

УДК 669.018:535.211

ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ И ЕЕ СПЛАВОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОЩНЫМ ИОННЫМ ПУЧКОМ

© 2019 г. Т. В. Панова¹, *, В. С. Ковивчак¹

¹Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
644077 Омск, Россия

*E-mail: panovatv@omsu.ru

Поступила в редакцию 12.01.2019 г.

После доработки 15.02.2019 г.

Принята к публикации 27.02.2019 г.

Исследовано изменение фазового и элементного состава предварительно облученных мощным ионным пучком поверхностных слоев меди и ее сплавов (латуни ЛС59-1, Л63 и бронзы БрАЖ9-4) после окисления на воздухе при температуре 400°C. Показано, что обеднение поверхности латуни цинком при облучении мощным ионным пучком не приводит к заметному усилению окисления латуни при термическом отжиге на воздухе из-за диффузии Zn из объема к поверхности. Отжиг облученной мощным ионным пучком меди при аналогичных режимах не изменяет состава продуктов окисления, а соотношение фаз определяется продолжительностью отжига. Для облученной мощным ионным пучком бронзы БрАЖ9-4 обогащение поверхности медью при облучении приводит к усилению окислительных процессов. Рассмотрены возможные механизмы наблюдаемых изменений в меди и ее сплавах.

Ключевые слова: мощный ионный пучок, медные сплавы, окисление, поверхностная морфология, отжиг.

DOI: 10.1134/S1028096019110177

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что поверхностные свойства в значительной степени определяют эффективность, долговечность и надежность деталей и узлов различных механизмов. Разработка методов модифицирования поверхностных слоев металлов и сплавов является актуальной задачей для развития новых современных технологий. Перспективным методом обработки поверхности является воздействие мощным ионным пучком наносекундной длительности. Модификация металлических материалов мощным ионным пучком (МИП), использующая такие модифицирующие факторы как быстрый нагрев и охлаждение, оплавление поверхности, испарение, ударно-волновое упрочнение и т.д., позволяет сформировать новое структурно-фазовое состояние поверхностного слоя на глубинах значительно превышающих пробег ионов [1, 2]. Для многих (исследованных на сегодняшний день) черных и цветных металлов модифицированные поверхностные слои имеют повышенные физико-механические и физико-химические свойства: микротвердость, износостойкость, прочностные характеристики, эрозионную и коррозионную

стойкость и другие [3–5]. Основными химическими свойствами металлов и сплавов являются окисляемость и коррозионная стойкость. У большинства металлов и сплавов в условиях их эксплуатации более устойчивым является окисленное (ионное) состояние, в которое они переходят в результате коррозии. В большинстве случаев образовавшиеся продукты газовой коррозии – оксиды металла – остаются на поверхности металла в виде пленки. Эти пленки определяют кинетику процесса и в случае наличия защитных свойств могут привести к замедлению коррозии. Поскольку воздействие МИП на сплавы приводит к изменению структурно-фазового состояния, а также содержания легирующих элементов в поверхностном слое, то это должно сказываться на процессах окисления модифицированных МИП слоев. Окисление обработанных МИП наносекундной длительности сплавов в настоящее время изучено недостаточно. В тоже время окисление широко используемых в промышленности медных сплавов широко изучено. В настоящей работе исследовано влияние облучения МИП наносекундной длительности на окисление модельных материалов, в качестве которых выбраны

медь и ее сплавы. Целью работы являлось установление особенностей изменения элементного состава, структуры и морфологии поверхности при окислении меди и ее сплавов, предварительно облученных МИП.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования в данной работе были выбраны чистая медь и 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), латунь Л63 (34.22–37.5% Zn, примесей до 0.5%; ГОСТ 15527-2004), бронза БрАЖ9-4 (8–10% Al, 2–4% Fe, до 1% Zn, примесей всего 1.7%; ГОСТ 18175-78). Температура плавления меди составляет 1083°C, латуни ЛС59-1 – 900°C, Л63 – 938°C, бронзы БрАЖ9-4 – 1040°C. Исследуемые образцы представляли собой отполированные диски диаметром 12 и толщиной 2 мм.

Облучение проводилось на ускорителе “Темп” (Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) протон-углеродным пучком (~30% H + ~70% C) с $E \sim 200$ кэВ, $\tau = 60$ нс, $j \leq 150$ А/см² при варьировании плотности тока пучка и числа импульсов облучения. Окисление проводилось при отжиге на воздухе в муфельной печи при температуре 400°C в течение 1, 4 и 9 ч. Поверхность образцов исследовалась с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (JSM-6610LV с энергодисперсионным анализатором Inca-350). Фазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН 3М на медном K_{α} -излучении.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результат модификации МИП поверхности различных сплавов зависит от состава, физических и химических свойств мишени и параметров воздействия. Наличие легирующих компонентов в сплаве может приводить к изменению пробегов ионов, энергии активации физико-химических процессов, происходящих при облучении. Наибольшие изменения состава поверхностного слоя при воздействии МИП наблюдаются в сплавах, содержащих компоненты с различной летучестью. В исследуемых медных сплавах такой компонентой является цинк [6]. Ранее в работах [7–9] нами было показано, что воздействие МИП на латунь приводит к обеднению Zn поверхностного слоя из-за его высокой летучести. Поскольку цинк, входящий в латунь, легко окисляется, то он способствует защите основы сплава от интенсивного окисления. Можно предположить, что удаление Zn из поверхностного слоя должно сказаться на окислении латуни. На рис. 1 показана исходная поверхность латуни ЛС59-1 (рис. 1а),

облученная МИП с $j = A/cm^2$ (рис. 1б) и подвергнутая последующему отжигу в муфельной печи при температуре 400°C в течение четырех часов (рис. 1в). Исследование необлученных образцов латуни ЛС59-1 показало наличие микровключений свинца, располагающихся в основном по границам зерен. Поскольку медь как основа сплавов имеет низкую летучесть, то изменение состава приповерхностных слоев при воздействии МИП и термической обработке можно характеризовать величиной ($R_{X/Cu}$), равной отношению содержания (в массовых процентах) исследуемого элемента ($X = Zn, Pb, Al, Fe$) к содержанию меди, которые получены из данных рентгеноспектрального микроанализа. В исходной латуни ЛС59-1 отношение Zn : Cu (в мас. %) $R_{Zn : Cu} = 0.77$, в облученной МИП с плотностью ионного тока 100 А/см² $R_{Zn : Cu} = 0.65$. Однако после отжига при 400°C в течение четырех часов в облученной латуни $R_{Zn : Cu} = 0.73$. Такой результат, вероятнее всего, связан с тем, что происходит диффузия Zn из объема к поверхности при отжиге. В пользу этого говорит и значение $R_{Zn : Cu} = 0.80$ для необлученной латуни после аналогичного отжига. При облучении МИП с плотностью тока 100 А/см² происходит интенсивное плавление поверхностного слоя сплава, частичное его испарение и выброс расплава свинца из включений, расположенных вблизи поверхности, что приводит к образованию кратеров (рис. 1б). Снижение концентрации свинца в центре кратера ($R_{Pb/Cu} = 0.005$) свидетельствует о его выбросе под действием давления паров цинка, содержание которого повышено в области локализации включений свинца. После отжига наблюдаются трещины, выходящие из кратера (рис. 1в), появление которых, по-видимому, связано как с химической микроликвацией, так и с возрастанием остаточных напряжений при облучении МИП. Рентгеновский микроанализ показывает незначительное увеличение кислорода в поверхностном слое облученной латуни ЛС59-1. Исследования латуни Л63 показали аналогичное уменьшение концентрации цинка в поверхностном слое после облучения МИП и повышение концентрации цинка при отжиге (в исходном состоянии $R_{Zn : Cu} = 0.69$, в облученной МИП с плотностью ионного тока 100 А/см² $R_{Zn : Cu} = 0.57$, после отжига при 400°C в течение девяти часов $R_{Zn : Cu} = 0.66$). Следует отметить отсутствие трещин в кратерах латуни Л63, что, по-видимому, связано с отсутствием свинца в составе сплава. Анализ содержания кислорода в поверхностном слое сплава Л63 до и после отжига при разных временах выдержки необлученных и облученных МИП образцов показал его незначительное увеличение после облучения МИП и последующего отжига.

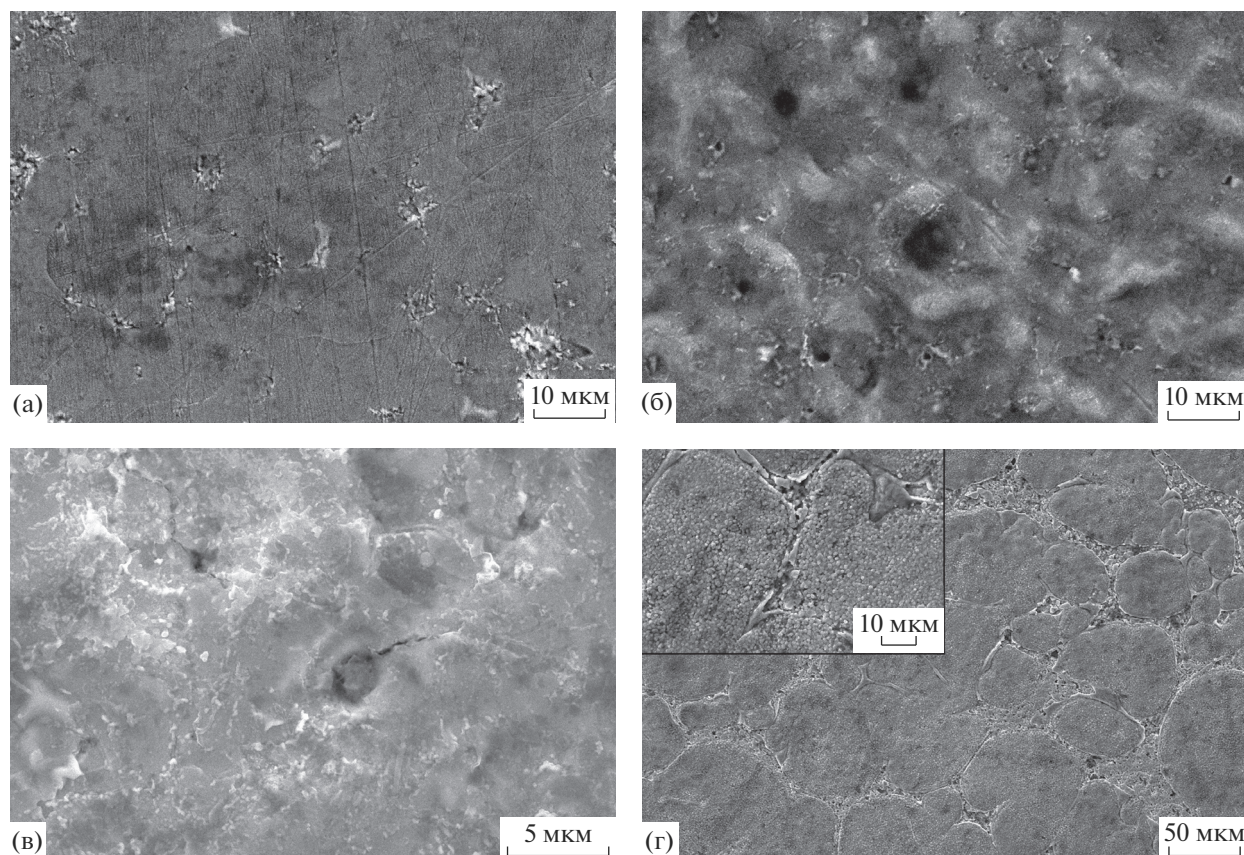


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхностей латуни LC59-1 и меди: LC59-1 исходная (а), после облучения МИП с $j = 100 \text{ А/см}^2$ (б), после отжига на воздухе в течение четырех часов при температуре 400°C (в), облученная медь после аналогичного отжига (г).

Аналогичная термообработка облученной меди приводит к образованию толстого слоя оксида, который из-за механических напряжений начинает отделяться от меди. При окислении происходит проявление зеренной структуры (рис. 1г). Оксидный слой сформирован из частиц окиси меди (вставка на рис. 1г).

На рис. 2 представлена поверхность бронзы БрАЖ9-4 до и после облучения МИП с плотностью тока $j = 100 \text{ А/см}^2$ (рис. 2а, 2б), а также после отжига на воздухе при 400°C в течение четырех и девяти часов (рис. 2в, 2г). После облучения МИП на поверхности бронзы образуются кратеры, и наблюдается образование капельной фазы. Анализ показал, что в центре кратеров и в каплях имеет место повышенное содержание железа ($R_{\text{Fe}:\text{Cu}} = 0.59$) по сравнению с остальными участками ($R_{\text{Fe}:\text{Cu}} = 0.028$), что связано с меньшей летучестью этого компонента бронзы. Содержание второго основного компонента (алюминия) практически не меняется после облучения МИП с плотностью тока 100 А/см^2 и последующего окисления в печи при всех используемых в эксперименте временах отжига. Содержание кислоро-

да увеличилось после облучения МИП и последующего окисления на воздухе с $R_{\text{O}:\text{Cu}} = 0.19$ до $R_{\text{O}:\text{Cu}} = 0.25$ при отжиге в течение девяти часов, что свидетельствует об образовании оксидной пленки (рис. 2в, 2г). Известно, что образующаяся на поверхности бронзы оксидная пленка способствует коррозионной стойкости бронзы в активных влажных или газовых средах. А легирующие добавки железа оказывают положительное влияние на структуру бронзового сплава, повышают его износостойкость, прочность и устойчивость к истиранию [10].

Рентгенофазовый анализ показал, что фазовый состав латуни LC59-1, содержащей α -фазу (твердый раствор цинка в ГЦК-меди), β -фазу (раствор интерметаллида CuZn) и фазу свинца [11, 12], после облучения МИП и отжига не изменяется (рис. 3б). Обнаруженное уширение пиков после облучения и перераспределение интенсивности свидетельствует о возникновении напряжений и фазовой перекристаллизации с удалением цинка. Аналогичная картина наблюдается и для сплава Л63. Оксидный слой чистой меди состоит в основном из фазы CuO, слабое присут-

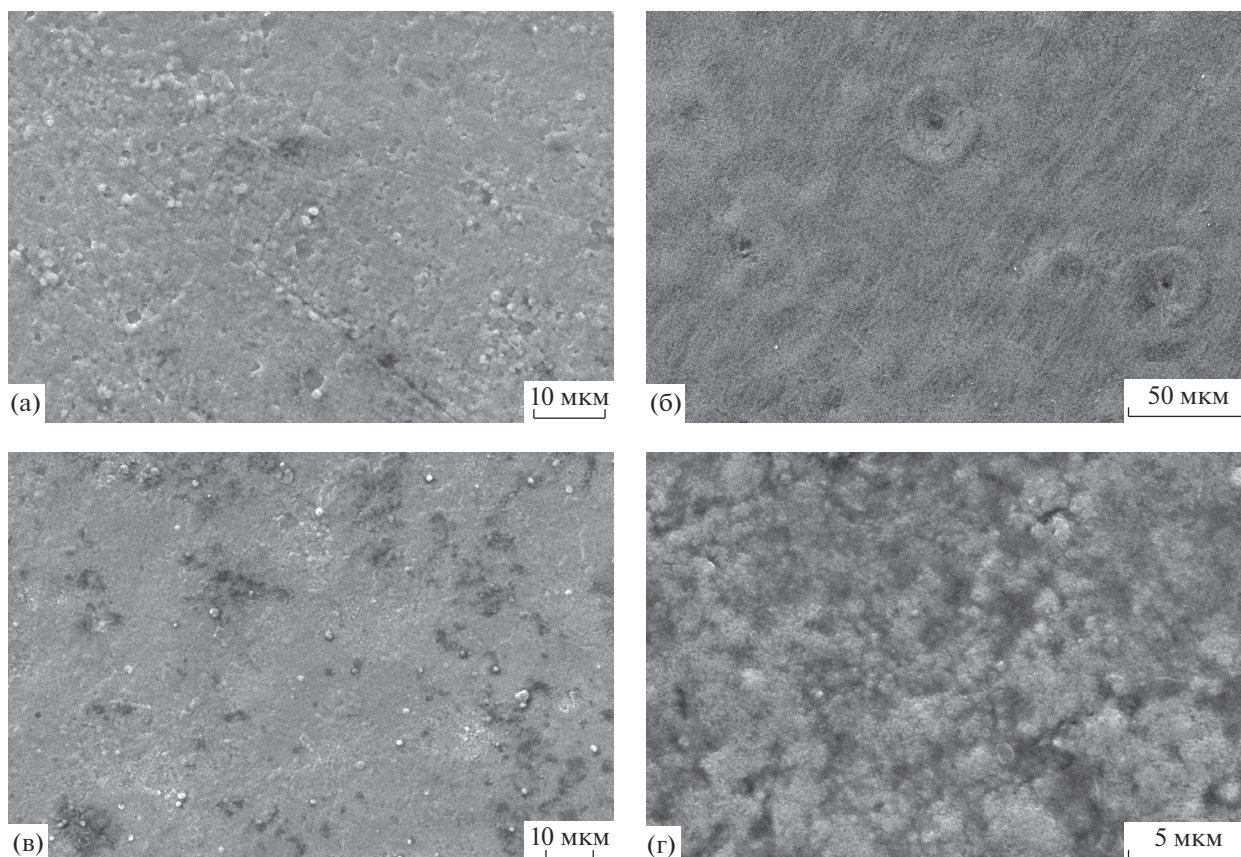


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности бронзы БрАЖ9-4: исходная (а), после облучения МИП $s_j = 100 \text{ A/cm}^2$ (б), после отжига на воздухе при температуре 400°C в течение одного (в) и девяти часов (г).

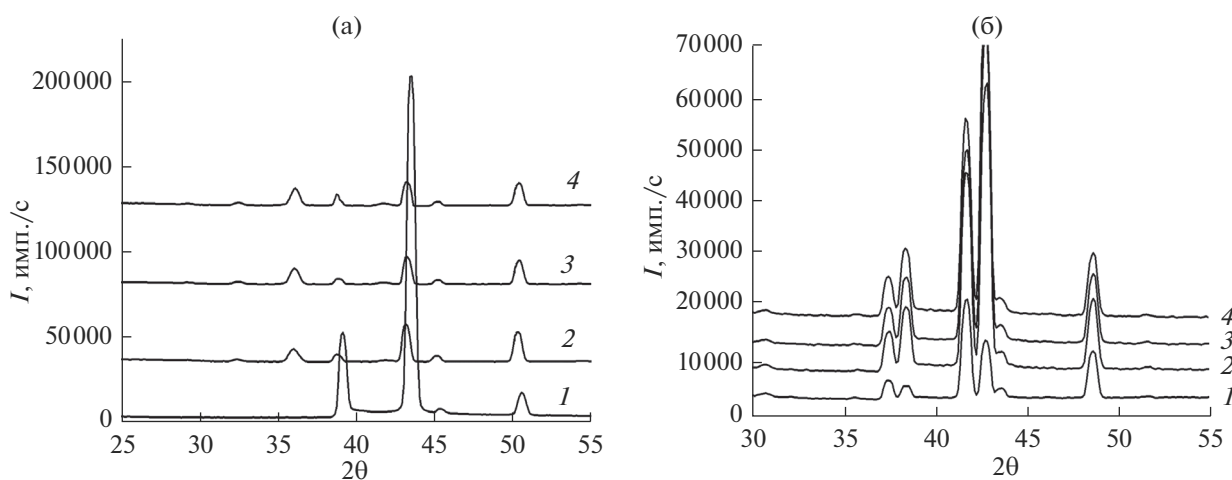


Рис. 3. Участки дифрактограмм меди (а) и латуни ЛС59-1 (б): 1 – исходное состояние, 2, 3 и 4 – после облучения МИП с плотностью тока 100 A/cm^2 и последующего отжига при температуре 400°C в течение одного, четырех и девяти часов соответственно.

ствие которой обнаружено и в необлученном состоянии. После облучения МИП и отжига процентное содержание окислов закономерно возрастает (рис. 3а). В бронзе БрАЖ9-4 после облучения МИП и последующего окисления в печи

помимо фазы CuO обнаружена фаза Fe_2O_3 . При этом окисная пленка такого состава равномерно покрывает поверхность бронзы. Исследование кинетики роста фаз CuO и Fe_2O_3 на поверхности облученных МИП образцов бронзы после окис-

ления на воздухе при температуре 400°C показало, что рост оксида CuO происходит практически по линейному закону, тогда как рост оксида железа выходит на насыщение после четырех часов выдержки в печи. Снижение скорости образования оксидов железа, по-видимому, связано с уменьшением его концентрации при удалении вглубь от облученной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обеднение поверхностного слоя латуни Zn при воздействии МИП не приводит к заметному усилению окисления латуни при термическом отжиге на воздухе при температуре 400°C из-за диффузии Zn из объема к поверхности. После отжига на латуни наблюдаются трещины, выходящие из кратеров, что, по-видимому, связано как с возникновением дополнительных напряжений при окислении поверхностного слоя, так и с химической неоднородностью этого слоя. Отжиг облученной МИП меди при аналогичных режимах не изменяет состава продуктов окисления, а соотношение фаз определяется продолжительностью отжига. Облучение МИП бронзы БрАЖ9-4 приводит к повышению концентрации железа в зоне кратеров, что при последующем окислении на воздухе способствует формированию окисной пленки сложного состава, включающего помимо оксида меди оксид железа.

Таким образом, обеднение поверхностного слоя медных сплавов летучими компонентами, наблюдаемое при воздействии МИП, не приводит к повышенному окислению этого слоя, что позволяет использовать мощный ионный пучок для модификации таких медных сплавов, работающих при повышенных температурах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грибков В.А., Григорьев Ф.И., Калинин Б.А., Якушин В.Л. Перспективные радиационно-пучковые технологии обработки материалов / Под ред. Калинина Б.А. М.: Круглый год, 2001. 528 с.
2. Поут Дж., Фоти Г., Джекобсон Д.К. Модифицирование и легирование поверхности лазерными, ионными и электронными пучками. М.: Машиностроение, 1987. 423 с.
3. Шулов В.А., Ремнев Г.Е., Ночовная Н.А. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. 1994. № 7. С. 117.
4. Renk T.J., Provencio P.P., Pracad S.V. et al. // Proc. IEEE. 2004. V. 92. № 7. P. 1057.
5. Uglov V.V., Remnev G.E., Kuleshov A.K., Saltymakov M.S. // Surface and Coatings Technology. 2011. V. 206. № 5. P. 781. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.04.056>
6. Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1234 с.
7. Панова Т.В., Ковивчак В.С., Блинов В.И., Стукова К.М. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2009. № 4. С. 12.
8. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А., Князев Е.В. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2013. № 6. С. 34.
9. Ковивчак В.С., Панова Т.В., Михайлов К.А., Князев Е.В. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 1. С. 11.
10. Мозберг Р.К. Материаловедение. М.: Высшая школа, 1991. 448 с.
11. Колачев Б.А., Елагин В.И., Ливанов В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. М.: МИСИС, 2005. 432 с.
12. Пугачева Н.Б., Панкратов А.А., Фролова Н.Ю., Котляров И.В. // Металлы. 2006. № 3. С. 65.

Formation of Oxide Layers on the Surface of Copper and Its Alloys Modified by a High Power Ion Beam

T. V. Panova, V. S. Kovivchak

The change in the phase and elemental composition of the surface layers of copper and its alloys, brasses LS59-1, L63 and bronze BrAZh9-4, preliminarily irradiated with a high power ion beam, after oxidation in air at 400°C has been studied. It is shown that depletion of the brass surface by zinc under irradiation with a high power ion beam does not lead to a noticeable increase in the oxidation of brass during thermal annealing in air due to the diffusion of Zn from volume to surface. Annealing of high power ion beam irradiated copper under similar conditions does not change the composition of oxidation products, and the phase ratio is determined by the duration of annealing. For irradiated by a high power ion beam of bronze BrAZh9-4 the enrichment of the surface with copper leads to an intensification of oxidative processes. Possible mechanisms of the observed changes in copper and its alloys are considered.

Keywords: high power ion beam, copper alloys, oxidation, surface morphology, annealing.