

01

## Влияние сфокусированного импульсного лазерного излучения на изменение состава и микротвердость поверхностных слоев системы $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$

© А.В. Жихарев<sup>1</sup>, В.Я. Баянкин<sup>1</sup>, И.Н. Климова<sup>1</sup>, С.Г. Быстров<sup>1</sup>, А.Ю. Дроздов<sup>1</sup>, Е.В. Харанжевский<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт УрО РАН,  
Ижевск, Россия

<sup>2</sup> Удмуртский государственный университет,  
Ижевск, Россия

E-mail: less@ftiudm.ru, eh@udsu.ru

(Поступила в Редакцию 6 октября 2014 г.)

Исследовано влияние сфокусированного импульсного лазерного излучения на изменение состава и микротвердость поверхностных слоев неравновесных медно-никелевых фольг с нанесенным слоем углерода в зависимости от числа импульсов лазера. Обнаружено изменение концентрации углерода и восстановление оксидов металлов подложки (медно-никелевой фольги) до чистых металлов на облученной стороне образцов во всех случаях лазерного воздействия. Зафиксировано снижение микротвердости облученной поверхности образцов от исходного состояния во всех случаях облучения. Предложены механизмы, позволяющие объяснить изменения, наблюдаемые в образцах в результате лазерного воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-02-96002\_p\_урал\_a).

### 1. Введение

Диффузия является одним из важнейших путей переноса вещества в металлах и оказывает влияние на многие происходящие в твердых телах процессы. Скорость и механизмы диффузии являются определяющими факторами в развитии тех или иных физико-химических процессов в металлах и сплавах. Понимание закономерностей диффузионных процессов позволит получать новые материалы с измененными свойствами, отличающимися от свойств в исходном состоянии [1].

Один из способов повышения диффузионной подвижности атомов в металлах и сплавах может быть связан с импульсным излучением лазера, работающего в режиме модуляции добротности. В данном режиме накопленную излучателем энергию можно реализовывать в виде коротких и мощных импульсов, обеспечивающих формирование упругопластических и ударных волн на облучаемой поверхности, а также образование в материале значительных градиентов температурных полей. Это может приводить к возникновению фазовых переходов и интенсивному массопереносу атомов облучаемого материала с поверхности во внутренние слои или перераспределению их в поверхностном слое [2–5].

В настоящей работе методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), сканирующей зондовой микроскопии и измерения микротвердости исследовано влияние числа импульсов лазера на особенности взаимодействия металлов подложки (медно-никелевой фольги) с нанесенным слоем углерода. При этом изучалось, как под действием сфокусированного лазерного излучения происходит изменение состава и

микротвердости облученного поверхностного слоя образцов.

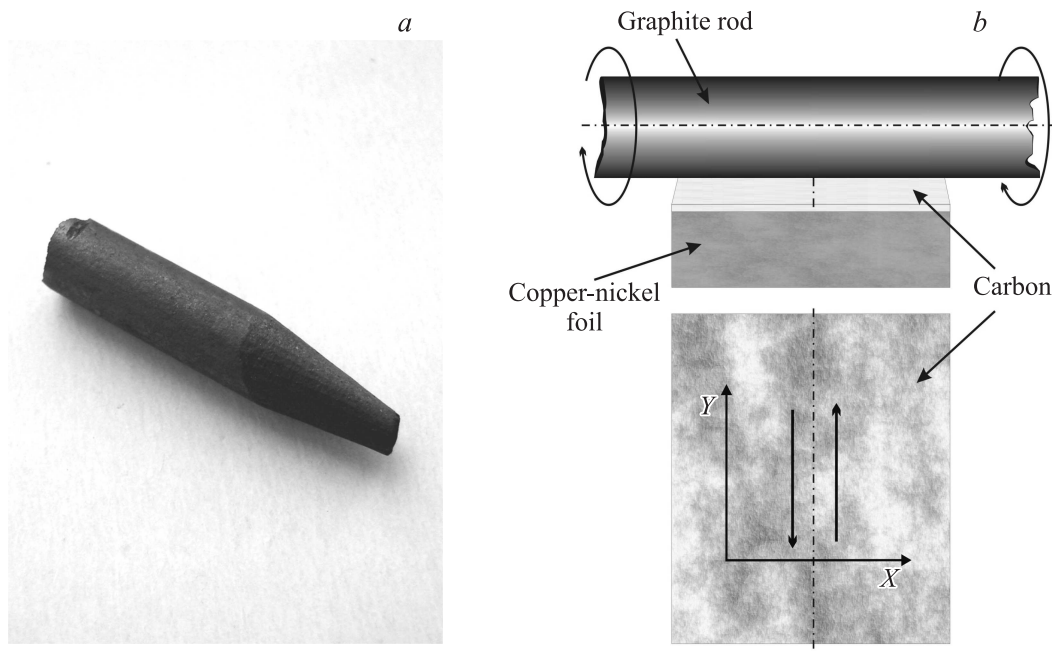
В процессе эксперимента медно-никелевая подложка находилась в неравновесном упругонапряженном состоянии. Причина исследования образцов в метастабильном состоянии связана с изучением поведения материалов, поверхностными свойствами которых можно управлять с помощью внешних энергетических воздействий. Получаемые в итоге результаты позволят в дальнейшем прогнозировать поведение системы при выбранных режимах лазерного излучения.

### 2. Объекты и методы исследования

В качестве исследуемого объекта использовалась двухкомпонентная система  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ . Выбор данной системы для тестовых образцов обосновывался в [6].

Исходный сплав состава 50 at.% Ni и 50 at.% Cu был изготовлен путем спекания чистых компонентов Cu (99.99%) и Ni (99.99%) в вакуумной индукционной печи в атмосфере аргона с последующей гомогенизацией и остыванием в печи. Полученный слиток сначала прокатывался в прутки, а затем — в ленту толщиной 1 см. Перед прокаткой поверхность слитка шлифовалась для снятия окалины. Для получения неравновесной фольги толщиной 50  $\mu\text{m}$  лента отжигалась и подвергалась холодной продольной прокатке. В результате фольга находилась в сильно неравновесном упругонапряженном состоянии. Концентрация дислокаций при степени деформации 70–80% могла достигать значений  $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  [7,8].

После прокатки фольги шлифовались, и на одну из сторон наносился углерод в виде графита. Нанесение



**Рис. 1.** Нанесение углерода на поверхность фольги ( $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ ). *a* — фотография части графитового стержня, *b* — схема нанесения графита на поверхность образцов.

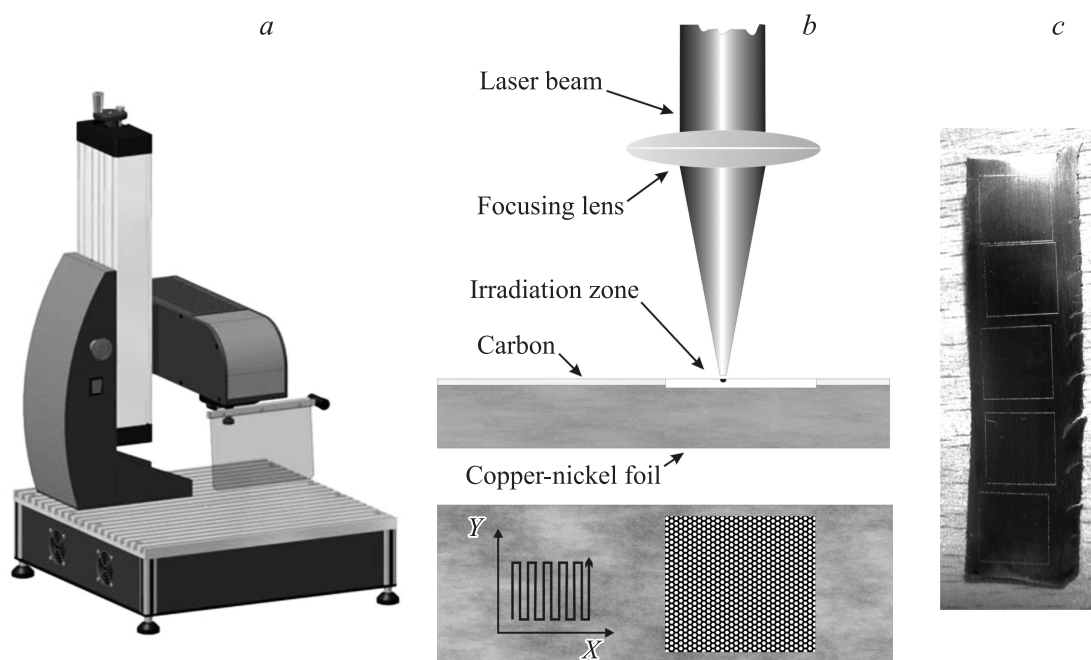
слоев углерода осуществлялось на воздухе накатыванием цилиндрической частью графитового стержня по поверхности ленты вдоль ее оси (рис. 1). Накатывание проводилось с нажимом на обкатываемую поверхность. В качестве графитового стержня использовался спектральный электрод диаметром 6 мм и длиной 200 мм марки ОСЧ-7-3. Такой спектральный электрод относится к углеграфитовым изделиям с высокой степенью чистоты, что является важным для исключения влияния примесей на результаты исследования.

Лазерное воздействие на образцы проводилось сфокусированным лучом лазера с той стороны фольги, куда был нанесен углерод. В качестве источника облучения использовался импульсный опволоконный иттербиевый лазер „Ldesigner F1“ (Ateko) (рис. 2, *a*). При этом образцы устанавливались в фокусе луча лазера. Облучалась область размером  $10 \times 10$  мм. Длина волны генерируемого излучения, согласно паспортным данным прибора равнялась  $1.064 \mu\text{m}$ . Выбор остальных перечисленных далее режимов излучения установки базировался на том, чтобы воздействие сфокусированного луча лазера не приводило к кратерообразованию на поверхности образцов. Для этого проводились тестовые испытания, по результатам которых был выбран режим излучения, при котором визуально на поверхности исследуемых образцов перестали появляться выжженные участки. При этом были специально помечены (выжжены) границы облученных областей с целью правильного выбора и выделения из ленты образца, облученного в определенном режиме, для его дальнейшего исследования (рис. 2, *c*).

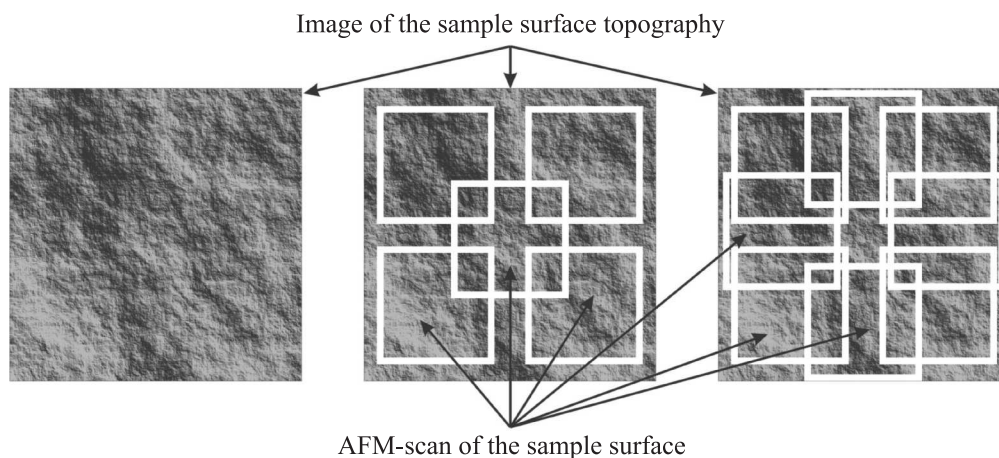
Режимы излучения лазерной установки „Ldesigner F1“ были следующими. Фокусное расстояние равнялось 250 мм. Диаметр фокального пятна  $36 \mu\text{m}$ . Плотность мощности лазерного излучения, подводимая к поверхности фольги во время действия импульса ( $q_f$ ), устанавливалась равной  $1.8 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$ . Число импульсов, приходящихся на точку, выбрали равным 1, 3, 5, 7, 9, 11, 15 и 20. Частота следования импульсов задавалась 20 kHz, а длительность импульса — 100 ns. Для того чтобы обработке подверглась вся выбранная зона облучения, шаг сканирования устанавливался таким же, как и диаметр фокального пятна (рис. 2, *b*). Скорость сканирования луча лазера подбиралась так, чтобы на область с размером, равным диаметру фокального пятна приходилось заданное число импульсов. Облучение проводилось в атмосфере аргона.

Элементный состав поверхностных слоев образцов до и после лазерного облучения исследовался методом РФЭС на спектрометре SPECS. Давление в камере спектрометра составляло  $10^{-7}$  Па. Спектры возбуждались  $\text{MgK}\alpha$ -излучением с энергией 1253.6 eV. Послойный анализ проводился с использованием травления поверхности образцов ионами аргона. Расчетная скорость травления составляла  $\sim 1 \text{ nm/min}$ . Относительная ошибка определения концентрации элементов была не более 5% от измеряемой величины.

Анализ топографии поверхности образцов до и после лазерного облучения был выполнен на сканирующем зондовом микроскопе „Solver P47 Pro“ (NT-MDT). Сканирование поверхности проводилось методом атомной силовой микроскопии (АСМ) в контактном режиме.



**Рис. 2.** Лазерное воздействие на систему  $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$ . *a* — изображение лазерной установки, *b* — схема сфокусированного лазерного воздействия на поверхность образцов, *c* — фотография части ленты из медно-никелевой фольги после облучения с различным числом импульсов лазера.

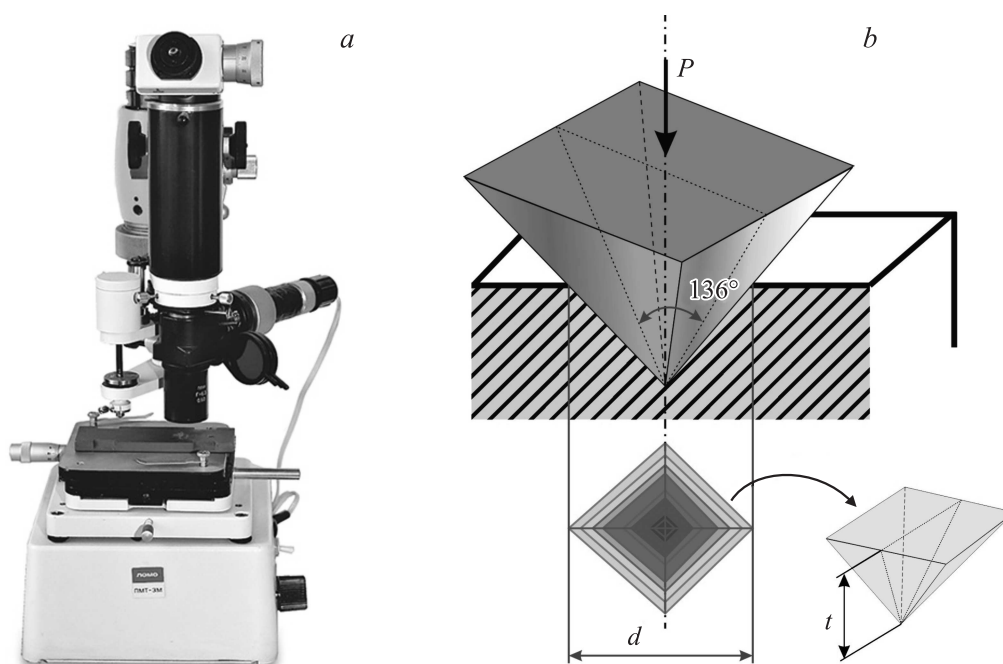


**Рис. 3.** Область измерения шероховатости рельефа поверхности образцов на АСМ-изображении.

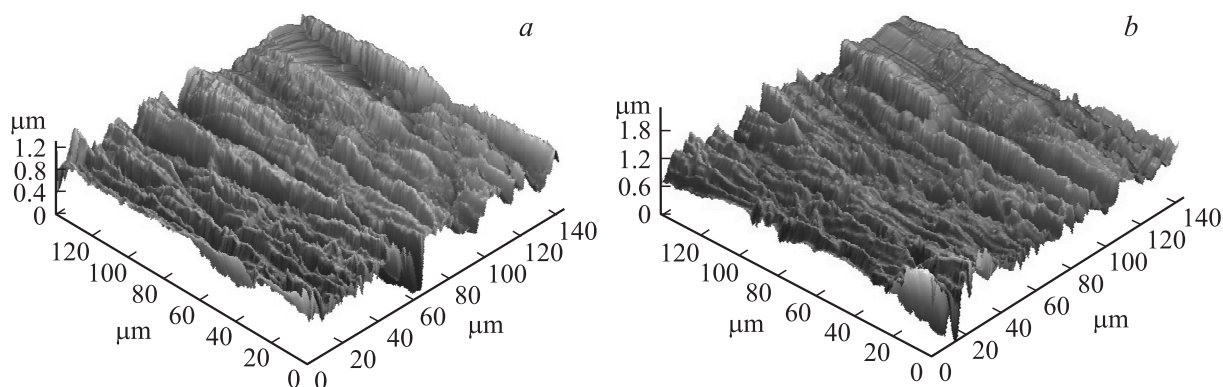
В результате сканирования поверхности каждого образца получено не менее десяти сканов его облученной области. Размеры сканов составляли  $140 \times 140 \mu\text{m}$ . Для получения численных значений параметров шероховатости поверхности образцов была проведена обработка сканов методом Roughness Analysis. Для этого использовалось специальное программное обеспечение, поставляющееся дополнительно к зондовому микроскопу, — Image Analysis v.2.1.2. Погрешность измерения шероховатости поверхности образца оценивалась путем усреднения значений шероховатости, полученных на различных сканах (рис. 3), и расчета среднеквадратического отклонения.

Кроме того, с помощью оптической видеосистемы сканирующего зондового микроскопа „Solver P47 Pro“ были получены фотографии рельефа поверхности всех образцов с разрешением  $1180 \times 950 \mu\text{m}$ .

Микротвердость образцов измерялась и рассчитывалась согласно ГОСТ 2999-75. Замеры проведены с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке в 10 g и выдержке под нагрузкой 5 s (рис. 4). С целью повышения достоверности получаемых данных проведено порядка десяти измерений микротвердости для каждого исследуемого состояния. Полученные результаты усреднялись, и рассчитывалось среднеквадратическое отклонение измеренных значений микротвердости.



**Рис. 4.** Измерение микротвердости образцов. *a* — фотография микротвердомера ПМТ-3, *b* — схема измерения микротвердости: *t* — глубина отпечатка, *d* — диагональ отпечатка.



**Рис. 5.** АСМ-изображения топографии поверхности образцов  $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$  до облучения ( $140 \times 140 \mu\text{m}$ ). *a* — поверхность образцов с нанесенным углеродом, *b* — без углерода.

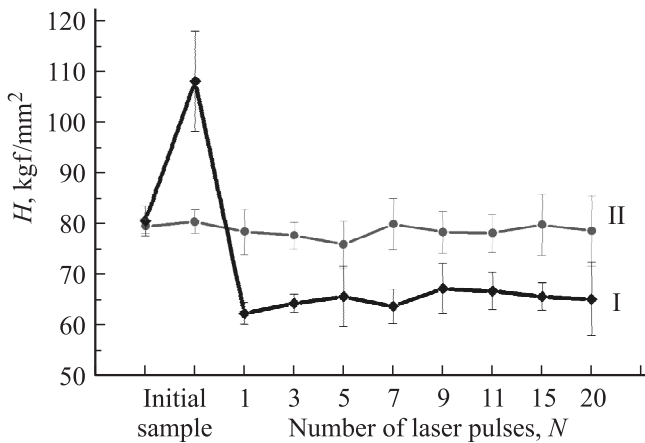
### 3. Результаты и обсуждение

3.1. Исходное состояние (до облучения). На микроуровне (АСМ-изображения) морфология поверхности образцов  $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$  до облучения представляет собой рельеф переменного профиля, подобно „гребенчатой“ структуре, но без резких перепадов высот (рис. 5). При этом явных визуальных отличий топографии поверхностей с углеродом и без него не наблюдалось. АСМ-анализ параметров шероховатости выявил среднюю высоту рельефа поверхности без углерода  $\sim 1.8 \mu\text{m}$  и среднеквадратическую шероховатость  $R_q \sim 158.2 \text{ nm}$ . Рельеф поверхности фольг с углеро-

дом представлял собой менее развитую поверхность: высота рельефа поверхности равнялась  $\sim 1.2 \mu\text{m}$ , а  $R_q \sim 133.1 \text{ nm}$ . Наблюдаемая разница в значениях шероховатости может быть следствием как частичного сглаживания микронеровностей поверхности фольги в результате накатывания углерода, так и заполнения впадин рельефа поверхности медно-никелевой фольги углеродом с образованием более равномерной поверхности.

Среднее значение измеренной микротвердости поверхности исходных медно-никелевых фольг до нанесения углерода составляло  $\sim 80 \text{ kgf/mm}^2$ . После нанесения углерода значение микротвердости увеличилось до  $108.3 \pm 4.9 \text{ kgf/mm}^2$  (рис. 6). Расчетная глубина про-





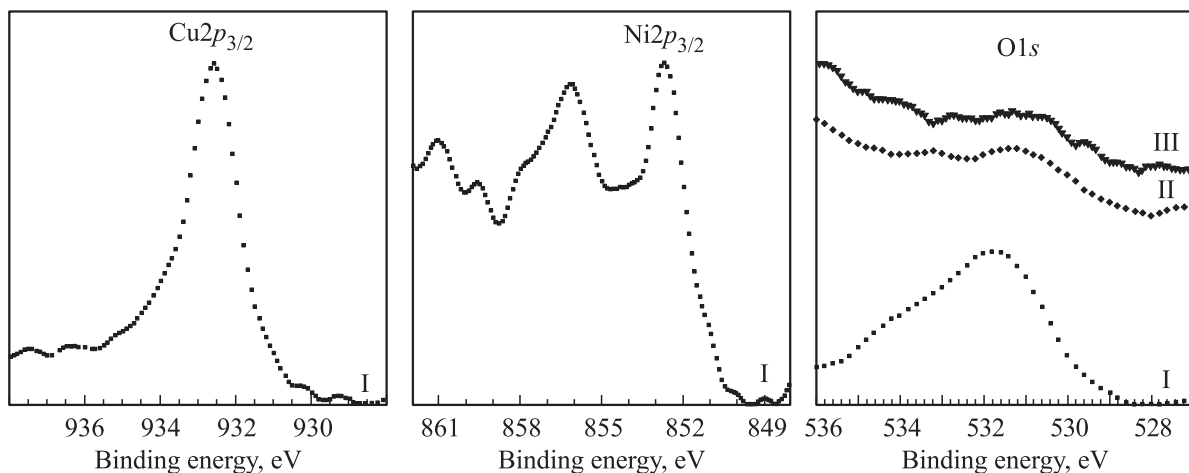
**Рис. 6.** Микротвердость поверхностных слоев образцов  $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$ . I — облученная сторона, II — необлученная сторона.

никновения индентора в образцы составила  $\sim 3 \mu\text{m}$ . Это значительно превышало толщину нанесенного слоя углерода, которая была менее  $1 \mu\text{m}$ . По данным РФЭС после нанесения углерода на фольги соединений металлов подложки с углеродом не обнаружено. Следовательно, повышение микротвердости может быть связано с изменением дефектной структуры поверхностного слоя подложки. Причиной этого могут быть те же процессы, что и при упрочнении металлических поверхностей вследствие холодной пластической деформации, возникающей из-за жесткого и упругого контакта между инструментом и обрабатываемой поверхностью [9]. Поскольку исходное состояние медно-никелевой фольги характеризуется как сильно неравновесное упругонапряженное, при контакте мягкоупругой фольги с достаточно твердым по сравнению с ней графитовым стержнем могло произойти перераспределение дефектов кристаллического строения фольги, сопровождающееся увеличением их числа в поверхностном слое. Такое перераспреде-

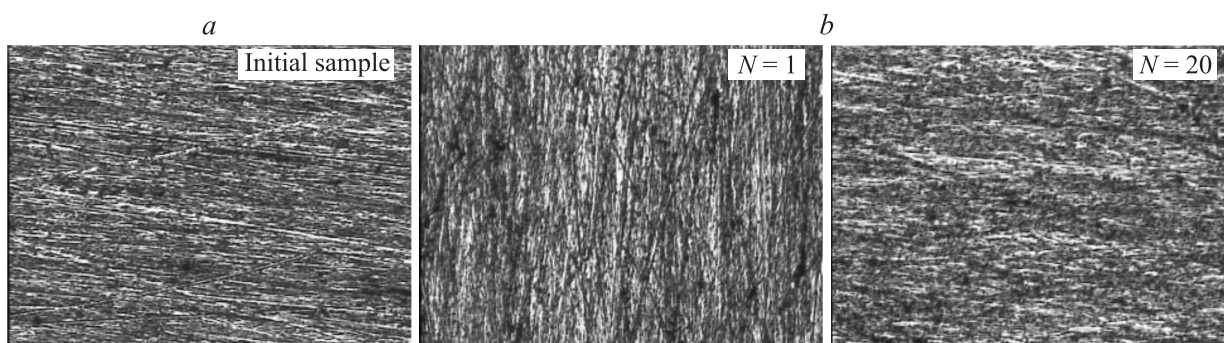
ние дефектов, возможно, и способствовало увеличению микротвердости поверхности образцов после нанесения углерода.

РФЭС-исследования поверхностных слоев медно-никелевых фольг до нанесения углерода (рис. 7) показали, что положения максимумов спектров  $\text{Ni}2p_{3/2}$  и  $\text{Cu}2p_{3/2}$  по всей глубине травления не отличаются от значений энергий связи для чистых никеля ( $E_b = 852.6 \text{ eV}$ ) и меди ( $E_b = 932.4 \text{ eV}$ ). Однако в приповерхностной области (до  $5 \text{ nm}$ ) линии  $\text{Cu}2p_{3/2}$  и  $\text{Ni}2p_{3/2}$  уширены по сравнению с их шириной в более глубоких слоях фольг на  $\sim 0.3$  и  $\sim 0.1 \text{ eV}$  соответственно. При этом в спектрах меди и никеля присутствуют компоненты с большими энергиями связи. Все это свидетельствует о наличии в приповерхностных слоях соединений меди и никеля с кислородом. По энергетическому положению эти компоненты, согласно справочным данным [10], могут соответствовать оксидам и гидроксидам меди и никеля. После нанесения на поверхность медно-никелевых фольг графита основной вклад в рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры всего анализируемого слоя вносит линия  $\text{C}1s$  ( $E_b = 284.4 \text{ eV}$ ). В приповерхностной области, несмотря на слабую интенсивность линии  $\text{Cu}2p_{3/2}$ , ее асимметрия со стороны больших энергий связи все же заметна; этого нельзя сказать о линии  $\text{Ni}2p_{3/2}$ , поскольку ее интенсивность близка к интенсивности фона.

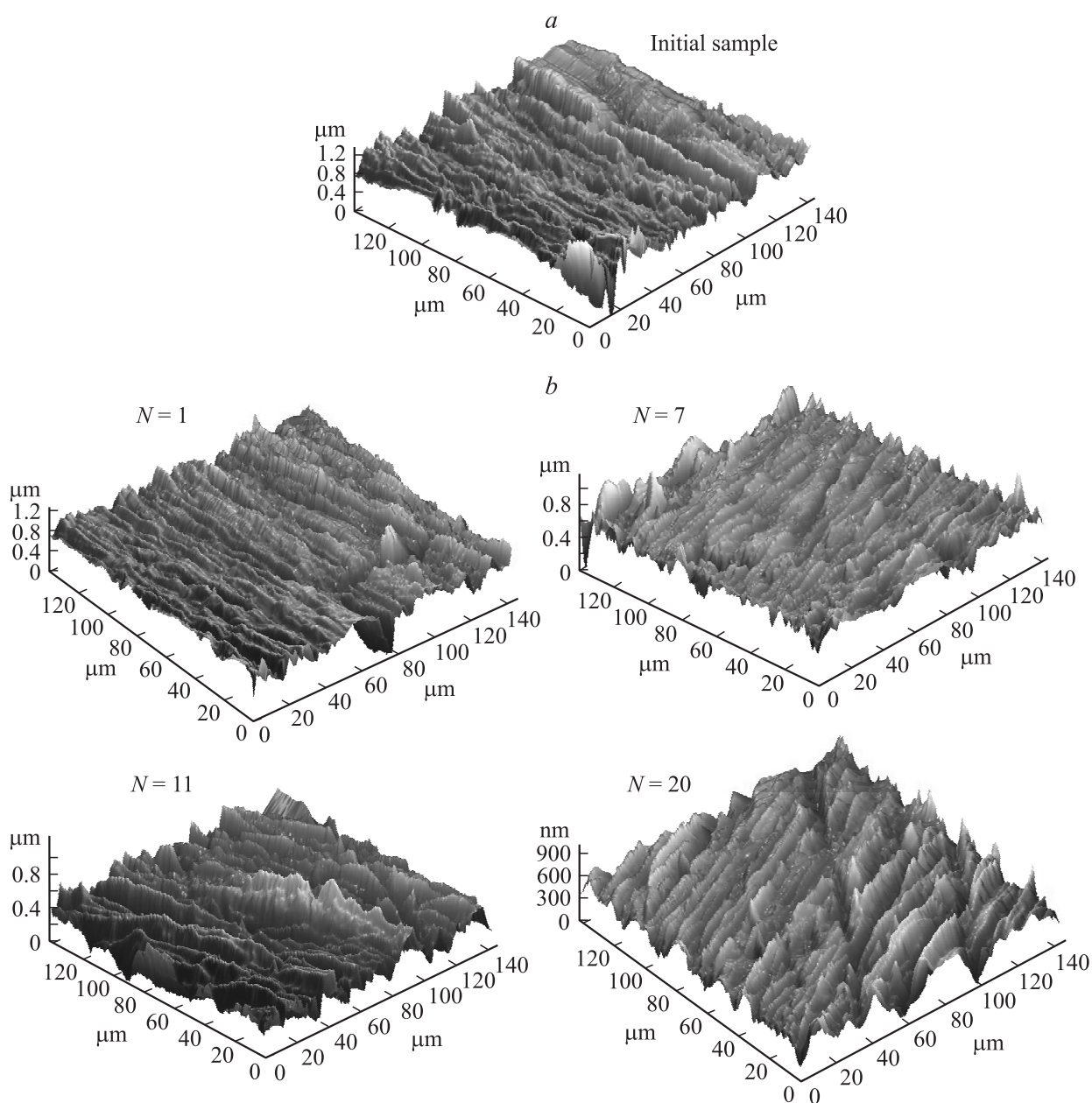
3.2. Облученное состояние. Воздействие сфокусированного луча лазера на систему  $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$  привело к следующим результатам. На макроуровне (оптические изображения) во всех случаях облучения образцов явных следов лазерного воздействия не наблюдалось (рис. 8). На микроуровне также не наблюдалось явных отличий топографии поверхности образцов (рис. 9). Данные Roughness Analysis показали, что при всех режимах облучения значение средней высоты рельефа поверхности находится в пределах  $1.0\text{--}1.2 \mu\text{m}$ , а среднеквадратическая шероховатость  $R_q$  поверхности имеет значение  $\sim 130.0 \text{ nm}$ . На обратной стороне образ-



**Рис. 7.** РФЭС-спектры  $\text{Cu}2p_{3/2}$ ,  $\text{Ni}2p_{3/2}$  и  $\text{O}1s$  исходных образцов  $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ . Время травления, min: I — 0.5, II — 5, III — 10.



**Рис. 8.** Оптические изображения рельефа поверхности образцов  $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$  ( $\times 320$ ;  $1180 \times 950 \mu\text{m}$ ). *a* — поверхность до облучения, *b* — после облучения.



**Рис. 9.** АСМ-изображения топографии поверхности образцов  $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$  ( $140 \times 140 \mu\text{m}$ ). *a* — поверхность до облучения, *b* — после облучения.

цов во всех случаях облучения изменений рельефа по сравнению с исходным состоянием не зарегистрировано. Таким образом, анализ АСМ-данных позволяет предположить, что облучаемая поверхность образцов при всех режимах работы лазерной установки не подвергалась сильному термическому воздействию. На облученной поверхности образцов не замечено следов плавления материала и/или возникновения кратеров в местах соприкосновения луча лазера с поверхностью.

Чтобы понять, что может происходить на поверхности образцов во время облучения, определялась степень теплового воздействия лазера на исследуемую систему. Для этого проводились оценочные вычисления значения температуры на поверхности образцов в зоне воздействия лазера. Выбор расчетной формулы основывался на представленных в литературе теплофизических моделях и расчетах [3,4,11], а также на данных диаграмм и табличных значениях физических величин для исследуемой системы [12,13]. В итоге конечный выбор расчетной формулы базировался на следующих условиях и допущениях.

Во-первых, для упрощения расчета рассматривалась не вся облучаемая область образца, а только одна точка воздействия лазерного луча с заданным числом импульсов. Исходя из этого тепловой источник в расчетах рассматривался как неподвижный. При этом распределение плотности мощности лазерного излучения по пятну лазера на поверхности образца считалось равномерным. Следовательно, температурное поле в пятне лазерного нагрева считалось однородным, и расчет проводился для центральной точки пятна. Также не учитывалось тепловое влияние от соседних точек облучения, поскольку режим облучения задавался таким образом, чтобы не было перекрытия лазерных пятен на поверхности.

Во-вторых, согласно [11], была проведена дополнительная проверка на выполнение условия, позволяющего считать движущийся источник тепла неподвижным. Для этого использовалось следующее выражение:

$$\tau < 0.1 \frac{r_f}{v_{sc}} = 0.1 \frac{r_f N}{r_f f_i} = 0.1 \frac{N}{f_i}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — длительность импульса [с],  $r_f$  — радиус фокального пятна [м],  $v_{sc}$  — скорость сканирования лазерного луча по поверхности [м/с],  $N$  — число импульсов лазера,  $f_i$  — частота следования импульсов [Гц].

В ходе проведенной проверки было установлено, что при всех режимах облучения условие выполняется ( $100 \cdot 10^{-9} \text{ с} < 5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4} \text{ с}$ ). Источник можно считать неподвижным.

В-третьих, по данным РФЭС, находящийся на фольгах углерод вносит основной вклад в РФЭС-спектры всего анализируемого слоя, а элементы матрицы имеют слабую интенсивность. Следовательно, для упрощения расчета условно считалось, что матрица покрыта однородным слоем углерода. Исходя из этого для определения

температуры теплопроводности поверхностного слоя материала образцов использовались данные для углерода.

В-четвертых, поскольку количество и частота следования импульсов лазерного излучения влияют на конечное значение температуры в зоне облучения, проводилась проверка выполнения условия (2) согласно [11]

$$f_i < \frac{\chi}{30r_j^2} = \frac{\mathcal{N}}{30r_j^2 C_p \rho}, \quad (2)$$

где  $\chi$  — температуропроводность материала [ $\text{m}^2/\text{s}$ ];  $\mathcal{N}$  — теплопроводность материала [ $\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ],  $C_p$  — удельная теплоемкость материала [ $\text{J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ],  $\rho$  — плотность материала [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ].

Данное условие позволяет понять, будет ли происходить при облучении образца накопление тепла от импульса к импульсу, а также нужно ли это учитывать в расчете или результат будет зависеть только от энергетических параметров отдельных импульсов. В случае выполнения условия считается, что накопления тепла не происходит. В результате проведенной проверки было найдено, что условие выполняется ( $20 \cdot 10^3 \text{ Hz} < 23 \cdot 10^3 \text{ Hz}$ ). Исходя из этого считалось, что воздействие лазерного излучения на облучаемую поверхность образцов с увеличением числа импульсов осуществляется без накопления тепла. Следовательно, предполагалось, что для оценки температуры нагрева поверхности образца в зоне лазерного воздействия во всех случаях облучения можно оперировать значением рассчитанной температуры для одного импульса.

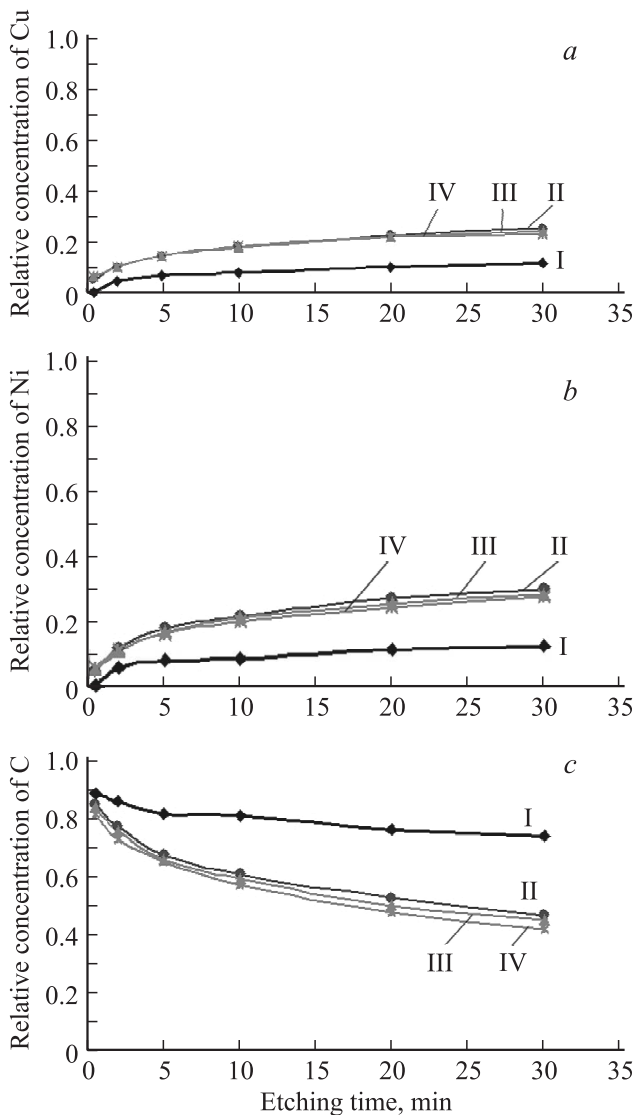
В-пятых, поскольку лазерная установка работала в импульсном режиме, для ориентировочного расчета температуры нагрева поверхности за один импульс, согласно [4,11], использовалась формула

$$T_q \sim \frac{2q_f(1 - R_{\text{ref}})\sqrt{\chi\tau}}{\mathcal{N}\sqrt{\pi}} + T_0, \quad (3)$$

где  $q_f$  — плотность мощности лазерного источника, подводимая к облучаемой поверхности [ $\text{W}/\text{m}^2$ ],  $R_{\text{ref}}$  — коэффициент отражения поверхности материала,  $T_0$  — начальная температура образца [К].

Ориентировочный расчет показал, что температура на поверхности образца в зоне воздействия луча лазера могла достигать значения  $\sim 2900^\circ\text{C}$ . Согласно источникам [14,15], температура плавления углерода находится в пределах  $\sim 3850 \pm 50^\circ\text{C}$ . Следовательно, плавление или испарение поверхности образцов при данных режимах работы лазерной установки не должно происходить. Значит, рассмотренный выше результат АСМ-исследований топографии облученной поверхности образцов хорошо согласуется с проведенным расчетом (3).

Далее был проведен анализ РФЭС-данных поверхности образцов. Анализ показал, что после лазерного воздействия происходит изменение элементного состава во всех случаях облучения. По сравнению с исходным состоянием содержание меди и никеля на облученной поверхности увеличилось, а углерода уменьшилось

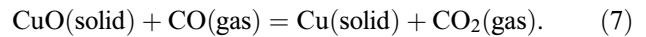
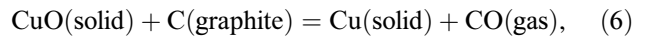
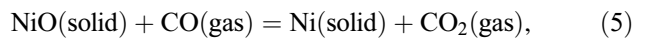
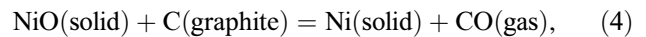


**Рис. 10.** РФЭС-данные о распределении элементов по глубине в облученных поверхностных слоях образцов  $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$ . Число импульсов лазера ( $N$ ): I — 0 (исходный образец), II — 1, III — 9, IV — 20. Показаны профили концентраций Cu (a), Ni (b) и C (c).

(рис. 10). Концентрация кислорода в приповерхностных слоях толщиной  $\sim 5 \text{ nm}$  снизилась в 2 раза и более в зависимости от числа импульсов лазера. При этом линии  $\text{Cu}2p_{3/2}$  и  $\text{Ni}2p_{3/2}$  симметричны, имеют высокую интенсивность и одинаковую ширину практически по всей глубине анализируемого слоя (рис. 11). Это свидетельствует о значительном уменьшении кислородсодержащих компонентов на облученной стороне фольги. На обратной стороне образцов изменений состава обнаружено не было.

Наблюдаемые изменения элементного состава в анализируемом поверхностном слое исследуемой системы  $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$  можно объяснить следующими причинами. Известно, что углерод при обычных температурах

химически инертен, а при достаточно высоких температурах ( $\sim 1000^\circ\text{C}$  и выше) соединяется со многими элементами, проявляя сильные восстановительные свойства [16]. Поскольку облучение образцов происходило в атмосфере аргона, а ориентировочный расчет температуры на поверхности образцов в зоне облучения показал, что температура могла достигать значений  $\sim 2900^\circ\text{C}$ , можно предположить, что при выбранных режимах лазерного излучения в поверхностных слоях образцов за счет углерода произошло восстановление оксидов металлов подложки до чистых металлов. Процесс восстановления возможен в результате протекания следующих реакций:

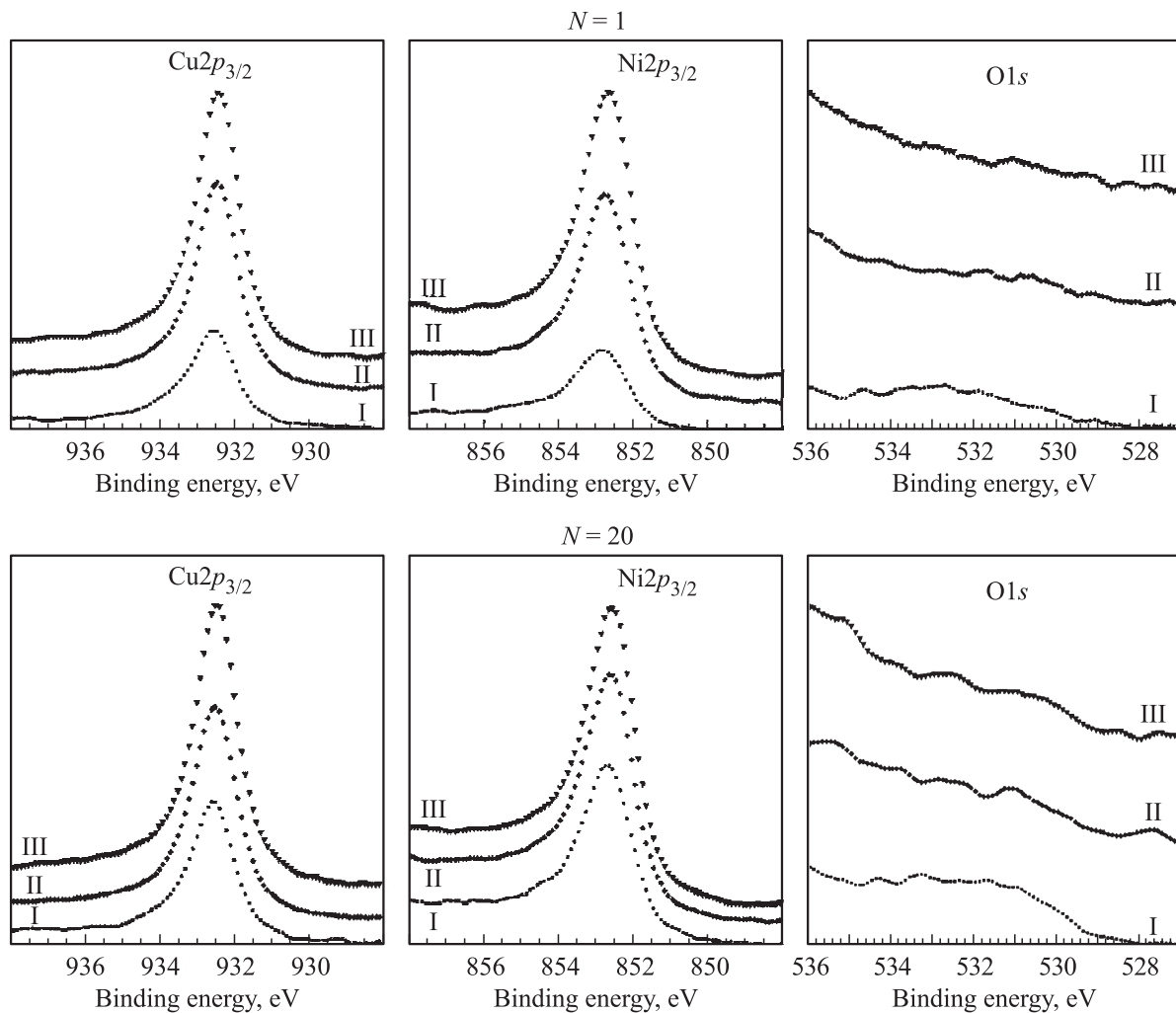


Для подтверждения возможности протекания этих реакций при рассчитанной температуре ( $2900^\circ\text{C}$ ) проведен термодинамический расчет энергии Гиббса  $\Delta G_{3173}^0$  для данной системы (нижний индекс обозначает температуру в Кельвинах, для которой производился расчет) [17]. Для упрощения расчетов пренебрегалось зависимостью энтальпии  $\Delta H^0$  и энтропии  $\Delta S^0$  от температуры и использовались стандартные значения этих величин. Установлено, что для всех реакций значение энергии Гиббса оказалось отрицательным; следовательно, протекание данных реакций возможно. Для реакции (4)  $\Delta G_{3173}^0 = -444.5 \text{ kJ}$ , для реакции (5)  $\Delta G_{3173}^0 = -60.2 \text{ kJ}$ , для реакции (6)  $\Delta G_{3173}^0 = -527.6 \text{ kJ}$ , для реакции (7)  $\Delta G_{3173}^0 = -145.8 \text{ kJ}$ . По вероятности протекания в соответствии с рассчитанными значениями энергии Гиббса приведенные выше реакции можно расположить в последовательности (6), (4), (7), (5).

Измерение микротвердости облученного поверхностного слоя исследуемой системы  $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$  при выбранных режимах излучения лазера выявило снижение микротвердости по сравнению с исходным состоянием (рис. 6). Микротвердость уменьшилась примерно в 2 раза по сравнению с наблюдаемой для образцов с нанесенным слоем углерода и примерно в 1.3 раза по сравнению с характерной для исходного состояния медно-никелевой фольги без углерода, причем снижение микротвердости можно считать одинаковым для всех случаев облучения, поскольку все полученные значения микротвердости находятся в пределах ошибки измерения. На обратной стороне образцов изменений микротвердости замечено не было.

Чтобы понять причины наблюдаемых изменений микротвердости облученной поверхности образцов после лазерного воздействия, дополнительно была проведена ориентировочная оценка глубины зоны термического





**Рис. 11.** Рентгеновские фотоэлектронные спектры  $\text{Cu}2p_{3/2}$ ,  $\text{Ni}2p_{3/2}$  и  $\text{O}1s$  при послойном травлении ионами аргона облученных образцов  $(\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}) + \text{C}$ . Время травления, min: I — 0,5, II — 2, III — 5.

воздействия лазера. Расчет проводился исходя из приближенной оценки глубины распространения тепла под поверхностью образца по следующей формуле [4]:

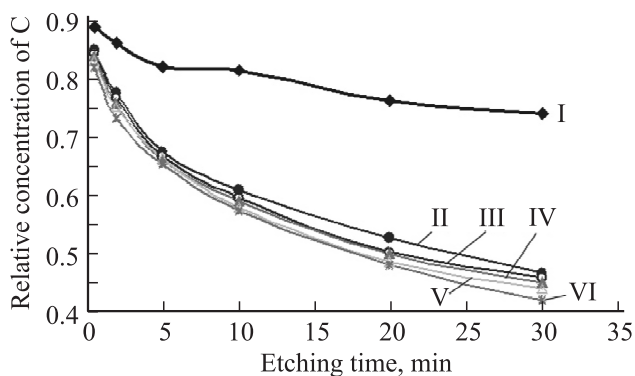
$$h \sim \frac{A_{\text{abs}}P}{2\pi\mathcal{N}T_q} \sim \frac{(1 - R_{\text{ref}})q_f d_f^2}{8\mathcal{N}T_q}, \quad (8)$$

где  $P$  — мощность лазерного излучателя [W],  $A_{\text{abs}}$  — эффективный коэффициент поглощения,  $d_f$  — диаметр фокального пятна [m].

Расчет показал, что распространение фронта тепловой волны в образце может достигать глубины  $\sim 25 \mu\text{m}$  при толщине медно-никелевой фольги  $50 \mu\text{m}$ . Поскольку глубина проникновения индентора в образец составляла  $\sim 3 \mu\text{m}$ , а толщина нанесенного слоя углерода была менее микрометра, можно сделать следующее предположение.

Изначально на основе тестовых испытаний по подбору режимов лазерного облучения предполагалось, что, поскольку на поверхности образцов с нанесенным углеродом не наблюдается кратерообразование, при этих

режимах лазерного воздействия не происходит как плавления поверхности, так и распространения температурного фронта с поверхности во внутренние слои образцов. Поверхность, покрытая углеродом, обладающая пониженным значением теплопроводности, должна была „фиксировать“ температурное поле в углеродном слое на некотором расстоянии от медно-никелевой подложки и предотвращать его влияние на кристаллическую решетку подложки. Однако все произошло иначе. Возможно, снижение концентрации углерода, наблюдаемое по данным РФЭС, привело к уменьшению как плотности, так и толщины нанесенного слоя углерода. Это в свою очередь даже с учетом потерь на прохождение фронта тепловой волны через оставшийся на поверхности подложки углерод, по-видимому, приводит к проникновению тепла во внутренние слои подложки. По данным диаграммы состояния медь-никель температура начала плавления медно-никелевого сплава состава 50:50 составляет  $\sim 1200^\circ\text{C}$ . Ориентировочный расчет температуры на поверхности образца дал значение  $\sim 2900^\circ\text{C}$ .



**Рис. 12.** Профили распределения концентрации углерода по глубине в облученных поверхностных слоях образцов (Cu<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>) + C. Число импульсов лазера (N): I — 0 (исходный образец), II — 1, III — 3, IV — 9, V — 11, VI — 20.

Следовательно, значение температуры в подложке после прохождения тепловой волной оставшегося слоя углерода могло быть достаточным, чтобы привести к отжигу дефектов слоя подложки.

Относительно наблюдаемого после лазерной обработки (рис. 6) одинакового положения точек на графике микротвердости (в пределах погрешности измерений) можно отметить следующее. Выдвинутое на основе проверки, проведенной по формуле (2), предположение об отсутствии накопления тепла от импульса к импульсу косвенно подтверждается, поскольку в противном случае с увеличением числа импульсов кривая микротвердости имела бы спадающий вид. Скорее всего, число импульсов влияет только на количество углерода, провзаимодействующего с оксидами металлов подложки. Это может быть подтверждено профилями распределения концентраций углерода по глубине в поверхностных слоях образцов (рис. 12). При облучении образцов с увеличением числа импульсов лазера заметна тенденция снижения концентрации углерода.

#### 4. Заключение

По данным АСМ установлено, что сфокусированное импульсное лазерное воздействие при плотности мощности лазерного источника  $1.8 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$  с числом импульсов, равным 1, 3, 5, 7, 9, 11, 15 и 20, не приводит к плавлению и/или кратерообразованию поверхности облучаемой в атмосфере аргона системы (Cu<sub>50</sub>Ni<sub>50</sub>) + C. Ориентировочный расчет температуры на поверхности образцов в зоне облучения показал, что температура могла достигать значений  $\sim 2900^\circ\text{C}$ . Температура плавления углерода, согласно литературным данным, может находиться в пределах  $\sim 3850 \pm 50^\circ\text{C}$ .

Анализ химического состава облученной поверхности показал, что в результате облучения лазером при выбранных режимах излучения происходит снижение концентрации углерода и увеличение концентраций меди и

никеля по всей глубине анализируемого слоя. При этом в спектрах меди и никеля линии Cu2p<sub>3/2</sub> и Ni2p<sub>3/2</sub> симметричны, имеют высокую интенсивность и одинаковую ширину практически по всей глубине анализируемого слоя. Интенсивности линий O1s в спектрах поверхностных слоев облученных образцов близки к значениям на уровне фона. Предполагается, что при выбранных режимах лазерного излучения в поверхностном слое образцов за счет углерода могло произойти восстановление оксидов металлов фольги до чистых металлов, так как известно, что углерод при высоких температурах соединяется со многими элементами, проявляя сильные восстановительные свойства. Проведенный дополнительно термодинамический расчет показал возможность протекания таких восстановительных реакций.

Во всех случаях лазерного воздействия наблюдалось снижение микротвердости в зоне облучения образцов. Скорее всего, это может быть связано с отжигом дефектов медно-никелевой подложки (состояние исходной фольги характеризовалось как сильно неравновесное упругонапряженное). Отжиг мог произойти в результате проникновения фронта тепловой волны через слой углерода в подложку за счет снижения как плотности, так и толщины нанесенного слоя углерода в результате восстановительных реакций. Рассчитанная приближенно глубина распространения тепла в подложку составила значение порядка  $\sim 25 \mu\text{m}$  при глубине проникновения индентора в образцы около  $3 \mu\text{m}$ , что значительно превышало нанометровую толщину нанесенного слоя углерода.

Во всех случаях облучения на обратной стороне образцов изменений состава и микротвердости обнаружено не было.

#### Список литературы

- [1] В.М. Мазанко, А.В. Покоев, В.М. Миронов, Д.С. Герцикен, Д.В. Миронов, Д.И. Степанов, Г.В. Луценко. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций. В 2-х т. Машиностроение, М. (2006). Т. 1. 346 с; Т. 2. 320 с.
- [2] М.Ф. Сэм. Сорос. образоват. журн. 6, 92 (1996).
- [3] Р.В. Арутюнян, В.Ю. Баранов, Л.А. Большов, Д.Д. Малюта, А.Ю. Себрант. Воздействие лазерного излучения на материалы. Наука, М. (1989). 367 с.
- [4] Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, И.В. Зуев, А.Н. Кокора. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. Машиностроение, М. (1985). 496 с.
- [5] Ю.А. Быковский, В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. Энергоиздат, М. (1991). 240 с.
- [6] А.В. Жихарев, И.Н. Климова, А.Ю. Быстров, В.Я. Баянкин, Н.М. Созонова, Н.А. Орлова. ФТТ **55**, 10 1887 (2013).
- [7] П.И. Полухин, С.С. Горелик, В.К. Ванцов. Физические основы пластической деформации. Металлургия, М. (1982). 584 с.

- [8] Я.С. Уманский, А.Н. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982). 632 с.
- [9] Л.И. Тушинский. Теория и технология упрочнения металлических сплавов. Наука, Новосибирск. (1990). 306 с.
- [10] В.И. Нефедов. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. Химия, М. (1984). 256 с.
- [11] В.П. Вейко. Опорный конспект лекций по курсу „Физико-технические основы лазерных технологий“. Раздел „Лазерная микрообработка“. СПбГУ ИТМО, СПб (2005). 110 с.
- [12] И.К. Кикоина. Таблицы физических величин. Справочник. Атомиздат, М. (1976). 1008 с.
- [13] В.А. Рябинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. Химия, Л. (1977). 376 с.
- [14] К.С. Краснов. Физическая химия. Высш. шк., М. (1995). Т. 1. 512 с.
- [15] <http://bse.sci-lib.com/article013553.html>
- [16] <http://chem100.ru/elem.php?n=6>
- [17] Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров. Химия природных энергоносителей и углеродных материалов. РХТУ им. Д.И. Менделеева, М. (1999). 195 с.