

УДК 535 (075)

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЦИКЛИЧЕСКИМ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИМ ДЕФОРМИРОВАНИЕМ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2010 С.П. Мурзин, В.И. Трегуб, Е.Л. Осетров, А.М. Никифоров

Самарский государственный аэрокосмический университет

Поступила в редакцию 02.06.2010

Исследованы механизмы формирования нанопористых структур металлических материалов циклическим упруго-пластическим деформированием при лазерном воздействии с заданным распределением плотности мощности. Установлено, что в результате воздействия лазерного излучения в импульсно-периодическом режиме повышается плотность дефектов кристаллического строения двухфазных и многофазных металлических материалов, происходит формирование значительных внутренних микронапряжений в приповерхностных слоях материала. Показана возможность формирования путем многократного циклического импульсного лазерного воздействия наноразмерных полостей в виде трещин, образующихся по механизму перемещения дислокаций по двум пересекающимся плоскостям скольжений в месте их пересечения, а также при скоплении дислокаций около включений.

Ключевые слова: формирование, структура нанопористая, материал металлический, деформирование циклическое, воздействие лазерное.

ВВЕДЕНИЕ

Нанопористые материалы имеют перспективы применения в таких развивающихся отраслях, как биотехнология, водородная и углеводородная энергетика, химическая, нефтехимическая, пищевая, фармацевтическая промышленность, а также при решении ряда важнейших вопросов, связанных с подготовкой и очисткой питьевой воды [1-3]. Улучшенные физико-механические и технологические свойства металлических нанопористых материалов определяют их преимущества перед используемыми в настоящее время полимерными и керамическими. Применяемые методы изготовления нанопористых металлических материалов, к которым относят электролитическое осаждение, компактирование порошков, пленочные технологии [4-6], имеют значительные технологические ограничения по стабильности размеров пор, а изготавливаемые изделия характеризуются пониженными механическими свойствами при ударе, изгибе и других деформациях, а также относительно высокой стоимостью. В связи с этим значительный научный и практический интерес представляют вопросы создания новых

методов формирования нанопористых структур металлических материалов.

Перспективным методом формирования нанопористых структур металлических материалов является циклическое упруго-пластическое деформирование при лазерном воздействии. При таком воздействии обеспечивается локальность по глубине и площади физических процессов, протекающих в зоне термического влияния, при сохранении исходных свойств материала и отсутствии значительных деформаций остальном объеме. Формирование наноразмерных полостей между структурными элементами двухфазных и многофазных сплавов проводится путем приложения тепловой энергии к локальным участкам поверхности. Отличительной особенностью лазерного воздействия является то, что подвод энергии осуществляется с поверхности и передается в основной материал за счет теплопроводности со скоростями, превышающими $10^3 \dots 10^4$ К/с [7-9]. Причиной возникновения наноразмерных пор и (или) полостей в этом случае являются внутренние напряжения, возникающие вследствие зонального высокоэнергетического воздействия, сопровождающегося значительным разогревом металла в сочетании со структурными превращениями.

Целью данной работы является исследование механизмов формирования нанопористых структур металлических материалов циклическим упруго-пластическим деформированием при лазерном воздействии с заданным распределением плотности мощности.

Мурзин Сергей Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры автоматических систем энергетических установок. E-mail: murzin@ssau.ru.

Трегуб Валерий Иванович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения.

Осетров Евгений Леонидович, инженер.

Никифоров Аркадий Михайлович, учебный мастер.

РАЗРАБОТКА И ОБОСНОВАНИЕ РАБОЧИХ ГИПОТЕЗ О МЕХАНИЗМАХ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУР ДВУХФАЗНЫХ И МНОГОФАЗНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА ЦИКЛИЧЕСКИМ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИМ ДЕФОРМИРОВАНИЕМ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Для разработки и обоснования рабочих гипотез о механизмах формирования нанопористых структур двухфазных и многофазных сплавов на основе меди и железа циклическим упруго-пластическим деформированием при лазерном воздействии проведены экспериментальные исследования. На участки образцов из стали 45 осуществляли энергетическое воздействие лазерным излучением в импульсно-периодическом режиме на установке ROFIN StarWeld, оснащенной Nd:ИАГ-лазером с длиной волны излучения 1,06 мкм. Основные технические характеристики установки ROFIN StarWeld: средняя мощность в импульсе 50 Вт; максимальная энергия в импульсе 100 Дж; длительность импульса 0,5...50 мс; частота следования импульсов 0,5...50 Гц; диаметр пятна 0,3...2,0 мм.

Для проведения исследований использовались образцы из стали 45 размерами 150×45×1 мм и 70×20×2 мм. Интервал критических точек температуры фазового перехода $A_{c1}...A_{c3}$ для данной стали составляет 730...755 °С. Низкий отпуск стали 45 осуществляется при температурах 150...250 °С. Поверхность образцов, подвергаемую лазерному воздействию, шлифовали. Лазерным излучением с энергией в импульсе 50 Дж, длительностью импульса 30 мс и частотой следования импульсов 2 Гц осуществляли многократное локальное энергетическое воздействие на участки поверхности образцов. Диаметр пятна сфокусированного лазерного излучения на поверхности образца составлял 2 мм, что создавало условия для нагрева образцов до температуры 890 ± 10 °С и их охлаждения ниже 130 ± 10 °С. Контроль температуры в зоне лазерного воздействия осуществляли с помощью быстродействующего пирометра «Диэлтест-ТН4С/Б».

Структуру образцов после лазерного воздействия изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на установке ПЭМ-100 при ускоряющем напряжении 100 кВ. На рис. 1 представлена тонкая структура субзерна доэвтектоидной стали 45 после многократного циклического импульсного лазерного воздействия при увеличении 40000. В структуре наблюдаются наноразмерные полости, сформировавшиеся в результате перемещения дислокаций по двум пересекающимся плоскостям скольжений в месте их пересечения, а также скопление дислокаций около включения.

При циклическом нагреве и охлаждении со

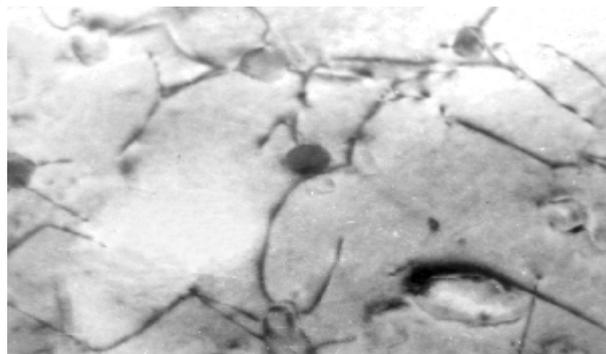


Рис. 1. Тонкая структура субзерна доэвтектоидной стали 45 после многократного циклического импульсного лазерного воздействия, $\times 40000$

скоростями, превышающими 10^3 К/с, процессы фазовых превращений и диффузии в образце развиваются в существенно неравновесных условиях, ответственных за формирование напряженного состояния. Растворимость отдельных компонентов в металлических материалах при нагреве значительно изменяется (как правило, повышается). Поэтому при нагреве происходит диффузия компонентов в зону с повышенной температурой из прилегающих областей. Обратная диффузия компонентов при высоких скоростях охлаждения происходит не успеваает, образуется зона пересыщенного твердого раствора. В результате возникают дефекты структуры кристаллической решетки, и появляются области со значительными нерелаксирующими внутренними напряжениями. Если величина внутренних напряжений превышает предел текучести, образуются локальные деформации. При превышении предела прочности – зарождаются трещины. В зависимости от распределения компонентов сплава в зоне термического влияния происходит чередование зон с преобладанием растягивающих или сжимающих напряжений, что приводит к образованию наноразмерных полостей.

Проведены экспериментальные исследования по выявлению особенностей воздействия лазерного воздействия в импульсно-периодическом режиме на образцы из латуни Л62. Микроструктура α -латуни в литом состоянии представлена дендритами α -фазы: после деформации и отжига такая латунь имеет полиэдрическую структуру с большим количеством двойников. Структура сплава Cu + 38% Zn при комнатной температуре представлена α -твердым раствором; при нагреве выше 500 °С в структуре сплава появляется β -фаза, а при 700 °С структура сплава уже представлена примерно равными количествами α - и β -фаз. Выше 850 °С сплав Cu + 38% Zn приобретает структуру γ -твердого раствора.

На рис. 2 представлена микроструктура латуни Л62 после лазерного циклического воздействия на участке, прилегающем к зоне оплавлен-

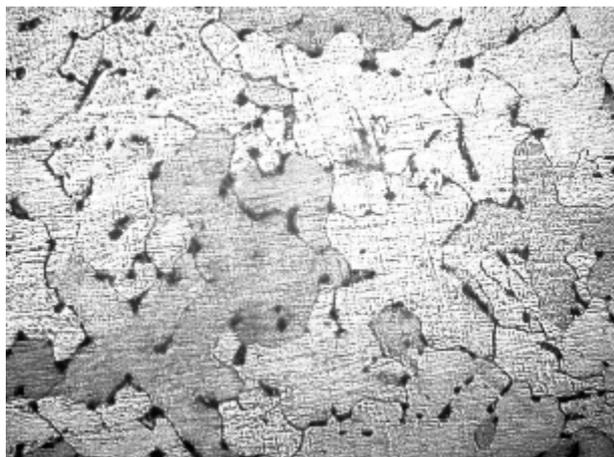


Рис. 2. Микроструктура латуни Л62 после лазерного циклического воздействия на участке, прилегающем к зоне оплавления, $\times 500$

ния. В результате проведенных металлографических исследований установлено, что после осуществления лазерного воздействия в импульсно-периодическом режиме на образцы из латуни Л62 в приповерхностных слоях материала происходит формирование субмикроразмерных полостей преимущественно по границам зерен.

На рис. 3 представлена структура латуни Л62 после лазерного циклического воздействия на участке, прилегающем к зоне оплавления. Изображение структуры субзерна получено при ускоряющем напряжении 100 кВ и толщине образца в виде фольги около 0,2 мкм. Различаются субграницы, дислокационная стенка. После обработки наблюдается увеличение плотности дислокаций по сравнению с исходной структурой, которое объясняется образованием внутренних напряжений третьего рода на этом участке образца вследствие высокоэнергетического воздействия. Скопление дислокаций у границы субзерна приводит к образованию наноразмерных полостей в виде трещин.

При лазерном нагреве происходит смещение критических точек фазовых и структурных переходов в более высокотемпературные области. Подбирая энергию, длительность и частоту следования импульсов таким образом, чтобы на стадиях нагрева температура в зоне воздействия была несколько выше температуры фазового превращения сплавов, а на стадиях охлаждения – ниже температуры низкого отпуска, обеспечивают формирование наноразмерной пористой структуры. При более значительном увеличении температуры на стадиях нагрева происходит укрупнение зерна поликристаллического образца, что затрудняет образование наноразмерных полостей. Поэтому при высокоскоростном нагреве ниже указанного диапазона полного фазового превращения не происходит. В этом случае появление областей со значительными нерелакси-

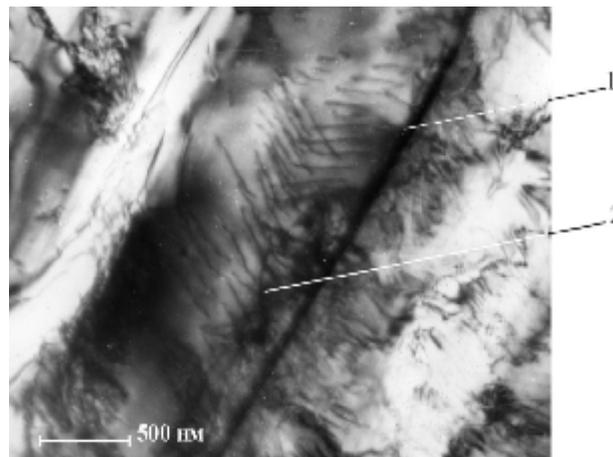


Рис. 3. Структура образца из сплава Л62 после лазерного воздействия:
1 – граница субзерна; 2 – дислокационная стенка

рующими внутренними напряжениями и возникновением дефектов структуры кристаллической решетки затруднено.

При охлаждении происходит рост внутренних напряжений. Минимальная температура образца на стадиях охлаждения должна быть не выше температуры низкого отпуска, что при многократной локальной термической обработке позволяет обеспечить образование наноразмерных полостей. При дальнейшем снижении температуры материала заметного накопления внутренних напряжений не происходит, однако при этом увеличивается длительность цикла, снижается производительность. Отвод тепла на стадиях охлаждения образца можно интенсифицировать, например, подачей на его поверхность жидкого азота.

Наряду с температурными деформациями и напряжениями в материале могут также возникать деформации и напряжения, вызванные фазовыми или структурными превращениями, которые приводят к увеличению или уменьшению объема. Неравномерный нагрев и изменение объема материала вследствие температурного расширения, фазовых или структурных превращений приводят к возникновению упругих и пластических деформаций. Пластические деформации в материале после его полного охлаждения являются причиной остаточных напряжений. Собственные напряжения (временные и остаточные) независимо от характера распределения в материале всегда уравновешены. В зависимости от объема взаимного уравновешивания напряжения подразделяют на следующие виды: напряжения первого рода, уравновешенные в макрообъемах; второго рода, уравновешенные в объемах одного или нескольких зерен; напряжения третьего рода, уравновешенные в микрообъемах, соизмеримых с размером кристаллической решетки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведения исследований механизмов формирования нанопористых структур металлических материалов циклическим упруго-пластическим деформированием при лазерном воздействии с заданным распределением плотности мощности разработаны и обоснованы рабочие гипотезы о механизмах формирования нанопористых структур двухфазных и многофазных сплавов на основе меди и железа. Установлено, что в результате воздействия лазерного излучения в импульсно-периодическом режиме повышается плотность дефектов кристаллического строения двухфазных и многофазных металлических материалов, происходит формирование значительных внутренних микронапряжений в приповерхностных слоях материала. Показана возможность формирования путем многократного циклического импульсного лазерного воздействия наноразмерных полостей в виде трещин, образующихся по механизму перемещения дислокаций по двум пересекающимся плоскостям скольжений в месте их пересечения, а также при скоплении дислокаций около включений. Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод о том, что накопление внутренних напряжений вследствие многократного циклического термического воздействия лазерным излучением приводит к формированию наноразмерных полостей в приповерхностных слоях двухфазных и многофазных сплавов.

Данная запатентованная технология [10] перспективна для производства катализаторов и ультрафильтрационных мембран.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализа-

ции ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России” на 2009 – 2013 годы (государственные контракты № 02.740.11.0453, П1422).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lu G.Q., Zhao X.S.* Nanoporous materials: science and engineering. Imperial College Press Science, 2004. 897 p.
2. *Baker R.W.* Membrane technology and applications. 2nd Edition. John Wiley and Sons Ltd, 2004. 552 p.
3. *Волков В.В., Мчедlishvili Б.В., Ролдугин В.И.* [и др.]. Мембраны и нанотехнологии // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. №11-12. С. 67-99.
4. *Shin H.C., Dong J., Liu M.* Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process // *Advanced Materials*. 2003. Vol. 15. № 19. Pp. 1610-1614.
5. *Киселев С.П.* Исследование процесса компактирования медного нанопорошка. // Прикладная механика и техническая физика. 2007. Т. 48. № 3. С. 133-141.
6. *Faleng J., Chuanfang Y., Kejian D.* [et al.]. Nanoporous metal (Cu, Ag, Au) films with high surface area: General fabrication and preliminary electrochemical performance // *Journal of physical chemistry C*. 2007. Vol. 111. № 24. Pp. 8424-8431.
7. *LIA handbook of laser materials processing* // Ed. J.F. Ready. Orlando: Laser Institute of America. Magnolia publishing, Inc., 2001. 715 p.
8. *Казанский Н.Л., Мурзин С.П., Трегуб В.И., Меженин А.В.* Применение фокусаторов излучения при формировании нанопористых структур твердокристаллических материалов // Компьютерная оптика. 2007. Т. 31. № 2. С. 48-51.
9. *Мурзин С.П., Осетров Е.Л.* Исследования температурных полей в конструкционной стали при воздействии лазерных потоков, сформированных фокусаторами излучения // Компьютерная оптика. 2007. Т. 31. № 3. С. 59-61.
10. Пат. 2379229 Российская Федерация, МПК⁸В82В 3/00 (2006.01), С22F1/00 (2006.01). Способ наноструктурирования двухфазных и многофазных сплавов / *Мурзин С.П., Трегуб В.И., Меженин А.В., Осетров Е.Л., Никифоров А.М., Трегуб Н.В.*; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва”. №2008125802/02; заявл. 24.06.2008; опубл. 20.01.2010 Бюл. № 2. 6с.

NANOPOROUS STRUCTURE FORMATION IN METAL MATERIALS BY CYCLIC PLASTO-ELASTIC DEFORMATION WITH LASER ACTION

© 2010 S.P. Murzin, V.I. Tregub, E.L. Osetrov, A.M. Nikiforov

Samara State Aerospace University

Mechanisms of nanoporous structure formation in metal materials by plasto-elastic deformation with laser action with specified power density distribution have been researched. It has been established that pulse-periodic laser radiation action result in crystalline structure defects of two-phase and polyphase metal materials increase and formation of substantial internal microstresses in near-surface material layers. The ability of formation nanocavities in the form of crack by multiple cyclic laser action has been showed. These cracks are formed by two crossing glide plane dislocation migration mechanism in the point of its intersection and by pile-up of dislocations around impurities.

Key words: formation, nanoporous structure, metal material, cyclic deformation, laser action.

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

Valeriy Tregub, Candidate of Technics, Associate Professor at the Process Metallurgy and Aeronautical Materials Science Department.

Evgeny Osetrov, Engineer.

Arkadiy Nikiforov, Training Foreman.