

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОГО СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В МЕТАЛЛИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

С.П. Мурзин, Е.Е. Кострюков, В.А. Глушечков, С.А. Афанасьев, М.В. Блохин
Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет) (СГАУ), Самара, Россия

Определено влияние исходного состояния поверхности на интенсивность образования пористой структуры в металлическом материале при лазерном воздействии. Исследовались две группы образцов из медно-цинкового сплава: с тонким оксидным слоем и после снятия данного слоя механической обработкой. Исследования морфологии поверхности образцов проводились методом электронной микроскопии. Определено, что центральная область лазерного воздействия на поверхности образцов из медноцинкового сплава с тонким оксидным слоем нагревается до температуры 500 °С не менее чем за 180 с. Формируется пористая структура с неоднородным распределением пор по поверхности. Удаление оксидного слоя механической обработкой предоставляет возможность значительно улучшить условия образования пор на поверхности металлических образцов лазерной обработкой, в результате чего образуется структура, в которой поры равномерно распределены по площади. При этом увеличение температуры до 500 °С в центре зоны термического влияния образцов происходит за 12...20 с, что способствует существенному повышению интенсивности образования пор. При использовании полученных материалов в качестве катализаторов увеличение их удельной поверхности предоставит возможность улучшения условий для гетерофазных химических и каталитических реакций, что повышает производительность катализа.

Ключевые слова: поверхность, структура пористая, формирование, материал металлический, воздействие лазерное.

Введение

Металлические материалы с высокой удельной площадью поверхности обладают рядом уникальных физических свойств, которые определяют основные области их применения при синтезе химических соединений с помощью катализаторов. Однако существующие методы и технологии синтеза таких металлических материалов имеют существенные технологические ограничения, а изготавливаемые изделия характеризуются относительно высокой стоимостью и пониженными механическими свойствами. В работах [1-3] определены условия формирования лазерным воздействием структур с высокой удельной площадью поверхности для катализаторов из металлических материалов. Проведены экспериментальные исследования по выявлению особенностей формирования структуры твердокристаллического материала типа двухкомпонентный твердый раствор, один из компонентов которого обладает более высокой упругостью пара. Установлено, что интенсивность образования пор, а также их форма и размеры обуславливаются температурно-скоростными режимами обработки, которые при воздействии импульсно-периодического излучения определяются величиной и распределением плотности мощности в пятне нагрева, а также длительностью воздействия и частотой следования импульсов [4-6]. Исследования структуры образцов показали, что в приповерхностном слое протекает образование пор, как одиночных, так и образующих разветвлённые каналы. В работах [7-10] определено, что основным механизмом образования данной структуры является известный механизм сублимации компонента сплава с более высокой упруго-

стью паров. В материале создается градиент концентраций, и в дальнейшем данный компонент сублимирует с поверхности в той мере, в какой будет обеспечена его диффузия к поверхности. Для целенаправленного изменения распределения плотности мощности воздействующего лазерного излучения используются элементы дифракционной компьютерной оптики - фокусаторы излучения [11-14]. Целью работы является определение влияния исходного состояния поверхности на интенсивность образования пористой структуры в металлическом материале при лазерном воздействии.

Результаты экспериментальных исследований

Для проведения исследований использовался технологический CO₂-слэб лазер ROFIN DC 010 с длиной волны излучения 10,6 мкм, частотой следования импульсов 2...5000 Гц и длительностью импульса 0,026...125 мс, имеющий диапазон регулирования выходной мощности 100...1000 Вт. Формирование лазерного излучения осуществлялось с помощью оптической системы на основе элемента дифракционной компьютерной оптики. Лазерное воздействие осуществлялось при следующих условиях: мощность лазера 330 Вт, частота импульсов 3 Гц, диаметр лазерного пятна на поверхности образца 16 мм. При частоте следования импульсов 3 Гц, на которой осуществлялись экспериментальные исследования, длительность импульса составляла приблизительно 85 мс. Для определения температуры поверхности образцов из медно-цинкового сплава Л62 применялся тепловизор FLIR SC7300, предоставляющий возможность проводить измерения температуры в диапазоне от 5 °С до 1500 °С. Прибор укомплектован InSb детектором инфракрасного диапазона длин волн в спектральном диапазоне 1,5...5,1 мкм.

Как показано в работе [15] на воздухе происходит образование тонкой оксидной плёнки в металлических материалах, которая предохраняет их от дальнейшего окисления. При этом толщина таких плёнок не превышает 2...5 нм. Исследовались две группы образцов размером 30×25 мм из медно-цинкового сплава латуни Л62 толщиной 50 мкм: с тонким оксидным слоем и после снятия данного слоя механической обработкой. Параметр шероховатости материала образцов Ra составлял 0,63 мкм. При шлифовании снимался слой до 2 мкм, шероховатость поверхности после обработки соответствовала исходной.

Исследования морфологии поверхности образцов из сплава системы Cu–Zn проводились методом электронной микроскопии с помощью прибора Philips 525 при ускоряющем напряжении 25 кВ. Растровый электронный микроскоп Philips 525, предназначенный для топографического и качественного фазового анализа поверхностей металлических и полупроводниковых материалов и полуколичественного элементного анализа, имеет следующие основные характеристики: диапазон ускоряющего напряжения пучка электронов 3...30 кВ; разрешение до 10 нм; минимальное увеличение 20 крат. В отличие от оптического, растровый электронный микроскоп обладает большей глубиной резкости, что позволяет изучать поверхность металлов, имеющих рельеф, а также пористые структуры.

Определено, что центральная область лазерного воздействия на поверхности образцов из медноцинкового сплава с тонким оксидным слоем нагревается до температуры 500 °С не менее чем за 180 с. Зависимость температуры центральной точки такого образца при ла-

зерном воздействию представлена на рисунке 1. Распределение температуры вдоль образца в момент времени $t=185$ с представлено на рисунке 2.

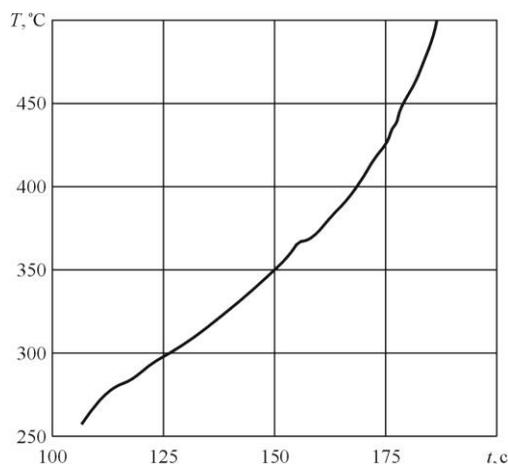


Рис. 1. Зависимость температуры центра зоны термического влияния на поверхности образца из медноцинкового сплава с тонким оксидным слоем при лазерном воздействии

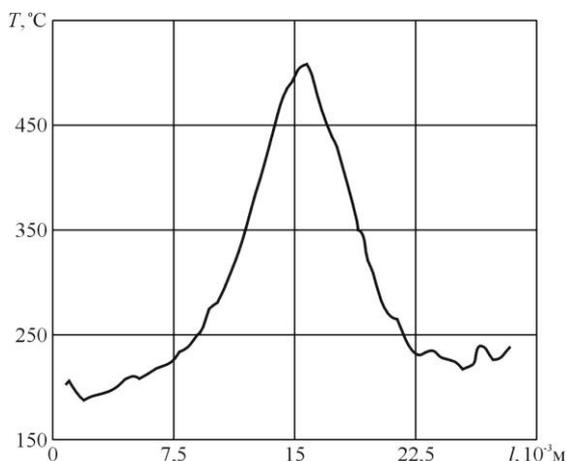


Рис. 2. Распределение температуры вдоль образца с оксидным слоем в момент времени $t=185$ с

Формируется пористая структура с неоднородным распределением пор по поверхности, представленная на рисунке 3. Зона термического влияния образцов с тонким оксидным слоем характеризуется наличием участков, на которых удельная площадь поверхности значительно снижается. Удаление оксидного слоя механической обработкой предоставляет возможность значительно улучшить условия образования пор на поверхности образцов лазерной обработкой. При этом увеличение температуры до 500 °C в центре зоны термического влияния образцов происходит за $12 \dots 20$ с, что способствует существенно повышению интенсивности образования пор. Образуется пористая структура, представленная на рисунке 4, в которой поры равномерно распределены по площади.

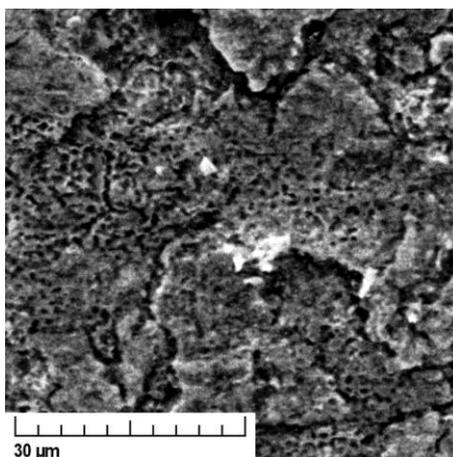


Рис. 3. Морфология поверхности образца с тонким оксидным слоем, которая до лазерного воздействия механической обработке не подвергалась

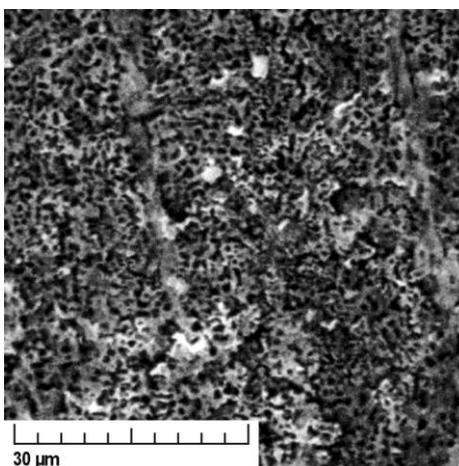


Рис. 4. Морфология поверхности образца после лазерного воздействия, с которой предварительно механической обработкой был снят оксидный слой

Для медьсодержащих сплавов с высокой удельной площадью поверхности достаточно реальными представляются перспективы их внедрения в качестве катализаторов. Каталитические свойства меди могут использоваться при синтезе альдегидов и кетонов из первичных и вторичных спиртов методом окисления и окислительного дегидрирования. Активность катализатора при гетерогенном (контактном) катализе, как правило, пропорциональна его удельной площади поверхности. Площадь доступной для взаимодействия с реагентами химических реакций поверхности полученных пористых материалов значительно превышает площадь сплошных твердых тел, при этом удельная площадь поверхности достигает $10^3 \text{ м}^2/\text{г}$. Оценку удельной площади поверхности осуществляли при анализе профилограмм, полученных с использованием аналитического сканирующего электронного микроскопа VEGA \\\ SB, Tescan, предоставляющего возможность проводить измерения профиля, площади и объема исследуемых объектов. Если в качестве катализаторов использовать нанопористые материалы, то их потенциальные возможности повышения активности могут не исчерпываться увеличением удельной поверхности. В этом случае атомы, находящиеся на поверхности и в приповерхностных слоях с высокой кривизной, могут влиять как на свойства самого материала, так и на свойства атомов и молекул, адсорбированных порами из окружающей среды.

Заключение

Таким образом, удаление оксидного слоя механической обработкой предоставляет возможность значительно улучшить условия образования пор на поверхности металлических образцов лазерной обработкой. При этом увеличение температуры до 500 °С в центре зоны термического влияния образцов происходит за 12...20 с. Образуется пористая структура в которой поры равномерно распределены по площади. При использовании полученных материалов в качестве катализаторов увеличение их удельной поверхности предоставит возможность улучшения условий для гетерофазных химических и каталитических реакций, что повышает производительность катализа. Наличие тонкого оксидного слоя при лазерном воздействии приводит к повышению температуры поверхности образцов из медноцинкового сплава до 500 °С не менее чем за 180 с, интенсивность образования пор значительно снижается. Формируемая пористая структура характеризуется неоднородным распределением пор по поверхности и наличием участков, на которых удельная площадь поверхности значительно снижается.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

Литература

1. Murzin S.P. Exposure to laser radiation for creation of metal materials nanoporous structures. *Optics & Laser Technology* – 2013. – Vol. 48. – P. 509-512.
2. Kazanskiy N.L. Synthesis of nanoporous structures in metallic materials under laser action. / N.L. Kazanskiy, S.P. Murzin, Ye.L. Osetrov, V.I. Tregub // *Optics and Laser Engineering*. – 2011. – Vol. 49(11). – P. 1264-1267.
3. Мурзин С.П. Разработка способов интенсификации формирования нанопористых структур металлических материалов селективной лазерной сублимацией компонентов сплавов. *Компьютерная оптика* – 2011. – № 35(2). – С. 175-179.
4. Murzin S.P. Применение фокусаторов излучения для создания металлических нанопористых материалов с высокой удельной площадью поверхности лазерным воздействием. / С.П. Мурзин, В.И. Трегу́б, А.А. Мельников, Н.В. Трегу́б // *Компьютерная оптика*. – 2013. – № 37(2). – С. 226-232.
5. Murzin S.P. Определение условий интенсификации лазерным воздействием процессов массопереноса в твёрдой фазе металлических материалов. *Компьютерная оптика*. – 2015. – № 39(3). – С. 392-396.
6. Murzin S.P. Formation of nanoporous structures in metallic materials by pulse-periodic laser treatment. *Optics & Laser Technology*. – 2015. – Vol. 72. – P. 48-52.
7. Murzin S.P. A study of vibration characteristics and determination of the conditions of nanopores formation in metallic materials during laser action. / S.P. Murzin, E.V. Shakhmatov, A.A. Igolkin, L.F. Mусаakhunova // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 106. – P. 266-271.
8. Murzin S.P. Influence of conditions of the samples fixation on the intensity of the nanoporous structure formation in the metallic material by laser action with thermocycling. / S.P. Murzin, A.N. Kryuchkov // *Procedia Engineering*. – 2015. – Vol. 106. – P. 272-276.
9. Murzin S.P. Синтез нанопористых структур металлических материалов циклическим упруго-пластическим деформированием при лазерном воздействии с применением фокусаторов излучения. *Компьютерная оптика*. – 2014. – № 38(2). – С. 249-255.
10. Murzin S.P. Метод синтеза композиционных наноматериалов металл/оксид импульсно-периодическим лазерным воздействием. *Компьютерная оптика*. – 2014. – № 38(3). – С. 469-475.
11. Golovashkin D.L. Solving diffractive optics problems using graphics processing units. / D.L. Golovashkin, N.L. Kasanskiy // *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. – 2011. – Vol. 20(2). – P. 85-89.

12. Kazanskiy, N.L. Research & education center of diffractive optics / N.L. Kazanskiy // Proceedings of SPIE. – 2012. – Vol. 8410. – Art. No. 84100R.
13. Kazanskiy N.L. Computer-aided design of diffractive optical elements. / N.L. Kazanskiy, V.V. Kotlyar, V.A. Soifer // Optical Engineering. – 1994. – Vol. 33 (10). – P. 3156-3166.
14. Doskolovich, L.L. Comparative analysis of different focusators focusing into a segment / L.L. Doskolovich, N.L. Kazanskiy, V.A. Soifer // Optics and Laser Technology. – 1995. – Vol. 27(4). – P. 207-213.
15. Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты / Ю. Н. Михайловский; под. ред. Ю. Н. Михайловского – М.: Металлургия, 1989. –101 с.