

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral

Научная статья

Original article

УДК 620.193



**ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ,
СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ И
ЛАТУНИ**

**INFLUENCE OF HIGH-ENERGY PROCESSING ON THE COMPOSITION,
STRUCTURE AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF COPPER AND
BRASS**

Борисова Елена Михайловна, доцент кафедры теплоэнергетики, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск

Решетников Сергей Максимович, профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет», г. Ижевск

Borisova Elena Mikhailovna, Associate Professor, Department of Thermal Power Engineering, Udmurt State University, Izhevsk

Reshetnikov Sergey Maksimovich, Professor of the Department of Fundamental and Applied Chemistry, Udmurt State University, Izhevsk

Аннотация

В представленной работе приведены результаты исследования поверхностных слоев меди и латуни, подвергнутых короткоимпульсной лазерной обработке. В соответствии с результатами анализа ранее проведенных исследований выбраны наиболее подходящие режимы лазерного воздействия,

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" обеспечивающие повышение антикоррозионных свойств. Выполнен анализ поверхности, исследование состава и структуры методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Проведены также электронно-микроскопические исследования и рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ. Представлен анализ результатов коррозионно-электрохимических испытаний образцов, сделаны выводы о взаимосвязи параметров обработки с улучшением антикоррозионных свойств. Выявлено влияние параметров лазерного излучения на формирующийся защитный слой.

Annotation

The work presents the results of a study of the surface layers of copper and brass subjected to short-pulse laser processing. In accordance with the results of the analysis of previously conducted studies, the most suitable laser exposure modes were selected to ensure an increase in anti-corrosion properties. Surface analysis, composition and structure studies were performed using X-ray photoelectron spectroscopy. Electron microscopy studies and X-ray fluorescence energy dispersive analysis were also carried out. An analysis of the results of corrosion-electrochemical tests of samples is presented, conclusions are drawn about the relationship between processing parameters and the improvement of anti-corrosion properties. The effect of parameters of laser radiation on the forming protective layer has been revealed.

Ключевые слова: медь, медный сплав, структура поверхностного слоя, коррозионная стойкость, короткоимпульсная лазерная обработка.

Keywords: copper, copper alloy, surface layer structure, corrosion resistance, short-pulse laser processing.

Введение

Состав и структура поверхностных слоев на различных металлах определяют их коррозионно-электрохимические свойства [1, 2]. Материалы, характеризующиеся высокими антикоррозионными показателями, могут быть использованы в широком диапазоне разных эксплуатационных условий. При этом совокупность специфических факторов, оказывающих внешнее

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" воздействие, может изменить свойства металла, изначально определяемого как коррозионностойкий.

Медь и медные сплавы имеют набор функциональных свойств, обуславливающих их широкое применение. При этом областью промышленности, наиболее использующей данные материалы, является электротехника, во многом влияющая на все отрасли хозяйственной деятельности. Прочность и пластичность, коррозионная стойкость, способность подвергаться сварке и пайке и, в первую очередь, малое удельное сопротивление меди и латуни [3, 4] удовлетворяют условиям изготовления и работы электротехнического оборудования. Однако при этом имеется существенный недостаток, характеризующийся снижением коррозионной стойкости при повышении влажности атмосферы и наличия в ней некоторых соединений, что зачастую соответствует реальным производственным факторам.

В настоящей работе рассмотрено влияние высокоэнергетической короткоимпульсной лазерной обработки на состав, структуру и электрохимические свойства меди и латуни с целью улучшения их функциональных характеристик. Основным способом модификации является легирование различными компонентами для улучшения разнообразных характеристик [5 – 7]. Одним из перспективных методов, как отмечено выше, является высокоэнергетическое воздействие на поверхность, в ходе которого происходит изменение состава и структуры поверхностного слоя [9 – 12]. Высокоэнергетическая лазерная обработка [13 – 15] имеет ряд достоинств, среди которых сохранение геометрических размеров изделий, что является важным для электротехнических изделий. К преимуществам можно отнести отсутствие нагрева объема изделия, так как воздействие осуществляется только на поверхность. Отметим также значительный диапазон регулирования режимов лазерного излучения.

В связи с этим, по результатам ранее проводимых исследований [16] были определены оптимальные параметры лазерного излучения для создания на поверхности меди и латуни защитных слоев, способствующих повышению

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral антикоррозионных свойств. Целью данной работы являлось определение состава и структуры полученных слоев, улучшающих коррозионную стойкость.

Объекты и методы исследования

Для проведения экспериментов использовались образцы, представляющие собой пластины площадью 1 см^2 и толщиной 2 мм, изготовленные из меди марки М1, латуни марки Л96. Поверхность подвергали механической шлифовке, последующей промывке и обезжириванию этиловым спиртом. На поверхности образцов в исходном состоянии при хранении в лабораторных условиях самопроизвольно образовывался оксидно-гидроксидный слой. Часть полученных образцов подвергалась короткоимпульсной лазерной обработке с использованием оптоволоконного иттербиевого лазера с длиной волны 1,065 мкм с мощности излучения 4,5 Вт, частотой следования импульсов 100 кГц и скоростью сканирования поверхности лазерным лучом 900 мм/с. Выбор условий лазерной обработки более подробно описан в [16]. Обработка образцов осуществлялась в атмосфере воздуха.

Для определения состава поверхности использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследования проведены на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2401. Давление в камере анализатора 5×10^{-9} Торр. Возбуждение фотоэлектронного спектра немонахроматичным рентгеновским излучением MgK_α (1253,6 эВ). $E_{\text{pass}} = 50$ эВ. Травление ионами аргона с 1 кэВ со скоростью $0,8 \div 1,1$ нм/мин. Шкала спектрометра откалибрована по пику $\text{Au}4f_{7/2}$ (84,0 эВ). Спектры обработаны с использованием ПО CasaXPS.

Электронно-микроскопические исследования и рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ (далее EDAX) проводились на растровом электронном микроскопе FEI Inspect S50, включенном в реестр тип средств измерений Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии за номером CZ.E.27.373.A No66278 (регистрационный номер 67731–17).

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral"

Исследование поверхности проводилось в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении: 12,5 кВ и геометрических увеличениях 100х, 300х, 1000х, 5000х, 10000х. Детектирование поверхности осуществлялось в режиме вторичных (ETD) и обратно-отраженных электронов (vCD). Образцы также были исследованы методом EDAX в соответствии с ГОСТ Р ИСО 22309–2015. Ускоряющее напряжение для элементного анализа составило 20 кВ на стандартном режиме с постоянным времени 3,84 мкс. Анализ проводился по поверхности с геометрическим увеличением 300х со временем экспозиции 200 сек. интегрально с площади. Для отдельных образцов был проведен точечный анализ на геометрическом увеличении 1000х со временем экспозиции 100 сек. также в стандартном режиме для детектирования включений.

Для определения влияния обработки на свойства поверхностного слоя были проведен анализ поверхности образцов на автоматизированном анализаторе микроструктуры SIAMS 800.

Результаты и их обсуждение

Основными компонентами исследованных поверхностей являются медь и кислород. Кислород входит в состав сверхтонких оксидных пленок, сформированных при комнатной температуре при нормальных условиях, и в виде адсорбированных загрязнений. При подробном исследовании образцов латуни обнаруживаются следы цинка. В образце латуни в исходном состоянии цинк определяется только в следовых количествах после 1 мин травления. Концентрации компонентов представлены в табл. 1.

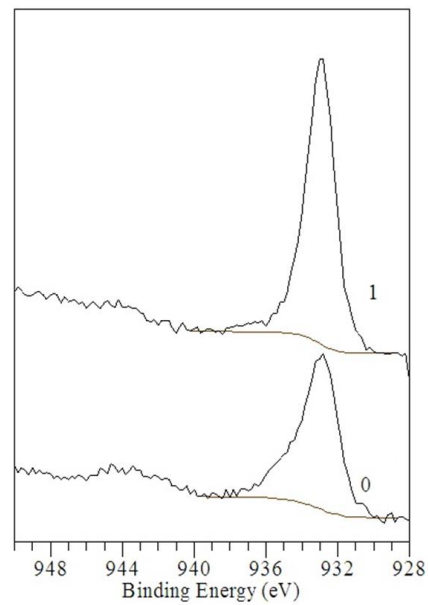
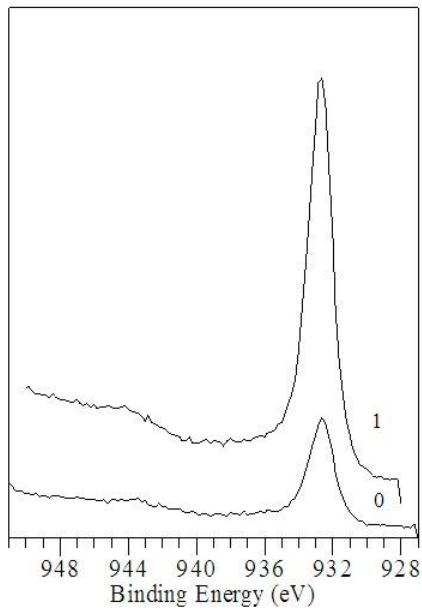
Таблица 1. Концентрации основных компонентов, определенные методом РФЭС.

Образец	Глубина, нм	Cu	O	Zn
медь в исходном состоянии	0	8,7	20,3	0,0
	10	31,8	16,2	0,0
медь, после обработки	0	9,3	23,1	0,0
	10	8,4	29,5	0,0
латунь в исходном состоянии	0	5,0	16,0	0,0
	10	21,6	10,1	следы

латунь, после	0	4,3	22,7	0,2
обработки	10	16,4	23,9	1,6

На рис. 1 и 2 представлены подробные спектры поверхности меди.

Cu2p_{3/2}



O1s

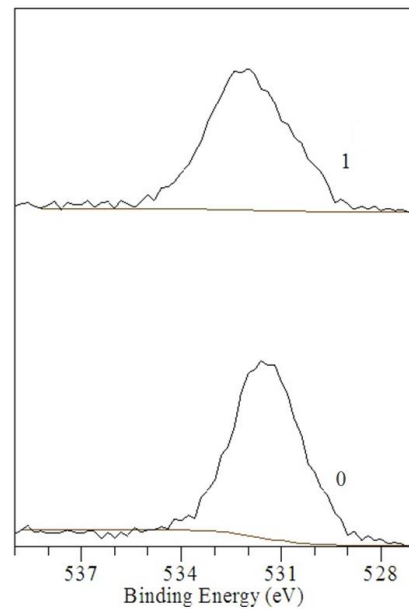
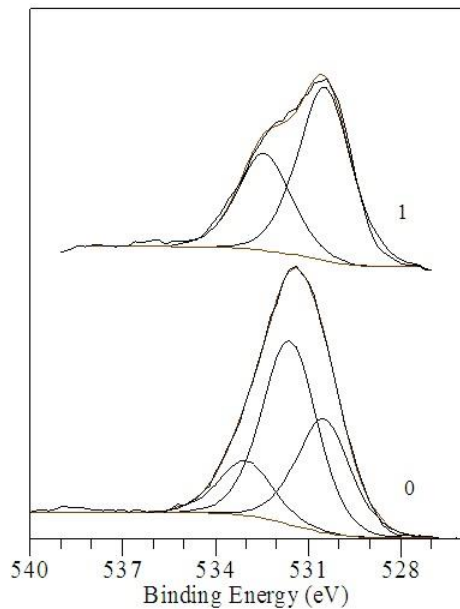


Рис. 1. Основные рентгеноэлектронные спектры поверхности меди (слева – до обработки, справа – после обработки): 0 – поверхность без травления; 1 – поверхность после травления ионами аргона.

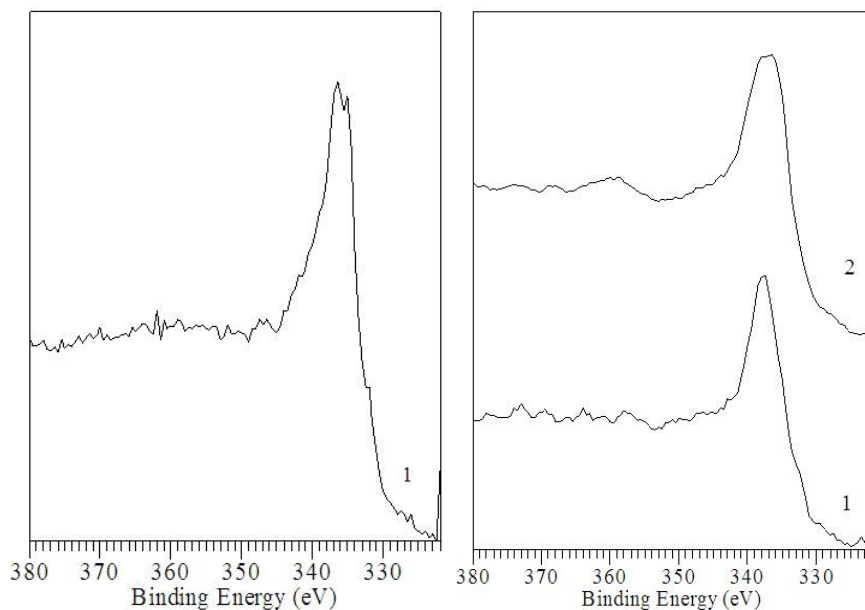
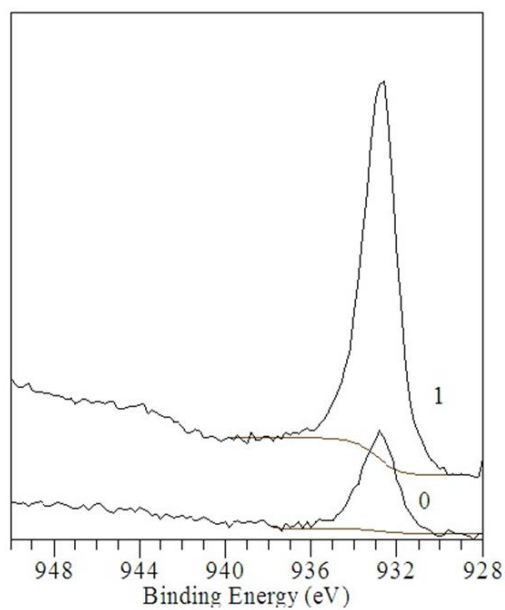
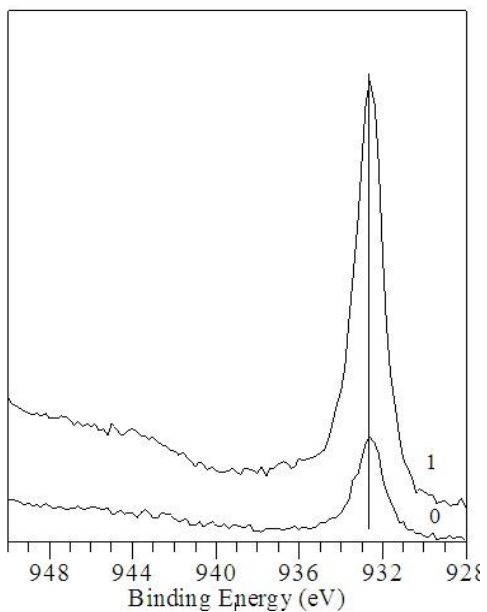


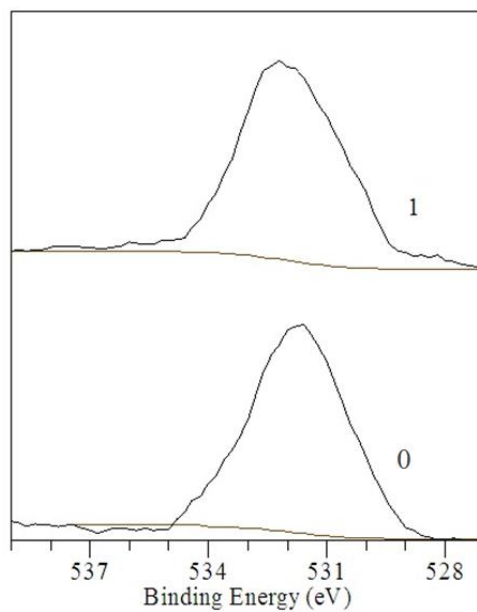
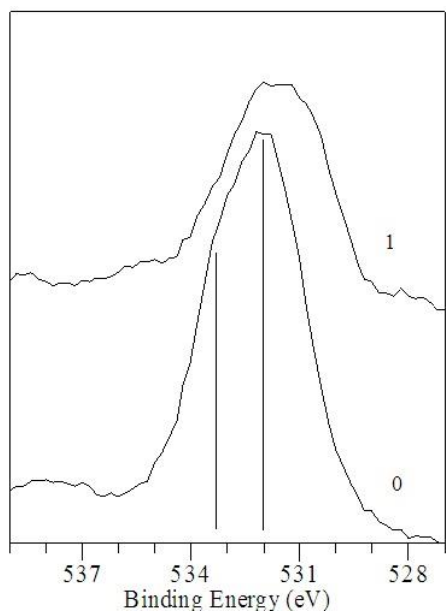
Рис. 2. Оже CuLVV спектр поверхности меди: слева – до обработки, справа – после обработки.

Согласно данным, представленным на рис. 1, 2, поверхность медной пластины содержит адсорбированный кислород, сверхтонкий поверхностный слой окислен до Cu^+ , о чем свидетельствует фрагмент рентгеновского оже CuLVV спектра (рис. 2), также спектры $\text{Cu}2p_{3/2}$ (рис. 1). Совместный анализ спектров $\text{Cu}2p$ и CuLVV позволяет утверждать, что поверхностные слои пластин обработанной меди на глубине РФЭС анализа окислены до Cu^+ . Основу поверхностного оксида составляет оксид меди, где медь преимущественно в степени окисления Cu^+ .

Cu2p_{3/2}



O1s



Zn2p_{3/2}

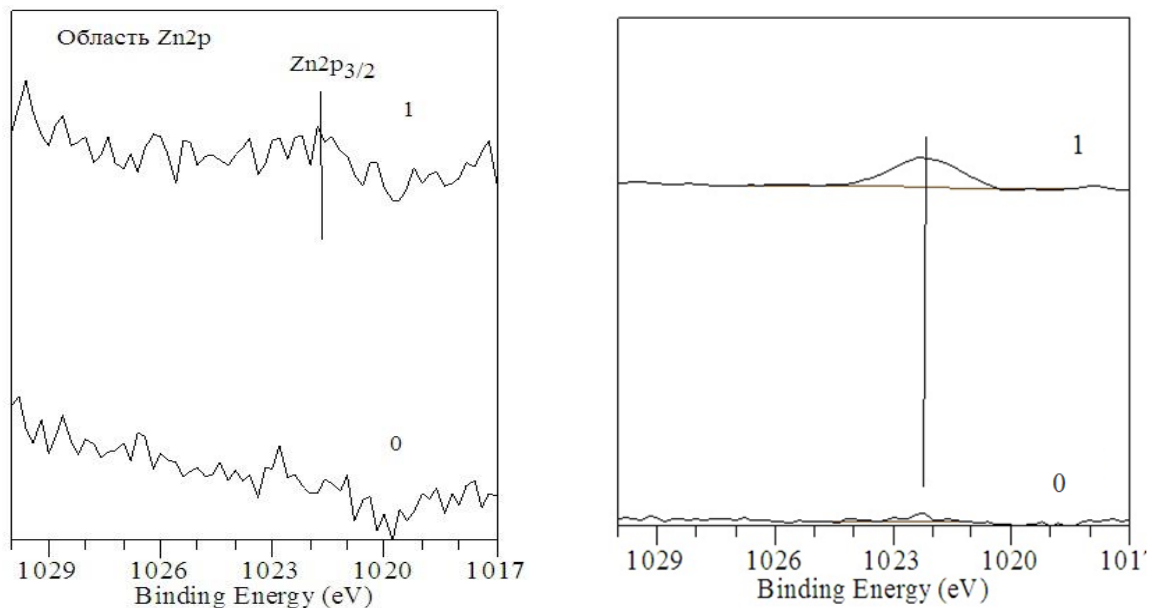


Рис. 3. Основные рентгеноэлектронные спектры поверхности латуни (слева – до обработки, справа – после обработки): 0 – поверхность без травления, 1 – поверхность после травления ионами аргона.

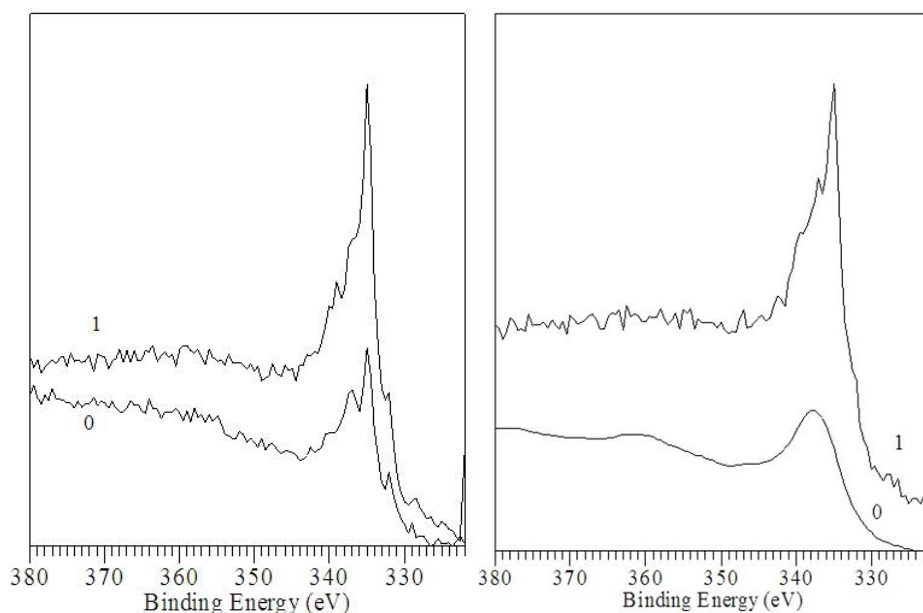


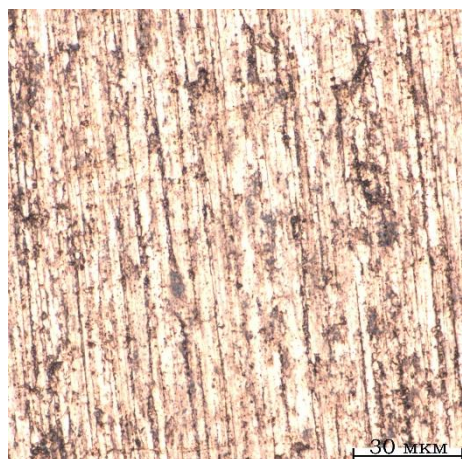
Рис. 4. Оже CuLVV спектр поверхности латуни до (0) и после ионного травления (1): слева – до обработки, справа – после обработки.

Из рис. 3, 4 (особенно 4) видно, что образец латуни наименее окислен по сравнению с образцами меди. На оже CuLVV спектре уже в исходном состоянии отчетливо видны признаки неокисленной меди: неокисленный материал

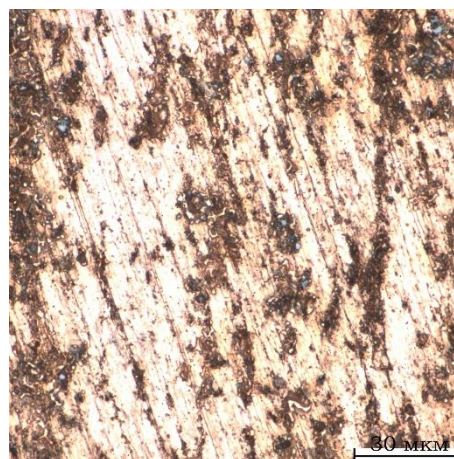
Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" просматривается сквозь сверхтонкую оксидную пленку. Оже-спектр меди близок к спектру неокисленной меди. На спектре кислорода максимум с травлением смещается в сторону Cu–O, спектр цинка обнаруживается только на уровне следов.

Таким образом, можно утверждать, что из указанных исследованных материалов латунь наименее подвержена окислению при комнатной температуре при нормальных условиях. Во всех случаях основу исходной сверхтонкой оксидной пленки составляет Cu_2O . В латуни, подвергнутой обработке цинк наблюдается уверенно и более четко, по сравнению с необработанным образцом. В образце исходной латуни цинк наблюдался только в следовых количествах. Наличие окисленного цинка в поверхностных слоях обеспечивает формирование сложного оксида $(\text{Cu}^{+1} - \text{Zn}^{+2}) - \text{O}$. Наличие окисленного цинка обеспечивает большую стойкость к окислению пластины в целом.

Для указанных выше условий обработки был проведен анализ поверхности. На рис. 5 представлены результаты исследования поверхности образцов в исходном состоянии и после обработки.



a



б

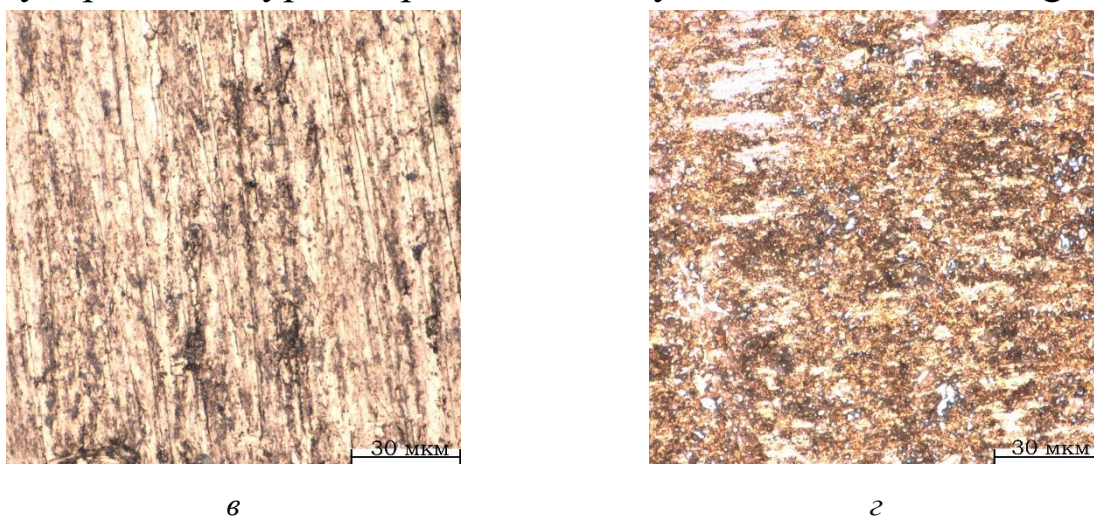


Рис. 5. Анализируемая поверхность образцов: *а, б* – медь в исходном состоянии и после обработки соответственно; *в, г* – латунь в исходном состоянии и после обработки соответственно.

На поверхности необработанных образцов видны результаты подготовки образца посредством механической шлифовки, также присутствуют исходные дефекты. После обработки лазерным излучением поверхность меди локальные изменения. Также отчетливо видны точечные образования, которые вероятнее всего представляют собой указанный в РФЭС–анализе оксид меди. Обработанная поверхность латуни более измененная, достаточно сплошная структура, характеризующаяся несколько изменяющимся рельефом.

Проведенные электронно–микроскопические исследования и рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный анализ подтвердили наличие помимо меди среди компонентов кислорода и цинка для латуни. На рис. 6 представлены результаты детектирование поверхности в режиме вторичных электронов (ETD). После обработки в указанных режимах поверхность выглаживается, количество дефектов уменьшается.

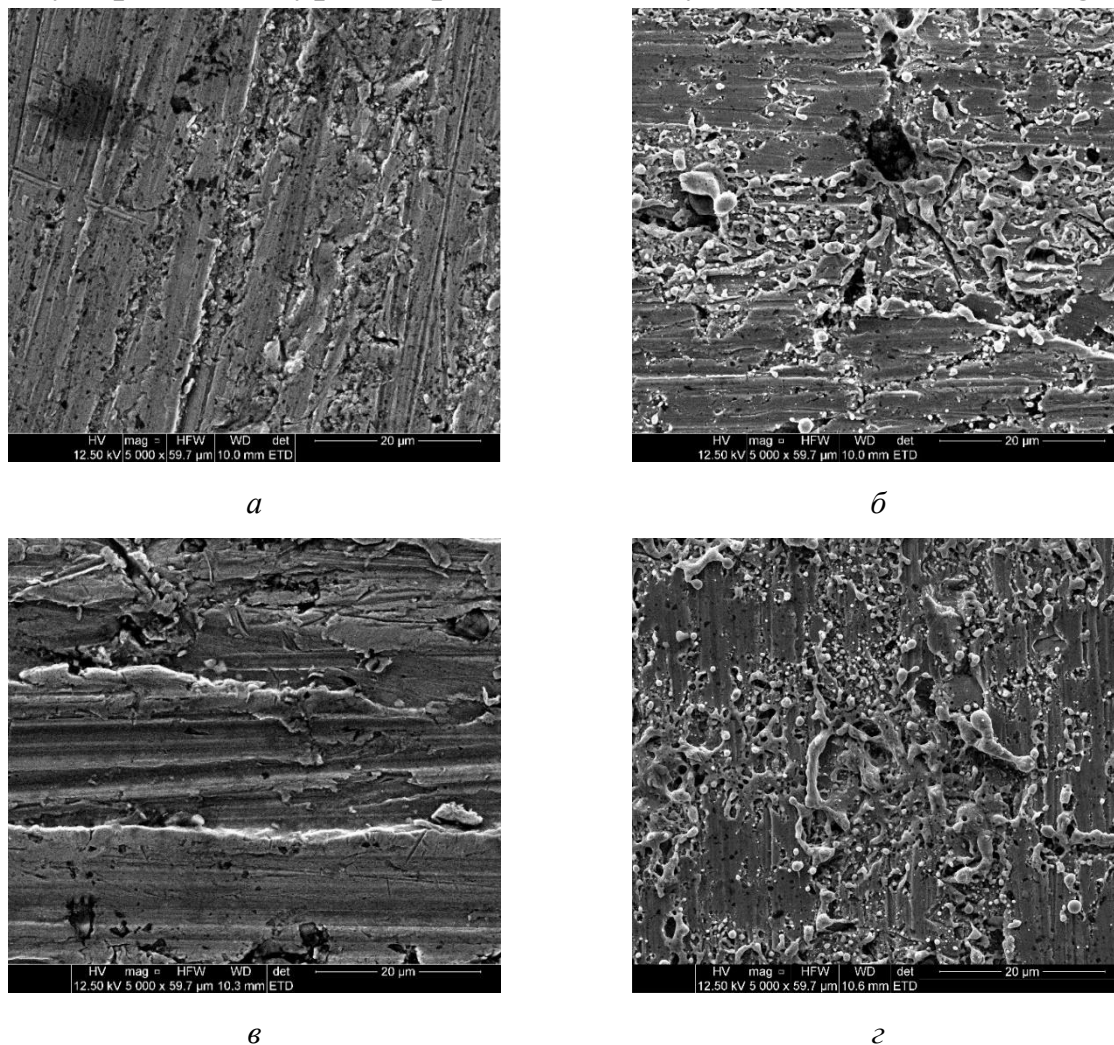


Рис. 6. Поверхность образцов, исследованная в режиме ETD: *a, б* – медь в исходном состоянии и после обработки соответственно; *в, г* – латунь в исходном состоянии и после обработки соответственно.

Ранее в [16] приведены данные по определению величины контактного сопротивления для образцов меди и латуни. Часть из полученных данных приведена в табл. 2. Можно видеть, что величины контактного сопротивления после обработки лазером не увеличиваются. Это дает основание для вывода о возможности применения данного метода высокоэнергетического воздействия для повышения коррозионной стойкости электротехнических элементов. В совокупности с полученными ранее данными [16] применение лазерной обработки меди и латуни в использованном в настоящей работе режиме приводит к заметному улучшению коррозионных свойств образцов. В качестве примера в табл. 2 приведены токи анодного растворения в области пассивного

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" состояния при потенциале $E = 700$ мВ.

Таблица 2. Ток анодного растворения и контактное сопротивление образцов в исходном состоянии и после лазерной обработки.

Материал	Токи анодного растворения I в области пассивного состояния, мкА/см ²		Контактное сопротивление, ом/см ²	
	до обработки	после обработки	до обработки	после обработки
Медь	23,331	14,345	0,092432	0,037037
Латунь	33,032	27,676	0,05357	0,024293

Заключение

Таким образом, можно сделать выводы о том, что образующийся слой оксидов на поверхности меди и латуни приводит к повышению коррозионной стойкости, формируя тем самым барьер между металлом и окружающей средой. При этом получаемое покрытие имеет толщину и структуру, не приводящие к увеличению значений контактного сопротивления. Латунь при этом в меньшей степени подвержена окислению, по сравнению с медью.

Финансирование

Работа выполнена за счет средств гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК–1670.2022.4).

Благодарности

Выражаем благодарность сотрудникам Института математики, информационных технологий и физики ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет» профессору, д.т.н. Харанжевскому Евгению Викторовичу, профессору, д.ф.–м.н. Кривилеву Михаилу Дмитриевичу; доценту, к.ф.–м.н. Алалыкину Александру Сергеевичу, доценту, к.ф.–м.н. Королеву Михаилу Николаевичу. Выражаем также благодарность Центру коллективного

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" пользования УдмФИЦ УрО РАН «Центр физических и физико–химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

1. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1993, 416 с.
2. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002, 336 с.
3. Петрова Л.Г., Потапов М.А., Чудина О.В. Электротехнические материалы: Учебное пособие/МАДИ (ГТУ). М., 2008. 198 с.
4. Евстифеев В.В., Кобытов М.С. Электротехнические материалы, пластмассы, резины, композиты: учебное пособие. Омск: Изд–во СибАДИ, 2009, 36 с.
5. Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф., Лозиков И.А. Бронзы электротехнического назначения и особенности их производства // Вестник Белорусско–Российского университета. 2012. №3 (36). С. 36–52.
6. Ри Э.Х., Ри Хосен, Дорофеев С.В., Живетьев А.С., Жернова Т.С., Князев Г.А. Влияние обучения жидкой фазы наносекундными электромагнитными импульсами на процессы кристаллизации и структурообразования, свойства меди и оловянистой бронзы // Литье и металлургия. 2012. №3 (67). С. 136–139.
7. Коржов В.П. Модифицирование поверхности электрических контактов из сплава Cu–30% Cr // Вестник ТГУ. 2010. Вып. 3. С. 943–944.
8. Кравченко О.В., Быстров В.П., Кравченко Л.Л. Влияние физических методов воздействия на процесс пассивации меди // Горный информационно–аналитический бюллетень (научно–технический журнал).

Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral
2014. №3. С. 317–322.

9. Колотыркин В.И., Княжева В.М. Возможности вы сокоэнергетических методов обработки поверхностей металлов для защиты от коррозии. Защита металлов, 1991, Т.27, №2, с.184–186.
10. Васильев В.Ю., Бетуганов М.А., Исаев Н.И., Кузьменко Т.Г., Яковлев В.Б., Шумилов В.Н. Влияние ионной имплантации на ЭХ характери стики сплавов. Защита металлов, 1981, Т.12, №5, с.543–545.
11. Паршутин В.В., Пышкин С.Л. Исследование свойств модифицированной поверхности сталей. Защита металлов, 1994, Т.30, №3, с.276–281.
12. Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Борисова Е.М., Бакиева О.Р., Воробьев В.Л. Влияние имплантации кислорода на коррозионно–электрохимические свойства меди. Коррозия: материалы, защита, 2017, №9, с.21–30.
13. Борисова Е.М., Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Бакиева О.Р., Павлова А.Ю. Короткоимпульсная лазерная обработка алюминия как метод синтеза наноразмерных оксидных слоев // Тезисы докладов в пяти томах. XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. 2016. С. 202.
14. Щрон Л.Б., Ягьяев Э.Э. Абхаирова С.В., Гумеров А.К. Повышение коррозионной стойкости сварных соединений из углеродистых сталей методом лазерной абляции // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. 2022. №1–2. С. 48–52.
15. Борисова Е.М., Решетников С.М., Гильмутдинов Ф.З., Харанжевский Е.В. Влияние короткоимпульсной лазерной обработки на коррозионно–электрохимические свойства меди // От синтеза полиэтилена до стереодивергентности: развитие химии за 100 лет. Материалы Международной научной конференции, посвященной 100–летию кафедры органической химии ПГНИУ. 2018. С. 218–221.
16. Борисова Е.М., Решетников С.М., Фатхутдинова А.М. Улучшение антикоррозионных свойств некоторых сплавов меди как потенциальных материалов для электрических контактных соединений // Вестник

Literature

1. Tomashov N.D., Chernova G.P. Teoriya korrozii i korroziionnostoykie konstruktsionnye splavy [Theory of corrosion and corrosion-resistant structure alloys]. Moscow: Metallurgiya Publ., 1993, 416 p.
2. Semenova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Korroziya i zashchita ot korrozii [Corrosion and corrosion protection]. Moscow: Fizmatlit Publ., 2002, 336 p.
3. Petrova L.G., Potapov M.A., Chudina O.V. Electrotechnical materials: Textbook / MADI (GTU). M., 2008. 198 p.
4. Evstifeev V.V., Korytov M.S. Electrotechnical materials, plastics, rubbers, composites: textbook. Omsk: SibADI Publishing House, 2009, 36 p.
5. Lovshenko F.G., Lovshenko G.F., Lozikov I.A. Bronzes for electrical purposes and features of their production // Bulletin of the Belarusian–Russian University. 2012. №3 (36). pp. 36–52.
6. Ree E.Kh., Ree Hosen, Dorofeev S.V., Zhivetiev A.S., Zhernova T.S., Knyazev G.A. Influence of liquid phase training by nanosecond electromagnetic pulses on the processes of crystallization and structure formation, properties of copper and tin bronze // Casting and metallurgy. 2012. №3 (67). pp. 136–139.
7. Korzhov V.P. Modification of the surface of electrical contacts from Cu–30% Cr alloy // Bulletin of TSU. 2010. Issue. 3. pp. 943–944.
8. Kravchenko O.V., Bystrov V.P., Kravchenko L.L. Influence of physical methods of influence on the copper passivation process // Mining information and analytical bulletin (scientific and technical journal). 2014. №3. pp. 317–322.
9. Kolotyркиn V.I., Knyazheva V.M. Possibilities of high-energy metal surface treatment methods for corrosion protection // Metal Protection, 1991, v.27, №.2, pp.184–186.
10. Vasilyev V.Yu., Betuganov M.A, Isaev N.I., Kuzmenko T.G., Yakovlev V.B., Shumilov V.N. Effect of ion implantation on the electrochemical characteristics of alloys // Metal Protection, 1981, v.12, №5, pp.543–545.

11. Parshutin V.V., Pyshkin S.L. Investigation of the properties of modified steel surface // *Metal Protection*], 1994, v.30, №3, pp.276–281.
12. Reshetnikov S.M., Gilmutdinov F.Z., Borisova E.M., Bakieva O.R. Effect of oxygen implantation on the corrosion–electrochemical properties of copper // *Corrosion: Materials, Protection*, 2017, №9, pp.21–30.
13. Borisova E.M., Reshetnikov S.M., Gilmutdinov F.Z., Bakieva O.R., Pavlova A.Yu. Short–pulse laser processing of aluminum as a method for the synthesis of nanosized oxide layers // *Abstracts in five volumes. XX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. 2016. P.202.
14. Shron L.B., Yagyaev E.E. Abkhairova S.V., Gumerov A.K. Improving the corrosion resistance of welded joints from carbon steels by laser ablation // *Transport and storage of petroleum products and hydrocarbon raw materials*. 2022. №1–2. pp. 48–52.
15. Borisova E.M., Reshetnikov S.M., Gilmutdinov F.Z., Kharanzhevsky E.V. Influence of short–pulse laser treatment on the corrosion–electrochemical properties of copper // *From polyethylene synthesis to stereodivergence: development of chemistry over 100 years. Proceedings of the International Scientific Conference dedicated to the 100th anniversary of the Department of Organic Chemistry, PSNIU*. 2018, pp. 218–221.
16. Borisova E.M., Reshetnikov S.M., Fatkhutdinova A.M. Improving the anti–corrosion properties of some copper alloys as potential materials for electrical contact connections // *Bulletin of Perm University. Series: Chemistry*. 2022. v.12. №4. pp. 209–220.

©Борисова Е. М., Решетников С. М., 2023 *Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №6/2023*

Для цитирования: Борисова Е. М., Решетников С. М. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СОСТАВ, СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДИ И ЛАТУНИ 2023 *Международный журнал прикладных наук и технологий "Integral" №6/2023*