

УДК 535 (075)

## ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ПРИ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИИ ЛАЗЕРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ ДО НАДЭВТЕКТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР

© 2012 С.П. Мурзин, В.И. Трегуб, Е.В. Шокова, Н.В. Трегуб, А.М. Никифоров

Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва  
(национальный исследовательский университет)

Поступила в редакция 16.10.2012

Проведены исследования влияния термоциклирования лазерным воздействием до надэвтектических температур на структуру двухкомпонентного сплава системы Cu-Zn латуни Л62. Установлено, что при этом в объеме образцов из медно-цинкового сплава Л62 толщиной 50 мкм происходит формирование субмикро- и нанопористой структуры, выходящей на внешние поверхности образца. Данный слой имеет губчатую мелкодисперсную структуру. Нанопоры имеют близкую к равноосной форму и, объединяясь, образуют субмикропоры.

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

### ВВЕДЕНИЕ

Нанопористые материалы на основе металлов, например медно-цинковых сплавов, по сравнению с полимерными и керамическими, обладают повышенными физико-механическими свойствами, что обеспечивает более высокий ресурс работы, а также позволяет осуществлять восстановление их сорбционной способности, например обратным током жидкости. Использование таких материалов для создания фильтрационных мембран, катализаторов, значительно повышает эффективность работы и эксплуатационные характеристики изделий [1-3]. После проведения глубокого оксидирования возможно создание на их основе материалов для изготовления сенсоров газов-восстановителей [4-6].

В работах [7-11] установлено, что воздействие лазерного излучения на сплав типа твердый раствор, приводит к сублимации компонента с большей упругостью паров, что сопровождается формированием субмикро- и наноразмерных пор в приповерхностном слое образца. Определены температурно-скоростные режимы обработки,

позволяющие создавать структуру с более равномерным распределением пор. Для обеспечения формирования требуемого температурного воздействия и повышения производительности процесса создания пористых структур, целесообразно использовать фокусаторы излучения [12, 13 и др.]. Они позволяют преобразовать исходное лазерное излучение с гаусовским распределением плотности мощности по профилю пучка, например, в отрезок с равномерным распределением мощности [14-18]. Для формирования наноразмерных пор в твердой фазе металлов и сплавов также представляется перспективным использовать циклическое упруго-пластическое деформирование при обработке лазерным излучением [19-21]. Высокие скорости нагрева и охлаждения, характерные для лазерного воздействия на металлические материалы, обеспечивают формирование широкого спектра неравновесных состояний. Реализация определенных температурно-скоростных режимов обработки приводит к генерации дефектов структуры, накоплению внутренних напряжений. Если внутренние напряжения в обрабатываемом материале превышают предел прочности, то образуются микротрещины и поры. Циклическое лазерное воздействие также приводит к интенсификации диффузионных процессов, что ускоряет процессы выделения фаз и коагуляции вакансий с образованием субмикро- и наноразмерных пор. Описанные процессы происходят при циклическом нагреве ниже температур плавления. Представляет интерес изучение закономерностей процессов формирования структур металлических материалов при их нагреве до температур, соответствующих диапазону между линиями солидус и

---

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

*Шокова Екатерина Викторовна, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии и машин полиграфического производства. E-mail: murzin@ssau.ru*

*Трегуб Николай Валерьевич, аспирант.*

*E-mail: murzin@ssau.ru*

*Никифоров Аркадий Михайлович, учебный мастер.*

*E-mail: murzin@ssau.ru*

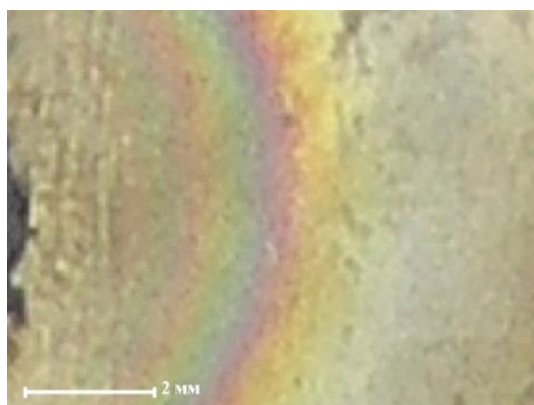
ликвидус на диаграмме состояния, с выделением эвтектики. В дальнейшем нагрев в данном диапазоне обозначим термином «надэвтектические температуры». Целью данной работы является исследование механизмов формирования нанопористых структур в металлических сплавах при лазерном термоциклировании до надэвтектических температур.

### ИССЛЕДУЕМЫЙ МАТЕРИАЛ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

Лазерному воздействию подвергали образцы толщиной 50 мкм из двойной латуни Л62, имеющей ГЦК-решетку. Основой сплава является  $\alpha$ -фаза, представляющая собой типичный твердый раствор замещения. Фаза  $\beta$  является также раствором замещения, основой которой служит интерметаллид CuZn с ОЦК решеткой (период 0,294 нм). При термоциклировании происходит только изменение растворимости компонентов сплава, фазовые превращения в твердом состоянии отсутствуют. Это позволяет экспериментально исследовать механизмы формирования нанопористой структуры при термоциклировании лазерным воздействием, не связанные с фазовыми переходами в твердом состоянии. Термоциклирование осуществляли до надэвтектических температур.

Воздействие лазерным излучением проводили с помощью установки ROFIN StarWeld: с длиной волны 1,06 мкм. Требуемые температурно-скоростные режимы лазерной обработки обеспечивают выбором величины энергии, длительности, частоты и формы импульса, диаметра пятна на поверхности образца. При проведении обработки образцов из медно-цинковых сплавов энергию в импульсе лазерной установки регулировали в диапазоне 20...50 Дж при длительности импульса 0,5...20 мс.

На рис. 1 представлен внешний вид поверхности образца из сплава Л62 толщиной 50 мкм после импульсно-периодической лазерной обработки с термоциклированием



**Рис. 1.** Внешний вид поверхности образца из сплава Л62 толщиной 50 мкм после импульсно-периодической лазерной обработки с термоциклированием

ле проведения импульсно-периодической лазерной обработки с термоциклированием. Заготовки для образцов были получены методом прокатки. Поверхность образцов не подвергалась дополнительной предварительной механической обработке.

### МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

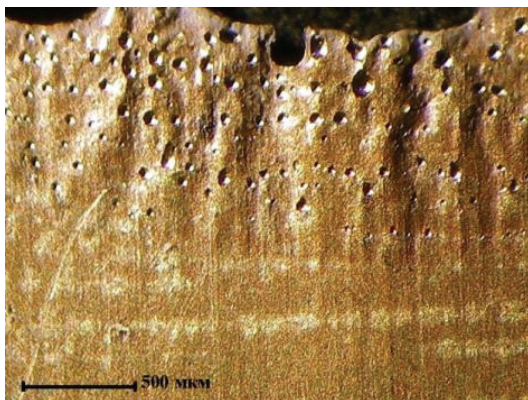
Проведены металлографические исследования образцов из сплава Л62 после осуществления термоциклирования импульсно-периодическим лазерным воздействием. При исследовании структуры образцов латуни после обработки до надэвтектических температур выявлено различие в строении пор, размещающихся на границах и в объеме первичных дендритов. На первых стадиях термоциклирования нагревы выше температуры солидус проводят к сфероидизации эвтектических прослоек. В объеме дендритов формируются равноосные поры, которые располагаются в эвтектических сфероидах. На последующих стадиях термоциклирования поры внутри дендритов достигают размеров до 50...100 мкм, а пограничные поры становятся непрерывными. Увеличивается количество пор обоих типов, сообщающихся с внешней поверхностью образца. При импульсно-периодической лазерной обработке с термоциклированием выше температуры эвтектики в объеме и на поверхности образца происходит формирование субмикро- и нанопористой структуры. Данный слой имеет губчатую мелкодисперсную структуру. Нанопоры имеют форму близкую к равноосной и объединяясь, образуют субмикропоры.

На поверхности образцов из двухкомпонентной латуни толщиной 50 мкм после импульсно-периодической лазерной обработки с термоциклированием до надэвтектических температур, сформировались поры близкой к сферической формы. Поры имеют строчную структуру, ориентированную вдоль направления прокатки. На начальных стадиях термоциклирования, в центральной части зоны термического влияния, при реализации выбранных режимов происходит складкообразование, на последующих циклах нагрева-охлаждения лазерным излучением материал на указанных участках разрушается. Размер пор достигает 50...100 мкм и уменьшается от зоны разрушения к периферии зоны термоциклирования лазерным воздействием. Это можно объяснить уменьшением в этом направлении амплитуды температурных циклов  $\Delta T$  вследствие рассеивания тепловой энергии на периферии зоны термического влияния. Отчетливо видны цвета побежалости медно-цинкового сплава, фор-

мирующиеся на поверхности нагретого материала в результате окисления поверхности кислородом воздуха. По цветам побежалости возможно оценить температуру нагрева металлического материала путем сравнения с контрольными образцами. В результате исследований тонкой структуры, в материалах образцов из медно-цинковых сплавов после термоциклирования лазерным воздействием, выявлены нанопористые структуры.

Исследования свойств полученных нанопористых металлических материалов выполнены с использованием электронно-микроскопических и рентгеноструктурных методов анализа. Исследования медно-цинковых сплавов проводились с помощью металлографического оптического стереомикроскопа STEMI-2000 и растрового электронного микроскопа VEGA\ SB, Tescan. Макроскопический анализ зоны термоциклирования от надэвтектических температур образцов из Л62 толщиной 50 мкм, полученных в результате импульсно-периодической лазерной обработки, показал наличие складкообразного рельефа, что свидетельствует об увеличении объема сплава на этом участке. В данном случае это объясняется увеличением пористости металлического материала. Морфология поверхности зоны термоциклирования от надэвтектических температур медно-цинкового сплава Л62 после импульсно-периодической лазерной обработки представлена на рис. 2.

При термоциклировании медно-цинкового сплава Л62 от надэвтектических температур наблюдается различное строение пор, размещающихся на границах и в объеме первичных дендритов. На первых стадиях термоциклирования нагревы выше эвтектической температуры проводят к сфероидизации прослоек эвтектики. В объеме дендритов формируются равноосные поры, которые располагаются в эвтектических сфероидах. В эвтектических прослойках на границах дендритов



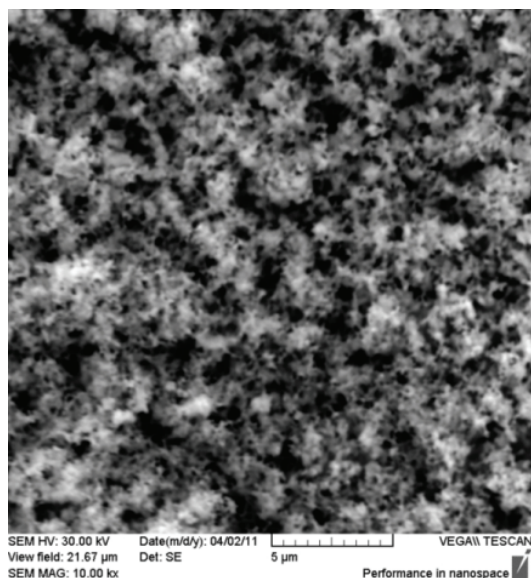
**Рис. 2.** Морфология поверхности зоны термоциклирования от надэвтектических температур

подобного формоизменения пор не происходит. На последующих стадиях термоциклирования поры внутри дендритов достигают размеров до 50...100 мкм, а пограничные поры становятся непрерывными. Увеличивается количество пор обоих типов, сообщающихся с внешней поверхностью образца. На рис. 3 представлено полученное с помощью растрового электронного микроскопа VEGA\ SB, Tescan изображение сообщающихся с внешней поверхностью образцов пор, сформировавшихся в эвтектических прослойках на границах дендритов при импульсно-периодической лазерной обработке с термоциклированием образца из сплава Л62 толщиной 50 мкм.



**Рис. 3.** Изображение сообщающихся с внешней поверхностью образцов пор, сформировавшихся в сплаве Л62 в эвтектических прослойках на границах дендритов; увелич. x1020

При импульсно-периодической лазерной обработке с термоциклированием от надэвтектических температур в объеме образцов из медно-цинкового сплава Л62 толщиной 50 мкм также происходит формирование субмикро- и нанопористой структуры, выходящей на внешнюю поверхность образца. Структура данного слоя мелкодисперсная губчатая. Нанопоры имеют форму, близкую к равноосной. Субмикропоры образуются в результате объединения нанопор. На формирование выявленной структуры оказывает влияние образование продуктов взаимодействия меди и цинка, входящих в состав сплава, с воздушной средой при термоциклировании. Полученное с использованием аналитического растрового электронного микроскопа VEGA\ SB, Tescan изображение такой структуры представлено на рис. 4.



**Рис. 4.** Пористая структура, формирующаяся на поверхности материала при термоциклировании лазерным излучением от надэвтектических температур; увелич. x10000

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ влияния фазовых превращений на формирование нанопористых структур при термоциклировании импульсно-периодическим лазерным воздействием. Фазовыми переходами, происходящими в твердых металлических материалах, являются полиморфные и изоморфные превращения, процессы растворения и выделения избыточных фаз, атомное упорядочение, а также более сложные превращения: эвтектоидные, перитектоидные, монотектоидные, сфероидизация и коалесценция фаз. Т.е. эти структурные изменения достаточно многообразны. При определении результатов влияния фазового превращения выделяют характер осуществляемого переходом атомов через межфазную поверхность изменения упаковки, а также диффузионные процессы, с которыми связано перераспределение компонентов между фазами. Изменение типа кристаллической решетки осуществляется перемещением границы путем поатомных переходов, что лежит в основе восхождения краевых компонент дислокаций и миграции высокоугловых границ при рекристаллизации. Возможно также перемещение границы сдвиговым механизмом, что реализуется скольжением дислокаций. В результате развития диффузионных процессов компоненты перераспределяются между фазами. Фазовые превращения при этом происходят избирательно и сопровождаются изменением состава. Если диффузионное перераспределение компонентов между фазами отсутствует, то составы исходной и образующейся фаз одинаковы.

Установлено, что при термоциклировании лазерным воздействием от надэвтектических температур, в объеме образцов из медно-цинкового сплава Л62 толщиной 50 мкм происходит формирование субмикро- и нанопористой структуры, выходящей на внешнюю поверхность образца. Данный слой имеет губчатую мелкодисперсную структуру. Нанопоры имеют близкую к равноосной форму и объединяясь, образуют субмикропоры.

### 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. Erlebacher J., Aziz M.J., Karma A., Dimitrov N., Sieradzki K. Evolution of Nanoporosity in Dealloying // Nature. 2001. V. 410, № 3, pp. 450-453.
2. Senior N.A., Newman R.C. Synthesis of tough nanoporous metals by controlled electrolytic dealloying // Nanotechnology, 2006. V. 17, № 9, pp. 2311-2316.
3. Hinze B., Rösler J., Schmitz F. Production of nanoporous superalloy membranes by load-free coarsening of  $\gamma_2$  - precipitates // Acta Materialia. 2011. V. 59, №. 8, pp. 3049-3060.
4. Sarac M.F., Shimpi P., Mackey J.A., Kim D.S., Gao P.-X. Surface dezincification and selective oxidation induced heterogeneous semiconductor nanowire/nanofilm network junctions // Crystal Growth & Design. 2010. V.10, № 9, pp. 3948-3948.
5. Tiemann M. Porous metal oxides as gas sensors // Chemistry - A European journal. 2007. V.13, № 30, pp. 8376-8388.
6. Mridha S., Basak D. Investigation of p-CuO/n-ZnO thin film heterojunction for  $H_2$  gas-sensor applications // Semiconductor Science and Technology. 2006. V.21, № 7, pp. 928-932.
7. Мурзин С.П., Осетров Е.Л., Трегуб Н.В., Никифоров А.М. Создание нанопористых металлических материалов с применением лазерного воздействия // Известия СамНЦ РАН. 2009. Т.11. № 5. С. 102-105.
8. Мурзин С.П., Трегуб В.И., Меженин А.В., Осетров Е.Л. Лазерное наноструктурирование металлических материалов с применением подвижных фокусаторов излучения // Компьютерная оптика. 2008. Т. 32. №4. С.353-356.
9. Мурзин С.П., Осетров Е.Л., Трегуб Н.В., Малов С.А. Повышение равномерности глубины зоны образования нанопористых структур при формировании лазерного воздействия фокусатором излучения // Компьютерная оптика. 2010. Т.34, №2. С.219-224.
10. Kazanskiy N.L., Murzin S.P., Osetrov Ye.L., Tregub V.I. Synthesis of nanoporous structures in metallic materials under laser action // Optics and Lasers in Engineering. 2011. V. 49, № 11, pp. 1264-1267.
11. Мурзин С.П. Разработка способов интенсификации формирования нанопористых структур металлических материалов селективной лазерной сублимацией компонентов сплавов // Компьютерная оптика. 2011.

- Т.35. № 2. С. 175-179.
12. Методы компьютерной оптики [Под ред. В.А. Соифера]. М.: Физматлит, 2003. 688 с.
  13. Волков А.В., Казанский Н.Л., Соифер В.А., Соловьев В.С. Технология изготовления непрерывного микро-рельефа дифракционных оптических элементов // Компьютерная оптика. 1997. № 17. С. 91-93.
  14. Волков А.В., Казанский Н.Л., Рыбаков О.Е. Разработка технологии получения дифракционного оптического элемента с субмикронными размерами рельефа в кремниевой пластине // Компьютерная оптика. 1998. № 18. С. 133-138.
  15. Казанский Н.Л., Мурзин С.П., Трезуб В.И. Оптическая система для проведения селективной лазерной сублимации компонентов металлических сплавов // Компьютерная оптика. 2010. Т.34. №4. С. 481-486.
  16. Досколович Л.Л., Казанский Н.Л., Мордасов В.И., Мурзин С.П., Харитонов С.И. Исследование оптических систем управления передачей высоких энергий // Компьютерная оптика. 2002. №23. С.40-43.
  17. Murzin S.P. Increasing the efficiency of lazer treatment of materials using elements of computer optics // Journal of Advanced Materials. 2003. Т. 10. № 2. С. 181.
  18. 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.
  19. Пат. 2379229 РФ. Способ наноструктурирования двухфазных многофазных сплавов / Мурзин С.П., Трезуб В.И., Меженин А.В., Осетров Е.Л., Никифоров А.М., Трезуб Н.В. №2008125802/02; заявл. 24.06.2008; опубл. 20.01.2010 Бюл. № 2. 6 с.
  20. Мурзин С.П., Трезуб В.И., Осетров Е.Л., Никифоров А.М. Формирование нанопористых структур металлических материалов циклическим упруго-пластическим деформированием при лазерном воздействии // Известия СамНЦ РАН. 2010. Т.12. № 4. С. 182-185.
  21. Мурзин С.П. Исследование механизмов формирования нанопористой структуры в многокомпонентной латуни при термоциклировании лазерным воздействием // Известия СамНЦ РАН. 2012. Т.14. № 4. С. 270-274.

## CHANGES IN THE STRUCTURE OF METALLIC ALLOYS AT A THERMOCYCLING FROM THE LASER INFLUENCE UP TO OVER-EUTECTIC TEMPERATURES

© 2012 S.P. Murzin, V.I. Tregub, E.V. Shokova, N.V. Tregub, A.M. Nikiforov

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

Researches of influence of thermocycling by laser radiation up to over-eutectic temperatures on structure of a two-componental alloy of Cu-Zn system of brass L62 are carried out. It is established that thus in volume of samples from copper-zinc alloy L62 in thickness of 50 micrometer there is a formation of the submicro- and nanoporous structure leaving on external surfaces of a sample. This layer has spongy finely divided structure. A nanopores has close to equiaxed a form and uniting, forms submicropores.  
Keywords: formation, nanoporous structure, metal material, thermocycling, laser influence, over-eutectic temperature.

---

*Sergei 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. E-mail: murzin@ssau.ru*  
*Ekaterina Shokova, Candidate of Technics, Associate Professor at the Technology and Cars of Printing Production Department. E-mail: murzin@ssau.ru*  
*Nikolai Tregub, Graduate Student. E-mail: murzin@ssau.ru*  
*Arkadiy Nikiforov, Training Foreman. E-mail: murzin@ssau.ru*