

**РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СУБЛИМАЦИИ**

© 2011 В.И. Трегуб, Е.Л. Осетров, Н.В. Трегуб

Самарский государственный аэрокосмический университет

Поступила в редакцию 09.03.2011

Выполнены рентгеноструктурные исследования фазового состава и параметров твердого раствора нанопористых металлических материалов, полученных методом селективной лазерной сублимации. При проведении исследований использовался рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-7. Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что в результате лазерного воздействия с высокой частотой следования импульсов кристаллическая структура латуни Л62 изменилась:

- параметр кристаллической ГЦК-решетки  $a$  - твердого раствора увеличился от значения  $a = 0,3625$  нм до  $a = 0,3651...0,3684$  нм;
- плотность дефектов кристаллического строения повысилась;
- концентрация фаз Юм-Розери в обработанной латуни Л62 увеличилась.

Ключевые слова: материал нанопористый металлический, сублимация селективная лазерная, дифрактометрия рентгеновская, сплав медно-цинковый, образец, дифрактограмма.

**ВВЕДЕНИЕ**

Формирование нанопористых металлических материалов, основной областью применения которых является фильтрация жидкостей и газов, а также синтез химических соединений [1, 2 и др.], перспективно осуществлять методом селективной лазерной сублимации. Данный метод заключается в воздействии на металлические материалы типа твердый раствор лазерного излучения с высокой частотой следования импульсов, при этом основным механизмом образования нанопористой структуры является сублимация компонента материала с более высокой упругостью паров [3–7]. Формирование требуемой структуры достигается при реализации соответствующих температурно-скоростных режимов лазерной обработки.

Экспериментальная отработка метода селективной лазерной сублимации осуществлена на модельном сплаве системы Cu–Zn – латуни Л62 [8, 9]. В результате исследований методом просвечивающей электронной микроскопии выявлена структура и характер распределения пор в полученных материалах. Установлено, что после лазерного воздействия с высокой частотой следования импульсов в приповерхностном слое латуни Л62 формируется нанопористая структура. Нанопоры равномерно распределены внутри субзерна, имеют достаточно стабильные размеры и форму. На границе субзерен форма и размеры нанопор бо-

лее неравномерны. Внутри блока формируется структура, содержащая достаточно равномерно распределенные нанопоры различных форм: от овальной, имеющей неровности в виде выступов и впадин, до неправильной. Средний размер таких пор составляет 30...40 нм. Поры часто соединяются между собой через сужения, имеются нанопоры канального типа шириной 10...20 нм и длиной более 100 нм. В зоне, прилегающей к границе зерна, плотность пор выше, они имеют достаточно сложную форму. Основную долю нанопор составляют поры преимущественно овальной формы со средним размером в диапазоне 40...60 нм, которые, объединяясь с порами канального типа шириной до 20...25 нм и длиной более 100 нм, образуют нанопористую сеть. Происходит образование разветвленных нанопор, имеющих своеобразную дендритную структуру. Для углубленного изучения механизмов формирования нанопористых структур металлических материалов при реализации метода селективной лазерной сублимации целесообразно провести рентгеноструктурные исследования полученных образцов из медно-цинкового сплава. Метод рентгеновской дифрактометрии, основанный на способности рентгеновских лучей отражаться от плоскостей кристаллической решетки материала, позволяет определить в поликристаллических объектах: присутствующие химические соединения; параметры решетки отдельных соединений; размер областей когерентного рассеяния.

Целью данной работы является проведение рентгеноструктурных исследований фазового состава и параметров твердого раствора нанопористых металлических материалов, полученных методом селективной лазерной сублимации.

*Трегуб Валерий Иванович, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения. E-mail: murzin@ssau.ru.*

*Осетров Евгений Леопольдович, инженер.*

*Трегуб Николай Валерьевич, инженер.*

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПАРАМЕТРОВ ТВЕРДОГО РАСТВОРА НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Выполнены рентгеноструктурные исследования фазового состава и параметров твердого раствора нанопористых металлических материалов, полученных методом селективной лазерной сублимации. При проведении исследований использовался рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-7, предназначенный для измерения интенсивности и углов дифракции рентгеновского излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте, с целью решения задач рентгенодифракционного и рентгеноструктурного анализа материалов. В дифрактометре ДРОН-7 используется фокусирующая схема Брегга-Брентано [10, 11 и др.], обеспечивающая повышение чувствительности анализа при исследовании материалов с малым содержанием контролируемой фазы. Обработка полученных результатов рентгеноструктурных исследований

проводилась с использованием специального программного комплекса, предназначенного для определения набора характеристик каждого отражения дифрактограмм исследуемого образца, полученных при съемке на рентгеновских дифрактометрах.

При исследовании образцов из медно-цинкового сплава использовались следующие параметры и режимы дифрактометра ДРОН-7:

- излучение Cu-анода (длина волны рентгеновского излучения 1,5406Е);
- метод съемки: 2ТНЭТА – ТНЭТА;
- диапазон изменения угла дифракции  $2\theta$ :  $30^\circ \dots 165^\circ$ ;
- время экспозиция, сек: 2;
- шаг съемки, град.:  $0,020^\circ$ .

Дифрактограмма образца из латуни Л62 после проведения селективной лазерной сублимации с образованием в приповерхностном слое нанопористой структуры, представлена на рис. 1. Диапазон изменения угла дифракции  $2\theta$ :  $30^\circ \dots 165^\circ$ . В качестве  $\beta$ -фильтра использована никелевая фольга толщиной 30 мкм. На рис. 2–5 представ-

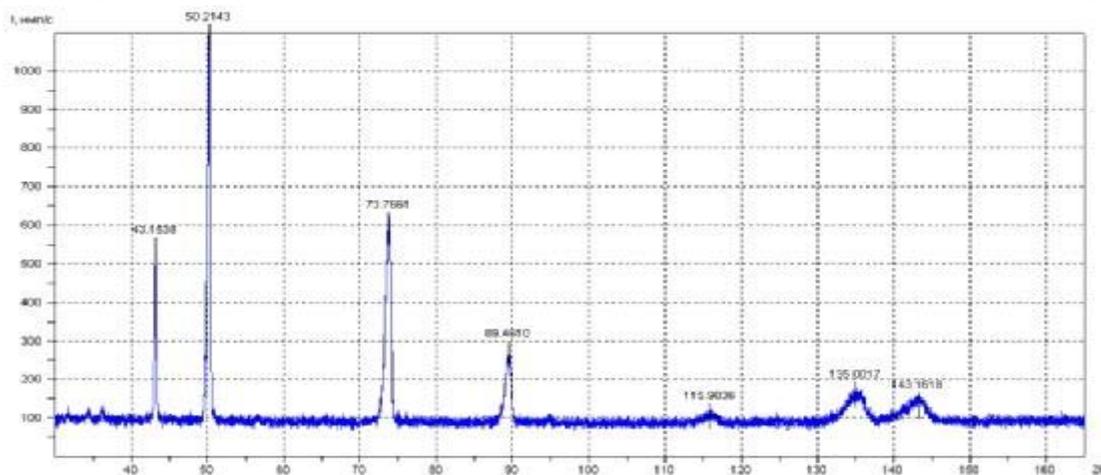


Рис. 1. Дифрактограмма медно-цинкового сплава после проведения селективной лазерной сублимации с образованием в приповерхностном слое материала нанопористой структуры:

$I$  – интенсивность дифракционного пика;  $2\theta$  – угол поворота счетчика в угловых градусах

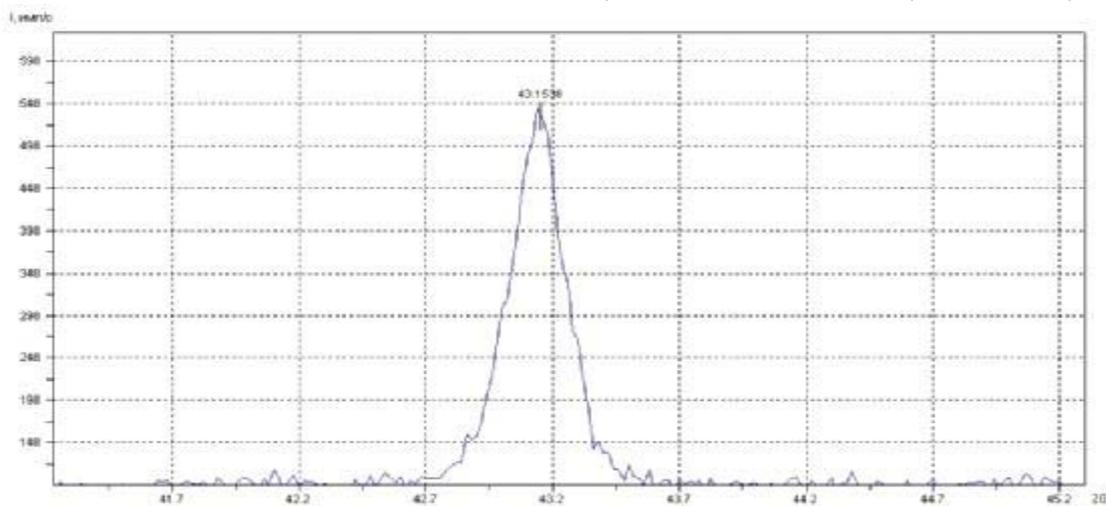
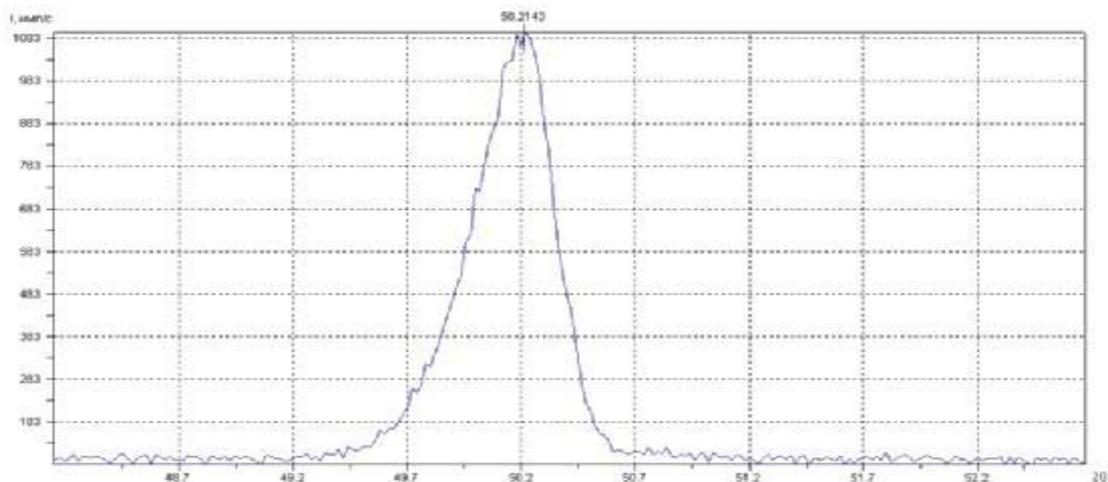
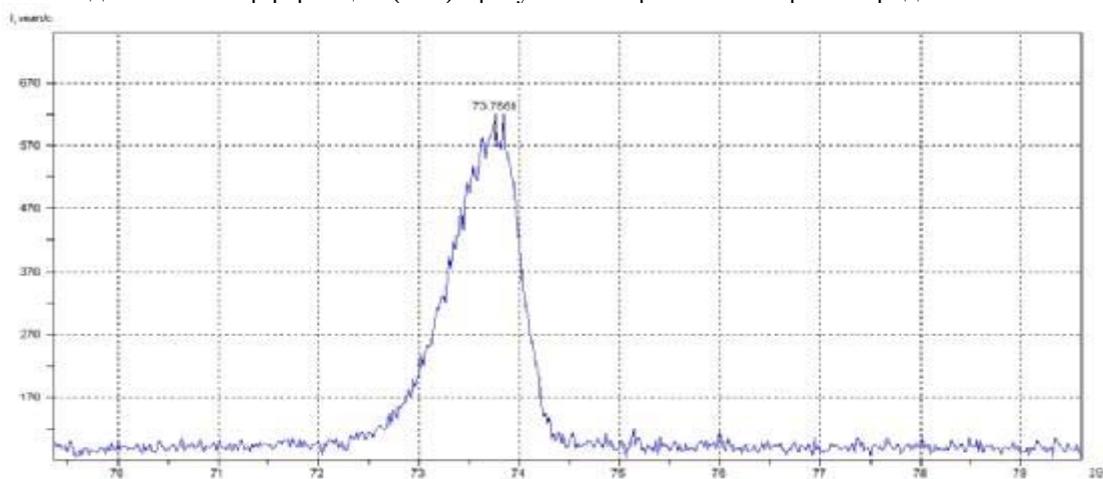


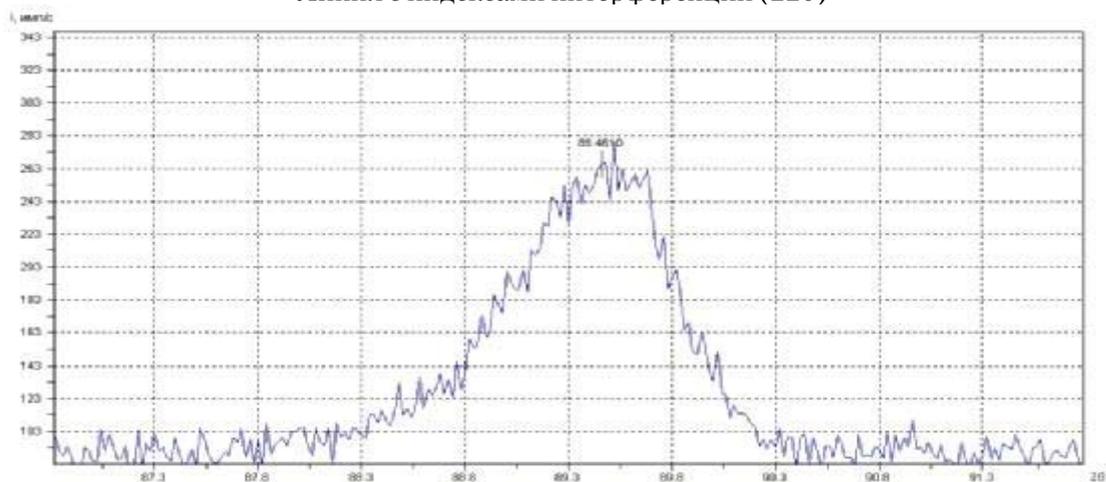
Рис. 2. Участок дифрактограммы, содержащий дифракционный максимум  $2\theta = 43,15^\circ$ . Отражение от семейства плоскостей (111)



**Рис. 3.** Участок дифрактограммы, содержащий дифракционный максимум  $2\theta = 50,21^\circ$ .  
Линия с индексами интерференции (200) в результате отражения второго порядка от плоскостей (100)



**Рис. 4.** Участок дифрактограммы, содержащий дифракционный максимум  $2\theta = 73,77^\circ$ .  
Линия с индексами интерференции (220)



**Рис. 5.** Участок дифрактограммы, содержащий дифракционный максимум  $2\theta = 89,46^\circ$ . Линия (311)

лены участки дифрактограммы, содержащие максимумы пиков интенсивности.

На дифрактограммах с образцов в исходном состоянии все дифракционные максимумы латуни смещены в сторону меньших по сравнению с медью углов  $2\theta$ , имеются классические линии

ГЦК-структуры, т.е.  $\alpha$ -твердого раствора цинка в меди, с параметром кристаллической решетки  $a = 0,3625$  нм. Присутствуют отдельные слабые максимумы электронных соединений – фаз Юм-Розери типа  $\beta$ -латуни ( $\text{CuZn}$ ) и  $\gamma$ -латуни ( $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ) с кубическими кристаллическими

структурами, практически исчезающими после дополнительной «мягкой» (в течение 2...3 секунд) электрополировки.

В результате лазерного воздействия с высокой частотой следования импульсов на образцы из медно-цинкового сплава реализован процесс селективной лазерной сублимации с образованием в приповерхностном слое материала нанопористой структуры, параметр решетки  $\alpha$ -твердого раствора увеличился до значения  $a = 0,3651...0,3684$  нм. Имеет место небольшое снижение интенсивности линий  $\alpha$ -твердого раствора латуни и их уширение (на 10...30 %), что указывает на увеличение количества дефектов кристаллической решетки, в основном дислокаций и дислокационных стенок. Наблюдается некоторое повышение интенсивности линий электронных соединений – фаз Юм-Розери, что указывает на увеличение их концентрации в латуни при лазерном воздействии.

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что в результате лазерного воздействия с высокой частотой следования импульсов кристаллическая структура латуни Л62 изменилась:

- параметр кристаллической ГЦК-решетки  $\alpha$ -твердого раствора увеличился от значения  $a = 0,3625$  до  $a = 0,3651...0,3684$  нм;
- плотность дефектов кристаллического строения повысилась;
- концентрации фаз Юм-Розери в обработанной латуни Л62 увеличилась.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполнены рентгеноструктурные исследования фазового состава и параметров твердого раствора нанопористых металлических материалов, полученных методом селективной лазерной сублимации. При проведении исследований использовался рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-7. В комплексе с персональным компьютером дифрактометр осуществляет управление и сбор данных для построения рентгенограммы, то есть зависимости скорости счета импульсов от угловых положений блока детектирования и образца для заданных в эксперименте угловых диапазонов. Обеспечивается автоматический вывод информации на периферийные устройства персонального компьютера при построении рентгенограммы.

При исследовании образцов из медно-цинкового сплава использовались следующие параметры и режимы дифрактометра ДРОН-7:

- излучение Cu-анода (длина волны рентгеновского излучения 1,5406Е);
- метод съемки: 2ТНЭТА – ТНЭТА;

- диапазон изменения угла дифракции 2: 30°...165°;

- время экспозиция, сек: 2;

- шаг съемки, град. = 0,020°.

На дифрактограммах с образцов в исходном состоянии все дифракционные максимумы латуни смещены в сторону меньших по сравнению с медью углов, имеются классические линии ГЦК-структуры, т.е.  $\alpha$ -твердого раствора цинка в меди, с параметром кристаллической решетки  $a = 0,3625$  нм. Присутствуют отдельные слабые максимумы электронных соединений – фаз Юм-Розери типа  $\beta$ -латуни (CuZn) и  $\gamma$ -латуни (Cu<sub>5</sub>Zn<sub>8</sub>) с кубическими кристаллическими структурами, практически исчезающими после дополнительной «мягкой» (в течение 2...3 секунд) электрополировки.

В результате лазерного воздействия с высокой частотой следования импульсов на образцы из медно-цинкового сплава реализован процесс селективной лазерной сублимации с образованием в приповерхностном слое материала нанопористой структуры, параметр решетки  $\alpha$ -твердого раствора увеличился до значения  $a = 0,3651...0,3684$  нм. Имеет место небольшое снижение интенсивности линий  $\alpha$ -твердого раствора латуни и их уширение (на 10...30 %), что указывает на увеличение количества дефектов кристаллической решетки, в основном дислокаций и дислокационных стенок. Наблюдается некоторое повышение интенсивности линий электронных соединений – фаз Юм-Розери, что указывает на увеличение их концентрации в латуни при лазерном воздействии.

Проведенный рентгеноструктурный анализ показал, что в результате лазерного воздействия с высокой частотой следования импульсов кристаллическая структура латуни Л62 изменилась:

- параметр кристаллической ГЦК-решетки  $\alpha$ -твердого раствора увеличился от значения  $a = 0,3625$  до  $a = 0,3651...0,3684$  нм;
- плотность дефектов кристаллического строения повысилась;
- концентрации фаз Юм-Розери в обработанной латуни Л62 увеличилась.

## БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Handbook of porous solids; [Ed. by F. Schueth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH

- Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. 2281 p.
2. Nanostructured materials: processing, properties and applications; [Ed. by C.C. Koch]. New York: William Andrews Publisher, 2002. 546 p.
  3. 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.
  4. 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. 59-62.
  5. 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.
  6. Лазерное наноструктурирование металлических материалов с применением подвижных фокусаторов излучения / *С.П. Мурзин, В.И. Трегуб, А.В. Меженин, Е.Л. Осетров* // Компьютерная оптика. 2008. Т. 32, № 4. С. 353-356.
  7. Создание нанопористых металлических материалов с применением лазерного воздействия / *С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров, Н.В. Трегуб, А.М. Никифоров* // Известия Самарского научного центра РАН. 2009. Т. 11, № 5. С. 102-105.
  8. Повышение равномерности глубины зоны образования нанопористых структур при формировании лазерного воздействия фокусатором излучения / *С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров, Н.В. Трегуб, С.А. Малов* // Компьютерная оптика. 2010. Т. 34, № 2. С. 219-224.
  9. Оптическая система для проведения селективной лазерной сублимации компонентов металлических сплавов / *Н.Л. Казанский, С.П. Мурзин, В.И. Трегуб* // Компьютерная оптика. 2010. Т. 34, № 4. С. 481-486.
  10. *Суворов Э.В.* Физические основы современных методов исследования реальной структуры кристаллов. Черногловка: Изд-во МГУ, Подмоск. фил-л, 1999. 231 с.
  11. *Кларк Э.Р., Эберхард К.Н.* Микроскопические методы исследования материалов. М.: Техносфера, 2007. 376 с.

## X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS OF NANOPOROUS METAL MATERIALS, RECEIVED BY THE METHOD OF SELECTIVE LASER SUBLIMATION

© 2011 V.I. Tregub, E.L. Osetrov, N.V. Tregub

Samara State Aerospace University

X-ray diffraction analysis of phase structure and solid solution parameters of nanoporous metal materials, received by the method of selective laser sublimation, is executed. Researches were spent with use of X-ray diffractometer DRON-7. Analysis has shown that as a result of laser action with high impulse frequency the crystal structure of brass L62 has changed:

- parameter of a crystal face-centered cubic lattice  $\alpha$ -solid solution has increased from value  $a = 0,3625$  nm to  $a = 0,3651...0,3684$  nm;
- density of structural defects has raised;
- concentration of Hume-Rothery phases in processed brass L62 has increased.

Key words: nanoporous metal material, selective laser sublimation, X-ray diffraction analysis, copper-zinc alloy, specimen, diffraction pattern.

---

*Valerij Tregub, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at Process Metallurgy and Aeronautical Materials Science Department. E-mail: murzin@ssau.ru.*

*Eugenij Osetrov, Engineer.*

*Nikolai Tregub, Engineer.*