

ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНО-СВЕТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В НАНОИНДУСТРИИ

Материал подготовлен коллективом специалистов ФГУП НИЦ "АТОМ", НПП "Волна" и ряда ведущих инновационных организаций и фирм: Алексеев Г.¹, Духанин С.¹, Геков В.², Булкин Ю.³, Малютин Н.³, Грибов А.³, Кононко С.³, Чаленко А.³, Крикорка Я.⁴, Семёнов Б.⁵, Семёнов А.⁵, Мисюров А.⁵, Фёдоров Б.⁵, Инфиновский Ю.⁵, Голубенко Ю.⁵, Иванов Ю.⁵, Богданов А.⁵, Майоров Л.⁵, Дрижов В.⁵, Алексеев Б.⁵, Туричин Г.⁶, Сысоев В.⁷, Семёнов Ю.⁸, Куц О.⁸

В последние годы в промышленно развитых странах сформировалось научно-техническое направление "Наночастицы, материалы, технологии и устройства", которое становится одним из самых быстрорастущих по объему финансирования (рис.1).

Рост интереса к этому направлению отражает стремление промышленности и общества в целом к миниатюризации широкого спектра объектов. Представленные в нем материалы, обладая необычной атомно-кристаллической решеткой, демонстрируют уникальные свойства и в России получили название ультрадисперсных материалов (УДМ) или ультрадисперсных систем (УДС), а в западной литературе – наноструктурных материалов (НСМ). К этому классу относят материалы с размером морфологических элементов менее 100 нм, которые по геометрическим признакам можно разделить на нольмерные атомные кластеры и частицы, одно- и двухмерные мультислои, покрытия и ламинарные структуры, трехмерные объемные нанокристаллические и нанофазные материалы.

К данной категории относятся также наноккомпозиты, которые содержат более чем одну фазу, но их линейные размеры не превышают 100 нм.

Ультрадисперсные порошки (УДП) занимают в США более 90% рынка УДМ – широко используются нановолокна и на-

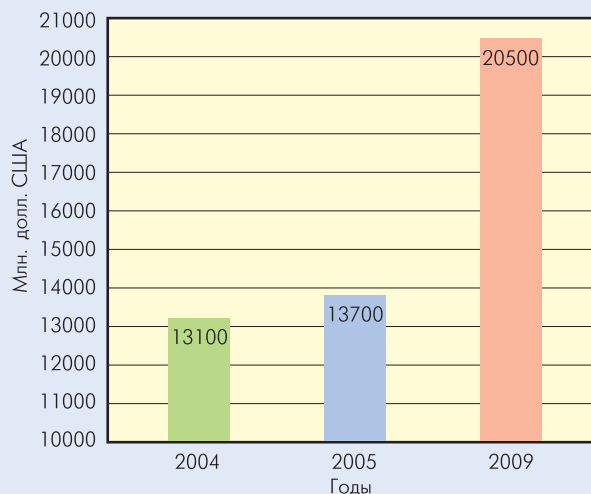


Рис.1 Прогноз мирового рынка нанопорошковых материалов (www.bccresearch.com)

¹ ФГУП "НИЦ "АТОМ", ² ОАО "Концерн "СОЗВЕЗДИЕ", ³ ОАО "НПП "ВОЛНА",
⁴ Фирма "Svar", ⁵ МГТУ им.Н.Э.Баумана, ⁶ ИЛИСТ СПбГТУ,
⁷ ФГУП "НПО им.С.А.Лавочкина", ⁸ ОАО "ВНИСИ"

нопроволоки, нанопленки и нанопокрyтия. Все большее применение находят нанокристаллические и нанозернистые (с размером зерен менее 100 нм) объемные наноматериалы.

ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УДМ

Химические методы получения нанопорошков, включают, как правило, различные процессы, в том числе осаждение, термическое разложение, пиролиз, газофазные химические реакции (восстановление, гидролиз), электроосаждение. Регулирование скоростей образования и роста зародышей новой фазы осуществляется за счет изменения соотношения количества реагентов, степени пересыщения, температуры.

Осаждение гидроксидов металлов из растворов солей проводится, в частности с помощью осадителей, в качестве которых используются растворы щелочей натрия и калия. Регулирование pH и температуры раствора позволяет получать высокие скорости кристаллизации и обеспечивать образование высокодисперсного гидроксида.

Гель-метод применяется для получения порошков различных металлов и заключается в осаждении из водных растворов гелей нерастворимых металлических соединений.

Восстановление и термическое разложение – обычно следующая операция после осаждения и сушки ультрадисперсных оксидов или гидроксидов. В зависимости от требований к продукту, используют газообразные (водород, оксид углерода) или твердые восстановители.

Метод позволяет получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой или неправильной формы.

Нанопорошки Fe, W, Ni, Co, Cu и других металлов получают, например, восстановлением их оксидов водородом. В качестве твердых восстановителей используются углерод, металлы или их гидриды.

Физические методы синтеза нанопорошков основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией при контролируемых температуре и атмосфере. Фазовые переходы пар – жидкость – твердое тело или пар – твердое тело происходят в объеме реактора или на охлаждаемой подложке (стенках).

Исходное вещество испаряется посредством интенсивного нагрева и с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где подвергается быстрому охлаждению. Нагрев осуществляется с помощью плазмы, лазерного излучения, электрической дуги, печей сопротивления, индукционными токами и т.д. В зависимости от вида исходных материалов и получаемого продукта испарение и конденсация проводятся в вакууме, в потоке инертного газа или плазмы. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве. Например, в атмосфере гелия частицы имеют меньший раз-

мер, чем в атмосфере более плотного газа – аргона. Метод позволяет получать порошки Ni, Mo, Fe, Ti, Al с размером частиц в десятки нанометров.

Известен способ получения наноматериалов путем электрического взрыва проводников. Проволоки металла диаметром 0,1–1,0 мм помещают в реактор между электродами, на которые подается мощный импульс тока 10^4 – 10^6 А/мм². Происходит мгновенный разогрев и испарение проволок. Пары металла разлетаются, охлаждаются и конденсируются. В результате получается нанопорошок. Процесс проводится в атмосфере гелия или аргона. Таким способом получают металлические (Ti, Co, W, Fe, Mo) и оксидные (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) нанопорошки с частицами до 100 нм.

Механические методы основаны на измельчении материалов в мельницах (шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных), гироскопических устройствах, атриторах и симолойерах.

Механически измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, другие хрупкие материалы, причем степень измельчения зависит от их природы. Так, для оксидов вольфрама и молибдена крупность частиц составляет около 5 нм, для железа – порядка 10–20 нм.

Положительная сторона механических способов – сравнительная простота технологии и используемого оборудования, возможность измельчения больших количеств различных материалов и получения порошков сплавов.

Недостатки – вероятность загрязнения материала истирающими материалами, трудность получения порошков с узким распределением частиц по размерам, сложность регулирования состава продукта.

Независимо от метода получения нанопорошки имеют общую особенность – склонность к образованию агрегатов и агломератов частиц. Считается, что в агрегатах кристаллиты более прочно связаны и имеют меньшую межкристаллитную пористость, чем в агломератах.

В химических методах для снижения степени агломерирования эффективно исключение воды из некоторых стадий процесса. Используются также методы уменьшения контакта между частицами путем их капсулирования.

Специалисты отмечают, что вышеназванная склонность наночастиц осложняет получение компактных материалов. В частности, чтобы преодолеть силы агломерирования, требуются большие механические усилия или повышение температуры спекания.

С учетом вышеназванных особенностей был разработан способ получения нанопорошков, новизна которого состоит в применении для регулируемого испарения заготовок в реакторе комбинированного когерентно-полихроматического нагревателя (лазер и сапфировый световой излучатель).

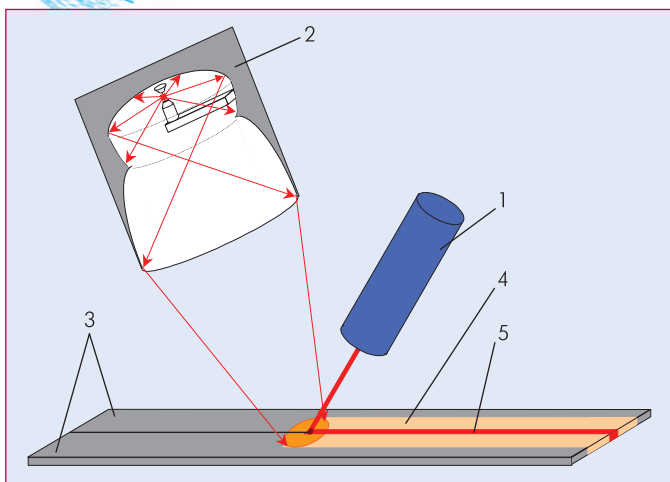


Рис.2 Совместное использование полихроматического и когерентного источников нагрева: 1 — когерентный источник энергии (лазер), 2 — полихроматический излучатель, 3 — нагреваемый материал, 4 — подложка, 5 — обрабатываемая зона

Основное отличие разработанного метода от традиционного поверхностного нагрева когерентным лазерным лучом состоит в повышении производительности процесса получения нанопорошка за счет активации испаряемого материала заготовки при интегральном сочетании нагрева полихроматическим излучением (рис.2) с когерентным лазерным нагревом.

Разработанный способ позволяет:

- получать высокочистые композиционные нанопорошки с заданным диапазоном размеров, предназначенные для упрочнения методом перемешивающей обработки (FSP-метод) быстроизнашиваемых поверхностей деталей;

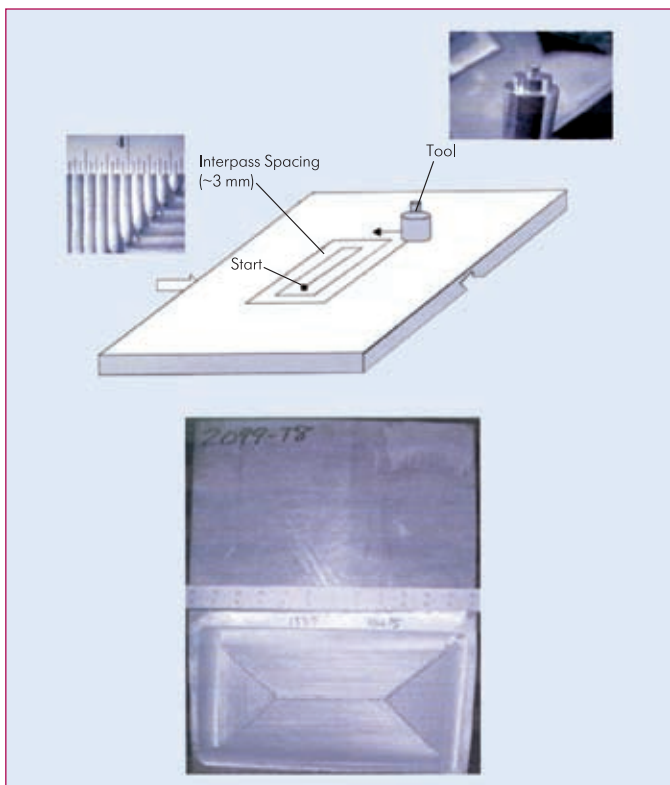


Рис.3 Схема и общий вид пластины до и после обработки FSP-методом

- изготавливать композиционные нанопорошки с металлическим покрытием (медь, платина) для автомобильных катализаторов.

Суть метода заключается в разогреве ограниченного участка поверхностного слоя детали до пластического состояния и локальном переносе металла с помощью специально встроенного в технологическую схему инструмента.

Предложенный энергосберегающий метод лежит в основе технологических процессов получения нанопорошков для локального модифицирования поверхностных слоев различных деталей. Применяя перемешивающую обработку и многократные перекрывающиеся проходы (рис.3), можно наносить нанопорошки на участки детали любого требуемого размера, одновременно добиваясь измельчения зерен основы до субмикронного и наноразмерного уровня. Это, в свою очередь, позволяет получить заданный коэффициент трения на локальных (рабочих) участках деталей и в 2–3 раза повысить износостойкость поверхности изделий ответственного назначения.

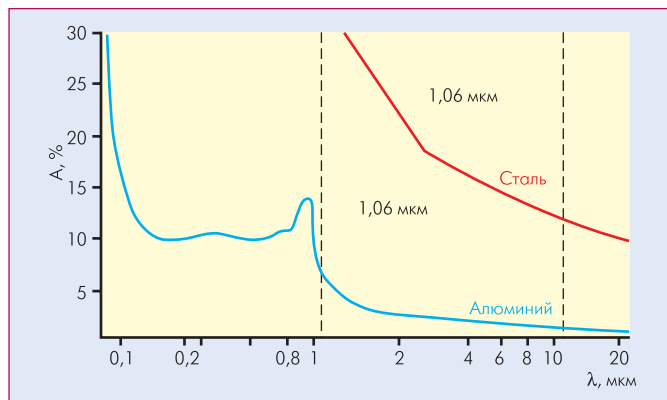


Рис.4 Зависимость поглощательной способности (A) от длины волны излучения (λ)

Как свидетельствуют проведенные исследования, для исключения или уменьшения степени образования объединенных наночастиц и преодоления проявляющихся при их компактировании проблем в методах получения нанопорошков конденсацией из паровой фазы необходимо точное регулирование температуры процесса. В частности, при компактировании агрегированного порошка спеканием с целью достижения оптимальной плотности материала для поверхностного упрочнения локальных быстроизнашиваемых поверхностей деталей FSP-методом температура процесса должна быть тем выше, чем крупнее объединения наночастиц в порошке.

Гибридный лазерно-световой метод обработки представляет уникальную возможность программировать температуру в конкретной точке заготовки в реальном масштабе времени и одновременно за счет интеграции лазерного и светового нагрева [1–4] обеспечивать повышенную производительность процесса получения нанопорошков в заданном диапазоне размеров.

На рис.4 показана зависимость поглощательной способности (A) стали и алюминия при комнатной температуре как

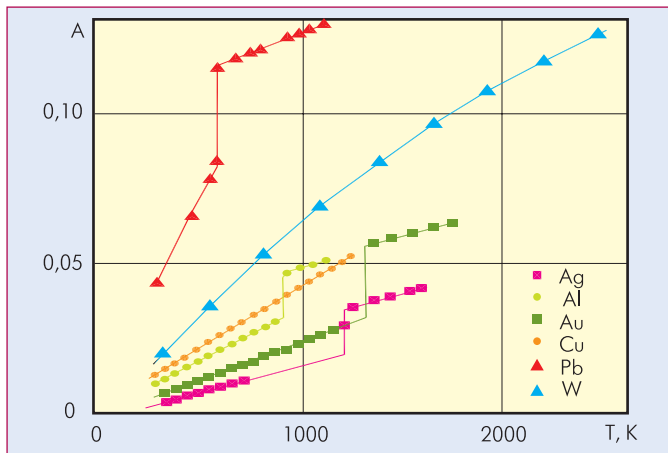


Рис. 5 Температурная зависимость коэффициента поглощения "А" чистых металлов

функция длины волны излучения, а на рис. 5 — температурная зависимость поглощательной способности чистых металлов.

Принцип действия лазерно-световых комплексов (ЛСК) при производстве высокочистых нанопорошков основан на интеграции энергии двух источников: когерентного излучения лазера и некогерентного полихроматического светового источника со специальной оптической фокусирующей системой, обеспечивающей программируемый нагрев локальной области до заданной температуры.

Характерной особенностью светолучевого разряда в инертных газах при высоких давлениях и больших плотностях тока является возрастающая вольт-амперная характеристика. При использовании лампы-излучателя с кварцевой колбой (применяется в кинопроекторах при малоцикловой эксплуатации) средняя плотность газа остается постоянной независимо от теплового режима внутренних стенок излучателя. Вследствие этого почти полностью отсутствует период разгорания, электрические и лучистые характеристики в определенных пределах не зависят от температуры стенок излучателя.

К недостаткам такого вида разряда следует отнести весьма высокое напряжение зажигания. Кроме того, подобный тип ламп имеет недостаток, не позволяющий использовать их в технологических процессах с коротким циклом работы



Рис. 6 Лазерно-световой модуль чешской фирма SVAR

(не более одной минуты) и высокой частотой повторяемости (например, до тысячи раз в день на автомобильном конвейере), а именно: повышение давления внутри колбы в 6–7 раз в течение тысячных долей секунды и соответственно возникновение ударных цикловых растягивающих напряжений. Имевшие место при ресурсных испытаниях взрывы кварцевых колб отечественных и фирмы OSRAM привели к запрету их использования при высокой частоте включения.

Чешской фирмой SVAR совместно с российскими партнерами разработан световой модуль в металлическом корпусе с выходным окном газоразрядного излучателя, работающий на сжатие при гораздо меньших, чем у ламп с кварцевой колбой, рабочих давлениях (как правило, не превышающих в 1,5–2 раза давление до включения), что позволяет эксплуатировать модуль при высокой частоте включения (рис. 6). Такие, работающие на аргоне, излучатели, в отличие от кварцевых ксеноновых ламп, благодаря малым начальным давлениям плазмообразующего газа могут поджигаться при сравнительно невысоком напряжении зажигания и эксплуатироваться неограниченно долго.

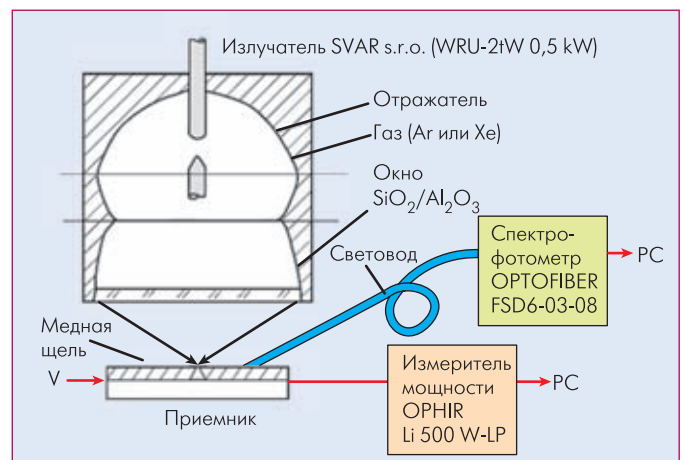


Рис. 7 Схема измерения энергетических параметров полихроматического светового источника излучения

Излучатель в металлическом корпусе прост в эксплуатации, имеет необходимые для производственных условий ресурс и ремонтпригодность: его легко можно регенерировать, заменить газ, использовать смесь газов, изменить спектр излучения и т.д.

Проведенные исследования (рис. 7, 8) и анализ полученных спектров излучателя при работе на аргоне показали, что при изменении тока разряда от 20 до 140 А и давления газа — от двух до десяти атмосфер, спектр излучения разряда аргона находится в диапазоне длин волн 380–850 нм. Поскольку с уменьшением длины волны излучения поглощательная способность металлов увеличивается (см. рис. 4), был сделан вывод, что аргон перспективен для использования в высокоэффективных излучателях при активации поверхности под лазерную обработку с целью получения высокочистых нанопорошков.

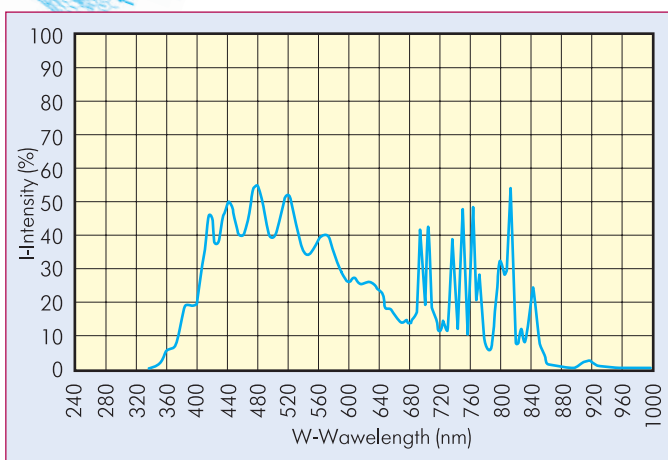


Рис.8 Спектр излучения аргона в газоразрядном излучателе в диапазоне длин волн 380–850 нм

КПД излучателя может быть повышен за счет введения в систему охлаждения холодильника и расширения пропускаемого через выходное окно излучателя диапазона длин волн, что подтверждено экспериментально при замене кварцевого окна излучателя с диапазоном пропускаемых длин волн 0,2–2,4 мкм на сапфировое с диапазоном пропускаемых длин волн 0,2–5 мкм. Все это позволяет повысить мощность излучателя на 60%.

При необходимости использовать регулируемый термический цикл с достаточными энергетическими характеристиками в качестве наполняющего газа для газоразрядных излучателей в металлическом корпусе наряду с ксеноном может также использоваться аргон.

Следует отметить, что существенное увеличение коэффициента поглощения "А" при использовании светолучевого излучателя в тандеме с лазером (см. рис.3) позволяет повысить производительность процесса получения высокочистых нанопорошков. Для прогрева и активации поверхности обрабатываемой заготовки используется энергия оригинальной светолучевой установки, в которой для накачки излучателя применяется дешевый и широко распространенный аргон (возможно применение ксенона, криптона или смеси газов), а энергия лазерного излучения идет на финальную термическую обработку, что позволяет обеспечить снижение энергозатрат и использование менее мощных и, соответственно, более дешевых лазеров.

Описанное лазерно-световое устройство запатентовано в России (№ 2185943 от 27.07.2002 г.), патентуется в США, Японии, странах ЕС, ряде других промышленно развитых стран.

Суммируя вышесказанное, следует отметить:

1. Применение светолучевого излучателя в тандеме с лазером обеспечивает увеличение коэффициента поглощения лазерного излучения "А" и производительности процесса получения высокочистых нанопорошков. Энергия, агрегируемая в светолучевой установке, где в оригинальной конструкции для накачки излучателя используется дешевый и широко рас-

пространенный аргон, идет на прогрев и активацию поверхности обрабатываемого изделия по программируемому термическому циклу и создает температурное поле, обеспечивающее прецизионное регулирование температуры образования наночастиц, что позволяет уменьшить степень их агрегирования и снижение энергозатрат используемых лазеров.

2. При изменении тока разряда излучателя с 20 до 140 А и давления аргона с двух до десяти атмосфер спектр излучения газового разряда практически остается неизменным и находится в диапазоне 380–850 нм. Поскольку с уменьшением длины волны излучения поглощательная способность металлов увеличивается, для активации поверхности под лазерную обработку аргон может быть использован в излучателях с высокой эффективностью.

3. При замене выходного кварцевого окна излучателя на сапфировое мощность установки на аргоном увеличивается на 60%, что связано с расширением диапазона длин волн пропускаемого сапфиром излучения. Это позволяет повысить КПД излучателей и расширить спектр решаемых технологических задач, например, использовать предлагаемое оборудование для промышленной резки стекла.

4. Излучатель в металлическом корпусе взрывобезопасен, так как для обеспечения требуемых энергетических параметров кратность роста давления и напряжений сжатия на выходное окно с обратной кривизной в излучателе, в отличие от кварцевых ксеноновых ламп, не превышает 1,5–2 раза. Излучатель в металлическом корпусе прост в эксплуатации, имеет высокий ресурс и ремонтпригодность: легко регенерируется в условиях производства.

Авторы признательны Чепыжеву И.С., Шилову С.С., Коновалову О.Н., Наумчеву А.П. за активное участие в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Alekseev G., Shilov S., Lopota V., Misyurov A., Alekseev B.** Advantages and Prospect of Application of Laser-Light Treatment Conformably to Motor-Car Industry – 5-я международная научно-техническая конференция "Лучевые технологии и применение лазеров", 23–28 сентября, 2006 г., Санкт-Петербург, с.37–38.
2. **Алексеев Г., Дилтай У., Гуменюк А., Туричин Г., Лопота В., Шилов С., Григорьянц А., Шиганов И., Мисюрлов А., Масычев В., Сысоев В.** Перспективы применения светолазерных технологий. – Автоматическая сварка, 2005, № 5, с. 5–11.
3. **Алексеев Г., Сысоев В., Булкин Ю.** "Hybrid light-laser welding of microelectronics products" (Сб. "Phofon Processing in Microelectronics and Photonics IV", International Symposium on Lasers and Applications in Science and Engineering (LASE), 22–27 January 2005 at the San Jose Convention Ctr. in San Jose, California USA). Your SPIE Paper Number: 5713A-53, с.335–342.
4. **Алексеев Г. и др.** Светолучевое сварочное оборудование. Международный сборник "Welding International", 2000, vol. 14, № 3, с.246–248.