

УДК 621.78

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУР МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЛАЗЕРНЫМ ВОЗДЕЙСТВИЕМ

© 2014 С.П. Мурзин

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

Исследовалось воздействие лазерного излучения для создания нанопористой структуры в Cu-Zn сплаве. Лазерная обработка с применением импульсно-периодического излучения при температуре, не превышающей температуру плавления, позволяет формировать устойчивое напряжённое состояние на поверхности образцов. Выяснялись условия образования нанопор преимущественно канального типа при глубине области образования нанопористой структуры не менее 40...45 мкм. Исследования структуры приповерхностного слоя медно-цинкового сплава Л62 после проведения лазерного воздействия показали, что в поперечном сечении поры ориентированы от поверхности вглубь металла, концентрация пор уменьшается с увеличением расстояния от поверхности. Лазерная обработка создаёт в приповерхностном слое нанопористую структуру. Определены температурно-скоростные режимы обработки, при которых происходит преимущественное образование нанопор канального типа шириной 100 нм, которые формируют нанопористую сеть. Проведено измерение виброскорости образцов. Вне зависимости от частоты внешнего лазерного воздействия максимальные значения виброскоростей имеют место при практически одинаковых частотах, соответствующих частотам собственных колебаний. При таких условиях происходит образование нанопористых структур. Применение демфирующего устройства приводит к снижению значений виброскоростей на порядок, а образования нанопор в металлическом материале не происходит.

Обработка лазерная, материал металлический, структура нанопористая, образование, виброскорость.

Изделия из неметаллических нанопористых материалов на основе полимеров, стекла, керамики и графита получают достаточно широкое распространение [1-3]. В отличие от вышеперечисленных материалов, металлические обладают улучшенными физико-механическими и технологическими свойствами: механической прочностью, термостойкостью, тепло- и электропроводностью; имеют повышенную химическую стойкость [4, 5]. Подобное структурирование металлических материалов имеет перспективы при создании оптоэлектронных устройств и высокочувствительных сенсоров. Однако существующие методы и технологии синтеза нанопористых металлических материалов имеют существенные технологические ограничения по стабильности размеров пор, а изготавливаемые изделия характеризуются относительно высокой стоимостью и пониженными механическими свойствами при

ударе, изгибе и других деформациях и, вследствие этого, в настоящее время не получили достаточно широкого применения [6-9].

В работах [10-12] зафиксирован эффект значительного повышения скорости перемещения атомов в твёрдой фазе металлов и сплавов в процессах механико-химико-термической обработки. Причиной интенсификации массопереноса является нестационарная локальная деформация, вызываемая высокоэнергетическим внешним воздействием. Используя подобный подход, впервые в работах [13, 14] показали возможность создания лазерным импульсно-периодическим воздействием нанопористой структуры со средним размером нанопор 40...50 нм в приповерхностном слое двухкомпонентного сплава типа твёрдый раствор. В настоящей работе экспериментально исследованы особенности формирования нанопористых структур в сплаве системы

Cu-Zn при воздействии на его поверхность лазерного излучения.

Исследуемый материал и применяемое оборудование

В качестве модельного материала выбран двухкомпонентный Cu-Zn сплав латунь Л62, содержащий 60,5...63,5 % меди, особенностью которого является значительная концентрация цинка, имеющего более высокую упругость паров. Важным преимуществом использования данного сплава в качестве модельного материала при проведении экспериментальных исследований является то, что снижение концентрации цинка на поверхности можно наблюдать визуально, т.к. латунь меняет свой цвет с исходного жёлтого на красный. Исследовались образцы из латуни размером 70×20×2 мм. Образцы либо размещались на подложке из материала с низкой теплопроводностью, либо фиксировались в установочное приспособление при минимальной площади контакта с держателями. Поверхности образцов до лазерного воздействия специальной обработке не подвергались.

Энергетическое воздействие осуществлялось газовым CO₂-лазером ROFIN DC 010 с выходной мощностью от 100 до 1000 Вт и диаметром выходного пучка 20 мм. Исходное излучение было преобразовано в световое пятно с равномерной плотностью мощности с помощью дифракционного оптического элемента (ДОЭ), выполняющего его необходимую фокусировку [15-17]. Контроль температуры в зоне нагрева осуществлялся бесконтактным пирометром «Кельвин-1300 ЛЦМ» с диапазоном измерения температур от 600 до 1600 К.

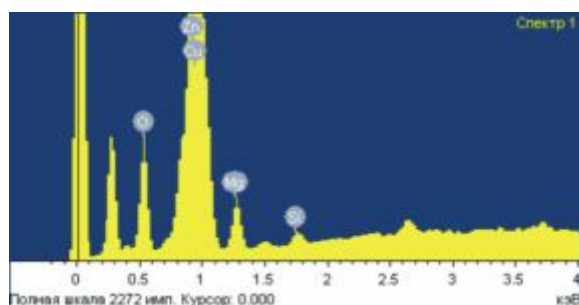
Результаты экспериментальных исследований

Исследовалось воздействие лазерного излучения для создания нанопористой структуры в Cu-Zn сплаве. Выяснялись условия образования нанопор

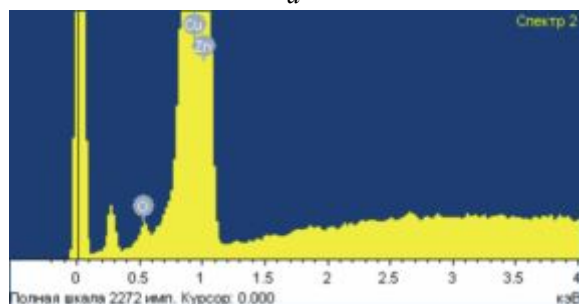
преимущественно канального типа при увеличении глубины области образования нанопористой структуры до 40...45 мкм. Установлено, что воздействие лазерным импульсно-периодическим излучением с частотой следования импульсов до 5000Гц при температуре, не превышающей температуру плавления, позволяет формировать устойчивое напряжённое состояние на поверхности образцов. Осуществлялась лазерная обработка прямоугольной области 20×5 мм на поверхности металлического материала. Определено, что воздействие лазерного излучения с равномерной плотностью мощности, изменяемой в пределах 3...4·10⁶ W/m², на двухкомпонентный металлический сплав типа твёрдый раствор системы Cu-Zn, один из компонентов которого имеет более высокую упругость паров, вызывает изменение рельефа поверхности. В зависимости от температурно-скоростных режимов, а также длительности лазерного воздействия эти изменения проявляются как в образовании и развитии углублений с клинообразным поперечным сечением, так и в сглаживании рельефа. После лазерного воздействия на поверхности металлического материала формируется структура, содержащая достаточно равномерно распределённые по площади открытые поры различных форм: от овальной до неправильной. Образуются также разветвлённые поры, имеющие своеобразную дендритную структуру.

При проведении такой лазерной обработки достигнуто значительное уменьшение концентрации в сплаве компонента с относительно высокой упругостью паров. В процессе нагрева лазерным излучением наблюдалось изменение цвета образцов из латуни с исходного жёлтого на красный, что свидетельствует о снижении концентрации цинка на поверхности. Анализ элементного состава поверхности образцов из двухкомпонентного металлического сплава типа твёрдый раствор системы Cu-Zn латуни Л62 после лазерного

воздействия с высокой частотой следования импульсов, проведённый при использовании аналитического растрового электронного микроскопа VEGA\ SB, Tescan и системы электронно-зондового энергодисперсионного микроанализа INCA Energy SEM, Oxford Instrument, показал увеличение относительного содержания меди с 63 % до 92 % и снижение доли цинка с 36 % до 7 %. Результаты анализа элементного состава поверхности и соотношение компонентов сплава в пересчёте на компактный материал до и после лазерного воздействия представлены на рис. 1.



а



б

Рис. 1. Результаты анализа элементного состава поверхности: до (а) и после (б) лазерного воздействия

Для изучения структуры приповерхностного слоя медно-цинкового сплава сначала исследовали поверхность шлифа, не повергнутого травлению, затем – протравленного и повторно полированного. Исследования проводились с помощью поляризационно-оптического микроскопа Neophot-30. Структура приповерхностного слоя медно-цинкового сплава Л62 после проведения лазерного воздействия представлена на рис. 2. В результате исследования методом оптической микроскопии структуры сплава на

шлифах с плоскостью, выполненной под углом 5° к обработанной поверхности, установлено следующее.

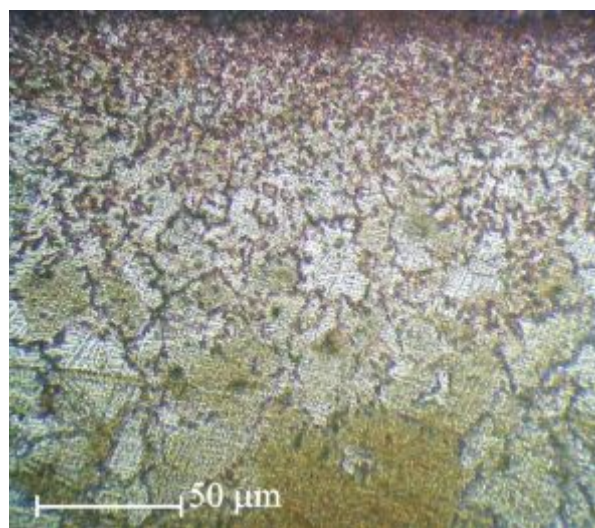


Рис. 2. Структура приповерхностного слоя медно-цинкового сплава Л62 после проведения лазерного воздействия. Протравленный шлиф, поверхность шлифа выполнена под углом около 5° к обработанной поверхности

В поперечном сечении поры ориентированы от поверхности вглубь металла. Около поверхности плотность пор выше, поры имеют достаточно сложную форму, занимают приблизительно половину площади зёрен. Около поверхности материала поры часто соединяются между собой через сужения. В приповерхностном слое поры формируются преимущественно по границам зёрен и блоков, в результате чего происходит создание новых границ и, как следствие, измельчение зерна. Внутри зёрен наблюдаются закрытые поры преимущественно овальной формы с микронеровностями в виде выступов и впадин. Такие поры занимают значительно меньший объём, чем разветвлённые поры.

Исследования микроструктуры обработанного материала показали, что концентрация пор уменьшается с увеличением расстояния от поверхности вглубь материала. Лазерная обработка создаёт в приповерхностном слое нанопористую структуру. Определены температурно-

скоростные режимы обработки, при которых происходит преимущественное образование нанопор канального типа шириной 100 нм, которые формируют нанопористую сеть. Равномерно распределённые по поверхности субзёрен нанопоры имеют относительно стабильные размеры и форму. На рис. 3 представлено изображение характерных нанопор канального типа шириной до 100 нм.

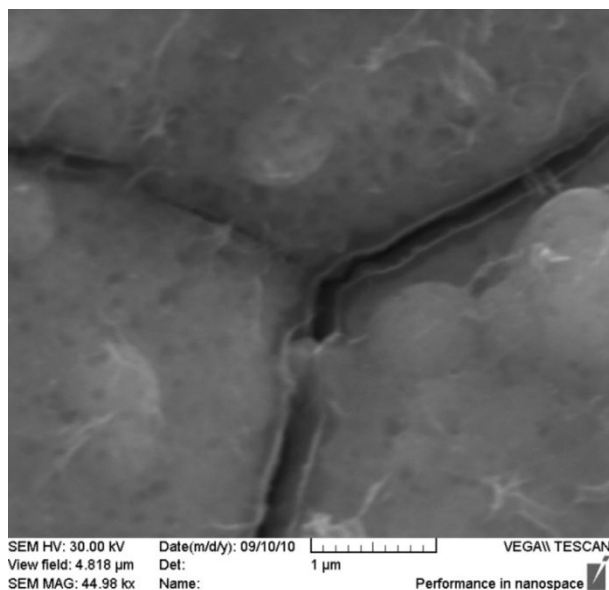


Рис. 3. Изображение характерной нанопоры канального типа шириной 100 нм

С помощью цифрового виброметра PDV 100 проводили измерение виброскорости. Измеряемый частотный диапазон составлял 0,5...16000 Гц. При внешнем воздействии лазерного излучения с

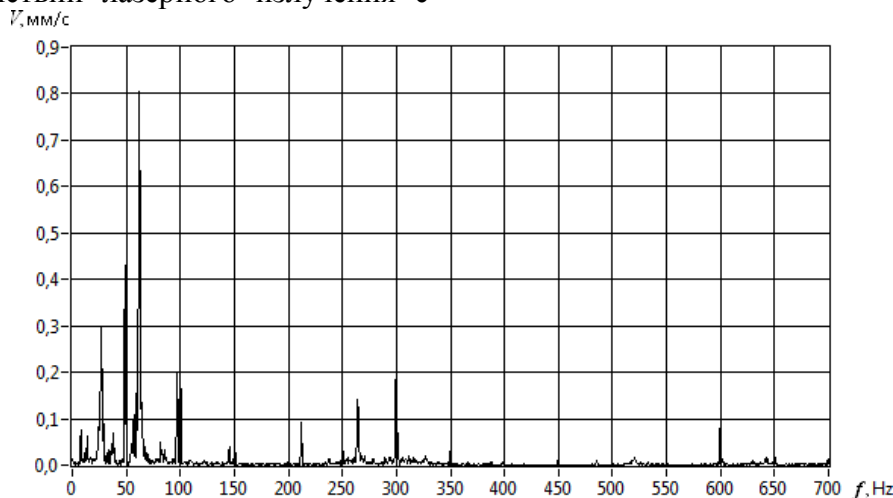


Рис. 4. Спектр виброскорости образца при лазерном воздействии с частотой 100 Гц

частотой 100; 1000; 5000 Гц исследовались вынужденные колебания образцов из латуни Л62. Установлено, что вне зависимости от частоты внешнего лазерного воздействия максимальные значения виброскоростей V имели место при практически одинаковых частотах, соответствующих частотам собственных колебаний. Установлено, что на частотах f более 700 Гц значения виброскоростей не превышало 0,0035 мм/с. С повышением температуры нагрева наблюдался некоторый сдвиг частотного диапазона в сторону больших значений, что можно объяснить изменением модуля нормальной упругости. Спектр виброскорости представлен на рис. 4. При таких условиях происходит образование нанопористых структур. Применение демфирующего устройства приводит к снижению значений виброскоростей на порядок (рис. 5). В этом случае образования нанопор в металлическом материале не происходит.

Заключение

Исследовано воздействие лазерного излучения для создания нанопористой структуры в Cu-Zn сплаве. Выявлены условия образования нанопор преимущественно канального типа при увеличении глубины области образования нанопористой структуры до 40...45 мкм.

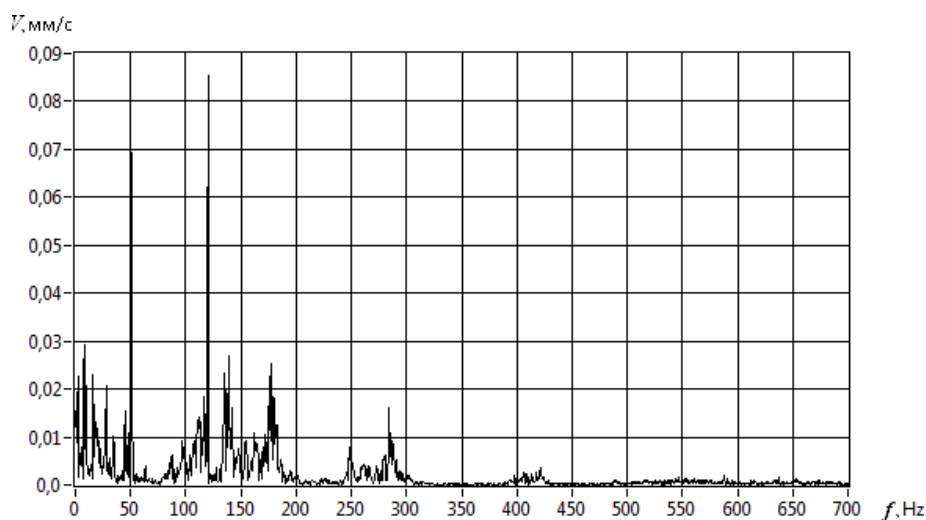


Рис. 5. Спектр виброскорости образца при применении демфирующего устройства

Осуществлена обработка прямоугольной области 20×5 мм на поверхности металлического материала воздействием лазерного излучения с равномерной плотностью мощности, изменяемой в пределах $3 \dots 4 \cdot 10^6$ W/m². При проведении лазерной обработки достигнуто значительное уменьшение концентрации в сплаве компонента с относительно высокой упругостью паров (цинка). Анализ элементного состава поверхности образцов из двухкомпонентного металлического сплава типа твёрдый раствор системы Cu-Zn латуни Л62 после лазерного воздействия с высокой частотой следования импульсов показал увеличение относительного содержания меди с 63 % до 92 % и снижение доли цинка с 36 % до 7 %.

Исследования структуры приповерхностного слоя медно-цинкового сплава Л62 после проведения лазерного воздействия показали, что в поперечном сечении поры ориентированы от поверхности вглубь металла, концентрация пор уменьшается с увеличением

расстояния от поверхности. Лазерная обработка создаёт в приповерхностном слое нанопористую структуру. Определены температурно-скоростные режимы обработки, при которых происходит преимущественное образование нанопор канального типа шириной 100 нм, которые формируют нанопористую сеть. Проведено измерение вибрационных характеристик образцов. Установлено, что вне зависимости от частоты внешнего воздействия максимальные значения виброскоростей имеют место при практически одинаковых частотах, соответствующих частотам собственных колебаний. При таких условиях происходит образование нанопористых структур. Применение демфирующего устройства приводит к снижению значений виброскоростей на порядок. В этом случае образования нанопор в металлическом материале не происходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Библиографический список

1. Chakravarty R., Dash A. Role of nanoporous materials in radiochemical separations for biomedical applications // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2013. V. 13, no. 4. P. 2431-2450.
2. Lu S. Nanoporous and nanostructured materials for catalysis, sensor, and gas separation applications // Journal of Nanomaterials. 2006. V. 2006. Article number 48548.
3. Dong C., Zhong M., Li L., Huang T., Ma M. Fabrication and functionalization of tunable nanoporous copper structures by hybrid laser deposition and chemical

dealloying // *Science of Advanced Materials*. 2012. V. 4, no. 2. P. 204-213.

4. Jia. F.L., Yu C.F., Deng K.J., Zhang L.Z. Nanoporous metal (Cu, Ag, Au) films with high surface area: General fabrication and preliminary electro-chemical performance // *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V. 111, no. 24. P. 8424-8431.

5. Shin H.C., Dong J., Liu M. Nanoporous structures prepared by an electro-chemical deposition process // *Advanced Materials*. 2003. V. 15, no. 19. P. 1610-1614.

6. Murzin S.P. Increasing the efficiency of laser treatment of materials using elements of computer optics // *Journal of Advanced Materials*. 2003. V. 10, no. 2. P. 181-185.

7. Мурзин С.П., Трегуб В.И., Осетров Е.Л., Никифоров А.М. Формирование нанопористых структур металлических материалов циклическим упруго-пластическим деформированием при лазерном воздействии // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2010. Т. 12, № 4(1). С. 182-185.

8. 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.

9. Мурзин С.П., Осетров Е.Л., Никифоров А.М. Сварка жаропрочных и жаростойких сплавов на никелевой основе импульсным лазерным излучением // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2008. Т. 10, № 3. С. 884-886.

10. Meshkov Yu.Ya., Gertsriken D.S., Mazanko V.F. Mechanism of accelerated mass transfer in metals under pulse loading // *Metal Physics and Advanced Technologies*. 1997. V. 16, № 4. P. 431-433.

11. Gertsriken D.S., Ignatenko A.I., Mazanko V.F., Mironova O.A., Fal'chenko Yu.V., Kharchenko G.K. Determining the duration of mass transfer and the temperature of metal subjected to pulsed deformation // *Physics of Metals and Metallography*. 2005. V. 99, no. 2. P. 187-193.

12. Pogorelov A.E., Ryaboshapka K.P., Zhuravlyov A.F. Mass transfer mechanism in real crystals by pulsed laser irradiation // *Journal of Applied Physics*. 2002. V. 92, no. 10. P. 5766-5771.

13. Kazanskiy N.L., Murzin S.P., Osetrov Y.L., Tregub V.I. Synthesis of nanoporous structures in metallic materials under laser action // *Optics and Lasers in Engineering*. 2011. V. 49, no. 11. P. 1264-1267.

14. Murzin S.P. Exposure to laser radiation for creation of metal materials nanoporous structures // *Optics and Laser Technology*. V. 48. P. 509-512.

15. Мурзин С.П., Меженин А.В., Осетров Е.Л. Расчёт температурных полей в конструкционных материалах в программном комплексе STAR-CD // *Известия Самарского научного центра РАН*. 2008. Т. 10, № 3. С. 767-771.

16. Казанский Н.Л., Мурзин С.П., Ключков С.Ю. Формирование требуемого энергетического воздействия при лазерной обработке материалов с применением фокусаторов излучения // *Компьютерная оптика*. 2005. № 28. С. 89-93.

17. Murzin S.P., Kazanskiy N.L. Laser-aided formation of nanoporous structures in metal materials with the application of DOE-based optical systems // *International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2013)*. 2013. Moscow, Russia. Paper no. LFI3.

Информация об авторе

Мурзин Сергей Петрович, доктор технических наук, профессор кафедры автоматических систем энергетических установок, руководитель научно-образовательного центра лазерных систем и технологий, Самарский государственный

аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет). E-mail: murzin@ssau.ru. Область научных интересов: лазерные технологии и нанотехнологии, лазерная физика и оптика.

DETERMINATION OF THE CONDITIONS OF NANOPOROUS STRUCTURES FORMATION IN METAL MATERIALS BY PULSE-PERIODIC LASER TREATMENT

© 2014 S.P. Murzin

Samara State Aerospace University, Samara, Russian Federation

The influence of the laser treatment to create a nanoporous structure in copper-zinc alloy has been searched. Laser treatment of pulse-periodic radiation enables to form a stable stress state on the sample surface at a temperature that does not exceed the melting point. The conditions of nano-pores formation mainly of the channel-type with the depth of the area of nanoporous structure formation not less than 40-45 μm has been ascertained. The re-researches of the surface layer structure of the copper-zinc alloy L62 after laser treatment have shown that in the cross-section the pores are oriented from the surface to the deep of metal and the pores concentration is decreasing with an increase of distance from the surface. The laser treatment creates a nanoporous structure in the surface layer. Temperature and speed modes of treatment which mainly cause the channel-type nanopores formation with a width ~ 100 nm, which form a nanoporous network, are determined. Likewise the vibration speed measurements of the samples were carried out. Regardless of the external laser exposure frequency the maximum values of the vibration speed occur at almost the same frequencies corresponding to the natural oscillation frequencies, under such conditions the nanoporous structures are formed. Damping device application significantly reduces the vibration speed values. In this case, the formation of the nanopores in the metal material does not occur.

Laser treatment, metal material, nanoporous structure, forming, velocity.

References

1. Chakravarty R. Dash A. Role of nanoporous materials in radiochemical separations for biomedical applications // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2013. V. 13, no. 4. P. 2431-2450.
2. Lu S. Nanoporous and nanostructured materials for catalysis, sensor, and gas separation applications // *Journal of Nanomaterials*. 2006. V. 2006. Article number 48548.
3. Dong C., Zhong M., Li L., Huang T., Ma M. Fabrication and functionalization of tunable nanoporous copper structures by hybrid laser deposition and chemical dealloying // *Science of Advanced Materials*. 2012. V. 4, no. 2. P. 204-213.
4. Jia. F.L., Yu C.F., Deng K.J., Zhang L.Z. Nanoporous metal (Cu, Ag, Au) films with high surface area: General fabrication and preliminary electro-chemical performance // *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V. 111, no. 24. P. 8424-8431.
5. Shin H.C., Dong J., Liu M. Nanoporous structures prepared by an electro-chemical deposition process // *Advanced Materials*. 2003. V. 15, no. 19. P. 1610-1614.
6. Murzin S.P. Increasing the efficiency of laser treatment of materials using elements of computer optics // *Journal of Advanced Materials*. 2003. V. 10, no. P. 181-185.
7. Murzin S.P., Tregub V.I., Osetrov E.L., Nikiforov A.M. Nanoporous structure formation in metal materials by cyclic plastoelastic deformation with laser action // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2010. V. 12, no. 4(1). P. 182-185. (In Russ.)
8. Murzin S.P. The research of intensification's expedients for nanoporous structures formation in metal materials by the selective laser sublimation of alloy's components // *Computer Optics*. 2011. V. 35, no. 2. P. 175-179. (In Russ.)
9. Murzin S.P., Osetrov E.L., Nikiforov A.M. Welding of the high-temperature strength and heat-resistant nickel basis alloys by pulse laser radiation // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2008. V. 10, no. 3. P. 884-886. (In Russ.)
10. Meshkov Yu.Ya., Gertsriken D.S., Mazanko V.F. Mechanism of accelerated mass transfer in metals under pulse loading // *Metal Physics and Advanced Technologies*. 1997. V. 16, no. 4. P. 431-433.
11. Gertsriken D.S., Ignatenko A.I., Mazanko V.F., Mironova O.A., Fal'Chenko Yu.V., Kharchenko G.K. Determining the duration of mass transfer and the temperature of metal subjected to pulsed deformation // *Physics of Metals and Metallography*. 2005.

V. 99, no. 2. P. 187-193.

12. Pogorelov A.E., Ryaboshapka K.P., Zhuravlyov A.F. Mass transfer mechanism in real crystals by pulsed laser irradiation // *Journal of Applied Physics*. 2002. V. 92, no. 10. P. 5766-5771.

13. Kazanskiy N.L., Murzin S.P., Osetrov Y.L., Tregub V.I. Synthesis of nanoporous structures in metallic materials under laser action // *Optics and Lasers in Engineering*. 2011. V. 49, no. 11. P. 1264-1267.

14. Murzin S.P. Exposure to laser radiation for creation of metal materials nanoporous structures // *Optics and Laser Technology*. V. 48. P. 509-512.

15. Murzin S.P., Mezhenin A.V., Osetrov E.L. Calculation of temperature fields in

constructional materials in the program complex star-cd // *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN* 2008. V. 10, no. 3. P. 767-771. (In Russ.)

16. Kazanskiy N.L., Murzin S.P., Klotchkov S.Yu. Formation of the required power exposure in the laser materials processing using radiation focusators // *Computer Optics*. 2005. No. 28. P. 89-93. (In Russ.)

17. Murzin S.P., Kazanskiy N.L. Laser-aided formation of nanoporous structures in metal materials with the application of DOE-based optical systems. In: *International Conference on Lasers, Applications, and Technologies (LAT 2013)*; 2013, June 18-22; Moscow, Russia. Paper no. LFI3.

About the author

Murzin Serguei Petrovich, Doctor of Science (Engineering), Professor of the Department of Power Plant Automatic Systems, Head of the Research & Education Center of Laser Systems and Technologies,

Samara State Aerospace University. E-mail: murzin@ssau.ru. Area of Research: laser technology and nanotechnology, laser physics and optics.