

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΔΙΟΙΚΗΣΗΣ



**«Επιφανειακή τροποποίηση υλικών μέσω αλληλεπίδρασης  
με λέιζερ»**

**“Laser-induced surface modification of materials”**



**ΚΑΠΙΔΑΚΗΣ ΣΑΡΑΝΤΟΣ**

Επιβλέπων: Καθηγητής Κονσολάκης Μιχαήλ

Χανιά, 2022

# Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κονσολάκη Μιχάλη για τη συνεχή του καθοδήγηση αλλά και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε έτσι ώστε να διεκπεραιωθώ εκάστοτε διπλωματική εργασία που μου ανέθεσε.

Επιπλέον, επιθυμώ να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για τη στήριξή της όλα αυτά τα χρόνια φοίτησής μου στο Πολυτεχνείο Κρήτης στο τμήμα Μηχανικών Παραγωγής και Διοίκησης.

# Περίληψη

Στις μέρες μας, λόγω της ραγδαίας εξέλιξης της επιστήμης, έντονο είναι το ενδιαφέρον στον τομέα της επιστήμης των υλικών, στον οποίο αναζητούνται συνεχώς νέες καινοτόμες μέθοδοι που δύνανται να βελτιώσουν τις επιφανειακές ιδιότητες των υλικών. Αδιαμφισβήτητα, η επίδραση του λέιζερ στις επιφάνειες των υλικών αποτελεί μία ιδιαιτέρως ελκυστική μέθοδος καθώς όπως θα αναλυθεί στην παρούσα εργασία, συμπεριλαμβάνει ένα ευρύ φάσμα μεθόδων επεξεργασίας με σημαντικά πλεονεκτήματα. Ειδικότερα, τα λέιζερ έχουν τη δυνατότητα να αποδίδουν με ακρίβεια μεγάλες ποσότητες ενέργειας σε καθορισμένες περιοχές ενός υλικού προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή απόκριση. Αυτή η ενέργεια απορροφάται κοντά στην επιφάνεια των υλικών, τροποποιώντας με αυτό τον τρόπο τη χημεία της επιφάνειας και την τοπική μικροδομή. Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται αρχικά αναφορά στις βασικές αρχές της αλληλεπίδρασης λέιζερ με την ύλη καθώς και στα διαφορετικά είδη λέιζερ. Στο δεύτερο μέρος εξετάζονται οι μέθοδοι τροποποίησης της επιφάνειας κάποιων τύπων υλικών σε σχέση με την αλληλεπίδραση τους με λέιζερ, ενώ παρουσιάζονται δυνατές εφαρμογές. Τέλος, στο τρίτο μέρος της εργασίας παρουσιάζονται οι εφαρμογές λέιζερ για την επεξεργασία της επιφάνειας μιας σειράς υλικών όπως ο χυτοσίδηρος, ο χάλυβας και το τιτάνιο καθώς και η περίπτωση χρήσης λέιζερ για την καταπολέμηση του φαινομένου της διάβρωσης από την σπηλαίωση.

# Abstract

Nowadays, due to the rapid development of science, there is intense interest in the field of materials science, in which new innovative methods that can improve the surface properties of materials are constantly being sought. Undoubtedly, the effect of the laser on the surfaces of materials is a particularly attractive method since, as will be analyzed in this thesis, it includes a wide range of processing methods with significant advantages. In particular, lasers have the ability to precisely deliver large amounts of energy to specific areas of a material in order to achieve the desired response. This energy is absorbed near the surface of the materials, thereby modifying the surface chemistry and local microstructure. In this thesis, the basic principles of laser interaction with matter and the different types of lasers are initially mentioned. In the second part, the methods of modifying the surface of some types of materials are examined in relation to their interaction with lasers, while possible applications are presented. Finally, in the third part of the work, laser applications are presented for the treatment of the surface of a series of materials such as cast iron, steel and titanium, as well as the case of laser use to combat the phenomenon of corrosion from cavitation.

# Περιεχόμενα

Ευχαριστίες .....	2
Περίληψη .....	3
Abstract.....	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 .....	7
1.1 Εισαγωγή.....	7
1.2 Λίγα λόγια για το λέιζερ .....	8
1.2.1 Ορισμός και από ποια μέρη αποτελείται .....	8
1.2.2 Τα είδη λέιζερ.....	9
1.2.3 Εφαρμογές .....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 .....	13
2.1 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί.....	13
2.2 Τεχνικές τροποποίησης επιφάνειας με λέιζερ .....	14
2.2.1 Επιφανειακή σκλήρυνση .....	15
2.2.2 Επιφανειακή τήξη.....	22
2.2.3 Κράμα επιφάνειας .....	27
2.2.4 Επίστρωση ή επικάλυψη επιφάνειας .....	32
2.2.5 Υφή επιφάνειας .....	37
2.3 Μικρονανοκατασκευή.....	38
2.3.1. Μικροκοπή ακριβείας .....	39
2.3.2. Μικρο-υφή επιφάνειας λέιζερ .....	39
2.3.3. Μικροαπόθεση απευθείας εγγραφής .....	40
2.3.4. Νανοκατασκευή .....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 .....	42
3.1 Επεξεργασία επιφάνειας χυτοσιδήρου με λέιζερ .....	42
3.2 Άλλες εφαρμογές επεξεργασίας επιφανειών με λέιζερ .....	43
3.3 Χρήση laser για την τροποποίηση επιφάνειας πολυδιμεθυλοσιλοξάνης ως υπερ-υδροφοβικό υλικό .....	45
3.4 Επεξεργασία με laser επιφανειών από τιτάνιο και των κραμάτων του .....	48
3.5 Τροποποίηση επιφάνειας βιοϊατρικού κράματος τιτανίου με χρήση laser .....	53
3.6. Προστασία από τη Διάβρωση Λόγω Σπηλαίωσης.....	58
3.6.1. Διάβρωση σπηλαίωσης (CE) .....	58
3.6.2. Χρήση Τεχνικών Λέιζερ για την Προστασία Διάβρωσης από Σπηλαίωση ...	59

3.6.3. Τροποποίηση Επιφάνειας Λείζερ για την Καταπολέμηση της Διάβρωσης από Σπηλαίωση .....	61
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 .....	65
Συμπεράσματα .....	65
Βιβλιογραφία.....	68

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## 1.1 Εισαγωγή

Τα μεταλλικά υλικά όπως ο χάλυβας, ο σίδηρος, το τιτάνιο, τα κράματα νικελίου και άλλα χρησιμοποιούνται ευρέως στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, της ναυτιλίας, της βιοϊατρικής, της αεροδιαστημικής, της χημικής βιομηχανίας, της παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και όχι μόνο. Ωστόσο, οι κακές επιφανειακές ιδιότητες των υλικών αυτών περιόρισαν την εκτενή χρήση τους σε πολλές εφαρμογές. Επομένως, το ζήτημα είναι πως οι ιδιότητες της επιφάνειας θα μπορούσαν να βελτιωθούν μέσω νέων επεξεργασιών χωρίς να επηρεάζεται ο όγκος. Τα τελευταία χρόνια η τροποποίηση της επιφάνειας με λέιζερ προσελκύει ολοένα και περισσότερο το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω των σημαντικών τροποποιήσεων που μπορεί να επιφέρει στις ιδιότητες της επιφάνειας των υλικών. Η επεξεργασία της επιφάνειας υλικών με λέιζερ χρησιμοποιεί ενέργεια λέιζερ για να τροποποιήσει το σχήμα ή την εμφάνιση ενός υλικού. Αυτή η μέθοδος τροποποίησης των υλικών παρουσιάζει μια σειρά από πλεονεκτήματα, όπως τη δυνατότητα γρήγορης αλλαγής σχεδίων, παραγωγής προϊόντων χωρίς την ανάγκη ανακατασκευής και βελτίωσης της ποιότητας των τελικών προϊόντων. Ένα άλλο εξίσου σημαντικό πλεονέκτημα της επεξεργασίας επιφάνειας υλικών με λέιζερ αποτελεί η συμβατότητα της με μια πληθώρα υλικών. Τα συμβατά υλικά κυμαίνονται από μη μέταλλα όπως κεραμικά, σύνθετα υλικά, πλαστικά/πολυμερή και κόλλες, έως μέταλλα συμπεριλαμβανομένου του αλουμινίου, του σιδήρου, του ανοξείδωτου χάλυβα και του τιτανίου [1],[2].

Εξάλλου, τον 20<sup>ο</sup> αιώνα η τροποποίηση της επιφάνειας με λέιζερ διαδραμάτισε πρωτεύοντα ρόλο στην ενίσχυση των ιδιοτήτων της επιφάνειας του υλικού. Μεταξύ των τρόπων βελτίωσης των ιδιοτήτων του υλικού, οι επιφανειακές τροποποιήσεις με βάση το λέιζερ χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση μιας καλύτερης φυσικής ιδιότητας στην επεξεργασμένη επιφάνεια και τη βελτίωση της απόδοσης των εξαρτημάτων. Τα λέιζερ γρανάτη αλουμινίου υτρίου με πρόσμειξη νεοδυμίου (Nd:YAG), τα λέιζερ διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>) και τα λέιζερ διεγερμένου διατομικού μορίου (excimer laser) χρησιμοποιούνται κατά βάση για την επιφανειακή επεξεργασία καθώς είναι ακριβή, δημοφιλή και λειτουργούν σε λειτουργία παλμικού ή συνεχούς κύματος. Αυτά τα λέιζερ χρησιμοποιούνται για τη θέρμανση της περιοχής κοντά στην επιφάνεια των τελικών εξαρτημάτων με στόχο τη βελτίωση των ιδιοτήτων τους. Επιπλέον, οι τροποποιήσεις επιφάνειας με λέιζερ έχουν τη δυνατότητα να ελέγχουν την ποσότητα θερμικής ενέργειας στο υλικό εργασίας με υψηλή κατευθυντικότητα. Με άλλα λόγια, η δέσμη λέιζερ μπορεί να διαδοθεί σε μεγάλες αποστάσεις με σχετικά μικρή εξασθένηση. Σε γενικές γραμμές, τα λέιζερ είναι ιδανικά εργαλεία για την τοπική τροποποίηση επιφανειών καθώς μπορούν να εκτελέσουν ευέλικτες επιφανειακές επεξεργασίες με μεγάλη ακρίβεια, ελεγχόμενη θέρμανση, χαμηλή εισροή θερμότητας, επομένως με χαμηλή παραμόρφωση, καθώς και γρήγορο χρόνο.

Τέλος, αξιοσημείωτο είναι ότι η διαδικασία αλλαγής επιφάνειας με βάση το λέιζερ είναι κατάλληλη για την τροποποίηση των επιφανειών των υλικών όσον αφορά την ευελιξία, την απλή λειτουργία και την οικονομία της διαδικασίας [1],[3].

## 1.2 Λίγα λόγια για το λέιζερ

### 1.2.1 Ορισμός και από ποια μέρη αποτελείται

Το laser, ελληνιστί λέιζερ, είναι μια συσκευή που εκπέμπει φως σε συγκεκριμένα μήκη κύματος μέσω μιας διαδικασίας οπτικής ενίσχυσης που βασίζεται στην διεγερμένη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας, παράγοντας συνήθως μια πολύ στενή δέσμη ακτινοβολίας. Η λέξη "laser" αποτελεί αρκτικόλεξο για την "light amplification by stimulated emission of radiation", δηλαδή αλλιώς «ενίσχυση φωτός με διεγερμένη εκπομπή ακτινοβολίας». Το πρώτο λέιζερ κατασκευάστηκε το έτος 1960 από τον Theodore H. Maiman στα ερευνητικά εργαστήρια Hughes, με βάση τη θεωρητική εργασία των Charles Hard Townes και Arthur Leonard Schawlow [4].

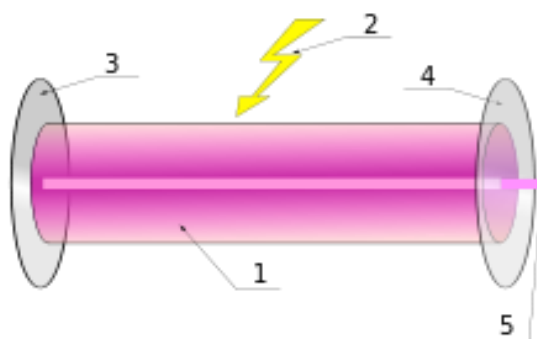
Ένα λέιζερ διαφέρει από άλλες πηγές φωτός στο γεγονός ότι εκπέμπει φως που είναι συνεκτικό. Σύμφωνα με τους όρους της φυσικής, δύο πηγές κυμάτων είναι συνεκτικές εάν η συχνότητα και η κυματομορφή τους είναι πανομοιότυπες. Η συνοχή είναι μια ιδανική ιδιότητα των κυμάτων που επιτρέπει τη στατική, δηλαδή τη χρονικά και χωρικά σταθερή, παρεμβολή. Η χωρική συνοχή επιτρέπει στο λέιζερ να εστιάζει σε ένα στενό σημείο ενώ επιτρέπει επίσης σε μια δέσμη λέιζερ να παραμένει στενή σε μεγάλες αποστάσεις (παραβολή). Τα λέιζερ μπορούν επίσης να έχουν υψηλή χρονική συνοχή η οποία τους επιτρέπει να εκπέμπουν φως με πολύ στενό φάσμα [4],[5].

Ένα τυπικό λέιζερ αποτελείται από ένα μέσο απολαβής, έναν μηχανισμό για την ενεργοποίησή του και ένα μέσο που παρέχει οπτική ανάδραση. Το μέσο απολαβής είναι ένα υλικό με ιδιότητες που του επιτρέπουν να ενισχύει το φως μέσω διεγερμένης εκπομπής από μία εξωτερική πηγή ενέργειας. Ειδικότερα, το μέσο απολαβής ενός λέιζερ είναι συνήθως ένα υλικό ελεγχόμενης καθαρότητας, μεγέθους, συγκέντρωσης και σχήματος. Αυτό το υλικό μπορεί να είναι οποιασδήποτε κατάστασης, δηλαδή αέριο, υγρό, στερεό ή πλάσμα. Στα περισσότερα λέιζερ αυτό το μέσο αποτελείται από έναν πληθυσμό ατόμων που έχουν διεγερθεί σε μια τέτοια κατάσταση μέσω μιας εξωτερικής πηγής φωτός ή ένα ηλεκτρικό πεδίο που παρέχει ενέργεια στα άτομα για να απορροφήσουν και να μετατραπούν στις διεγερμένες τους καταστάσεις. Το φως συγκεκριμένου μήκους κύματος που διέρχεται από το μέσο απολαβής ενισχύεται, δηλαδή αυξάνεται η ισχύς του. Η ανάδραση επιτρέπει στην διεγερμένη εκπομπή να ενισχύει κυρίως την οπτική συχνότητα. Καθώς η διεγερμένη εκπομπή αυξάνεται, τελικά μια συχνότητα κυριαρχεί έναντι όλων των άλλων, πράγμα που σημαίνει ότι έχει σχηματιστεί μια συνεκτική δέσμη. Για να ενισχύσει το φως το μέσο απολαβής, χρειάζεται να τροφοδοτηθεί με ενέργεια με μια διαδικασία που ονομάζεται άντληση. Η ενέργεια συνήθως παρέχεται ως ηλεκτρικό ρεύμα ή ως φως



σε διαφορετικό μήκος κύματος. Το φως της αντλίας μπορεί να παρέχεται από μια λάμπα φλας ή από άλλο λέιζερ. Ο πιο συνηθισμένος τύπος λέιζερ χρησιμοποιεί ανάδραση από μια οπτική κοιλότητα, διαφορετικά από ένα ζεύγος καθρεφτών σε κάθε άκρο του μέσου απολαβής. Το φως αναπηδά μπρος-πίσω ανάμεσα στους καθρέφτες, περνώντας από το μέσο απολαβής και ενισχύεται κάθε φορά. Συνήθως ένας από τους δύο καθρέφτες, ο συζεύκτης εξόδου, είναι μερικώς διαφανής. Ένα μέρος του φωτός διαφεύγει μέσω αυτού του καθρέφτη. Ανάλογα με το σχεδιασμό της κοιλότητας (είτε οι καθρέφτες είναι επίπεδοι είτε καμπύλοι), το φως που βγαίνει από το λέιζερ μπορεί να εξαπλωθεί ή να σχηματίσει μια στενή δέσμη. Σε αναλογία με τους ηλεκτρονικούς ταλαντωτές, αυτή η συσκευή μερικές φορές ονομάζεται ταλαντωτής λέιζερ. Τα περισσότερα λέιζερ περιέχουν πρόσθετα στοιχεία που επηρεάζουν τις ιδιότητες του εκπεμπόμενου φωτός όπως η πόλωση, το μήκος κύματος και το σχήμα της δέσμης [4].

Στο Σχήμα 1 διακρίνονται τα βασικά εξαρτήματα ενός τυπικού λέιζερ, όπως αυτά αναλύθηκαν παραπάνω.



**Σχήμα 1:** Εξαρτήματα ενός τυπικού λέιζερ [4]

Συγκεκριμένα: το 1 αντιστοιχεί στο μέσο απολαβής, το 2 αντιστοιχεί στην πηγή ενέργειας για την άντληση του μέσου απολαβής, το 3 αντιστοιχεί στον ολικό ανακλαστήρα, το 4 αντιστοιχεί στον μερικό ανακλαστήρα (συζεύκτης εξόδου) και το 5 αντιστοιχεί στην έξοδο της ακτίνας λέιζερ.

### 1.2.2 Τα είδη λέιζερ

Μία αρχική κατηγοριοποίηση των λέιζερ μπορεί να γίνει ανάλογα με το μήκος κύματός τους στο κενό. Τα περισσότερα λέιζερ «ενός μήκους κύματος» ουσιαστικά παράγουν ακτινοβολία με διάφορους τρόπους με ελαφρώς διαφορετικά μήκη κύματος. Αν και η χρονική συνοχή συνεπάγεται κάποιο βαθμό μονοχρωματικότητας, υπάρχουν λέιζερ που εκπέμπουν ένα ευρύ φάσμα φωτός ή εκπέμπουν διαφορετικά μήκη κύματος φωτός ταυτόχρονα. Ορισμένα λέιζερ δεν έχουν ενιαία χωρική

λειτουργία και έχουν δέσμες φωτός που αποκλίνουν περισσότερο από όσο απαιτείται από το όριο περίθλασης. Όλες αυτές οι συσκευές ταξινομούνται ως λέιζερ με βάση τη μέθοδο παραγωγής φωτός με διεγερμένη εκπομπή. Γενικότερα, τα λέιζερ χρησιμοποιούνται σε περιπτώσεις όπου το φως της απαιτούμενης χωρικής ή χρονικής συνοχής δεν μπορεί να παραχθεί χρησιμοποιώντας απλούστερες τεχνολογίες [4].

Στη σύγχρονη εποχή έχουν αναπτυχθεί πολλοί διαφορετικοί τύποι λέιζερ με ιδιαίτερα ποικίλα χαρακτηριστικά. Το μέσο λέιζερ μπορεί να είναι στερεό, αέριο, υγρό ή ημιαγωγός. Τα λέιζερ συνήθως χαρακτηρίζονται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου μέσου λέιζερ και κατατάσσονται ως εξής:

Ξεκινάμε με τα λέιζερ στερεάς κατάστασης τα οποία είναι λέιζερ που χρησιμοποιούν κάποιο στερεό ως μέσο λέιζερ, συνήθως γυαλί ή κρυσταλλικά υλικά, αναμεμειγμένο με ένα στοιχείο σπάνιας γαίας ως πηγή οπτικής ενίσχυσης. Το μεικτό στοιχείο είναι συχνά δημήτριο, νεοδύμιο, χρώμιο, ή τέρβιο. Το πιο γνωστό λέιζερ στερεάς κατάστασης είναι το λέιζερ ρουμπινίου, καθώς είναι το πρώτο λέιζερ που κατασκευάστηκε ποτέ. Το λέιζερ γρανάτη αλουμινίου υτρίου με πρόσμειξη νεοδυμίου (Nd:YAG) χρησιμοποιείται επίσης συχνά σε διάφορες εφαρμογές επεξεργασίας υλικών.

Συνεχίζουμε με τα λέιζερ αερίου τα οποία είναι λέιζερ στα οποία ένα ηλεκτρικό ρεύμα εκκενώνεται μέσω ενός αερίου για την παραγωγή φωτός λέιζερ. Στα λέιζερ αερίου το μέσο λέιζερ βρίσκεται σε αέρια κατάσταση και αποτελείται από ένα μείγμα αερίων. Αυτό το μείγμα τοποθετείται σε γυάλινο σωλήνα ο οποίος δρα ως ενεργό μέσο ή μέσο λέιζερ. Τα λέιζερ CO<sub>2</sub> είναι τα πιο ευρέως γνωστά λέιζερ αερίου και χρησιμοποιούνται κυρίως για τη σήμανση, την κοπή και τη συγκόλληση με λέιζερ. Άλλοι τύποι λέιζερ αερίου είναι μεταξύ άλλων τα λέιζερ ηλίου- νέου (HeNe), τα λέιζερ ιόντων αργού, τα λέιζερ κρυπτού, τα λέιζερ μονοξειδίου του άνθρακα (CO), τα λέιζερ αζώτου, τα λέιζερ υδρογόνου καθώς και τα λέιζερ διεγερμένου διατομικού μορίου (excimer laser). Όσον αφορά τα λέιζερ excimer, αυτά χρησιμοποιούν δραστικά αέρια, όπως το χλώριο και το φθόριο, αναμεμειγμένα με αδρανή αέρια όπως αργό, κρυπτό ή ξένο.

Προχωράμε με τα υγρά λέιζερ τα οποία είναι λέιζερ που χρησιμοποιούν κάποιο υγρό ως μέσο λέιζερ. Στα υγρά λέιζερ το φως παρέχει ενέργεια στο υγρό. Το λέιζερ βαφής είναι ένα παράδειγμα υγρού λέιζερ. Πρόκειται για ένα λέιζερ που χρησιμοποιεί μια οργανική βαφή σε υγρή μορφή. Ένα λέιζερ βαφής αποτελείται από μια οργανική βαφή αναμεμειγμένη με έναν διαλύτη. Αυτά τα λέιζερ παράγουν φως λέιζερ από τις διεγερμένες ενεργειακές καταστάσεις των οργανικών βαφών που είναι διαλυμένες σε υγρούς διαλύτες. Ένα από τα πλεονεκτήματα των λέιζερ βαφής είναι ότι μπορούν να δημιουργήσουν ένα πολύ μεγαλύτερο εύρος μηκών κύματος, καθιστώντας τα κατάλληλα για συντονισμό λέιζερ, πράγμα που σημαίνει ότι το μήκος κύματος μπορεί να ελεγχθεί κατά τη λειτουργία.

Τέλος, έχουμε τα λέιζερ ημιαγωγών, όντας επίσης γνωστά ως δίοδοι λέιζερ, τα οποία διαφοροποιούνται από τα λέιζερ στερεάς κατάστασης. Στα λέιζερ στερεάς

κατάστασης η φωτεινή ενέργεια χρησιμοποιείται ως πηγή αντλίας, ενώ στα λέιζερ ημιαγωγών η ηλεκτρική ενέργεια χρησιμοποιείται ως πηγή αντλίας. Τα συγκεκριμένα λέιζερ είναι σε γενικές γραμμές πολύ φθηνά, μικρά και καταναλώνουν χαμηλή ισχύ. Στα λέιζερ ημιαγωγών μια ένωση p-n μιας διόδου ημιαγωγών σχηματίζει το ενεργό μέσο ή μέσο λέιζερ. Το οπτικό κέρδος παράγεται μέσα στο υλικό ημιαγωγών. Οι δίοδοι λέιζερ είναι εξαιρετικά εύχρηστοι. Χρησιμοποιούνται σε συσκευές ανάγνωσης γραμμωτού κώδικα, σε δείκτες λέιζερ, σε εκτυπωτές λέιζερ, σε σαρωτές λέιζερ και σε πολλές άλλες εφαρμογές της καθημερινής ζωής [6],[12],[13].

Αξιοσημείωτο είναι ότι οι διαφορετικοί τύποι λέιζερ έχουν διαφορετικές ικανότητες να εκτελούν τη διαδικασία τροποποίησης της επιφάνειας στα υλικά. Τα αποτελέσματα που παράγονται από την ενέργεια λέιζερ που αλληλεπιδρά με ένα υλικό εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό τόσο από το μήκος κύματος και το επίπεδο ισχύος του λέιζερ όσο και από τα χαρακτηριστικά απορρόφησης και τη χημική σύνθεση του υλικού. Γνωρίζουμε ότι όλα τα λέιζερ παράγουν θερμική ενέργεια και το μήκος κύματος της δέσμης λέιζερ επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση των υλικών. Γενικότερα, η συνολική θερμική ενέργεια λέιζερ παρέχεται στο υλικό εργασίας με το οποίο μπορεί να διαιρεθεί σε δύο τρόπους, όπως το κλάσμα της θερμικής ενέργειας που παρατηρείται από το υλικό εργασίας και η εναπομένουσα θερμική ενέργεια που αντανάκλαται στο περιβάλλον. Για παράδειγμα, αυτό συμβαίνει κατά τη διάρκεια της σκλήρυνσης επιφάνειας με λέιζερ. Η παροχή θερμικής ενέργειας σε γυαλισμένες επιφάνειες μεταλλικών στοιχείων εξαρτάται από την ικανότητα απορρόφησης θερμότητας του υλικού εργασίας αλλά και από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας. Γενικά, τα μικρά μήκη κύματος έχουν υψηλότερη απορροφητικότητα. Ως εκ τούτου, το λέιζερ Nd:YAG ( $\lambda = 1,064 \mu\text{m}$ ) δημιουργεί υψηλότερη απορροφητική ικανότητα δέσμης στο υλικό εργασίας σε σχέση με το λέιζερ CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ) για την επιφανειακή σκλήρυνση του χάλυβα. Προκειμένου να αυξηθεί η απορροφητικότητα του λέιζερ CO<sub>2</sub> στο υλικό εργασίας, απαιτείται επίστρωση ή βαφή στο υλικό εργασίας πριν πραγματοποιηθεί η σκλήρυνση της επιφάνειας με λέιζερ CO<sub>2</sub>. Επομένως, η σκλήρυνση της επιφάνειας με λέιζερ Nd:YAG είναι καλύτερη από τη σκλήρυνση της επιφάνειας με λέιζερ CO<sub>2</sub>, διότι το λέιζερ Nd:YAG έχει μικρότερο μήκος κύματος και παράγει υψηλότερο ρυθμό απορρόφησης στο υλικό εργασίας. Το λέιζερ Nd:YAG παράγει θερμική ενέργεια στο υλικό εργασίας η οποία μεταφέρεται μέσω καλωδίων, ενώ για το λέιζερ CO<sub>2</sub> αυτό είναι αδύνατο [1],[2].

### 1.2.3 Εφαρμογές

Τα λέιζερ έχουν γίνει τυπικά εργαλεία σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών που χρησιμοποιεί σε καθημερινή βάση ο άνθρωπος ξεκινώντας από τον τομέα της επεξεργασίας πληροφοριών στον οποίο μεταξύ άλλων συμπεριλαμβάνονται οι μονάδες οπτικών δίσκων (DVD), οι εκτυπωτές λέιζερ και οι σαρωτές γραμμωτού κώδικα (τα λεγόμενα barcodes). Χρησιμοποιούνται επίσης ως όργανα προσδιορισμού αλληλουχίας DNA, στην κατασκευή οπτικών ινών, στον σχεδιασμό

διαφόρων αντικειμένων στις γραμμές παραγωγής χωρίς να τα αγγίζουν, στην φασματοσκοπία καθώς και στην φωτολιθογραφία μέσω της κατασκευής ημιαγωγικών τσιπ. Εξίσου σημαντική εφαρμογή βρίσκουν σε διάφορες χειρουργικές επεμβάσεις και θεραπείες δέρματος, για παράδειγμα σε επεμβάσεις ματιών και σε αποτριχώσεις. Από την άλλη, τα λέιζερ χρησιμοποιούνται για τη θεραπεία του καρκίνου συρρικνώνοντας ή καταστρέφοντας όγκους ή προκαρκινικές αναπτύξεις. Επιπλέον, η χρήση τους αξιοποιείται στις στρατιωτικές συσκευές επιβολής για τη σήμανση στόχων και τη μέτρηση της εμβέλειας και της ταχύτητας. Τα λέιζερ ημιαγωγών σε μπλε έως σχεδόν υπεριώδη ακτινοβολία έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί στη θέση των διόδων εκπομπής φωτός (LED) για να διεγείρουν τον φθορισμό ως πηγή λευκού φωτός. Αυτό επιτρέπει μια πολύ μικρότερη περιοχή εκπομπής λόγω της πολύ μεγαλύτερης ακτινοβολίας ενός λέιζερ και αποφεύγει την πτώση που υφίστανται τα LED, ενώ τέτοιου είδους συσκευές χρησιμοποιούνται ήδη σε ορισμένους προβολείς αυτοκινήτων. Μία άλλη εφαρμογή τους εντοπίζεται στον διαστημικό τομέα καθώς οι αποστασιομετρικές λέιζερ χρησιμοποιούνται σε διαστημικούς ανιχνευτές για να περιγράψουν τις επιφάνειες των πλανητών και των αστεροειδών με εξαιρετική λεπτομέρεια [4],[7],[8].

Ωστόσο, στην παρούσα εργασία εστιάζουμε στις εφαρμογές στον τομέα της επεξεργασίας των υλικών με τη βοήθεια του λέιζερ και πιο συγκεκριμένα στην τροποποίηση της επιφάνειάς τους, με όλες τις δυνατές μεθόδους που αυτή μπορεί να επιτευχθεί.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## 2.1 Πλεονεκτήματα και περιορισμοί

Όπως προαναφέρθηκε, η επεξεργασία υλικού με λέιζερ είναι ένας από τους κύριους τομείς εφαρμογών των λέιζερ και γενικότερα της αξιοποίησης του φωτός, με ιδιαίτερα ισχυρό οικονομικό αντίκτυπο. Στις μέρες μας χρησιμοποιείται σε ένα πολύ ευρύ και ποικίλο φάσμα τεχνικών βιομηχανικής κατασκευής, που περιλαμβάνουν μαζική παραγωγή κοινών αγαθών καθώς και πολύ εξειδικευμένες εφαρμογές. Χρησιμοποιείται ένα μεγάλο φάσμα πηγών λέιζερ και μεθόδων επεξεργασίας, προσαρμοσμένο στις έντονες διαφορές σχετικά με τις διάφορες ιδιότητες του υλικού και τα επιδιωκόμενα αποτελέσματα επεξεργασίας [9].

Μπορούμε να ισχυριστούμε ότι οι τεχνικές τροποποίησης επιφάνειας με λέιζερ ανταγωνίζονται τις παραδοσιακές διαδικασίες που δεν βασίζονται στο λέιζερ, όπως διάφορες μηχανικές, θερμικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες. Από την άλλη, η ευκολία αυτοματισμού του λέιζερ και η ικανότητα ρομποτικού χειρισμού καθιστούν τη μηχανική επιφανειών λέιζερ εξαιρετικά κατάλληλη για επισκευαστικές δραστηριότητες σε ακραία ή απομακρυσμένα περιβάλλοντα, όπως κάτω από το νερό ή σε περιοχές με ραδιενεργή μόλυνση. Έτσι λοιπόν, οι διαδικασίες που βασίζονται στην επεξεργασία της επιφάνειας των υλικών με λέιζερ παρουσιάζουν σε γενικές γραμμές τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

Αρχικά, η υψηλή ακρίβεια της διαδικασίας επιτρέπει τη δυνατότητα επεξεργασίας του σχήματος με προσαρμοσμένες ιδιότητες. Μπορούν να εφαρμοστούν με ακρίβεια σε ορισμένα μέρη επιφανειών, όπως σε απομονωμένες στενές λωρίδες ή μικρά ορθογώνια, ενώ το γειτονικό υλικό παραμένει σε μεγάλο βαθμό ανεπηρέαστο. Σε ορισμένες περιοχές μάλιστα επιτρέπουν στάδια κατασκευής και αποτελέσματα για τα οποία δεν υπάρχουν εναλλακτικές μέθοδοι. Αυτό ισχύει για διάφορες εφαρμογές στη μικρομηχανική με απόλυτη χωρική ακρίβεια. Ένα άλλο παράδειγμα είναι η επεξεργασία σε διαφανή υλικά, όπου η πρόσβαση με συμβατικά εργαλεία θα ήταν αδύνατη. Σε πολλές περιπτώσεις επιτρέπουν την πολύ γρήγορη και αποτελεσματική κατασκευή, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική για τη μαζική παραγωγή ενώ οι υψηλές ταχύτητες επεξεργασίας μπορούν να δημιουργήσουν εκλεπτυσμένες και νέες μικροδομές στην περιοχή της επιφάνειας. Από την άλλη, ο χρόνος επεξεργασίας τείνει να είναι συνήθως μικρός, κάτι που είναι οικονομικά συμφέρον. Όσον αφορά την ποιότητα των αποτελεσμάτων επεξεργασίας, υπάρχουν συχνά σημαντικά πλεονεκτήματα. Για παράδειγμα, τα μικροσκοπικά εξαρτήματα μπορούν να κατασκευαστούν με καλή ποιότητα επιφάνειας και η ανέπαφη επεξεργασία αποφεύγει τη μόλυνση με υλικά από μηχανικά εργαλεία. Επειδή σε πολλές περιπτώσεις δεν απαιτείται άμεση επαφή, αποφεύγονται οι μολύνσεις και η φθορά των μηχανικών εργαλείων. Η πηγή λέιζερ και άλλα μέρη του συστήματος μπορεί να

χρειάζονται ακόμα κάποια συντήρηση και επισκευές, αλλά συχνά πολύ λιγότερο από τα παραδοσιακά συστήματα μηχανικής επεξεργασίας. Επιπλέον, η τροποποίηση της επιφάνειας μπορεί να επιτευχθεί ακόμη και σε τοποθεσίες που είναι δύσκολο να προσπελαστούν, για παράδειγμα μέσα σε τρυπημένες οπές μικρής διαμέτρου. Μεγάλη ευελιξία προκύπτει από τη δυνατότητα τροποποίησης και βελτιστοποίησης διαφόρων παραμέτρων όπως το οπτικό μήκος κύματος, η εφαρμοζόμενη οπτική ισχύς ή ενέργεια παλμού, η διάρκεια παλμού και το χρονικό σχήμα, οι συνθήκες εστίασης και η πόλωση. Ορισμένα μηχανήματα επιτρέπουν σε κάποιον να τροποποιεί πολλές τέτοιες παραμέτρους εύκολα με έλεγχο υπολογιστή. Αξιοσημείωτο είναι ότι η τεχνολογία λέιζερ είναι κατάλληλη για ενσωμάτωση σε σύγχρονα συστήματα, όπως περιβάλλοντα μη επανδρωμένων προϊόντων που περιλαμβάνουν ρομποτική και αυτοματισμό, CAD και CAM (σχεδιασμός και κατασκευή με τη βοήθεια υπολογιστή). Έτσι, η όλη διαδικασία μπορεί σήμερα εύκολα να αυτοματοποιηθεί, ενώ συχνά είναι πλήρως ενσωματωμένη με άλλα βήματα επεξεργασίας. Σε γενικές γραμμές, τα ενεργειακά προφίλ δέσμης λέιζερ μπορούν να προσαρμοστούν σε μια εφαρμογή, ώστε να επιτρέπουν εξαιρετικά γρήγορη επεξεργασία, με ελάχιστη ή καθόλου θερμική επίδραση στο υλικό του υποστρώματος. Τέλος, μία χημικά καθαρή πηγή φωτός παρέχει επακριβώς ελεγχόμενη ενέργεια σε τοπικές περιοχές ενώ γνωρίζουμε ότι η διαδικασία χαμηλής εισαγωγής θερμότητας παρέχει ακριβή έλεγχο της γεωμετρίας και της σύνθεσης του τροποποιημένου υλικού [3],[9],[10].

Από την άλλη πλευρά, οι μέθοδοι κατασκευής που βασίζονται στην επεξεργασία της επιφάνειας των υλικών με λέιζερ έχουν ορισμένα τυπικά προβλήματα και περιορισμούς:

Τυπικές αρνητικές παρενέργειες των διεργασιών λέιζερ δύνανται να εμφανιστούν, όπως ζώνες που επηρεάζονται από τη θερμότητα και η δημιουργία τοξικών αναθυμιάσεων. Επίσης, ένα πρόβλημα που εμφανίζεται σχετικά συχνά είναι το σχετικά υψηλό κόστος των απαιτούμενων μηχανημάτων, το οποίο ωστόσο μπορεί να αντισταθμιστεί από την ταχεία παραγωγή, τουλάχιστον για περιπτώσεις με μεγάλους όγκους παραγωγής, και την ευελιξία για προσαρμογή σε νέες διαδικασίες που δεν απαιτούν τόσο συχνά νέα μηχανήματα. Τέλος, για ορισμένες διεργασίες η κατανάλωση ενέργειας είναι αρκετά υψηλή, ενώ κάποιες φορές απαιτείται μια ισχυρή ηλεκτρική εγκατάσταση [9].

## 2.2 Τεχνικές τροποποίησης επιφάνειας με λέιζερ

Όπως προαναφέρθηκε, υπάρχει ένα ποικίλο φάσμα μεθόδων για την τροποποίηση των επιφανειών των διαφόρων υλικών με τη χρήση της ακτινοβολίας λέιζερ. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η σκλήρυνση με λέιζερ, η οποία εφαρμόζεται κυρίως σε χάλυβες πλούσιους σε άνθρακα και σε χυτοσίδηρο. Άλλες εξίσου σημαντικές μέθοδοι είναι η δημιουργία κράματος, η επίστρωση ή αλλιώς επικάλυψη των υλικών και η λείανση.

### 2.2.1 Επιφανειακή σκλήρυνση

Ο σκοπός μιας επιφανειακής σκλήρυνσης με λέιζερ είναι να βελτιώσει τις ιδιότητες φθοράς των εξαρτημάτων. Η σκλήρυνση της επιφάνειας με λέιζερ ορίζεται ως η θερμική επεξεργασία από τη δέσμη λέιζερ που θερμαίνει απευθείας την επιφάνεια του εξαρτήματος σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα χωρίς να λιώσει το υλικό εργασίας. Ως αποτέλεσμα, η διάρκεια ζωής του εξαρτήματος αυξάνεται χωρίς να επηρεάζεται το κυρίως μέρος του υλικού. Ειδικότερα, η διαδικασία σκλήρυνσης με λέιζερ περιλαμβάνει τη θέρμανση της επιφάνειας μέχρι τη θερμοκρασία σκλήρυνσης με μια μέτριας έντασης δέσμη λέιζερ σε σύντομο χρονικό διάστημα, ενώ στη συνέχεια η θερμότητα κατευθύνεται προς τα κάτω. Όταν η δέσμη λέιζερ απενεργοποιείται ή απομακρύνεται, η επιφάνεια ψύχεται γρήγορα, κυρίως με αγωγή θερμότητας στο κυρίως μέρος του υλικού. Η εισροή θερμότητας στην επιφάνεια του εξαρτήματος είναι ο λόγος για τη δημιουργία της σκληρής και λεπτόκοκκης δομής στη σκληρυμένη επιφάνεια. Ο κίνδυνος σχηματισμού ρωγμών είναι πολύ χαμηλός λόγω της διαδικασίας αυτοσβέσεως. Το «σβήσιμο» είναι μια απαραίτητη διαδικασία για την επίτευξη της φάσης σκληρού μαρτενσίτη στη θερμαινόμενη επιφάνεια. Τελικά, οι επιφάνειες των εξαρτημάτων σκληραίνουν μέσω της δημιουργίας επιφάνειας υψηλής αντοχής στη φθορά έχοντας παράλληλα τις επιθυμητές ιδιότητες όγκου [1],[11].

Σε ορισμένες περιπτώσεις η σκλήρυνση εφαρμόζεται σε μια μικρή περιορισμένη περιοχή, ενώ σε άλλες περιπτώσεις εφαρμόζεται σε μακριές λωρίδες ή με σάρωση σε μεγαλύτερες περιοχές. Στις τελευταίες περιπτώσεις, η σκλήρυνση γίνεται διαδοχικά με κίνηση της κεφαλής επεξεργασίας λέιζερ. Συχνά είναι επιθυμητό να πραγματοποιείται σκλήρυνση μόνο της επιφάνειας, και όχι ολόκληρου του όγκου, προκειμένου να αποφευχθεί η επιζήμια επίδραση της σκλήρυνσης και ιδιαίτερα η αυξημένη ευθραυστότητα [11].

Η διαδικασία σκλήρυνσης του μετασχηματισμού επιφάνειας με λέιζερ εκτελείται για να ληφθεί το απαιτούμενο βάθος και πλάτος για το υλικό χάλυβα. Τα μικρά και πολύπλοκα εξαρτήματα σκληρύνονται εύκολα στην επιφάνεια με λέιζερ. Αυτό οφείλεται στον υψηλό ρυθμό των αποτελεσμάτων ψύξης για την αύξηση του ρυθμού σκληρότητας στη διαδικασία σβέσης. Επομένως, η μέθοδος σκλήρυνσης με λέιζερ είναι μια καλύτερη διαδικασία σε σύγκριση με τις διαδικασίες σκλήρυνσης με φλόγα και επαγωγή [1].

Η διαδικασία σκλήρυνσης με λέιζερ είναι πολύ πιο γρήγορη σχέση με τις παραδοσιακές μεθόδους σκλήρυνσης. Ανάλογα με τις λεπτομέρειες της διαδικασίας, η σκλήρυνση μπορεί να συμβεί σε βάθος περίπου 3 mm στον χάλυβα ή κάπως λιγότερο στον χυτοσίδηρο. Όσο προχωράμε πιο μέσα στο υλικό, η απόκλιση θερμοκρασίας δεν είναι αρκετά ισχυρή ώστε να προκαλέσει σκλήρυνση [11].

Ένα ισχυρό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης μεθόδου είναι ότι η θερμότητα μπορεί να εφαρμοστεί με πολύ στοχευμένο και ελεγχόμενο τρόπο. Μάλιστα, συγκριτικά με τη συμβατική θερμική επεξεργασία επιφανειών, στη συγκεκριμένη μέθοδο

χρησιμοποιείται ένα χαμηλότερο επίπεδο θερμικής ενέργειας για το υλικό εργασίας. Επομένως, η σκλήρυνση με λέιζερ μπορεί να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις όπου η σκλήρυνση με φλόγα, για παράδειγμα, δεν θα λειτουργούσε σωστά. Μεταξύ των υπόλοιπων πλεονεκτημάτων της είναι ότι συχνά απαιτείται λιγότερη ή καθόλου επανεπεξεργασία μετά τη διαδικασία, αφού λαμβάνονται άμεσα εξαρτήματα καλής ποιότητας, ενώ το σχήμα των επεξεργασμένων εξαρτημάτων μηχανής δεν αλλάζει σχεδόν καθόλου. Επιπλέον, η ενέργεια λέιζερ εισόδου ελέγχεται μεταβάλλοντας τις παραμέτρους της διαδικασίας όπως η ισχύς, η ταχύτητα σάρωσης, η αποεστίαση, τα διαφορετικά σχήματα φακών και καθρεφτών. Από την άλλη, το υλικό εργασίας κατασκευάζεται με τη διαδικασία σκλήρυνσης και σβέσης με αποτέλεσμα να μην απαιτείται καθαρισμός του υλικού εργασίας. Η γρήγορη επεξεργασία, μερικές φορές ακόμη και κατά τη διάρκεια της κίνησης, είναι ένα άλλο θετικό χαρακτηριστικό της μεθόδου. Επίσης, η σκληρυμένη επιφάνεια λαμβάνεται με αυτοσβήσιμο του θερμαινόμενου επιφανειακού στρώματος. Τέλος, όπως προαναφέρθηκε, η επιφανειακή θερμική επεξεργασία δύναται να πραγματοποιηθεί υπό περίπτωση σε μικρά και σύνθετα μέρη [1],[11].

Ωστόσο, δεν μπορούμε να παραλείψουμε ορισμένα μειονεκτήματα που εμφανίζει η συγκεκριμένη τεχνική. Ειδικότερα, απαιτείται ένα σχετικό υψηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου και εργασίας, ενώ ταυτόχρονα απαιτούνται εξειδικευμένοι χρήστες για την εκτέλεση της διαδικασίας. Από την άλλη, σε κάποιες δύσκολες περιοχές χρειάζεται αναγκαστικά προετοιμασία των επιφανειών ενώ επιπλέον απαιτείται ακτινοπροστασία για προφανείς λόγους. Εφόσον εμπλεκόμαστε με υλικά, ενδέχεται αυτά να υπόκεινται σε φθορά και τελικά να κρίνονται ακατάλληλα για την εκτέλεση της διαδικασίας. Τέλος, πολλές φορές είναι δύσκολο να σκληρυνθεί ο χάλυβας υψηλής κραματοποίησης.

Ανάλογα με τις περιστάσεις, εφαρμόζονται αρκετά διαφορετικές ισχύς λέιζερ μεταξύ περίπου 0,1 kW και 10 kW. Καθώς οι απαιτήσεις για την ποιότητα της δέσμης είναι σχετικά μέτριες, είθισται στις μέρες μας να χρησιμοποιούνται λέιζερ άμεσης διόδου, μια λύση ιδιαίτερα χαμηλού κόστους και ενεργειακής απόδοσης. Δυστυχώς, η απορρόφηση του φωτός λέιζερ, συνήθως σε μήκη κύματος μεταξύ 0,8  $\mu\text{m}$  και 1  $\mu\text{m}$ , δεν είναι απόλυτα αποτελεσματική λόγω της υψηλής ανακλαστικότητας των μεταλλικών επιφανειών σε αυτήν τη φασματική περιοχή. Για αυτό, σε ορισμένες περιπτώσεις εφαρμόζεται πρώτα μια απορροφητική επίστρωση στην επιφάνεια, για παράδειγμα αυξάνοντας την απορροφητικότητα σε περίπου 85%. Θα μπορούσε επίσης να βοηθήσει η παραγωγή μιας κατάλληλης μικροδομής επιφάνειας, για παράδειγμα με ανατίναξη οξειδίου του αλουμινίου. Κατ' αρχήν, θα μπορούσε κάποιος να χρησιμοποιήσει άλλους τύπους λέιζερ διόδων για άλλες φασματικές περιοχές με καλύτερη απορρόφηση, αλλά συνήθως επιτυγχάνει αρκετά υψηλή ισχύς εξόδου και ποιότητα δέσμης μόνο με συσκευές βασισμένες στην τεχνολογία αρσενιδίου του γαλλίου, η οποία περιορίζεται στο αναφερόμενο εύρος μήκους κύματος.



Προτού αναπτυχθούν επαρκώς τα λέιζερ άμεσης διόδου, χρησιμοποιούνταν ευρέως τα λέιζερ στερεάς κατάστασης με αντλία διόδου, τα οποία φθάνουν πολύ εύκολα στην απαιτούμενη ποιότητα δέσμης. Μια κάπως καλύτερη ποιότητα δέσμης μπορεί στην πραγματικότητα να βοηθήσει στην απόκτηση του ιδανικού προφίλ έντασης με ταχεία σάρωση.

Είναι σύνηθες να εφαρμόζονται προφίλ δέσμης με επίπεδη κορυφή, με άλλα λόγια δέσμες με αρκετά ομοιόμορφη ένταση σε κάποια περιοχή και πολύ χαμηλή ένταση έξω από αυτήν. Συχνά τέτοια προφίλ δέσμης παρέχονται με φυσικό τρόπο από τις χρησιμοποιούμενες πηγές διόδων λέιζερ, οι οποίες περιέχουν μεγάλο αριθμό μικρών εκπομπών, και είναι τα πλέον κατάλληλα επειδή με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνονται σταθερές θερμοκρασίες σε ολόκληρη την επεξεργασμένη περιοχή. Το προφίλ θερμοκρασίας αντικατοπτρίζει με ακρίβεια το προφίλ έντασης που εφαρμόζεται λόγω μιας περισσότερο ή λιγότερο μονοδιάστατης ροής θερμότητας στο χύμα υλικό, με την προϋπόθεση ότι το πλάτος της επεξεργασμένης περιοχής είναι μεγάλο σε σύγκριση με το βάθος του επεξεργασμένου υλικού. Όπου αυτό δεν συμβαίνει, μπορεί να είναι χρήσιμο να διαμορφωθεί ανάλογα το προφίλ έντασης με κάπως χαμηλότερη ένταση στην κεντρική περιοχή.

Αντί να παραχθεί απευθείας ένα κατάλληλο προφίλ δέσμης, μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί μια πιο στενά εστιασμένη δέσμη λέιζερ σε συνδυασμό με έναν σαρωτή λέιζερ, δεδομένου ότι οι σαρωτές λέιζερ μπορούν να είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για την προσαρμογή των προφίλ δέσμης. Ελέγχοντας το μοτίβο σάρωσης σε αρκετά υψηλή ταχύτητα, μπορεί κάποιος να δημιουργήσει με ευέλικτο τρόπο ένα ευρύ φάσμα προφίλ μέσης έντασης.

Εξίσου χρήσιμος θεωρείται ο προσεκτικός έλεγχος της θερμοκρασία της διαδικασίας, παρακολουθώντας την συνεχώς μέσω της παραγόμενης ακτινοβολίας θερμότητας και ρυθμίζοντας αυτόματα την ισχύ του λέιζερ ή την ταχύτητα κίνησης ανάλογα. Αυτό οδηγεί σε καλύτερα αποτελέσματα ποιότητας.

Από την άλλη, κάποιο αέριο διεργασίας μπορεί να μην είναι απαραίτητο για την προστασία της επεξεργασμένης επιφάνειας, αλλά παρόλα αυτά μπορεί να χρησιμοποιηθεί συχνά ένας εγκάρσιος πίδακας στην κεφαλή επεξεργασίας λέιζερ για την προστασία των οπτικών ενάντια στην εναπόθεση υλικού από αναθυμιάσεις. Παρόλο που ο χάλυβας δεν εξατμίζεται σημαντικά κατά τη διαδικασία, ωστόσο ενδέχεται να υπάρχουν ρύποι όπως λάδια ή άλλες βρωμιές που προκαλούν αναθυμιάσεις όταν καίγονται από τη δέσμη λέιζερ.

Μια ιδιαίτερα σημαντική βιομηχανική εφαρμογή των λέιζερ είναι η σκλήρυνση των χαλύβων πλούσιων σε άνθρακα και του χυτοσιδήρου. Εν προκειμένω, η θέρμανση ενός επιφανειακού στρώματος στους 1000°C περίπου, ακολουθούμενη από κατάλληλη ταχεία ψύξη, αλλάζει βασικά τον τρόπο με τον οποίο ο άνθρακας ενσωματώνεται στη δομή του χάλυβα. Έτσι συμβαίνει ένας μετασχηματισμός από τον ωστενίτη, τη μορφή χάλυβα υψηλής θερμοκρασίας, σε μαρτενσίτη, μια κατάσταση μη ισορροπίας με αρκετά βελτιωμένη σκληρότητα. Ταυτόχρονα, το χύμα υλικό κάτω

από το σκληρυμένο στρώμα, με πάχος για παράδειγμα 1 mm ή 2 mm, παραμένει ανεπηρέαστο, κάτι που μπορεί να αποδειχθεί πλεονεκτικό λόγω της αυξημένης ευθραυστότητας που συνοδεύει τη σκλήρυνση.

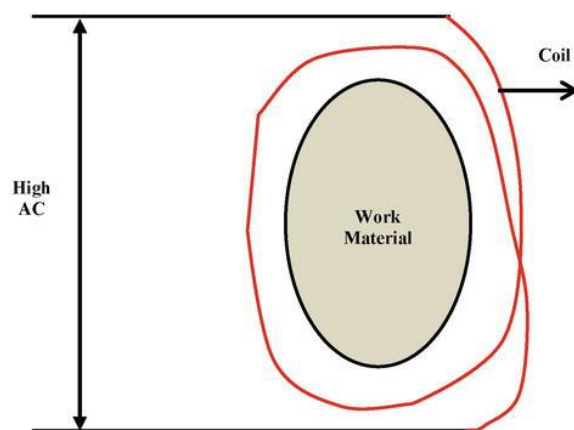
Όσον αφορά τον χάλυβα, αυτός είναι ουσιαστικά ένα κράμα σιδήρου και άνθρακα και συχνά περιέχει επίσης διάφορες άλλες ουσίες όπως χρώμιο, βανάδιο ή τιτάνιο. Ανάλογα με τη χημική σύσταση και τη θερμοκρασία, υπάρχει μια εκπληκτική ποικιλία διαφορετικών παραλλαγών χάλυβα σε θερμική ισορροπία ενώ και οι καταστάσεις μη ισορροπίας του χάλυβα είναι επίσης πολύ σημαντικές τεχνολογικά. Με διάφορες διαδικασίες που συχνά περιλαμβάνουν ταχεία θέρμανση και ψύξη, ο χάλυβας μπορεί να μετατραπεί σε άλλες μορφές με άλλες μικροσκοπικές δομές και διαφορετικές ιδιότητες όσον αφορά τη σκληρότητα, την αντοχή, την ολκιμότητα και την πυκνότητα.

Συγκεκριμένα, είναι δυνατή μια σημαντική σκλήρυνση του πλούσιου σε άνθρακα χάλυβα (με τουλάχιστον 0,8% άνθρακα) θερμαίνοντάς τον περίπου στους 1000 °C και στη συνέχεια ψύχοντάς τον με την κατάλληλη ταχύτητα. Αυτό που συμβαίνει μικροσκοπικά είναι βασικά ότι η ενσωμάτωση του άνθρακα αλλάζει. Στους 1000 °C ο χάλυβας έχει τη μορφή ωστενίτη με ένα εδροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (FCC), το οποίο μπορεί να ενσωματώσει μια σημαντική ποσότητα άνθρακα, βασικά ως καρβίδιο του σιδήρου. Εάν στη συνέχεια ο χάλυβας ψυχθεί αργά, ο σίδηρος μετατρέπεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό πλέγμα (BCC), γνωστό ως φερρίτη. Καθώς αυτό μπορεί να φιλοξενήσει λιγότερο άνθρακα, ο άνθρακας καθιζάνει με τη μορφή απομονωμένων κόκκων  $\text{Fe}_3\text{C}$ , τον επικαλούμενο τσιμεντίτη. Το μείγμα φερρίτη και τσιμεντίτη ονομάζεται περλίτης. Σε περίπτωση ταχύτερης ψύξης, ωστόσο, τα άτομα άνθρακα δεν έχουν επαρκή χρόνο για να μεταναστεύσουν στους κόκκους του τσιμεντίτη και έτσι παραμένουν πιο διασκορπισμένα στον φερρίτη. Ως αποτέλεσμα, τα κρυσταλλικά ελαττώματα εντός των κόκκων φερρίτη δεν μπορούν πλέον να γλιστρήσουν τόσο εύκολα και το υλικό, με αυτή τη μορφή που ονομάζεται μαρτενσίτης, είναι αντίστοιχα πιο σκληρό. Ταυτόχρονα, η επιφάνεια του χάλυβα γίνεται περισσότερο χημικά ανθεκτική. Παρόμοιες διαδικασίες μπορούν να επιτευχθούν με χυτοσίδηρο, ο οποίος περιέχει περισσότερο από 2% άνθρακα [11].

Διάφορα εξαρτήματα όπως δόντια γραναζιών, γρανάζια, εκκεντροφόροι άξονες, οδοντωτοί τροχοί και βαλβίδες εξαγωγής είναι αυτά που παρουσιάζουν υψηλότερες καταπονήσεις με αποτέλεσμα να απαιτείται σκλήρυνση της επιφάνειας. Ο χυτοσίδηρος, ο χάλυβας μήτρας και ο χάλυβας μέτριας περιεκτικότητας σε άνθρακα είναι μερικά παραδείγματα υλικών που απαιτούν σκλήρυνση της επιφάνειας με λέιζερ για καλύτερη απόδοση. Οι βιομηχανίες μαζικής παραγωγής και τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα πραγματοποιούν επίσης σκλήρυνση με λέιζερ στις επιφάνειες των εξαρτημάτων. Οι επιθυμητές επιδόσεις των εξαρτημάτων εξαρτώνται κυρίως από την επιλογή διαφόρων παραμέτρων διεργασίας λέιζερ όπως η ισχύς, η ταχύτητα σάρωσης, η πίεση, το σχήμα δέσμης και οι ιδιότητες του υλικού.

Συνεπώς, η απόδοση των εξαρτημάτων όπως η σκληρότητα και η αντοχή στη φθορά των υλικών εργασίας εστιάζονται κυρίως στην σκλήρυνση της επιφάνειας με λέιζερ. Αυτό εξαρτάται από τον τύπο του υλικού, τις ιδιότητες του υλικού και τους τύπους

επεξεργασίας των υλικών. Οι επιθυμητές ιδιότητες των υλικών εργασίας επιτυγχάνονται μέσω της κατάλληλης επιλογής επεξεργασίας επιφάνειας λέιζερ και βελτιστοποίησης. Προκειμένου να βελτιωθεί η ανθεκτικότητα των μηχανικών εξαρτημάτων, κρίνεται εξαιρετικά απαραίτητη η μέθοδος επιφανειακής σκλήρυνσης με λέιζερ. Η επαγωγική σκλήρυνση είναι μία από τις διαδικασίες επιφανειακής σκλήρυνσης που φαίνεται στο Σχήμα 2. Εκτελείται για την επίτευξη της ομοιόμορφης μικροδομής και της καλής αντοχής στη φθορά αλλά έχει υψηλότερο κόστος εφαρμογής σε σύγκριση με τη παραδοσιακή σκλήρυνση επιφάνειας με λέιζερ.



**Σχήμα 2:** Επαγωγική σκλήρυνση επιφάνειας [1]

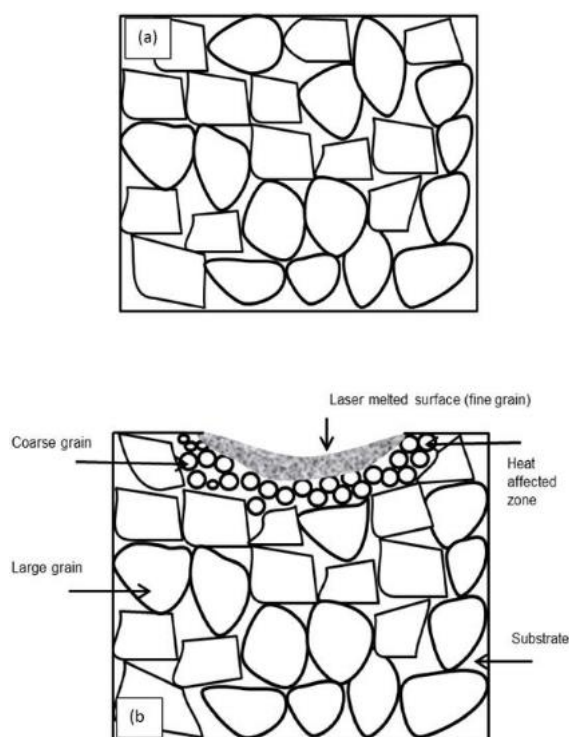
Στην επαγωγική σκλήρυνση το βάθος της σκλήρυνσης εξαρτάται κυρίως από την ειδική αντίσταση ( $\rho$ ), τη συχνότητα ( $\nu$ ) και τη μαγνητική διαπερατότητα ( $\mu$ ). Το υλικό εργασίας τοποθετείται μέσα στο πηνίο και παρέχει την υψηλή συχνότητα.

$$d = \sqrt{\frac{\rho}{\mu\nu}}$$

Τα πλεονεκτήματα της επαγωγικής σκλήρυνσης είναι ότι οι εντοπισμένες περιοχές έχουν υποστεί θερμική επεξεργασία, ελάχιστη επιφανειακή απανθράκωση, οξείδωση επιφάνειας, ελαφρά παραμόρφωση καθώς και βελτιωμένη αντοχή σε κόπωση. Το βασικό μειονέκτημά της από την άλλη, είναι το υψηλό κόστος εναπόθεσης του κεφαλαίου.

Η σκλήρυνση της επιφάνειας με λέιζερ μπορεί να πραγματοποιηθεί στα εξαρτήματα είτε μερικώς είτε πλήρως ανάλογα με την εφαρμογή τους. Συγκεκριμένα, το εξάρτημα υπόκειται σε υψηλή επιφανειακή φθορά. Ως εκ τούτου, η σκλήρυνση της επιφάνειας με λέιζερ απαιτείται στην επιφάνεια του εξαρτήματος. Επομένως, το στοιχείο που φέρει το φορτίο σκληραίνει με λέιζερ, ενώ η επιφάνεια έχει δημιουργήσει υψηλή σκληρυνσιμότητα και λεπτή μικροδομή.

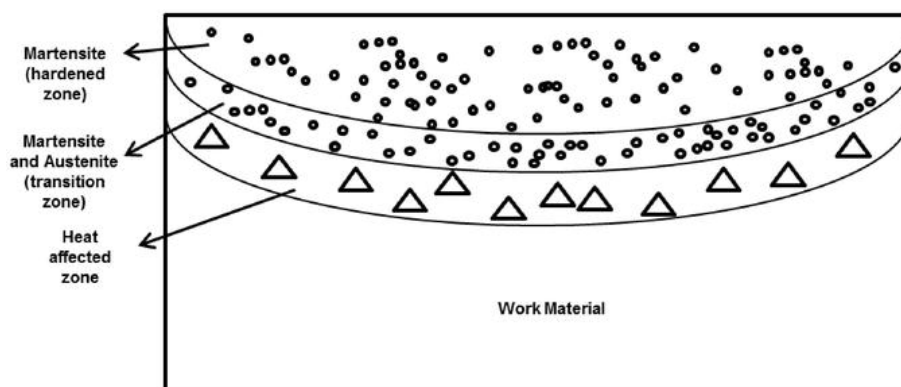
Το σχηματικό διάγραμμα του υποστρώματος και των επεξεργασμένων υλικών με λέιζερ φαίνεται στο Σχήμα 3α και 3β. Το μητρικό υπόστρωμα έχει χονδροειδείς και ανομοιόμορφους ισοαξονισμένους κόκκους. Το επεξεργασμένο με λέιζερ υλικό εργασίας έδειξε ότι το σκληρυμένο βάθος ποικίλλει από την επάνω επιφάνεια έως το βάθος των 200  $\mu\text{m}$ . Το βάθος σκλήρυνσης αυξάνεται με την αύξηση του μεγέθους των κόκκων από λεπτότερο σε χονδρότερο. Η καμπύλη σχηματίζεται στην επάνω επιφάνεια λόγω της χαμηλής ταχύτητας σάρωσης η οποία παράγει περισσότερη εξάτμιση στην λιωμένη επιφάνεια με λέιζερ. Οι παράμετροι διεργασίας λέιζερ όπως ισχύς 1,5 kW, διάμετρος δέσμης 3 mm, ταχύτητα σάρωσης 1 m/min και χρόνος αλληλεπίδρασης 0,18 s χρησιμοποιούνται για να ληφθεί η επιθυμητή σκληρότητα. Το λέιζερ Nd:YAG και το αέριο αργού με ρυθμό ροής 20 L/min χρησιμοποιούνται στην σκλήρυνση της επιφάνειας του λέιζερ. Η σκληρότητα μειώνεται από 955 HV σε 236 HV. Αυτό οφείλεται στη βελτίωση του μεγέθους των κόκκων.



**Σχήμα 3:** (α) Μικροδομή χάλυβα ως εργαλείο, (β) Επιφανειακή σκλήρυνση με λέιζερ χάλυβα με τροποποιημένη δομή [1]

Μετά την επεξεργασία με λέιζερ, οι σκληρυμένες ζώνες με λέιζερ χωρίζονται σε τρία τμήματα που είναι η σκληρυμένη ζώνη, η ζώνη μετάβασης και η ζώνη επηρεασμένη από τη θερμότητα και οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα 4. Μια μελέτη πάνω στην επίδραση των παραμέτρων διεργασίας στους σχιστούς άξονες σκληρότητας επιφάνειας πραγματοποιείται με τη βοήθεια της επιφανειακής σκλήρυνσης με λέιζερ. Το λέιζερ ινών, ισχύς που κυμαίνεται από 1900 έως 2500 W, ταχύτητα σάρωσης που κυμαίνεται από 2 έως 6 mm/s, ταχύτητα περιστροφής που ποικίλλει

από 1500 έως 2500 rpm, γωνία κλίσης πλευράς του δοντιού spline που ποικίλλει από 15 έως 20 και βάθος δοντιού άξονα που κυμαίνονται από 2,5 έως 3,5 χρησιμοποιούνται στη σκλήρυνση με λέιζερ του άξονα spline. Το αποτέλεσμα διαπίστωσε ότι η μέγιστη σκληρότητα παρατηρείται χρησιμοποιώντας ισχύ μεγέθους 2500 W, ταχύτητα σάρωσης 2 mm/s, ταχύτητα περιστροφής 2500 rpm, γωνία κλίσης της πλευράς του δοντιού spline 20° και βάθος δοντιού του άξονα spline 3,5 mm [1].



**Σχήμα 4:** Οι διαφορετικές ζώνες του μετασχηματισμού σκλήρυνσης με λέιζερ [1]

Όπως προαναφέρθηκε, η επιφανειακή σκλήρυνση με λέιζερ είναι μία μέθοδος εξαιρετικά ευέλικτη, προσφέροντας μικρότερο κίνδυνο παραμόρφωσης, μεγαλύτερες ταχύτητες επεξεργασίας και χαμηλότερο κόστος επεξεργασίας για ένα ευρύ φάσμα εξαρτημάτων. Αυτά τα χαρακτηριστικά την καθιστούν κατάλληλη για την επεξεργασία πολλών διαφορετικών βιομηχανικών και εμπορικών εξαρτημάτων.

Τυπικές βιομηχανικές εφαρμογές της είναι η κατασκευή εξαρτημάτων μηχανών τα οποία πρέπει να αντέχουν σε σημαντικές δυνάμεις κατά τη λειτουργία τους. Για παράδειγμα, αυτό ισχύει για τα πτερύγια στροβίλων, όπου το μπροστινό μέρος τους υπόκειται σε ιδιαίτερα υψηλή τάση, ή για τα εργαλεία κάμψης. Ένα άλλο παράδειγμα είναι η βελτίωση των εκκεντροφόρων των κινητήρων εσωτερικής καύσης και των οδοντωτών τροχών, οι οποίοι μπορούν να γίνουν πολύ πιο μακρόβιοι με μία τέτοια σκληρυντική επεξεργασία της επιφάνειάς τους. Επιπλέον, υπάρχουν πολυάριθμες άλλες εφαρμογές της στην αεροδιαστημική βιομηχανία, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην γεωργία, σε διάφορες χημικές επεξεργασίες, στον κατασκευαστικό τομέα, στον ενεργειακό τομέα συμπεριλαμβανομένης της πυρηνικής ενέργειας, στην επεξεργασία τροφίμων, στη διύλιση πετρελαίου, στη ναυτιλία καθώς και στον μεταφορικό τομέα [11],[14].

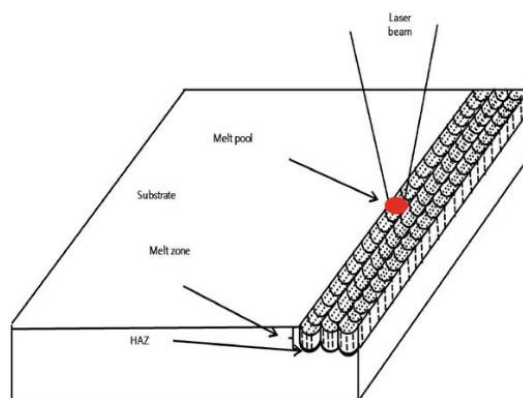
### 2.2.2 Επιφανειακή τήξη

Με την εναπόθεση περισσότερης θερμικής ενέργειας, τα μέρη μπορούν να λιώσουν στην επιφάνειά τους και όταν η δέσμη λέιζερ απενεργοποιηθεί ή απομακρυνθεί, το τήγμα επαναστερεοποιείται γρήγορα κυρίως με αγωγιμότητα θερμότητας στο κυρίως μέρος του υλικού. Το υλικό που προκύπτει μπορεί στη συνέχεια να εμφανίσει τροποποιημένες μηχανικές ιδιότητες.

Οι ρυθμοί ψύξης που προκύπτουν ενδεχομένως να διαφέρουν αρκετά ανάλογα με τις περιστάσεις: ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις επιτυγχάνονται μόνο 100 K/s, δραματική ψύξη στα  $10^8$  K/s εμφανίζεται σε ακραίες περιπτώσεις. Σημαντικοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τον ρυθμό ψύξης είναι η αντοχή και το χρονικό προφίλ της ακτινοβολίας λέιζερ καθώς και η θερμική αγωγιμότητα και η θερμική ικανότητα του υλικού [10].

Όσον αφορά την επιφάνεια τήξης με λέιζερ, γνωρίζουμε ότι θερμαίνεται μέχρι το σημείο τήξεως της μέσω μιας δέσμης λέιζερ υψηλής ισχύος και στη συνέχεια στερεοποιείται γρήγορα για να σχηματιστεί μία λεπτή μικροδομή, ενώ ταυτόχρονα βελτιώνονται οι μηχανικές ιδιότητες χωρίς την αλλαγή των ιδιοτήτων όγκου και χωρίς την προσθήκη μεταλλικών στοιχείων. Ο στόχος της τήξης με λέιζερ είναι η βελτίωση της μικροδομής της επιφάνειας, η ομογενοποίηση της σύνθεσης και η διάλυση των ιζημάτων. Η ελαχιστοποίηση της διακοκκώδους διάβρωσης είναι εφικτή αποφεύγοντας τον σχηματισμό καρβιδίων κατά την επακόλουθη επεξεργασία ομογενοποίησης. Η μέθοδος χρησιμοποιείται επίσης για τη βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση του χάλυβα και του σιδήρου, ενώ συχνά εφαρμόζεται σε μέταλλα όπως ο χυτοσίδηρος, αναμειγμένο με διάφορα είδη χάλυβα και με κράματα αλουμινίου.

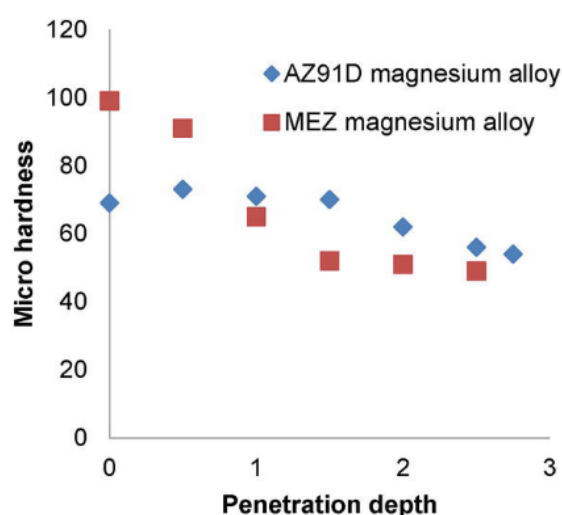
Στο Σχήμα 5 διακρίνεται η σχηματική άποψη της επιφανειακής τήξης με λέιζερ.



**Σχήμα 5:** Τήξη επιφάνειας με λέιζερ [1]

Προκειμένου να βελτιωθούν οι τριβολογικές και μηχανικές ιδιότητες, η διαδικασία τήξης της επιφάνειας με λέιζερ επικεντρώνεται σε κράματα μαγνησίου. Στη συμβατική θερμική επεξεργασία υλικών ο ωστενίτης μετατρέπεται σε εύθραυστο μαρτενσίτη. Η επεξεργασία της επιφανειακής τήξης με λέιζερ πραγματοποιείται με τη χρήση λέιζερ ινών 2 kW με μήκος κύματος 1,06  $\mu\text{m}$ , ισχύ λέιζερ 1500 W, ταχύτητα σάρωσης λέιζερ 600 mm/min, μέγεθος κηλίδας 3 mm, πίεση προστατευτικού αερίου 0,3 MPa και επιφάνεια δείγματος 12 cm. Η μικροσκληρότητα και η αντίσταση στη διάβρωση του κράματος μαγνησίου βελτιώνονται επίσης με τη χρήση της μεθόδου με ηλεκτρομαγνητική ανάδευση. Προκειμένου να ενισχυθεί η μικροσκληρότητα του λιωμένου υποστρώματος, μελετάται η επίδραση των παραμέτρων της διεργασίας της σκληρότητας του κράματος μαγνησίου. Στη διαδικασία χρησιμοποιούνται το λέιζερ CW CO<sub>2</sub>, διάμετρος δέσμης 4 mm, αέριο αργού 6 l/min, ταχύτητα που ποικίλλει από 100 έως 400 mm/min και ισχύς που ποικίλλει από 1,5–3,0 kW. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι το βάθος τήξης του κράματος μαγνησίου είναι ανάλογο με την ισχύ του λέιζερ και αντιστρόφως ανάλογο με την ταχύτητα σάρωσης.

Η τήξη της επιφάνειας με λέιζερ ενισχύει τη μικροσκληρότητα της λιωμένης ζώνης κατά 2 με 3 φορές από το υπόστρωμα. Η επεξεργασμένη με λέιζερ σκληρότητα του χάλυβα εργαλείων υψηλής ταχύτητας και του κράματος μαγνησίου μειώνεται από το υπόστρωμα που λαμβάνεται αυξάνοντας την απόσταση από την επιφάνεια τήξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 6. Αυτό οφείλεται στην ενίσχυση του στερεού διαλύματος και στην ομοιόμορφη μικροδομή. Η τήξη επιφάνειας με λέιζερ εκτελείται επίσης σε υλικό ηλεκτρικής επαφής Cu-50Cr. Σε αυτή τη διαδικασία χρησιμοποιούνται 1 kW CW του Nd:YAG λέιζερ, πυκνότητα ισχύος που ποικίλλει από 106 έως 107 W/cm<sup>2</sup>, ταχύτητα σάρωσης 6000–10000 mm/min και αέριο αργό. Από την ανάλυση διαπιστώθηκε ότι η μικροσκληρότητα και η τάση αντοχής του Cu-50Cr βελτιώνονται σημαντικά με τη συγκεκριμένη τεχνική.



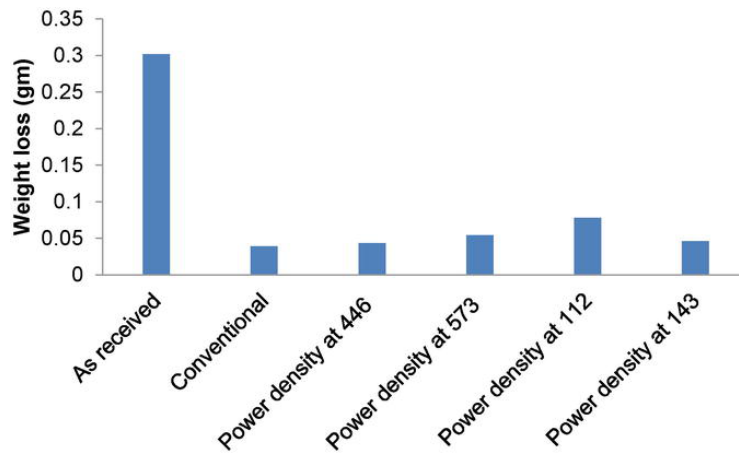
**Σχήμα 6:** Μεταβολή μικροσκληρότητας του κράματος μαγνησίου [1]

Οι επιδράσεις των παραμέτρων της διαδικασίας επηρεάζουν τη μικροδομή και τη σκληρότητα του υποστρώματος από κράμα μαγνησίου AZ31B. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι το μέγεθος των κόκκων στο τηγμένο στρώμα αυξάνεται, αυξάνοντας την ισχύ. Ισχύς του Nd:YAG λέιζερ που κυμαίνεται από 1600 έως 2200 W, ταχύτητα σάρωσης δέσμης λέιζερ 900 mm/min, διάμετρος κηλίδας δέσμης λέιζερ 4 mm, αριθμός επάλληλων τροχιών 9, αναλογία επικάλυψης 15% και ταχύτητα ροής αργού 25 mL/min χρησιμοποιούνται στη διαδικασία. Το μέγεθος των κόκκων αυξάνεται, αυξάνοντας την ισχύ. Ο λόγος για την αύξηση της σκληρότητας και της αντοχής στη φθορά οφείλεται στην τελειοποίηση των κόκκων καθώς και στην υψηλή πυκνότητα εξάρθρωσης.

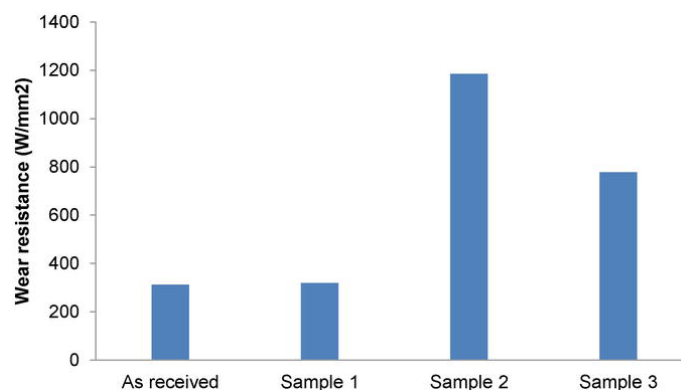
Η επιφάνεια τήξης με λέιζερ χρησιμοποιείται επίσης για τη μελέτη του μεγέθους των κόκκων και της μικροσκληρότητας των υβριδικών σύνθετων υλικών. Η ισχύς λέιζερ κυμαίνεται από 1,8 έως 2,0 kW, το εύρος διαμέτρου δέσμης λέιζερ είναι 4,72–6,07 mm, το εύρος απόστασης ακινητοποίησης είναι 35–45 mm ενώ διατηρείται σταθερή ταχύτητα σάρωσης 400 mm/s. Το αέριο θωράκισης αργού χρησιμοποιείται κατά τη διαδικασία τήξης με λέιζερ για την πρόληψη της οξείδωσης. Η μελέτη διαπίστωσε ότι το σύνθετο υλικό υβριδικής μεταλλικής μήτρας που έχει υποστεί επεξεργασία με την παραπάνω μέθοδο έχει χαμηλότερο μέγεθος κόκκων σε σύγκριση με τα μη επεξεργασμένα σύνθετα υλικά λόγω της ταχείας στερεοποίησης μετά το πέρας της ίδιας διαδικασίας. Η επιφάνεια τήξης με λέιζερ παράγει την υψηλότερη σκληρότητα των σύνθετων υλικών σε σύγκριση με το μη επεξεργασμένα σύνθετα υλικά. Η επίδραση της διαφορετικής ισχύος λέιζερ στη μικροσκληρότητα και τη φθορά του χάλυβα υψηλής ταχύτητας AISI M2 μελετάται με τη χρήση της μεθόδου. Ενδεικτικά, χρησιμοποιούνται το λέιζερ Nd:YAG, βάση απόστασης από 1 έως 2 cm, ισχύς από 600 έως 1800 W, αέριο αργού 0,5 bar, κηλίδα λέιζερ που κυμαίνεται από 2 έως 4 mm και ταχύτητα από 50 έως 100 cm/min. Τα αποτελέσματα διαπίστωσαν ότι επιτυγχάνεται το μέγιστο βάθος σκλήρυνσης των 0,85 mm με χρήση ισχύος 1400 W. Η αντίσταση στη φθορά του χάλυβα εργαλείων είναι σχεδόν ίση με το συμβατικά σκληρυμένο υλικό εργασίας και φαίνεται στο Σχήμα 7. Ο λόγος για τον οποίο η επιφάνεια τήξης με λέιζερ παράγει υψηλή αντοχή στη φθορά και υψηλή σκληρυμένη επιφάνεια οφείλεται στους λεπτούς δενδρίτες με διαλυμένα καρβίδια.

Η εκάστοτε τεχνική χρησιμοποιείται επίσης για τη βελτίωση της σκληρότητας και της αντοχής στη φθορά του Hastelloy C-276. Στη διαδικασία χρησιμοποιείται το λέιζερ CW CO<sub>2</sub> με παραμέτρους όπως διάμετρος δέσμης 2 mm, πίεση αργού 0,6 MPa, ισχύς που ποικίλλει από 1,25–1,75 kW, ταχύτητα 300 mm/min και χρόνος αλληλεπίδρασης 400 ms. Το αποτέλεσμα διαπίστωσε ότι επιτυγχάνεται η μέγιστη σκληρότητα των 447 HV με χρήση ισχύος 1,5 kW και ταχύτητα σάρωσης 300 mm/min. Η σκληρότητα βελτιώνεται κατά 1,8 φορές σε σύγκριση με το μητρικό μέταλλο. Η αντοχή στη φθορά του Hastelloy είναι υψηλή στο δείγμα λέιζερ που έχει υποστεί επεξεργασία με ισχύ 1,5 kW και ταχύτητα 300 mm/min και αποτυπώνεται στο Σχήμα 8. Αυτό οφείλεται στη σημαντική επίδραση της βελτίωσης των κόκκων στην σκληρότητα.





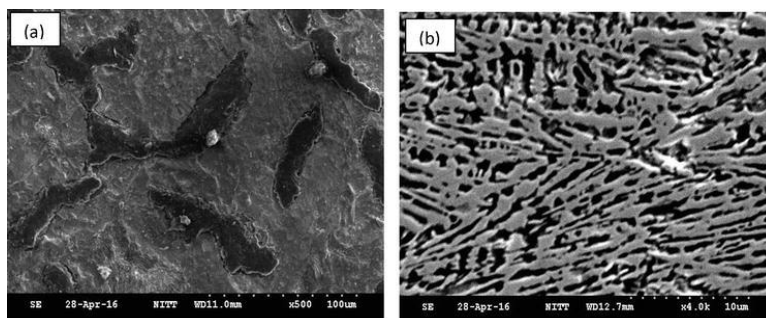
**Σχήμα 7:** Οι επιδράσεις της διαφορετικής θερμικής επεξεργασίας στην απώλεια βάρους του χάλυβα εργαλείων AISI M2 [1]



**Σχήμα 8:** Η επίδραση στην αντοχή στη φθορά του Hastelloy C-276 [1]

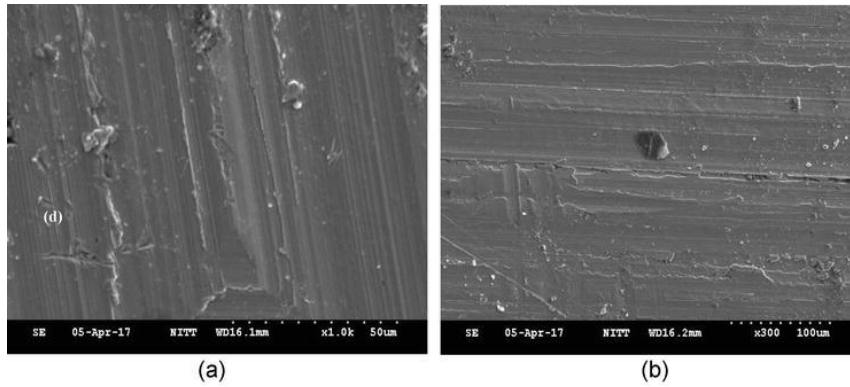
Επιπλέον, η τήξη της επιφάνειας με λέιζερ μπορεί να πραγματοποιηθεί σε οζώδη χυτοσίδηρο (NCI). Οι παράμετροι λέιζερ που χρησιμοποιούνται για την τήξη της επιφάνειας NCI είναι ισχύς 1,5 kW, ταχύτητα σάρωσης 600 mm/min, επικάλυψη 30%, αποεστίαση 15 mm καθώς και αέριο αργό. Η μικροδομή όπως λήφθηκε του οζώδη χυτοσιδήρου με περισσότερο φερρίτη και λιγότερο περλίτη φαίνεται στο Σχήμα 9α. Οι δενδρίτες της γ-φάσης και μια δομή μεσοδενδριτικού καρβιδίου παρατηρήθηκαν στην περιοχή που υποβλήθηκε σε επεξεργασία με λέιζερ και φαίνεται στο Σχήμα 9β. Ο λόγος για τον σχηματισμό δενδρίτη στην περιοχή που έχει υποστεί επεξεργασία με λέιζερ οφείλεται στην ταχεία θέρμανση και στερεοποίηση. Η μεσοδενδριτική δομή σχήματος βελόνας του  $\text{Fe}_3\text{C}$  και M-φάσης παρατηρείται επίσης λόγω του υψηλότερου ρυθμού ψύξης. Η συναγωγή αποτελεί επίσης αιτία σχηματισμού του ομοιογενούς δενδριτικού. Η μικρή διάμετρος των οζιδίων παρατηρείται στο κάτω στρώμα με μερική διάλυση του οζώδους γραφίτη λόγω της θερμικής επεξεργασίας και της αυτοσβέσεως. Οι ανομοιόμορφες φάσεις μαρτενσίτη και δενδρίτη

παρατηρούνται στο ενδιάμεσο στρώμα λόγω της ταχείας επαναστερεοποίησης της δεξαμενής τήγματος. Τέλος, λεπτός μαρτενσίτης παρατηρείται στην περιοχή του πυθμένα. Επιπλέον, δεν παρατηρούνται ρωγμές και κενά στο επεξεργασμένο βάθος.



**Σχήμα 9:** Μικροδομή (α) του οζώδη χυτοσιδήρου, (β) της λιωμένης επιφάνειας με λέιζερ του οζώδη χυτοσιδήρου [1]

Η φθαρμένη επιφάνεια όπως λήφθηκε και η λιωμένη επιφάνεια με λέιζερ φαίνονται στο Σχήμα 10α και 10β αντίστοιχα. Το φθαρμένο τμήμα εμφανίστηκε με λείες, μικρές αυλακώσεις και αποκόλληση. Το βάθος φθοράς των δειγμάτων που έχουν υποστεί επεξεργασία με λέιζερ είναι μικρότερο σε σχέση με τα μη επεξεργασμένα δείγματα. Οι επιφάνειες που έχουν υποστεί επεξεργασία με λέιζερ έχουν λεπτές αυλακώσεις με αποτέλεσμα τη βελτίωση της αντοχής στη φθορά λόγω των αλλαγών της μικροδομής. Οι βασικές αιτίες για τη βελτίωση της αντοχής στη φθορά των επεξεργασμένων υλικών με λέιζερ είναι η λεπτή M-φάση και η διατηρημένη γ-φάση με φάση  $Fe_3C$ . Το μήκος του βάθους σκληρότητας αυξάνεται, αυξάνοντας τον βαθμό τήξης. Αυτό οφείλεται στην σκλήρυνση λόγω καθίζησης καθώς και στην υπολειμματική καταπόνηση από τον καθαρισμό των κόκκων μέσω της ταχείας επαναστερεοποίησης. Ο ρυθμός ψύξης και η θερμική κλίση ευνοούν επίσης τη βελτίωση των κόκκων με αποτέλεσμα την αύξηση της σκληρότητας της ζώνης που έχει υποστεί επεξεργασία με λέιζερ. Σε σύγκριση με την σκληρότητα του υποστρώματος, το επεξεργασμένο με λέιζερ έχει τέσσερις φορές υψηλότερη σκληρότητα λόγω της ομοιόμορφης δομής κόκκων. Η μερικώς λιωμένη ζώνη παρουσιάζει την υψηλότερη σκληρότητα λόγω των οξειδίων γραφίτη και της λεπτής μικροδομής λεδεβουρίτη με τη διεπαφή γραφίτη. Η απώλεια φθοράς υπολογίζεται τόσο για το δείγμα που έχει υποστεί επεξεργασία με λέιζερ όσο και για το μη επεξεργασμένο δείγμα. Τα επεξεργασμένα με λέιζερ δείγματα εμφάνισαν λιγότερη φθορά από το υπόστρωμα [1].



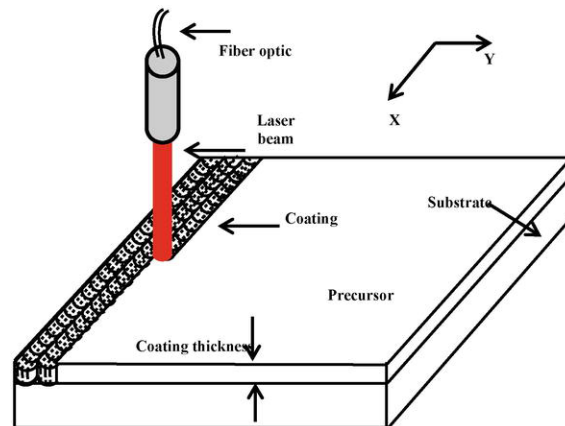
**Σχήμα 10:** Φθαρμένη επιφάνεια (α) του μετάλλου βάσης  
(β) της λιωμένης επιφάνειας με λέιζερ [1]

### 2.2.3 Κράμα επιφάνειας

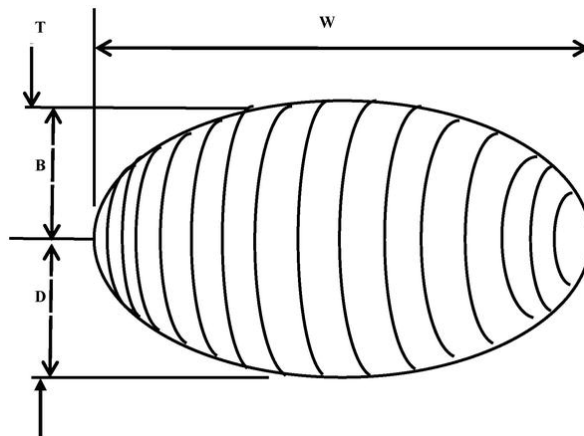
Το κράμα επιφάνειας με λέιζερ ορίζεται ως η τήξη της μεταλλικής επίστρωσης και ενός τμήματος του υποκείμενου υποστρώματος μέσω υψηλής θερμικής ενέργειας που παράγεται από εστιασμένες πηγές λέιζερ. Στην πραγματικότητα, κράμα λέιζερ σημαίνει ότι δημιουργείται ένα κράμα στην επιφάνεια του υλικού ενσωματώνοντας επιπλέον χημικά είδη. Αυτά μπορούν να παρέχονται με τη μορφή σκόνης, για παράδειγμα, αλλά και μέσω κάποιου αερίου διεργασίας (π.χ.  $N_2$ ,  $NO_2$  ή  $CO_2$ ). Όταν το λέιζερ λιώνει ένα επιφανειακό στρώμα, το τήγμα μπορεί να αντιδράσει χημικά με τα πρόσθετα είδη τα οποία στη συνέχεια ενσωματώνονται όταν το υλικό στερεοποιηθεί ξανά. Για παράδειγμα, μέσω λέιζερ μπορεί κάποιος να αποκτήσει σκληρά καρβίδια ή νιτρίδια σε μια μεταλλική επιφάνεια, τα οποία την καθιστούν σημαντικά πιο ανθεκτική στην τριβή ή στη διάβρωση. Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται για το σχηματισμό στρώσεων βαθμίδωσης υψηλής αντοχής στη μεταλλική επιφάνεια [1],[10].

Το κύριο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η ξαφνική θέρμανση ακολουθούμενη από ψύξη και επομένως οι ιδιότητες της επιφάνειας επηρεάζονται σημαντικά. Ακόμα, με τις κατάλληλες παραμέτρους δέσμης λέιζερ, η εισροή θερμότητας μπορεί να είναι σημαντικά χαμηλότερη από άλλες μεθόδους. Έτσι, αυτή η χαμηλή εισροή θερμότητας που μπορεί να επιτευχθεί μειώνει το μέγεθος της ζώνης που επηρεάζεται από τη θερμότητα, γεγονός που επιτρέπει στο υλικό βάσης να διατηρήσει πολλές από τις αρχικές του ιδιότητες. Η μειωμένη σε μέγεθος ζώνη που επηρεάζεται από τη θερμότητα σημαίνει επίσης ότι μπορούν να επιτευχθούν σύντομοι χρόνοι ψύξης, οι οποίοι με τη σειρά τους μπορούν να οδηγήσουν σε επιστρώσεις με υψηλή σκληρότητα και εξαιρετική αντοχή στη φθορά. Ένα άλλο πλεονέκτημα του κράματος με λέιζερ είναι ότι η ποσότητα του υλικού βάσης που αραιώνεται κατά τη διαδικασία κραματοποίησης μπορεί να περιοριστεί στο ελάχιστο [1],[15].

Η σχηματική άποψη του κράματος επιφάνειας με λέιζερ φαίνεται στο Σχήμα 11. Στη συνέχεια, στο Σχήμα 12 φαίνεται το σχηματικό διάγραμμα του σχήματος και των διαστάσεων της ζώνης κράματος επιφάνειας λέιζερ.



**Σχήμα 11:** Κράμα επιφάνειας με λέιζερ [1]



**Σχήμα 12:** Σχήμα και διαστάσεις της ζώνης κράματος επιφάνειας με λέιζερ [1]

Ειδικότερα για το Σχήμα 12 έχουμε  $W$  = πλάτος,  $T$  = πάχος,  $B$  = συσώρευση και  $D$  = λιωμένο βάθος. Τα κράματα αλουμινίου χρησιμοποιούνται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην αεροδιαστημική λόγω της διαθεσιμότητάς τους, του χαμηλού κόστους, της ολκιμότητας, της καλής αναλογίας αντοχής προς το βάρος και του ελαφρού βάρους. Ωστόσο, τα κράματα αυτά έχουν χαμηλή σκληρότητα και κακές τριβολογικές ιδιότητες που δύναται να οδηγήσουν σε προβλήματα φθοράς. Ως εκ τούτου, απαιτείται πρόσθετη προστασία για την ενίσχυση των ιδιοτήτων αντοχής στη φθορά σε τοπικές περιοχές. Έτσι, το κράμα με λέιζερ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για

τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων των κραμάτων αλουμινίου, των κραμάτων τιτανίου, των κραμάτων μαγνησίου, των κραμάτων χαλκού και των κραμάτων νικελίου-χαλκού. Οι ιδιότητες των συστατικών του κράματος με λέιζερ εξαρτώνται από την επιλογή του υλικού με κράμα, τη σύνθεση αλλά και την κατανομή της στοιχειώδους επιφάνειας. Όλοι αυτοί οι παράγοντες επηρεάζουν τη μικροδομική ανάπτυξη στην επιφάνεια του κράματος. Τα κεραμικά κράματα, το καρβίδιο, το οξείδιο και το βορίδιο ( $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiB}_2$  και  $\text{TiC}$ ) χρησιμοποιούνται ευρέως ως το υλικό επίστρωσης σε κράματα αλουμινίου λόγω της χαμηλής πυκνότητας, της υψηλής σκληρότητας, της καλής αντοχής στη φθορά, της υψηλής θερμοκρασίας τήξης και της καλής αντοχής στη διάβρωση. Από την άλλη, τα υβριδικά κεραμικά, μια επίστρωση εξαρτημάτων σε αλουμίνιο, παρουσιάζουν καλύτερη αντοχή στη φθορά από την επίστρωση μεμονωμένων εξαρτημάτων κεραμικών [1].

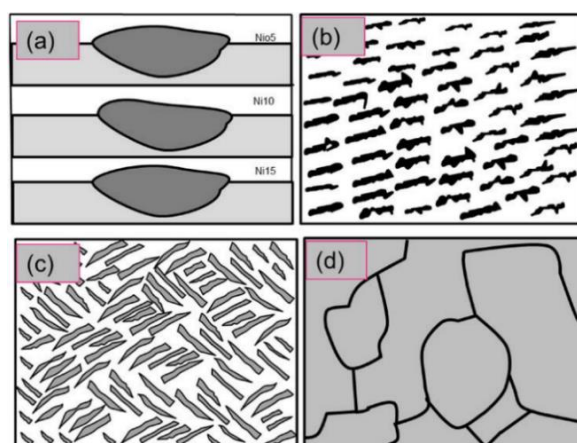
Σε γενικές γραμμές, η δημιουργία κράματος μέσω λέιζερ εφαρμόζεται σε υλικά που απαιτούν αυξημένη αντοχή στη φθορά, όπως ορισμένες περιοχές σε διάφορα εργαλεία. Μια άλλη εφαρμογή είναι η αύξηση της αντοχής στη διάβρωση ενός υλικού βάσης. Η χρήση ενός ανθεκτικού στη διάβρωση υλικού στην επιφάνεια ενός ευάλωτου υλικού βάσης μπορεί να αυξήσει σημαντικά την αντοχή του στην οξείδωση, εφόσον τα υλικά είναι συμβατά μεταξύ τους [15].

Το τιτάνιο προστίθεται στον άνθρακα με αποτέλεσμα να σχηματίζεται  $\text{TiC}$  προκειμένου να βελτιωθούν οι ιδιότητες της επιφάνειας και με τον ίδιο τρόπο να αποτραπεί ο σχηματισμός καρβιδίων  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Μια μελέτη για την επίστρωση κράματος υψηλής εντροπίας  $\text{FeCoCrAlCuNi}_x$  σε καθαρό χαλκό πραγματοποιείται με χρήση της μεθόδου κράματος με λέιζερ για την αξιολόγηση της μικροσκληρότητας και της φθοράς. Σε αυτή τη διαδικασία χρησιμοποιούνται ισχύς λέιζερ 1,7 kW, διάμετρος κηλίδας λέιζερ 1,2 mm, ταχύτητα σάρωσης 2,0–3,0 mm/s, αργό ως προστατευτικό αέριο και ρυθμός ροής 12 L/min.

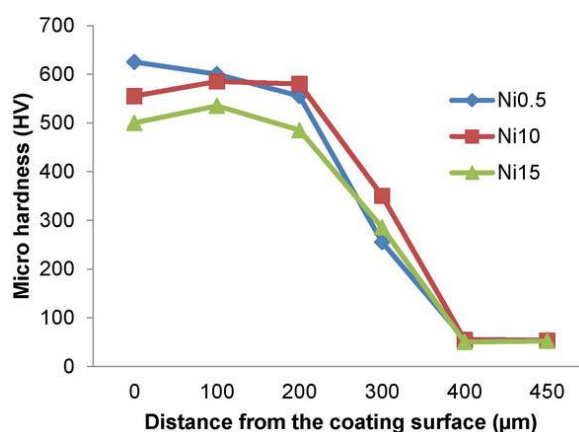
Το Σχήμα 13α απεικονίζει τη μικροδομή του HEA  $\text{FeCoCrAlCuNi}_x$ . Η επίστρωση HEA έχει υψηλή πυκνότητα, μικρές οπές και επαρκείς μεταλλουργικούς δεσμούς στο υπόστρωμα. Παρατηρήθηκε ότι η αναλογία αραίωσης της ελεγμένης επίστρωσης HEA είναι μεγαλύτερη από 20%. Τυπικές δομές δενδρίτη και μεσοδενδρίτη παρατηρήθηκαν φανερά σε  $\text{Ni05}$  και  $\text{Ni10}$  HEAs (Σχήμα 13β και 13γ), ενώ μόνο μία φάση παρατηρήθηκε για  $\text{Ni15}$  HEA (Σχήμα 13δ). Σε σύγκριση με τη σκληρότητα του χαλκού, ο επικαλυμμένος χαλκός παράγει υψηλότερη σκληρότητα και αυτό φαίνεται στο Σχήμα 14.

Η επίδραση της προσθήκης κράματος  $\text{Ni-Cr-Si-B}$  στο υπόστρωμα ορείχαλκου μελετήθηκε μέσω του κράματος με λέιζερ. Χρησιμοποιούνται παράμετροι όπως ισχύς 2 kW του λέιζερ CW Nd-YAG με διάμετρο κηλίδας 3 mm, πυκνότητα ισχύος λέιζερ που κυμαίνεται μεταξύ 141 και 212 W/mm, ενώ η ταχύτητα σάρωσης διατηρείται σταθερή στα 5 mm/s. Το αργό με ρυθμό ροής 15 l/min χρησιμοποιείται ως προστατευτικό αέριο για την πρόληψη της οξείδωσης. Η επικάλυψη με λέιζερ επιτυγχάνεται με επικάλυψη παρακείμενων τροχιών και συγκεκριμένα με αναλογία επικάλυψης 50%. Η σκληρότητα των τροποποιημένων στρωμάτων αυξήθηκε ελαφρά

από την επιφάνεια στο μέγιστο και μειώθηκε απότομα στην τιμή του υποστρώματος στη διεπαφή μεταξύ του επεξεργασμένου στρώματος και του υποστρώματος. Οι αυξήσεις στη σκληρότητα που παρατηρήθηκαν για το τροποποιημένο στρώμα αποδίδονται στον σχηματισμό σκληρών βοριδίων. Οι επιδράσεις της προσθήκης SiC και TiO<sub>2</sub> σε κράμα αλουμινίου μελετώνται με λέιζερ CO<sub>2</sub> συνεχούς λειτουργίας. Το λέιζερ CO<sub>2</sub> με παραμέτρους 1,7 kW, ταχύτητα σάρωσης 400 mm/min, απόσταση ακινητοποίησης 40 mm και διάμετρο δέσμης λέιζερ 7,4 mm χρησιμοποιούνται για το κράμα SiC. Από την άλλη, το λέιζερ CO<sub>2</sub> με παραμέτρους 1,8 kW, ταχύτητα σάρωσης 300 mm/min, απόσταση ακινητοποίησης 30 mm και διάμετρο δέσμης λέιζερ 5,8 mm χρησιμοποιούνται για το κράμα TiO<sub>2</sub>. Το αποτέλεσμα διαπίστωσε ότι η κεραμική φύση του SiC και του TiO<sub>2</sub> βελτίωσαν τη μικροσκληρότητα της ζώνης κράματος από 30 HV<sub>0.3</sub> υλικό υποστρώματος σε 180 HV<sub>0.3</sub> με SiC και 220 HV<sub>0.3</sub> με TiO<sub>2</sub>.

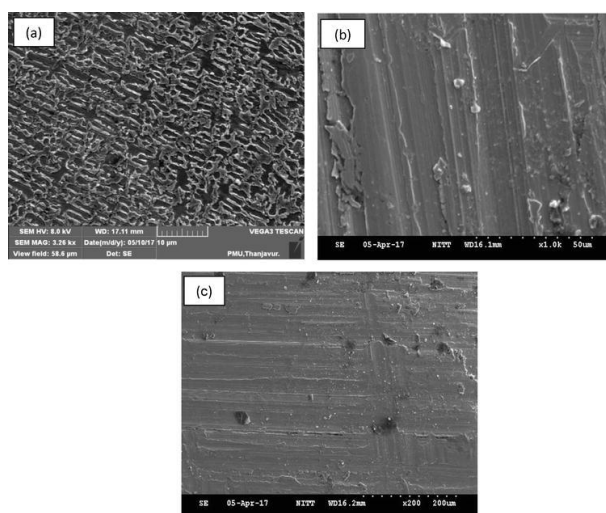


**Σχήμα 13:** Μικροδομή (α) των επιστρώσεων FeCoCrAlCuNi<sub>x</sub> HEA σε διατομή, (β) του Ni0.5 HEA (γ) του Ni10 HEA (δ) του Ni15 HEA [1]



**Σχήμα 14:** Μικροσκληρότητα επικαλύψεων FeCoCrAlCuNi<sub>x</sub> HEA [1]

Επιπλέον, η επιφάνεια κράματος με λέιζερ πραγματοποιείται σε οζώδη χυτοσίδηρο με προσθήκη κράματος Ni-20%Cr. Οι παράμετροι λέιζερ όπως ισχύς 1,5 kW, ταχύτητα σάρωσης 600 mm/min, επικάλυψη 30% και αποεστίαση 15 mm και αέριο αργό χρησιμοποιούνται για την κραματοποίηση της επιφάνειας NCI. Η μικροδομή του δείγματος με κράμα λέιζερ, η φθαρμένη επιφάνεια του υποστρώματος και του δείγματος από κράμα λέιζερ παρουσιάζονται στο Σχήμα 15α–γ αντίστοιχα. Ο λεδεβουρίτης και ο προευτηκτικός ωστενίτης παρατηρούνται στην επιφάνεια του κράματος με λέιζερ. Επίσης, παρατηρείται ο μετασχηματισμός γ-φάσης (ωστενίτης) σε Μ-φάση (μαρτενσίτης). Η επιφάνεια κράματος με λέιζερ δημιουργήσε την απαλλαγμένη από ελαττώματα λεπτή μικροδομή. Η φάση γ έχει υψηλότερο ποσοστό Ni από τον τσιμεντίτη, ενώ η φάση Fe<sub>3</sub>C έχει περισσότερο Cr και λιγότερο στοιχείο Ni. Ως εκ τούτου, η παρουσία του Fe<sub>3</sub>C στην επιφάνεια με κράμα λέιζερ είναι πλούσια σε Cr και η γ-φάση υποστηρίχθηκε μέσω του στερεού διαλύματος και των δύο σκονών κράματος Ni και Cr. Η ταχεία στερεοποίηση είναι ο λόγος για την απόκτηση της λεπτής μικροδομής στην επιφάνεια με κράμα λέιζερ. Οι φθαρμένες επιφάνειες που έχουν υποστεί επεξεργασία με λέιζερ παρουσιάζουν σημαντική πλαστική παραμόρφωση, κομμάτια φθοράς, αποκόλληση και αυλακώσεις. Το κράμα NiCr παρατηρείται επίσης με τη χρήση της μεθόδου κράματος επιφάνειας με λέιζερ. Το μήκος του βάθους σκληρότητας αυξάνεται, αυξάνοντας το βάθος τήξης. Ο λόγος οφείλεται στον εξευγενισμό των κόκκων μέσω της ταχείας επαναστερεοποίησης. Ο ρυθμός ψύξης και η θερμική κλίση υποστηρίζουν επίσης τη βελτίωση των κόκκων με αποτέλεσμα την αύξηση της σκληρότητας της ζώνης που έχει υποστεί επεξεργασία με λέιζερ. Σε σύγκριση με την σκληρότητα του υλικού υποστρώματος, το βάθος επεξεργασίας με λέιζερ έχει 2,62 φορές μεγαλύτερη σκληρότητα λόγω της ομοιόμορφης δομής των κόκκων. Η απώλεια φθοράς υπολογίζεται για δείγμα επεξεργασμένο με λέιζερ αλλά και για μη επεξεργασμένο δείγμα. Τα επεξεργασμένα με λέιζερ δείγματα παρουσιάζουν μικρότερο ρυθμό φθοράς από το υπόστρωμα λόγω της βελτιωμένης σκληρότητας [1].

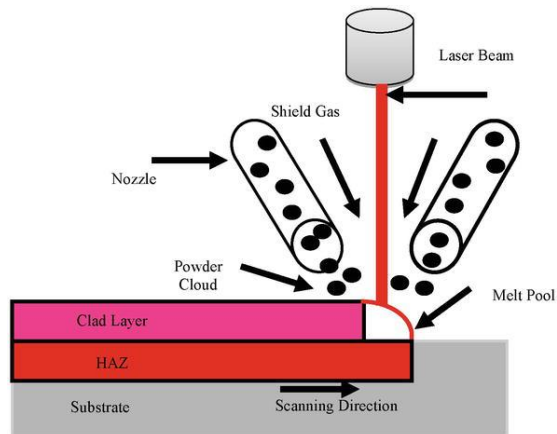


**Σχήμα 15:** (α) Μικροδομή του δείγματος με κράμα λέιζερ (β) φθαρμένη επιφάνεια του υποστρώματος (γ) φθαρμένο υπόστρωμα του κράματος με λέιζερ [1]

#### 2.2.4 Επίστρωση ή επικάλυψη επιφάνειας

Η εναπόθεση με λέιζερ ορίζεται ως η εναπόθεση ενός μεταλλικού στρώματος σε μια μεταλλική επιφάνεια βάσης, υποβοηθούμενη από το λέιζερ. Το λέιζερ χρησιμοποιείται για την τήξη του υλικού που επικαλύπτεται στο υπόστρωμα. Αναλυτικότερα, η εναπόθεση με λέιζερ είναι μια μέθοδος επίστρωσης κατά την οποία η επιφανειακή τήξη και ο σχηματισμός νέου στρώματος υλικού με προσθήκη υλικού επεξεργάζονται ταυτόχρονα στο υπόστρωμα χρησιμοποιώντας την ισχύ λέιζερ. Σε κάθε περίπτωση, ένα στρώμα από κάποιο είδος μετάλλου εναποτίθεται σε ένα διαφορετικό είδος μετάλλου. Η διαδικασία εναπόθεσης με τη βοήθεια λέιζερ χρησιμοποιεί την απορρόφηση του φωτός λέιζερ, που παρέχεται με τη μορφή δέσμης λέιζερ, ως απαιτούμενη πηγή θερμότητας. Ο πλήρης μεταλλουργικός δεσμός είναι απαραίτητος μεταξύ της τήξης του υποστρώματος και του σχηματισμού ενός νέου στρώματος υλικού στη διεπιφάνεια [1],[16].

Σε αντίθεση με άλλες μεθόδους συγκόλλησης με λέιζερ, ο σκοπός δεν είναι η ένωση διαφορετικών στερεών μερών, αλλά ο σχηματισμός μιας εναπόθεσης από ένα υλικό που εφαρμόζεται σε διαφορετική μορφή, για παράδειγμα ως σκόνη ή σύρμα. Συνήθως, το πάχος του στρώματος εναπόθεσης είναι μικρό σε σύγκριση με το πάχος του τμήματος βάσης [16]. Η σχηματική απεικόνιση της διαδικασίας εναπόθεσης με λέιζερ φαίνεται στο Σχήμα 16.



**Σχήμα 16:** Διαδικασία εναπόθεσης με λέιζερ [1]

Τα κύρια πλεονεκτήματα της συγκεκριμένης τεχνικής είναι η υψηλή ενέργεια εισόδου, η χαμηλή παραμόρφωση, το χαμηλό πορώδες, η ομοιομορφία της επιφάνειας, η ευελιξία επεξεργασίας καθώς και η εναπόθεση σε μικρές επιφάνειες. Τα υλικά εναπόθεσης παρουσιάζουν ταχεία σβέση και ψύξη μετά την εναπόθεση, γεγονός που οδηγεί στον σχηματισμό λεπτόκοκκης μικροδομής [1].

Σε σύγκριση με άλλες διαφορετικές επεξεργασίες επιφανειών, όπως για παράδειγμα το κράμα με λέιζερ, που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση της αντοχής στη φθορά και τη διάβρωση του υποστρώματος, η εναπόθεση με λέιζερ είναι μια ελκυστική εναλλακτική μέθοδος. Αυτό οφείλεται στις εγγενείς ιδιότητες της ακτινοβολίας λέιζερ



αφού οι διαδικασίες εναπόθεσης περιλαμβάνουν μονάχα μέτρια θέρμανση και καθόλου τήξη της επιφάνειας βάσης, έτσι ώστε να μην υπάρχει ουσιαστική ανάμειξη των υλικών στη διεπιφάνεια παρά μόνο ο σχηματισμός ενός αρκετά ισχυρού μεταλλουργικού δεσμού. Καθώς το υλικό γίνεται πλήρως στερεό ήδη σε σχετικά υψηλή θερμοκρασία, σημαντική μηχανική καταπόνηση μπορεί να προκληθεί στη μικροδομή σε περίπτωση ταχείας ψύξης, η οποία ωστόσο μπορεί να μειωθεί με διαδικασίες ανόπτησης για πιο αργή ψύξη. Η μέθοδος της εναπόθεσης με λέιζερ μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε επιφανειακά κράματα και σύνθετα υλικά προκειμένου να επιτευχθούν οι απαιτούμενες ιδιότητες μετά την στερεοποίηση. Ειδικότερα, οι επιθυμητές ιδιότητες αποκτώνται μεταβάλλοντας παραμέτρους όπως η πυκνότητα ισχύος της δέσμης λέιζερ, η διάμετρος της δέσμης λέιζερ στην επιφάνεια του τεμαχίου εργασίας και η ταχύτητα της δέσμης λέιζερ [1],[16].

Μια τυπική διαδικασία περιλαμβάνει αργή κίνηση της κεφαλής επεξεργασίας λέιζερ πάνω από την επιφάνεια, ενώ το υλικό εναπόθεσης παρέχεται στην περιοχή της εστίασης της δέσμης. Η απορρόφηση του λέιζερ προκαλεί την τήξη του υλικού, αλλά όταν η δέσμη λέιζερ απομακρύνεται, στερεοποιείται γρήγορα, σχηματίζοντας μια συμπαγή ένωση με το υλικό βάσης.

Το υλικό εναπόθεσης συνήθως παρέχεται είτε με τη μορφή θερμού ή κρύου σύρματος είτε ως ρεύμα σκόνης, που μεταφέρεται με κάποιο αέριο διεργασίας. Μερικές φορές, αυτή η τροφοδοσία υλικού ενσωματώνεται πλήρως στην κεφαλή επεξεργασίας λέιζερ (ομοαξονική τροφοδοσία), ενώ σε άλλες περιπτώσεις συνδέεται με την κεφαλή από το πλάι (πλευρική τροφοδοσία).

Τα υλικά εναπόθεσης που χρησιμοποιούνται συχνότερα είναι τα κράματα σιδήρου-νικελίου, κοβαλτίου ή τιτανίου, που πρόκειται να εναποτεθούν σε σίδηρο ή χάλυβα, ή ορισμένες φορές σε άλλα μέταλλα όπως αλουμίνιο ή κράματα τιτανίου. Τα κράματα εναπόθεσης συνήθως έχουν σημαντικά χαμηλότερο σημείο τήξης από το βασικό μέταλλο, έτσι ώστε να μπορούν να λιώσουν χωρίς να λιώσουν το υλικό προς κατεργασία.

Εκτός από τη σύνθεση του υλικού, οι μικροσκοπικές λεπτομέρειες μπορούν να έχουν σημαντικό αντίκτυπο στις αποκτώμενες μεταλλουργικές ιδιότητες της εναπόθεσης, συμπεριλαμβανομένης της αντοχής της για παράδειγμα σε τριβή ή καταπόνηση από αλλαγές θερμοκρασίας. Τέτοιες ιδιότητες μπορεί με τη σειρά τους να εξαρτώνται από τις λεπτομέρειες της διαδικασίας.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, ένα αέριο διεργασίας εφαρμόζεται προσθετικά στο υλικό εναπόθεσης. Μπορεί να προστατεύσει τα εμπλεκόμενα μέταλλα και ιδιαίτερα το μέταλλο εναπόθεσης από την οξείδωση και έτσι να βελτιώσει την ποιότητα των παραγόμενων υλικών.

Διαφορετικοί τύποι λέιζερ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για διαδικασίες εναπόθεσης όπως λέιζερ CO<sub>2</sub>, λέιζερ στερεάς κατάστασης καθώς και λέιζερ άμεσης διόδου. Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια ελλειπτική εστία δέσμης με τη

μακρύτερη κατεύθυνση κάθετη ως προς την κατεύθυνση κίνησης, ιδιαίτερα για λειτουργίες υψηλής ισχύος.

Οι παράμετροι της διαδικασίας όπως η ισχύς λέιζερ, το μέγεθος και το σχήμα της κηλίδας, η ταχύτητα κίνησης και η ποσότητα του παρεχόμενου υλικού εναπόθεσης χρειάζεται να βελτιστοποιηθούν για καλύτερα αποτελέσματα με έναν δεδομένο συνδυασμό υλικών. Οι αυτοματοποιημένες μηχανές εναπόθεσης λέιζερ μπορούν να ελέγχουν αυτόματα τέτοιες παραμέτρους, προσαρμόζοντας επίσης τις παραμέτρους για μεταβλητές ταχύτητες κίνησης. Πρόσθετες εγκαταστάσεις για την παρακολούθηση της διαδικασίας μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σε αυτοματοποιημένες διαδικασίες.

Η κύρια εφαρμογή της εναπόθεσης με λέιζερ είναι να καταστήσει την επιφάνεια των εργαλειομηχανών πιο ανθεκτική έναντι της τριβής, της διάβρωσης και των θερμοκρασιακών κραδασμών. Τέτοιες προκλήσεις αντιμετωπίζονται σε πολλές βιομηχανίες, για παράδειγμα όταν μέρη μηχανών εκτίθενται σε έντονες δυνάμεις, επικίνδυνα καυσαέρια, σε θαλασσινό νερό ή σε λειαντικές ουσίες. Οι εναποθέσεις που εφαρμόζονται με λέιζερ συχνά παρουσιάζουν σημαντικά πλεονεκτήματα, τα οποία προαναφέρθηκαν.

Η εναπόθεση με λέιζερ μπορεί να εφαρμοστεί είτε στην αρχική διαδικασία κατασκευής ενός εξαρτήματος είτε αργότερα στο πλαίσιο επισκευής. Παραδείγματα επισκευασμένων αντικειμένων είναι τα πτερύγια τουρμπίνας, οι τροχοί γραναζιών και τα εργαλεία κοπής. Επίσης, οι εναποθέσεις μπορούν να εφαρμοστούν σε μεγάλες περιοχές ή εναλλακτικά μόνο σε απομονωμένες κρίσιμες περιοχές [16].

Όπως υπογραμμίστηκε, η εναπόθεση με λέιζερ έχει μεγάλη συσχέτιση με την αντοχή στη διάβρωση και χρησιμοποιείται για την επισκευή των εξαρτημάτων αποκαθιστώντας το μέγεθός τους. Το κράμα υψηλής εντροπίας του  $\text{CoCrFeNiNb}_x$  επικαλύπτεται σε ένα φύλλο καθαρού τιτανίου με χρήση εναπόθεσης με λέιζερ για τη μελέτη της σκληρότητας του υλικού. Οι παράμετροι εναπόθεσης με λέιζερ όπως ισχύς 100 W, ταχύτητα σάρωσης 8 mm/s, ποσότητα αποεστίασης +2 mm, διάρκεια παλμού 5 ms, συχνότητα 20 Hz, διάμετρος δέσμης 1 mm, πυκνότητα ισχύος 127,4 W/mm<sup>2</sup> και γραμμική ενεργειακή πυκνότητα 12,5 J/mm χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διαδικασία. Το αποτέλεσμα φανέρωσε ότι το  $\text{CoCrFeNiNb}_x$  HEA επικαλυμμένο σε φύλλο τιτανίου παράγει υψηλότερη σκληρότητα σε σύγκριση με το καθαρό τιτάνιο. Η επίστρωση Nb βελτιώνει σημαντικά την σκληρότητα σε σύγκριση με το καθαρό τιτάνιο λόγω της συνιστώμενης φάσης του στερεού διαλύματος BCC με εξισορροπημένη μορφολογία κόκκων. Πραγματοποιείται σύγκριση μεταξύ της επίστρωσης με θερμικό ψεκασμό και της απόδοσης εναπόθεσης με λέιζερ σε χάλυβα. Χρησιμοποιούνται συνθήκες εναπόθεσης με λέιζερ όπως ισχύς 780 W, ταχύτητα εναπόθεσης 4,3 mm/s, ρυθμός τροφοδοσίας σκόνης 6 g/min και αέριο αργό. Από την άλλη, χρησιμοποιούνται συνθήκες θερμικού ψεκασμού όπως απόσταση 200 mm, αέριο ακετυλένιο (0,7 bar) και οξυγόνο (4 bar). Η σκόνη Metco 15E χρησιμοποιείται

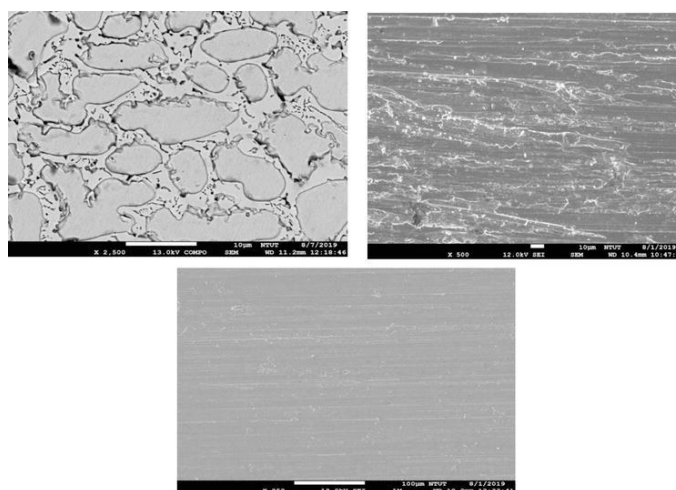
και στις δύο διαδικασίες. Το αποτέλεσμα διαπίστωσε ότι το στρώμα εναπόθεσης παρήγαγε υψηλή σκληρότητα, χωρίς ρωγμές και καλή πρόσφυση στο υπόστρωμα, ενώ η επίστρωση φλόγας παρήγαγε υψηλό πορώδες, ελάχιστη αραίωση και εγκλείσματα οξειδίων.

Η απόδοση της επίστρωσης Inconel 625 σε χάλυβα μελετάται με τη μέθοδο εναπόθεσης με λέιζερ με βάση τη μικροδομή, την αντοχή στη φθορά και την σκληρότητα. Χρησιμοποιούνται παράμετροι όπως ισχύς 1200 W, ταχύτητα σάρωσης 2 mm/s, ρυθμός τροφοδοσίας σκόνης 5 g/min, ρυθμός ροής προστατευτικού αερίου 5 L/min και ρυθμός ροής αερίου τροφοδοσίας σκόνης 8 L/min. Το αποτέλεσμα έδειξε ότι οι επικαλύψεις Inconel 625 με εναπόθεση με λέιζερ έχουν φάση στερεού διαλύματος Ni (FCC) και λεπτή μικροδομή. Η επίστρωση Inconel 625 με εναπόθεση με λέιζερ προτιμάται λόγω της καλής της μηχανικής απόδοσης, όπως η σκληρότητα και η αντοχή στη φθορά τόσο σε θερμοκρασία δωματίου όσο και σε υψηλή θερμοκρασία. Οι σκόνες από ανοξείδωτο χάλυβα επικαλυμμένες σε μαλακό χάλυβα EN3 προσφέρονται για την αξιολόγηση της γεωμετρίας της εναπόθεσης αλλά και της κατανομής των στοιχείων μέσω εναπόθεσης με λέιζερ. Εν προκειμένω, χρησιμοποιούνται 2 kW συνεχούς κύματος CO<sub>2</sub> με ισχύ λέιζερ 1,8 kW, διάμετρος κηλίδας της δέσμης 2–5 mm, ρυθμός τροφοδοσίας σκόνης 0,160–0,220 g/s και ταχύτητα διέλευσης υποστρώματος 7–40 mm/s. Παρατηρήθηκε ότι η επίστρωση σκόνης από ανοξείδωτο χάλυβα δεν δημιουργεί πορώδες. Η επίστρωση σκόνης κράματος Fe-Cr-Si-B εκτελείται σε χάλυβα χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα χρησιμοποιώντας εναπόθεση με λέιζερ για την αξιολόγηση της μικροδομής, της σκληρότητας, της αντοχής στη φθορά και της αντοχής στη διάβρωση. Το αποτέλεσμα διαπίστωσε ότι η επίστρωση σκόνης κράματος Fe-Cr-Si-B παρέχει υψηλότερη αντοχή στη φθορά, υψηλή σκληρότητα και υψηλή αντοχή στη διάβρωση σε σύγκριση με το υπόστρωμα.

Οι επικαλύψεις CPM 15 V, CPM 10 V, CPM 9 V, D2 και M4 παρέχονται σε ανθρακούχο χάλυβα AISI 1070 μέσω εναπόθεσης με λέιζερ. Στη διαδικασία χρησιμοποιούνται συνθήκες εναπόθεσης με λέιζερ όπως ισχύς που κυμαίνεται από 2,5–2,75 W, διάμετρος δέσμης λέιζερ 2 mm, ταχύτητα διέλευσης υποστρώματος που ποικίλλει από 7,6–8,6 mm/s, ρυθμός τροφοδοσίας σκόνης που ποικίλλει από 9 έως 20 g/min και επικάλυψη που ποικίλλει από 30 έως το 50%. Η αντοχή στην τριβή των επικαλύψεων CPM 15 V και CPM 10 V είναι καλύτερη από αυτή του χάλυβα D2, ενώ η αντίσταση στη φθορά των επικαλύψεων CPM 9 V και M4 είναι χειρότερη από αυτή του χάλυβα D2.

Το Σχήμα 17α απεικονίζει τη μικροδομή της εναπόθεσης Colmonoy 6 στο Inconel 625. Οι παράμετροι εναπόθεσης με λέιζερ όπως ταχύτητα 400 mm/min, ρυθμός τροφοδοσίας 4 g/min, ισχύς 1000 W, πίεση αργού 1 bar με ρυθμό ροής 25 lpm και 150 βαθμούς προθέρμανσης χρησιμοποιούνται σε αυτή τη διαδικασία. Οι επικαλυμμένες επιφάνειες δεν έχουν ελαττώματα, ενώ παρατηρούνται ομοιόμορφες ευτηκτικές φάσεις δενδρίτη. Υπάρχουν δύο περιοχές που παρατηρούνται στην επικαλυμμένη επιφάνεια, όπως η πιο σκούρα περιοχή για την περιεκτικότητα σε

βορίδια και η πιο ανοιχτή περιοχή για το γ-νικέλιο. Υψηλή ποσότητα της διαμεταλλικής φάσης *lave* παρατηρείται επίσης στην επιφάνεια εναπόθεσης. Το Σχήμα 17β δείχνει τη φθαρμένη επιφάνεια του υποστρώματος του Inconel 625. Σε σύγκριση με τη φθορά του δείγματος, οι επιφάνειες με εναπόθεση λέιζερ έχουν μικρότερη φθορά. Παρατηρείται υψηλότερος ρυθμός αφαίρεσης υλικού στο δείγμα από την επιφάνεια εναπόθεσης. Το Σχήμα 17γ δείχνει τη φθαρμένη επιφάνεια της εναπόθεσης με λέιζερ. Λίγα σωματίδια θραυσμάτων, μικρό βάθος φθοράς και λίγες αυλακώσεις παρατηρούνται στην επιφάνεια εναπόθεσης. Αυτό οφείλεται στην υψηλή σκληρότητα του στρώματος εναπόθεσης. Επομένως, καλύτερη προστασία παρέχεται από το στρώμα εναπόθεσης πάνω από την μη-επεξεργασμένη επιφάνεια. Υψηλότερη σκληρότητα παρατηρείται στην επιφάνεια εναπόθεσης σε σχέση με το μέταλλο βάσης. Οι λόγοι για την αύξηση της σκληρότητας της επικαλυμμένης επιφάνειας οφείλονται στην άνευ ελαττωμάτων εναπόθεση, στην κατάλληλη σύντηξη αλλά και στη φάση *lave* που εμφανίζεται. Αντίθετα, ο λόγος για τη μείωση της σκληρότητας του υλικού βάσης οφείλεται στις ασθενείς διαμεταλλικές φάσεις.



**Σχήμα 17:** (α) Μικροδομή της εναπόθεσης Colmonoy 6 (β) φθαρμένη επιφάνεια του υποστρώματος (γ) φθαρμένη επιφάνεια της εναπόθεσης με λέιζερ [1]

Ο συντελεστής τριβής (CoF) και η συμπεριφορά φθοράς τόσο της επικάλυψης όσο και του υποστρώματος διαπίστωσαν ότι ο CoF αυξάνεται με αυξημένη απόσταση ολίσθησης λόγω της μειωμένης αντίστασης πρόσφυσης και της αυξανόμενης θερμότητας μεταξύ των σημείων επαφής. Υψηλότερη τιμή του CoF παρατηρείται στο δείγμα υποστρώματος σε σχέση με το επικαλυμμένο δείγμα λόγω της επίδρασης της πρόσφυσης. Από την άλλη, μικρότερη τιμή του CoF παρατηρείται στο δείγμα εναπόθεσης λόγω των φάσεων σκληρών *lave*. Παρατηρήθηκε χαμηλή απώλεια μάζας στο δείγμα εναπόθεσης σε σύγκριση με το υλικό βάσης. Η απώλεια φθοράς σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με την σκληρότητα και έτσι το υλικό βάσης παράγει κακή αντοχή στη φθορά σε σύγκριση με την επικαλυμμένη επιφάνεια [1].

### 2.2.5 Υφή επιφάνειας

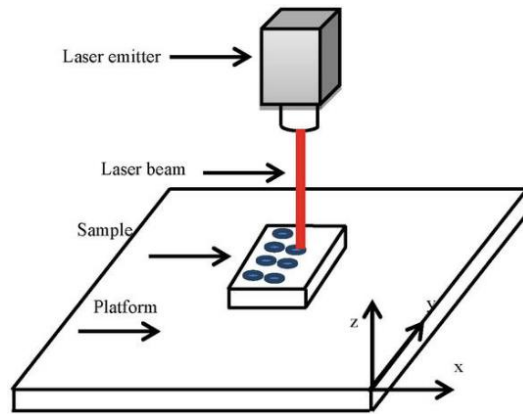
Η υφή επιφάνειας με λέιζερ ορίζεται ως η διαδικασία κατά την οποία πραγματοποιείται αλλαγή των ιδιοτήτων της επιφάνειας του υλικού τροποποιώντας την υφή και την τραχύτητά του. Η δέσμη λέιζερ δημιουργεί μικρομοτίβα στην επιφάνεια μέσω αφαίρεσης με λέιζερ, αφαιρώντας τα στρώματα με μικρομετρική ακρίβεια και τέλεια επαναληψιμότητα. Τα μικρομοτίβα δημιουργούνται στην επιφάνεια σε διάφορα σχήματα όπως λακκάκια, αυλάκια και ελεύθερες φόρμες με ακριβή διάσταση. Η υφή επιφάνειας με λέιζερ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη βελτίωση των ιδιοτήτων της επιφάνειας όπως η πρόσφυση, η διαβρεξιμότητα, η τριβή, η ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, η προσκόλληση σε άλλα σώματα και η απορρόφηση φωτός. Για παράδειγμα, η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να αυξήσει την επιφανειακή πρόσφυση πριν από την εφαρμογή κάποιας επικάλυψης. Μερικές φορές, χρησιμοποιείται ως προετοιμασία για περαιτέρω διεργασίες όπως για παράδειγμα την εφαρμογή μιας επικάλυψης ή την προετοιμασία επιφανειών για επίστρωση με θερμικό ψεκασμό. Επιπλέον, η διαδικασία υφής με λέιζερ λειτουργεί χωρίς αναλώσιμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα χαμηλό λειτουργικό κόστος, χαμηλή συντήρηση αλλά και βελτιωμένες υγειονομικές συνθήκες και ασφάλεια στον χώρο εργασίας [1],[10].

Οι χειριστές δεν χρειάζεται να χειρίζονται χημικά, να φορούν προστατευτικό εξοπλισμό και να διακόπτουν τη διαδικασία για την αντικατάσταση αναλώσιμων. Η υφή με λέιζερ χρησιμοποιεί αφαίρεση με λέιζερ για την επιλεκτική αφαίρεση υλικών από συγκεκριμένες περιοχές της επιφάνειας. Με την προσαρμογή των παραμέτρων λέιζερ, η επιφάνεια αφαιρείται ενώ δημιουργεί διαφορετικά μοτίβα. Προκειμένου να επιτευχθεί το κατώφλι αφαίρεσης του υλικού, τα παλμικά λέιζερ συγκεντρώνουν ενέργεια για να φτάσουν σε υψηλή αιχμή ισχύος. Τυπικά, η διάρκεια του παλμού είναι 100 νανοδευτερόλεπτα και κάθε παλμός εμπεριέχει μεταξύ 0,5 και 1 millijoules. Ο χρόνος που απαιτείται για την υφή μιας επιφάνειας εξαρτάται από το υλικό, το επιθυμητό επίπεδο τραχύτητας καθώς και την ισχύ εξόδου του συστήματος λέιζερ.

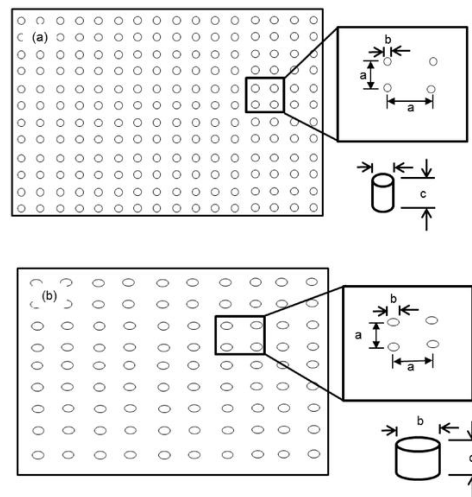
Αυτή η τεχνική χρησιμοποιείται κυρίως σε βιοϊατρικές εφαρμογές, ενώ εφαρμόζεται επίσης σε συγκολλήσεις με κόλλα, μηχανικές σφραγίσεις, βαφές και επιστρώσεις.

Η σχηματική άποψη της διαδικασίας υφής με λέιζερ φαίνεται στο Σχήμα 18.

Η υφή σχήματος κύκλου και οβάλ σε μέταλλο μπορεί να γίνει με χρήση λέιζερ και τα σχηματικά διαγράμματα φαίνονται στο Σχήμα 19α και 19β αντίστοιχα, όπου  $a$  = βήμα,  $b$  = διάμετρος και  $c$  = ύψος [1].



**Σχήμα 18:** Διαδικασία υφής με λέιζερ [1]



**Σχήμα 19:** Διαστάσεις υφής επιφάνειας με λέιζερ (α) κύκλου (β) οβάλ [1]

## 2.3 Μικρο/νανο κατασκευές

Η κατασκευή μικρο/νανο αποτελεί μία από τις πιο σημαντικές εξελίξεις στην επεξεργασία λέιζερ τα τελευταία 10 χρόνια. Η έρευνα σε αυτόν τον τομέα κυριαρχείται από φυσικούς, αλλά όλο και περισσότεροι μηχανικοί εμπλέκονται. Οι κινητήριες δυνάμεις για την έρευνα μικρο/νανοκατασκευής είναι κυρίως η ζήτηση για τεχνολογίες που βασίζονται σε λέιζερ στην ανανεώσιμη ενέργεια (π.χ. ηλιακά πάνελ, κυψέλες καυσίμου), στη βιομηχανία ημιαγωγών (φωτογραφία-λιθογραφία), στην ηλεκτρονική βιομηχανία (π.χ. πάνελ οθόνης), στην αποθήκευση δεδομένων (νανο-προσκρούσεις για σκληρούς δίσκους, πολυδιάστατη αποθήκευση δεδομένων), στις βιοϊατρικές (π.χ. στεντ, εμφυτεύματα, μικρορρευστικά) και φωτονικές / τηλεπικοινωνιακές βιομηχανίες [17].

### 2.3.1. Μικροκοπή ακριβείας

Η έρευνα στη λεπτή κοπή λεπτών υλικών και σωληνοειδών υλικών για την ιατρική βιομηχανία έχει ενταθεί τα τελευταία 10 χρόνια. Η υψηλής ποιότητας κοπή στην παραγωγή ιατρικών stent απαιτεί βελτιωμένη τεχνολογία κοπής με λέιζερ που μπορεί να ελαχιστοποιήσει την απαίτηση για μετα-επεξεργασία. Αν και τα βιομηχανικά συστήματα κοπής στεντ εξακολουθούν να βασίζονται κυρίως σε λέιζερ Nd:YAG, η έρευνα στη χρήση λέιζερ ινών και λέιζερ ps/fs για κοπή στεντ αρχίζει να δείχνει οφέλη. Το Σχήμα 20 δείχνει ένα παράδειγμα ιατρικού στεντ από ανοξείδωτο χάλυβα που κόπηκε με λέιζερ ινών απλής λειτουργίας [18].



**Σχήμα 20:** Ένα stent από ανοξείδωτο χάλυβα κομμένο με λέιζερ ινών single mode, από το Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ [18]

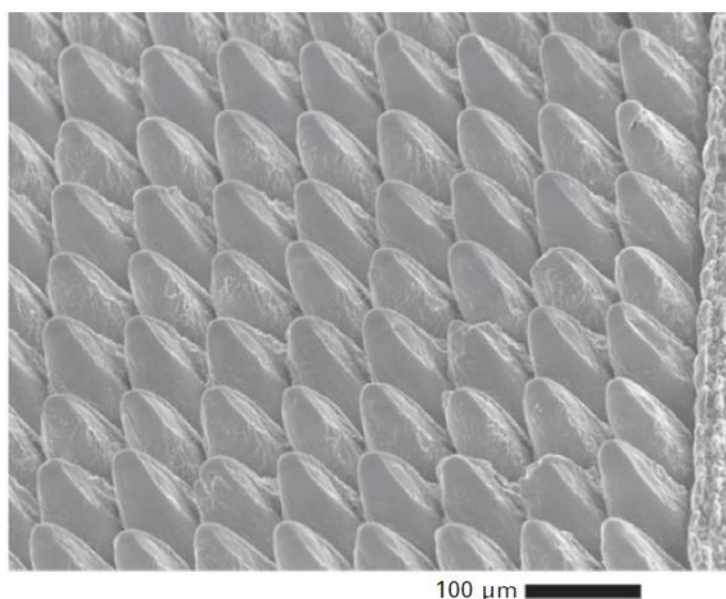
### 2.3.2. Μικρο-υφή επιφάνειας λέιζερ

Η παραγωγή λέιζερ περιοδικών δομών έχει μελετηθεί για πάνω από τρεις δεκαετίες. Οι περισσότερες προηγούμενες μελέτες αφορούσαν τη βελτίωση των τριβολογικών χαρακτηριστικών. Η πρόσφατη έρευνα έχει ενταθεί στην εφαρμογή μικρο/νανοϋφής επιφάνειας λέιζερ για αλλαγή της διαβρεξιμότητας (π.χ. υπερυδρόφοβη και υπερυδρόφιλη επιφάνεια), των οπτικών χαρακτηριστικών (π.χ. οπτική ανάκλαση, έλεγχος απορρόφησης) και άλλων φυσικών/χημικών χαρακτηριστικών. Το Σχήμα 21 δείχνει ένα παράδειγμα κατεργασίας με παλμικό λέιζερ διάρκειας νανοδευτερόλεπτου, της μικρο-υφής σε επιφάνεια ανοξείδωτου χάλυβα που έχει

σχεδόν υπερυδρόφοβα χαρακτηριστικά, παρόμοια με τις επιφάνειες φύλλων λωτού που διαθέτουν ικανότητα αυτοκαθαρισμού. Η χρήση λέιζερ fs για τη δημιουργία περιοδικών κυματισμών (κάθετα στο πεδίο E της πόλωσης της δέσμης λέιζερ) έχει επίσης διερευνηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες [19]. Η φωτολιθογραφία παρεμβολής λέιζερ έχει καθιερωθεί για την παραγωγή γραμμών και άλλων μοτίβων.

### 2.3.3. Μικροαπόθεση

Οι μεταφορές προς τα εμπρός και προς τα πίσω που βασίζονται σε λέιζερ έχουν διερευνηθεί εδώ και αρκετές δεκαετίες. Οι καθιερωμένες τεχνικές περιλαμβάνουν την επαγόμενη με λέιζερ μεταφορά προς τα εμπρός (laser induced forward transfer, LIFT) και την υποβοηθούμενη από μήτρα παλμική εξάτμιση λέιζερ (matrix assisted pulsed laser evaporation, MAPLE) που μπορεί να εναποθέσει διάφορα υλικά, συμπεριλαμβανομένων ευαίσθητων στη θερμότητα βιο-υλικών και κυττάρων σε 2D και 3D επιφάνειες [20]. Η μικροεπένδυση έχει επίσης αποδειχθεί ότι μπορεί να επιτύχει αναλύσεις μικροκλίμακας. Επίσης, ο συνδυασμός εκτύπωσης laser και ink-jet χρησιμοποιείται για την εναπόθεση μεταλλικών και κεραμικών υλικών σε μικρομετρικές κλίμακες. Για την παραγωγή εξαρτημάτων τρισδιάστατης μικροκλίμακας, η μικροστερεολιθογραφία, η PVD λέιζερ, ο πολυμερισμός δύο φωτονίων με λέιζερ fs και ο πολυμερισμός δύο φωτονίων έχουν δείξει ότι είναι αρκετά υποσχόμενες διαδικασίες [17]. Η πρόκληση είναι η ταχεία παραγωγή εναποτιθέμενων μοτίβων σε διάφορες επιφάνειες υποστρώματος με καλή πρόσφυση, ανάλυση και χρήση λειτουργικών υλικών [21]. Ο βιομηχανικός οδηγός για την τεχνολογία άμεσης γραφής λέιζερ είναι κυρίως για τυπωμένα κυκλώματα (2D και 3D), αισθητήρες και βιοϊατρική έρευνα.



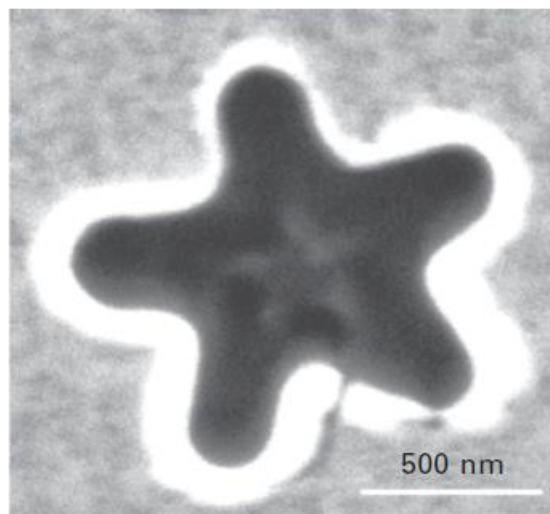
**Σχήμα 21:** Μικροκώνοι υπό γωνία (60 μοιρών) που παράγονται σε επιφάνειες από ανοξείδωτο χάλυβα για διαβρεξιμότητα και έλεγχο οπτικών ιδιοτήτων, από το Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ [22]



#### 2.3.4. Νανοκατασκευή

Λόγω των ορίων περίθλασης, η τυπική ανάλυση κατασκευής δέσμης λέιζερ μακρού πεδίου είναι στο μισό του μήκους κύματος της δέσμης λέιζερ. Επομένως, ένας τρόπος για να μειωθούν τα μεγέθη των χαρακτηριστικών είναι η μείωση του μήκους κύματος του λέιζερ. Η ανάπτυξη συστημάτων λέιζερ έχει ενταθεί τα τελευταία χρόνια, καθοδηγούμενη από την ηλεκτρονική βιομηχανία για την παραγωγή χαρακτηριστικών κάτω των 30 nm στη λιθογραφία [23]. Από την άλλη πλευρά, τα όρια περίθλασης μπορούν να ξεπεραστούν χρησιμοποιώντας φαινόμενα κοντινού πεδίου (π.χ. παροδικά κύματα) οπτικών και πλασμονικών επιδράσεων νανοδομικών υλικών. Η χρήση μεταϋλικών ως υπερ-φακών και η χρήση λαβίδων λέιζερ σε συνδυασμό με μικροσφαίρες έχουν αποδείξει την ικανότητα γραφής χαρακτηριστικών σε νανοκλίμακα. Για την παραγωγή πολλαπλών επαναλαμβανόμενων μοτίβων, η λιθογραφία παρεμβολής λέιζερ και οι συστοιχίες μικροφακών είναι τεχνολογίες οι οποίες μπορεί να αποφέρουν σημαντικά αποτελέσματα αν εξελιχθούν.

Οι αυτοσυναρμολογούμενοι φακοί σωματιδίων έχουν επιδείξει υψηλή απόδοση. Το Σχήμα 22 δείχνει ένα παράδειγμα παραγωγής ενός μεγάλου αριθμού (100 εκατομμυρίων) μοτίβων που καθορίζονται από τον χρήστη με μία μόνο δέσμη λέιζερ σαρώνοντας τη δέσμη λέιζερ υπό γωνία ως προς τις αυτοσυναρμολογούμενες μικροσφαίρες. Η πρόσφατη ανάπτυξη επέτρεψε τη χρήση των λαβίδων λέιζερ για τη συγκράτηση μιας σφαίρας ή μιας συστοιχίας σφαιρών σε υγρό, ώστε να είναι δυνατή η άμεση γραφή συνεχών νανο-μοτίβων. Η πρόκληση στη νανοκατασκευή λέιζερ είναι να επιτραπεί η υπερ-ανάλυση μακρινών πεδίων και η υψηλή απόδοση σε μοτίβο πολλαπλών επιφανειών [24], ενώ υπάρχει και βιομηχανικό ενδιαφέρον για τη νανοκατασκευή που προέρχεται κυρίως από την ηλεκτρονική, τη βιοϊατρική και τη φωτονική βιομηχανία [25].



**Σχήμα 22:** Νανο-αστέρια που παράγονται με τη χρήση της τεχνικής φακών σωματιδίων με 100 εκατομμύρια παρόμοια σχέδια που παράγονται ταυτόχρονα με μία μόνο δέσμη laser, από το Πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ [26]

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## 3.1 Επεξεργασία επιφάνειας χυτοσίδηρου με λέιζερ

Οι χυτοσίδηροι είναι σχετικά φθηνά και ευρέως διαθέσιμα υλικά, τα οποία μπορούν εύκολα να διαμορφωθούν σε περίπλοκα σχήματα με χύτευση, μια διαδικασία που επιτρέπει την κατασκευή μεγάλων σειρών εξαρτημάτων σχετικά χαμηλού κόστους που χρησιμοποιούνται σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς όπως η αυτοκινητοβιομηχανία, η σωληνουργία, η βιομηχανία μηχανημάτων και άλλους. Η χαμηλή προστιθέμενη αξία πολλών εξαρτημάτων από χυτοσίδηρο θα μπορούσε να αποθαρρύνει την εφαρμογή επεξεργασίας επιφάνειας με λέιζερ σε αυτά τα υλικά, αλλά η εφαρμογή της μπορεί να δικαιολογείται σε ειδικές περιπτώσεις, για παράδειγμα στην τοπική επεξεργασία ακριβών μεγάλων εξαρτημάτων από χυτοσίδηρο για τη χημική βιομηχανία ή τη βιομηχανία παραγωγής ενέργειας και για την ανακαίνιση χρησιμοποιημένων εξαρτημάτων. Η στερεοποίηση λιωμένων με λέιζερ γκρι [17] και οζωδών [18] υποευτηκτικών χυτοσιδήρων χαρακτηρίζεται από μια μετατόπιση από το διάγραμμα φάσης ισορροπίας Fe-C στο μετασταθερό διάγραμμα φάσης Fe-Fe<sub>3</sub>C, οδηγώντας σε μικροδομές που σχηματίζονται από προευτητικούς ωστενιτικούς δενδρίτες και μεσοδενδριτικούς ωστενιτικούς – τσιμενιτικούς ευτηκτικούς δενδρίτες που ονομάζονται λεδεβουρίτες (ledeburite). Εάν οι παράμετροι επεξεργασίας έχουν επιλεγεί σωστά, ο γραφίτης που υπάρχει στο υλικό πριν από την επεξεργασία με λέιζερ διαλύεται πλήρως στο τήγμα, αυτή είναι μια απαραίτητη προϋπόθεση για την ελαχιστοποίηση των ρωγμών και των επιφανειακών ελαττωμάτων που προκαλούνται από την καύση του γραφίτη. Στους μη κραματοποιημένους χυτοσίδηρους ο ωστενίτης μετατρέπεται, τουλάχιστον εν μέρει, σε μαρτενσίτη κατά τη διάρκεια της ψύξης σε θερμοκρασία δωματίου, αλλά στους κραματοποιούς χυτοσίδηρους μπορεί να παραμείνουν μεγάλες αναλογίες ωστενίτη. Ο κατακρατημένος ωστενίτης μπορεί να έχει ευεργετική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες του επιφανειακού στρώματος επειδή, λόγω της ευθραυστότητας του τσιμενίτη και των μεγάλων υπολειμματικών τάσεων που αναπτύσσονται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας με λέιζερ, συχνά σχηματίζονται ρωγμές στο στρώμα που έχει υποστεί επεξεργασία με λέιζερ και ο κατακρατημένος ωστενίτης μπορεί να μειώσει την τάση για ρωγμές λόγω της ολκιμότητάς του.

Μία από τις πρώτες μελέτες σχετικά με την αντοχή στη διάβρωση του γκρίζου χυτοσιδήρου που έχει υποστεί επεξεργασία με λέιζερ ήταν από τους [19]. Η αντοχή στη διάβρωση αξιολογήθηκε με ηλεκτροχημικές μεθόδους χρησιμοποιώντας πυκνό θειικό οξύ και 10% NaCl και 10% υδατικά διαλύματα NaOH ως ηλεκτρολύτες. Οι συγγραφείς παρατήρησαν μια μετατόπιση του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος προς πιο θετικές τιμές, υποδεικνύοντας μια βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση, η οποία εξηγήθηκε από τη βελτίωση και την ομογενοποίηση της μικροδομής. Ωστόσο, τα αποτελέσματα που επιτεύχθηκαν εξαρτήθηκαν από το φινίρισμα της

επιφάνειας, με πολύ καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση που επιτυγχάνεται όταν τα ελαττώματα της επιφάνειας που προκύπτουν από την επεξεργασία με λέιζερ (πόροι, σωματίδια οξειδίου κ.λπ.) εξαλείφθηκαν με γυάλισμα. Η σημασία του φινιρίσματος της επιφάνειας επιβεβαιώθηκε από μεταγενέστερες εργασίες [20]. Οι [21] παρατήρησαν επίσης μια αξιοσημείωτη βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση ενός περλιτικού όλκιμου χυτοσιδήρου σε αραιωμένο θειικό οξύ με τήξη της επιφάνειας με λέιζερ, υπό την προϋπόθεση ότι το επιφανειακό στρώμα ήταν χωρίς ρωγμές και δομικά ομοιογενές. Η τήξη της επιφάνειας με λέιζερ μείωσε τον ρυθμό διάβρωσης στα όξινα διαλύματα κατά σχεδόν 40%, αλλά η βελτίωση στο συνθετικό θαλασσινό νερό ήταν λιγότερο αισθητή. Το κράμα επιφανειών με λέιζερ με χαλκό δοκιμάστηκε επίσης ως πιθανή μέθοδος για τη βελτίωση της αντίστασης στη διάβρωση των κραματοποιημένων χυτοσιδήρων με Ni, με θετικά αποτελέσματα [22].

### 3.2 Άλλες εφαρμογές επεξεργασίας επιφανειών με λέιζερ

Η ευαισθητοποίηση των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων συμβαίνει όταν τα κράματα που περιέχουν άνθρακα εκτίθενται σε θερμοκρασίες στην περιοχή 450–900 °C. Η πιθανότητα ανάκτησης ευαισθητοποιημένων χαλύβων με επιφανειακή επεξεργασία με λέιζερ εξετάστηκε από αρκετούς ερευνητές. Οι [23] ήταν οι πρώτοι που ανέφεραν την ανάκτηση της διακοκκώδους αντοχής στη διάβρωση του ευαισθητοποιημένου ανοξειδωτου χάλυβα τύπου AISI 304 με τήξη επιφανειών με λέιζερ. Οι [24] πραγματοποίησαν πειράματα επιφανειακής τήξης με λέιζερ σε δείγματα ανοξειδωτου χάλυβα AISI 304 που ευαισθητοποιήθηκαν με γήρανση για 24 ώρες στους 650 °C. Η διακοκκώδης αντοχή στη διάβρωση αξιολογήθηκε σύμφωνα με το πρότυπο ASTM 262 και με έκθεση σε βραστό θειικό χαλκό–16% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για 48 ώρες ακολουθούμενη από δοκιμή εφελκυσμού. Η μεταλλογραφική εξέταση των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με λέιζερ έδειξε ότι τα καρβίδια χρωμίου που είναι υπεύθυνα για την ευαισθητοποίηση εξαλείφθηκαν πλήρως στη λιωμένη με λέιζερ περιοχή και εν μέρει εξαλείφθηκαν στη ζώνη που επηρεάζεται από τη θερμότητα (heat affected zone, HAZ) δίπλα στη δεξαμενή τήγματος. Λόγω αυτής της μικροδομικής αλλοίωσης, η αντίσταση στη διάβρωση της επιφάνειας ανακτήθηκε πλήρως. Η ευαισθητοποίηση είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη στις βιομηχανίες διεργασιών και παραγωγής ενέργειας, όπου οι ανοξειδωτοι χάλυβες υποβάλλονται σε θερμοκρασίες εντός του εύρους θερμοκρασίας κατακρήμνισης για μεγάλες χρονικές περιόδους.

Οι [25] ερεύνουν τη δυνατότητα ανάκτησης ευαισθητοποιημένων τμημάτων ανοξειδωτου χάλυβα υψηλής περιεκτικότητας σε άζωτο 316L με επιτόπια τήξη επιφανειών λέιζερ με λέιζερ ρουμπίνι με μεταγωγή Q με διάρκεια παλμού 30 ns και ενέργεια παλμού 6 J/παλμό. Εφαρμόστηκαν δύο παλμοί λέιζερ σε κάθε σημείο που υποβλήθηκε σε κατεργασία. Η επεξεργασία με λέιζερ οδήγησε σε ουσιαστική βελτίωση του κρίσιμου δυναμικού διάτρησης σε διαλύματα NaCl 0,5 m και H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε

θερμοκρασία δωματίου και σε ορισμένες συνθήκες οι ιδιότητες του χάλυβα ανακτήθηκαν πλήρως. Η επεξεργασία με λέιζερ στις λακκούβες του χάλυβα βοήθησε στην πλήρη ανάκτησή τους. Η επεξεργασία με λέιζερ άλλαξε σημαντικά και τη μορφολογία των βαθουλωμάτων: στο ευαισθητοποιημένο υλικό τα βαθουλώματα συγκεντρώθηκαν στα όρια των κόκκων και ιδιαίτερα σε τριπλά σημεία, ενώ το Cr στις λακκούβες των περιοχών που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με λέιζερ ήταν ομοιόμορφα κατανεμημένο, σε μικρότερες και πιο ρηχές λακκούβες. Στο επεξεργασμένο με λέιζερ υλικό οι κοιλότητες δεν ξεκίνησαν γύρω από σωματίδια καρβιδίου του χρωμίου αλλά σε ενσωματώσεις οξειδίων και σουλφιδίων Ti.

Η παρατεταμένη γήρανση ορισμένων ανοξειδωτων χαλύβων οδηγεί επίσης στην κατακρίμνηση διαμεταλλικών ενώσεων όπως οι φάσεις Laves s, c, m και h [26]. Ως αποτέλεσμα του σχηματισμού αυτών των ενώσεων, η συγκέντρωση του στοιχείου κράματος στη μήτρα μειώνεται, μειώνοντας την αντίσταση του υλικού στη διάβρωση. Αυτές οι διαμεταλλικές ενώσεις μπορούν να εξαλειφθούν με τήξη της επιφάνειας με λέιζερ, οδηγώντας δυνητικά σε σημαντική βελτίωση της τοπικής αντοχής στη διάβρωση του υλικού [26]. Μια σημαντική εφαρμογή του ωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα AISI 316L είναι στον ιατρικό τομέα, όπου λόγω του κινδύνου μακροχρόνιας μόλυνσης των ιστών από μεταλλικά ιόντα και της αλλεργιογόνου αντίδρασης πολλών ασθενών στο νικέλιο, οι ανοξειδωτοι χάλυβες χρησιμοποιούνται κυρίως για προσωρινές ορθοπεδικές συσκευές, όπως πλάκες στερέωσης, καρφίτσες και βίδες, ενώ τα κράματα τιτανίου προτιμώνται για μακροχρόνια χρήση και μόνιμες εμφυτεύσιμες συσκευές. Το περιβάλλον του σώματος είναι εξαιρετικά επιθετικό και πολλά είδη διάβρωσης συμβαίνουν σε εμφυτευμένα υλικά, τα οποία μπορεί να οδηγήσουν σε κάταγμα εμφυτεύματος, νέκρωση ιστού αλλά και απόρριψη εμφυτεύματος. Για να ξεπεραστούν αυτοί οι περιορισμοί, οι ανοξειδωτοι χάλυβες μπορούν να υποστούν επιφανειακή επεξεργασία για να βελτιωθεί η αντοχή τους στη διάβρωση. Η επιφανειακή επεξεργασία με λέιζερ επιτρέπει την ανακούφιση της τοπικής διάβρωσης, η οποία είναι ένας από τους κύριους μηχανισμούς αστοχίας μεταλλικών εμφυτευμάτων στο σώμα και έχει το πλεονέκτημα έναντι άλλων τεχνικών επιφανειακής μηχανικής να εξασφαλίζει εξαιρετική πρόσφυση του επεξεργασμένου στρώματος στον όγκο, αποφεύγοντας την αποκόλληση της επίστρωσης και τη μόλυνσή του από τους περιβάλλοντες ιστούς του εμφυτεύματος.

Παραδόξως, υπάρχουν μόνο λίγες μελέτες σχετικά με την αντοχή στη διάβρωση των βιοϋλικών που έχουν υποστεί επεξεργασία με λέιζερ. Οι [27] μελέτησαν την επίδραση των παραμέτρων επεξεργασίας λέιζερ στην αντίσταση στη διάβρωση και στην απελευθέρωση ιόντων μετάλλου στην επιφάνεια του λιωμένου με λέιζερ ωστενιτικού ανοξειδωτου χάλυβα AISI 316L σε ένα προσομοιωμένο φυσιολογικό μέσο αλλά σε αντίθεση με τη γενική πρακτική, οι συγγραφείς επέλεξαν να μην χρησιμοποιήσουν προστατευτική ατμόσφαιρα επειδή υπέθεσαν ότι το παχύ στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται από την επιφανειακή οξείδωση στην υγρή φάση θα αποτελούσε ένα σταθερό παθητικό φιλμ. Δυστυχώς αυτή η μεμβράνη οξειδίου δεν εξασφάλιζε παθητικοποίηση, επειδή αποτελούσε κακή πρόσφυση και περιείχε μεγάλη αναλογία  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Η αντίσταση στη διάβρωση αξιολογήθηκε με δοκιμές

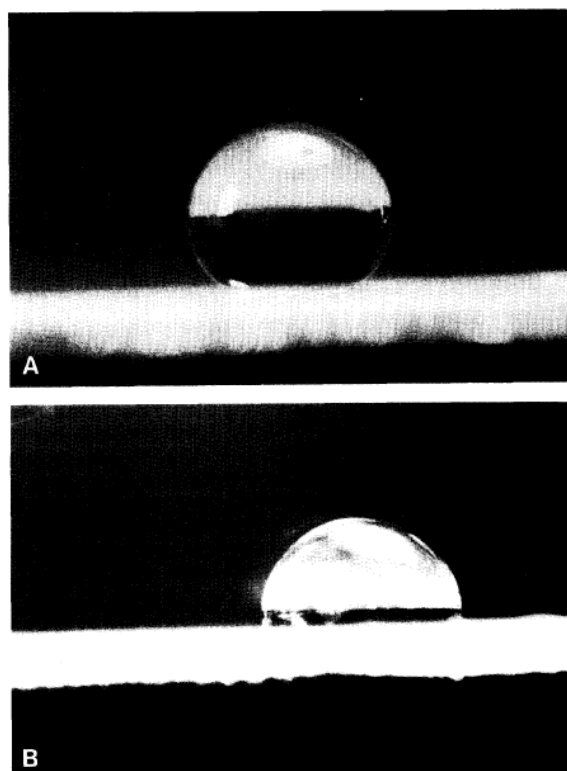
ηλεκτροχημικής πόλωσης που πραγματοποιήθηκαν σε ένα κανονικά αεριζόμενο υγρό Ringer (διάλυμα που περιέχει  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCl}$  και  $\text{NaHCO}_3$ ) σε θερμοκρασία  $37^\circ\text{C}$  για προσομοίωση των συνθηκών του σώματος. Παρά την εκτεταμένη επιφανειακή οξείδωση των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με λέιζερ, τόσο τα δείγματα που δεν είχαν υποστεί επεξεργασία όσο και τα δείγματα που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με λέιζερ αναμενόταν να παρουσιάζουν παθητική συμπεριφορά σε τυπικές σωματικές συνθήκες, αλλά τα αποτελέσματα των δοκιμών ανοδικής πόλωσης αποκάλυψαν τους περιορισμούς της μεθόδου επεξεργασίας με λέιζερ που χρησιμοποιείται από τους συγγραφείς της μελέτης [27]. Το δυναμικό διάτρησης των δειγμάτων που υποβλήθηκαν σε επεξεργασία με λέιζερ με μη γυαλισμένες επιφάνειες ήταν σταθερά χαμηλότερο από το δυναμικό διάτρησης του μη επεξεργασμένου 316L, ενώ το ρεύμα παθητικοποίησής τους ήταν σταθερά υψηλότερο, δείχνοντας ότι η επεξεργασία με λέιζερ μείωσε την αντίσταση διάβρωσης. Ωστόσο, εάν το επιφανειακό στρώμα οξειδίου εξαλείφθηκε με ελαφρά στίλβωση, η αντίσταση στη διάβρωση του υλικού που έχει υποστεί επεξεργασία με λέιζερ έγινε καλύτερη από την αντίσταση στη διάβρωση του όγκου. Για παράδειγμα γυαλισμένες επιφάνειες που έχουν υποστεί επεξεργασία με ισχύ δέσμης λέιζερ υψηλότερη από 1200 W εμφανίζουν δυναμικό διάτρησης στην περιοχή +369 έως +688 mV, ενώ το δυναμικό διάτρησης των μη γυαλισμένων επιφανειών κυμαινόταν μεταξύ +172 και +198 mV, σε σύγκριση με +367 mV για το μη επεξεργασμένο υλικό. Το πιο σημαντικό είναι ότι το δυναμικό διάτρησης της μη γυαλισμένης επιφάνειας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους ή χαμηλότερο από το δυναμικό *in vivo* (+200 έως +350 mV), υποδεικνύοντας ότι αυτά τα υλικά μπορεί να υποστούν βαθουλώματα διάβρωσης στο σώμα. Αντίθετα, μετά το γυάλισμα το δυναμικό διάτρησης είναι πολύ υψηλότερο από το δυναμικό *in vivo*. Αυτά τα αποτελέσματα καταδεικνύουν τη σημασία της εκτέλεσης της επεξεργασίας με λέιζερ σε ένα αποτελεσματικό σύστημα προστασίας αδρανούς αερίου προκειμένου να αποφευχθεί η οξείδωση και η υποβάθμιση της αντοχής στη διάβρωση του υλικού.

### 3.3 Χρήση λέιζερ για την τροποποίηση επιφάνειας πολυδιμεθυλοσιλοξάνης ως υπερ-υδροφοβικό υλικό

Τα καουτσούκ με βάση το πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο έχουν μερικές εξαιρετικές ιδιότητες όπως υψηλή δομική αντοχή στη θερμότητα, το όζον και τις χημικές ουσίες [28]. Το καουτσούκ σιλικόνης ιατρικής ποιότητας είναι ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο βιοϋλικό για διαφορετικές εφαρμογές όπως σωληνώσεις, καθετήρες, αγγειακά μοσχεύματα, πλαστική ανακατασκευή, ενθυλάκωση ηλεκτρονικών εξαρτημάτων και φωνητικές προθέσεις [29]. Για τη μακροχρόνια εφαρμογή των σιλικονών που χρησιμοποιούνται, η σταθερότητα και η βιοσυμβατότητα των πολυμερών είναι καθοριστικής σημασίας [30]. Έχει αναφερθεί ότι η επιφάνεια του πολυμερούς, είτε υπερυδρόφιλη είτε υπερυδρόφοβη που υποδηλώνουν πολύ υψηλή και πολύ χαμηλή

ενέργεια ελεύθερης επιφάνειας αντίστοιχα, μπορεί να έχει εξαιρετική συμβατότητα με το αίμα. Με άλλα λόγια, η προσρόφηση πρωτεΐνης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την επιφανειακή ενέργεια του υποστρώματος [31]. Επίσης, τα δεδομένα γωνίας επαφής και οι προσδιορισμοί επιφανειακής τάσης έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον χαρακτηρισμό των δεδομένων συνοχής πολυμερούς. Η γωνία επαφής ενός υγρού σε ένα στερεό είναι μια αντανάκλαση της ισχύος διαβροχής του [32], εάν η γωνία επαφής είναι μεγάλη, το υγρό τείνει να ελαχιστοποιεί την περιοχή επαφής του με το στερεό.

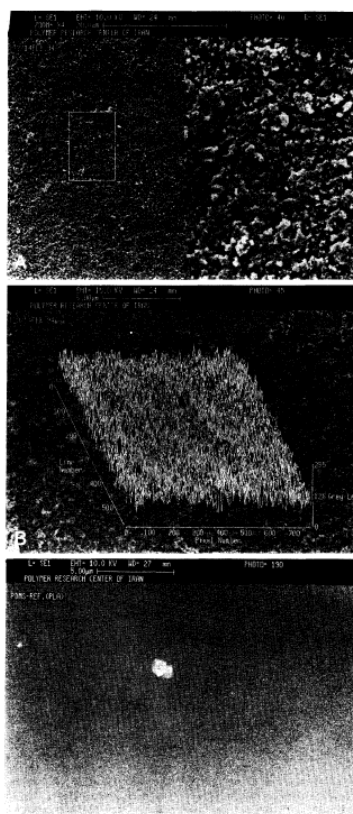
Στην εργασία των [33] χρησιμοποιήθηκε ένα παλμικό CO<sub>2</sub> λέιζερ για να προκληθεί τροποποίηση της επιφάνειας του βουλκανισμένου πολυδιμεθυλοσιλοξανίου (polydimethylsiloxane, PDMS) προκειμένου να δημιουργηθεί ένα υπερ-υδρόφοβο πολυμερές διατηρώντας παράλληλα ανέπαφες τις ιδιότητες όγκου του υποστρώματος. Η επιφάνεια των επεξεργασμένων δειγμάτων έχει χαρακτηριστεί και επίσης έχει μελετηθεί και η μορφολογία της επιφάνειας. Η εργασία [33] είναι η πρώτη που αναφέρεται στην τροποποίηση του PDMS με το λέιζερ με παλμό CO<sub>2</sub>.



**Σχήμα 23:** (α) Γωνία επαφής πτώσης νερού του επεξεργασμένου PDMS κατά 3 παλμούς στο μήκος κύματος 9,58/μm (1043 cm<sup>-1</sup>), (β) μη επεξεργασμένο PDMS [33]

Η ανάλυση EDXA και τα φάσματα ATR-IR δείχνουν ότι οι αντιδράσεις που προκαλούνται από λέιζερ CO<sub>2</sub> στην επιφάνεια του PDMS όταν το μήκος κύματος της δέσμης λέιζερ αντιστοιχούν στην ισχυρή υπέρυθη απορρόφηση του PDMS. Η διακύμανση στην υδροφοβικότητα του επεξεργασμένου δείγματος φαίνεται στο Σχήμα 23α και συγκρίνεται με το μη επεξεργασμένο δείγμα στο Σχήμα 23β. Όπως

φαίνεται σε αυτό το σχήμα, η γωνία επαφής αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού παλμών έως και 5 παλμούς, ενώ στη συνέχεια η περαιτέρω αύξηση των παλμών προκαλεί μείωση της γωνίας επαφής. Αυτό σημαίνει ότι η επιφανειακή ιδιότητα των επεξεργασμένων δειγμάτων έχει αλλάξει και λήφθηκε μια υπερυδρόφοβη επιφάνεια σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο PDMS. Όπως φαίνεται από άλλες μελέτες [34], πιστεύεται ότι αυτό το απροσδόκητο φαινόμενο υψηλής γωνίας επαφής σε επιφανειακά επεξεργασμένα πολυμερή ελέγχεται από μεγάλο αριθμό διαφορετικών αλληλεπιδράσεων, τόσο χημικών όσο και φυσικών, που περιλαμβάνουν τροποποιημένες αλυσίδες και το περιβάλλον, επιφανειακά και υποεπιφανειακά μόρια και αλληλεπιδράσεις μεταξύ των λειτουργικών ομάδων που εισάγονται στην επεξεργασία και τη μορφολογία του πολυμερούς. Ωστόσο, έχει αναφερθεί ότι η παρουσία ανθρακικών ομάδων έκανε την επιφάνεια του πολυμερούς να είναι πιο υδρόφοβη [35]. Οι μικρογραφίες ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (scanning electron microscope, SEM) του Σχήματος 24 δείχνουν το συνεχές και ομοιογενές πορώδες στην επιφάνεια των επεξεργασμένων δειγμάτων των Σχημάτων 24α και 24β σε σύγκριση με το μη τροποποιημένο δείγμα του Σχήματος 24γ. Το πλάτος των πόρων είναι περίπου 5-10/μm. Έχει αναφερθεί ότι το πορώδες και η υπερ-υδροφοβία έχουν σημαντική επίδραση στη συμβατότητα ιστού και αίματος των επιφανειών του πολυμερούς [36].



**Σχήμα 24:** Μικρογραφίες SEM: (α) δειγμάτων που έχουν υποστεί επεξεργασία με το λέιζερ με παλμό CO<sub>2</sub> με 3 παλμούς σε μήκος κύματος 9,58 μm (1043 cm<sup>-1</sup>), (β) που δείχνουν ομοιογενές πορώδες του α, (γ) χωρίς επεξεργασία PDMS [33]

Τα αποτελέσματα της εργασίας [33] υποδεικνύουν τη δυνατότητα χρήσης λέιζερ με παλμικό CO<sub>2</sub> για την πρόκληση οξειδωσης και επίσης τη δόμηση στην επιφάνεια του PDMS χωρίς φωτοευαισθητοποιητή. Οι τροποποιημένες επιφάνειες έχουν ομοιόμορφο πορώδες. Το PDMS τροποποιείται επιφανειακά με λέιζερ παλμού CO<sub>2</sub>, υπό την προϋπόθεση ότι ακτινοβολείται από παλμούς με μήκη κύματος όπου το PDMS έχει ισχυρή απορρόφηση. Είναι πιθανό ότι το λέιζερ με παλμό CO<sub>2</sub> προκάλεσε τροποποίηση στην επιφάνεια του PDMS στα 9,58μm (1043 cm<sup>-1</sup>) με δονητική διέγερση της ζώνης Si-O-Si μέσω του μηχανισμού διάστασης πολλαπλών φωτονίων υπερύθρων (Infrared multiple photon dissociation, IRMPD). Το τροποποιημένο PDMS περιέχει ανθρακικά και άλλες οξειδωμένες ομάδες που εμπλουτίζουν την περιεκτικότητα της επιφάνειας σε οξυγόνο. Τα επεξεργασμένα δείγματα έδειξαν σημαντική διακύμανση στην υδροφοβικότητα και βρέθηκε ότι εξαρτώνται από τους ακτινοβολούμενους παλμούς λέιζερ. Η δομή του όγκου και επομένως οι μηχανικές ιδιότητες των δειγμάτων που έχουν υποστεί επεξεργασία με λέιζερ έχουν παραμείνει ανέπαφες.

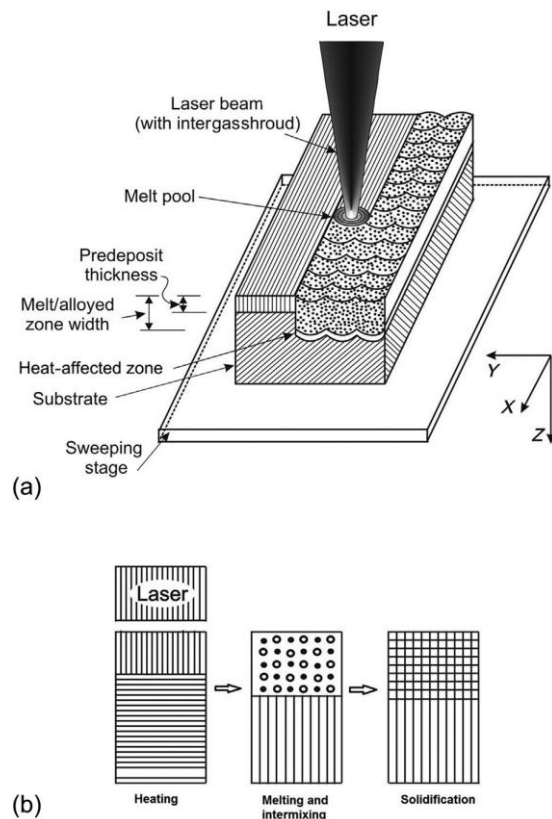
### 3.4 Επεξεργασία με λέιζερ επιφανειών από τιτάνιο και των κραμάτων του

Το κράμα επιφάνειας με λέιζερ είναι μια μέθοδος επεξεργασίας υλικού που χρησιμοποιεί υψηλή πυκνότητα ισχύος διαθέσιμη από εστιασμένες πηγές λέιζερ για την τήξη προ- ή συν-εναπόθεση στοιχείων/ενώσεων κράματος και ενός τμήματος του υποκείμενου υποστρώματος [37]. Επειδή η τήξη γίνεται σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα και μόνο στην επιφάνεια, ο κύριος όγκος του υλικού παραμένει δροσερός χρησιμεύοντας έτσι ως άπειρη ψύκτρα. Υπάρχουν μεγάλες διαβαθμίσεις θερμοκρασίας κατά μήκος του ορίου μεταξύ της περιοχής της λιωμένης επιφάνειας και του υποκείμενου στερεού υποστρώματος. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ταχεία αυτοσβέση και επαναστερεοποίηση. Έχουν ήδη επιτευχθεί ταχύτητες απόσβεσης τόσο μεγάλες όσο 1011 K/s και συνακόλουθες ταχύτητες επαναστερεοποίησης 30 m/s. Αυτό που κάνει το κράμα επιφανειών με λέιζερ ελκυστικό και ενδιαφέρον είναι η δυνατότητα διατήρησης της μετασταθερότητας στη μικροδομή λόγω της ταχείας απόσβεσης από την υγρή φάση. Αυτά περιλαμβάνουν χημικά προφίλ όπου το κράμα είναι πολύ συγκεντρωμένο κοντά στις επιφάνειες και μειώνεται σε συγκέντρωση σε μικρό βάθος και ομοιόμορφα προφίλ όπου η συγκέντρωση είναι ίδια σε ολόκληρη την περιοχή τήξης. Οι τύποι μικροδομών που παρατηρήθηκαν περιλαμβάνουν εκτεταμένο στερεό διάλυμα, μετασταθερή κρυσταλλική φάση και μεταλλικό γυαλί. Το Σχήμα 25 απεικονίζει τον σχηματικό κράμα επιφανειών λέιζερ [37]. Το Σχήμα 25α δείχνει την ακτινοβολία ενός επικαλυμμένου υποστρώματος με δέσμη λέιζερ συνεχούς κύματος (continuous wave, CW). Όταν η ενεργειακή πυκνότητα της δέσμης λέιζερ φτάσει σε μια τιμή κατωφλίου, η περιοχή της επιφάνειας αρχίζει να λιώνει και στη συνέχεια θα υπάρξει διάχυση ατόμων τόσο από την επικάλυψη προς το υπόστρωμα όσο και αντίστροφα, η οποία κυριαρχείται



κυρίως από τη μεταφορά όπως φαίνεται στο Σχήμα 25β. Τέλος, υπάρχει ταχεία στερεοποίηση για να σχηματιστεί μια ομοιογενής ζώνη κραμάτων. Το κράμα επιφάνειας λέιζερ μπορεί να επιτευχθεί με την εφαρμογή της επικάλυψης -με οποιαδήποτε από τις τεχνικές εναπόθεσης- στην επιφάνεια του υποστρώματος πριν από την τήξη της επιφάνειας με λέιζερ η οποία μπορεί να οριστεί ως προαπόθεση ή με ταυτόχρονη προσθήκη στοιχείων κράματος κατά την τήξη της επιφάνειας λέιζερ στη ζώνη τήγματος (μπορεί να ονομαστεί θέση κωδικοποίησης (codeposition)) [37]. Οι μέθοδοι προαπόθεσης μπορεί να είναι οποιαδήποτε από τις συμβατικές τεχνικές επίστρωσης, όπως η εξάτμιση υπό κενό, η εκτόξευση ή η εμφύτευση ιόντων, που χρησιμοποιούνται για πολύ λεπτά φιλμ (λιγότερο από 500 nm). Οι παχύτερες προκατατεθειμένες μεμβράνες συνήθως επιμεταλλώνονται, ψεκάζονται ή κυλίνονται πάνω στα υποστρώματα. Η ιδανική προκατασκευασμένη μεμβράνη θα ήταν ομοιόμορφου πάχους, χαμηλού πορώδους, καλής πρόσφυσης, καθαρής διεπαφής υποστρώματος/μεμβράνης και οπτικά καθαρής επιφάνειας. Η κωδικοποίηση είναι ελκυστική επειδή συνεπάγεται επεξεργασία ενός σταδίου. Η έγχυση σωματιδίων απευθείας στο ίχνος τήξης που παράγεται από ένα λέιζερ CW-CO<sub>2</sub> είναι η πιο δημοφιλής μέθοδος κωδικοποίησης. Ο ρυθμός τροφοδοσίας μπορεί να αλλάξει κατά τη διάρκεια της τήξης με λέιζερ από το σχεδιασμό ή ως απόκριση σε αλλαγές ή διακυμάνσεις σε πραγματικό χρόνο σε άλλες μεταβλητές επεξεργασίας.

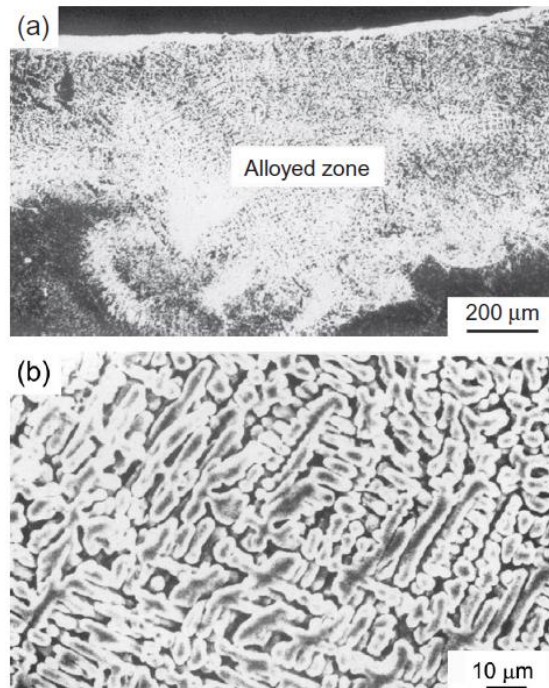
Στο παρελθόν, το κράμα επιφανειών με λέιζερ εφαρμόστηκε με επιτυχία στο τιτάνιο και στα κράματά του για τη βελτίωση της φθοράς, της διάβρωσης, της αντοχής στην οξείδωση σε υψηλή θερμοκρασία και της βιοσυμβατότητάς του. Τα κράματα που εφαρμόζονταν κυρίως για την επιφανειακή κράμα περιελάμβαναν άζωτο, πυρίτιο, αλουμίνιο και βόριο [38].



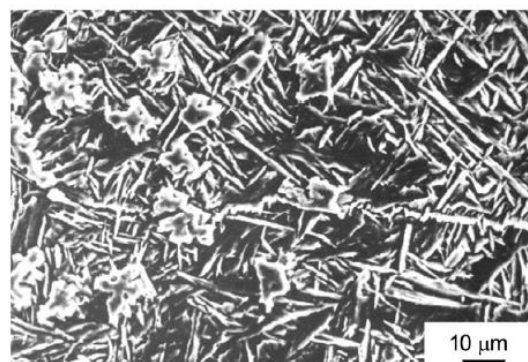
**Σχήμα 25:** Στάδια που εμπλέκονται στο επιφανειακό κράμα με λέιζερ από την άφιξη του παλμού λέιζερ έως την πλήρη επαναστερεοποίηση: (α) ακτινοβολία λέιζερ, (β) έναρξη της τήξης, διάχυση σε υγρή κατάσταση, έναρξη της στερεοποίησης και τέλος στερεοποίησης [39]

Υπόστρωμα	Laser (W)	ταχύτητα σάρωσης (mm/s)	Ρυθμός ροής αερίου αζώτου (l/min)
Ti-6Al-4V	600	6	5 – 20
	700	6	5 – 20
	800	6	5 – 20

**Πίνακας 1:** Σύνοψη των παραμέτρων λέιζερ που χρησιμοποιούνται για την επιφανειακή νιτρίωση με λέιζερ του Ti-6Al-4V [38]



**Σχήμα 26:** Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης της (α) διατομής νιτρωμένης επιφάνειας λέιζερ Ti-6Al-4V και (β) της υψηλότερης μεγέθυνσης της ζώνης κράματος με λέιζερ ισχύος 700 W, ταχύτητας σάρωσης 6 mm/s και ταχύτητας ροής αερίου 5 l/min [38]



**Σχήμα 27:** Ηλεκτρονική μικρογραφία σάρωσης της άνω νιτρωμένης επιφάνειας Ti-6Al-4V με laser με ισχύος 700 W, ταχύτητας σάρωσης 6 mm/s και ταχύτητας ροής αερίου 20 l/min [38]

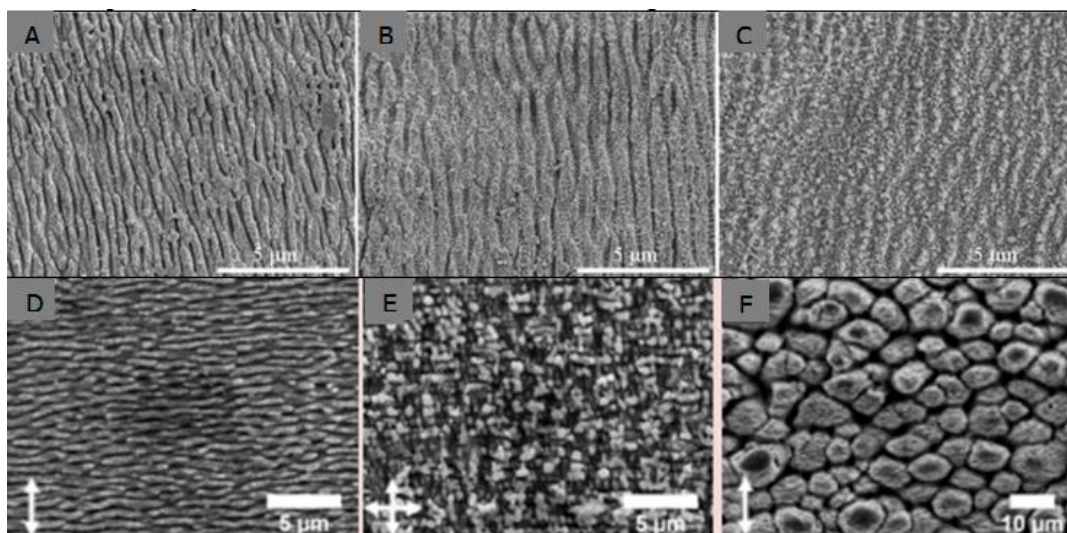
Η πιο επιτυχημένη προσθήκη κράματος στο τιτάνιο και τα κράματά του που οδηγεί στην προσαρμογή της ιδιότητας αντοχής στη φθορά είναι το άζωτο. Το άζωτο ως συστατικό κράματος, προστίθεται σε λιωμένο με λέιζερ τιτάνιο. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας, ένα λέιζερ υψηλής ισχύος χρησιμοποιείται για την τήξη της επιφάνειας του τιτανίου και υπάρχει συνεχής τροφοδοσία αζώτου στη λιωμένη ζώνη. Σε μια προηγούμενη προσπάθεια η νιτροποίηση της επιφάνειας με λέιζερ

πραγματοποιήθηκε με ακτινοβολήση του υποστρώματος Ti-6Al-4V χρησιμοποιώντας ένα λέιζερ διόδου 2 kW CW με μικτά μήκη κύματος 810 και 940 nm (μέγιστη ισχύς 1,5 kW) και με σύστημα παροχής δέσμης οπτικών ινών (με εμβαδόν κηλίδας 3,5x2 mm<sup>2</sup>) χρησιμοποιώντας άζωτο ως αέριο κάλυψης, με επικάλυψη 25% μεταξύ των διαδοχικών τροχιών τήξης (για εξασφάλιση ομοιόμορφου βάθους νιτροποίησης). Ο Πίνακας 1 συνοψίζει τις παραμέτρους λέιζερ που χρησιμοποιούνται για την νιτροποίηση επιφάνειας λέιζερ [38]. Τα Σχήματα 26α και 26β δείχνουν τις ηλεκτρονικές μικρογραφίες σάρωσης της διατομής του επιφανειακά νιτρωμένου με λέιζερ Ti-6Al-4V (με λέιζερ με ισχύ 700 W, ταχύτητα σάρωσης 6 mm/s και ταχύτητα ροής αερίου 5 l/min ) που δείχνει (α) το μέγεθος και το σχήμα της νιτρωμένης ζώνης και μια όψη μεγαλύτερης μεγέθυνσης της (β) της νιτρωμένης ζώνης. Από το Σχήμα 26α μπορεί να σημειωθεί ότι η νιτρίωση της επιφάνειας με λέιζερ προκάλεσε το σχηματισμό μιας συνεχούς και χωρίς ελαττώματα ζώνης νιτρίδιου, το σχήμα της οποίας ήταν ημικυκλικό ως ένδειξη της ροής θερμότητας που κυριαρχούσε η αγωγιμότητα. Από το Σχήμα 26α φαίνεται επίσης ότι το πάχος της ζώνης που επηρεάζεται από τη θερμότητα είναι αμελητέο και βρέθηκε ότι ποικίλλει από 10 έως 50 μm. Μια όψη υψηλότερης μεγέθυνσης του νιτρίδωμένου στρώματος δείχνει ότι αποτελείται από δενδρίτες νιτρίδιου τιτανίου και α-Ti (όπως επιβεβαιώνεται από την ανάλυση περίθλασης ακτίνων Χ) με μέση μεσοδενδριτική απόσταση 2-4 mm για διαφορετικές συνθήκες lasing (βλ. Σχήμα 26β). Ωστόσο, το κλάσμα μάζας της φάσης νιτρίδιου του τιτανίου και η μεσοδενδριτική απόσταση βρέθηκαν να ποικίλλουν ανάλογα με τις παραμέτρους του λέιζερ [38]. Παρατηρήθηκε ότι η απόσταση των δευτερευόντων βραχιόνων των δενδριτών ήταν οριακά τραχιά με αύξηση της εφαρμοζόμενης ισχύος και μείωση του ρυθμού ροής αερίου. Όταν εφαρμόστηκε πολύ υψηλός ρυθμός ροής αερίου (20 l/min), υπήρξε σχηματισμός κατακερματισμένων δενδριτών με την παρουσία βελόνας νιτρίδιου του τιτανίου και μειωμένο κλάσμα μάζας νιτρίδιων τιτανίου όπως φαίνεται στο Σχήμα 27. Το μειωμένο κλάσμα μάζας της φάσης νιτρίδιου του τιτανίου με την αύξηση του ρυθμού ροής αερίου αποδίδεται στη μικρότερη διαθεσιμότητα χρόνου για κράμα αερίου στην υγρή κατάσταση λόγω ενός πολύ υψηλού ρυθμού ψύξης με αυξημένο ρυθμό ροής αερίου. Ο κατακερματισμός των δενδριτών και η εμφάνιση σχήματος βελόνας της φάσης νιτρίδιου οφείλονται σε εξαναγκασμένη μεταφορά στη δεξαμενή τήγματος λόγω υψηλής ταχύτητας ροής αερίου κατά την επεξεργασία με λέιζερ. Από αυτή την άποψη, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι οι κατακερματισμένοι δενδρίτες θα οδηγούσαν σε μια αυξημένη ιδιότητα σκληρότητας σε σύγκριση με παχείς και συνεχείς δενδρίτες. Υπάρχει μια σημαντική βελτίωση στην τραχύτητα της επιφάνειας μετά τη νιτροποίηση της με λέιζερ. Η υπολογισμένη μέση τραχύτητα επιφάνειας  $R_a$  βρέθηκε να ποικίλλει από 0,25 έως 0,30 μm για διαφορετικές συνθήκες lasing σε σύγκριση με 0,044 μm που λήφθηκε για το Ti-6Al-4V. Η αύξηση του επιπέδου τραχύτητας της επιφάνειας μετά τη νιτροποίηση της επιφάνειας με λέιζερ είναι ευεργετική για τη βελτιωμένη βιοσυμβατότητα και ως εκ τούτου, την πιθανή εφαρμογή της επιφανειακής επεξεργασίας ως βιοεμφυτεύματος.

### 3.5 Τροποποίηση επιφάνειας βιοϊατρικού κράματος τιτανίου με χρήση λέιζερ

Η τεχνολογία τροποποίησης επιφάνειας με λέιζερ χρησιμοποιεί το λέιζερ ως πηγή θερμότητας για την τροποποίηση της επιφάνειας μεταλλικών υλικών και έχει κερδίσει ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια εξαιτίας των πλεονεκτημάτων που παρουσιάζει. Τα κύρια πλεονεκτήματα είναι ότι μπορεί να ελέγξει την ακρίβεια και τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας του εμφυτεύματος ενώ είναι ιδιαίτερα αποδοτική, χωρίς ρύπανση και έχει χαμηλή κατανάλωση υλικού [40]. Το λέιζερ μπορεί όχι μόνο να χρησιμοποιηθεί για την προετοιμασία περιοδικών μικρο/νανοδομών στις περισσότερες επιφάνειες υλικού με διάφορες γεωμετρίες επιφανειών, όπως λακκάκια, γραμμικά, κυματιστά μοτίβα κ.λπ. αλλά και για αλλαγή της δομής φάσης και της χημικής σύστασης της επιφάνειας με την εναπόθεση βιοδραστικών υλικών στο υπόστρωμα [41]. Οι ερευνητές προσπάθησαν να βρουν μια βιοσυμβατή επιφανειακή μορφολογία για τη βελτίωση της οστεοενσωμάτωσης και της αναγέννησης των ιστών, η οποία είναι κρίσιμη για τη ζωή, την ανθεκτικότητα και την αδιάλειπτη λειτουργικότητα των εμφυτευμάτων *in vivo* στην πρώιμη φάση της εμφύτευσης [42].

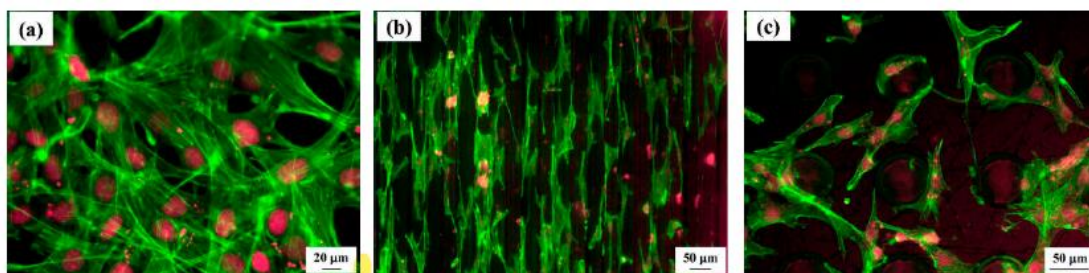
Ανάλογα με το χαρακτηριστικό που πρόκειται να κατασκευαστεί και τους τύπους υλικών, χρησιμοποιούνται διάφορα λέιζερ με μοναδικές λειτουργίες, όπως λέιζερ femtosecond, λέιζερ excimer (Nd:YAG) κ.λπ. [43]. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι η χρήση λέιζερ femtosecond για το σχηματισμό μιας περιοδικής δομής μπορεί να ελέγξει τον πολλαπλασιασμό των κυττάρων [44]. Περιοδικές επιφανειακές δομές που προκαλούνται από λέιζερ (Laser-induced periodic surface structures, LIPSS), επιφάνειες με υφή nanopillar-(NPs) και microcolumn-(F) παρήχθησαν με επεξεργασία λέιζερ femtosecond σε υπόστρωμα κράματος Ti-6Al-4V (Σχήμα 28) [45]. Τα LIPSS και τα NPs μπορούν να βελτιώσουν την οστεοβλαστική διαφοροποίηση των βλαστοκυττάρων, όπως καταδεικνύεται από τους [46]. Επίσης παρατηρήθηκε ότι οι επιφανειακές δομές μεγέθους μικρότερου του  $\mu\text{m}$  με διάφορους περιοδικούς κυματισμούς, παρήχθησαν σε υπόστρωμα τιτανίου με παλμικά λέιζερ femtosecond και ο κυτταρικός μεταβολισμός της επιφάνειας αφαίρεσης λέιζερ ήταν υψηλότερος από τις επιφάνειες ελέγχου.



**Σχήμα 28:** Μικρογραφίες SEM επιφανειακών δομών περιοδικών κυματισμών που προκαλούνται από λέιζερ (Α-Δ), επιφανειών με υφή με νανοκολόνα (Ε) και μικροστήλη (F) [45]

Εκτός από τα λέιζερ femtosecond, οι ερευνητές έχουν επίσης εξερευνήσει τη συμπεριφορά τροποποίησης της επιφάνειας άλλων λέιζερ ελέγχοντας τις παραμέτρους μηχανικής κατεργασίας. Οι [47] έδειξαν ότι η ακτινοβολία με λέιζερ φιλμ καθαρού τιτανίου με διαφορετικές συχνότητες παλμών παράγει επιφανειακές δομές με διαφορετικές μορφολογίες. Πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν ότι η μικροδομή της επιφάνειας, η υφή και η τραχύτητα των επιφανειών των εμφυτευμάτων είναι σημαντικά για τη βιοσυμβατότητα των εμφυτευμάτων *in vivo*. Επιπλέον, οι [48] διαπίστωσαν ότι το υγρό (νερό) είναι το προτιμώμενο μέσο για την επιφανειακή δομή των εμφυτευμάτων από κράμα τιτανίου. Ταυτόχρονα, το νερό παρουσίασε επίσης υψηλή ικανότητα οξείδωσης, η οποία προάγει την επιφανειακή βιολογική δραστηριότητα. Οι [49] ανέπτυξαν μια αποτελεσματική μέθοδο για την αύξηση της τραχύτητας της επιφάνειας σε κράμα τιτανίου (Ti-6Al-4V) με ένα λέιζερ χαμηλής ενέργειας παλμικής υπεριώδους ακτινοβολίας (UV), το οποίο ήταν παρόμοιο με τις επιφάνειες που τροποποιήθηκαν με λέιζερ. Οι [50] παρουσίασαν υφή επιφάνειας λέιζερ από κράμα τιτανίου (Ti-6Al-4V) με γεωμετρία γραμμής και βαθουλώματος χρησιμοποιώντας λέιζερ excimer ArF. Μετά την τροποποίηση με λέιζερ, το μέτρο του Young, η αντίσταση στη διάβρωση και η νανοσκληρότητα αυξάνονται σε σύγκριση με το τιτάνιο που ελήφθη. Η μικρογραφία φθορισμού έδειξε ότι η μορφολογία της επιφάνειας ελέγχει την προσρόφηση των κυττάρων και την κατεύθυνση ανάπτυξης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 29.



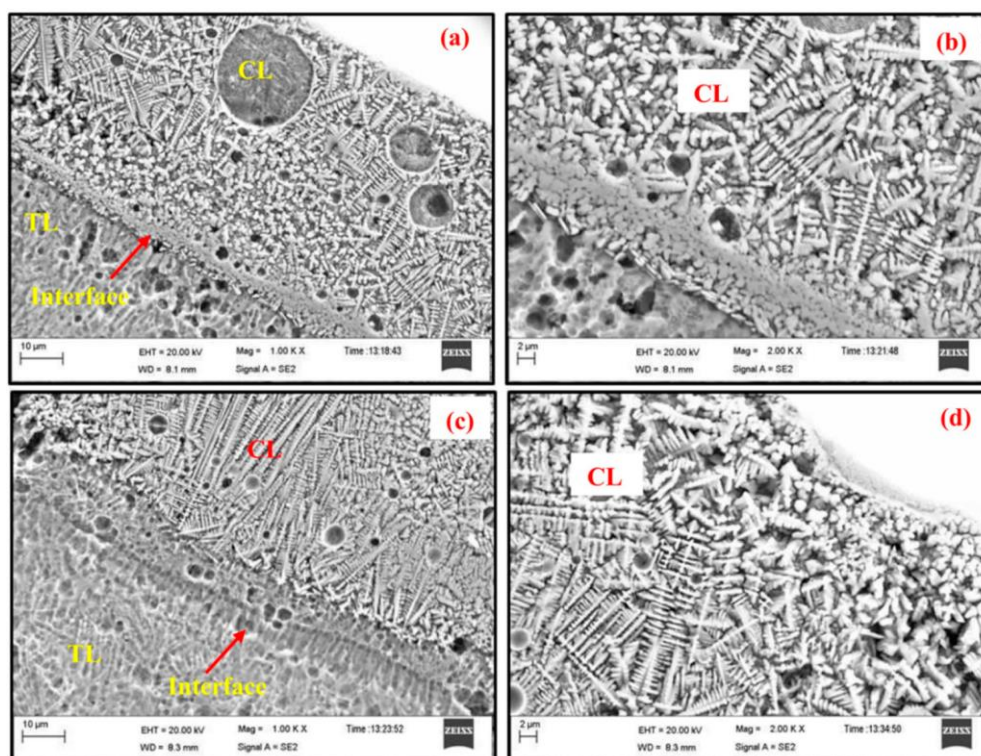


**Σχήμα 29:** Μικρογραφίες (α) αρχική μορφή, (β) τροποποιημένη με λέιζερ επιφάνεια με υφή γεωμετρία γραμμής, (γ) τροποποιημένη με λέιζερ επιφάνεια με υφή γεωμετρία βαθουλωμάτων που δείχνει την προσκόλληση του κυττάρου ινοβλάστης ποντικού MC3T3-E1 στην επιφάνεια [50]

Προκειμένου να ξεπεραστεί το πρόβλημα της έκπλυσης των συστατικών μετάλλων από το εμφύτευμα, το οποίο μπορεί να διατρέχει κίνδυνο βιοτοξικότητας και για να βελτιωθεί περαιτέρω η βιοσυμβατότητα και η βιοδραστικότητα, οι ερευνητές πρότειναν βιοενεργό επίστρωση επίστρωσης λέιζερ στην επιφάνεια των εμφυτευμάτων [51]. Επιπλέον, μπορούν με ευελιξία να αποκτηθούν πολυλειτουργικές επιστρώσεις αλλάζοντας τη σύνθεση ισχύος.

Ένας μεγάλος αριθμός ερευνητών έχει επικεντρωθεί στη διερεύνηση της επίδρασης της μορφολογίας και της σύνθεσης της βιοκεραμικής επιφάνειας στα εμφυτεύματα. Οι μηχανικές ιδιότητες και οι βιολογικές αποκρίσεις των επικαλύψεων μπορούν να ελεγχθούν με ακρίβεια με βιομιμητικό σχεδιασμό της τραχύτητας και του βαθμολογημένου πορώδους των επικαλύψεων χωρίς να επηρεάζεται η χημική δομή της μήτρας [52]. Σε αυτή την περίπτωση, ελήφθησαν επικαλύψεις φωσφορικού ασβεστίου με διαφορετικές μορφολογίες αλλάζοντας τη συχνότητα παλμού, όπως αναφέρεται από τους [53]. Μετά την επεξεργασία, η υδροφιλία των δειγμάτων ενισχύεται, γεγονός που βελτίωσε την ικανότητα πολλαπλασιασμού και διάχυσης του κυττάρου. Σύμφωνα με τους [54], οι βιοκεραμικές επικαλύψεις παρασκευάστηκαν σε Ti-6Al-4V με εναπόθεση λέιζερ (laser cladding, LC). Τα αποτελέσματα των προσομοιωμένων σωματικών υγρών (simulated body fluids, SBF) δείχνουν ότι η εμφάνιση μορφολογίας του απατίτη που μοιάζει με νιφάδες και με βαμβάκι παρέχει ευνοϊκές συνθήκες για οστεοσύνδεση. Επιπλέον, ο πολυλειτουργικός σχεδιασμός των εμφυτευμάτων σχετίζεται στενά με τη σύνθετη επίστρωση και σε συνδυασμό με την κατάλληλη μετεπεξεργασία, η οποία μπορεί να επηρεάσει περαιτέρω τη βιοϊατρική εφαρμογή των εμφυτευμάτων. Οι [55] χρησιμοποίησαν LC για την παρασκευή λειτουργικά διαβαθμισμένου υλικού (functionally graded material, FGM) HA-TiO<sub>2</sub>, το οποίο αποτελείται από πέντε διαφορετικά προτοποθετημένα στρώματα σε κράμα Ti-6Al-4V. Το Σχήμα 30 δείχνει ότι το πάχος της διεπαφής μεταξύ της σύνθετης επικάλυψης και του υποστρώματος είναι υψηλότερο και ότι η κυψελιδωτή δομή παρατηρήθηκε στο πάνω μέρος του στρώματος φλοιού (crust layer, CL). Προφανώς, το FGM με πολυφασική επίστρωση μικρής διάρκειας παρέχει καλύτερη μεταλλουργική

σύνδεση στη διεπιφάνεια και η διαβρεξιμότητα και η ικανότητα προσρόφησης πρωτεΐνης του FGM βελτιώνονται σημαντικά.

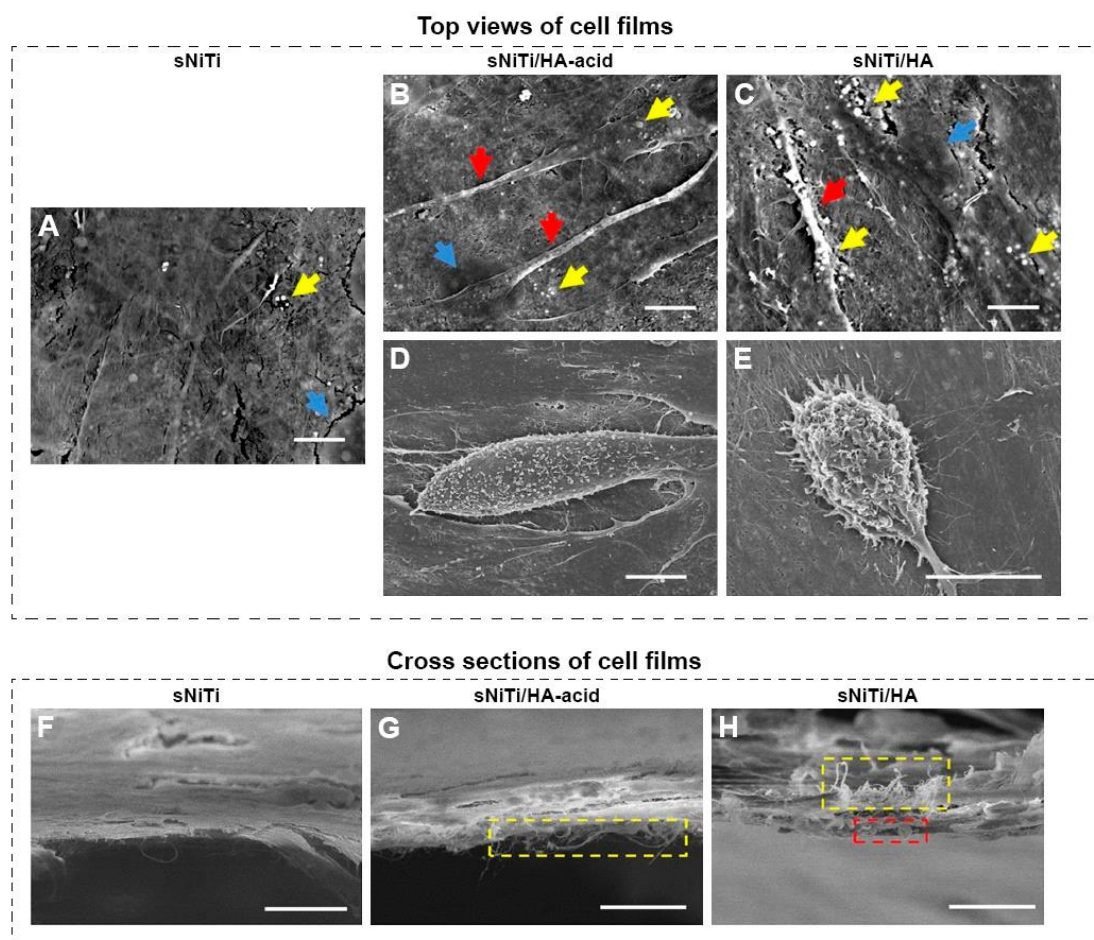


**Σχήμα 30:** Μορφολογία διατομής εναπόθεσης λέιζερ 100% HA και λειτουργικά διαβαθμισμένου υλικού (FGM) σε πυκνότητα ενέργειας λέιζερ (LED) 21,6 J/mm<sup>2</sup> (a,c) διεπαφή μεταξύ του στρώματος κρούστας (CL) και του μεταβατικού στρώματος (transition layer, TL) (χαμηλή μεγέθυνση) και (b,d) CL (υψηλή μεγέθυνση). Το επάνω στρώμα της εναπόθεσης προσδιορίζεται ως CL. Κάτω από το CL, υπάρχει το TL, όπου λαμβάνει χώρα η μετάβαση των στοιχείων μεταξύ εναπόθεσης και υποστρώματος [55]

Το σύνθετο υλικό που αποτελείται από βιοκεραμικά και μέταλλο μπορεί όχι μόνο να βελτιώσει τις μηχανικές ιδιότητες της επιφάνειας του εμφυτεύματος, αλλά και να επηρεάσει τις χημικές ιδιότητες όπως η βιοσυμβατότητα [56]. Οι επικαλύψεις Ta με πρόσμιξη MgO δημιουργούνται με επιτυχία από λέιζερ υψηλής ισχύος σε υπόστρωμα CP-Ti. Με την προσθήκη MgO, η σκληρότητα της επίστρωσης είναι τέσσερις φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με το CP-Ti. Επιπλέον, η βιοσυμβατότητα και ο πολλαπλασιασμός των κυττάρων βελτιώθηκαν περαιτέρω με την ενσωμάτωση MgO στις επικαλύψεις Ta [57]. Σε μελέτες των [56], το LC χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία επικαλύψεων NiTi/HA με βαθμίδωση σύνθεσης στο υπόστρωμα NiTi, καθώς και επίστρωση πυροσυσσωματωμένου NiTi (sNiTi)/HA-οξέος που λαμβάνεται με όξινη χάραξη μετά την επεξεργασία. Το Σχήμα 31 δείχνει ότι με την επικάλυψη NiTi με HA η βιοσυμβατότητα των εμφυτευμάτων NiTi ενισχύθηκε περαιτέρω. Επίσης

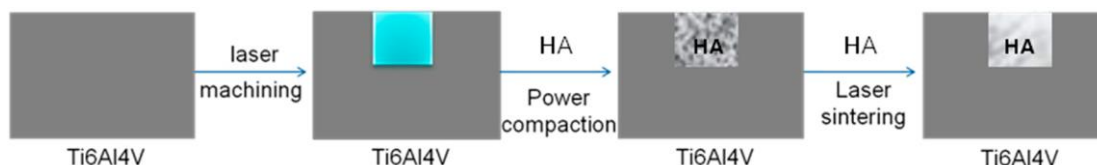


παρατηρήθηκε αύξηση της δημιουργίας εξωκυτταρικής μήτρας και της εναπόθεσης ορυκτών των οστεοβλαστών στις επικαλύψεις sNiTi, sNiTi/HA και sNiTi/HA-οξέων, όπου συγκεκριμένα, η παρουσία του HA προήγαγε σημαντικά τον πολλαπλασιασμό των οστεοβλαστών.



**Σχήμα 31:** Μορφολογία οστεοβλαστών σε διαφορετικά πλακίδια sNiTi [56]

Μετά από τρεις ημέρες καλλιέργειας οστεοβλαστών, η επάνω όψη των μονοστοιβάδων κυττάρων απεικονίστηκε με SEM: (A) sNiTi; (B) και (D) sNiTi/HA-οξύ. (C) και (E) sNiTi/HA. Αντιπροσωπευτικές περιοχές στο (A-C) που εμφανίζουν συγκεντρώσεις ορυκτών (κίτρινα βέλη), πυρήνες κυττάρων (μπλε βέλη) και λαμελλίποδα (κόκκινα βέλη). Ορισμένα κύτταρα εμφάνισαν ένα σχήμα θόλου στο sNiTi/HA-οξύ, όπως στο (D) και sNiTi/HA, όπως στο (E). Δεν βρέθηκαν παρόμοια κύτταρα για το sNiTi. Οι διατομές της μονοστοιβάδας οστεοβλαστών απεικονίστηκαν επίσης: (F) sNiTi; (Z) sNiTi/HA-οξύ; (H) sNiTi/HA. Μια ινώδης δομή που τονίζεται με κίτρινα ορθογώνια παρατηρήθηκε στο (G,H) και πιθανώς αντιπροσωπεύει την εξωκυτταρική μήτρα. Το κόκκινο ορθογώνιο στο (H) υποδεικνύει πιθανές ανοργανοποιημένες μικροσφαίρες συνδεδεμένες στη μονοστιβάδα του κυττάρου. Μπάρα κλίμακας: 10μm.



**Σχήμα 32:** Σχηματική αναπαράσταση της πειραματικής διαδικασίας που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή δομών HA που έχουν υποστεί πρόσμιξη Ti6Al4V με λέιζερ [58]

Κατά τη διαδικασία εμφύτευσης, η εφαρμοζόμενη τάση μπορεί να υπερβεί την αντοχή πρόσφυσης επίστρωσης-υποστρώματος, γεγονός που προκαλεί τον διαχωρισμό της επικάλυψης από τη μεταλλική επιφάνεια, μειώνοντας έτσι τη λειτουργία της για την προώθηση της ολοκλήρωσης των οστών [59]. Επίσης οι [58] πρότειναν μια νέα ολοκληρωμένη προσέγγιση για την αποφυγή της αποκόλλησης των επικαλύψεων HA κατά την εμφύτευση και την επίδραση της βιολογικής δραστηριότητας. Όπως εξηγείται από το σχηματικό διάγραμμα όπως φαίνεται στο Σχήμα 32, οι οπές στην επιφάνεια του Ti6-Al-4V επεξεργάζονται με λέιζερ Nd:YAG και στη συνέχεια γεμίζονται με HA με πυροσυσσωμάτωση με λέιζερ.

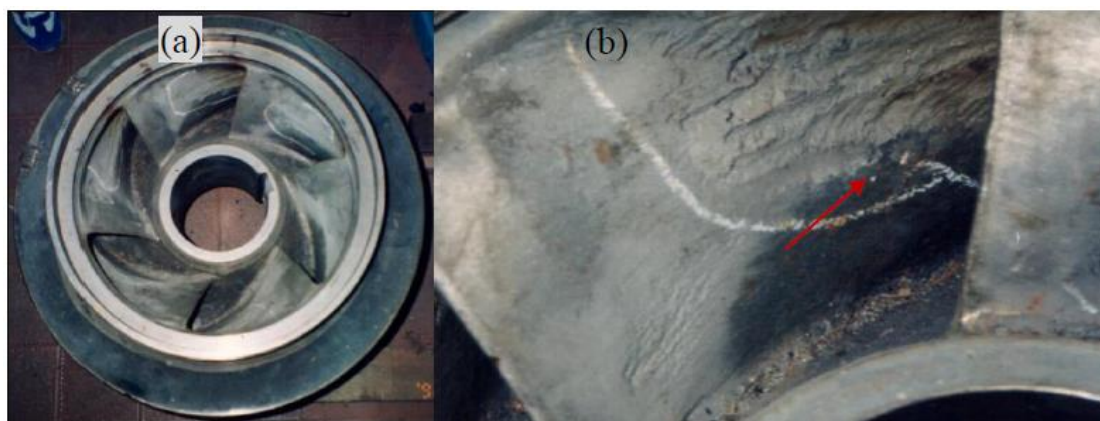
Μπορεί να φανεί από τα παραπάνω ότι η ενεργειακή πυκνότητα, το πλάτος κύματος, η ταχύτητα σάρωσης, η συχνότητα παλμού και ο σχεδιασμός της υψής της επιφάνειας του λέιζερ θα επηρεάσουν τις εμβιομηχανικές ιδιότητες της τελικής επιφάνειας. Η εναπόθεση με λέιζερ είναι μια ευέλικτη και αποτελεσματική μέθοδος, με την ανάμειξη διαφορετικών υλικών σε σκόνη, σχηματίζοντας μια ειδική βιολογική επίστρωση στην επιφάνεια των εξαρτημάτων, έτσι ώστε να αποκτηθούν οι επιθυμητές ιδιότητες. Ωστόσο, λόγω της ασυνέπειας μεταξύ του συντελεστή θερμικής διαστολής του στρώματος εναπόθεσης και της μήτρας, προκύπτουν προβλήματα ποιότητας επιφάνειας, όπως ρωγμές και πόροι που είναι δύσκολο να ελεγχθούν με ακρίβεια στο στρώμα εναπόθεσης.

### 3.6. Προστασία από τη διάβρωση λόγω σπηλαιώσης

#### 3.6.1. Διάβρωση σπηλαιώσης (CE)

Η σπηλαιώση (cavitation) αφορά τον σχηματισμό φυσαλίδων ή κοιλοτήτων σε ένα υγρό λόγω μείωσης της τοπικής πίεσης στο υγρό. Είναι η συνέπεια της εξίσωσης του Bernoulli, η οποία λέει ότι όταν η ταχύτητα ροής ενός υγρού αυξάνεται, η πίεσή του μειώνεται. Όταν η τοπική πίεση πέσει κάτω από μια κρίσιμη τιμή, θα σχηματιστούν φυσαλίδες. Όταν αυτές οι φυσαλίδες αντιμετωπίσουν υψηλή τοπική πίεση, θα εκραγούν, δημιουργώντας μικροεκτοξεύσεις ή κρουστικά κύματα [70]. Όταν η έκρηξη των φυσαλίδων συμβαίνει κοντά σε μια στερεή επιφάνεια, αυτές οι μικροεκτοξεύσεις ή τα κρουστικά κύματα προσδίδουν έντονη πίεση στη στερεή επιφάνεια. Με την

επανάληψη τέτοιων γεγονότων, η υπό επίθεση περιοχή επιφάνειας θα υποστεί κόπωση και ρήξη, με απώλεια υλικού από την επιφάνεια. Αυτό είναι γνωστό ως διάβρωση σπηλαίωσης (cavitation erosion, CE). Η διάβρωση σπηλαίωσης προκαλείται έτσι από την εντοπισμένη κυκλική πρόσκρουση του ρευστού σε μια επιφάνεια κατά τη διάρκεια της κατάρρευσης των κοιλοτήτων. Σε μεταλλικά υλικά παρατηρείται συνήθως συσσωρευμένη σκλήρυνση και σχηματισμός ρωγμών [71]. Σε ορισμένες περιπτώσεις, όταν η σπηλαίωση είναι έντονη, η πυκνότητα των κοιλοτήτων σπηλαίωσης είναι αρκετά υψηλή ώστε να δημιουργήσει μια πορώδη μήτρα και τελικά να καταστρέψει το εξάρτημα. Το Σχήμα 32 δείχνει τη ζημιά από τη σπηλαίωση σε ένα περύγιο φτερωτής. Τέτοια ζημιά θα έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια της ικανότητας άντλησης και τελικά την καταστροφική αστοχία του στροφείου της αντλίας. Από την άλλη πλευρά, τα σκληρά εύθραυστα υλικά όπως τα κεραμικά είναι απίθανο να σχηματίσουν ένα βαθύ λακκούβωμα, αλλά η ρωγμή και η θραύση είναι οι κυρίαρχοι τρόποι αστοχίας [72].



**Σχήμα 32:** (α) Φτερωτή αντλίας νερού από ανοξείδωτο χάλυβα AISI 316, (β) ζημιά σπηλαίωσης στο περύγιο της φτερωτής [72]

### 3.6.2. Χρήση τεχνικών λέιζερ για την προστασία διάβρωσης από σπηλαίωση

Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους επιφάνειας, η τροποποίηση επιφάνειας με λέιζερ έχει αντλήσει την ελκυστικότητα και τα πλεονεκτήματά της για την καταπολέμηση του CE:

Είναι μια απλή, οικονομική και αποτελεσματική διαδικασία για την επιφάνεια υλικών που οδηγεί σε εκτεταμένη στερεά λύση του συστήματος κράματος, σχηματισμό μετασταθερών φάσεων, ομογενοποίηση και τελειοποίηση της μικροδομής και

διάλυση/ανακατανομή ιζημάτων ή εγκλεισμάτων ενώ οι ιδιότητες του όγκου μπορούν να διατηρηθούν.

- Για τα LSA, LC και LD, σχηματίζεται ισχυρός μεταλλουργικός δεσμός μεταξύ του στρώματος που κατασκευάζεται με λέιζερ και του υποστρώματος.
- Η τελική επιφάνεια που λαμβάνεται έχει καλή χημική καθαριότητα και δεν απαιτούνται χημικά ή μέσο σβέσης.
- Η ζώνη που επηρεάζεται από τη θερμότητα (heat-affected zone, HAZ) που σχηματίζεται είναι μικρή, αφήνοντας τις ιδιότητες του όγκου αμετάβλητες και με ελάχιστη παραμόρφωση.
- Η διαδικασία επεξεργασίας με λέιζερ είναι καθαρή και φιλική προς το περιβάλλον.
- Ο έλεγχος των παραμέτρων επεξεργασίας και η αυτοματοποίηση είναι σχετικά εύκολος και απαιτείται ελάχιστη ή καθόλου μηχανική κατεργασία.

Από την άλλη πλευρά, οι περιορισμοί της τροποποίησης της επιφάνειας με λέιζερ είναι:

- Πεπερασμένο μέγεθος δέσμης. Αυτό μειώνει την αποτελεσματικότητα στην επεξεργασία μιας μεγάλης επιφάνειας. Αλλά μεγάλες περιοχές θα μπορούσαν να καλυφθούν χρησιμοποιώντας λέιζερ διόδου με ορθογώνια σημεία πλάτους μιας ίντσας.
- Χαμηλότερη απορροφητικότητα του λέιζερ στην αλληλεπίδραση με τη μεταλλική επιφάνεια.
- Είναι μια διαδικασία οπτικής επαφής. Επομένως δεν είναι κατάλληλο για επεξεργασία εξαρτημάτων με πολύ περίπλοκη γεωμετρία.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ένας από τους περιορισμούς της τροποποίησης της επιφάνειας με λέιζερ είναι το πεπερασμένο μέγεθος δέσμης λέιζερ. Επί του παρόντος, ακτίνες λέιζερ με κηλίδες πλάτους μιας ίντσας μπορούν να παραχθούν με λέιζερ διόδου ή/και ευπροσάρμοστα οπτικά. Είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για την επεξεργασία επιφανειών τοπικών περιοχών και την ανακατασκευή ραγισμένων, μικρού μεγέθους, φθαρμένων, διαβρωμένων και σπηλαιωμένων εξαρτημάτων μηχανικής [72].

### 3.6.3. Τροποποίηση της επιφάνειας λέιζερ για την καταπολέμηση της διάβρωσης από σπηλαίωση

Όταν η επιφάνεια ενός μεταλλικού υλικού ακτινοβολείται από μια δέσμη λέιζερ, η ενέργεια απορροφάται σε ένα λεπτό επιφανειακό στρώμα, με αποτέλεσμα τη γρήγορη αύξηση της θερμοκρασίας μόνο στο επιφανειακό στρώμα. Ο κύριος όγκος του υποστρώματος κάτω από την επιφάνεια παραμένει σχεδόν ανεπηρέαστος και ως εκ τούτου λειτουργεί ως ψύκτρα, οδηγώντας σε ταχεία ψύξη ή σβήσιμο του επιφανειακού στρώματος καθώς περνά η δέσμη λέιζερ. Ανάλογα με το υλικό του υποστρώματος και την παρουσία ή απουσία πρόσθετου υλικού, η ταχεία θέρμανση και η επακόλουθη ψύξη του επιφανειακού στρώματος μπορεί να οδηγήσει σε μετασχηματισμό φάσης, τήξη και επαναστερεοποίηση, κράμα ή επένδυση. Δεδομένου ότι το CE είναι ένα φαινόμενο επιφάνειας, η αντίσταση στη διάβρωση (erosion resistance,  $R_e$ ) ενός υλικού σχετίζεται με τις ιδιότητες της επιφάνειας, αλλά όχι με τις ιδιότητες όγκου. Έτσι, η τροποποίηση της επιφάνειας είναι μια φυσική οδός που χρησιμοποιείται για τη βελτίωση του  $R_e$  των μηχανικών εξαρτημάτων. Με την κατάλληλη επιλογή της διαδικασίας επεξεργασίας λέιζερ και των παραμέτρων επεξεργασίας, το  $R_e$  ενός μεταλλικού υλικού μπορεί να βελτιωθεί σημαντικά.

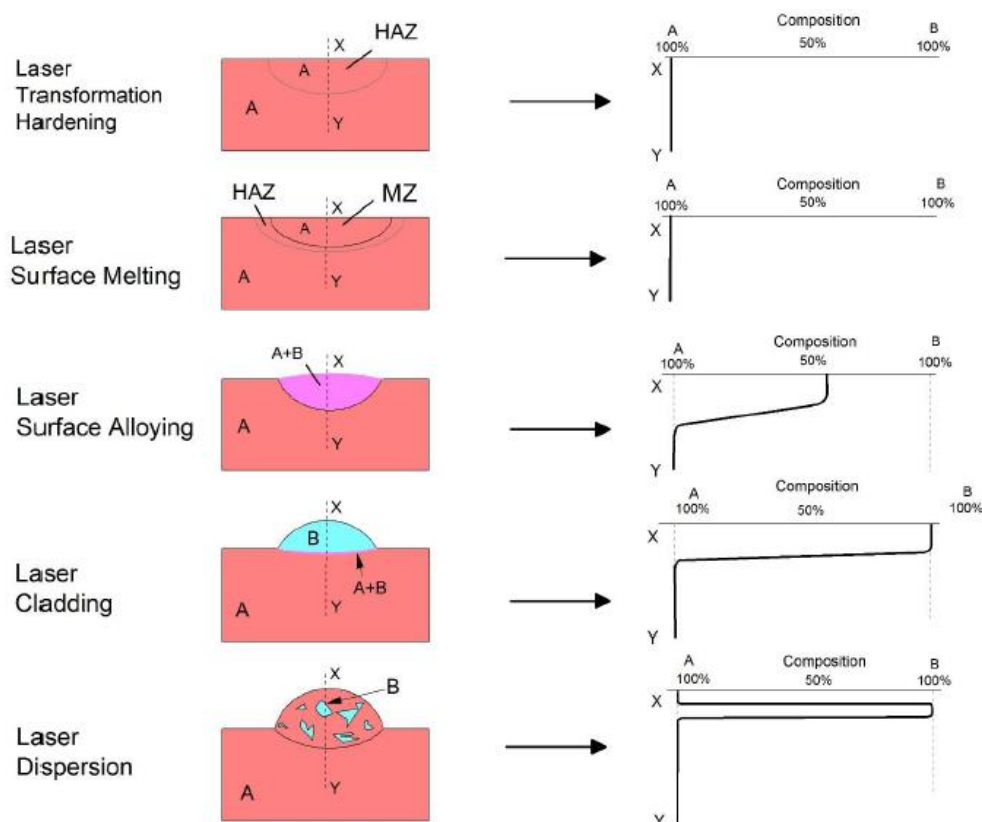
Το CE θα πρέπει να θεωρείται ως μοναδικός τύπος υλικής ζημίας από μόνος του. Αν και δεν υπάρχει γενική συσχέτιση μεταξύ του  $R_e$  ενός υλικού και των συμβατικών μηχανικών του ιδιοτήτων [70], ένας κατάλληλος συνδυασμός σκληρότητας και σκληρότητας πιθανότατα θα είχε ως αποτέλεσμα υψηλό  $R_e$  [73]. Μια γενική παρατήρηση όλων αυτών των διαφορετικών κατεργασιών είναι ότι το νέο στρώμα έχει μια λεπτότερη και πιο ομοιογενή μικροδομή, η οποία είναι ένας ευνοϊκός παράγοντας για την αντίσταση στο CE [74]. Στην περίπτωση που εισάγονται πρόσθετα υλικά στο επιφανειακό στρώμα, μπορεί να σχηματιστούν κράματα με εκτεταμένη διαλυτότητα και μετασταθερές φάσεις, οδηγώντας σε περαιτέρω βελτίωση του  $R_e$ . Παρατηρείται επίσης ότι το  $R_e$  ενός υλικού σχετίζεται στενά, αν και δεν καθορίζεται πάντα πλήρως από τη μικροσκληρότητά του ή ακριβέστερα, τα χαρακτηριστικά εσοχής του. Ο άλλος παράγοντας που καθορίζει το  $R_e$  ενός υλικού είναι η μικροδομή του. Αυτή η σχέση είναι εύλογη επειδή η μηχανική δράση των κοιλοτήτων που εκρήγνυνται σε μια στερεή επιφάνεια είναι παρόμοια με τη δράση ενός μικροεντυπωτή (microindenter) ή νανοεντυπωτή (nanoindenter), αν και μια παράμετρος εσοχής όπως η μικροσκληρότητα δεν είναι απολύτως επαρκής για τη συσχέτιση με το  $R_e$  [75]. Με βάση αυτή την άποψη, κάποιος βαθμός βελτίωσης του  $R_e$  μπορεί να επιτευχθεί με επιφανειακή επεξεργασία για αύξηση της μικροσκληρότητας.

Διαφορετικές μέθοδοι τροποποίησης επιφάνειας με λέιζερ που χρησιμοποιούνται για την ενίσχυση του  $R_e$  φαίνονται στο Σχήμα 33. Ο πρώτος τύπος είναι για μικροδομική τροποποίηση της επιφάνειας χωρίς προσθήκη νέου υλικού που περιλαμβάνει:

- σκλήρυνση μετασχηματισμού λέιζερ (laser transformation hardening, LTH)
- τήξη επιφάνειας λέιζερ (laser surface melting, LSM)

Τα άλλα περιλαμβάνουν την προσθήκη ενός νέου υλικού στην περιοχή κοντά στην επιφάνεια:

- κράμα επιφάνειας λέιζερ (laser surface alloying, LSA)
- επένδυση λέιζερ (laser cladding, LC)
- διασπορά λέιζερ (laser dispersion, LD) για σχηματισμό σύνθετων επιφανειών υβριδικός ψεκασμός πλάσματος λέιζερ (laser plasma hybrid spraying, LPHS)

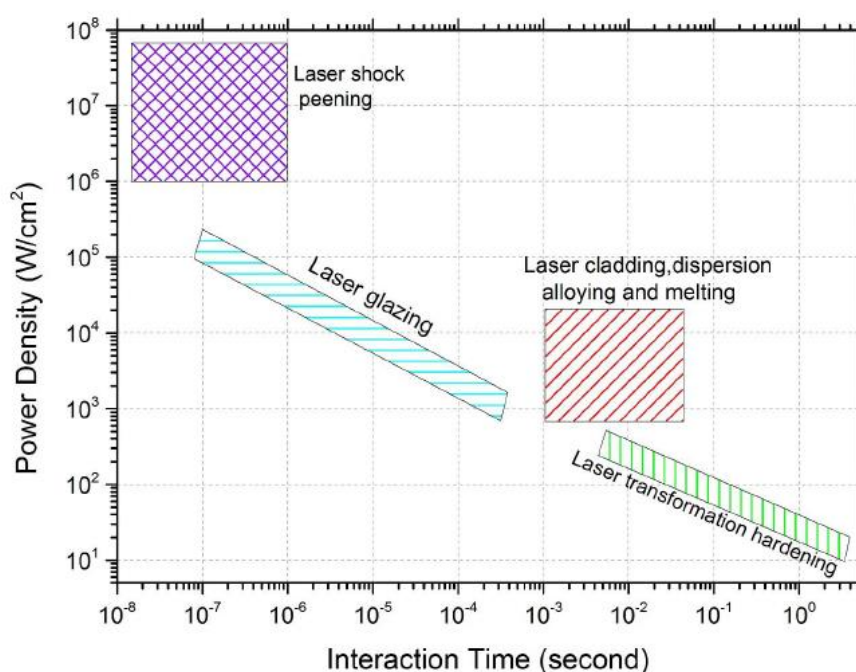


**Σχήμα 33:** Σχηματική απεικόνιση διαφόρων τύπων τροποποίησης επιφάνειας λέιζερ για την καταπολέμηση της διάβρωσης λόγω σπηλαίωσης. Τα διαγράμματα στα αριστερά δείχνουν τα προφίλ σύνθεσης από τις ζώνες που έχουν τροποποιηθεί με λέιζερ μέχρι το υπόστρωμα κατά μήκος του XY [72]

Οι αρχές λειτουργίας της τροποποίησης της επιφάνειας λέιζερ είναι ότι η δέσμη λέιζερ είτε σε συνεχή είτε σε παλμική λειτουργία εστιάζει σε κατάλληλο μέγεθος και σαρώνει πάνω από την επιφάνεια του τεμαχίου εργασίας και η δέσμη υψηλής ενεργειακής πυκνότητας θερμαίνει την επιφάνεια γρήγορα για να μειώσει το χρόνο αγωγής στο μεγαλύτερο μέρος του τεμαχίου εργασίας. Η πυκνότητα ισχύος (power



density) ορίζεται ως η ισχύς της εστιασμένης δέσμης λέιζερ διαιρούμενη με το μέγεθος της δέσμης. Ο χρόνος αλληλεπίδρασης (interaction time) είναι το χρονικό διάστημα που η δέσμη λέιζερ παραμένει σε οποιοδήποτε σημείο της επιφάνειας. Το Σχήμα 34 δείχνει ένα εύρος τροποποίησης της επιφάνειας λέιζερ που μπορεί να συμβεί σε διαφορετικές πυκνότητες ισχύος και χρόνο αλληλεπίδρασης [76]. Κυμαίνεται από την επεξεργασία χαμηλής πυκνότητας και μακράς αλληλεπίδρασης (LTH) που βασίζεται στη θέρμανση μιας επιφάνειας που προκαλεί μετασχηματισμό στερεάς κατάστασης χωρίς τήξη, έως επεξεργασία υψηλής πυκνότητας ισχύος και βραχυχρόνιου χρόνου αλληλεπίδρασης που περιλαμβάνει επιφανειακή τήξη, η οποία απαιτεί υψηλότερη ισχύ λέιζερ για να ξεπεραστούν τα φαινόμενα λανθάνουσας θερμότητας και μεγαλύτερη απώλεια θερμότητας αγωγιμότητας [76].



**Σχήμα 34:** Λειτουργικά προγράμματα τροποποίησης επιφάνειας λέιζερ [72]

Η απλή επιφανειακή τήξη μπορεί να επιτύχει πιο ομοιογενή τροποποιημένη στρώση (laser surface melting, LSM) ή πολύ γρήγορη αυτοσβέση (υαλοπίνακας λέιζερ) για το σχηματισμό λεπτών κόκκων ή ακόμη και μεταλλικών γυαλιών σε ορισμένα κράματα. Για τις διεργασίες επιφανειακής τήξης που περιλαμβάνουν ανάμειξη με τα προστιθέμενα υλικά με διαφορετικό βαθμό αραίωσης, ταξινομούνται ως LSA, LC και LD. Η χρήση πολύ σύντομων παλμών (μικρός χρόνος αλληλεπίδρασης) υψηλής πυκνότητας ισχύος για το χτύπημα της επιφάνειας, είναι σε θέση να δημιουργήσει μηχανικά κρουστικά κύματα που οδηγούν σε κρουστικό λέιζερ, το οποίο είναι παρόμοιο με το κρούσμα βολής αλλά με μικρότερο βάθος. Ωστόσο, σπάνια αναφέρονται προσπάθειες ενίσχυσης του  $R_e$  μέσω LSP, κυρίως επειδή το τροποποιημένο βάθος είναι πολύ μικρό σε βιομηχανικές εφαρμογές κατά της

επίθεσης σπηλαίωσης μακροπρόθεσμα. Επιπλέον, το LSP είναι στην πραγματικότητα παρόμοιο με την επίθεση σπηλαίωσης, που είναι κάποιο είδος μηχανικής διόγκωσης. Έτσι είναι ισοδύναμο με το αρχικό στάδιο του CE, αλλά με ελεγχόμενο τρόπο. Υπό αυτή την έννοια, μπορεί να μην θεωρηθεί τόσο ωφέλιμο για το  $R_e$  καθώς θα συντόμευε την περίοδο επώασης.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

## Συμπεράσματα

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η παρουσίαση και η ανάλυση των κυριότερων μεθόδων επεξεργασίας που χρησιμοποιούνται για την τροποποίηση των ιδιοτήτων της επιφάνειας των υλικών με τη βοήθεια της ακτινοβολίας λέιζερ. Για κάθε μέθοδο ξεχωριστά εξετάστηκαν εκτενώς οι βασικές αρχές λειτουργίας, αναφέρθηκαν τα πλεονεκτήματά της, ενώ παρουσιάστηκαν κάποιες βασικές εφαρμογές της σε διάφορους τύπους υλικών.

Είναι αλήθεια ότι η μηχανική επιφανειών με λέιζερ αναπτύσσεται γρήγορα καθώς διατίθενται ολοένα και πιο οικονομικά λέιζερ, προηγμένα οπτικά λέιζερ και συστήματα ελέγχου. Η ανάπτυξη νέων συστημάτων οπτικής διαμόρφωσης δέσμης επιτρέπουν επίσης τον έλεγχο της διαδικασίας σε πραγματικό χρόνο, ώστε να ανταποκρίνονται σε διαφορετικές βιομηχανικές εφαρμογές.

Συμπερασματικά, προέκυψε ότι οι επιφανειακές ιδιότητες του υποστρώματος μπορούν να βελτιωθούν με έναν αριθμό μεθόδων τροποποίησης της επιφάνειας με λέιζερ όπως η επιφανειακή σκλήρυνση, η τήξη, η δημιουργία κράματος, η δημιουργία επιστρώσεων και η τροποποίηση της υφής. Σε αυτή την εργασία, παρουσιάστηκε η επίδραση των παραμέτρων λειτουργίας λέιζερ στη μικροδομή, τη σκληρότητα και τον ρυθμό φθοράς των υλικών. Η σκλήρυνση της επιφάνειας με λέιζερ εφαρμόζεται σε εξαρτήματα που υφίστανται υψηλή πίεση όπως δόντια γραναζιών, γρανάζια, εκκεντροφόρους άξονες, οδοντωτούς τροχούς και βαλβίδες εξαγωγής. Η τήξη επιφάνειας με λέιζερ μπορεί να υιοθετηθεί σε βιοϊατρικά κράματα, σπορ αυτοκίνητα και εργοστάσια παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από ανοξείδωτο χάλυβα και κράματα μαγνησίου. Τα δομικά στοιχεία που κατασκευάζονται από κράματα αλουμινίου, τα κράματα τιτανίου και τα κράματα μαγνησίου απαιτούν το κράμα επιφάνειας με λέιζερ για τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων των μετάλλων. Τα επισκευασμένα εξαρτήματα όπως τα εξαρτήματα κινητήρα εσωτερικής καύσης, οι αεριοστροβίλοι, τα πτερύγια στροβίλου και τουρμπίνας, οι τροχοί γραναζιών και τα εργαλεία κοπής χρειάζονται την εναπόθεση επιστρώματος με λέιζερ για τη βελτίωση των επιφανειακών ιδιοτήτων των μετάλλων. Η μεταβολή της υφής στα υλικά χρησιμοποιείται για τη βελτίωση των τριβολογικών χαρακτηριστικών οδηγώντας σε βελτιωμένη τραχύτητα επιφάνειας, διαβρεξιμότητα, ρυθμούς φθοράς, διάρκεια ζωής λίπανσης καθώς και μείωση του συντελεστή τριβής. Συνεπώς, οι τεχνικές τροποποίησης της επιφάνειας με βάση το λέιζερ μπορούν να εφαρμοστούν για τη βελτίωση της απόδοσης των εξαρτημάτων.

Η τροποποίηση επιφάνειας έχει δύο μοναδικά χαρακτηριστικά. Πρώτον, χρησιμοποιεί μόνο μια μικρή ποσότητα δαπανηρού υλικού επίστρωσης, με το μεγαλύτερο μέρος να είναι κατασκευασμένο από κάποιο φθηνότερο υλικό. Δεύτερον, επιτρέπει μεγάλο αριθμό συνδυασμών ιδιοτήτων επιφάνειας και όγκου, παρέχοντας έτσι μεγαλύτερη ευελιξία στους μηχανικούς σχεδιασμού. Η επιφανειακή τροποποίηση μηχανικών κραμάτων έχει επιχειρηθεί με διάφορες συμβατικές τεχνικές όπως η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η εναπόθεση με ηλεκτροσπινθήρα, η οξείδωση με μικροτόξο, η μέθοδος καθοδικού τόξου, η εναζώτωση αερίου και άλλες. Ωστόσο, υπάρχουν περιορισμοί αυτών των διαδικασιών για την κατασκευή προστατευτικών στρωμάτων ή επικαλύψεων στα κράματα υποστρώματος, συμπεριλαμβανομένης της ασθενούς πρόσφυσης στο υπόστρωμα, της υψηλής κατανάλωσης χρόνου και ενέργειας, της φιλικότητας προς το περιβάλλον, της δυσκολίας στον αυτοματισμό, των περίπλοκων διαδικασιών θερμικής επεξεργασίας κ.λπ. Η ενέργεια λέιζερ είναι μια καθαρή πηγή θερμότητας που παρουσιάζει ένα μοναδικό σύνολο ιδιοτήτων όπως η μονοχρωματικότητα, η συνοχή, η κατευθυντικότητα και η υψηλή ένταση. Επιτρέπει ένα ευρύ φάσμα επιφανειακών επεξεργασιών μέσω της θέρμανσης της επιφάνειας έως την τήξη των υλικών επικάλυψης στο υπόστρωμα μέσω της απορρόφησης της ενέργειας λέιζερ. Ο γενικός όρος τροποποίηση επιφάνειας με λέιζερ περιλαμβάνει σκλήρυνση μετασχηματισμού λέιζερ (laser transformation hardening, LTH), τήξη/επανατήξη επιφάνειας λέιζερ (laser surface melting/remelting, LSM), κράμα επιφάνειας λέιζερ (laser surface alloying, LSA), επένδυση λέιζερ (laser cladding, LC), διασπορά λέιζερ (laser dispersion, LD), και κρούση με λέιζερ (laser shock peening, LSP). Είναι μια τεχνική για την τροποποίηση της περιοχής κοντά στην επιφάνεια των υλικών χωρίς αλλαγών ιδιοτήτων του όγκου.

Οι χημικές επιφανειακές αλλαγές που προκαλούνται από την κατεργασία σε λέιζερ σε πολυμερή, κεραμικά και ημιαγωγικά υλικά, μπορούν να δημιουργήσουν νέες επιφανειακές ιδιότητες (π.χ. οπτικές, χημικές, ηλεκτρικές και μαγνητικές ιδιότητες). Η νέα έρευνα στη μηχανική επιφανειών λέιζερ που περιλαμβάνει νανοϋλικά και νανοδομές γίνεται όλο και πιο γνωστή.

Η επεξεργασία υλικών με λέιζερ διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη σύγχρονη κοινωνία. Αν και η επεξεργασία με λέιζερ εφαρμόζεται για περισσότερα από 40 χρόνια, εξακολουθούν να υπάρχουν πολλές επιστημονικές, τεχνολογικές και μηχανικές προκλήσεις τόσο σε μακρο όσο και σε νανο κλίμακα. Η βιομηχανική ζήτηση για μεγαλύτερη ακρίβεια, υψηλότερη ταχύτητα, υψηλότερη ενεργειακή απόδοση έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη της τεχνολογίας λέιζερ, όπως λέιζερ ινών, λέιζερ δίσκου, λέιζερ διόδου, λέιζερ ps/fs τις τελευταίες δύο δεκαετίες. Αυτές οι νέες πηγές λέιζερ φέρνουν νέες ευκαιρίες στην επεξεργασία υλικών και επίσης νέες προκλήσεις στην κατανόηση της αλληλεπίδρασής τους με τα υλικά. Η έρευνα για την αποτελεσματική χρήση αυτών των νέων πηγών λέιζερ και την εύρεση νέων δυνατοτήτων με αυτά τα λέιζερ θα συνεχίσει να προσελκύει ερευνητικά ενδιαφέροντα. Οι εφαρμογές λέιζερ στην κατασκευή ηλιακών κυττάρων, στα ηλεκτρονικά συστήματα (ολοκληρωμένα κυκλώματα και οθόνες), στα ιατρικά

προϊόντα και στις βιομηχανίες αεροδιαστημικής και αυτοκινητοβιομηχανίας θα είναι ο κύριος μοχλός στην έρευνα επεξεργασίας με λέιζερ.

# Βιβλιογραφία

1. Jeyaprakash, N., Yang, C. H., & Kumar, D. R. (2020). Laser Surface Modification of Materials. In *Practical Applications of Laser Ablation*. IntechOpen.
2. Universal Laser Systems (n.a.). LEARN The Fundamentals of Laser Technology. Laser Material Processing. Διαθέσιμο στο: <https://www.ulsinc.com/learn/laser-material-processing>
3. TWI (n.a.). Laser surface engineering for localised surface modification. Διαθέσιμο στο: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/faq-what-are-the-advantages-of-laser-surface-engineering-compared-with-traditional-surfacing-methods-for-producing-localised-sur>
4. Wikipedia (2022). Laser. Διαθέσιμο στο: <https://en.wikipedia.org/wiki/Laser>
5. Wikipedia (2022). Coherence (physics). Διαθέσιμο στο: [https://en.wikipedia.org/wiki/Coherence\\_\(physics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Coherence_(physics))
6. Weschler, M. (n.a.). How Lasers Work. HowStuffWorks. Διαθέσιμο στο: <https://science.howstuffworks.com/laser.htm>
7. Universal Laser Systems (n.a.). LEARN The Fundamentals of Laser Technology What is a Laser?. Διαθέσιμο στο: <https://www.ulsinc.com/learn>
8. Hecht, J. (2022, October 3). *laser*. *Encyclopedia Britannica*. Διαθέσιμο στο: <https://www.britannica.com/technology/laser>
9. RP Photonics Encyclopedia (n.a.). Laser Material Processing. Διαθέσιμο στο: [https://www.rp-photonics.com/laser\\_material\\_processing.html](https://www.rp-photonics.com/laser_material_processing.html)
10. RP Photonics Encyclopedia (n.a.). Laser Surface Modification. Διαθέσιμο στο: [https://www.rp-photonics.com/laser\\_surface\\_modification.html](https://www.rp-photonics.com/laser_surface_modification.html)
11. RP Photonics Encyclopedia (n.a.). Laser Hardening. Διαθέσιμο στο: [https://www.rp-photonics.com/laser\\_hardening.html](https://www.rp-photonics.com/laser_hardening.html)
12. Fraser, A. (2021). The five main types of lasers. LaserAx. Διαθέσιμο στο: <https://www.laserax.com/blog/types-lasers#gas-lasers>
13. Physics and Radio-Electronics (2015). Laser - Types of lasers. Διαθέσιμο στο: <https://www.physics-and-radio-electronics.com/physics/laser/differenttypesoflasers.html>
14. Haake, J. (2020). What is laser hardening? Titanova. A new star for industry. Διαθέσιμο στο: <https://www.titanovalaser.com/blog/what-is-laser-hardening/>

15. Corrosionpedia (2018). Laser Alloying. What Does Laser Alloying Mean?. Διαθέσιμο στο: <https://www.corrosionpedia.com/definition/718/laser-alloying>
16. RP Photonics Encyclopedia (n.a.). Laser Cladding. Διαθέσιμο στο: [https://www.rp-photonics.com/laser\\_cladding.html](https://www.rp-photonics.com/laser_cladding.html)
17. Adamiak, M., & Dobrzański, L. A. (2008). Microstructure and selected properties of hot-work tool steel with PVD coatings after laser surface treatment. *Applied Surface Science*, 254(15), 4552-4556.
18. Okamoto, Y., Uno, Y., & Suzuki, H. (2010). Effect of nozzle shape on micro-cutting performance of thin metal sheet by pulsed Nd: YAG laser. *International Journal of Automation Technology*, 4(6), 510-517.
19. Gräf, S., & Müller, F. A. (2015). Polarisation-dependent generation of fs-laser induced periodic surface structures. *Applied Surface Science*, 331, 150-155.
20. Roesner, A., Scheik, S., Olowinsky, A., Gillner, A., Reisgen, U., & Schleser, M. (2011). Laser assisted joining of plastic metal hybrids. *Physics Procedia*, 12, 370-377.
21. Hon, K. K. B., Li, L., & Hutchings, I. M. (2008). Direct writing technology—Advances and developments. *CIRP annals*, 57(2), 601-620.
22. Pease, R. F., & Chou, S. Y. (2008). Lithography and other patterning techniques for future electronics. *Proceedings of the IEEE*, 96(2), 248-270.
23. Lloyd, R., Abdolvand, A., Schmidt, M., Crouse, P., Whitehead, D., Liu, Z., & Li, L. (2008). Laser-assisted generation of self-assembled microstructures on stainless steel. *Applied Physics A*, 93(1), 117-122.
24. Narayan, R., & Goering, P. (2011). Laser micro-and nanofabrication of biomaterials. *MRS bulletin*, 36(12), 973-982.
25. Kim, M. G., Brown, D. K., & Brand, O. (2020). Nanofabrication for all-soft and high-density electronic devices based on liquid metal. *Nature communications*, 11(1), 1-11.
26. Guo, W., Wang, Z. B., Li, L., Whitehead, D. J., Luk'Yanchuk, B. S., & Liu, Z. (2007). Near-field laser parallel nanofabrication of arbitrary-shaped patterns. *Applied Physics Letters*, 90(24), 243101.
27. Trafford, D. N. H., Bell, T., Megaw, J. H. P. C., & Bransden, A. S. (1983). Laser treatment of grey iron. *Metals Technology*, 10(1), 69-77.
28. Gadag, S. P., Srinivasan, M. N., & Mordike, B. L. (1995). Effect of laser processing parameters on the structure of ductile iron. *Materials Science and Engineering: A*, 196(1-2), 145-154.
29. Damborenea, J., Gonzalez, J.A. & Vazquez, A.J. (1988). Corrosion behaviour of grey cast iron after laser surface treatment. *J Mater Sci Lett* 7, 1046–1047.
30. Panagopoulos, C. N., Markaki, A. E., & Agathocleous, P. E. (1998). Excimer laser treatment of nickel-
31. Gadag, S. P., & Srinivasan, M. N. (1996). Surface properties of laser processed ductile iron. *Applied Physics A*, 63(4), 409-414.

32. Zeng, D., Xie, C., Hu, Q., & Yung, K. C. (2001). Corrosion resistance enhancement of Ni-resist ductile iron by laser surface alloying. *Scripta materialia*, 44(4), 651-657.
33. Anthony, T. R., & Cline, H. E. (1978). Surface normalization of sensitized stainless steel by laser surface melting. *Journal of Applied Physics*, 49(3), 1248-1255.
34. Akgun, O. V., & Inal, O. T. (1992). Laser surface melting of Ti-6Al-4V alloy. *Journal of materials science*, 27(5), 1404-1408.
35. Mudali, U. K., Pujar, M. G., & Dayal, R. K. (1998). Effects of laser surface melting on the pitting resistance of sensitized nitrogen-bearing type 316L stainless steel. *Journal of materials engineering and performance*, 7(2), 214-220.
36. Rao, R. S., Parvathavarthini, N., Pujar, M. G., Dayal, R. K., Khatak, H. S., Kaul, R., ... & Nath, A. K. (2007). Improved pitting corrosion resistance of cold worked and thermally aged AISI type 316 L (N) SS by laser surface modification. *Surface engineering*, 23(2), 83-92.
37. Singh, R., Martin, M., & Dahotre, N. B. (2005). Influence of laser surface modification on corrosion behavior of stainless steel 316L and Ti-6Al-4V in simulated biofluid. *Surface engineering*, 21(4), 297-306.
38. Morton M. (1987) *Rubber Technology*, 3rd edition. Reinhold, New York.
39. Park, J., & Lakes, R. S. (2007). *Biomaterials: an introduction*. Springer Science & Business Media.
40. Neu, T. R., Van der Mei, H. C., Busscher, H. J., Dijk, F., & Verkerke, G. J. (1993). Biodeterioration of medical-grade silicone rubber used for voice prostheses: a SEM study. *Biomaterials*, 14(6), 459-464.
41. Shalaby, W. (2012). *Polymers as biomaterials*. Springer Science & Business Media.
42. Hsiue, G. H., Yang, J. M., & Wu, R. L. (1988). Preparation and properties of a biomaterial: HEMA grafted SBS by  $\gamma$ -ray irradiation. *Journal of biomedical materials research*, 22(5), 405-415.
43. Khorasani, M. T., Mirzadeh, H., & Sammes, P. G. (1996). Laser induced surface modification of polydimethylsiloxane as a super-hydrophobic material. *Radiation Physics and Chemistry*, 47(6), 881-888.
44. Gebelein, C. G., & Dunn, R. L. (2013). *Progress in biomedical polymers*. Springer Science & Business Media.
45. Ze, Z., King, M. W., Guidoin, R., Therrien, M., Pezolet, M., Adnot, A., ... & Vantal, M. H. (1994). Morphological, physical and chemical evaluation of the Vascugraft® arterial prosthesis: comparison of a novel polyurethane device with other microporous structures. *Biomaterials*, 15(7), 483-501.
46. Schmidt, J. A., & von Recum, A. F. (1992). Macrophage response to microtextured silicone. *Biomaterials*, 13(15), 1059-1069.
47. Draper, C. W., & Poate, J. M. (1985). Laser surface alloying. *International metals reviews*, 30(1), 85-108.

48. Biswas, A., Li, L., Chatterjee, U. K., Manna, I., & Majumdar, J. D. (2009). Diode laser assisted surface nitriding of Ti-6Al-4V: Properties of the nitrided surface. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40(12), 3031-3037.
49. Dutta Majumdar, J., & Manna, I. (2011). Laser material processing. *International materials reviews*, 56(5-6), 341-388.
50. Weng, F., Chen, C., & Yu, H. (2014). Research status of laser cladding on titanium and its alloys: A review. *Materials & Design*, 58, 412-425.
51. du Plooy, R., & Akinlabi, E. T. (2018). Analysis of laser cladding of titanium alloy. *Materials Today: Proceedings*, 5(9), 19594-19603.
52. Ho-Shui-Ling, A., Bolander, J., Rustom, L. E., Johnson, A. W., Luyten, F. P., & Picart, C. (2018). Bone regeneration strategies: Engineered scaffolds, bioactive molecules and stem cells current stage and future perspectives. *Biomaterials*, 180, 143-162.
53. Kurella, A., & Dahotre, N. B. (2005). Surface modification for bioimplants: the role of laser surface engineering. *Journal of biomaterials applications*, 20(1), 5-50.
54. Shinonaga, T., Tsukamoto, M., Kawa, T., Chen, P., Nagai, A., & Hanawa, T. (2015). Formation of periodic nanostructures using a femtosecond laser to control cell spreading on titanium. *Applied Physics B*, 119(3), 493-496.
55. Lee, B. E., Exir, H., Weck, A., & Grandfield, K. (2018). Characterization and evaluation of femtosecond laser-induced sub-micron periodic structures generated on titanium to improve osseointegration of implants. *Applied Surface Science*, 441, 1034-1042.
56. Cunha, A., Zouani, O. F., Plawinski, L., Botelho do Rego, A. M., Almeida, A., Vilar, R., & Durrieu, M. C. (2015). Human mesenchymal stem cell behavior on femtosecond laser-textured Ti-6Al-4V surfaces. *Nanomedicine*, 10(5), 725-739.
57. Marticorena, M., Corti, G., Olmedo, D., Guglielmotti, M. B., & Duhalde, S. (2007, April). Laser surface modification of Ti implants to improve osseointegration. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 59, No. 1, p. 139). IOP Publishing.
58. Trtica, M., Stasic, J., Batani, D., Benocci, R., Narayanan, V., & Ciganovic, J. (2018). Laser-assisted surface modification of Ti-implant in air and water environment. *Applied Surface Science*, 428, 669-675.
59. Hsiao, W. T., Chang, H. C., Nanci, A., & Durand, R. (2016). Surface microtexturing of Ti-6Al-4V using an ultraviolet laser system. *Materials & Design*, 90, 891-895.
60. Kumari, R., Scharnweber, T., Pfleging, W., Besser, H., & Majumdar, J. D. (2015). Laser surface textured titanium alloy (Ti-6Al-4V)–Part II–Studies on biocompatibility. *Applied Surface Science*, 357, 750-758.
61. Paital, S. R., Balani, K., Agarwal, A., & Dahotre, N. B. (2008). Fabrication and evaluation of a pulse laser-induced Ca-P coating on a Ti alloy for bioapplication. *Biomedical Materials*, 4(1), 015009.

62. Bose, S., Robertson, S. F., & Bandyopadhyay, A. (2018). Surface modification of biomaterials and biomedical devices using additive manufacturing. *Acta biomaterialia*, 66, 6-22.
63. Paital, S. R., He, W., & Dahotre, N. B. (2010). Laser pulse dependent micro textured calcium phosphate coatings for improved wettability and cell compatibility. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 21(7), 2187-2200.
64. Zheng, M., Fan, D., Li, X. K., Zhang, J. B., & Liu, Q. B. (2010). Microstructure and in vitro bioactivity of laser-cladded bioceramic coating on titanium alloy in a simulated body fluid. *Journal of Alloys and Compounds*, 489(1), 211-214.
65. Behera, R. R., Hasan, A., Sankar, M. R., & Pandey, L. M. (2018). Laser cladding with HA and functionally graded TiO<sub>2</sub>-HA precursors on Ti-6Al-4V alloy for enhancing bioactivity and cyto-compatibility. *Surface and Coatings Technology*, 352, 420-436.
66. Deng, B., Bruzzaniti, A., & Cheng, G. J. (2018). Enhancement of osteoblast activity on nanostructured NiTi/hydroxyapatite coatings on additive manufactured NiTi metal implants by nanosecond pulsed laser sintering. *International Journal of Nanomedicine*, 13, 8217.
67. Roy, M., Balla, V. K., Bandyopadhyay, A., & Bose, S. (2012). MgO-doped tantalum coating on Ti: microstructural study and biocompatibility evaluation. *ACS applied materials & interfaces*, 4(2), 577-580.
68. Miranda, G., Sousa, F., Costa, M. M., Bartolomeu, F., Silva, F. S., & Carvalho, O. (2019). Surface design using laser technology for Ti6Al4V-hydroxyapatite implants. *Optics & Laser Technology*, 109, 488-495.
69. Mohseni, E., Zalnezhad, E., & Bushroa, A. R. (2014). Comparative investigation on the adhesion of hydroxyapatite coating on Ti-6Al-4V implant: A review paper. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48, 238-257.
70. Karimi, A., & Martin, J. L. (1986). Cavitation erosion of materials. *International Metals Reviews*, 31(1), 1-26.
71. Trethewey, K. R., Haley, T. J., & Clark, C. C. (1988). Effect of ultrasonically induced cavitation on corrosion behaviour of a copper-manganese-aluminium alloy. *British Corrosion Journal*, 23(1), 55-60.
72. Kwok, C. T., Man, H. C., Cheng, F. T., & Lo, K. H. (2016). Developments in laser-based surface engineering processes: with particular reference to protection against cavitation erosion. *Surface and Coatings Technology*, 291, 189-204.
73. Zum Gahr, K. H. (1987). *Microstructure and wear of materials*. Elsevier.
74. Tang, C. H., Cheng, F. T., & Man, H. C. (2004). Improvement in cavitation erosion resistance of a copper-based propeller alloy by laser surface melting. *Surface and coatings technology*, 182(2-3), 300-307.
75. Chiu, K. Y., Cheng, F. T., & Man, H. C. (2005). Laser cladding of austenitic stainless steel using NiTi strips for resisting cavitation erosion. *Materials Science and Engineering: A*, 402(1-2), 126-134.
76. Steen, W. M., & Mazumder, J. (2010). *Laser material processing*. Springer science & business media.