

УДК 535(075)

## СОЗДАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЛАЗЕРНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

© 2009 С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров, Н.В. Трегуб, А.М. Никифоров

Самарский государственный аэрокосмический университет

Поступила в редакцию 08.09.2009

Предложен метод формирования нанопористой структуры в модельном сплаве системы Cu-Zn путем сублимации в вакууме компонента, имеющего более высокую упругость пара. Обоснована целесообразность проведения предварительной лазерной обработки с использованием дифракционных оптических элементов для создания мелкодисперсной структуры материалов. Такая обработка предоставляет возможность увеличить концентрацию пор и более равномерно распределить их в объеме. Проведены металлографические и рентгеноструктурные исследования образцов полученных пористых материалов. Зафиксировано изменение элементного и фазового состава поверхностного слоя.

Ключевые слова: материал нанопористый, сублимация, нагрев, вакуум, диффузия, обработка лазерная, элемент дифракционный оптический.

### ВВЕДЕНИЕ

Нанопористые материалы, выделяемые в отдельный класс наноматериалов, обладают рядом уникальных физических свойств, определяемых наличием большого числа пор с наноразмерным поперечным сечением. Такие материалы находят применение при утилизации углеводородных загрязнений, фильтрации газов и жидкостей, синтезе химических соединений с помощью катализаторов. Формирование нанопористых структур на поверхности материалов приводит к значительному увеличению их удельной поверхности, что позволяет, например, улучшить условия для гетерогенных каталитических химических реакций, повысить сорбционную емкость, увеличить адгезию при напылении полимерных, керамических и металлических материалов и т.п. Использование нанопористых материалов в качестве фильтрующих мембран позволяет существенно улучшить технико-экономические показатели очистки жидких и газовых сред при фильтрации, концентрировании и фракционировании жидкостей в экологии, атомной энергетике и медицине, в микробиологической, пищевой, фармацевтической, электронной и других отраслях промышленности [1, 2].

Наибольшее распространение получили изделия из неметаллических нанопористых материалов на основе полимеров, стекла, керамики и графита. В отличие от таких материалов, метал-

лические обладают улучшенными физико-механическими и технологическими свойствами: механической прочностью, термостойкостью, тепло- и электропроводностью; имеют длительный срок службы, повышенную химическую стойкость. Однако для создания нанопористых металлических материалов используются только электролитическое осаждение, компактирование порошков и пленочные технологии [3-5]. Эти методы обладают значительными ограничениями при формировании пористой структуры и регулировании размеров пор. Более широкие возможности в этом плане предоставляет использование термического воздействия. В этом случае направленное изменение структуры материала можно обеспечить за счет протекания процессов сублимации в сплавах, образованных компонентами с разной упругостью пара. При этом в материале создается градиент концентраций, и в дальнейшем данный компонент сублимирует с поверхности в той мере, в какой будет обеспечена его диффузия к поверхности [6-8].

Целью работы является разработка метода формирования нанопористой структуры в модельном сплаве системы Cu-Zn путем сублимации в вакууме компонента, имеющего более высокую упругость пара.

### ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В МОДЕЛЬНОМ ДВУХКОМПОНЕНТНОМ СПЛАВЕ ТИПА ТВЕРДЫЙ РАСТВОР

Для проведения экспериментальных исследований в качестве модельного выбран сплав системы Cu-Zn с содержанием меди 60,5...63,5 %. Цинк имеет существенно более высокую упру-

*Мурзин Сергей Петрович, доктор технических наук, доцент, профессор кафедры "Автоматические системы энергетических установок". E-mail: murzin@ssau.ru,  
Осетров Евгений Леонидович, инженер.  
Трегуб Николай Валерьевич, инженер.  
Никифоров Аркадий Михайлович, студент.*

гость пара по сравнению с медью, что значительно повышает вероятность протекания процесса его сублимации при нагреве. Другим преимуществом использования данного сплава в качестве модельного при проведении экспериментальных исследований является то, что снижение концентрации цинка до уровня менее 20 % в поверхностном слое можно наблюдать визуально, т.к. латунь меняет свой цвет с исходного желтого на красный.

Формирование мелкодисперсной структуры материала лазерным воздействием приводит к дополнительной интенсификации процессов диффузионных процессов и увеличению толщины пористого слоя. Образцы исходного материала, имеющего структуру со средним размером зерна 80 мкм, подвергались предварительной обработке – высокоинтенсивному лазерному воздействию, при этом процессы рекристаллизации в материале обеспечивали получение более мелкого зерна. Экспериментальные исследования проводились на технологическом комплексе ЛК-1300 “Хебр-1А”, мощность лазерного излучения составляла  $Q = 900$  Вт. Для преобразования исходного пучка с круговым гауссовским распределением интенсивности использовался элемент дифракционный компьютерной оптики – фокусатор излучения [9], форма рабочей поверхности которого определяется уравнением:

$$Z(U, V) = \text{mod}_{\frac{m\lambda}{2 \cdot \cos \theta}} \left( -\frac{U^2 \cdot \cos \theta}{2q} + \frac{V^2}{2p \cdot \cos \theta} + C \right), \quad (1)$$

где  $Z(U, V)$  – высота рельефа в точке  $(U, V)$  оптического элемента;  $U, V$  – координаты точки отражающего оптического элемента в системе координат с осью  $OU$ , направленной противоположно проекции падающего луча и имеющей начало в центре отражающей поверхности;  $\text{mod}_{\frac{m\lambda}{2 \cdot \cos \theta}}(\bar{h})$  – функция равная наименьшему положительному остатку от деления  $\bar{h}$  на  $\frac{m\lambda}{2 \cdot \cos \theta}$ ;  $m$  – целое число;  $\lambda = 10,6$  мкм – длина волны излучения;  $\theta = 45^\circ$  – угол между оптической осью излучения и нормалью к плоскости оптического элемента;  $p$  и  $q$  – параметры;  $C$  – высота микрорельефа в центре рабочей поверхности.

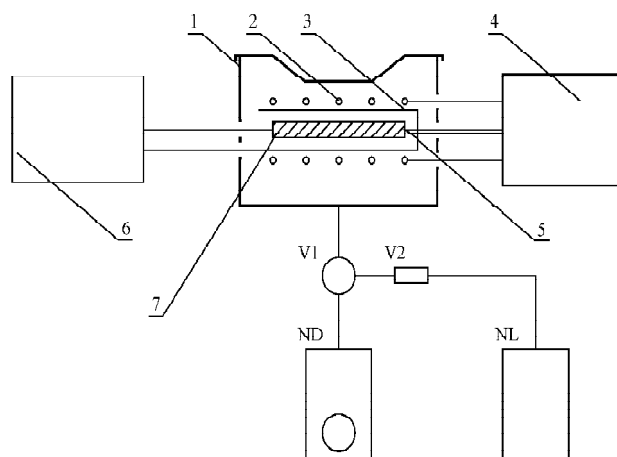
Оптический элемент обеспечивал формирование в плоскости обработки светового пятна в виде отрезка размерами  $22 \times 1,5$  мм. Распределение интенсивности имело максимум в центре. Фокусное расстояние оптического элемента составляло 835 мм. Лазерное воздействие осуществлялось при движении полосового поверхностного энергетического источника вдоль большей стороны образцов со скоростью 2 м/мин.

При проведении металлографических исследований установлено, что после лазерной обра-

ботки наблюдались изменения структуры образцов. Лазерное воздействие приводило к образованию в поверхностном слое мелкозернистой структуры со средним размером зерна 20 мкм. В центральной зоне, где воздействие было более интенсивным, изменение структуры наблюдалось на глубину до 0,5 мм.

Образцы после лазерного воздействия подвергались термической обработке в вакууме. На рис. 1 изображена схема устройства для реализации метода формирования наноразмерных пористых структур металлических материалов. В состав устройства входит вакуумная камера, внутри которой размещены нагревательный элемент и экран, выполняющий роль катода. Камера снабжена форвакуумным и диффузионным насосами с системой коммутации. Блок контроля и регулирования температур содержит термопару, а также преобразователь напряжения, подаваемого на нагревательный элемент. Высоковольтный блок служит для создания разности потенциалов между технологическим объектом и экраном.

Обработка образцов размерами 70202 мм проводилась в вакуумной камере. Проводился нагрев образца до температуры ниже порога рекристаллизации сплава 72315 К. Для интенсификации диффузионных процессов между образцом и экраном создавалась разность потенциалов. Изотермическая выдержка образцов осуществлялась в течение 36...48 часов. После обработки поверхность образцов с обеих сторон меняла свой цвет с исходного желтого на красный. Для оценки изменения массы в процессе изотер-



**Рис. 1.** Схема устройства для реализации метода формирования наноразмерных пористых структур металлических материалов: 1 – вакуумная камера; 2 – нагревательный элемент; 3 – экран; 4 – блок контроля и регулирования температур; 5 – термопара; 6 – высоковольтный блок; 7 – технологический объект; NL – форвакуумный насос; ND – диффузионный насос; V1, V2 – клапаны

мической выдержки проводилось взвешивание на весах типа WA-31 с точностью 0,05 мг. Было зафиксировано уменьшение массы до 1,5...2 %, более существенное для образцов, которые подвергались более длительной выдержке.

### МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ВЫДЕРЖКИ В ВАКУУМЕ

Металлографические исследования проводились с использованием поляризационно-оптического микроскопа Neophot-30, имеющего диапазон увеличения 10...2000 крат. На рисунке 2 представлены микроструктуры образца, прошедшего предварительную лазерную обработку, после нагрева в вакууме. Исследовалась структура на периферии (рис. 2, а) и в центральной зоне образца (рис. 2, б), где образование пористой структуры в приповерхностном слое происходит более интенсивно. Поскольку границы зерен и прилегающие к ним участки более интенсивно обедняются цинком, процессы пересыщения вакансиями и образования пор развивается, прежде всего, на этих участках. Отдельные поры соединяются в более крупные, образуют тоннельные поры, которые не только снижают прочность границ зерен, но и оказывают влияние на объемные свойства материала. Анализ микроструктур позволяет сделать вывод, что вплоть до температур порога рекристаллизации сплава сублимация компонента с более высокой упругостью пара является основным механизмом формирования пористой структуры в поверхностном слое. Формирование пор помимо структуры материала вызывает изменение соотношения компонентов сплава.

Механизм образования пористой структуры в поверхностном слое объясняется следующим образом. На начальной стадии нагрева в вакууме поверхность обедняется компонентом с более высокой упругостью пара – цинком, изменение концентрации компонентов в поверхностном

слое пропорционально времени, т. е. процесс контролируется скоростью сублимации. Осуществляется диффузионный массоперенос цинка из внутренних слоев к поверхности образца. С течением времени возрастает толщина слоя, через который происходит перенос атомов цинка к поверхности, и диффузия становится контролирующим фактором в протекании процесса сублимации. Концентрация вакансий в приповерхностном слое поддерживается выше равновесной. Их коагуляция приводит к образованию пор со средним размером не менее 40...60 нм.

Проведены рентгеноструктурные исследования с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0. На дифрактограммах образцов с исходным состоянием наблюдались классические линии ГЦК-структуры -твердого раствора цинка в меди с параметром кристаллической решетки = 0,3625 нм и отдельные слабые максимумы электронных соединений фаз Юм-Розери типа -латуни (CuZn) и -латуни (Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>) с кубическими кристаллическими структурами. Анализ дифрактограмм образцов после обработки свидетельствует об увеличении параметра решетки -твердого раствора до = 0,3684 нм. При этом в приповерхностном слое образуются значительные внутренние напряжения. Уменьшается интенсивность и наблюдается уширение линий -раствора латуни на 10...30%, что связано с увеличением количества дефектов кристаллической решетки, в основном дислокаций и дислокационных стенок.

Установлено, что нагрев в вакууме приводит к уменьшению предела упругости модельного сплава системы Cu-Zn вследствие накопления дефектов в кристаллическом строении при сублимации компонента с большей упругостью пара. При этом в материале создается градиент концентраций, и в дальнейшем данный компонент сублимирует с поверхности в той мере, в какой будет обеспечена его диффузия к поверхности. Нагрев твердокристаллических материалов в вакууме вызывает изменение рельефа по-

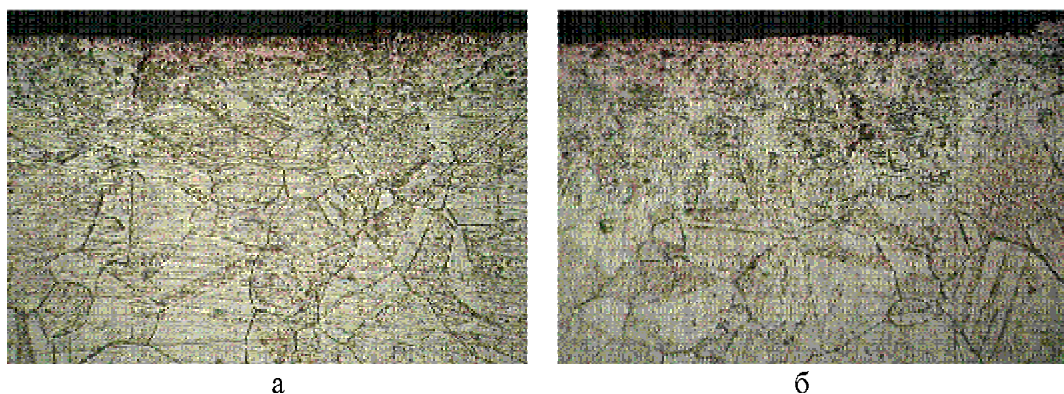


Рис. 2. Микроструктуры образцов, полученные на периферии (а) и центральной части зоны лазерного воздействия (б); увелич. 1000:  
1 – исходная структура; 2 – нанопористый слой

верхности, который состоит из углублений в виде канавок с клинообразным асимметричным поперечным сечением. В зависимости от температуры нагрева, времени выдержки и состояния поверхности эти изменения проявляются в различной степени. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что вплоть до температур порога рекристаллизации металлического сплава сублимация компонента с большей упругостью пара является основным механизмом создания точечных дефектов и наноразмерных пор в приповерхностном слое.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований разработан метод формирования нанопористой структуры в модельном сплаве системы Cu-Zn путем сублимации в вакууме компонента, имеющего более высокую упругость пара. Для формирования наноразмерных пористых структур твердокристаллических материалов нагрев в вакууме целесообразно сочетать с предварительным воздействием лазерным излучением с целенаправленно изменяемым пространственным распределением мощности, которое позволяет получить мелкодисперсную структуру материалов. Это предоставляет возможность увеличить концентрацию пор и более равномерно распределить их в объеме. Обоснована целесообразность для. Показано, что в результате проведения предварительной лазерной обработки с использованием элементов дифракционной компьютерной оптики в поверхностном слое формируется мелкодисперсная структура, что приводит к дополнительной интенсификации процессов диффузионных процессов и увеличению толщины пористого слоя. Зафиксировано изменение элементного химического состава сплава в приповерхностном слое глубиной до

10...20 мкм, где формируются наноразмерные поры со средним размером не менее 40...60 нм.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" и гранта РФФИ 08-08-99080.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lu, S.* Nanoporous and nanostructured materials for catalysis, sensor, and gas separation applications // *Journal of nanomaterials*. 2006. Article ID 48548 (2 pp.).
2. *Свитцов А.А.* Введение в мембранную технологию: учебное пособие. М.: ДеЛи принт, 2007. 207 с.
3. Formation of nanoporous nickel by selective anodic etching of the nobler copper component from electrodeposited nickel-copper alloys / *Ch. Jeng-Kuei, H. Shih-Hsun, S. I-Wen et al.* // *Journal of physical chemistry C*. 2008. Vol. 112, № 5. Pp. 1371-1376.
4. *Киселев С.П.* Исследование процесса компактирования медного нанопорошка // *Прикладная механика и техническая физика*. 2007. Т. 48, № 3. - С. 133-141.
5. Образование пор в тонких пленках никеля при лазерном воздействии / *В.К. Гончаров, М.И. Маркевич, А.Н. Мальшко и др.* // *Неорганические материалы*. 2007. Т. 43, № 5. С. 556-559.
6. Пат. 2349543 Российская Федерация, МПК8В82В3/00 (2006.01). Способ формирования наноразмерных пористых структур твердокристаллических материалов / *Мурзин С.П., Трегуб В.И., Меженин А.В., Никифоров А.М., Осетров Е.Л.*; СГАУ. – № 2007117237/28; заявл. 08.05.2007; опубл. 20.03.2009, Бюл. № 8. 7с.
7. Применение фокусаторов излучения при формировании нанопористых структур твердокристаллических материалов / *Н.Л. Казанский, С.П. Мурзин, В.И. Трегуб, А.В. Меженин* // *Компьютерная оптика*. 2007. Т. 31, № 2. С. 48-51.
8. Формирование лазерного излучения для создания наноразмерных пористых структур материалов / *Н.Л. Казанский, С.П. Мурзин, А.В. Меженин, Е.Л. Осетров* // *Компьютерная оптика*. 2008. Т. 32, № 3. С. 246-248.
9. *Soifer V.A.* Methods for computer design of diffractive optical elements /Ed. by *V.A. Soifer*. – New York: J. Wiley and Sons Inc., 2002. – 784 p.

### CREATION OF NANOPOROUS METALLIC MATERIALS WITH LASER INFLUENCE APPLICATION

©2009 S.P. Murzin, E.L. Osetrov, N.V. Tregub, A.M. Nikiforov

Samara State Aerospace University

Method of nanoporous structure's formation in model Cu-Zn alloy by force of component's with higher vapor pressure sublimation in vacuum is suggested. Give proof of reasonability implementation of preliminary laser treatment with diffractive optical elements application for creation fine-dispersed material structure. This treatment provisions increase pore's concentration and uniformly distribute them in volume. Implementation of metallographic and X-ray crystal analysis of material's porous samples are carried out. Changes of elements and fases structure in near-surface layer are fixed.

Keywords: nanoporous material, sublimation, heat, vacuum, diffusion, laser influence, diffractive optical element

*Sergey Murzin, Doctor of Technics, Associate Professor, Professor at the Automatic Systems of Power Plants Department. E-mail: murzin@ssau.ru.*

*Evgeniy Osetrov, Engineer.*

*Nikolay Tregub, Engineer.*

*Arkadiy Nikiforov, student.*