно  $\sim 3 \mu m$  и  $2.2 \cdot 10^6 cm^{-2}$  для ЛС59-1 и  $\sim 10 \mu m$  и  $3.4 \cdot 10^5 cm^{-2}$  для БрОС10-10. Образование выделений свинца связано с его малой растворимостью в меди. Поскольку медь как основа сплавов имеет низкую летучесть, то изменение состава приповерхностных слоев при воздействии МИП можно характеризовать величиной ( $R_{X/Cu}$ ), равной отношению содержания (в весовых процентах) исследуемого элемента ( $X = Zn, Pb, Sn$ ) к содержанию меди, которые получены из данных рентгеновского микроанализа. Так, у исходной латуни для цинка среднее по поверхности образца значение  $R_{Zn/Cu}$  равно 0.63, при этом в областях микровключений свинца ( $R_{Pb/Cu} = 9.33$ ) наблюдается также повышенное содержание

и цинка ( $R_{Zn/Cu} = 0.82$ ). В отличие от латуни бронза не содержит такого легколетучего элемента, как цинк, но содержит легкоплавкое и слаболетучее олово. По данным микроанализа для бронзы БрОС10-10 среднее значение содержания олова  $R_{Sn/Cu} = 0.105$ , при этом в области локализации включений свинца  $R_{Pb/Cu} = 10.05$ .

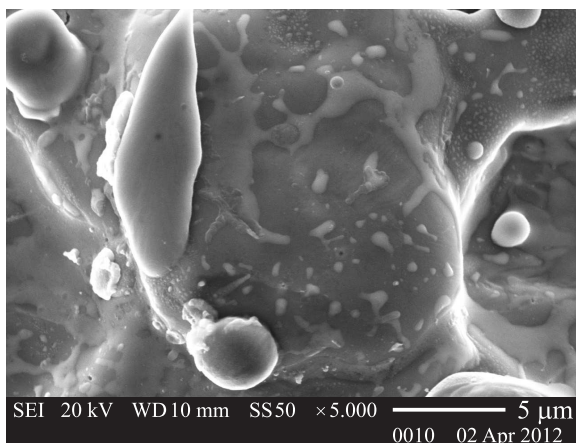
Воздействие на латунь МИП с  $j \sim 20 \text{ A/cm}^2$  и  $n = 1$  приводит к плавлению включений свинца, выходящих на поверхность, и небольшому обеднению поверхности цинком ( $R_{Zn/Cu} = 0.62$ ). Увеличение плотности тока пучка до  $50 \text{ A/cm}^2$  вызывает интенсивное плавление поверхностного слоя сплава, частичное его испарение и выброс расплава свинца из включений, расположенных вблизи поверхности, но не выходящих на нее, что приводит к образованию кратеров с плоским дном и отверстием в его центре (рис. 1, а). Наличие отверстия и резкое снижение концентрации свинца в центре кратера ( $R_{Pb/Cu} = 0.005$ ) позволяет предположить, что происходит выброс свинца из включений под действием давления, главным образом паров цинка, содержание которого повышено в области локализации включений свинца. Определяющая роль паров цинка обусловлена тем, что при температуре плавления свинца ( $327.4^\circ\text{C}$ ) давление паров цинка достигает  $\sim 1 \text{ Pa}$ , в то время как давление паров свинца всего  $10^{-6} \text{ Pa}$ . На дне кратера сохраняется состав, близкий к исходному составу поверхностного слоя. Области латуни вне кратеров немного обеднены цинком ( $R_{Zn/Cu} = 0.625$ ) и покрыты каплями, имеющими средний размер  $\sim 1.5 \mu\text{m}$ . Капли состоят в основном из свинца ( $R_{Pb/Cu} = 6.89$ ) с добавлением цинка ( $R_{Zn/Pb} = 0.12$ ). Средняя поверхностная плотность таких капель равна  $2.7 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$  и несколько превышает плотность микровключений свинца на исходной поверхности ( $2.2 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2}$ ). Такое увеличение, по видимому, связано как с выбросом расплава из включений, локализованных под поверхностью, так и с осаждением на поверхность капель этого расплава. Однократное воздействие МИП с  $j = 100 \text{ A/cm}^2$  приводит к росту числа кратеров, в том числе кратеров с небольшим углублением в центре, которое, как правило, содержит капли свинца размером  $2-3 \mu\text{m}$ . Такие кратеры обычно возникают в местах выхода включений свинца на поверхность. В центральной части кратера наблюдается повышенное содержание не только свинца ( $R_{Pb/Cu} = 1.04$ ), но и цинка ( $R_{Zn/Cu} = 0.89$ ). Поверхностный слой вне кратеров имеет немного увеличенное содержание цинка ( $R_{Zn/Cu} = 0.64$ ). Воздействие МИП с большей плотностью тока, а именно с  $j \sim 150 \text{ A/cm}^2$  и  $n = 1$ , приводит к дальнейшему изменению морфологии поверхности (прежде всего к увеличению



**Рис. 1.** Электронно-микроскопическое изображение поверхности латуни ЛС59-1 после облучения МИП с  $j = 50 \text{ A/cm}^2$ ,  $n = 1$  (*a*) и  $j = 150 \text{ A/cm}^2$ ,  $n = 3$  (*b*). На вставке увеличенное изображение частиц на поверхности выступа.

углубления в центре формирующихся кратеров) и к значительному обогащению облученной поверхности цинком ( $R_{\text{Zn/Cu}} = 0.665$ ). Увеличение числа импульсов облучения ( $n = 3$ ) при данной плотности тока ведет

к образованию на поверхности выступов с характерными размерами  $\sim 10 \mu\text{m}$  и капель с размерами от 0.1 до  $5 \mu\text{m}$  (рис. 1, *b*). Поверхностная плотность капель достигает величины  $1.7 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ . Облученный поверхностный слой при этом оказывается сильно обогащенным цинком ( $R_{\text{Zn/Cu}} = 0.998$ ) и приобретает характерный для цинка металлический блеск, заметный на образце даже невооруженным глазом. Капли размером  $\sim 1 \mu\text{m}$  состоят преимущественно из меди ( $R_{\text{Zn/Cu}} = 0.245$ ) с обеднением по цинку (в сравнении с исходным составом, характерным для сплава). Достоверно определить состав капель размером  $\sim 100 \text{ nm}$  с помощью рентгеновского микроанализа не представляется возможным. Это связано с тем, что при используемой энергии электронов глубина области генерации рентгеновского излучения составляет около  $1 \mu\text{m}$  и в этих условиях анализатор регистрирует суммарное рентгеновское излучение [5], возбуждаемое как в капле (размером  $100 \text{ nm}$ ), так и в нижележащем сильно обогащенном цинком поверхностном слое, на котором эта капля находится. Образование обедненных цинком капель латуни размером  $\sim 1 \mu\text{m}$  наблюдали при воздействии импульсного лазерного излучения на латунь в работе [6]. По мнению авторов работы, они формируются вследствие гидродинамического отрыва капли от расплавленного поверхностного слоя латуни, обедненного цинком. В то же время капли малого размера ( $\sim 100 \text{ nm}$ ), состоящие преимущественно из цинка, образуются при конденсации паров цинка на наночастицах, инжектированных из расплава. Формирование описанных выше выступов и капель на поверхности при многократном облучении латуни подобно формированию поверхностного рельефа на поликристаллическом магнии при воздействии МИП [7] и, по-видимому, может быть связано с влиянием импульса отдачи интенсивного потока паров цинка на расплавленный поверхностный слой. Значительное обогащение поверхности латуни цинком при высоких плотностях тока пучка связано с его обратным осаждением вследствие охлаждения и конденсации паров цинка при их расширении в вакуум, как это теоретически показано в [8]. Следует отметить, что стационарный нагрев латуни (в течение нескольких десятков минут) в вакууме до температур, превышающих  $400^\circ\text{C}$ , при которых начинается интенсивная сублимация цинка, приводит к обеднению поверхностного слоя латуни цинком и существенно повышает шероховатость поверхности за счет образования пор в местах повышенной локальной концентрации цинка [9]. Столь существенное отличие в морфологии при стационарном и импульсном нагреве обусловлено главным образом большим массовым уносом



**Рис. 2.** Электронно-микроскопическое изображение поверхности бронзы БрОС10-10 после облучения МИП с  $j = 150 \text{ A/cm}^2$  и  $n = 3$ .

цинка при стационарном нагреве из-за существенно более длительного ( $> 10^8$  раз) времени испарения цинка, нежели при импульсном нагреве, и отсутствием обратного осаждения цинка.

Однократное воздействие МИП с  $j = 20\text{--}50 \text{ A/cm}^2$  на бронзу БрОС10-10 вызывает плавление включений свинца и образование кратеров (при  $j \sim 50 \text{ A/cm}^2$ ), однако не приводит к изменению содержания олова в областях между кратерами. Увеличение плотности тока до  $100 \text{ A/cm}^2$  вызывает появление кратеров с плоским дном, при этом концентрация свинца в центральной части кратеров уменьшается ( $R_{\text{Pb/Cu}} = 5.75$ ) из-за частичного выброса его расплава. При  $j = 150 \text{ A/cm}^2$  и  $n = 1$  в центральной части кратеров также наблюдается пониженная концентрация свинца. Увеличение числа импульсов облучения до трех при  $j = 150 \text{ A/cm}^2$  для бронзы и латуни приводит к дальнейшему изменению морфологии поверхности за счет формирования как кратеров с поперечным размером  $\sim 20 \mu\text{m}$ , так и выступов, а также отдельных частиц ( $R_{\text{Pb/Cu}} = 0.23$ ) с характерным размером  $\sim 10 \mu\text{m}$  (рис. 2). Понижение концентрации свинца в центральной части кратеров ( $R_{\text{Pb/Cu}} = 1.25$ ) в этом случае вызвано увеличенным выбросом расплава свинца при многократном облучении. Значительно меньший,

по сравнению с латунью, выброс расплава свинца в случае бронзы, вероятно, обусловлен тем, что его выброс происходит под действием давления паров свинца, величина которого значительно меньше, чем для цинка. На выступах, отдельных частицах и стенках кратеров отчетливо видны области застывшего расплава различной формы с характерным размером  $\sim 2 \mu\text{m}$ , которые состоят из свинца и меди ( $R_{\text{Pb/Cu}} = 0.555$ ). Вне этих областей концентрация свинца существенно ниже и составляет  $R_{\text{Pb/Cu}} = 0.165$ . В отличие от латуни расплав свинца смачивает бронзу и поэтому растекается по ее поверхности, образуя „наплывы“, а не отдельные частицы. Для такого режима облучения характерно обогащение поверхности бронзы между кратерами оловом ( $R_{\text{Sn/Cu}} = 0.135$ ), которое, вероятно, связано с тем, что скорость испарения меди с поверхности превышает скорость испарения олова [10].

Таким образом, установлено, что при воздействии МИП на многокомпонентные медные сплавы (ЛС59-1, БрОС10-10) изменение элементного состава и морфология поверхностных слоев существенно зависят как от плотности тока пучка, так и от летучести компонентов сплава (которая характеризуется давлением насыщенного пара компонента при заданной температуре [10]), а также от характера их распределений по объему. При малых плотностях тока ( $j \sim 20 \text{ A/cm}^2$ ) изменений состава исследованных сплавов не наблюдается. При  $j \sim 50 \text{ A/cm}^2$  для латуни, как правило вне включений свинца, наблюдается обеднение поверхностного слоя наиболее летучего и однородно распределенного компонента — цинка. При плотностях тока пучка, обеспечивающих интенсивное испарение цинка, происходит обратное его осаждение вследствие охлаждения и конденсации паров цинка при расширении в вакуум. Частицы размером порядка  $1 \mu\text{m}$ , образующиеся на поверхности при многократном облучении ЛС59-1, обеднены наиболее летучим компонентом — цинком. При наличии включений легкоплавких и летучих компонентов (для латуни и бронзы — это свинец) во всем исследованном диапазоне плотностей тока пучка на поверхности наблюдаются капли (или „наплывы“) свинца различных размеров, осажденные в виде жидкой фазы после выброса расплава из включений свинца. Если компоненты сплава имеют сравнимые значения летучести (как олово и медь в БрОС10-10), то состав поверхностного слоя, как показано в данной работе, обогащается менее летучим компонентом, как правило, после многократного воздействия МИП с высокой плотностью тока.

Авторы выражают благодарность доценту кафедры прикладной и медицинской физики Омского государственного университета им. Ф.М. Достоевского О.В. Кривоzubову за обсуждение материалов статьи.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проект 12-08-98042-р\_сибирь\_а.)

## Список литературы

- [1] Шулов В.А., Ремнев Г.Е., Ночовная Н.А. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 7. С. 117–123.
- [2] Renk T.J., Provencio P.P., Prasad S.V. et al. // Proc. IEEE. 2004. V. 92. N 7. P. 1057–1064.
- [3] Uglov V.V., Remnev G.E., Kuleshov A.K., Saltymakov M.S. // Surface and Coatings Technology. 2011. V. 206. N 5. P. 781–784.
- [4] *Физические величины: Справочник* / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1234 с.
- [5] Joseph I. Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin et al. // Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. New York etc.: Kluwer acad. / Plenum publ., 2003. 689 p.
- [6] Chunyi Liu, Xianglei Mao, Sam S. Mao, Ralph Greif et al. // Anal. Chem. 2005. V. 77. P. 6687–6691.
- [7] Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А. // Письма в ЖТФ. 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.
- [9] Baruj A., Arneodo Larochette P., Sommadossi S., Troiani H.E. // Applied Surface Science. 2007. V. 254. P. 72–75.
- [10] *Технология тонких пленок* / Под ред. Л. Майссела, Р. Гленга. Т. 1. М.: Сов. радио, 1977. 664 с.