УДК 535 (075)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ЛАТУНИ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ ЛАЗЕРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

© 2012 С.П. Мурзин

Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет)

Поступила в редакцию 25.04.2012

Выполнено исследование механизмов формирования нанопористой структуры в многокомпонентной латуни при термоциклировании лазерным воздействием. При лазерном воздействии на образцы из сплава системы Cu-Zn-Al-Fe толщиной 0,05 мм в центральной части зоны термического влияния формируются поры канального типа, ширина которых составляет ~80...100 нм. Причиной образования наноразмерных пор являются внутренние напряжения, возникающие в материале вследствие циклического нагрева и охлаждения с высокими скоростями.

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

введение

Нанопористые материалы с высокой эффективностью применяются 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 электрохимическое селективное выщелачивание, селективное анодное травление, селективное растворение, компактирование порошков и пленочные технологии [4-7], имеют значительные технологические ограничения по стабильности размеров пор, а изготавливаемые изделия характеризуются пониженными механическими свойствами и относительно высокой стоимостью. В связи с этим значительный научный и практический интерес представляют вопросы создания новых методов формирования нанопористых структур металлических материалов.

Целью данной работы является исследование механизмов формирования нанопористой структуры в многокомпонентной латуни циклическим упруго-пластическим деформированием при лазерном воздействии.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ ЛАТУНИ

Прогрессивным направлением создания на поверхности металлических материалов нанопористых слоев является применение лазерного воздействия с высокой частотой следования импульсов. Так, в работах [8-12] определены условия формирования лазерным воздействием нанопористых структур в металлическом материале – двухкомпонентном сплаве латунь Л62. Установлено, что после лазерного воздействия в приповерхностном слое материала происходит образование нанопор, как одиночных, так и образующих разветвленные каналы, достаточно равномерно распределенных по площади. Такая структура формируется за счет образования вакансий и их коагуляции в результате сублимации цинка с поверхности материала, создания градиента концентраций и диффузии материала с относительно высокой упругостью паров к поверхности. Для целенаправленно изменения распределения плотности мощности воздействующего лазерного излучения используются элементы дифракционной компьютерной оптики фокусаторы излучения [13-16].

В качестве исследуемого материала выбран сплав системы Cu-Zn-Al-Fe – многокомпонентная алюминиевожелезистая латунь с содержанием меди 58...61 %, цинка 34,7...40,4 %, алюминия и железа по 0,75...1,5 %. Предварительно шлифованные образцы из латуни толщиной 0,05 мм размещались на подложке из металлического материала. Воздействие на образцы из сплава системы Cu-Zn-Al-Fe осуществлялось с исполь-

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

зованием газового CO₂-лазера ROFIN DC 010, выходная мощность которого в импульсно-периодическом режиме генерации выбиралась в диапазоне 50...300 Вт при частоте следования импульсов 3...5 Гц, диаметр пучка с гауссовским распределением интенсивности составлял 20 мм.

Циклическое упруго-пластическое деформирование при лазерном воздействии также является методом формирования нанопористых структур металлических материалов [17]. В этом случае образование наноразмерных полостей между структурными элементами двухфазных и многофазных сплавов проводится путем приложения тепловой энергии к локальным участкам поверхности. Причиной возникновения наноразмерных пор и (или) каналов в этом случае являются внутренние напряжения, возникающие вследствие зонального высокоэнергетического воздействия, сопровождающегося значительным разогревом металла в сочетании со структурными превращениями. Возникающие при этом циклические упруго-пластические деформации протекают в определенном интервале температур и приводят к образованию нанопористых структур.

При циклическом нагреве и охлаждении с высокими скоростями процессы диффузии и фазовых превращений в металлических материалах развиваются в существенно неравновесных условиях, ответственных за формирование напряженного состояния. Растворимость отдельных компонентов при нагреве значительно изменяется (как правило, повышается). Поэтому при нагреве происходит диффузия компонентов в зоны с повышенной температурой из прилегающих областей. Обратная диффузия компонентов при высоких скоростях охлаждения происходить не успевает, образуется зоны пересыщенного твердого раствора. В результате возникают дефекты кристаллической решетки, появляются области со значительными нерелаксирующими внутренними напряжениями. Если величина внутренних напряжений превышает предел текучести, то образуются локальные деформации. При превышении предела прочности – зарождаются несплошности. В зависимости от распределения компонентов сплава в зоне термического влияния происходит чередование участков с преобладанием растягивающих или сжимающих напряжений, что приводит к образованию наноразмерных полостей. В многокомпонентных сплавах термоциклирование сопряжено с перераспределением компонентов между фазами, формированием метастабильных и стабильных состояний. Фазовые превращения в твердом состоянии интенсифицируют процесс формирования нанопористых структур.

Определены режимы лазерной импульснопериодической обработки с термоциклированием при которой в центре зоны термического влияния в исследуемом материале образуется имеющий форму круга и четкую границу участок диаметром более 4 мм, характеризующийся гофрообразным рельефом (рис. 1. а). При этом обратная сторона образцов имеет более сглаженный рельеф поверхности (рис. 1 б). Периферийная область зоны термического влияния характеризуется наличием складок, ориентированных в радиальном направлении. Наличие складок является признаком увеличения объе-



Рис. 1. Поверхность образца после лазерного воздействия с термоциклированием (a); обратная сторона образца, характеризующаяся более сглаженным рельефом (б)

ма локального участка многокомпонентной алюминиевожелезистой латуни в зоне наибольших перепадов температур.

Проведены исследования образцов из сплава системы Cu-Zn-Al-Fe методом растровой электронной микроскопии. Для проведения исследований применялся аналитический растровый электронный микроскоп VEGA\\ SB, Tescan c системой электронно-зондового энергодисперсионного микроанализа INCA Energy SEM компании Oxford Instruments. Диапазон ускоряющего напряжения 0,2...30 кВ; источник электронов вольфрамовый катод с термоэлектронной эмиссией; ток пучка электронов 1 пА...2 мкА; разрешение в режиме высокого вакуума (SE) 3,0 нм при 30 кВ; рабочий вакуум – режим высокого вакуума $< 1 \ge 10^{-2}$ Па; четырехлинзовая электронная оптика Wide Field Optics, обеспечивающая различные режимы работы и отображения; увеличение непрерывное от 6х до 1 000 000х (для обеспечения максимального увеличения применяются специальные методики); скорость сканирования 160...10 мс на пиксель, регулируется ступенчато или непрерывно.

Установлено, что в результате импульснопериодического лазерного воздействия с термоциклированием на сплав системы Cu-Zn-Al-Fe – многокомпонентную алюминиевожелезистую латунь толщиной 0,05 мм в удаленной области обработки, находящейся на расстоянии 1...1,5 мм от центра зоны термического влияния, формируется дендритная структура α -твердого раствора. Полученное с помощью аналитического растрового электронного микроскопа VEGA\\ SB, Tescan изображение поверхности этой области представлено на рис. 2. В центральной части зоны термического влияния на поверхности материала наблюдается выделения глобулярной формы фазы с более высокой температурой фа-



Рис. 3. Выделения фазы, обогащенной Fe, в центральной части зоны термического влияния на поверхности металлического материала; увелич. x1000



Рис. 2. Дендритная структура *α* -твердого раствора, образующаяся в образцах на расстоянии 1...1,5 мм от центра зоны термического влияния; увелич. x800



Рис. 4. Морфология поверхности центральной части зоны термического влияния сплава системы Cu-Zn-Al-Fe с наноразмерными порами канального типа; увелич. x6000

зового перехода, обогащенной Fe. Структура материала в этой области, представленная на рис. 3 и 4, содержит поры канального типа, ширина которых составляет ~80...100 нм.

Данная запатентованная технология [17, 18] перспективна для производства катализаторов и ультрафильтрационных мембран.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Циклическое упруго-пластическое деформирование при лазерном воздействии является перспективным методом формирования нанопористых структур металлических материалов. При циклическом нагреве и охлаждении с высокими скоростями процессы фазовых превращений и диффузии в металлических материалах развиваются в неравновесных условиях. В результате возникают дефекты кристаллической решетки, появляются области со значительными нерелаксирующими внутренними напряжениями. В зоне термического влияния происходит чередование участков с преобладанием растягивающих или сжимающих напряжений, что приводит к образованию наноразмерных полостей. В многокомпонентных сплавах фазовые превращения в твердом состоянии интенсифицируют процесс формирования нанопористых структур.

Определены режимы лазерной импульснопериодической обработки с термоциклированием, обеспечивающие формирование нанопористой структуры многокомпонентной алюминиевожелезистой латуни. В центральной части зоны термического влияния формируются поры канального типа, ширина которых составляет ~80...100 нм. Причиной образования наноразмерных пор являются внутренние напряжения, возникающие в материале вследствие циклического нагрева и охлаждения с высокими скоростями.

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

- Advances in Nanoporous Materials, Vol. 1 [Ed. S. Ernst], London, UK: Elsevier Science, 2009. 336 p.
- Nanoscale Technology Applied to Biological Systems [Ed. R.S. Greco, R.L. Smith, F.B. Prinz], Boca Raton, US: CRC Press, 2004. 512 p.
- 3. *Baker R.W.* Membrane Technology and Applications [2nd edition], Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd.,

2004. 552 p.

- Nanoporous Metals by Alloy Corrosion: Formation and Mechanical Properties / J. Weissmaller, R.C. Newman, H.-J.Jin, A.M. Hodge, J.W. Kysar // MRS Bulletin. 2009, Vol. 34, pp. 577-586.
- Materials Science of Proton Exchange Membrane Fuel Cell Catalysts / J. Erlebacher // Solid State Physics. 2009. Vol. 61, pp. 77-141.
- Formation of Nanoporous Nickel by Selective Anodic Etching of the Nobler Copper Component from Electrodeposited Nickel-Copper Alloys / J.-K.Chang, S.-H. Hsu, I-W. Sun, W.-T. Tsai // Journal of Physical Chemistry C. 2008. Vol. 112, № 5, pp. 1371-1376.
- Structuring of nanoporous nickel-based superalloy membranes via laser etching / O. Näth, A. Stephen, J. Rösler, F.Vollertsen // Journal of Materials Processing Technology. 2009. Vol. 209, No. 10. pp. 4739-4743.
- Synthesis of nanoporous structures in metallic materials under laser action / N.L. Kazanskiy, S.P. Murzin, Ye.L. Osetrov, V.I. Tregub // Optics and Lasers in Engineering. 2011. Vol. 49, No. 11, pp. 1264-1267.
- 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.
- Создание нанопористых металлических материалов с применением лазерного воздействия / С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров, Н.В. Трегуб, А.М. Никифоров // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 11. № 5. С. 102-105.
- 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.
- 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.
- Doskolovich L.L., Kazanskiy N.L., Soifer V.A. DOE for Focusing the Laser Light. In Methods for Computer Design of Diffractive Optical Elements [Eds. V.A. Soifer] New York, US: Wiley Interscience Publication. John Wiley & Sons Inc, 2002. pp. 347–443.
- Focusators for Laser-Branding / L.L. Doskolovich, N.L. Kazanskiy, S.I. Kharitonov, G.V. Usplenjev // Optics and Lasers in Engineering. 1991. Vol. 15, No. 5, pp. 311-322.
- A method of designing diffractive optical elements focusing into plane areas / L.L. Doskolovich, N.L. Kazanskiy, S.I. Kharitonov, V.A. Soifer // Journal of Modern Optics. 1996. Vol. 43, No. 7, pp. 1423-1433.
- Исследование оптических систем управления передачей высоких энергий / Л.Л. Досколович, Н.Л. Казанский, В.И. Мордасов, С.П. Мурзин, С.И. Харитонов // Компьютерная оптика. 2002. № 23. С. 40-43.
- Пат. 2379229 РФ, МПК⁸В82В 3/00 (2006.01), C22F1/00 (2006.01). Способ наноструктурирования двухфазных имногофазных сплавов / Мурзин С.П., Трегуб В.И., Меженин А.В., Осетров Е.Л., Никифоров

А.М., Трегуб Н.В. №2008125802/02; заявл. 24.06.2008; опубл. 20.01.2010 Бюл. № 2. 6с.

 Формирование нанопористых структур металлических материалов циклическим упруго-пластическим деформированием при лазерном воздействии / С.П. Мурзин, В.И. Трегуб, Е.Л. Осетров, А.М. Никифоров // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2010. Т.12. № 4. С. 182-185.

RESEARCH OF NANOPOROUS STRUCTURE FORMATION MECHANISMS IN MULTICOMPONENT BRASS AT A THERMOCYCLING BY LASER INFLUENCE

©2012 S.P. Murzin

Samara State Aerospace University named after Academician S.P. Korolyov (National Research University)

We completed research of nanoporous structure formation mechanisms in multicomponent brass at a thermocycling by laser influence. Channel-type pores with a diameter of about 80-100 nm are formed in the central part of the heat-affected zone on laser influence on samples with 0.05 mm of thickness of the alloy system Cu-Zn-Al-Fe. Internal stress is the cause of nanopore composition that appears in the material as a result of cyclic heating and cooling at high rates.

Keywords: formation, nanoporous structure, metallic material, laser influence, thermocycling.