

01

Формирование состава и топографии поверхностных слоев фольг $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ при лазерном облучении

© А.В. Жихарев¹, И.Н. Климова¹, А.Ю. Дроздов¹, В.Я. Баянкин¹, Н.М. Созонова¹, Н.А. Орлова²

¹ Физико-технический институт УрО РАН,
Ижевск, Россия

² Удмуртский государственный университет,
Ижевск, Россия

E-mail: less@ftiudm.ru, orlova@uni.udm.ru

(Поступила в Редакцию 13 февраля 2013 г.
В окончательной редакции 29 марта 2013 г.)

Методами рентгеноэлектронной спектроскопии и сканирующей зондовой микроскопии, а также с помощью рентгенографических исследований и измерений микротвердости изучено влияние плотности мощности лазерного излучения на изменение состава и механические свойства поверхностных слоев фольг $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$. Обнаружено, что после лазерного воздействия на облученной стороне фольги происходит перераспределение элементов в поверхностном слое толщиной ~ 30 nm. Зафиксированы микронскажения в кристаллической решетке сплава, микродеформация зерен и изменение микротвердости облученной поверхности. Предложены механизмы, позволяющие объяснить наблюдаемые изменения в фольгах после лазерного воздействия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект РФФИ-Урал № 10-02-96039-р_урал_a).

1. Введение

Важным направлением в науке и технике является создание материалов со специфическими модифицированными поверхностными свойствами, которые позволят деталям машин работать в особых условиях и агрессивных средах и повысить долговечность работы оборудования в целом. Поэтому интенсивно ведутся исследования по изучению влияния концентрированных потоков энергии на твердые тела. С помощью подобных воздействий, не затрагивая внутренние слои обрабатываемого материала, можно целенаправленно изменять поверхностные характеристики, такие как состав, структура, микротвердость, износостойкость, коррозионная стойкость, жаростойкость, а также фрикционные, магнитные и другие свойства. В качестве концентрированных потоков энергии используются потоки ионов и электронов, плазменные струи и сгустки, ударные и электромагнитные волны, а также лазерное излучение, причем в последнее время все больше внимания уделяется процессам обработки материалов лазерным излучением с различными длинами волн и плотностями мощности излучения [1–5].

Анализ существующих на данный момент теоретических и экспериментальных работ показал, что за короткий промежуток времени при лазерном облучении в материале происходит множество процессов: высокоскоростной нагрев, течение и испарение материала, фазовые переходы, интенсивное плазмообразование, возбуждение акустических и ударных волн, упрочнение поверхности и т.д. Однако физическая сущность этих процессов изучена недостаточно хорошо, что не позволяет полно и ясно понять механизмы протекания этих явлений. Кроме того, большая часть работ была

посвящена исследованию влияния лазерного облучения на процессы формирования различных поверхностных свойств материалов, находящихся в равновесном состоянии. Поскольку работы по изучению сегрегационных процессов в неравновесных метастабильных системах представлены в литературе мало, а метастабильное состояние вещества широко встречается в природе и активно используется в науке и технике, изучение таких систем представляет большой интерес.

Целью настоящей работы является исследование влияния сфокусированного импульсного лазерного излучения с различной плотностью мощности на изменение состава поверхностных слоев, механических свойств и структуры фольг $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$, находящихся в неравновесном состоянии.

2. Объекты и методы исследования

В качестве исследуемых объектов использовались фольги $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$, прокатанные до толщины $50\mu\text{m}$. После прокатки фольги находились в сильнонеравновесном упругонапряженном состоянии.

Выбор данного материала основывался на том, что система $\text{Cu}-\text{Ni}$ является прекрасным модельным объектом для теоретических и экспериментальных работ. Система $\text{Cu}-\text{Ni}$ обладает простой фазовой диаграммой [6]. В системе прослеживаются общие закономерности изменения физических и механических свойств, что позволяет проводить несложные ориентировочные расчеты. Кроме того, система $\text{Cu}-\text{Ni}$ во всем диапазоне составов характеризуется образованием в процессе кристаллизации непрерывного ряда твердых растворов, что позволяет создавать в объеме материала гомогенную по химическому составу структуру. Немаловажно

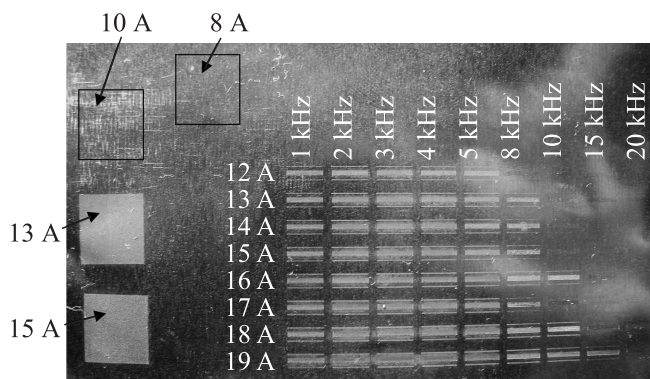


Рис. 1. Изображение поверхности фольги с выбором режимов облучения.

ным фактором в выборе этой системы для изучения неравновесного состояния вещества является наличие хороших пластических свойств, что позволяет получать необходимое неравновесное упругонапряженное состояние материала с наличием большого количества дефектов после пластической деформации. Выбор сплава эквивалентного состава основывался на том, что такой медно-никелевый сплав имеет пониженное в десятки раз значение теплопроводности материала при сохранении хороших характеристик пластичности и ударной вязкости [7]. Пониженное значение теплопроводности материала необходимо для снижения влияния теплового воздействия лазера при облучении исследуемых фольг.

Источником лазерного излучения являлся прецизионный лазерный маркер „БетаМаркер-2010“, работающий на базе твердотельного Nd–YAG-лазера с ламповой системой накачки и модуляцией добротности. Облучение фольг проводили только с одной стороны. Облучение происходило с помощью перемещения сфокусированного лазерного луча на выбранном участке образца. Размер зоны облучения составлял 10×10 mm, фокусное расстояние 210 mm. Частота следования импульсов 1000 Hz, скорость сканирования 120 mm/s. При этом длина волны лазерного излучения составляла $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$, максимальная мощность 16 W, длительность импульса 1000 ns. Изменяемым параметром при облучении являлся ток накачки лампы. В соответствии с характеристиками блока питания лампы (рабочий диапазон тока 7–20 A, максимальный ток накачки 25 A) выбраны следующие значения тока накачки лампы: 8 и 10 A. Выбор этих режимов излучения основывался на том, чтобы оказываемое лазерное воздействие на поверхность фольг было минимальным и имитировало ударное воздействие. Согласно проведенному тесту, такое излучение с токами до 10 A визуально на поверхности фольги не оставляет следов лазерного воздействия (рис. 1). Дополнительно взят режим излучения с током 13 A в качестве порогового значения, при котором визуально на поверхности фольги начали проявляться следы лазерного воздействия (рис. 1).

Основным параметром, определяющим эффективность и качество процесса лазерного облучения, являет-

ся плотность мощности лазерного излучения в фокальном пятне. Для определения значений плотностей мощности лазерного излучателя при выбранных режимах облучения проведены ориентировочные расчеты. В соответствии с [8] использовалась следующая формула:

$$q_f = \frac{4P_i}{\pi d_f^2}, \quad (1)$$

где q_f — плотность мощности лазерного источника [W/cm^2], P_i — мощность лазерного излучателя i -режима облучения [W], d_f — диаметр фокального пятна [cm].

Мощность лазерного излучателя приближенно рассчитывалась по формуле

$$P_i = P_{\max} \frac{I_i}{I_{\max}}, \quad (2)$$

где P_{\max} — максимальная мощность излучателя [W], I_{\max} — максимальный ток блока накачки лампы [A], I_i — ток накачки лампы i -режима облучения [A].

Диаметр фокального пятна рассчитан согласно [8] по формуле

$$d_f = 2r_f = 2L\theta, \quad (3)$$

где L — фокусное расстояние линзы [m], θ — угол расходимости пучка [rad].

Угол расходимости определялся согласно [9] по формуле

$$\theta = 1.22 \frac{\lambda}{d_0}, \quad (4)$$

где λ — длина волны лазерного излучения [μm], d_0 — диаметр выходной апертуры [m].

Подстановка формул (2)–(4) в (1) дает следующее выражение для расчета плотности мощности источника излучения

$$q_f \sim 0.67 \frac{P_{\max} I_i d_0^2}{\pi L^2 \lambda^2 I_{\max}}. \quad (5)$$

Расчеты показали, что значения плотностей мощности лазерного излучения были следующими: $q_1 = 4.9 \cdot 10^5 \text{ W}/\text{cm}^2$, $q_2 = 6.2 \cdot 10^5 \text{ W}/\text{cm}^2$, $q_3 = 8.0 \cdot 10^5 \text{ W}/\text{cm}^2$.

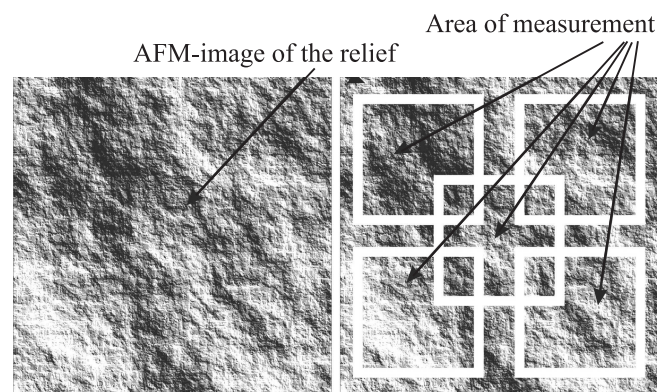


Рис. 2. Схема измерения шероховатости на АСМ-изображении рельефа поверхности образцов.

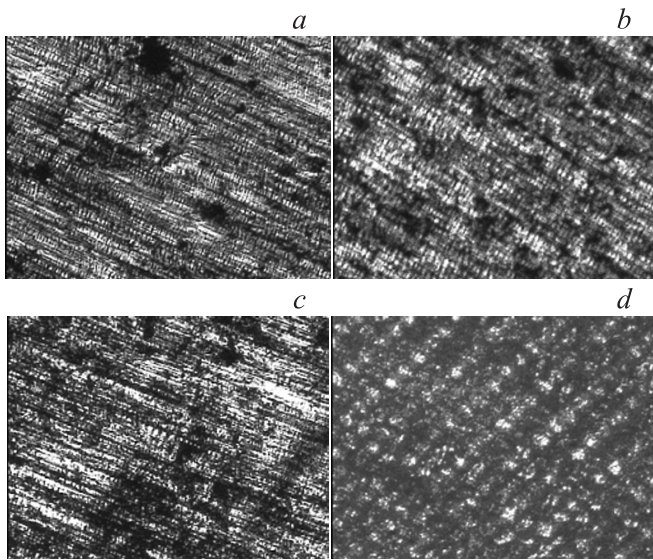


Рис. 3. Оптические изображения рельефа поверхности ($1180 \times 950 \mu\text{m}$); $\times 320$. *a* — исходное состояние, *b–d* — после облучения с плотностью мощности лазера, 10^5 W/cm^2 : *b* — 4.9, *c* — 6.2, *d* — 8.0.

Элементный состав поверхностных слоев фольг $Cu_{50}Ni_{50}$ до и после лазерного облучения исследовался методом рентгеновской фотоэлектронной спектроско-

пии (РФЭС) на спектрометре ЭС-2401. Рентгеноэлектронные спектры элементов возбуждались MgK_{α} -излучением с энергией 1253.6 eV. Послойный анализ проведен с использованием травления поверхности ионами аргона с энергией 0.9 keV и плотностью тока $12 \mu\text{A/cm}^2$. Расчетная скорость травления составляла $\sim 1 \text{ nm/min}$. Вакуум в камере спектрометра был порядка 10^{-6} Pa . Разрешение (ширина на половине высоты) по линии $Au4f_{7/2}$ равнялось 1.2 eV. Относительная ошибка определения концентрации элементов составляла не более 5% от измеряемой величины [10].

Рентгенографические исследования фольг проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 (CoK_{α} -излучение) при $U = 35 \text{ kV}$, $I = 20 \text{ mA}$. Дифракционная картина регистрировалась по точкам методом постоянного числа времени. Время набора импульсов составляло 3 s. Интервал $\Delta 2\theta$ составлял 0.02° . Параметры тонкой структуры определялись по программе „Profile“.

Микротвердость образцов измерялась и рассчитывалась согласно ГОСТ 2999-75. Замеры проведены с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 10 g с выдержкой под нагрузкой в течение 5 s [11]. Для повышения достоверности полученных данных процедура измерения микротвердости проводилась десять раз для каждого исследуемого состояния образца.

Анализ топографии поверхности фольг выполнен на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro фир-

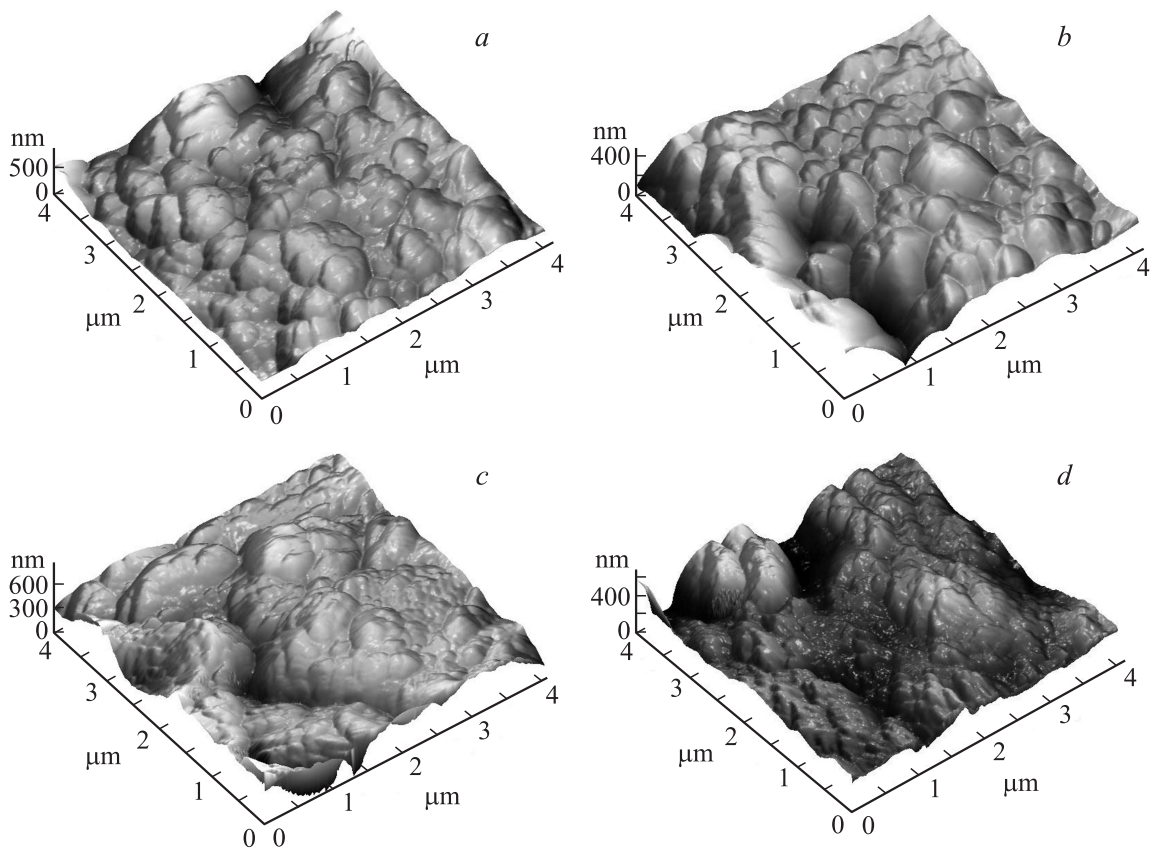


Рис. 4. АСМ-изображения топографии поверхности образцов ($4 \times 4 \mu\text{m}$). *a–d* — то же, что на рис. 3.

мы NT-MDT. Сканирование поверхности проводилось методом атомной силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Числовые значения параметров шероховатости образцов получены и усреднены с помощью специального программного обеспечения (Image Analysis v.2.1.2, NT-MDT) методом Roughness Analysis. Погрешность этих измерений оценивалась десятью измерениями на полученном кадре исследуемой области образца (рис. 2), а затем рассчитывалось среднеквадратическое отклонение.

Оптические изображения рельефа поверхности фольг получены с помощью оптической видеосистемы сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (NT-MDT).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Исходное состояние. Состояние фольг $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ после прокатки характеризуется как сильнонеравновесное упругонапряженное. Концентрация дислокаций при такой степени деформации (от 70 до 80%) может достигать $10^9 - 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, что значительно превышает равновесную концентрацию дефектов [12,13].

Как следует из оптических и АСМ-изображений, морфология поверхности исходных фольг $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ представляет собой относительно ровный рельеф без резких перепадов высот (рис. 3, а и 4, а). АСМ-анализ параметров шероховатости выявил среднюю высоту рельефа поверхности $\sim 500 \text{ nm}$ и среднеквадратическую шероховатость (R_q) $\sim 72.4 \pm 1.5 \text{ nm}$ (рис. 5). Микротвердость (H) фольг составила $\sim 92.8 \pm 0.9 \text{ kg f/mm}^2$ (рис. 5).

Данные рентгенографического исследования показали, что фазовый состав фольг представлен фазой Cu-Ni

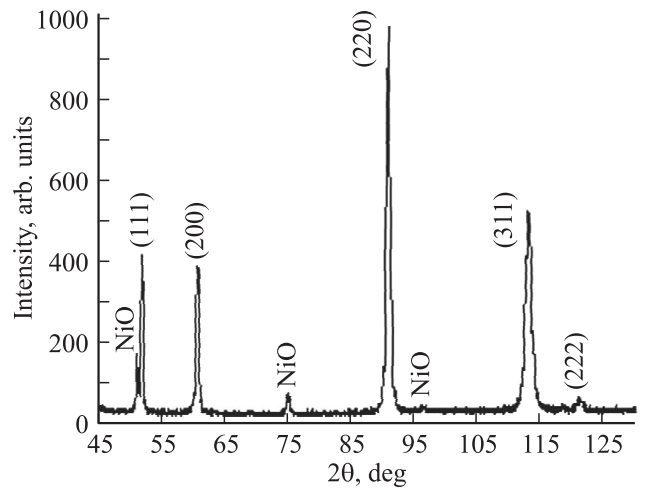


Рис. 6. Дифрактограмма исходных фольг $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$.

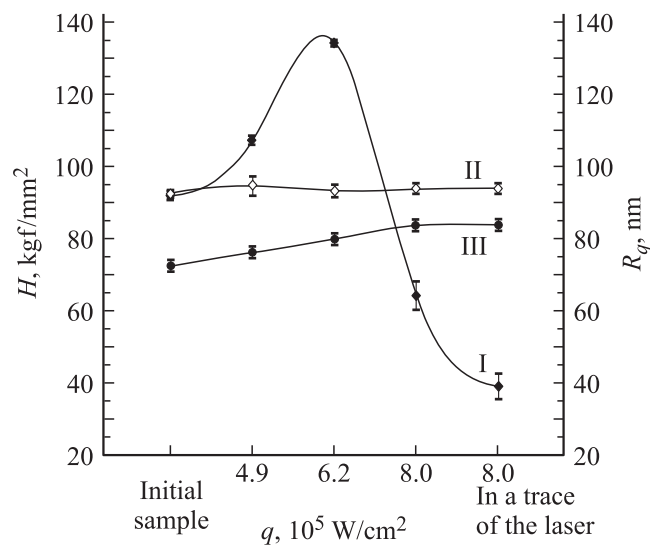


Рис. 5. Среднеквадратическая шероховатость R_q и микротвердость H поверхности фольг $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$. I — микротвердость облученной стороны фольги, II — микротвердость обратной стороны фольги, III — среднеквадратическая шероховатость облученной стороны фольги.

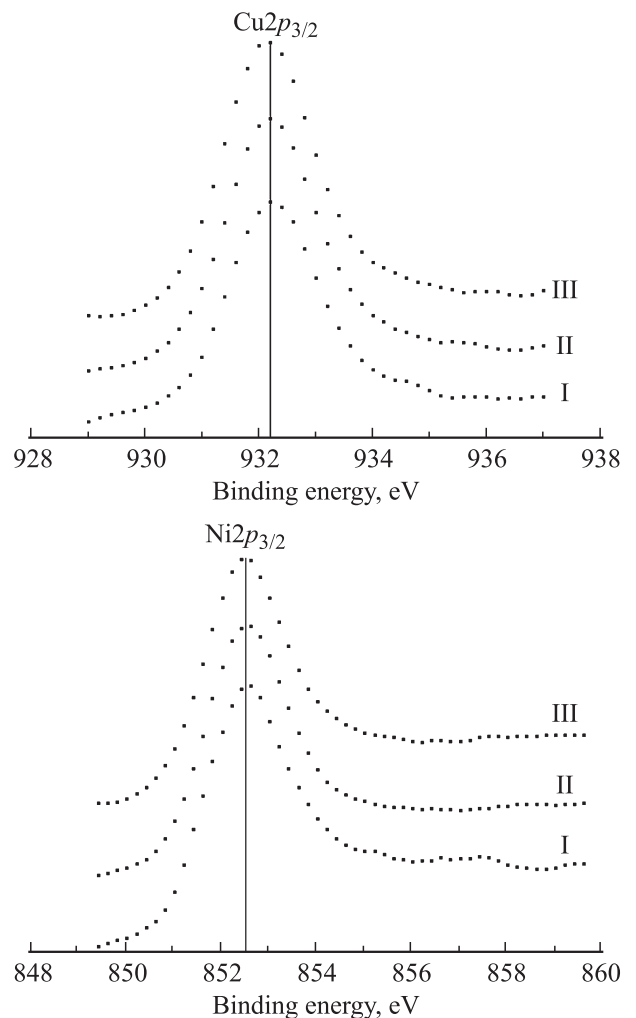


Рис. 7. Рентгеновские фотоэлектронные спектры $\text{Cu}2p_{3/2}$ и $\text{Ni}2p_{3/2}$ при послойном травлении ионами аргона исходных фольг $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$. Время травления, min: I — 0,5, II — 5, III — 10.

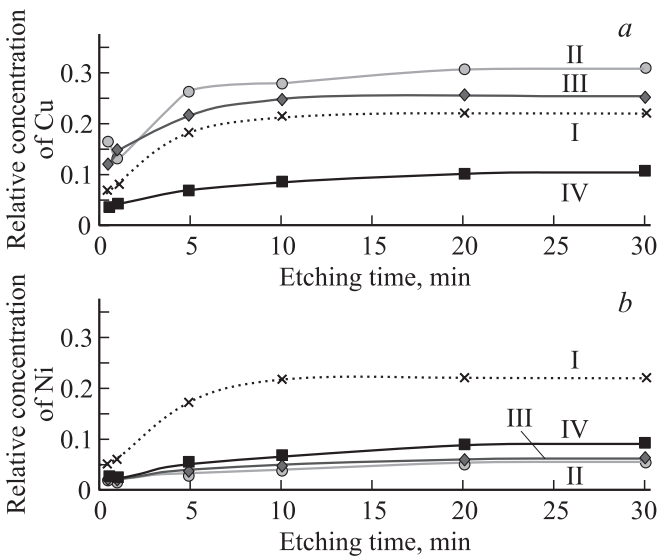


Рис. 8. РФЭС-данные о распределении элементов по глубине в поверхностных слоях фольг $Cu_{50}Ni_{50}$. *a* — профили концентраций Cu, *b* — профили концентраций Ni. I — исходное состояние, II–IV — после облучения с плотностью мощности лазера, 10^5 W/cm²: II — 4.9, III — 6.2, IV — 8.0.

с ГЦК решеткой и параметром решетки $a = 0.356$ nm, средним между параметрами для Cu ($a = 0.361$ nm) и Ni ($a = 0.352$ nm). Также на дифрактограммах присутствует линия оксида никеля — NiO. Согласно дифрактограмме и данным интенсивностей отражения в твердом растворе Cu–Ni выявлено размытие и уширение рентгеновских линий $(111)_\alpha - 5 \cdot 10^{-3}$, $(222)_\alpha - 14 \cdot 10^{-3}$ (рис. 6). При этом наблюдалось микроискажение кристаллической решетки: область когерентного рассеяния и микродеформация зерен ($\Delta a/a$) составили 43.4 nm и $1.89 \cdot 10^{-3}$ соответственно.

Результаты РФЭС-исследования исходного состояния фольг $Cu_{50}Ni_{50}$ показали, что положения максимумов спектров $Cu2p_{3/2}$ и $Ni2p_{3/2}$ по всей глубине травления не отличаются от значений энергий связи для чистых никеля ($E_b = 852.4$ eV) и меди ($E_b = 932.2$ eV) (рис. 7). Относительная концентрация кислорода в анализируемом слое не превышала 6%.

На рис. 8 представлены РФЭС-данные о распределении элементов по глубине в поверхностных слоях исследуемых фольг. Как и следовало ожидать, в исходном состоянии профили концентраций никеля и меди практически совпадают.

3.2. Облучение фольг с плотностью мощности $q_1 = 4.9 \cdot 10^5$ W/cm². Для фольг, облученных с $q_1 = 4.9 \cdot 10^5$ W/cm², получены следующие данные. На оптических изображениях поверхности фольг не наблюдалось явных следов лазерного воздействия (рис. 3, *b*). АСМ-изображения топографии фольги также не показали поверхностных изменений (рис. 4, *b*). Рельеф поверхностей фольг фактически идентичен поверхности исходного образца (рис. 3, *a* и 4, *a*). Измерения методом Roughness Analysis показали, что на поверхности фольг

происходит небольшой рост средней квадратической шероховатости с 72.4 ± 1.5 до 76.2 ± 1.5 nm или на 3.8 nm (рис. 5). При этом перепад высот остался на том же уровне ~ 500 nm (рис. 4, *b*).

Анализ РФЭС-данных показал, что после лазерной обработки в облученных поверхностных слоях фольги концентрация меди повышается, а никеля снижается по всей глубине анализируемого слоя (рис. 8). Толщина обогащенного медью слоя составила ~ 30 nm. Согласно данным РФЭС, по всей глубине травления образцов, подвергнутых лазерному облучению, никель находится в окисленном состоянии. Отношение концентраций C_{Cu}/C_{Ni} показало, что наибольшее содержание меди наблюдается на глубине около 5 nm (рис. 9). На обратной стороне фольги изменений химического состава обнаружено не было.

Наблюдаемая после лазерного облучения поверхностная сегрегация атомов меди в системе Cu–Ni может быть обусловлена следующими процессами.

Известно, что в результате лазерного облучения на материал оказывается тепловое воздействие лазера [1,2,5,14–16].

При тепловом воздействии лазера на облучаемом участке материала происходит мгновенный разогрев приповерхностных слоев до достаточно высоких температур, вплоть до температуры плавления материала. В результате в сильно разогретом слое происходит диффузия отдельных элементов системы к поверхности с формированием поверхностного слоя с минимальной свободной поверхностной энергией [1,2,17,18].

Если облучаемая система находится в неравновесном состоянии и температура в зоне облучения гораздо ниже ее температуры плавления, то на перераспределение элементов в поверхностном слое также будет оказывать влияние поток дефектов к различным их стокам, таким как поверхности и интерфейсы, причем диффузия к поверхности какого-либо элемента системы будет зависеть от его энергии взаимодействия с этим потоком дефектов. Конечный результат сегрегации в неравновесных системах при лазерном воздействии будет определяться температурой, временем и скоростью протекания этих процессов [1,2,19].

Кроме того, при импульсном лазерном воздействии в результате мгновенного нагрева на поверхности в

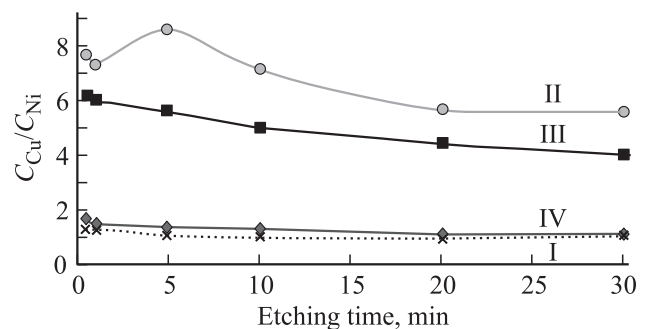


Рис. 9. Отношение концентраций C_{Cu}/C_{Ni} в поверхностных слоях образцов. I–IV — то же, что на рис. 8.

зоне облучения может происходить возникновение волн упругого напряжения, представляющих собой подобие ударной волны, распространяющейся в глубь облучаемого материала, причем распространение такой волны в результате облучения может превышать глубину слоев, затронутых теплообменом. На фронте распространения такой волны возможна миграция отдельных атомов системы из поверхностного слоя в глубь облучаемого материала [14–16,20]. Массоперенос, скорее всего, может быть реализован преимущественно по системе протяженных линейных и планарных дефектов (границам зерен и дислокациям). При этом температура в зоне облучения должна быть ниже температуры плавления элементов облучаемой системы.

В случае нагрева поверхности облучаемого материала импульсным лазерным излучением до температур, сравнимых с температурой кипения и выше, будет происходить мгновенное плавление, испарение и выброс паров с поверхностного слоя материала. В результате этого появляется давление отдачи, которое может достигать значений, гораздо больших давления светового луча лазера на поверхность, и вызывать генерацию и распространение ударных волн. Такая ударная волна может стимулировать перенос вакансий и примесей облучаемого материала в его внутренние слои. В результате может происходить перераспределение элементов системы [1,4,8].

Таким образом, при лазерном облучении определяющим фактором в перераспределении элементов по тому или иному механизму будет являться температура в зоне облучения.

Для того чтобы определить степень влияния теплового воздействия лазера на исследуемые фольги, проведены оценочные вычисления значений температур в зоне облучения. С этой целью использованы представленные в литературе теплофизические модели и расчеты [2,8,12,21,22], а также данные диаграмм и табличные значения физических величин для медно-никелевых сплавов [6,7,22–24]. Поскольку лазерная обработка проводилась путем перемещения лазерного луча по облучаемой поверхности, результаты теплового воздействия будут также зависеть от скорости сканирования. С учетом движения источника

$$\frac{v_{sc} r_f}{\chi} = \frac{v_{sc} r_f C_p \rho}{\mathcal{N}} \ll 1, \quad (6)$$

согласно [22], выбрана формула расчета максимальной температуры в зоне облучения

$$T \sim \frac{q_f (1 - R_{ref}) r_f}{\mathcal{N}} \left(1 - \frac{v_{sc} r_f}{4\chi} \right) + T_0, \quad (7)$$

где v_{sc} — скорость сканирования [м/с], r_f — радиус фокального пятна [м], χ — температуропроводность материала [м²/с], $\chi = \mathcal{N}/C_p \rho$, \mathcal{N} — теплопроводность материала [W/(м·K)], C_p — удельная теплоемкость материала [J/(кг·K)], ρ — плотность материала [кг/м³],

q_f — плотность мощности источника [W/м²], R_{ref} — коэффициент отражения поверхности материала, T_0 — начальная температура образца [°C].

Также весьма важно определить глубину зоны термического воздействия лазера при облучении. Для приближенной оценки глубины распространения тепла под поверхностью фольг в соответствии с [8] использована формула

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

где P — мощность лазерного излучателя [W], A_{abs} — эффективный коэффициент поглощения, T — температура поверхности образца [°C], d_f — диаметр фокального пятна [м].

Результаты расчетов поверхностных температур и глубин зон термического воздействия лазера в фольгах Cu₅₀Ni₅₀ приведены на рис. 10 и 11.

Исходя из тепловых расчетов авторы сделали следующие предположения. Поскольку рассчитанная температура в зоне облучения составила 950°C (рис. 10), зарегистрированные РФЭС поверхностные изменения элементного состава фольг оказались в большей степени следствием влияния высокотемпературного нагрева поверхности. По-видимому, сфокусированное лазерное излучение даже при минимальных режимах излучения лазерной установки приводит к высокому поглощению энергии облучаемой системой, что способствует сильному разогреву поверхностных слоев фольг. Пониженное значение теплопроводности сплава Cu₅₀Ni₅₀ также не обеспечило снижения влияния теплового воздействия лазера на диффузионную подвижность атомов системы. Поэтому можно предположить, что термическое влияние в зоне облучения было значительным и способствовало возникновению термодиффузионного механизма массопереноса элементов системы. Следовательно, наблюдаемое увеличение содержания меди на поверхности фольг являлось результатом образования на поверхности такого структурного состояния, которое для облучаемой системы Cu–Ni наиболее энергетически выгодно. Такому состоянию соответствует сегрегация меди в поверхностные слои вследствие ее более низкой по сравнению с никелем поверхностной энергии ($\sigma_{Cu} = 1320$ MJ/m², $\sigma_{Ni} = 1750$ MJ/m²) [23]. При этом наблюдаемое по данным РФЭС содержание окисленного никеля в образцах, вероятнее всего, является следствием облучения фольг на воздухе и большего сродства никеля к кислороду ($\Delta G_{Cu_2O}^\circ = -150.5$ kJ·mol⁻¹, $\Delta G_{CuO}^\circ = -157$ kJ·mol⁻¹, $\Delta G_{NiO}^\circ = -211.6$ kJ·mol⁻¹) [25].

Измерение микротвердости облученных при данном режиме ($q_1 = 4.9 \cdot 10^5$ W/cm²) фольг Cu₅₀Ni₅₀ показало повышение значений микротвердости облученной стороны по сравнению с исходным состоянием на 14.4 kgf/mm². Микротвердость увеличилась с 92.8 ± 0.9 до 107.2 ± 1.0 kgf/mm² (рис. 5). При этом глубина проникновения индентора в фольгу была ~ 6 мкм, а глубина прогретого слоя, согласно расче-

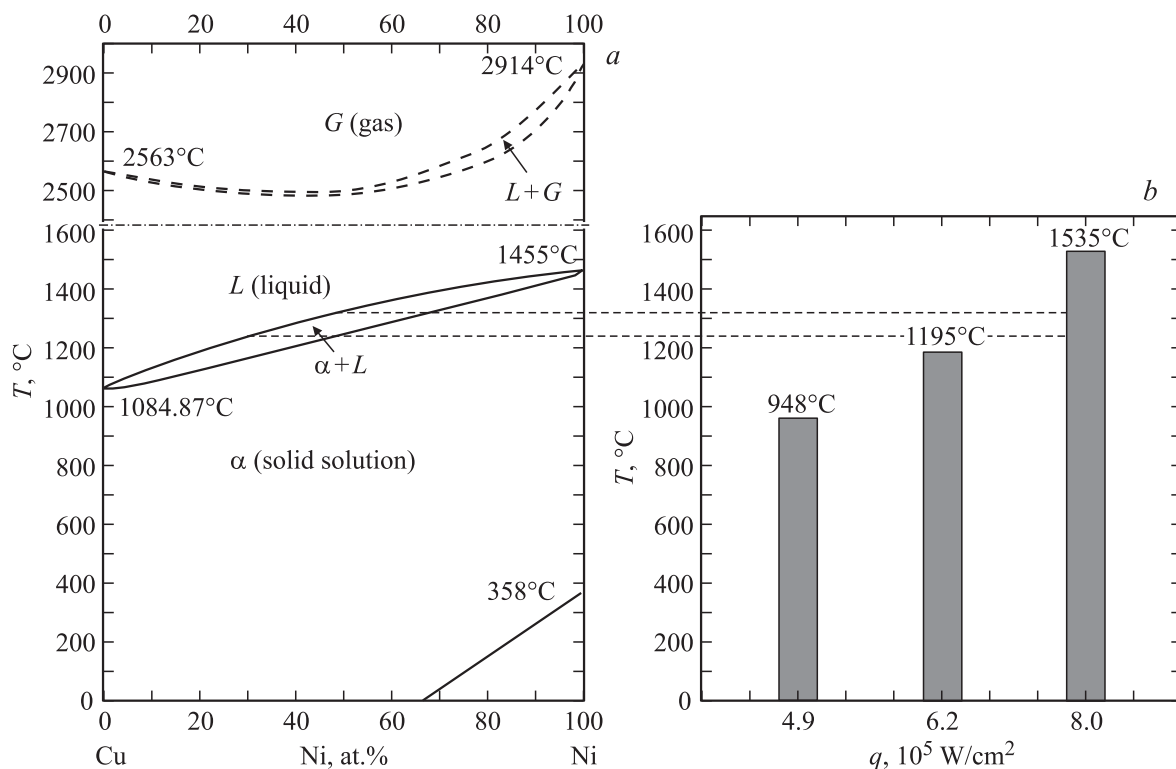


Рис. 10. Схема оценки температур нагрева поверхности фольг $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$. *a* — диаграмма состояния сплава медь–никель, *b* — график нагрева поверхности фольг.

ту (8), была $\sim 8.8 \mu\text{m}$ (рис. 11). Микротвердость обратной стороны фольги не изменилась, поскольку данные находятся в пределах ошибки для исходного состояния. Повышение микротвердости образцов с облученной стороны, вероятнее всего, обусловлено изменением плотности дислокаций, точечных дефектов и ростом внутренних напряжений в поверхностном слое фольги. Причиной этого может являться искажение кристаллической решетки из-за быстрого теплового расширения-сжатия материала под действием лазерного облучения. В результате такого быстрого нагрева и охлаждения на

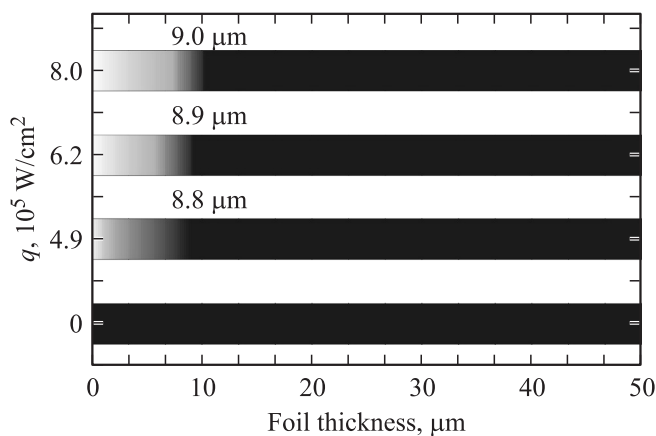


Рис. 11. Распределение теплоты в поверхностных слоях образцов.

облучаемом участке материала образуется сжимающая волна, приводящая к возникновению упругих напряжений в слое, затронутом теплообменом [2,4]. Данные рентгенографического исследования фольг после лазерного облучения показали, что оно привело к дальнейшему увеличению микродеформации зерен в фольгах (с $1.89 \cdot 10^{-3}$ до $1.94 \cdot 10^{-3}$) и дальнейшему размытию и уширению рентгеновских линий ($(111)_\alpha$ — с $5 \cdot 10^{-3}$ до $5.2 \cdot 10^{-3}$, $(222)_\alpha$ — с $14 \cdot 10^{-3}$ до $18.2 \cdot 10^{-3}$). Кроме того, можно предположить, что, поскольку процесс нагрева и охлаждения поверхности материала при импульсном лазерном облучении протекает очень быстро, дефекты кристаллического строения не успевают полностью достичь стоков, а следовательно, их концентрация в поверхностных слоях материала может значительно повыситься.

3.3. Облучение фольг с плотностью мощности $q_2 = 6.2 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$. Согласно оптическим изображениям, облученная поверхность фольг на первый взгляд остается без особых изменений (рис. 3, *c*). Однако АСМ-изображения поверхности фольг выглядят иначе, чем в исходном состоянии (рис. 4, *a* и *c*). На поверхности фольг наблюдаются как отдельно выступающие участки рельефа поверхности, так и впадины с оплывшими вокруг них областями материала. Анализ среднеквадратической шероховатости R_q поверхности облученных образцов выявил увеличение значений R_q на 7.4 nm по сравнению с исходным состоянием (рис. 5). Согласно расчетам (7), температура на поверхности

образца при облучении достигла значения $\sim 1195^\circ\text{C}$, что практически совпадает с температурой начала плавления сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50} \sim 1200^\circ\text{C}$ (см. диаграмму состояния на рис. 10). Можно предположить, что в зоне облучения материала происходит локальное расплавление части поверхности фольги. Результаты исследований поверхности фольги, обратной облученной, изменений рельефа не выявили.

Анализ данных РФЭС показал, что на облученной стороне фольги относительная концентрация меди по сравнению с исходным состоянием также повышается (рис. 8). Однако в отношении концентраций $C_{\text{Cu}}/C_{\text{Ni}}$ уже нет явно выраженных максимумов, как при первом режиме облучения (рис. 9). В анализируемом слое фольги наблюдается только плавное снижение отношения $C_{\text{Cu}}/C_{\text{Ni}}$ по глубине. Возможными причинами такого распределения элементов являются те же механизмы, что и при первом режиме облучения. Однако следует отметить, что в данном случае в поверхностных слоях содержание меди меньше, чем после облучения с плотностью мощности $4.9 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$. По всей глубине травления образцов, подвергнутых лазерному облучению, никель также находится в окисленном состоянии. На обратной стороне фольги изменений по составу не наблюдалось.

Для данного режима облучения результаты измерения микротвердости также свидетельствуют о ее повышении для облученной поверхности фольги по сравнению с исходным состоянием с 92.8 ± 0.9 до $134.1 \pm 0.5 \text{ kgf/mm}^2$ (рис. 5). Рентгенографические исследования показали увеличение микродеформации зерен (с $1.89 \cdot 10^{-3}$ до $2.06 \cdot 10^{-3}$).

3.4. Облучение фольг с плотностью мощности $q_3 = 8.0 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$. При дальнейшем повышении плотности мощности лазерного излучения до значения $q_3 = 8.0 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ в фольгах $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ были зарегистрированы следующие изменения.

На оптических изображениях поверхности фольг наблюдаются характерные следы от лучевого воздействия лазера в виде кратеров, которые расположены плотными параллельными рядами (рис. 3, *d*). АСМ-изображения также показывают изменение топографии фольг в сторону увеличения ее неоднородности с появлением больших перепадов высот — до 600 nm (рис. 4, *d*). Среднеквадратическая шероховатость увеличилась по сравнению с исходным состоянием фольг с 72.4 ± 1.5 до $83.7 \pm 1.5 \text{ nm}$ (рис. 5). Представленное для сравнения растровое электронно-микроскопическое (РЭМ) изображение поверхности аморфной ленты состава $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}$, облученной при тех же условиях и режимах, выявляет подобную картину кратерообразования (рис. 12, *b*). В образовавшихся после облучения кратерах хорошо видны закристаллизовавшиеся капли облучаемого материала. Эти капли могут образоваться при разбрызгивании сплава во время его плавления или конденсации металлического пара при испарении в процессе облучения. Именно такие наплывы могут

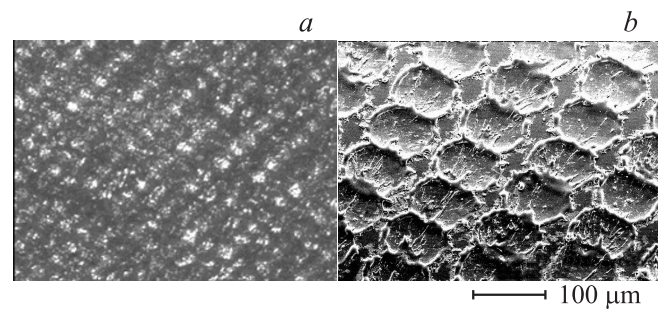


Рис. 12. Фотографии кратерообразования в сплавах при лазерном облучении с плотностью мощности излучения $q_3 = 8.0 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$. *a* — оптическое изображение рельефа поверхности облученной стороны фольги $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ ($1180 \times 950 \mu\text{m}$), $\times 320$; *b* — РЭМ-изображение облученной поверхности аморфной ленты $\text{Fe}_{70}\text{Cr}_{10}\text{B}_{20}$.

вносить дополнительный вклад в увеличение неоднородности микрорельефа и соответственно шероховатости облученной поверхности в целом. На обратной стороне облученных фольг явных отличий АСМ-изображения от исходного состояния обнаружено не было.

Таким образом, по данным АСМ можно предположить, что в местах соприкосновения луча лазера с поверхностью фольг происходило сильное термическое воздействие, приведшее к плавлению и испарению части поверхности облучаемого материала. Из проведенных расчетов (см. выражение (7)) следует, что температура на поверхности фольг в зоне облучения может достигать значения $\sim 1535^\circ\text{C}$. Согласно диаграмме состояния сплава медь–никель, эта температура значительно превышает температуру начала плавления сплава $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ (1240°C) (рис. 10).

По данным РФЭС при режиме облучения $q_3 = 8.0 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ на облученной стороне образцов наблюдается снижение концентрации меди и никеля по всей глубине анализируемого слоя (рис. 8). Возможно, снижение концентрации меди и никеля на облученной стороне в данном случае является результатом сильного термического воздействия, вследствие чего могло происходить как частичное испарение этих металлов с поверхности, так и насыщение получающегося расплава газами с образованием соединений CuO , Cu_2O и NiO , $\text{Ni}(\text{OH})_2$, Ni_2O_3 (облучение происходило на воздухе). Анализ рентгеновских фотоэлектронных спектров показал наличие соединений меди и никеля с кислородом по всей глубине травления фольг. Исследования обратной стороны облученных фольг изменений состава не выявили.

Облучение фольг $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ с $q_3 = 8.0 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ приводит к резкому падению микротвердости облученной поверхности. Микротвердость дна кратера уменьшается до значения $39.2 \pm 3.4 \text{ kgf/mm}^2$ (рис. 5). Это в ~ 2.4 раза ниже значения для исходного состояния фольг ($92.8 \pm 0.9 \text{ kgf/mm}^2$). При этом микротвердость межкратерной зоны снижается до $64.1 \pm 3.8 \text{ kgf/mm}^2$,

что в ~ 1.4 раза меньше значения для исходного состояния фольг. По-видимому, снижение микротвердости облученной стороны фольги могло произойти из-за релаксации дефектной структуры сплава и уменьшения внутренних напряжений в анализируемом слое вследствие частичного отжига поверхностного слоя фольги. Наблюдаемая при этом разница в значениях микротвердости участков поверхности, вероятнее всего, является следствием более сильного отжига дефектов в кратерах. Косвенным подтверждением данного предположения могут служить данные дифрактограмм, согласно которым в облученных образцах наблюдается уменьшение микродеформации зерен по сравнению с исходным состоянием $\Delta a/a = 1.89 \cdot 10^{-3}$ до значения $\Delta a/a = 1.8 \cdot 10^{-3}$. Микротвердость обратной стороны фольги никаких изменений не претерпела.

4. Заключение

Облучение неравновесных фольг $Cu_{50}Ni_{50}$ сфокусированным импульсным лазерным излучением со значениями плотности мощности $q_1 = 4.9 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$, $q_2 = 6.2 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$, $q_3 = 8.0 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ привело к высокотемпературному нагреву облучаемой поверхности. Расчет показал, что температура поверхности при используемых значениях плотности мощности излучения достигала $T_1 = 948^\circ\text{C}$, $T_2 = 1195^\circ\text{C}$, $T_3 = 1535^\circ\text{C}$ (согласно диаграмме состояния температура плавления сплава $\sim 1200^\circ\text{C}$). При этом рассчитанная глубина распространения фронта тепловой волны во внутренние слои образцов составила $\sim 9 \mu\text{m}$ при толщине фольги в $50 \mu\text{m}$. Данные АСМ-исследований показали оплавление и кратерообразование на облученной поверхности фольги. На обратной стороне фольги поверхностных изменений обнаружено не было.

Анализ данных исследования показал, что указанный высокотемпературный нагрев поверхностей фольг инициировал в области облучения процессы термодиффузионного механизма массопереноса элементов системы при $q_1 = 4.9 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ и $q_2 = 6.2 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$. Результатом такого массопереноса было формирование поверхностного слоя фольги с минимальной свободной энергией, при этом произошло обогащение облученного поверхностного слоя медью и снижение содержания никеля. Медь в отличие от никеля обладает меньшим поверхностным натяжением ($\sigma_{Cu} = 1320 \text{ MJ/m}^2$, $\sigma_{Ni} = 1750 \text{ MJ/m}^2$). Толщина обогащенного медью слоя составила $\sim 30 \text{ nm}$. На обратной стороне фольги изменений химического состава по сравнению с исходным состоянием не зарегистрировано.

Облучение фольг с $q_3 = 8.0 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ привело к снижению концентрации меди и никеля на облученной стороне фольги по всей глубине анализируемого слоя. Вероятнее всего, это связано как с частичным испарением указанных металлов с поверхности, так и с образованием соединений CuO , Cu_2O и NiO , $Ni(OH)_2$, Ni_2O_3 в процессе плавления и насыщения расплава

газами (облучение происходило на воздухе). По данным АСМ-исследований на поверхности образцов выявлено формирование кратеров в местах взаимодействия луча лазера с поверхностью. На обратной стороне фольги изменений состава не обнаружено.

По результатам измерений микротвердости установлено, что микротвердость поверхности, облученной с плотностями мощности лазера $q_1 = 4.9 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ и $q_2 = 6.2 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$, увеличивается. Можно предположить, что такое повышение микротвердости облученной поверхности связано с увеличением плотности дислокаций и ростом внутренних напряжений в этом слое фольги. Вероятной причиной увеличения плотности дислокаций является быстрый процесс нагрева и охлаждения облучаемой поверхности, когда дефекты кристаллического строения не успевают полностью достичь стоков. Рост внутренних напряжений в поверхностном слое фольги после облучения может быть обусловлен искажениями кристаллической решетки, а искажения решетки возникают из-за быстрого теплового расширения сжатия материала, когда в слое, затронутом теплообменом, образуется сжимающая волна, приводящая к возникновению упругих напряжений. Данные рентгенографии показали увеличение микродеформации зерен и дальнейшее размытие и уширение рентгеновских линий. Микротвердость поверхности образца с наибольшей интенсивностью воздействия лазера $q_3 = 8.0 \cdot 10^5 \text{ W/cm}^2$ резко снижается, что может быть связано с релаксацией внутренних напряжений и уменьшением плотности дислокаций вследствие частичного отжига поверхностного слоя фольги. Для всех режимов облучения микротвердость обратных сторон фольг не отличается от исходного значения.

Список литературы

- [1] 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.
- [2] А.А. Веденов, Г.Г. Гладуш. Физические процессы при лазерной обработке материалов. Энергоатомиздат, М. (1985). 208 с.
- [3] Ю.А. Бьковский, В.Н. Неволин, В.Ю. Фоминский. Ионная и лазерная имплантация металлических материалов. Энергоиздат, М. (1991). 240 с.
- [4] А.Г. Григорьянц, А.Н. Сафонов. Основы лазерного термоупрочнения сплавов. Высш. шк., М. (1988). 159 с.
- [5] В.Ф. Мазанко, А.В. Покоев, В.М. Миронов. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций. Т. 2. Машиностроение, М. (2006). 320 с.
- [6] Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Т. 2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. Машиностроение, М. (1997). 1024 с.
- [7] О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки. Справочник. Машиностроение, М. (2004). 336 с.
- [8] Н.Н. Рыкалин, А.А. Углов, И.В. Зуев, А.Н. Кокора. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов. Машиностроение, М. (1985). 496 с.

- [9] В.С. Голубев, Ф.В. Лебедев, А.Г. Григорьянц. Физические основы технологических лазеров. Высш. шк., М. (1987). 191 с.
- [10] М.В. Захватова, Ф.З. Гильмутдинов, Д.В. Сурнин. ФММ **104**, 2, 166 (2007).
- [11] Д.И. Тетельбаум, А.Ю. Азов. Вестн. ННГУ. Сер. ФТТ 2 (5), 120 (2001).
- [12] П.И. Полухин, С.С. Горелик, В.К. Ванцов. Физические основы пластической деформации. Металлургия, М. (1982). 584 с.
- [13] Я.С. Уманский, А.Н. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. Металлургия, М. (1982). 632 с.
- [14] В.И. Бойко, А.Н. Валяев, А.Д. Погребняк. УФН **169**, 11, 1243 (1999).
- [15] В.А. Путилин, А.М. Штеренберг. Вестн. СамГТУ Сер. Физ.-мат. науки 7, 185 (1999).
- [16] Е.Н. Аврорин, Б.К. Водолага, В.А. Симоненко, В.Е. Фортвов. УФН **163**, 5, 1 (1993).
- [17] Б.С. Бокштейн. Сорос. образоват. журн. 4, 40 (1999).
- [18] W.F. Egelhoff. Phys. Rev. Lett. **50**, 8, 587 (1983).
- [19] Y. Grandjean, P. Bellon, G. Martin. Phys. Rev. B **50** 6, 4228 (1994).
- [20] W. Wagner, L.E. Rehn, H. Wiedersich, V. Naundorf. Phys. Rev. B **28**, 12, 6780 (1983).
- [21] В.П. Вейко. Опорный конспект лекций по курсу „Физико-технические основы лазерных технологий“. Раздел „Лазерная микрообработка“. СПбГУ ИТМО, СПб (2005). 110 с.
- [22] В.П. Вейко, Е.А. Шахно. Сборник задач по лазерным технологиям. СПбГУ ИТМО, СПб (2007). 67 с.
- [23] И.К. Кикоина. Таблицы физических величин. Справочник. Атомиздат, М. (1976). 1008 с.
- [24] http://www.copper.org/applications/cuni/txt_DK1.html
- [25] В.А. Рябинович, З.Я. Хавин. Краткий химический справочник. Химия, Л. (1977). 376 с.