

УДК 535 (075)

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА СОЗДАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СО СКВОЗНЫМИ ПОРАМИ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

© 2011 С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров, Н.В. Трегуб, А.М. Никифоров

Самарский государственный аэрокосмический университет

Поступила в редакцию 09.03.2011

Разработан способ создания нанопористых материалов со сквозными порами, заключающийся в создании на поверхности листовой заготовки зон утонения, травлении заготовки, проведении электролитического осаждения слоев материала с образованием закрытых пор. Формирование наноразмерных сквозных пор осуществляют последующим энергетическим воздействием с высокой частотой следования импульсов путем сублимации одного из компонентов сплава. При лазерном воздействии в электроосажденной латуни формируется нанопористая структура. Средний размер таких пор составляет 40...60 нм. Полученный нанопористый металлический материал со сквозными наноразмерными каналами имеет перспективы применения для ультрафильтрационных мембран и катализаторов.

Ключевые слова: материал металлический, электроосаждение, воздействие лазерное, структура нанопористая, ультрафильтрация

### ВВЕДЕНИЕ

Метод ультрафильтрационной очистки достаточно широко применяется для получения воды питьевого качества [1-3 и др.]. Так, ежегодное суммарное увеличение объемов очистки сточной, питьевой, оборотной или технологической воды этим методом составляет примерно 25 %. Кроме того, ультрафильтрация используется для разделения растворов в пищевой, химической, микробиологической и других отраслях промышленности [4, 5]. Применение фильтрующих мембран из нанопористых материалов предоставляет возможность существенно улучшить тонкость фильтрования, скорость и эффективность очистки, а также снизить стоимость единицы объема очищенной среды, при этом основные параметры очистной установки во многом зависят от выбора материала ультрафильтрационных мембран. Наибольшее распространение на мировом рынке получили полимерные мембраны, обладающие достаточно низким сроком службы, что обусловлено: ограниченной химической стойкостью, низкой механической прочностью; подверженностью микробному воздействию, пониженной теплостойкостью.

В отличие от полимерных, металлические нанопористые материалы имеют повышенные физико-механические и технологические свойства, достаточно однородную структуру и малый разброс геометрических параметров пор, могут быть очищены обратным током жидкости и про-

каливанием. Существующие методы и технологии изготовления нанопористых металлических материалов в настоящее время не получили широкого применения при изготовлении ультрафильтрационных мембран из-за значительных технологических ограничений по стабильности размеров пор. Вопросы создания новых металлических материалов для мембран и катализаторов представляют значительный научный и практический интерес.

Сплавы системы Cu-Zn являются одними из наиболее прогрессивных материалов для изготовления металлических мембран, что обусловлено рядом преимуществ этих сплавов при реализации процессов глубокой химической очистки воды от наиболее опасных загрязняющих веществ. Помимо функции очистки такие мембраны обладают бактерицидным и бактериостатическим действием, блокируют жизнедеятельность микроорганизмов. Для модельного материала типа двухкомпонентный твердый раствор проведены исследования по определению условий формирования лазерным воздействием структур с равномерно распределенными по площади сквозными наноразмерными порами для ультрафильтрационных мембран [6, 7]. Осуществлен выбор режимов лазерного воздействия, предоставляющих возможность изменения структур металлических материалов на наноразмерном уровне; проведены экспериментальные исследования по выявлению особенностей формирования структуры твердокристаллического материала типа двухкомпонентный твердый раствор, один из компонентов которого обладает более высокой упругостью пара. Установлено, что для реализации условий формирования сквозных пор в металлических сплавах требуемой для создания ультрафильтрационных мембран толщины целесообразно в качестве ис-

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

*Осетров Евгений Леонидович, инженер.*

*Трегуб Николай Валерьевич, инженер.*

*Никифоров Аркадий Михайлович, учебный мастер.*

ходного материала использовать субмикро- и микропористые структуры, что предоставляет возможность увеличить глубину области формирования нанопористых структур. В этом плане прогрессивным является использование методов электролитического осаждения.

Целью данной работы является разработка способа создания нанопористых металлических материалов со сквозными порами для ультрафильтрационных мембран при лазерном воздействии с высокой частотой следования импульсов.

### СПОСОБ СОЗДАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СО СКВОЗНЫМИ ПОРАМИ

Разработан способ создания нанопористых материалов со сквозными порами, заключающийся в создании на поверхности листовой заготовки зон утонения, травлении заготовки, проведении электролитического осаждения слоев материала с образованием закрытых пор. Формирование наноразмерных сквозных пор осуществляют последующим энергетическим воздействием с высокой частотой следования импульсов путем сублимации одного из компонентов сплава. Толщина заготовки выбирается из условия обеспечения достаточной прочности, однако ее значение не должно превышать величины, при которой будет происходить снижение эффективности последующего процесса образования сквозных пор. Формирование зон утонения может осуществляться как с одной, так и с обеих сторон заготовки, при этом толщина заготовки в зоне утонения должна обеспечивать достаточную ее прочность. Травление заготовки проводится до образования в зонах утонения одного или нескольких отверстий с характерным размером 0,2...0,8 мм. При последующем энергетическом воздействии в результате сублимации одного из компонентов сплава и его диффузии к поверхности происходит увеличение концентрации вакансий и пор в объеме материала, а также их объединение, которое приводит к образованию сквозных наноразмерных каналов в зонах утонения.

Проведены экспериментальные исследования по созданию нанопористых металлических материалов со сквозными порами, изготовлена партия заготовок из модельного сплава системы Cu-Zn – латуни Л62. Для обеспечения возможности воспроизведения результатов проведенных исследований отбор заготовок прямоугольной формы размером 30x20 мм из листовой холоднокатаной латуни Л62 толщиной 0,5 мм осуществляли согласно [8] с сохранением на обеих сторонах заготовки поверхностных слоев. Для снятия остаточных напряжений, возникающих в процессе изготовления, заготовки отжигали по режиму стабилизирующего отжига при темпера-

туре 240 °С в течение 1,5 часов с охлаждением на воздухе; с целью устранения коробления образцов отжиг проводили в заневоленном состоянии.

На подготовленной заготовке холодной пластической деформацией формировали прямоугольные зоны утонения с характерным размером 0,08x2 мм, далее проводили электролитическое травление заготовки в растворе тиосульфата натрия до появления в зонах утонения одного или нескольких отверстий размером 0,2...0,8 мм. При значениях характерного размера отверстий, превышающих указанные, эффективность последующего электролитического осаждения будет снижена, т.к. оно будет осуществляться преимущественно по стенкам отверстия вплоть до его зарастания. В зонах утонения заготовки наряду с образованием отверстия с максимальным размером ~0,2 мм происходит формирование отверстий размером до 0,05 мм, представленных на рис. 1.

Далее методом электролитического осаждения на заготовку наносили слои латуни толщиной 70 мкм с каждой стороны. Электролит для латунирования подготавливали по следующей методике: подготовка водного раствора медного купороса (растворение  $\text{CuSO}_4$  в нагретой до температуры 60 °С воде в количестве 5 г на 0,25 литра при тщательном механическом перемешивании); подготовка пирофосфатного электролита следующего состава (г/литр воды): сульфат цинка ( $\text{ZnSO}_4$ ) – 4, пирофосфат натрия ( $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) – 40, карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) – 30, борная кислота (НВ) – 3...4, щавелевая кислота ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) – 5...6; смешивание пирофосфатного электролита с водным раствором медного купороса в соотношении 1:0,02. В процессе электролиза участки катода, имеющие пониженное перенапряжение водорода, одновременно являются участками с повышенным перенапряжением осаждаемого металла. На таких участках осаждение металлического материала существенно затрудняется, происходит интенсивное выделение водорода с образованием кратерообразных уг-

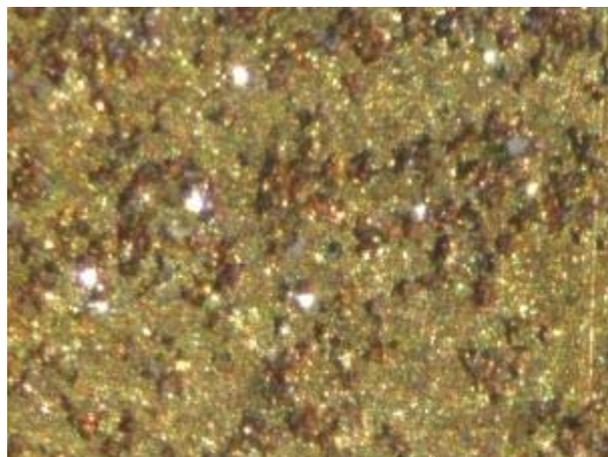


Рис. 1. Отверстия размером до 0,05 мм в зоне утонения заготовки из сплава Л62, образующиеся при ее травлении; увелич. x100

лублений, переходящих в достаточно протяженные каналы. Продолжительность прилипания и величина пузырьков водорода зависит от концентрации поверхностно-активных веществ и катодной плотности тока. На участках поверхности осаждения металлического материала, где происходит прилипание пузырьков водорода на продолжительное время, затрудняется выделение металла, в результате чего образуются поры. При плотностях тока, выходящих за пределы определенного для данного электролита диапазона, происходит увеличение пористости.

При реализации требуемых режимов электролитического осаждения происходит образование структур материалов с наличием микро- и субмикропор, а также микро- и субмикрочаналов. В процессе осаждения вследствие выделения водорода на электропроводной подложке образуются непроводящие ток участки, что приводит к формированию объемно-пористых слоев металлических материалов. В этом случае для осадков латуни характерна структура с размером зерен 0,02...0,03 мм, представленная на рис. 2.

Исследование микрорельефа поверхности электроосажденной латуни осуществлялось с использованием аналитического растрового электронного микроскопа VEGA\ SB, Tescan, оснащенного системой электронно-зондового энергодисперсионного микроанализа INCA Energy SEM Oxford Instruments. На рисунке 3 представлено изображение поверхности образца электроосажденной латуни, полученное с помощью аналитического растрового электронного микроскопа VEGA\ SB, Tescan. В результате исследования микрорельефа поверхности электроосажденной латуни методом растровой электронной микроскопии установлено, что при реализации режимов осаждения с выделением водорода для осадков латуни характерна структура зерен глобулярной формы со средним размером 20...30 мкм, обеспечивается пористость металлического материала с большим количе-

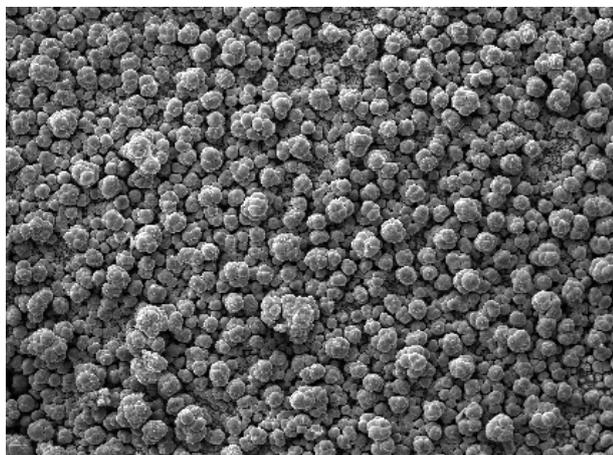


Рис. 2. Пористая структура электроосажденной латуни; увелич. x200

ством мелких углублений. Неравномерное осаждение металла в этом случае обуславливает образование многочисленных микро- и субмикропор, микро- и субмикрочаналов.

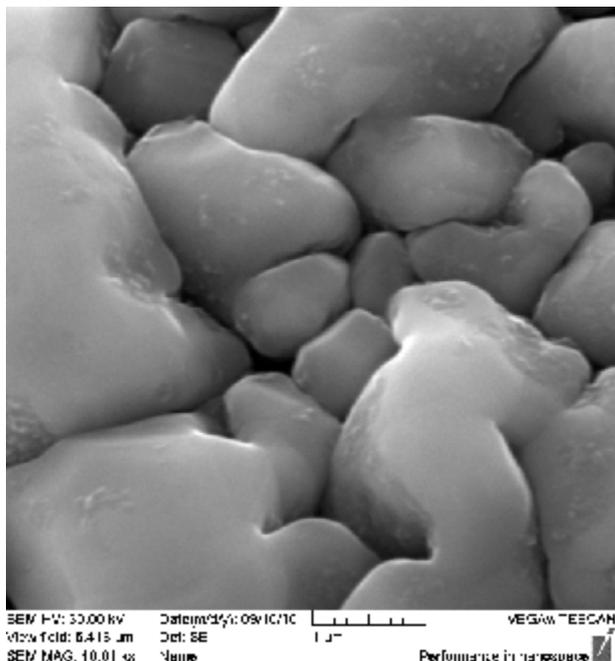
Дальнейшее формирование сквозных нанопор осуществлялось при энергетическом воздействии лазерным излучением с частотой следования импульсов 5 кГц мощностью 400 Вт. Для проведения лазерного воздействия на образцы использовалась технологическая обрабатывающая система на базе технологического CO<sub>2</sub> слэб-лазера ROFIN DC 010 с диффузионным охлаждением и высокочастотной накачкой и координатного устройства CP1525-1M. Образцы либо размещались на подложке из материала с низкой теплопроводностью, либо закреплялись в фиксаторах при минимальной площади контакта с установочным приспособлением. При реализации требуемых температурно-скоростных режимов лазерного воздействия наблюдалось изменение соотношения компонентов поверхности, что проявляется в изменении цвета поверхности образцов на светло-красный. Интенсивность покраснения поверхности с увеличением времени воздействия усиливалась. При такой обработке происходила сублимация компонента сплава с более высокой упругостью паров (Zn) с поверхности заготовки с образованием вакансий. В материале создавался градиент концентраций, и в дальнейшем данный компонент сублимировал с поверхности в той мере, в какой была обеспечена его диффузия из внутренних слоев. С течением времени толщина слоя, через который



Рис. 3. Изображение поверхности образца электроосажденной латуни, полученное с помощью аналитического растрового электронного микроскопа VEGA\ SB, Tescan, увелич. x2000.

происходит диффузионная доставка атомов цинка к поверхности, увеличивалась, и диффузия становилась контролирующим фактором в протекании процесса сублимации. Концентрация вакансий в поверхностном слое в течение времени лазерного воздействия поддерживалась выше равновесной, что приводило к их коагуляции и образованию наноразмерных пор. В металлическом сплаве с закрытой пористостью увеличивалась концентрации вакансий и пор в объеме материала, происходило их объединение, которое приводило к образованию сквозных наноразмерных каналов. Изображение поверхности излома образца из сплава системы Cu-Zn после лазерного воздействия, полученное с помощью аналитического растрового электронного микроскопа VEGA\ SB, Tescan, представлено на рис. 4.

Процесс электролитического осаждения латуни протекает в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Структуры, формирующиеся при этом процессе, неравновесны и содержат практически все известные дефекты кристаллического строения, иногда в максимально возможных концентрациях. Образовавшиеся при электрокристаллизации кристаллы состоят из таких объемных структурных элементов как блоки, субзерна, полосы переориентации, фрагменты и двойниковые прослойки. Эти элементы различаются по форме, размеру, ориентации, но, в большей степени, по природе и строению границ, их разделяющих. Границы раздела имеют дислокационную, двойниковую или дисклинационную природу и являются важнейшими



**Рис. 4.** Изображение поверхности излома образца из сплава системы Cu-Zn после лазерного воздействия, полученное с помощью аналитического растрового электронного микроскопа VEGA\ SB, Tescan; увелич. x40000

самостоятельными дефектами структуры электроосажденных металлов. При реализации как межузельного, так и вакансионного механизмов диффузии наличие дефектов и внутренних напряжений значительно ускоряет диффузионные процессы. Кристаллическая решетка на границах зерен сильно искажена и плотность дефектов значительно выше, что приводит к увеличению скорости диффузии. В полученном электролитическим осаждением металлическом материале увеличивается скорость диффузии за счет усиления роли границ, даже с учетом того фактора, что фронт границ значительно более узок, чем фронт зерен. Эффективный коэффициент диффузии растет в тех случаях, когда границы зерен не перенасыщены примесями [9].

Установлено, что при лазерном воздействии с высокой частотой следования импульсов в электроосажденной латуни формируется нанопористая структура, содержащая достаточно равномерно распределенные сквозные нанопоры различных форм: от овальной, имеющей неровности в виде выступов и впадин, до неправильной. Средний размер таких пор составляет 40...60 нм. Основную долю нанопор составляют поры преимущественно неправильной формы, которые объединяясь с порами канального типа шириной до 20...25 нм, образуют сеть разветвленных нанопор, имеющих своеобразную дендритную структуру, и сквозные наноразмерные каналы. Полученный нанопористый металлический материал со сквозными наноразмерными каналами имеет перспективы применения для ультрафильтрационных мембран и катализаторов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, разработан способ создания нанопористых материалов со сквозными порами, заключающийся в создании на поверхности листовой заготовки зон утонения, травлении заготовки, проведении электролитического осаждения слоев материала с образованием закрытых пор. Формирование наноразмерных сквозных пор осуществляют последующим энергетическим воздействием с высокой частотой следования импульсов путем сублимации одного из компонентов сплава. В результате исследования микрорельефа поверхности электроосажденной латуни методами оптической и растровой электронной микроскопии установлено, что при реализации режимов осаждения с выделением водорода для осадков латуни характерна структура зерен глобулярной формы со средним размером 20...30 мкм, обеспечивается пористость металлического материала с большим количеством мелких углублений. Неравномерное осаждение металла в этом случае обуславливает об-

разование многочисленных микро- и субмикропор, микро- и субмикроканалов.

Процесс электролитического осаждения латуни протекает в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Структуры, формирующиеся при этом процессе, неравновесны и содержат практически все известные дефекты кристаллического строения, иногда в максимально возможных концентрациях. Образовавшиеся при электрокристаллизации кристаллы состоят из таких объемных структурных элементов как блоки, субзерна, полосы переориентации, фрагменты и двойниковые прослойки. При реализации как межзерельного, так и вакансионного механизмов диффузии наличие дефектов и внутренних напряжений значительно ускоряет диффузионные процессы. Кристаллическая решетка на границах зерен сильно искажена и плотность дефектов значительно выше, что приводит к увеличению скорости диффузии. В полученном электролитическим осаждением металлическом материале увеличивается скорость диффузии за счет усиления роли границ, даже с учетом того фактора, что фронт границ значительно более узок, чем фронт зерен.

При лазерном воздействии в электроосажденной латуни формируется нанопористая структура, содержащая достаточно равномерно распределенные нанопоры различных форм: от овальной, имеющей неровности в виде выступов и впадин, до неправильной. Средний размер таких пор составляет 40...60 нм. Основную долю нанопор составляют поры преимущественно неправильной формы, которые объединяясь с порами канального типа шириной до 20...25 нм, образуют сеть разветвленных нанопор, имеющих своеобразную дендритную структуру, и сквозные наноразмерные каналы. Полученный нанопористый металлический материал со сквозными на-

норазмерными каналами имеет перспективы применения для ультрафильтрационных мембран и катализаторов.

## 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. *Свитцов А.А.* Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 207 с.
2. *Первов А.Г.* История и перспективы применения мембранных технологий в области водоснабжения // *Водоснабжение и санитарная техника.* 2009. № 7. С. 4-11
3. *Sagle A., Freeman B.* Fundamentals of membranes for water treatment // *The future of desalination in Texas.* 2004. Vol. 2, № 363. Pp. 137-154.
4. Мембранные методы разделения веществ и новые мембраны для этих процессов / *Л.Г. Колзунова, В.П. Гребень, М.А. Карпенко, И.Г. Родзик* // *Вестник Дальневосточного отделения РАН.* 2009. № 2. С. 13-17.
5. *Pearce G.* Introduction to membranes: filtration for water and wastewater treatment // *Filtration & Separation.* 2007. Vol. 44, № 2. Pp. 24-27.
6. 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.
7. 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.
8. ГОСТ 2208-2007. Фольга, ленты, листы и плиты латунные. Технические условия. М.: Стандартинформ. 2007. 24 с.
9. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций. в 2 т. / *В.Ф. Мазанко, А.В. Покоев, В.П. Миронов и др.* М.; Самара: Машиностроение-1; Изд-во Самарского университета, 2006. Т. 2. 320 с.

## DEVELOPMENT OF METHOD FOR CREATING NANOPOROUS METALLIC MATERIALS WITH THROUGH PORES DURING LASER-IRRADIATION

© 2011 S.P. Murzin, E.L. Osetrov, N.V. Tregub, A.M. Nikiforov

Samara State Aerospace University

The method of nanoporous materials creation, consisting of creation necking zones on a sheet blank surface, blank etching, carrying out of electrolytic deposition of material layers with closed pores formation, is developed. Formation of nanodimensional through pores carry out by the subsequent power action with high impulse frequency with by one of alloy component's sublimation. At laser action in electrodeposited brass nanoporous structure is formed. The average size of such pores is about 40...60 nm. Received nanoporous metal material with through nanodimensional channels has prospects of application for ultrafiltration membranes and catalysts. Key words: metal material, electrodeposition, laser action, nanoporous structure, ultrafiltration.

*Sergei Murzin, Doctor of Technical Sciences, Professor at the Power Plant Automatic Systems Department.*

*E-mail: murzin@ssau.ru.*

*Eugenij Osetrov, Engineer.*

*Nikolai Tregub, Engineer.*

*Arkadij Nikiforov, Training Foreman.*