

УДК 621.7

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ЛАЗЕРНОЙ СУБЛИМАЦИИ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2011 С. П. Мурзин, Е. Л. Осетров, В. И. Трегуб

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

Формирование нанопористых металлических материалов, имеющих перспективы применения в двигателестроении для создания повышенных антифрикционных свойств поверхностных слоёв сопряженных деталей пар трения целесообразно осуществлять методом селективной лазерной сублимации. Интенсификация процессов лазерной сублимации возможна при повышении термически активируемой диффузии. При пониженном давлении сублимация нагретого материала происходит интенсивней, начиная с меньших температур.

*Интенсификация, процесс, сублимация селективная, воздействие лазерное, формирование, материал металлический, структура нанопористая.*

### Введение

Формирование нанопористых металлических материалов, имеющих перспективы применения в двигателестроении для создания повышенных антифрикционных свойств поверхностных слоёв сопряженных деталей пар трения целесообразно осуществлять методом селективной лазерной сублимации. Разработанный метод, экспериментальная отработка которого осуществлена на модельном сплаве системы Cu–Zn – латуни Л62, заключается в воздействии на металлические материалы типа твёрдый раствор лазерного излучения с высокой частотой следования импульсов [1-3 и др.]. Основным механизмом образования нанопористой структуры является сублимация компонента материала с более высокой упругостью паров [4, 5]. Формирование требуемой структуры достигается при реализации соответствующих температурно-скоростных режимов лазерной обработки [6-8].

В результате исследований методами электронной микроскопии выявлена структура и характер распределения пор в полученных материалах. Установлено, что в результате лазерного воздействия с высокой частотой следования импульсов в приповерхностном слое латуни Л62 образуется нанопористая структура. Внутри субзёрен формируется структура, содержащая достаточно равномерно распределенные нанопоры различных форм: от овальной, имеющей неровности в виде выступов и впадин, до неправильной. Средний размер таких пор составляет 30...40 нм. Поры часто соединяют-

ся между собой через сужения, имеются нанопоры канального типа шириной 10...20 нм и длиной более 100 нм. На границе субзёрен плотность нанопор выше, их форма и размеры более неравномерны, они, как правило, имеют достаточно сложную форму. Основную долю нанопор составляют поры преимущественно овальной формы со средним размером в диапазоне 40...60 нм, которые, объединяясь с порами канального типа шириной до 20...25 нм и длиной более 100 нм, образуют нанопористую сеть. Происходит образование разветвлённых нанопор, имеющих своеобразную дендритную структуру. Целесообразно выявить условия интенсификации процессов селективной лазерной сублимации для формирования нанопористых металлических материалов.

### Экспериментальная установка для определения влияния условий внешней газовой среды на интенсивность процессов лазерной сублимации

Интенсифицировать процессы селективной лазерной сублимации возможно, повысив термически активируемую диффузию компонента с высокой упругостью паров, для которой характерна экспоненциальная зависимость от температуры [9]. Однако с увеличением температуры и продолжительности нагрева при лазерной обработке на воздухе локальный перегрев приводит к окислению поверхности материала. В присутствии влаги и углекислого газа на поверхности металлического сплава возможно образование плёнки карбонатов. Образование оксидной, либо карбонатной плёнки

приводит к значительному повышению коэффициента поглощения лазерного излучения, что затрудняет осуществление регулируемого циклического воздействия на поверхность металлического материала. Дальнейшее увеличение толщины оксидной пленки препятствует сублимации компонента сплава с высокой упругостью паров, которая является основным условием образования нанопористой структуры в металлическом материале. Для разработки способов интенсификации формирования нанопористых структур металлических материалов лазерным воздействием путём повышения термически активируемой диффузии целесообразно определить влияние условий внешней газовой среды (окислительной, нейтральной) на интенсивность процессов селективной лазерной сублимации.

При использовании нейтральной газовой среды её роль сводится к защите металлических материалов от окисления. В этом случае вводимый в ёмкость нейтральный газ (аргон) вытесняет из неё кислород вместе с воздухом, т.е. парциальное давление кислорода в ёмкости становится меньше, чем в окружающей воздушной среде. Вакуум защищает металлы от окисления и может способствовать удалению с их поверхности оксидной пленки. При обработке в вакууме, в результате разряжения, парциальное давление кислорода становится ничтожно малым и, следовательно, уменьшается возможность окисления металлов.

На рис. 1 изображена схема устройства для определения влияния условий внешней газовой среды (окислительной, нейтральной) на интенсивность процессов селективной лазерной сублимации. Устройство содержит вакуумную камеру 1 и лазерную установку 2. При проведении экспериментальных исследований применялись:

- газовый CO<sub>2</sub>-лазер ROFIN DC 010 с длиной волны излучения 10,6 мкм и частотой следования импульсов до 5 кГц;

- лазерная установка ROFIN StarWeld Manual Performance, оснащённая Nd:ИАГ-лазером с длиной волны излучения 1,06 мкм.

Для проведения экспериментальных исследований использовалась вакуумная камера призматической формы объёмом ~0,03м<sup>3</sup>. Корпус вакуумной камеры выполнен из нержавеющей стали.

Вакуумная камера 1 снабжена форвакуумным насосом (NL) и диффузионным насосом (ND) с системой коммутации, содержащей клапаны V1 и V2. Для бесконтактного контроля температур в зоне лазерного воздействия применялся инфракрасный термометр 3. Имеется возможность использования блока 4 контроля температуры, содержащего элемент 5 контроля температуры, представляющий собой термопару или пирометрический датчик. Технологический объект 6 помещён в вакуумную камеру. Газовая среда подаётся через штуцер 7.

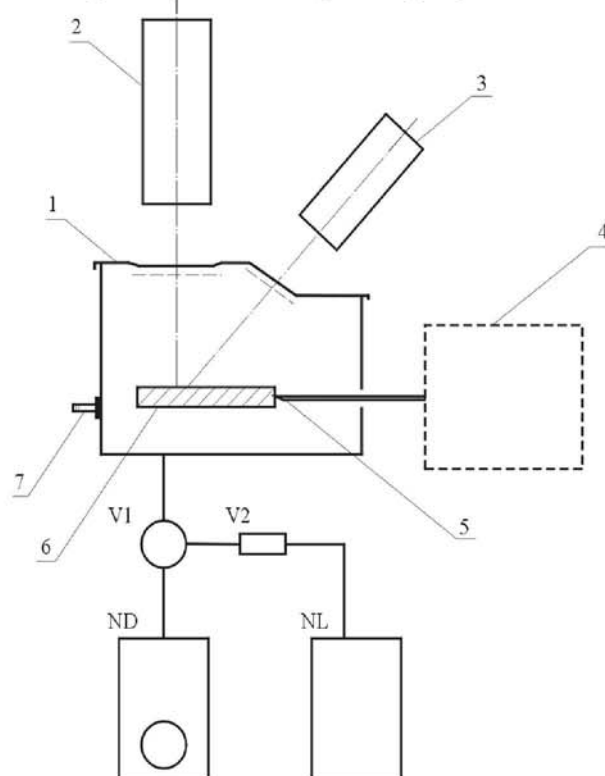


Рис. 1. Схема устройства для определения влияния условий внешней газовой среды (окислительной, нейтральной) на интенсивность процессов селективной лазерной сублимации: 1 – вакуумная камера; 2 – лазерная установка; 3 – инфракрасный термометр; 4 – блок контроля температуры; 5 – элемент контроля температуры; 6 – технологический объект; 7 – штуцер подачи газов

На участки выбранных форм и размеров технологического объекта осуществляют энергетическое воздействие лазерным излучением с высокой частотой следования импульсов. Для создания требуемого пространственного распределения мощности используются элементы дифракционной оптики (фокусаторы излучения). Внешний вид экспериментальной установки для определения влияния условий внешней газовой среды

(окислительной, нейтральной) на интенсивность процессов селективной лазерной сублимации представлен на рис. 2.

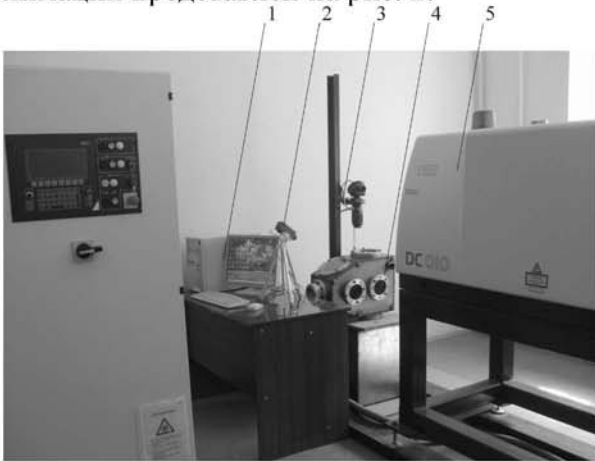


Рис. 2. Внешний вид экспериментальной установки для определения влияния условий внешней газовой среды (окислительной, нейтральной) на интенсивность процессов селективной лазерной сублимации: 1 – персональный компьютер; 2 – инфракрасный термометр «Кельвин-1300 ЛЦМ»; 3 – оптическая система; 4 – вакуумная камера; 5 – газовый CO<sub>2</sub>-лазер ROFIN DC 010

### Результаты экспериментальных исследований

При проведении экспериментальных исследований использовались образцы из сплава Л62 системы Cu–Zn с содержанием Zn ~38 %, являющегося однофазной структурой. Важным преимуществом использования данного сплава в качестве модельного при проведении экспериментальных исследований является то, что снижение концентрации цинка до уровня менее 20 % в поверхностном слое можно наблюдать визуально, т.к. латунь меняет свой цвет с исходного жёлтого на красный.

Тип внешней газовой среды – окислительная (воздух), нейтральная (аргон) и вакуум – оказывает достаточно сильное влияние на интенсивность процессов селективной сублимации. При обработке на воздухе одним из основных факторов, лимитирующих подвод тепловой энергии при осуществлении процессов селективной лазерной сублимации, является достаточно низкая температура начала интенсивного окисления поверхности образцов. Повышение температуры в зоне термического влияния приводит к интенсивному окислению поверхности металлического материала, которое подавляет процессы сублимации. Например, латуни при повышенных температурах не только

окисляются с поверхности, но и образуют зону внутреннего окисления из-за диффузии кислорода внутрь изделия. Реагируя со свободным и связанным кислородом, который содержится в парах воды и углекислом газе, пары цинка превращаются в распылённый оксид, который осаждается на холодных поверхностях в виде дисперсного порошка белого цвета. На поверхности латуни уже при  $T \cong 600$  К образуется оксидная пленка лимонно-жёлтого цвета, которая с повышением температуры переходит в белесовато-серую, характерную для оксида цинка, состоящую из кристаллов вытянутой игольчатой формы.

При обработке в нейтральной газовой среде, в качестве которой применен аргон, из-за недостаточного содержания в ней кислорода окислительные процессы минимальны. Отсутствие оксидной пленки облегчает сублимацию цинка, поэтому при нагреве латуни до  $T = 823$  К наблюдалась некоторая потеря массы металла – до 3 мг/(мм<sup>2</sup>ч). Однако наличие над металлическим материалом относительно плотной газовой среды значительно снижает интенсивность процессов сублимации по сравнению с обработкой в вакууме. При изотермической выдержке в среде аргона при температуре 723 К потери массы образцов не наблюдалось, сохранялась жёлтая блестящая поверхность образцов. То есть повышение давления газа окружающей атмосферы приводит к уменьшению скорости сублимации.

Изотермическая выдержка металлического материала в вакууме при высокой температуре приводит к сублимации компонента сплава с более высокой упругостью паров. При подводе дополнительной тепловой энергии частицы вещества мигрируют на поверхности твёрдой фазы из состояния с наибольшей прочностью связей в состояние с их меньшей прочностью, а затем в газовую фазу. Скорость сублимации обуславливается прежде всего скоростью разрушения кристаллов, а также скоростями переноса массы от поверхности твёрдой фазы. По мере протекания сублимации изменяются характеристики твёрдой фазы (толщина и пористость слоя, шероховатость поверхности и др.) и соответственно интенсивность тепло- и массообмена с газовой фазой. Максимальная скорость сублимационных процессов имеет место при их проведении в вакууме. При пониженном давлении сублимация нагретого

материала происходит интенсивней, начиная с меньших температур.

В начале изотермической выдержки в вакууме при высокой температуре количество сублимирующего из поверхностных слоёв сплава компонента с более высокой упругостью паров – цинка пропорционально времени, т.е. процесс контролируется скоростью сублимации. По мере развития процесса поверхность обедняется цинком, что обуславливает его перемещение из внутренних слоев к поверхности за счёт диффузии. С течением времени толщина слоя, через который происходит диффузионная доставка атомов цинка к поверхности, увеличивается и диффузия становится контролирующим фактором в протекании процесса сублимации. Диффузия атомов цинка к поверхности приводит к появлению градиента концентрации меди между поверхностным и внутренними слоями сплава. Наличие градиента вызывает встречный диффузионный поток атомов меди с поверхности во внутренние слои. Скорость диффузии компонентов латуни неодинакова. У цинка она выше, чем у меди. Вследствие этого концентрация вакансий в поверхностном слое в течение всего процесса будет поддерживаться выше равновесной. Содержание вакансий выше равновесного приводит к их коагуляции и образованию пор.

Поскольку границы зёрен и области, прилегающие к ним, более интенсивно обедняются компонентами с высокой упругостью пара, то пересыщение вакансиями и образование пор прежде всего будет развиваться на этих участках. Отдельные поры далее коагулируют в более крупные, соединяясь между собой, образуют поверхностные тоннельные поры, которые снижают не только прочность границ зёрен, но и оказывают влияние на объёмные свойства материала. Более интенсивное порообразование имеет место на участках, прилегающих к границам зёрен. Наблюдаются не только отдельные поры, но и тоннельные поры, пронизывающие большую часть обеднённого цинком приповерхностного слоя, как правило, расположенные около границ зерен.

#### **Заключение**

Интенсификация процессов лазерной сублимации возможна при повышении тер-

мически активируемой диффузии. Однако при лазерной обработке на воздухе локальный перегрев приводит к окислению материала. Разработана схема устройства и создана экспериментальная установка для определения влияния условий внешней газовой среды (окислительной, нейтральной) на интенсивность процессов селективной лазерной сублимации.

При проведении экспериментальных исследований использовались образцы из сплава Л62 системы Cu–Zn. Установлено, что тип внешней газовой среды оказывает достаточно сильное влияние на интенсивность процессов селективной сублимации. При обработке на воздухе одним из основных факторов, лимитирующих подвод тепловой энергии при осуществлении процессов селективной лазерной сублимации, является достаточно низкая температура начала интенсивного окисления поверхности образцов. Повышение температуры в зоне термического влияния приводит к интенсивному окислению поверхности металлического материала, которое подавляет процессы сублимации. При обработке в нейтральной газовой среде повышение давления газа окружающей атмосферы приводит к уменьшению скорости сублимации. Максимальная скорость сублимационных процессов имеет место при их проведении в вакууме. При пониженном давлении сублимация нагретого материала происходит интенсивней, начиная с меньших температур.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

#### **Библиографический список**

1. Мурзин, С.П. Создание нанопористых металлических материалов с применением лазерного воздействия [Текст] / С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров, Н.В. Трегуб [и др.] // Изв. Самар. науч. центра РАН, 2009. Т. 11, № 5. - С. 102-105.
2. Казанский, Н.Л. Применение фокусаторов излучения при формировании нанопористых структур твердокристаллических материалов [Текст] / Н.Л. Казанский, С.П. Мур-



зин, В.И. Трегуб [и др.]// Компьютерная оптика, 2007. Т. 31, № 2. -С. 48-51.

3. Казанский, Н.Л. Формирование лазерного излучения для создания наноразмерных пористых структур материалов [Текст] / Н.Л. Казанский, С.П. Мурзин, А.В. Меженин [и др.] // Компьютерная оптика, 2008. Т. 32, № 3. -С. 246-248.

4. Мурзин, С.П. Лазерное наноструктурирование металлических материалов с применением подвижных фокусаторов излучения [Текст] / С.П. Мурзин, В.И. Трегуб, А.В. Меженин [и др.]// Компьютерная оптика. 2008. Т. 32, № 4. -С. 353-356.

5. Мурзин, С.П. Разработка способа создания нанопористых металлических материалов со сквозными порами при лазерном воздействии [Текст] / С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров, Н.В. Трегуб, [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2009. Т. 13, № 4. -С. 96-100.

6. Мурзин, С.П. Исследования температурных полей в конструкционной стали при воздействии лазерных потоков, сформиро-

ванных фокусаторами излучения [Текст] / С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров // Компьютерная оптика. 2007. Т. 31, № 3. - С. 59-62.

7. Мурзин, С.П. Повышение равномерности глубины зоны образования нанопористых структур при формировании лазерного воздействия фокусатором излучения [Текст] / С.П. Мурзин, Е.Л. Осетров, Н.В. Трегуб [и др.] // Компьютерная оптика. 2010. Т. 34, № 2. -С.219-224.

8. Казанский, Н.Л. Оптическая система для проведения селективной лазерной сублимации компонентов металлических сплавов [Текст] / Н.Л. Казанский, С.П. Мурзин, В.И. Трегуб // Компьютерная оптика. 2010. Т. 34, № 4. - С. 481-486.

9. Мазанко, В.Ф. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций. [Текст]: в 2 т. / В.Ф. Мазанко, А.В. Покоев, В.П. Мионов [и др.] М.: Машиностроение-1; Самара: Изд-во Самар. ун-та, 2006. Т. 1: 346 с. Т. 2: 320 с.

## THE INTENSIFICATION OF SELECTIVE LASER SUBLIMATION PROCESSES FOR NANOPOROUS METAL MATERIALS FORMATION

© 2011 S. P. Murzin, E. L. Osetrov, V.I. Tregub

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

It's expedient to carry out formation of nanoporous metal materials, which have prospects of application in the propulsion engineering for creation of interfaced details blankets in tribological units with raised antifrictional properties, by the selective laser sublimation method. The intensification of laser sublimation processes is possible at increase of thermal-activated diffusion. At the lowered surrounding atmosphere gas pressure heated material's sublimation occurs more intensively, since smaller temperatures.

*Intensification, process, selective sublimation, laser influence, formation, metal material, nanoporous structure.*

### Информация об авторах

**Мурзин Сергей Петрович**, доктор технических наук, профессор кафедры автоматических систем энергетических установок, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет). Тел.: (846) 267-46-61. E-mail: [murzin@ssau.ru](mailto:murzin@ssau.ru). Область научных интересов: лазерные технологии и нанотехнологии, лазерная физика и оптика.

**Осетров Евгений Леонидович**, инженер, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский уни-

верситет). Тел.: (846) 267-46-61. E-mail: [murzin@ssau.ru](mailto:murzin@ssau.ru). Область научных интересов: лазерные системы и технологии, лазерная физика, нанотехнологии.

**Трегуб Валерий Иванович**, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии металлов и авиаматериаловедения, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет). Тел.: (846) 267-46-61. E-mail: [tvi\\_v@rambler.ru](mailto:tvi_v@rambler.ru). Область научных интересов: лазерные технологии, материаловедение.

**Murzin Serguei Petrovich**, Doctor of Engineering science, the professor, Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolyov (National Research University). E-mail: [murzin@ssau.ru](mailto:murzin@ssau.ru). Phone: (846) 267-46-61. Area of research: laser technology and nanotechnology, laser physics and optic.

**Osetrov Evgeniy Leonidovich**, the engineer, Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolyov (National Research University). E-mail: [murzin@ssau.ru](mailto:murzin@ssau.ru). Phone: (846) 267-46-61. Area of research: laser systems and technologies, laser physics, nanotechnologies.

**Tregub Valery Ivanovich**, Candidate of Engineering science, the associate professor, of Samara State Aerospace University named after academician S.P. Korolyov (National Research University). E-mail: [tvi\\_v@rambler.ru](mailto:tvi_v@rambler.ru). Phone: (846) 267-46-61. Area of research: laser technology, science of materials.