

POVRŠINA ZLITINE Cu-Sn-Zn-Pb PO OBSEVANJU Z ULTRAVIJOLIČNIM DUŠIKOVIM LASERJEM

SURFACE OF Cu-Sn-Zn-Pb ALLOY IRRADIATED WITH ULTRAVIOLET NITROGEN LASER

Franc Zupanič¹, Tonica Bončina¹, Davor Pipič², Višnja Henč - Bartolič²

¹ Univerza v Mariboru, Fakulteta za strojništvo, Smetanova 17, SI-2000 Maribor, Slovenija

² Sveučilište u Zagrebu, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zavod za primijenjenu fiziku, Unska 3, 10 000 Zagreb, Hrvatska
franc.zupanic@uni-mb.si

Prejem rokopisa – received: 2007-05-07; sprejem za objavo – accepted for publication: 2007-07-09

Površino zlitine Cu-Sn-Zn-Pb smo obsevali z laserskimi impulzi dušikovega laserja (valovna dolžina 337 nm). Pri tem sta se spremenila tako topografija površine kot tudi mikrostruktura pod njo. Ker je s klasičnimi metalografskimi metodami zelo težko primerno pripraviti obsevano površino za mikroskopsko opazovanje, smo kot temeljno orodje za metalografsko preiskavo uporabili fokusirani ionski curek (FIB), kajti FIB lahko odstranjuje material na specifičnih mestih v mikro- in nanoobmočju in odkrije mikrostrukturo brez prejšnje metalografske priprave. To nam je omogočilo, da smo raziskali vpliv obsevanja z laserjem na spremembo oblike površine, ugotovili profil kraterjev ter mikrostrukturne spremembe v območju toplotnega vpliva.

Ključne besede: laserska ablacija, bakrova zlitina, fokusirani ionski curek (FIB), mikrostruktura, topografija površine

Surface of a Cu-Sn-Zn-Pb alloy was irradiated by ultraviolet nitrogen laser pulses (wavelength 337 nm). As a result both surface topography and microstructure beneath the surface changed. Since it is very difficult to adequately prepare the damaged regions for microscopical observations using classical metallographic methods, we used a focussed ion beam (FIB) as the main tool for microstructural characterisation. Namely, FIB can remove material at specific sites in micro- and nanoregions and reveal microstructure without any previous metallographic preparation. This allowed us to investigate the influence of laser pulses on change of surface topography and subsurface microstructure.

Key words: laser ablation, copper alloy, focussed ion beam, microstructure, surface topography

1 UVOD

Obdelava površin kovinskih gradiv z laserjem se hitro razvija. Laserski žarki krajevno segrejejo površino materiala na zelo visoko temperaturo in učinkujejo do globine 10–100 μm . V odvisnosti od energije laserski žarki segrevajo, talijo ali uparjajo snov oziroma ustvarjajo plazmo. Trajanje energijskega impulza je lahko 1 ns ali manj. Kasnejše ohlajanje lahko vodi do ponovnega strjevanja z drobnozrnato mikrostrukturo, v jeklih se lahko pojavi tudi premena avstenit/martenzit. Pri nekaterih zlitinah je lahko ohlajanje dovolj hitro, da se tvori steklasta faza.¹

Pri laserski ablaciji uparjamo snov s površine materiala. Postopek med drugim uporabljamo za kemijsko analizo² ter za nanašanje tankih prevlek³. (V Slovarju slovenskega knjižnega jezika⁴ pojem laserska ablacija ni opredeljen, najbolj soroden pomen besede "ablacija" je definiran v geologiji: odnašanje sipkega zemeljskega materiala z dežjem, odplakovanjem.)

Fokusirani ionski curek (FIB), ki navadno uporablja galijeve ione, ima premer od 5 nm do nekaj mikrometrov. Ko deluje kot mikroskop, je njegova ločljivost nekoliko manjša, kot je ločljivost vrstičnega elektronskega mikroskopa, vendar ima bistveno boljši orientacijski kontrast. Z njim lahko odvzemamo ali nanašamo material na izbranih mestih z natančnostjo vsaj 100 nm. Ta značilnost omogoča, da se uporablja v najrazličnejše

namene, od popravila elektronskih vezij, preko 3D-mikroskopije, do izdelave najrazličnejših 3D-objektov v nano- in mikrometrskem območju. Kombinacija fokusiranega ionskega curka in vrstičnega elektronskega mikroskopa bistveno izboljša zmogljivosti obeh.^{5,6}

Glavni cilj tega dela je prikazati uporabnost fokusiranega ionskega curka pri opredelitvi vpliva obsevanja z laserskimi žarki na spremembo topografije površine in mikrostrukture pod površino.

2 INTERAKCIJA LASERJA S POVRŠINAMI KOVIN

Pri laserski ablaciji s pulzirajočo ultravijolično svetlobo potekajo številni kompleksni procesi⁷. Kadar kratek laserski pulz osvetli površino kovine, lasersko energijo takoj absorbirajo prosti elektroni, pri procesu, ki je nasproten zavornemu sevanju. Absorbirana energija se takoj spremeni v gibanje mreže v obliki elektronskih in fononskih nihanj v obdobju nekaj pikosekund, kar povzroči segrevanje površine. Porazdelitev temperature v materialu po laserskem impulzu lahko izračunamo z enačbo za prenos toplote. Ko obsevalna doza preseže ablacijski prag, se snov na osvetljeni površini najprej stali, nato pa začne izparevati. S tem začne površina oddajati delce – poteka ablacija kovinske tarče. Blizu ablacijskega praga je para tako razredčena, da lahko

zanemarimo njeno interakcijo z lasersko svetlobo. Pri večjih dozah je prehod snovi iz pregrete površine zelo hiter (tudi z eksplozivnim izparevanjem), tako da nastane plinski oblak z veliko gostoto, v katerem je del delcev tudi ioniziran. Pojavi se tudi interakcija med oblakom in laserskimi žarki, v kateri se porabi večina intenzitete laserskega žarka. Tako se delež energije, ki doseže kovinsko površino, močno zmanjša. Po drugi strani absorbirana energija segreva plinski oblak in inducira nastanek plazme. Plazma močno absorbira laserske žarke z inverznim zavornim sevanjem in loči laserski impulz od površine; plazma dejansko ščiti površino, tako da le malo laserskega žarka doseže površino kovine. Poleg tega plazma loči zrak od ablacijske površine in omeji površinsko reakcijo, čeprav je temperatura površine dovolj visoka. Tako ima povečanje doze majhen vpliv na kemijsko sestavo v kraterju zaradi zaščitnega učinka plazme (senčenja).

Pri dušikovem laserju je navadno gostota energije v goriščni točki neenakomerna, kar povzroči na ožarčeni površini velike temperaturne gradientne ⁸. V središču laserske točke se material upari in tudi ionizira ter ima veliko težnjo, da se širi v vzdolžni in prečni smeri. Sosednja območja, ki so se samo stalila, so zato izpostavljena velikemu tlaku v prečni smeri, ki ga povzroča plinski oblak med širjenjem. Rezultat je poškodba površine; nastane krater z dvignjenim robom, na sosednjo površino pa lahko izvrže kapljice tekoče snovi. Pri pulzirajočem delovanju laserja se obsevano območje izmenično segreva in ohlaja, kar vodi do spremembe površine kot tudi mikrostrukture pod njo.

3 EKSPERIMENTALNO DELO

Za preiskavo smo uporabili vzorec rdeče litine (Cu-Sn-Zn-Pb), ki je imel naslednjo kemijsko sestavo: 6,12 % Sn, 5,75 % Zn, 3,06 % Pb, 0,52 % Ni, 0,31 % Fe, drugo Cu.

Površino vzorca smo obsevali s kratkimi impulzi (trajanje 6 ns, frekvenca 1 Hz) ultravijolične svetlobe dušikovega laserja, ki je imela valovno dolžino 337,1 nm. Povprečna energija laserskega impulza je bila 3×10^{-3} J, obsevano območje na vzorcu pa je bilo veliko 0,75 mm². Obsevali smo tri območja, in to z desetimi, dvajsetimi in stotimi impulzi. Energijska gostota ni bila enaka po celotni obsevani površini, kar je značilno za to vrsto laserja ⁸. S spektroskopskimi meritvami (monokromator SPEX) smo ugotovili, da je bila elektronska temperatura plazme neposredno nad kraterjem $\approx 14\,000$ K.

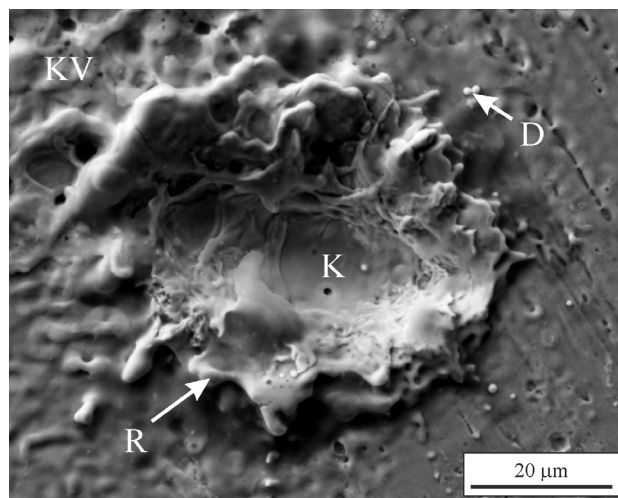
Površino obsevanega območja smo opazovali z vrstičnima elektronskima mikroskopoma Quanta 200 3D in Sirion 400 NC (oba Fei Company). Za mikrokemično analizo EDS smo uporabili sistem INCA 350 (Oxford Analytical). Glavno delo je potekalo s fokusiranim ionskim curkom (FIB), ki je sestavni del mikroskopa Quanta 200 3D. Z elektronsko mikroskopijo smo najprej poiskali območja, ki so bila obsevana z lasersko

svetlobo. Nato smo vzorec nagnili za 52°, tako da je ionski curek padal na površino pod kotom 90°. Za ionsko mikroskopijo smo uporabili majhne toke ionov (navadno 10 pA), medtem ko smo za grobo odzemanje materiala uporabili tokove 3–20 nA, za srednje grobo odzemanje tokove 0,5–1 nA in za glajenje prerezanih površin 0,1–0,5 nA.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

Mikrostrukturo zlitine Cu-Sn-Zn-Pb sestavljata trdna raztopina na osnovi bakra (α_{Cu}) in evtektični otopki ($\alpha_{Cu} + \beta_{Pb}$). Svinec je namreč malo topen v bakru in se razmeša že v tekočem stanju ⁹, medtem ko sta Sn in Zn precej bolj topna ^{10,11} in se substitucijsko vgradi v trdno raztopino α_{Cu} . Površina zlitine je bila pred obdelavo z laserjem struzena, sledovi so delno opazni na desni strani slike **1**. Zato je bila plast pod površino močno deformirana, le na površini je bila tanka plast po vsej verjetnosti dinamično rekristaliziranih enakoosnih kristalnih zrn. **Slika 1** prikazuje površino, kjer je bila vroča točka laserske svetlobe. Pri obsevanju se je talina segrevala nad vrelišče, zato je na tistem mestu nastal krater (K). Njegov rob (R) je dvignjen nad površino, vidni so učinki hitrega segrevanja in ohlajanja. Z večanjem števila impulzov so postajali kraterji večji in globlji. Po desetih impulzih je bila velikost kraterja 40 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, globina 15 μm ; po dvajsetih impulzih: 42 $\mu\text{m} \times 20 \mu\text{m}$, globina 15 μm ter po stotih impulzih: 50 $\mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$, globina 30 μm .

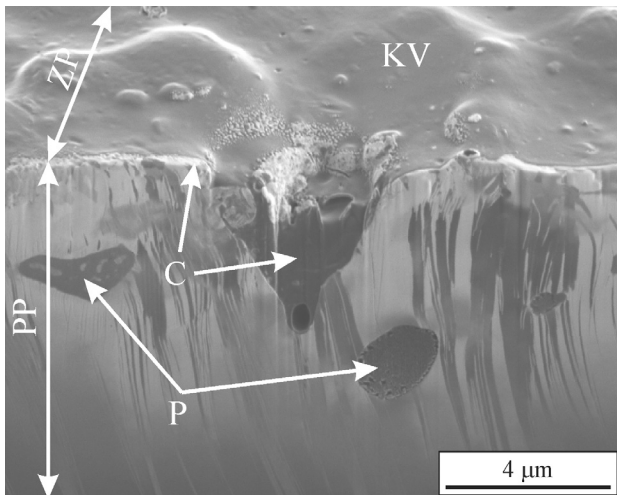
V okolici kraterja so na nekaterih mestih vidne kapljice (D), ki jih je razširjajoč plinski oblak v vroči točki razpršil naokoli. V drugih območjih se je površina segrevala le nad temperaturo likvidus, nastala je kapilarna valovitost (KV), katere valovna dolžina je okoli 5 μm .



K – krater (crater), R – rob kraterja (crater edge), KV – kapilarna valovitost (capillary waves), D – kapljica (droplet)

Slika 1: Krater po dvajsetih laserskih impulzih (SEM, sekundarni elektroni)

Figure 1: Crater after twenty laser pulses (SEM, secondary electrons)



P – evtektik $\alpha_{Cu} + \beta_{Pb}$ (eutectic $\alpha_{Cu} + \beta_{Pb}$), C – snov, bogata z ogljikom (carbon-rich substance), KV – kapilarna valovitost (capillary waves), ZP – zgornja površina (upper surface), PP – prečni prerez FIB (FIB cross-section)

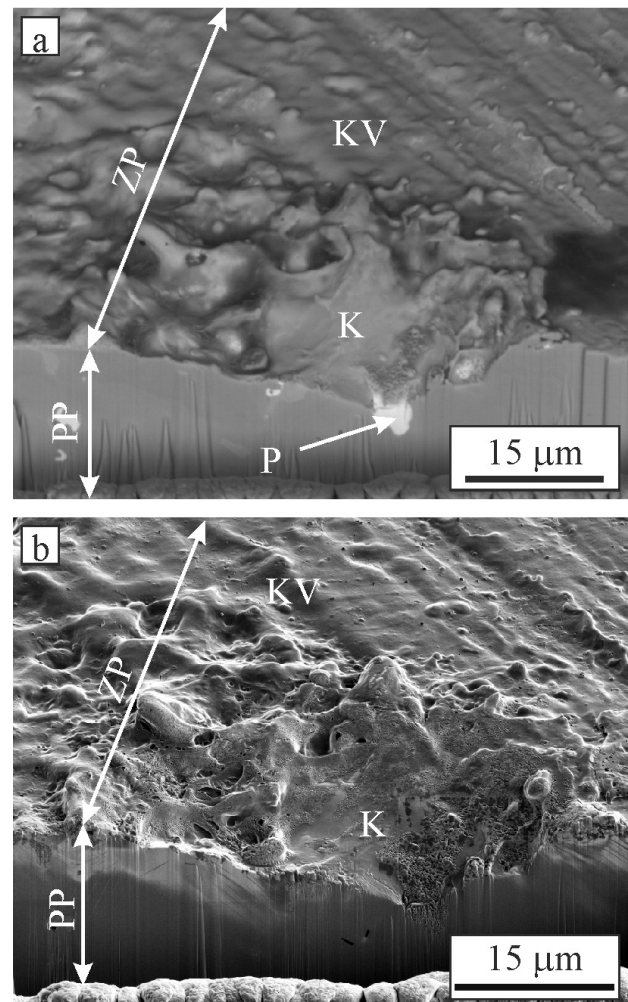
Slika 2: Mikrostruktura na mestu, obsevanem z manjšo energijsko gostoto (slika s sekundarnimi elektroni, ki so jih inducirali ioni, število laserskim impulzov: 20)

Figure 2: Microstructure of the alloy at a site irradiated with lower energy density (secondary electrons induced by ion beam, number of pulses 20)

Dodatne informacije na tem mestu smo dobili, ko smo s FIB naredili prečni rez. Mikroposnetek (slika 2) razkriva reliefnost površine; relativna višinska razlika med vrhovi in dolinami je nekaj mikrometrov. Na njih so še manjše izbokline, ki merijo v višino nekaj desetink mikrometra, med njimi pa je površina gladka. Mikroposnetek tudi razkriva, da je površina prekrita s približno 100 nm debelo sivo plastjo (C), z njo pa so napolnjene tudi površinske vdolbine. Analiza EDS je pokazala, da je v glavnem iz ogljika. Njeno navzočnosti si lahko pojasnimo le s tem, da je bila površina pred obdelavo kontaminirana s snovjo, ki vsebuje ogljik. Pod površino je okoli 8 μm debela plast usmerjenih kristalnih zrn α_{Cu} , ki v prečni smeri merijo od nekaj desetink mikrometra do enega mikrometra. (Razdalje v vodoravni smeri lahko dobimo neposredno z merjenjem na osnovi črtice, medtem ko moramo v navpični smeri vsako razdaljo deliti s $\cos 52^\circ$, kajti ionski curek je bil nagnjen za 52° proti površini prečnega prereza.) Najverjetnejša razlaga za njihovo navzočnost je, da se je $\approx 8 \mu\text{m}$ debela zunanja plast zlitine stalila, pri strjevanju pa so kristalna zrna rasla v smeri pravokotno na površino zaradi hitrega odvoda toplote v nasprotni smeri. V tej plasti sta opazna tudi dva otočka evtektika ($\alpha_{Cu} + \beta_{Pb}$), ki sta označena s P. Poudariti moramo, da kontrast med kristalnimi zrn α_{Cu} izvira iz različne kristalografske orientacije kristalnih zrn glede na smer ionskega curka. Velja namreč, da so kristalna zrna, ki imajo smeri z majhnimi vrednostmi Millerjevih indeksov vzporedne z ionskim curkom, temna, druga pa so svetlejša. Razlog za to je, da ioni v smereh z majhnimi Millerjevimi indeksi zaradi kanalske-

ga pojava prodrejo globoko v material, pri tem pa na površini inducirajo le malo sekundarnih elektronov ⁶. Pod to plastjo je območje, ki ima enakomeren meglen videz; to je gotovo začetna hladno deformirana mikrostruktura, ki se pri obsevanju ni spremenila.

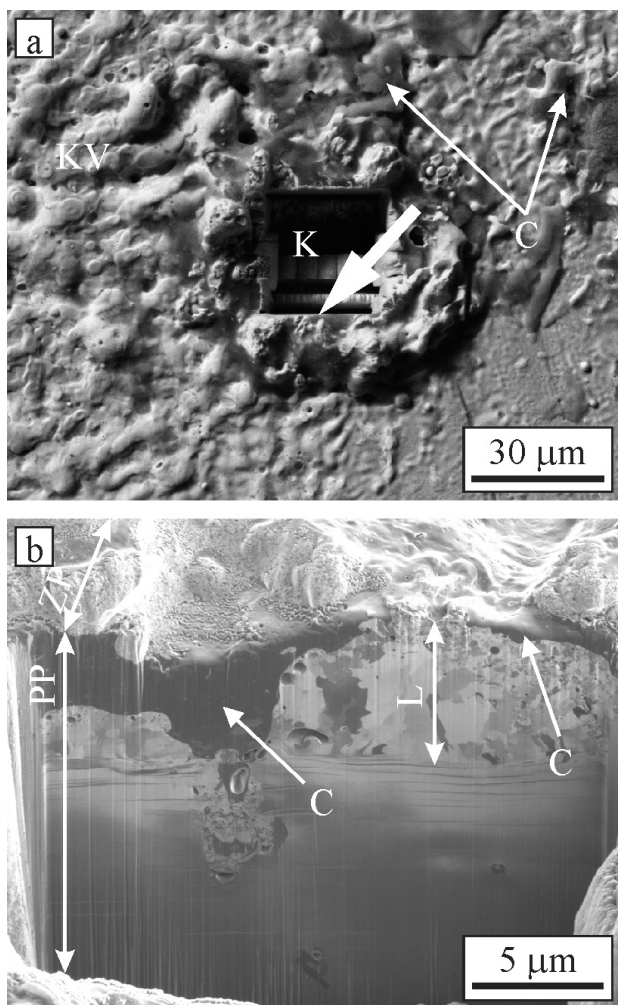
Slika 3 prikazuje prečni prerez kraterja, ki je nastal po obsevanju z desetimi laserskimi impulzi. Prečni prerez poteka skozi ravnino, v kateri je krater najdaljši in najgloblji. Dobro je viden zelo razgiban relief površine v okolici kraterja. Sam krater meri v dolžino približno 40 μm in sega okoli 15 μm pod začetno površino. Na robu kraterja je del materiala izvržen nad začetno površino – to je bil material, ki je bil staljen in hitro ohlajen. **Slika 3a** je posnetek z odbitimi elektroni, ki dajejo Z-contrast; območja z večjim vrstnim številom Z so svetlejša. Na



K – krater (crater), KV – kapilarna valovitost (capillary waves), ZP – zgornja površina (upper surface), PP – prečni prerez FIB (FIB cross-section), P – evtektik $\alpha_{Cu} + \beta_{Pb}$ (eutectic $\alpha_{Cu} + \beta_{Pb}$)

Slika 3: Mikroposnetka območja na mestu z največjo energijsko gostoto pri številu laserskih impulzov $N = 10$ po rezanju s FIB: a) slika z odbitimi elektroni, b) slika s sekundarnimi elektroni, ki so jih inducirali ioni.

Figure 3: Micrographs of the site irradiated with the high-energy density after 10 laser pulses. a) secondary electron image, b) FIB-induced secondary electron image.



K – krater (crater), KV – kapilarna valovitost (capillary waves), ZP – zgornja površina (upper surface), PP – prečni prerez FIB (FIB cross-section), L – pretaljena plast (melted and resolidified layer), C – snov bogata z ogljikom (carbon-rich substance)

Slika 4: Mikroposnetka območja na mestu z največjo energijsko gostoto pri številu laserskih impulzov $N = 100$: a) slika s sekundarnimi elektroni (pogled od zgoraj), b) prečni prerez (sekundarni elektroni, ki so jih inducirali ioni).

Figure 4: Micrographs of a site irradiated with the highest energy density after 100 laser pulses. a) secondary electron image (top view), b) FIB-induced secondary electron image (FIB cross-section).

sliki lahko opazimo območja s tremi različnimi odtenci. Zelo svetla območja so bogata s svincem (P), na temnih mestih zunaj kraterja ter tudi na površini kraterja je snov bogata z ogljikom ter sivkasta območja zlitinske osnove. Slika s sekundarnimi elektroni, ki so jih inducirali ioni (slika 3b), nima tako dobrega faznega kontrasta, so pa zelo poudarjene topološke značilnosti, delno pa se že razkrije mikrostruktura v prečnem prerezu. Mikrostruktura je spremenjena približno do 5 mikrometrov pod dnom kraterja, kjer so opazni trakovi kristalnih zrn, pod tem območjem pa v mikrostrukturi ne opazimo posebnih značilnosti, razen por, ki so večinoma v stiku z območji, ki so bogata s svincem.

Krater in njegova okolica sta bila po stotih impulzih že v večjem obsegu prekrita s snovjo, bogato z ogljikom (oznaka C, slika 4a). Slika 4b prikazuje dno kraterja. Vidno je, da staljena plast ni bistveno debelejša kot na drugih mestih (8–10 μm). Novonastala kristalna zrna so različnih velikosti; nekatera merijo le nekaj desetink mikrometra, druga pa tudi do 2 μm . Kristalna zrna so večinoma enakoosna, kar verjetno pomeni, da se je po večkratnem obsevanju segrela tudi podlaga, zato se odvod toplote v smeri pravokotno na površino zmanjša. Pod plastjo enakoosnih kristalnih zrn je prav tako enakomerno sivo, deformirano območje. Morda se je dodatno deformiralo tudi zaradi udarnega delovanja plinske faze, ki nastane pri obsevanju z laserjem. Da bi to dokazali, bi bilo treba spremeniti začetno stanje površine. Najbolj smiselno se zdi, da bi z žarjenjem dosegli povsod enako velika enakoosna kristalna zrna α_{Cu} , da bi lahko po obdelavi z laserjem lažje ugotovili, kaj se je dogajalo med obsevanjem.

5 SKLEPI

Neenakomerna energijska gostota ultravijolične laserske svetlobe dušikovega laserja je povzročila spremembo površinske topografije in mikrostrukture pod površino. Zaradi površinske kontaminacije je bilo območje, obsevano z laserjem, prekrito s tanko plastjo snovi, bogate z ogljikom. Pod njo je okoli 5–10 μm debela staljena in hitro strjena plast, v njej pa so v odvisnosti od števila impulzov ter energijske gostote usmerjena in/ali enakoosna kristalna zrna. V vroči točki laserskega žarka je nastal krater, ki je v odvisnosti od števila impulzov segal v globino 10–20 μm ; staljen in izvržen material pa je tvoril rob kraterja, ki se je dvigal nekaj mikrometrov nad začetno površino.

Fokusirani ionski curek se je pri raziskavi topografije površine in mikrostrukture zlitine Cu-Sn-Zn-Pb v območju, ki je bilo obsevano s kratkimi impulzi dušikovega laserja, pokazal kot zelo primerno orodje za odzemanje materiala in metalografsko preiskavo. Poleg tega je mogoče na prečnih prerezi, izdelanih s FIB-om, izvesti tudi analizo EDS, s katero dobimo še dodatne informacije o kemijski sestavi pod prosto površino raziskanega materiala.

Zahvala

Avtorji se zahvaljujejo doc. dr. Lidiji Čurković (Sveučilište u Zagrebu, Fakultet za strojarstvo i brodogradnjo) za kemijsko analizo preiskovane zlitine.

6 LITERATURA

- ¹ R. E. Smallman: Modern physical metallurgy and materials engineering : science, process, applications, 6th ed., Oxford, Butterworth Heinemann, 1999
- ² O. V. Borisov, X. L. Mao, A. Fernandez, M. Caetano, R. E. Russo: Spectrochimica Acta Part B 54 (1999), 1351–1365

- ³ N. Patel, G. Guella, A. Kale, A. Miotello, B. Patton, C. Zanchetta, L. Mirengi, P. Rotolo: *Applied Catalysis A: General* 323 (2007) 18–24
- ⁴ Slovar slovenskega knjižnega jezika, Ljubljana DZS, 1994, str. 2
- ⁵ F. Zupanič: *Vakuumist* 26 (2006), 4–9
- ⁶ J. Orloff, M. Utlant, L. Swanson: *High Resolution Focused Ion Beams, FIB and Its Applications*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2003
- ⁷ D. W. Zeng, K. C. Yung, C. S. Xie: *Applied Surface Science* 217 (2003), 170–180
- ⁸ Z. Andreić, V. Henč - Bartolić, D. Gracin, M. Stubičar: *Applied Surface Science* 136 (1998), 73–80
- ⁹ D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin (Cu-Pb) in T. B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, ASM International, 1990, 1452–1454
- ¹⁰ N. Saunders, A. P. Miodownik (Cu-Sn) in T. B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, ASM International, 1990, 1481–1483
- ¹¹ A. P. Miodownik (Cu-Zn), in: T. B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, ASM International, 1990, 1508–1510