

УДК 681.2-2

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРИ ЛАЗЕРНОМ МАРКИРОВАНИИ РАСТРОВОГО РИСУНКА НА УЗЛАХ ГИРОПРИБОРОВ

О.С. Юльметова, А.Г. Щербак, Р.Ф. Юльметова

Приводятся результаты исследований химических взаимодействий при формировании рисунка методом лазерного маркирования на поверхности бериллиевых узлов гироскопов с применением в качестве инструментария исследований термодинамического анализа. Выявлена принципиальная возможность управления электропроводностью контрастного рисунка, полученного методом лазерного маркирования, путем варьирования состава и парциальных давлений компонентов газовой среды. Приведены результаты рентгеноэлектронного анализа, подтверждающие данные аналитических расчетов.

Ключевые слова: лазерное маркирование, термодинамический анализ, изобарно-изотермический потенциал, электропроводность, парциальные давления компонентов газовой среды.

Введение

Создание технологии прецизионного формирования функциональных элементов на узлах гироскопов определяется выявлением оптимальных параметров процесса в системе инструмент–изделие. Как правило, это связано с варьированием параметров инструмента, т.е. средств воздействия на обрабатываемое изделие. Примером может служить выполнение растрового рисунка на сферической поверхности сплошного бериллиевого ротора бескарданного варианта электростатического гироскопа [1], где использована находящая все более широкое применение технология лазерного маркирования, в которой регулируемые параметрами являются мощность, частота и длительность импульса, скорость сканирования и плотность линий.

Очевидно, что точность и диапазоны варьирования параметрами во многом определяют обеспечение жестких технических требований, предъявляемых к растру, таких как контрастность, уровень шероховатости и электропроводность растра, фактически представляющего собой нанопокрывание на базовой поверхности ротора. Однако управление параметрами оборудования, в данном случае режимами лазерной обработки, не всегда достаточно для выполнения специфичных требований к растровому рисунку, в частности, электропроводности. Эта характеристика во многом определяется фазовым составом нанопокрывания, образующегося в результате воздействия на бериллиевую поверхность лазерных импульсов.

Требование к соизмеримой электропроводности базовой поверхности ротора и нанесенного рисунка обусловлено тем, что любая неоднородность негативно сказывается на динамике ротора при его вращении в электростатическом подвесе, вызывая появление тормозящих моментов. В связи с этим целью работы является разработка и исследование методов регулирования фазового состава и свойств растрового рисунка, формируемого на поверхности бериллиевого узла методом лазерного маркирования.

Исследование химических взаимодействий при лазерном маркировании

Регулирование фазового состава, определяющего уровень проводимости рисунка, предложено осуществлять путем варьирования основных характеристик газовой среды при лазерном маркировании, которыми являются ее состав и парциальные давления компонентов. Очевидно, что процессы, протекающие на обрабатываемой поверхности при нагреве, что имеет место при лазерном маркировании, связаны с гетерофазными химическими взаимодействиями. Наиболее объективными для анализа и оценки указанных процессов являются такие методы и подходы, которые основаны на единых принципах и критериях, в частности, на энергетических характеристиках [2], что связано:

- с термодинамическим анализом, определяющим принципиальную разрешенность конкретного взаимодействия;
- с кинетической оценкой, использующей известные уравнения Аррениуса, которые описывают практически каждый из протекающих в данном случае термически активируемых процессов.

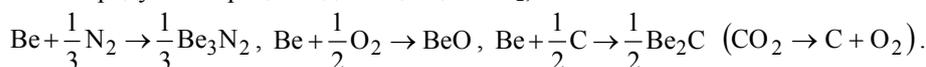
Наиболее объективным методом оценки вероятности протекания какого-либо химического взаимодействия является определение изобарно-изотермического потенциала данной реакции. Расчет изобарно-изотермического потенциала ΔZ_T^0 реакции как разности суммы ΔZ_T^0 продуктов и суммы ΔZ_T^0 исходных компонентов, можно производить по выражению

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T C_p dt - T \cdot \int_{298}^T 1/T \Delta C_p dt,$$

где ΔH_T^0 – тепловой эффект процесса (изменение энтальпии); ΔS_T^0 – изменение энтропии системы; C_p – теплоемкость; T – температура. Или, допуская изменение теплоемкости от температуры равным нулю, $\Delta C_p = 0$, расчет изобарно-изотермического потенциала можно осуществлять по формуле [2, 3]

$$\Delta Z_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T \cdot \Delta S_{298}^0. \quad (1)$$

Если лазерная обработка осуществляется на воздухе, то в процессе формирования растрового рисунка на доведенной поверхности бериллия наиболее вероятно протекание реакций взаимодействия металла с кислородом, азотом, а также с углеродом, который в реальных условиях лазерной обработки может являться продуктом процесса диссоциации CO_2 , т.е.



Определим разрешенность этих реакций путем расчета изобарно-изотермического потенциала ΔZ_T^0 реакции как разности суммы продуктов ΔZ_T^0 и суммы ΔZ_T^0 исходных компонентов по выражению (1). Исходные данные для расчета приведены в табл. 1 [4].

Вещество и состояние	ΔH_{298}^0 , кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/(моль · К)
Be (кристалл)	0	9,50
N_2 (газ)	0	191,5
Be_3N_2 (кристалл)	-587,9	34,3
O_2 (газ)	0	205,04
BeO (кристалл)	-609,2	13,77
Be_2C (кристалл)	-99,7	16,8
C (газ)	715,1	157,99

Таблица 1. Стандартные энтальпии ΔH_{298}^0 и энтропии ΔS_{298}^0 веществ при 298 К

На рис. 1 приведены кривые зависимости изобарно-изотермического потенциала от температуры, полученные на базе уравнения (1) и данных табл. 1. Для каждой реакции образования (оксида, нитрида и карбида бериллия) расчет изобарно-изотермического потенциала осуществлялся в четырех точках: 298 К, 500 К, 1000 К и 2000 К.

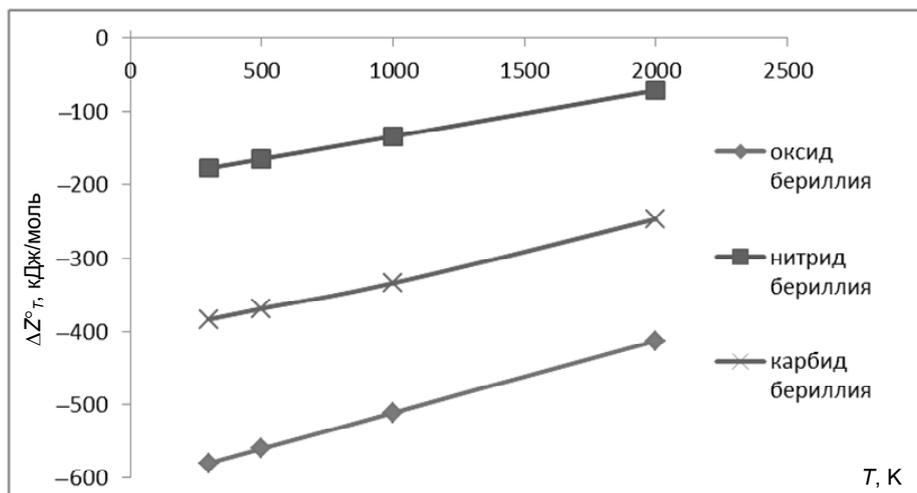


Рис. 1. Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала реакций образования Be_3N_2 , Be_2C и BeO на воздухе

Отрицательный знак изобарно-изотермического потенциала свидетельствует о разрешенности всех трех реакций в пределах температурного диапазона 300–2000 К, причем величина изобарно-изотермического потенциала реакции бериллия с кислородом во всем диапазоне значительно меньше, чем с азотом или углеродом, следовательно, образование оксида бериллия более вероятно. Следует отметить, что диссоциация углекислого газа термодинамически разрешена при температурах, превышающих температуру в зоне лазерного маркирования, и, как следствие, образование карбида бериллия маловероятно. Температура в зоне обработки, необходимая для термодинамических расчетов, определялась по формуле

$$T_{\text{Be}} = \frac{2 \cdot q_0 \cdot (1 - R) \cdot \sqrt{a\tau}}{k\sqrt{\pi}} + T_{\text{H}},$$

где a – температуропроводность бериллия, равная $5,56 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$; k – теплопроводность бериллия, $184 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$; R – коэффициент отражения доведенной бериллиевой поверхности, $0,4$; q_0 – плотность мощности, $10^9 \text{ Вт}/\text{м}^2$; τ – время воздействия, $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}$; T_{H} – начальная температура, 300 К [5].

Таким образом, растры, полученные при лазерной обработке на воздухе, вероятнее всего, представляют собой оксид бериллия, хотя возможно образование и нитрида бериллия, т.е. двухфазного состава растра, где присутствуют и Be_3N_2 и BeO .

Представляет интерес оценка величины и знака изобарно-изотермического потенциала для реакций взаимодействия бериллия с кислородом, углеродом и азотом в среде азота. При этом расчет изобарно-изотермического потенциала осуществляется с учетом парциальных давлений компонентов газовой среды обработки (кислорода, азота и углекислого газа) по формуле

$$(\Delta Z_T^0)_0 = \Delta Z_{298}^0 + RT \ln P_g^{-k}, \quad (2)$$

где k – стехиометрический коэффициент; ΔZ_T^0 – изобарно-изотермический потенциал при нормальном давлении ($10,2 \cdot 10^4 \text{ Па}$); R – универсальная газовая постоянная, равная $8,3 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

На рис. 2 представлены результаты расчетов изобарно-изотермических потенциалов реакций образования Be_3N_2 , Be_2C и BeO в среде азота 99,99%. Все три реакции образования карбида, нитрида и оксида бериллия имеют отрицательный изобарно-изотермический потенциал в диапазоне температур 300–2000 К, что свидетельствует о разрешенности протекания реакций.

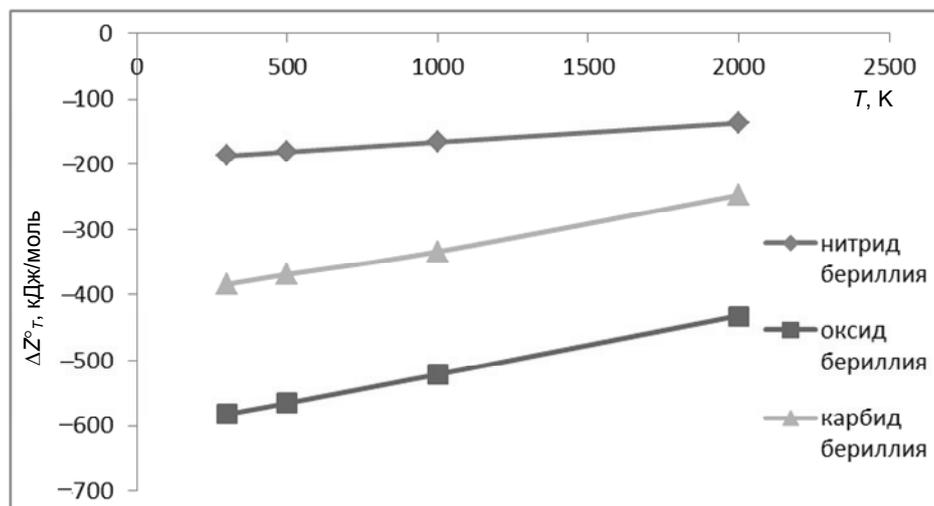


Рис. 2. Температурная зависимость изобарно-изотермического потенциала реакций образования Be_3N_2 , Be_2C и BeO в среде воздуха и азота 99,99%

Из рис. 2 видно, что наименьшее значение изобарно-изотермического потенциала имеет реакция образования оксида. Однако, наряду с оценкой разрешенности протекания реакции, важна кинетическая оценка скорости ее протекания.

Как отмечалось ранее, кинетическую оценку принято осуществлять на основе уравнения Аррениуса

$$K_T = A \cdot \exp(-E / (R \cdot T)),$$

где K_T – константа скорости реакции при данной температуре T ; A – коэффициент уравнения Аррениуса; E – энергия активации.

Постоянные уравнения Аррениуса (A и E) имеют большое значение: их сопоставление позволяет сравнивать кинетическую активность различных химических процессов – при равных условиях реакция, которой соответствуют меньшее E и большее значение коэффициента A , протекает быстрее, и наоборот [6]. В табл. 2 представлены значения постоянных в уравнениях Аррениуса, рассчитанные для реакций образования оксида, нитрида и карбида бериллия в среде воздуха и среде азота. Подробная методика определения постоянных A и E приведена в [6, С. 163–164]. Необходимые для расчетов графические зависимости скорости реакций от температуры получены на основе справочных данных, представленных в [7, С. 170; 8, С. 30–43]. Из таблицы видно, что на воздухе наименьшим значением энергии активации E и наибольшей постоянной скорости A обладает реакция образования нитрида бериллия, затем карбида и оксида.

Реакция образования	Энергия активации E , кДж/моль		Постоянная скорости A , $\text{г}^2/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$	
	Воздух	Азот	Воздух	Азот
BeO	587	590	10^{-5}	10^{-6}
Be ₃ N ₂	192	187	10^{-3}	10^{-2}
Be ₂ C	403	402	$10^{-4,5}$	$10^{-4,5}$

Таблица 2. Расчетные значения постоянных уравнения Аррениуса для реакций образования оксида, нитрида и карбида бериллия в среде воздуха и азота

В среде азота значения энергий активации для всех реакций изменяются незначительно по сравнению со значениями, полученными для воздушной среды, а постоянная скорости в среде азота для реакции образования нитрида возрастает на порядок, в то время как для кислорода значение постоянной скорости уменьшается также на порядок. Это свидетельствует о том, что в среде азота скорость протекания реакции образования нитрида преобладает при разрешенности протекания всех трех реакций.

Таким образом, в соответствии с проведенным термодинамическим анализом и кинетической оценкой, в среде азота наиболее вероятно получение нитрида бериллия. В то же время на воздухе возможно получение двухфазного состава раstra, нанесенного лазерным маркированием.

Фазовый состав раstra во многом определяет электрофизические свойства полученной структуры. В качестве примера в табл. 3 приведены справочные данные об удельных сопротивлениях бериллия и его соединений [7].

Бериллий и его соединения	Удельное сопротивление ρ , мкОм·м
Be	0,066
Be ₂ C	0,010 при 20°C – 0,00063 при 30°C
BeO	10^{13} при 25°C
Be ₃ N ₂	$2 \cdot 10^6$ при 25°C

Таблица 3. Удельные сопротивления бериллия и его соединений

Из табл. 3 видно, что для трех рассматриваемых соединений бериллия наименьшим сопротивлением обладает карбид бериллия, затем нитрид бериллия и оксид.

Допущение о том, что в тонких слоях тенденция изменения проводимости сохранится, подтверждается исследованиями локальных электрических свойств поверхности на сканирующем зондовом микроскопе NANOEDUCATOR. На рис. 3 представлены вольт-амперные характеристики и кривые дифференциальной проводимости раstra, формирование которого осуществлялось на воздухе (1) и в среде азота (2), а также базовой поверхности доведенного бериллиевого образца (3). Из рис. 3 видно, что проводимость раstra, полученного в среде азота (кривая 2 на рис. 3, б) выше проводимости раstra, формирование которого осуществлялось в воздушной среде (кривая 1 на рис. 3, б).

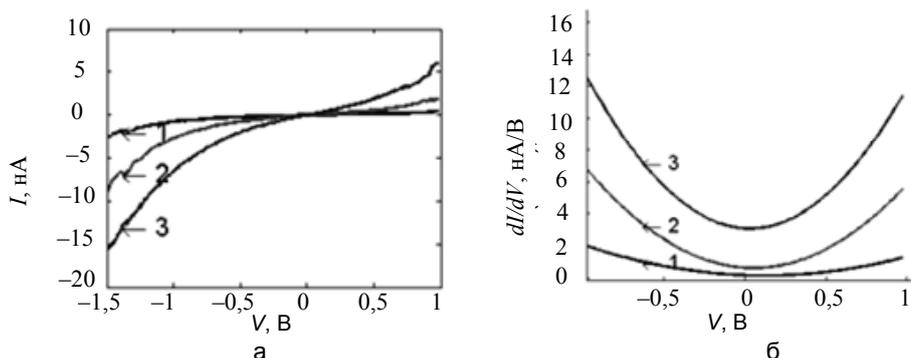


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики (а) и кривые дифференциальной проводимости (б) поверхности рисунка, формирование которого осуществлялось методом лазерного маркирования на воздухе (1) и в среде азота (2), а также базовой поверхности доведенного бериллиевого образца (3)

Данный пример показывает возможность управления электрофизическими свойствами наносимого раstra путем изменения его фазового состава. Расчетно-аналитическим методом определения фазового состава может служить термодинамический анализ и кинетическая оценка реакций, протекающих в газовой среде, где происходит формирование рисунка. В предельном случае термодинамический анализ позволяет рассчитать условия, при которых не будут идти реакции, описывающие появление цветовой пленки, т.е. знак изобарно-изотермического потенциала реакций взаимодействия будет больше нуля. При этом контрастность раstra можно получить за счет локального изменения шероховатости, а электрофизические свойства раstra в данном случае будут идентичны свойствам базовой поверхности ротора.

Результаты рентгеноэлектронного анализа

Для оценки достоверности результатов термодинамического анализа химических взаимодействий при формировании рисунка методом лазерного маркирования бериллиевых поверхностей, был проведен рентгеноэлектронный анализ. Результаты анализа, подтверждающие основные положения, сделанные на базе расчета изобарно-изотермического потенциала и кинетической оценки химических взаимодействий, представлены в табл. 4.

Элемент	Химический состав выявленных элементов в процентном соотношении		
	бериллиевый образец до обработки	образец после нанесения рисунка на воздухе	образец после нанесения рисунка в среде азота
O	62,98	91,23	60,94
N	4,17	5,89	35,75

Таблица 4. Данные рентгеноэлектронного анализа рисунка, полученного методом лазерного маркирования в среде воздуха и азота

В табл. 4 приведены данные рентгеноэлектронного анализа поверхности бериллиевого образца, а также растрового рисунка, полученного методом лазерного маркирования в среде воздуха и среде азота. Из табл. 4 видно, что на воздухе металлический образец имеет естественную окисную пленку, таким образом, фоновое содержание кислорода составляет около 62,98%, азота – около 4,17%.

После маркирования на воздухе содержание кислорода в образце значительно увеличивается. Содержание азота относительно фонового изменяется лишь на 1,72%. Таким образом, на воздухе рисунок, полученный методом лазерного маркирования, имеет двухфазный состав с преобладанием оксида бериллия. После маркирования бериллиевого образца в среде азота содержание азота увеличивается почти в 9 раз, в то время как содержание кислорода относительно фонового состава почти не изменяется.

Эти данные в целом согласуются с представленными ранее расчетными графическими зависимостями, полученными на базе термодинамического анализа и кинетической оценки химических реакций.

Заключение

Выявлена принципиальная возможность управления электропроводностью растрового рисунка, полученного методом лазерного маркирования на поверхности бериллиевого узла, путем варьирования состава и парциальных давлений компонентов газовой среды при лазерной обработке. Предложен инструментальный метод оценки фазового состава наносимого раstra, основанный на термодинамическом расчете изобарно-изотермического потенциала и кинетической оценке комплекса химических реакций, протекающих в процессе лазерного маркирования. Перспективы дальнейших исследований связаны с применением технологии нанесения покрытия нитрида титана на поверхность бериллиевого узла до операции лазерного маркирования, формирующей функциональный рисунок, что расширит диапазон регулирования поверхностной проводимости за счет управления стехиометрией нитрида титана.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-08-00158а.

Литература

1. Юльметова О.С., Щербак А.Г. Исследование процесса формирования светоконтрастного раstra посредством лазерного маркирования // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. – 2010. – № 5 (69). – С. 28–34.
2. Щербак А.Г., Кедров В.Г. Технология прецизионной диффузионной сварки в точном приборостроении. – СПб: ГНЦ РФ-ЦНИИ «Электроприбор», 1997. – 166 с.
3. Войтович Р.Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1971. – 220 с.
4. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: Изд-во ВИНТИ АН СССР, 1965–1982. – Вып. I–X. – 635 с.
5. Вейко В.П., Шахно Е.А. Сборник задач по лазерным технологиям. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2007. – 67 с.
6. Ахметов Б.А., Новиченко Ю.П., Чапурин В.И. Физическая и коллоидная химия. – Л.: Химия, 1986. – 320 с.
7. Папилов И.И. Структура и свойства сплавов бериллия: Справочник. – М.: Энергоиздат, 1981. – 368 с.
8. Папилов И.И. Окисление и защита бериллия. – М.: Металлургия, 1968. – 121 с.

Юльметова Ольга Сергеевна – ОАО Концерн «ЦНИИ «Электроприбор», аспирант, www.ralli@rambler.ru
Щербак Александр Григорьевич – ОАО Концерн «ЦНИИ «Электроприбор», доктор технических наук, ведущий научный сотрудник, a_sch@gtn.ru
Юльметова Ракия Фагимовна – Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий, кандидат технических наук, преподаватель, www.ralli@rambler.ru