

УДК 621.7

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУР ЛАЗЕРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

© 2013 С.П. Мурзин, О.А. Журавлев, Н.В. Трегуб, Ю.С. Мурзина

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

Поступила в редакцию 21.10.2013

Определены условия формирования нанопористых структур лазерным воздействием. Осуществлено воздействие лазерным излучением с длиной волны 10,6 мкм и частотой следования импульсов до 5 кГц. Установлено, что интенсивность формирования пор, а также их размеры и форма, зависят от температурно-скоростных условий обработки, которые определяются значением и распределением плотности мощности в области нагрева, продолжительностью воздействия и частотой следования импульсов. На поверхности латуни образуется оксидная пленка лимонно-желтого цвета, которая с увеличением времени лазерного воздействия переходит в белесовато-серую, характерную для оксида цинка, состоящую из кристаллов вытянутой игольчатой формы. Полученные структуры металлических материалов с нановолокнами оксида цинка на поверхности являются перспективными для сенсорных приложений. Ключевые слова: структура нанопористая, излучение лазерное, импульс, нагрев, материал металлический

### ВВЕДЕНИЕ

Изделия из неметаллических нанопористых материалов на основе полимеров, стекла, керамики и графита [1, 2 и др.] получают достаточно широкое распространение. В отличие от вышеперечисленных материалов, металлические обладают улучшенными физико-механическими и технологическими свойствами: механической прочностью, термостойкостью, тепло- и электропроводностью; имеют повышенную химическую стойкость. Подобное структурирование металлических материалов имеет перспективы при создании оптоэлектронных устройств и высокочувствительных сенсоров [3-5]. В настоящей работе определены условия и экспериментально исследованы особенности формирования нанопористых структур в сплаве системы Cu-Zn при воздействии на его поверхность лазерного излучения. Для формирования требуемого энергетического воздействия применялись специальные оптические системы на основе фокусаторов излучения [6-15], что позволяло регулировать температурно-скоростные условия обработки.

### 1. ИССЛЕДУЕМЫЙ МАТЕРИАЛ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

При проведении исследований в качестве модельного материала выбран двухкомпонентный сплав Л62, содержащий 38% Zn и 62% Cu. Для осуществления энергетического воздействия использовался газовый CO<sub>2</sub>-лазер ROFIN DC 010,

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

*Журавлев Олег Анатольевич, доктор технических наук, профессор кафедры автоматических систем энергетических установок. E-mail: aseu@ssau.ru*

*Трегуб Николай Валерьевич, аспирант*  
*Мурзина Юлия Сергеевна, студент*

выходная мощность которого имеет возможность плавного регулирования в пределах 100...1000 Вт, а исходный диаметр пучка с гауссовским распределением плотности мощности составляет 20 мм. Контроль температуры в зоне нагрева осуществлялся с помощью бесконтактного инфракрасного термометра «Кельвин-1300 ЛЦМ», имеющего диапазон измерения температур 300...1300° С. Лазерное излучение было преобразовано с применением оптических систем на основе фокусаторов излучения в прямоугольник с равномерным распределением плотности мощности. До лазерного воздействия никакой специальной обработки образцы не подвергались. Распределение плотности мощности лазерного излучения измерялось методом параллельного анализа.

### 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определены режимы лазерного воздействия, позволяющие осуществлять изменение формирования нанопористых структур металлических материалов. Воздействие лазерным излучением с частотой следования импульсов до 5 кГц – при условии нагрева материала ниже температуры плавления позволяет формировать напряженное состояние поверхности образца. Предполагается, что основным механизмом образования нанопористой структуры является сублимация компонента сплава с более высокой упругостью паров (Zn). В материале создается градиент концентраций, и в дальнейшем данный компонент сублимирует в той мере, в какой обеспечивается его диффузионная доставка к поверхности. Со временем, толщина обедненного цинком слоя увеличивается, и диффузия становится лимитирующим фактором процесса сублимации. Условием для интенсификации массопереноса в твердой фазе металлических материалов является нестационарная локальная деформация, вы-

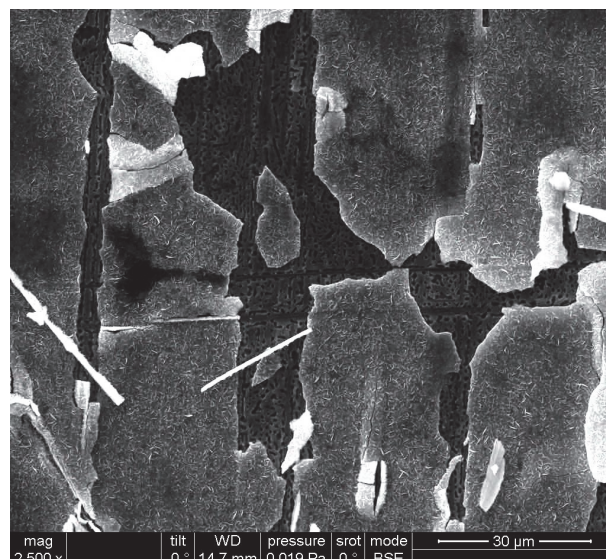
зывается высокоэнергетическим внешним воздействием [16-25]. Установлено, что лазерная обработка позволяет создать в поверхностном слое металлического материала нанопористую структуру как со средним размером пор 40...50 нм, так и около 100 нм, при этом нанопоры равномерно распределяются внутри субзерен, имеют относительно стабильные размеры и формы.

При нагреве лазерным излучением на воздухе поверхность образца из медно-цинкового сплава покрывается оксидным слоем. Реагируя со свободным и связанным кислородом (пары воды, углекислый газ), пары сублимировавшего цинка превращаются в распыленный оксид, который осаждается на поверхности материала в виде дисперсного порошка белого цвета. На поверхности латуни образуется оксидная пленка лимонно-желтого цвета, которая с увеличением времени лазерного воздействия переходит в белесовато-серую, характерную для оксида цинка, состоящую из кристаллов вытянутой игольчатой формы. С увеличением температуры нагрева интенсивность возгонки цинка возрастает даже в окислительных средах. На рис. 1 представлено изображение области нагрева образцов из латуни Л62 лазерным воздействием с образованием на поверхности белесовато-серой пленки оксида цинка  $ZnO$ , полученное с применением растрового электронного микроскопа. На рис. 2 приведены полученные в результате лазерного воздействия с высокой частотой следования импульсов нановолокна оксида цинка, которые являются перспективным материалом для сенсорных приложений в связи с его чувствительностью к различным химическим агентам, биосовместимостью, возможностью модификации различными методами.

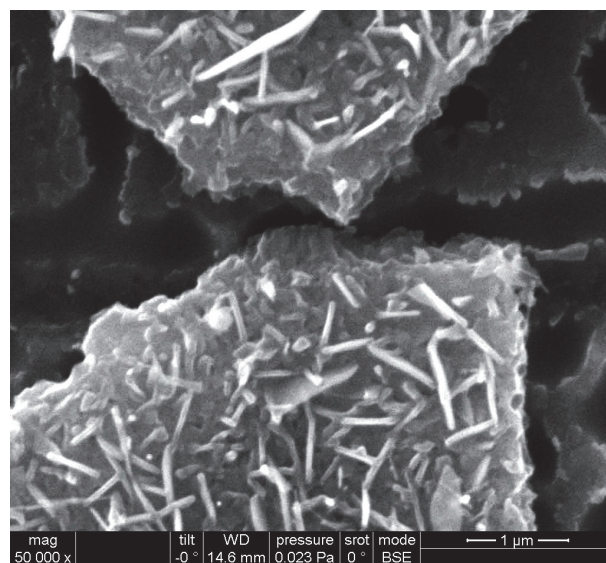
## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия формирования нанопористых структур лазерным воздействием. Осуществлено воздействие лазерным излучением с длиной волны 10,6 мкм и частотой следования импульсов до 5 кГц. Установлено, что лазерная обработка позволяет создать в поверхностном слое металлического материала нанопористую структуру как со средним размером пор 40...50 нм, так и около 100 нм. Интенсивность формирования пор, а также их размеры и форма, зависят от температурно-скоростных условий обработки, которые определяются значением и распределением плотности мощности в области нагрева, продолжительностью воздействия и частотой следования импульсов. Такая структура формируется за счет образования вакансий и их коагуляции в результате сублимации цинка с поверхности материала, развития градиента концентрации и диффузии к поверхности компонента с относительно высокой упругостью паров, что подтверждается результатами элементного анализа.

На поверхности латуни образуется оксидная пленка лимонно-желтого цвета, которая с увели-



**Рис. 1.** Изображение области нагрева образцов из латуни Л62 лазерным воздействием с образованием на поверхности белесовато-серой пленки оксида цинка  $ZnO$ , полученное с применением растрового электронного микроскопа



**Рис. 2.** Нановолокна оксида цинка, полученные в результате лазерного воздействия с высокой частотой следования импульсов

чением времени лазерного воздействия переходит в белесовато-серую, характерную для оксида цинка, состоящую из кристаллов вытянутой игольчатой формы. Полученные структуры металлических материалов с нановолокнами оксида цинка на поверхности являются перспективными для сенсорных приложений.

## 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. Lu G.Q., Zhao X.S. Nanoporous materials: science and engineering. Imperial College Press, 2005.
2. Koch C.C. Nanostructured materials: processing, properties and applications. William Andrews publisher, 2002.
3. 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. Vol. 10, № 9. P. 3942-3948.
4. Tiemann M. Porous metal oxides as gas sensors // Chemistry - A European journal. 2007. Vol. 13, № 30, P. 8376-8388.
5. Mridha S., Basak D. Investigation of p-CuO/n-ZnO thin film heterojunction for H<sub>2</sub> gas-sensor applications // Semiconductor Science and Technology. 2006. Vol. 21, № 7. P. 928-932.
6. Golub M.A., Sisakian I.N., Soifer V.A. Infra-red radiation focusers // Optics and lasers in engineering. 1991. Vol.15, P. 297-309.
7. Doskolovich L.L., Kazanskiy N.L., Soifer V.A. et al. Methods for computer design of diffractive optical elements. Wiley-Interscience, 2001.
8. Doskolovich L.L., Kazanskiy N.L., Soifer V.A., Perlo P., Repetto P. Design of DOEs for wavelength division and focusing // Journal of Modern Optics. 2005. Vol. 52, № 6. P. 917-926.
9. Pavelev V.S., Borodin S.A., Kazanskiy N.L., Kostyuk G.F., Volkov A.V. Formation of diffractive microrelief on diamond film surface // Optics & Laser Technology. 2007. Vol. 39, № 6. P. 1234-1238.
10. 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.
11. Murzin S.P. Increasing the efficiency of laser treatment of materials using elements of computer optics // Journal of Advanced Materials. 2003. Vol. 10, № 2. P. 181-185.
12. Формирование требуемого энергетического воздействия при лазерной обработке материалов с применением фокусаторов излучения / Н.Л. Казанский, С.П. Мурзин, С.Ю. Ключков // Компьютерная оптика. 2005. № 28. С. 89-93.
13. 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.
15. Мурзин С.П., Артюшина В.И. Формирование сварного соединения импульсным лазерным излучением с регулируемым пространственным распределением мощности // Известия Самарского научного центра РАН. 2006. Т. 8, № 2. С. 441-444.
16. Сварка жаропрочных и жаростойких сплавов на никелевой основе импульсным лазерным излучением / С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров, А.М. Никифоров // Известия Самарского научного центра РАН. 2008. Т. 10, № 3. С. 884-886.
17. 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. Vol. 49, № 11. P. 1264-1267.
18. Murzin S.P. Exposure to laser radiation for creation of metal materials nanoporous structures // Optics & Laser Technology. 2013. Vol. 48. P. 509-512.
19. Murzin S.P., Kazanskiy N.L. Creation of metal materials nanoporous structures under the action of laser radiation // ALT Proceedings. 2012. Vol. 1. DOI: 10.12684/alt.1.43.
20. 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 РАН. 2010. Т.12, № 4. С. 182-185.
21. 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.
22. Мурзин С.П. Исследование механизмов формирования нанопористой структуры в многокомпонентной латуни при термоциклировании лазерным воздействием // Известия Самарского научного центра РАН. 2012. Т. 14. № 4-1. С. 270-274.
23. Мурзин С.П., Осетров Е.Л., Трегуб Н.В., Никифоров А.М. Создание нанопористых металлических материалов с применением лазерного воздействия // Известия Самарского научного центра РАН. 2009. Т.11. № 5. С. 102-105.
24. 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.
25. 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.

## DETERMINATION OF NANOPOROUS STRUCTURES FORMATION CONDITIONS UNDER LASER RADIATION

© 2013 S.P. Murzin, O.A. Zhuravlev, N.V. Tregub, Y.S. Murzina

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

Conditions of nanoporous structures formation under laser radiation were defined. Exposure to laser radiation with wavelength of 10.6  $\mu\text{m}$  and pulse repetition rate up to 5 kHz was conducted. It was found that the pores formation intensity, as well as their sizes and shape depend on temperature and speed processing conditions, which are determined by the value and power density distribution in the heating area, and their duration and pulse repetition frequency. A lemon yellow-colored oxide film forms on brass surface and becomes whitish-gray with increase of laser treatment duration that is typical for zinc oxide composed of elongated needle-shaped crystals. The obtained metal materials structures with zinc oxide nanofibers on the surface are promising for sensor applications.

Key words: nanoporous structure, laser radiation, pulse, heating, metal material

Serguei Murzin, Doctor of Technics, Professor at the Power Plant Automatic Systems Department. E-mail: murzin@ssau.ru  
Oleg Zhuravlev, Doctor of Technics, Professor at the Power Plant Automatic Systems Department. E-mail: aseu@ssau.ru  
Nikolai Tregub, Graduate Student  
Yuliya Murzina, Student