Матеріалознавство модифікованої поверхні
Лекція: Технології оброблення матеріалів лазерними методами

Галина Толстолуцька

Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій
ННЦ «Харківський фізико-технічний інститут» НАН України, Харків 61108, Україна

2017/2018

Бурхливий розвиток лазерів з ультракороткими імпульсами відкриває нові застосування і можливості для прецизійної обробки матеріалів на відміну від використання традиційних лазерів.

Наразі технології обробки матеріалів ультракороткими лазерними імпульсами широко використовуються у світі для виробництва і створення складних 2-х і 3-х мірних мікро- і наноструктур у металах, напівпровідниках, прозорих матеріалах, полімерах тощо.

Лазерні технології для отримання мікро- і наноструктур на поверхні металів і сплавів важливі для різноманітних застосувань: під час виробництва приладів опто- і наноелектроніки, у технологіях зберігання інформації, у методиках з управління механічними та оптичними властивостями твердих тіл, у біомедичних застосуваннях, а також для наукових досліджень (фотонні кристали, плазмонні пристрої тощо).

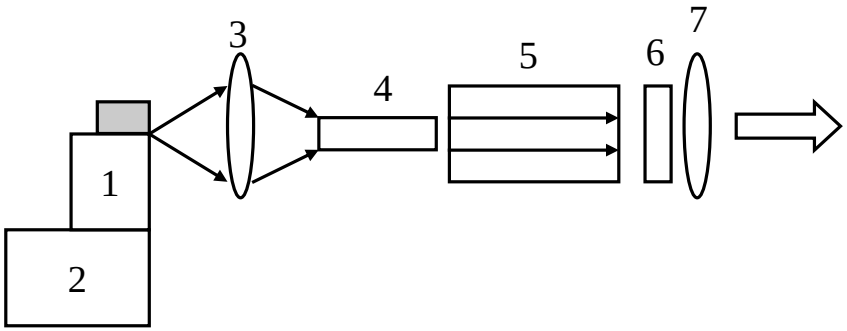


Схема твердотільного лазера з діодним накачуванням: 1- напівпровідниковий лазер, 2- термоелектричний холодильник, 3- фокусувальна оптика, 4- кристал YAG:Nd, 5- акустооптичний модулятор, 6- вихідне дзеркало, 7- коліматор

Наноструктурний стан за цих методів досягається в тонких поверхневих шарах металевих матеріалів або виробів, отриманих за традиційними технологіями, шляхом взаємодії речовини з лазерним випромінюванням високої щільності.

Використовується імпульсне лазерне випромінювання з щільністю енергії $10^3...10^{10}$ Вт/см^2 і часом імпульсу $10^{-2}...10^{-9}$ с. Під дією лазерного опромінення поверхневий шар матеріалу товщиною 0,1...100 мкм дуже швидко розплавляється і потім твердне зі швидкостями охолодження $10^4...10^8$ К/с.

При цьому основна маса металевого матеріалу внаслідок короткочасності термічного впливу не нагрівається і забезпечує високі швидкості тепловідведення. Високі швидкості охолодження дають змогу досягати отримання нанокристалічної або навіть аморфної структури. В останньому випадку нанокристалічний стан отримують за допомогою проведення додаткової контрольованої кристалізації під час термообробки.

Лазерне легування або лазерна імплантація пов'язана з додатковим введенням в поверхневий шар, що оплавляється, легуючих речовин. Таке введення може проводитися як завдяки попередньому нанесенню тонкої плівки легувальної речовини на поверхню оброблюваного матеріалу, так і завдяки інжекції частинок порошку (зокрема, наночастинок) у струмені газу в зону впливу лазерного випромінювання. **При цьому легування може переслідувати дві основні цілі:**

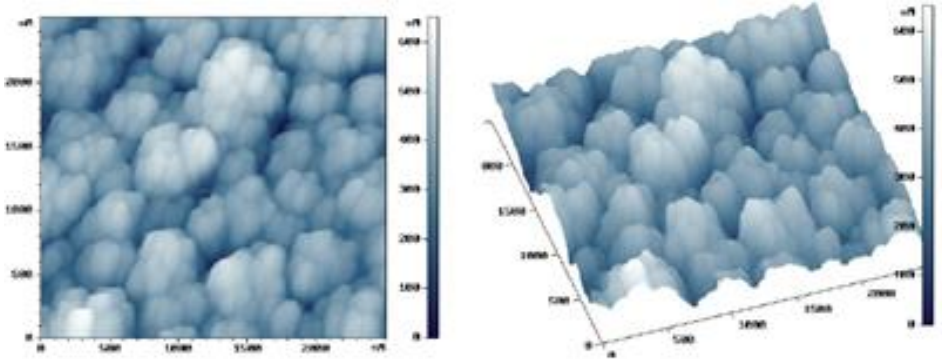
1. створення на поверхні модифікованого шару з хімічним складом і, отже, властивостями, що відрізняється від основного металу;
2. полегшення формування наноструктурного або аморфного стану при затвердінні оплавленого поверхневого шару.

Технології прямого лазерного мікро- і наноструктурування здійснюються під дією одного лазерного пучка, безпосередньо спрямованого на поверхню об'ємного матеріалу або плівки. При цьому утворення наномасштабних поверхневих структур відбувається без переосадження частинок, що розлетілися, без використання різних екранувальних масок, а також без використання інтерференції декількох лазерних променів.

Після закінчення впливу лазерного імпульсу розплав швидко кристалізується за рахунок тепловідведення в глиб зразка. Через надвисокі швидкості охолодження (10^9К/с і більше) розмір кристалітів, що утворюються під час охолодження, може бути порівнянним із міжатомною відстанню.

У випадку якщо швидкість охолодження перевищує швидкість кристалізації, то можливе утворення **аморфної структури**.

Процеси створення дрібнодисперсної кристалічної або аморфної поверхневої структури під впливом лазерних імпульсів, тривалістю від мілісекунд до наносекунд отримали в літературі назву "**лазерне стеклування**".



AFM изображение поверхности Si_3N_4 после обработки 500 F2 UV 25 ns лазерными импульсами с плотностью энергии ~0,6 J/cm^2. Типичный размер кристаллитов 100-150 nm и 400-600 nm

Для оптимізації режиму лазерного наноструктурування необхідно знати час і швидкість нагріву та охолодження, об'єм рідкої та кристалічної фаз, а також уміти визначати середній розмір кристалітів.

При цьому слід пам'ятати, що всі перераховані параметри залежать від параметрів лазерного імпульсу і термодинамічних характеристик матеріалу.

Фундаментальні процеси кристалізації металу з розплаву в умовах надвисоких швидкостей охолодження наразі розглянуті не достатньою мірою. Особливо це стосується процесів кінетики і динаміки поведінки розплаву під час фемтосекундного лазерного впливу на метали. У разі фемтосекундного впливу процес нагріву і плавлення матеріалу відбувається за істотно нелінійних і нерівноважних умов.

Однак кінетика процесу охолодження розплаву після закінчення дії лазерного імпульсу надкороткої тривалості в остаточному підсумку визначається швидкістю відводу тепла всередину матеріалу, яка для металів може становити величину порядку 10^{11} - 10^{12} К/с. Це означає, що може бути застосовна теплова модель, яка використовується при класичному розгляді кінетики процесів кристалізації з розплаву за рахунок термофлуктуаційного зародження і розвитку зародків нової фази.

Технології прямого лазерного мікро- і наноструктурування можуть також здійснюватися в режимі лазерної абляції

Лазерна абляція (англ. laser ablation) - метод видалення речовини з поверхні лазерним імпульсом.

За низької потужності лазера речовина випаровується або сублімується у вигляді вільних молекул, атомів та іонів, тобто над поверхнею, що опромінюється, утворюється слабка плазма, зазвичай у цьому разі темна, така, що не світиться (цей режим часто називають лазерною десорбцією).

За щільності потужності лазерного імпульсу, що перевищує поріг режиму абляції, відбувається мікровибух з утворенням кратера на поверхні зразка і плазми, що світиться, разом із твердими і рідкими частинками, що розлітаються (аерозолю). Режим лазерної абляції іноді також називається лазерною іскрою (за аналогією з традиційною електричною іскрою в аналітичній спектрометрії).

Лазерне парофазне осадження (ЛПО або PLD - pulsed laser deposition) - це процес швидкого плавлення та випаровування матеріалу мішені внаслідок впливу на нього високоенергетичного лазерного випромінювання, з подальшим перенесенням у вакуумі розпиленого матеріалу від мішені до підкладки та його осадження.

Опис методу лазерної абляції (ЛА)

Детальний опис механізму ЛА є дуже складним, сам механізм охоплює процес абляції матеріалу мішені з лазерним опроміненням, розвиток плазмового факела з вмістом іонів і електронів з високою енергією, а також кристалічний ріст самого покриття на підкладці.

Процес ЛА загалом можна розділити на чотири етапи:

1. взаємодія лазерного випромінювання з мішенню - абляція матеріалу мішені та створення плазми;
2. динаміка плазми - її розширення;
3. нанесення матеріалу на підкладку;
4. зростання плівки на поверхні підкладки.

Кожен із цих етапів має вирішальне значення для фізико-механічних і хімічних параметрів покриття.

Видалення атомів з об'єму матеріалу здійснюється випаровуванням маси речовини на поверхню.

Відбувається первісна емісія електронів та іонів покриття, процес випаровування за своєю природою є термічним.

Глибина проникнення лазерного випромінювання в цей момент залежить від довжини хвилі лазерного випромінювання і показника преломлення матеріалу мішені, а також пористості та морфології мішені.

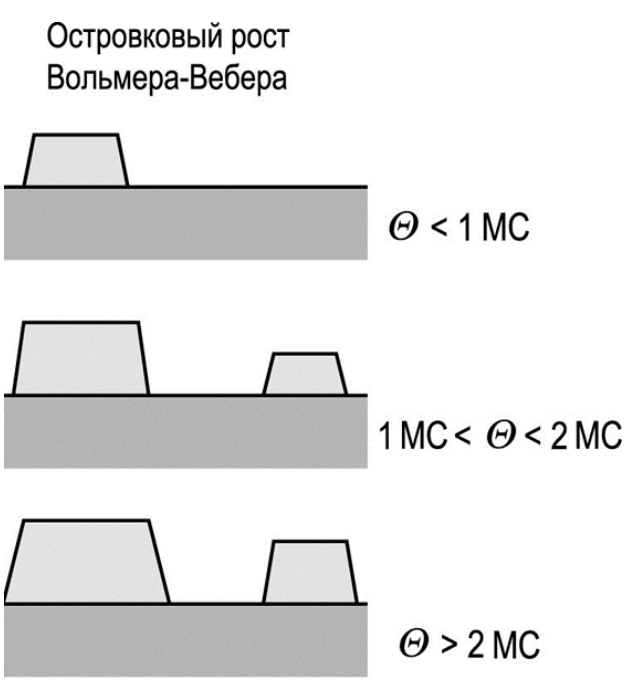
Технологічно важливі параметри ЛА

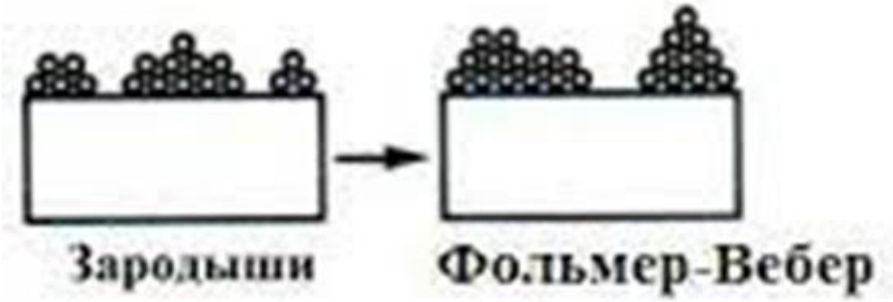
Можна виокремити основні важливі технологічні параметри ЛА, що впливають на ріст і фізико-механічні та хімічні властивості плівок при нанесенні матеріалу на підкладку:

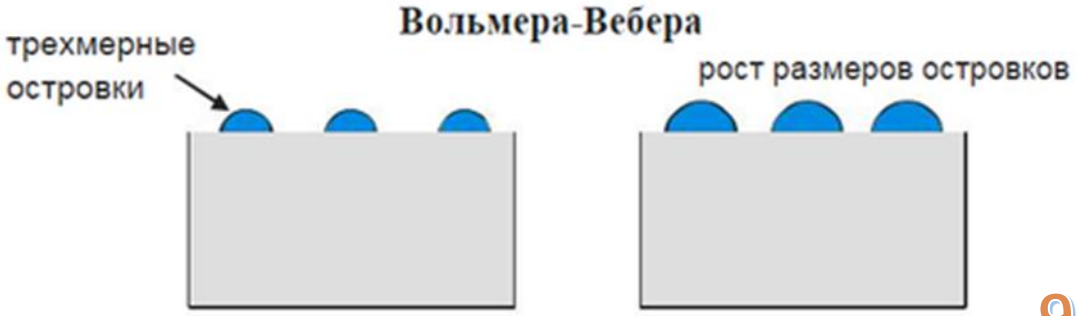
- **параметри лазера** - фактори, від яких в основному залежить щільність енергії (Дж/см2). Енергія і швидкість абляційних частинок залежить від щільності енергії лазера. Від цього, в свою чергу, залежить ступінь іонізації абляційного матеріалу і стехіометрія плівки, а також швидкість осадження і зростання плівки.
- **температура на поверхні** - температура поверхні має великий вплив на щільність нуклеації (перша за часом настання стадія фазового переходу, утворення основної кількості частинок нової, стабільної фази, що стійко ростуть). Як правило, щільність нуклеації зменшується з підвищенням температури підкладки. Так само від температури підкладки може залежати шорсткість покриття.
- **стан поверхні підкладки** - зародження і ріст покриття залежить від стану поверхні: попередня обробка (хімічна обробка, наявність або відсутність оксидної плівки тощо), морфології та шорсткості поверхні, наявність дефектів.
- **тиск** - від робочого тиску в камері системи напилення залежить щільність нуклеації, і як наслідок морфологія і шорсткість покриття, а також параметри тиску впливають на стехіометрію поверхні. Так само можливе перерозпилення матеріалу з підкладки назад у камеру за деяких параметрів лазера і тиску.

Три механізми росту плівок, які підходять для іонно-плазмових вакуумних методів:

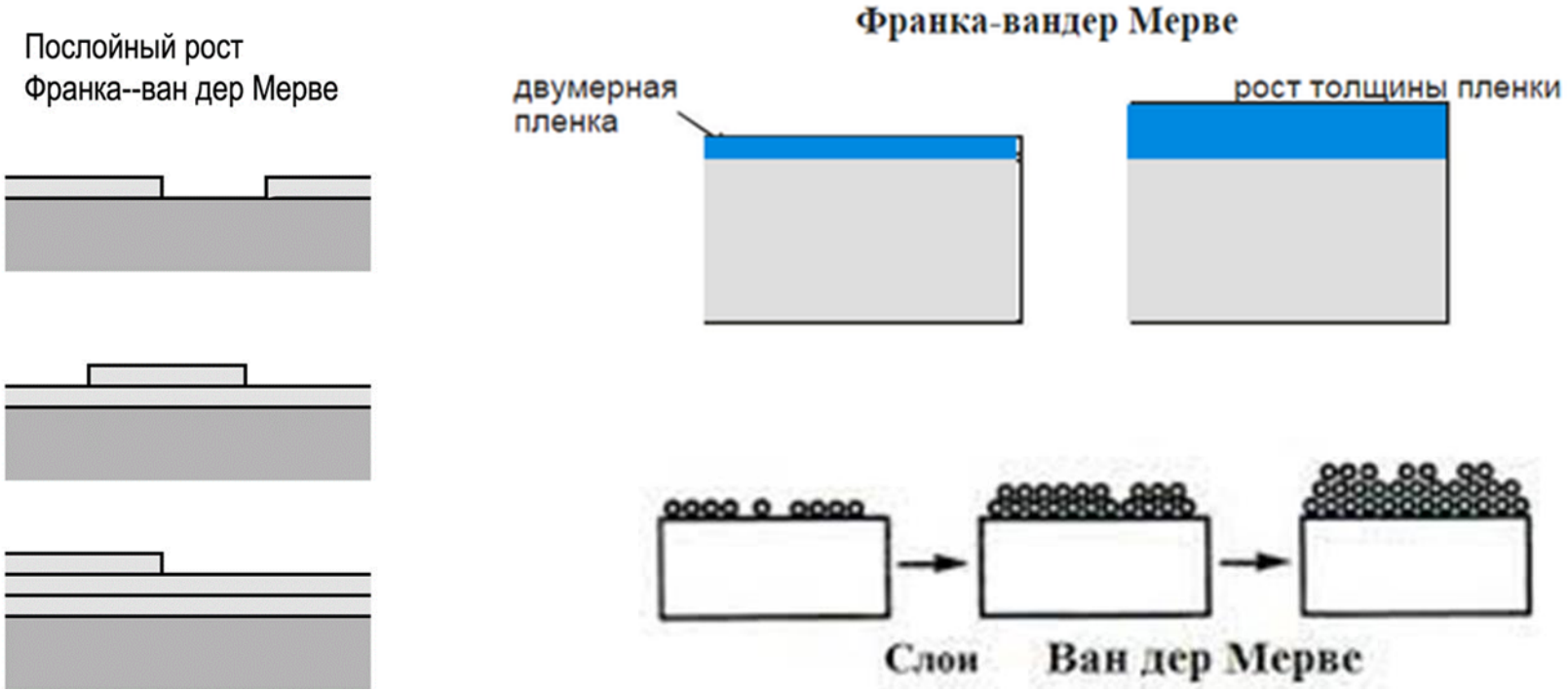
- **Зародковий механізм росту Вольмера-Вебера**: реалізується на атомно гладких гранях досконалого кристала, якими є грані з малими індексами Міллера. Ріст плівок у цьому випадку відбувається через початкове утворення двовимірних або тривимірних зародків, які надалі розростаються в суцільну плівку на поверхні підкладки. Острівцевий ріст за механізмом Вольмера-Вебера відповідає ситуації, коли атоми плівки сильніше пов'язані між собою, ніж із підкладкою. У цьому випадку тривимірні острівці зароджуються і ростуть прямо на поверхні підкладки.







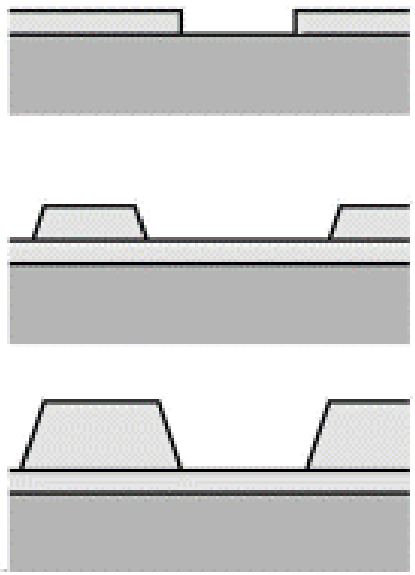
Шаруватий механізм зростання Франка - ванн - дер - Мерве: реалізується за наявності на поверхні підкладки сходинок, джерелом, яких є, зокрема, природна шорсткість граней з великими індексами Міллера. Ці грані подаються у вигляді сукупності атомних сходинок, утворених ділянками щільноупакованих площин з малими індексами Міллера. Пошарове зростання за механізмом Франка-ван дер Мерве належить до випадку, коли атоми плівки сильніше пов'язані з підкладкою, ніж один з одним. У результаті цього ріст наступного шару не починається, поки не завершено формування попереднього, тобто має місце суворо двовимірний ріст.



Механізм Странського-Крастанова: є проміжним механізмом росту між пошаровим і острівцевим ростом.

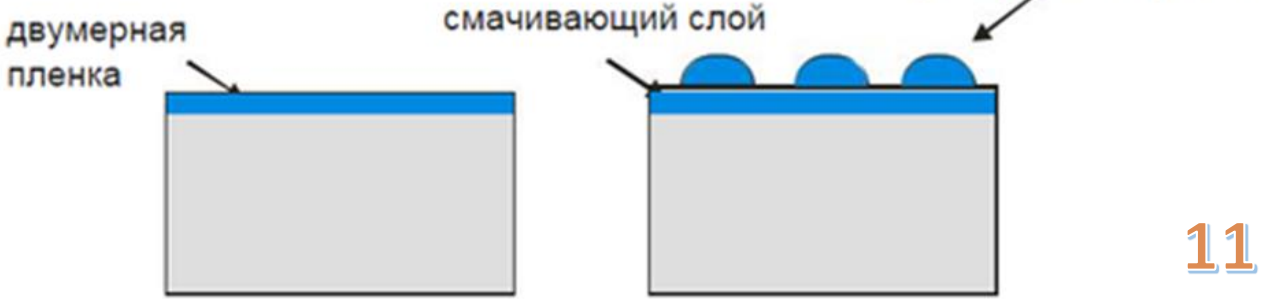
Він полягає в тому, що спочатку на поверхні йде ріст за пошаровим механізмом, потім після утворення змочувального шару (товщиною в один або кілька моноатомних шарів) відбувається перехід до острівцевого механізму росту. Умовою реалізації такого механізму є значна (на кілька відсотків) неузгодженість постійних ґрат матеріалу, що осаджується, і матеріалу підкладки.

Послойный-плюс-островковый рост Странского-Крастанова



Странский-Крастанов

Странского-Крастанова образование и рост трехмерных островков



До переваг лазерних методів відносяться:

- висока швидкість осадження (> 10^{15} атом·см$^{-2}$·с$^{-1}$);

- швидке нагрівання й охолодження осаджуваного матеріалу (до 10^{10} К·с$^{-1}$), що забезпечує утворення метастабільних фаз;

- безпосередній зв'язок енергетичних параметрів випромінювання з кінетикою зростання шару;

- можливість конгруентного випаровування багатокомпонентних мішеней;

- суворе дозування подачі матеріалу, зокрема багатокомпонентного з високою температурою випаровування;

- агрегація в кластери різного розміру, заряду і кінетичної енергії (10 - 500 еВ), що дає змогу проводити селекцію за допомогою електричного поля для отримання певної структури осаджуваної плівки.

Метод лазерної абляції має певні труднощі:

- Одна з них пов'язана з отриманням плівок речовин, які слабко поглинають (оксиди різних речовин) або відбивають (низка металів) лазерне випромінювання у видимій і близькій ІЧ-області спектра.

- Суттєвим недоліком методу є низький коефіцієнт використання матеріалу мішені, оскільки його інтенсивне випаровування відбувається з вузької зони ерозії, яка визначається розміром фокальної плями (~10^{-2} $см^2$), і внаслідок цього невелика площа осадження (~10 $см^2$). Значення коефіцієнта корисного використання матеріалу мішені під час лазерного напилення становить 1 - 2 % і менше.

- Утворення кратера в зоні ерозії та його поглиблення змінює просторовий кут розльоту речовини, внаслідок чого погіршується однорідність плівок, як за товщиною, так і за складом, а також виводить мішень з ладу, що особливо характерно для високочастотного напилення (частота слідування імпульсів близько 10 кГц). Підвищення однорідності плівок і збільшення терміну служби мішені вимагає використання швидкісної системи (~1 м/с) плоскопаралельного сканування мішені, що дає змогу уникнути перекриття сусідніх фокальних плям і, як наслідок, локального перегріву мішені та утворення на ній глибоких кратерів, що, однак, істотно ускладнює конструкцію внутрішньокамерного пристрою і сам процес напилення.

Лазерна модифікація поверхні

- **Поліпшення властивостей поверхні матеріалу (зносостійкості, термостійкості, твердості, корозійної стійкості**), поряд із традиційними методами модифікації (хімічне травлення, загартування, плазмова обробка, ударне зміцнення), останнім часом дедалі частіше здійснюють методами лазерної модифікації, як-от загартування, легування, наплавлення поверхні, хімічне або фізичне осадження покриттів із газової фази.
- **Товщина обробленого шару може становити від сотень нанометрів до кількох міліметрів.** Процес лазерної модифікації поверхні здійснюється шляхом сканування поверхні матеріалу лазерним пучком.
- ***Головні переваги технології лазерної модифікації поверхні*** (поряд із загальними перевагами лазерних технологій оброблення матеріалів):

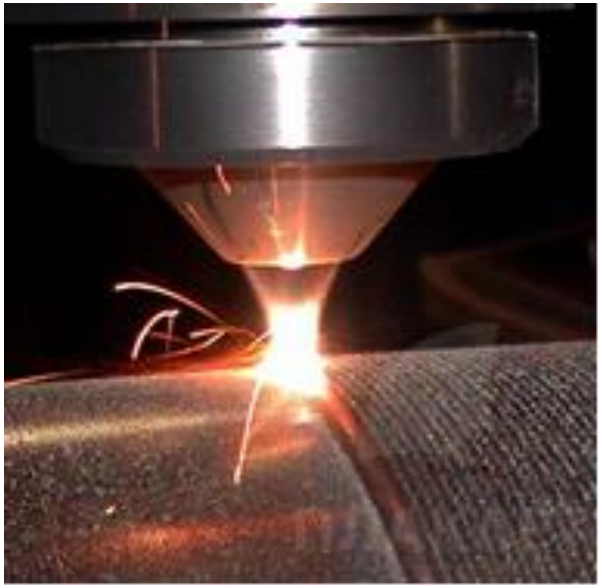
- **локальність оброблення**, можливість оброблення важкодоступних ділянок, хімічна чистота;
- **контрольованість товщини оброблення**;
- **мінімальне фінішне доведення** (або повна його відсутність);
- **можливість дистанційного контролю та автоматизації процесу**;
- **мала пористість** створеного поверхневого шару;
- **висока продуктивність процесу**;
- **висока працездатність створюваних матеріалів**.

Практичне застосування процеси лазерної модифікації поверхні
знайшли для таких операцій, як зняття старої фарби; поверхневе текстурування; плакування електродів; зміцнення робочих поверхонь інструментів (різців, свердел, пилок, бурових головок, матриць, пуансонів, штампів); наплавлення клапанів двигунів і лопаток турбін; загартування поверхонь, що труться, деталей машин (поршнів, циліндрів, доріжок підшипників, колінвалів тощо).

Лазерне наплавлення - ефективний метод відновлення старих або підвищення міцності нових деталей машин і механізмів. З його допомогою можна створити нові функціональні властивості наплавлюваної поверхні.
Лазерне наплавлення створює на поверхні виробу плакучий шар із порошкового матеріалу з проплавленням його за допомогою лазерного променя. Він має низку переваг перед іншими джерелами нагрівання:

- дозована енергія;
- можливість локальної обробки поверхні;
- відсутність термічних поводок, мінімізація зони термічного впливу (ЗТВ);
- можливість обробки деталей великих габаритів завдяки високій продуктивності наплавлення;
- швидкий нагрів і охолодження наплавлюваного матеріалу;
- утворена ультрадисперсна структура покриття ефективно протистоїть процесам корозії та ерозії;
- можливість обробки на потрібну глибину;
- мінімальне перемішування основного і наплавлюваного матеріалу.

Лазерне наплавлення застосовується в разі, якщо ЗТВ має бути мінімальною. Такій обробці піддаються хрестовини карданного вала (жорсткий допуск на перпендикулярність осей) і сорочки вала (тонкостінна).



Процес лазерного наплавлення на тіло обертання

- Лазерне наплавлення може використовуватися для обробки особливо схильних до зносу деталей з великими габаритами.
- Лазерне наплавлення може використовуватися в разі, якщо твердість шару, що наплавляється, має перебувати в межах 70 HRC. Таким чином, обробляються стабілізатори буріння нафтових свердловин.
- Недоліками інших видів наплавлення є високі тепловкладення, які ведуть до термічних повідків виробу.

Питання для контролю

1. За якої обробки утворюється аморфна структура, механізм її утворення?

2. Лазерна модифікація поверхні та її практичне застосування.

3. Чи може лазерна абляція застосовуватися для тонкого технічного оброблення поверхонь і нанотехнології?

4. Чому лазерне наплавлення застосовується при обробці хрестовини карданного вала і сорочки вала?

5. Які цілі переслідує лазерне легування або лазерна імплантація?

6. Які етапи мають вирішальне значення для фізико-механічних і хімічних параметрів покриттів, нанесених методом ЛА?