

А.Р. ФАДАНИЯН (ИРАН), М.П. ПАТАПОВИЧ

ПРОЦЕССЫ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЛЕГКОПЛАВКИМИ МИКРОДОБАВКАМИ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ ИХ МОЩНЫМИ СДВОЕННЫМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

The formation process of the surface plasma under the effect of high-power double laser pulses on the surface of aluminum alloys containing easily-melted microadditions has been studied using the method of multichannel laser atomic-emission spectrometry (LSS-1 Spectrometer). It has been demonstrated that parameters of the plasmochemical process and alloy-surface modification may be controlled by changes in both the energy density of incident laser radiation and in the delay of the second-pulse arrival. It has been found that, owing to the use of double laser pulses (with interpulse time from 1 to 10 μ s), sodium and calcium are almost completely evaporated from the surface by a few pulses. The obtained results are substantiated and interpreted.

При воздействии мощного импульса пучка электронов, ионов, фотонов на материал слой его поверхности толщиной порядка пробега частиц ($1\div 100$ мкм) быстро нагревается до температуры фазовых переходов, например до температуры плавления. По окончании воздействия нагретый слой материала за счет теплопроводности быстро охлаждается путем отвода тепла в толщу материала. В результате происходит модификация поверхности: изменяется микроструктура – размер зерна уменьшается от сотен микрон до долей микрона (возможен переход в аморфное состояние) и фазовый состав (вероятно появление метастабильных фаз и соединений, которые при обычных методах термообработки материалов образоваться не могут), а также гомогенизируется фазовый состав, например, измельчаются и однородно распределяются карбиды в сталях [1].

Скорость нагрева и охлаждения зависит от свойств материала и параметров пучка. Скорость нагрева может достигать величины $\sim 10^{10}$ град/с. Максимальная скорость охлаждения ($\sim 10^8$ град/с) возможна при адиабатическом режиме облучения, когда энергия, вносимая пучком в материал, в течение длительности импульса остается в пределах поверхностного слоя.

Практически с самого момента появления мощных импульсных лазеров они оказались в центре внимания исследователей как источник высокоэнергетического излучения, при взаимодействии которого с поверхностью вещества возможно локальное испарение и одновременный анализ состава образовавшихся паров. Лазерное излучение можно эффективно сфокусировать на любой точке поверхности твердого тела, что позволяет получать информацию о пространственном распределении элементов, а также проводить модификацию поверхности за счет избирательного испарения той или иной компоненты сплава.

Так, например, при формировании интегральных микросхем в приборостроении необходимо создание электроизоляционных слоев на поверхности алюминиевых подложек, что возможно при анодировании и микродуговом оксидировании. Однако существующие технологии анодной, микродуговой и химической обработки поверхности конструкционных материалов используются в основном для технически чистого алюминия и не обеспечивают требуемых функциональных свойств оксидных покрытий ряда его сплавов (АМц, Д16, АК), содержащих легирующие компоненты [2].

В данной работе представлены результаты изучения процессов модификации поверхности алюминиевых сплавов, содержащих легкоплавкие и легкоиспаряемые элементы (типа Na, Ca), под воздействием мощных сдвоенных лазерных импульсов.

Многие вопросы, возникающие при создании оптимальных условий для проведения исследований приповерхностной плазмы при модификации поверхности сплавов и одновременного экспресс-анализа удаляемых с поверхности и остающихся элементов, могут быть эффективно решены при использовании лазерного многоканального атомно-эмиссионного спектрометра LSS-1. Источником возбуждения плазмы в спектрометре является двухимпульсный неодимовый лазер с регулируемой энергией и интервалом между импульсами (модель LS2131 DM). Лазер обладает широкими возможностями для регулировки как энергии импульсов (до 80 мДж), так и временного интервала между сдвоенными импульсами ($0\div 100$ мкс) излучения. Он может работать с частотой повторения импульсов до 10 Гц и максимальной энергией излучения каждого из сдвоенных импульсов до 80 мДж при длине волны 1064 нм. Длительность импульсов ≈ 15 нс. Временной сдвиг между сдвоенными импульсами может изменяться с шагом 1 мкс. Лазерное излучение фокусировалось на образец с помощью ахроматического конденсора с фокусным расстоянием 100 мм. Размер пятна фокусировки равен примерно 50 мкм. Используя расфокусировку, можно увеличить область обработки до 2 мм.

Как легко видеть, из указанных возможностей установки чисто эмпирический перебор столь многочисленных вариаций параметров требует слишком большого времени. Естественно, что в таких случаях важно провести фундаментальные исследования, позволяющие не просто интерпретировать и обобщать результаты опытов, но и определять важнейшие направления работы.

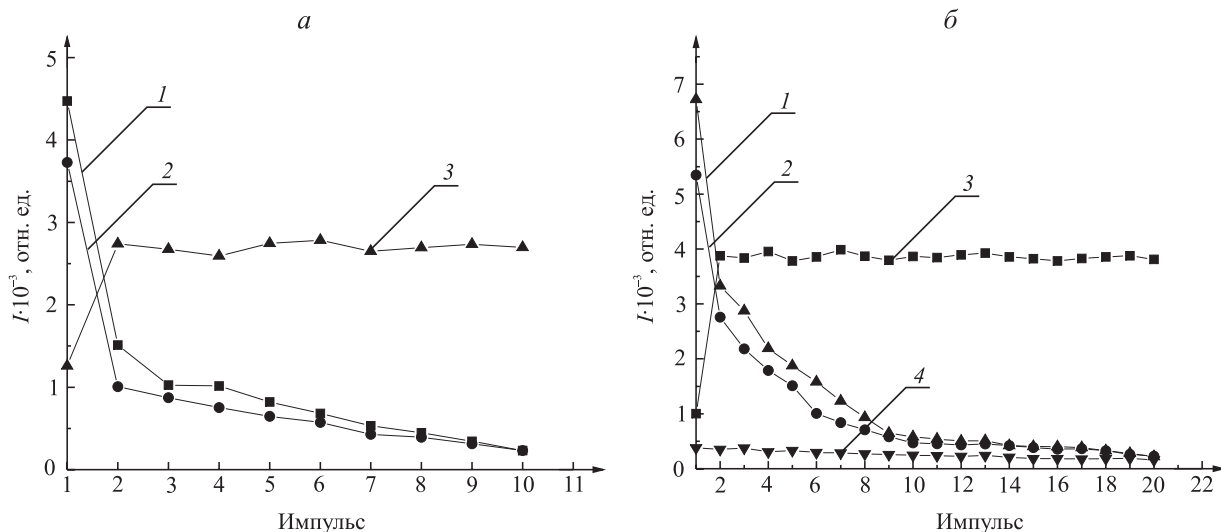


Рис. 1. Зависимость интенсивности линий натрия Na I ($\lambda = 588,95$ нм – 1; $\lambda = 589,59$ нм – 2), Al III ($\lambda = 569,65$ нм – 3) от номера импульса для временного интервала между импульсами $130 \div 136$ мкс и Na I ($\lambda = 588,95$ нм – 4) для интервала $130 \div 130$ мкс при энергиях импульсов 42 мДж (а) и 52 мДж (б)

В результате исследований установлено, что процессы взаимодействия излучения с поверхностью сплава существенно зависят от метода изменения падающей плотности мощности одиночного импульса. Так, при изменении плотности мощности падающего излучения ($20 \div 80$ мДж) при энергиях накачки $10 \div 15$ Дж скорость испарения натрия и кальция постепенно возрастает, в то время как в зависимости от размера пятна фокусировки наблюдается периодичность, связанная с энергией падающего излучения. При использовании режима двойных лазерных импульсов (временная задержка между импульсами от 0 до 20 мкс) результирующая картина плазмообразования и формирования поверхности еще более усложняется. Так, для Ca наблюдается определенная периодичность в выходе, в то время как натрий испаряется с поверхности практически полностью при воздействии первых 3–5 импульсов. В качестве примера на рис. 1 приведены зависимости интенсивности линий натрия и алюминия (как стандарта) от числа импульсов при различной энергии излучения и содержании Na $2 \cdot 10^{-4}$ % в алюминиевом сплаве АВ [3, 4]. На рис. 2 представлены аналогичные зависимости при содержании кальция $2 \cdot 10^{-3}$ %.

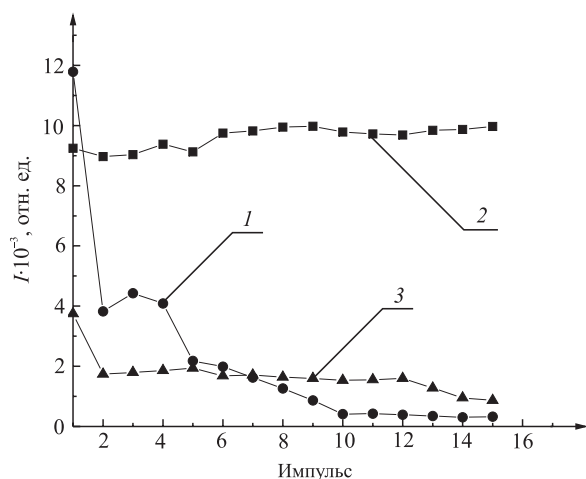


Рис. 2. Зависимость интенсивности линий кальция Ca II ($\lambda = 393,3$ нм – 1), Al I ($\lambda = 309,29$ нм – 2) для временного интервала между импульсами $130 \div 139$ мкс и Ca II ($\lambda = 393,3$ нм – 3) для интервала $130 \div 130$ мкс при энергии импульсов 42 мДж от номера импульса

Как видно из приведенных данных, результативность воздействия двойных импульсов для Ca в несколько раз, а для Na в несколько десятков раз выше, чем для одиночного импульса с удвоенной энергией. Известно, что интенсивность спектральных линий при пробое многокомпонентных паров в поле лазерных импульсов изменяется пропорционально стехиометрии состава газа и линейно возрастает с увеличением концентрации элемента [5]. При оптическом пробое паров, образовавшихся над поверхностью расплава, интенсивность аналитических линий элементов в спектре плазмы должна соответствовать их относительной концентрации, или стехиометрии состава паров.

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Большинство из легирующих компонентов образует с алюминием твердые растворы с ограниченной растворимостью, а также интерметаллиды типа CuAl_3 , MnAl_6 , CuMgAl_2 и т. д. Растворимость легирующих компонентов и интерметаллидов в алюминии изменяется с температурой, что позволяет путем термической обработки получать разнообразные структуры, характеризующиеся различным отклонением состояния сплава от равновесного [6].

Возможность поглощения лазерного излучения существенно зависит от состояния облучаемой поверхности. Для алюминиевых сплавов даже при идеально чистой и полированной до зеркального блеска поверхности всегда имеются факторы, связанные с неоднородностью самого сплава, наличием на ней различных химических соединений, отличающихся коэффициентами поглощения. Так, к примеру, коэффициент поглощения для Al_2O_3 на порядок больше, чем для металла. Типичные размеры островков окислов алюминия на поверхности составляют $1\div 10$ мкм. При наличии различных легирующих элементов в алюминиевых сплавах появляются более крупные частицы второй фазы. Микроструктура образцов алюминиевых сплавов типа Д16, АЛ содержит включения второй фазы состава Al_3Mg_2 , CuAl_2 , Mg_2Si . Эти частицы, внедренные в матрицу, имеют размеры порядка от единиц до нескольких десятков микрометров, что в принципе сопоставимо с размером точки фокусировки. Размеры, состав и плотность распределения частиц второй фазы на поверхности определяют оптическое поглощение падающего излучения, которое из-за различия коэффициентов отражения и поглощения становится неоднородным [6, 7].

Параметры (плотность, температура) плазмы, создаваемой лазерным пучком, сфокусированным на мишень, изменяются в пространстве. Взаимодействие лазерного излучения с такой плазмой характеризуется рядом специфических особенностей. Для анализа полученных результатов рассмотрим процесс взаимодействия лазерного излучения с образующейся плазмой [8].

Для расчета тепловых процессов при лазерной обработке необходимо учитывать специфику теплового источника на основе особенностей взаимодействия лазерного излучения с поверхностью обрабатываемого материала.

Комплексной характеристикой теплофизических свойств материалов является коэффициент температуропроводности $a = \lambda_T / c\gamma$, где λ_T – коэффициент теплопроводности, $c\gamma$ – объемная теплоемкость, который определяет скорость передачи тепловой энергии в материале. Для источника, равномерно распределенного по поверхности, глубина проникновения теплового потока может быть ориентировочно определена как $\delta = 2\sqrt{at}$, где t – длительность импульса. С помощью этой формулы можно найти глубину проникновения теплового потока в алюминиевый сплав ($a \approx 0,85 \text{ см}^2/\text{с}$ [9]) за время длительности лазерного импульса 15 нс, которая будет равна примерно $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ (2,3 мкм).

Для импульсного режима облучения, характеризуемого малым временем действия импульса, температура на поверхности зависит и определяется в первую очередь плотностью мощности

$$T(0, t) \approx 2q/(\lambda_T/\sqrt{at}/\pi),$$

где q – плотность мощности, λ_T – коэффициент теплопроводности.

Увеличение плотности мощности лазерного излучения ведет к тому, что температура поверхности мишени повышается и возрастает роль испарения. При плотности мощности поглощенного излучения более 10^6 Вт/см^2 в энергетическом балансе роль процесса испарения становится преобладающей по сравнению с теплопроводностью. Время, в течение которого температура достигает точки кипения t_k , определяется следующим выражением [10]:

$$t_k = (\pi/4)(\lambda_T \rho c / q_n^2)(T_k - T_0)^2,$$

где λ_T , ρ и c – теплопроводность, плотность и удельная теплоемкость материала соответственно, T_k – температура кипения, T_0 – температура окружающей среды, q_n – плотности мощности поглощенного излучения. Расчетное значение плотности мощности для достижения температуры кипения алюминия как основного компонента сплава при использовании соответствующих констант [9] для нашей длительности импульса примерно равно $5 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$.

Дальнейшее увеличение плотности мощности обычно сопровождается образованием низкотемпературной плазмы – порядка 10^4 К , в которой может поглощаться значительная часть энергии лазерного излучения [5, 7, 11, 12], что влияет как на эффективность абляционного процесса, так и на характеристики лазерного факела. Вследствие сильной температурной зависимости коэффициента поглощения низкотемпературной плазмы даже незначительное ее нагревание при поглощении части лазерной энергии способствует более эффективному поглощению последующей части лазерного им-

пульса. Это, в свою очередь, приводит к дальнейшему повышению температуры и лавинообразному развитию процесса поглощения.

Коэффициент поглощения света в плазме за счет обратнотормозного эффекта можно выразить следующей формулой:

$$\alpha = (n_0^2 / \sqrt{1 - n_0}) \alpha_c, \quad (1)$$

где n_0 – коэффициент преломления, а

$$\alpha_c = v_{ei} / c = 2,92 \cdot 10^{-6} z N_e T_e^{-3/2} \ln(1,53 \cdot 10^{10} T_e^{-3/2} N_e^{-1/2}),$$

где v_{ei} – частота электрон-ионных столкновений, z – средний заряд ионов, N_e и T_e – концентрация и температура электронов.

Величина α_c , как видно, не зависит от плотности плазмы, а зависит только от ее температуры. Анализ первой функции в уравнении (1) показывает, что максимальное значение обратнотормозного поглощения достигается в тех областях неоднородностей плазмы, в которых плотность близка к критической [8]. Реальная плазма практически всегда сильно неоднородна – в ней электронная плотность является функцией координаты; для одномерного случая $N_e = N_e(z)$. Главный вклад в интегральное поглощение дает слой, толщиной порядка $L_c = \alpha_c^{-1}$ непосредственно прилегающий к слою с критической плотностью.

Поскольку характерное время обмена энергией между электронами и ионами при типичных для нашего случая температуре (10^4 К) и плотности ионов (10^{19} см $^{-3}$) много меньше длительности импульсов (15 нс) [13], поглощенная энергия мгновенно и равновесным образом распределяется между всеми испаренными частицами.

На основании проведенных исследований и анализа опубликованных данных [14–18] можно предположить, что при одноимпульсной лазерной абляции мишени имеет место следующая картина эволюции плазмы. При воздействии одиночного лазерного импульса после испарения материала мишени его передним фронтом и образования плазмы при достаточно высоких интенсивностях излучения условия экранировки в плазме выполняются (посредством обратного тормозного поглощения излучения в первоначальном парогазовом облаке) и абляция поверхности прекращается. Вместе с тем быстрое испарение материала мишени приводит к резкому возрастанию давления, инициирующему ударную волну в окружающей атмосфере, на фронте которой происходит поглощение оставшейся части импульса лазерного излучения. Вообще, при лазерной абляции твердого тела в атмосфере можно выделить три основные области взаимодействия: поверхность мишени, эрозионную плазму, содержащую большую часть испаренного материала, и плазменную оболочку (фронт ударной волны) [18, 19]. В случае одиночного импульса большой плотности (10^9 – 10^{11} Вт/см 2) существенная часть его может экранироваться фронтом ударной волны и не проникает в область плазменного ядра.

Распределение температуры показывает, что в период воздействия наиболее горячая область плазмы находится непосредственно у поверхности и имеет относительно невысокую температуру – около 3 эВ [20]. Как было установлено, именно в этой области происходит выделение энергии лазерного излучения. Нагретая область с высокой плотностью, определяемой вылетающим с поверхности паром, приводит к формированию у поверхности зоны высокого давления (свыше 1000 атм), значительно замедляющей процесс испарения и обуславливающей небольшое число Маха на дозвуковой стадии испарения. Разлет облака идет преимущественно в перпендикулярном направлении от поверхности, скорость разлета в боковом направлении незначительна. После окончания воздействия ($t=15$ нс) картина в плазме становится существенно иной. Область с максимальной температурой и давлением смещается от поверхности, и ее разлет происходит не только в сторону внешних границ, но и в сторону поверхности мишени.

Наиболее важным параметром в теоретическом рассмотрении исследуемой задачи является глубина лазерного расплава, так как она в конечном счете и определяет состав поверхности. По окончании воздействия импульса или передней части импульса на мишень расплав продолжает свое продвижение в глубь материала вследствие избытка энтальпии, накопленной в слое расплава h_0 во время действия лазерного импульса, пока не достигнет в некоторый момент времени своей максимальной глубины h_1 . Исследования скорости пробоя плоской алюминиевой мишени, проведенные нами в работе [21], показали, что при воздействии одиночного импульса средняя скорость пробивки примерно равна 0,5 мкм/имп.

При использовании режима сдвоенных импульсов на первичные процессы плазмообразования будут накладываться процессы нагрева и испарения аэрозолей, нанокластеров, фракталов, образовав-

шихся при воздействии на поверхность объекта излучения первого импульса вторым. Общая черта всех моделей, описывающих пробой в аэродисперсных средах, – это нагрев и испарение аэрозольных частиц, ионизация образовавшихся паров. Большинство из них рассматривают аэрозольные частицы как фактор, облегчающий пробой за счет развития электронной лавины в продуктах разрушения частиц. Ударные и тепловые волны, образующиеся при пробое пылевой плазмы, будут воздействовать на поверхность образца в месте облучения, приводя к дополнительному нагреванию его при сжатии. Об этом, в частности, свидетельствуют экспериментальные результаты, полученные в наших исследованиях: средняя скорость пробивки при задержке второго импульса на 10 мкс достигает величины ≈ 7 мкм/имп., что больше чем на порядок превышает значение для моноимпульсного воздействия [21]. Отсюда следует, что средняя температура мишени в зоне облучения будет значительно выше, чем при моноимпульсном воздействии. В этом случае увеличение температуры приводит к активизации диффузионных процессов, и через время t распределение диффундирующей примеси по глубине x металла-растворителя определится уравнением [22]

$$C_i(x, t) = C_0[1 - x/(2\sqrt{Dt})],$$

где C_0 – исходная концентрация примеси в пробе, D – коэффициент диффузии.

Отсюда следует, что даже при небольшом увеличении температуры (на $50\div 100$ °C) и времени натрий и другие элементы с относительно низкой температурой кипения легко испаряются с поверхности с несколько большей глубины, чем при воздействии только света.

Исследования показали, что чем выше плотность распределения по поверхности частиц второй фазы, тем при более низких интенсивностях возникает плазма. Вблизи поверхности сплавов, содержащих в качестве компонентов легкоплавкие металлы, имеющие относительно низкие температуры кипения, – Na, Li, Zn, Ca, пробой эрозионного факела металлических атомарных паров происходит при небольшом превышении интенсивности лазерного излучения, необходимой для образования факела. При изменении площади фокусировки пятна количество микродефектов, к которым можно отнести и микрокристаллы зародышей кремния, окруженные натрием, также изменяется. При начальном размере пятна примерно 50 мкм количество таких микродефектов невелико. При увеличении пятна фокусировки в область облучения попадает все большее число микродефектов и порог пробоя воздуха у поверхности образца значительно понижается. На реальной поверхности всегда имеется совокупность дефектов, в связи с чем при конкретной форме лазерного импульса определенной длительности и крутизны переднего фронта всегда найдется дефект или группа дефектов, обеспечивающих получение затравочных центров кипения и испарения.

Исследование процессов эрозии и модификации поверхности натрийсодержащих алюминиевых сплавов показало, что воздействие сдвоенных лазерных импульсов приводит к тому, что на поверхности материала содержание натрия и кальция значительно уменьшается. Природа подобных процессов связана как с отличием физических свойств элементов, входящих в сложный по микроструктуре и составу образец, так и со взаимным воздействием сдвоенных лазерных импульсов на поверхность.

Следует отметить, что если под воздействием сдвоенных лазерных импульсов уменьшается поверхностная концентрация легкоплавких элементов и повышается чистота поверхностного слоя, то другие мощные пучки в большинстве случаев действуют в обратном направлении. Так, при модификации поверхностных слоев сплава Д16 сильнооточным релятивистским пучком электронов микросекундной длительности с плотностью мощности 10^9 Вт/см² установлено увеличение концентрации легкоплавких элементов (Na, Ca, Li и т. д.) в поверхностном слое почти в четыре раза [23].

Таким образом, выполненные спектроскопические исследования приповерхностной лазерной плазмы, образуемой вблизи поверхности твердого тела, содержащего микроколичество легкоплавких металлов (примесных или специально введенных), при воздействии на нее двух последовательных мощных лазерных импульсов показали, что концентрация их в поверхностных слоях уменьшается почти на порядок по сравнению с моноимпульсным воздействием. Следовательно, использование указанных режимов работы перспективно для модификации поверхности сплавов и чистых металлов с одновременной возможностью определения содержания удаляемых элементов с хорошей чувствительностью.

1. Григорьянц А. Г. Основы лазерной обработки материалов. М., 1989.

2. Чуфистов О. Е., Симцов В. В., Якушев Д. А. // Научная сессия МИФИ-2001: Сб. науч. тр.: в 14 ч. М., 2001. Ч. 9. С. 40.

3. Материалы в приборостроении и автоматике: Справ. / Под ред. Ю. М. Пятин. М., 1982.

4. Химический состав алюминия и алюминиевых сплавов: ГОСТ 4784-97.
5. Сухов Л. Т. Лазерный спектральный анализ. Новосибирск, 1990.
6. Металлы и сплавы: Справ. / Под ред. Ю.П. Солнцева. М., 2003.
7. Воробьев В.С. // УФН. 1993. Т. 163. № 12. С. 51.
8. Коротеев Н.И., Шумай И.Л. Физика мощного лазерного излучения. М., 1991.
9. Физические величины: Справ. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М., 1991.
10. Реди Дж. Промышленное применение лазеров. М., 1981.
11. Буримов В.Н., Жерихин А.Н., Попков В.Л. // Квант. электроника. 1996. Т. 23. № 1. С. 73.
12. Жерихин А.Н., Худобенко А.И., Вильямс Р.Т. // Квант. электроника. 2003. Т. 33. № 11. С. 975.
13. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. М., 1987.
14. Фадаиян А.Р., Воропай Е.С., Зажогин А.П. // Проблемы инженерно-педагогического образования в Республике Беларусь: Материалы 3-й Междунар. науч.-практ. конф., Минск, 23–24 окт. 2008 г. Мн., 2009. С. 351.
15. Бураков В.С., Боханов А.Ф., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. // Квант. электроника. 2003. Т. 33. № 12. С. 1065.
16. Зажогин А.П., Фадаиян А.Р. (Иран) // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2008. № 3. С. 15.
17. Воропай Е.С., Фадаиян А.Р., Ермалицкая К.Ф., Зажогин А.П. // НАНО-2009: Материалы Международ. конф. Екатеринбург, 2009. С. 245.
18. Букин О.А., Свириденков Э.А. и др. // Квант. электроника. 1997. Т. 24. № 8. С. 725.
19. Мажукин В.И., Носов В.В. // Там же. 2005. Т. 35. № 5. С. 454.
20. Биберман Л.М., Мицаканян А.Х., Якубов И.Т. // УФН. 1970. Т. 102. Вып. 3. С. 430.
21. Фадаиян А.Р. (Иран), Зажогин А.П. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2009. № 2. С. 12.
22. Уманский Я.С., Финкельштейн Б.Н. Физическое металловедение. М., 1955.
23. Уваров В.В., Клепиков В.Ф., Литвиненко В.В. // Вопр. атом. науки и техники. 2003. № 6. С. 120.

Поступила в редакцию 11.08.10.

Ахмад Реза Фадаиян – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор А.П. Зажогин.

Мария Петровна Патапович – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор А.П. Зажогин.