

Ганзуленко Оксана Юрьевна

ФБГОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург
Старший преподаватель каф. «Материаловедение и технология художественных изделий»

Ganzulenko Oxana Y.

*Federal State Educational Institution of Higher Professional Education "Saint-Petersburg State
Polytechnic University"*

Senior lecturer Department. " Materials science and technology of art products"

E-Mail: mthi@spmi.ru

05.16.09 Материаловедение (машиностроение)

Исследование методом рентгеноструктурного анализа фазового состава поверхности металлических сплавов после импульсного лазерного излучения

Investigation by x-ray analysis of the phase composition of the metall alloy surface
after pulse laser radiation

Аннотация: Статья посвящена изучению морфологии и фазового состава оксидных пленочных слоев, инициируемых импульсным лазерным излучением на поверхности металлических материалов. Приводятся результаты рентгеноструктурного анализа, а также анализируются структурный состав поверхностного и приповерхностного слоев с применением ионного травления. Полученные результаты рекомендуются к использованию при выборе температурно-временных режимов маркировочного лазерного комплекса с целью получения оксидных пленок заданных цветовых оттенков.

Abstract: The article devoted to the study of the morphology and phase composition of the oxide film layers initiated by pulsed laser radiation on the surface of metallic materials. The results of X-ray diffraction analysis, and analyzes the structure and composition of the surface and near-surface layers using ion etching. The obtained results are recommended when choosing temperature - time mode of the marking laser system to produce oxide films of the defined colors.

Ключевые слова: Лазерное излучение; цветовые оттенки; оксидные пленки; рентгеноструктурные анализ; фазовый состав.

Key words: Laser radiation; color shades; oxide films; X-ray analysis; phase composition.

Изучение влияния лазерного излучения на изменение свойств поверхностных слоев металлических изделий позволит определить спектр возможных конфигураций оксидных структур с заданными специальными свойствами, в том числе и для формирования полицветного изображения. Специализированная обработка лазерным излучением металлических изделий с получением заданного диапазона цветовых оттенков может использоваться в широком круге практических приложений, включающих вопросы металловедения и художественной обработки изделий из металла, а использование лазерного излучения для нагревания поверхности металлического изделия позволяет разработать обширный ряд методов поверхностной лазерной обработки, причём в каждом методе можно легко регулировать структуру поверхностного слоя, его свойства, такие как твёрдость, износостойкость, шероховатость, а также геометрические размеры обработанных участков и др. [1].

Для исследования фазового состава поверхности были использованы образцы сталей 08X13 и 12X17, а также титана VT1-0, пример которых представлен на рисунке 1. Выбор режимов обработки поверхности определялся условием получения основных цветовых оттенков для выбранного материала за счет использования мощности излучения, достаточной для фазовых превращений и окисления металлического поверхностного слоя.

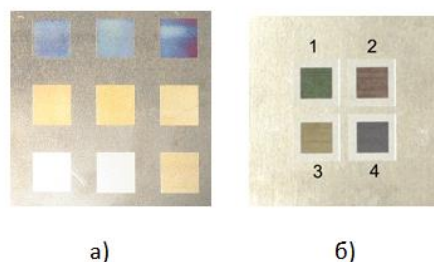


Рис. 1. Изображение опытных образцов:
а) материал – титан VT1-0; б) материал – сталь 08X13

Рентгеноструктурные исследования структуры, фазового состава, типа текстуры цветных структур поверхности, обработанной лазерным излучением материалов, проводились на многофункциональном рентгеновском дифрактометре ULTIMA IV, фирмы Rigaku, снабженном комплексом управляющих программ. Исследования цветных поверхностных пленок проводились с использованием геометрии параллельного скользящего пучка с углом падения рентгеновского пучка на образец, равным 2 градуса. При применении рентгеновских аппаратов с фотографической регистрацией дифракционных пиков исследуемых фаз использованы рентгеновские цилиндрические камеры типа РКД. При использовании дифрактометрического метода приготовленный образец устанавливался в приставку для порошковых образцов и производилась запись дифрактограммы на диаграммной бумаге в выбранном режиме записи с определенной скоростью движения счетчика и бумаги. В дифрактометре Ultima IV Rigaku реализован переход от обычной геометрии съемки в широком диапазоне углов, используемой в традиционной дифрактометрии, к геометрии сверхмалых углов, который осуществляется буквально одним касанием к коммутирующей пластине.

Полученные результаты отображены на рисунках 2-5 в виде рентгенограмм. Дифракционная картина на рентгенограммах представляет собой смесь дифракционных пиков всех фаз, присутствующих в полученном анодном осадке. Дальнейшая расшифровка рентгенограммы проводилась методом сравнения полученных данных после расчета рентгенограмм со стандартными рентгенометрическими данными оксидных фаз, приведенных в справочниках. Так как интенсивность линий фазы на рентгенограммах зависит от доли данной фазы в общем количестве многофазного осадка, то по рентгенограмме оценивалось количественное соотношение различных фаз, присутствующих в металле. Рисунок 2 соответствует рентгенограмме образца из стали 08X13 с поверхностной пленкой красного оттенка. На рис. 3 и 4 представлены рентгенограммы образцов из стали 12X17 с красной и синей поверхностными пленками соответственно.

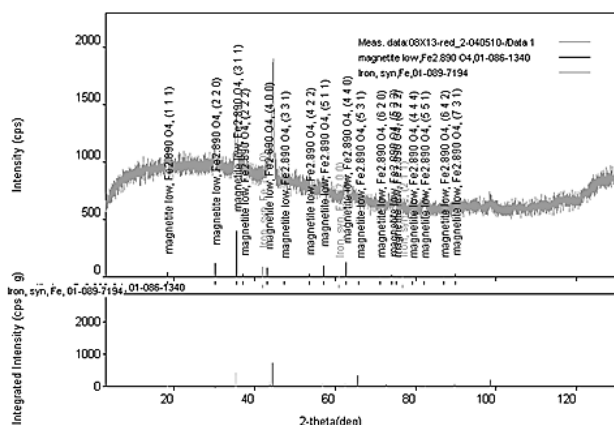


Рис. 2. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов из стали 08X13 (красный оттенок пленки)

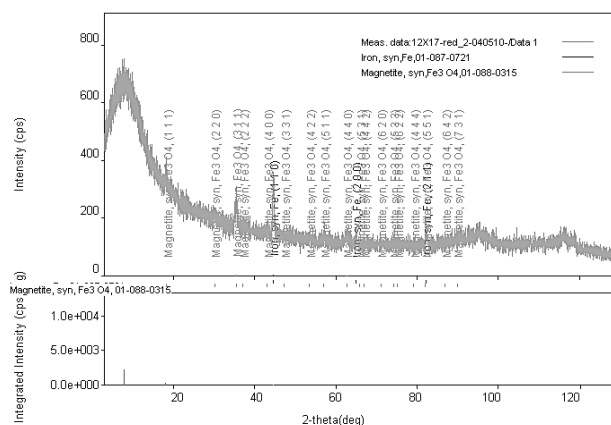


Рис. 3. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов из стали 12X17 (красный оттенок пленки)

Рентгеноструктурное исследование поверхности образцов стали 08X13 и 12X17 после лазерной обработки по различным режимам, обеспечивающим различные цветовые оттенки, позволило установить следующую закономерность структурных изменений поверхностного слоя: появление оксидного слоя со структурой окисла типа шпинели (M₃O₄) связано с присутствием ферритной фазы на поверхности исследованных образцов.

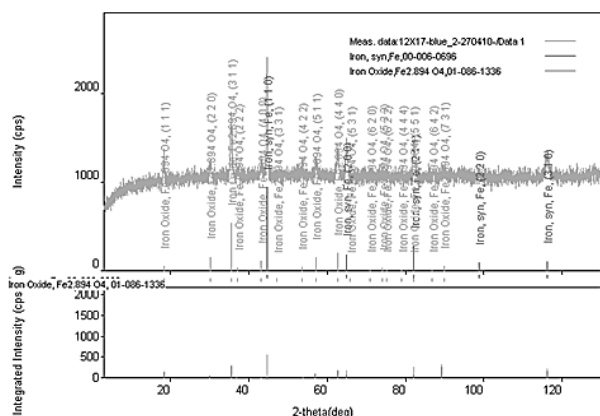


Рис. 4. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов из стали 12X17 (синий оттенок пленки)

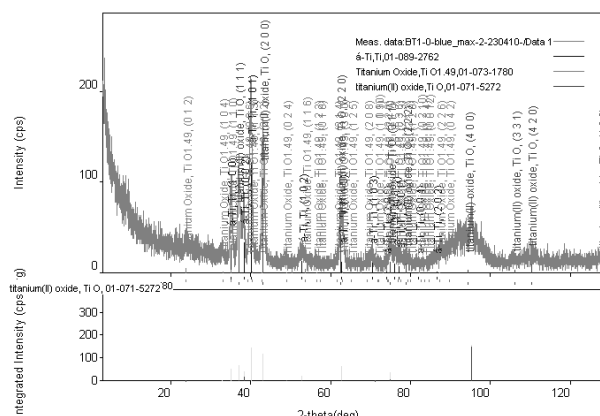


Рис. 5. Результаты рентгеноструктурного анализа образцов из VT1-0 (синий оттенок пленки)

Рентгеноструктурное исследование поверхности образцов титана VT1-0 с пленками разных цветов позволило установить закономерности структурных изменений поверхностного слоя. Качественный рентгеноструктурный анализ проводился по обзорным снимкам образцов. Экспериментальные дифракционные спектры исследуемых образцов, являющиеся суперпозицией спектров присутствующих фаз, сопоставлялись с данными американской картотеки стандартов PDF-2. На рис. 6 приведена рентгенограмма образца сплава VT1-0 с поверхностной пленкой синего цвета, в которой обнаружены оксиды TiO и Ti₂O₃, а также присутствует полный дифракционный спектр α-титана.

Рентгеноструктурное исследование поверхности образцов титана VT1-0 с пленками разных цветов выявило наличие оксидов TiO и Ti₂O₃ (образцы синего цвета), TiO и Ti₂O (образцы желтого насыщенного цвета), TiO и Ti₃O (образцы желтого слабо насыщенного цвета). У всех образцов сплава VT1-0 присутствует полный дифракционный спектр α-титана.

Для получения послойного анализа оксидной пленки для образца с покрытием синего

цвета на VT1-0 было применено ионное травление. Предварительно было произведено напыление платиновым слоем (1 мкм) для защиты пленки от эрозии при ионном травлении (рис. 6). При исследовании послойной структуры приповерхностного слоя наблюдается глубина распространения трещин в оксидной пленке, газонасыщенный слой под оксидной пленкой и зона рекристаллизованного титана под поверхностью (рис. 7).

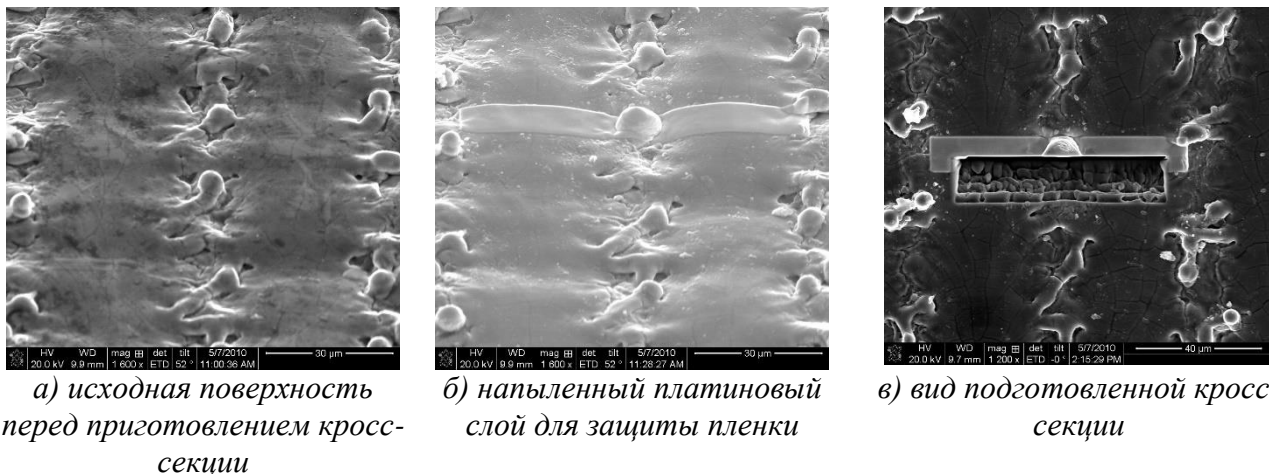


Рис. 6. Фотография пленки исследуемого образца VT1-0 синего цвета

Изображение в ионах галлия (рис. 7, б) дает более выраженный ориентационный контраст, позволяющий наблюдать мелкодисперсную (квазиаморфную) структуру оксидной пленки, характерную для быстрого роста (под пленкой платины), мелкокристаллическую структуру газонасыщенного слоя и крупнокристаллическую структуру рекристаллизованного титана под поверхностью. Измерение геометрических параметров многослойной оксидной структуры показывает, что оксидная пленка с мелкодисперсной (квазиаморфной) структурой имеет толщину порядка 1,55 мкм, затем следует достаточно мелкая структура газонасыщенного (альфированного) слоя толщиной 1,34 мкм, а завершается зона, охваченная влиянием импульсного лазерного излучения, участком рекристаллизованного крупнокристаллического титана толщиной 4 мкм (рис. 7, в).

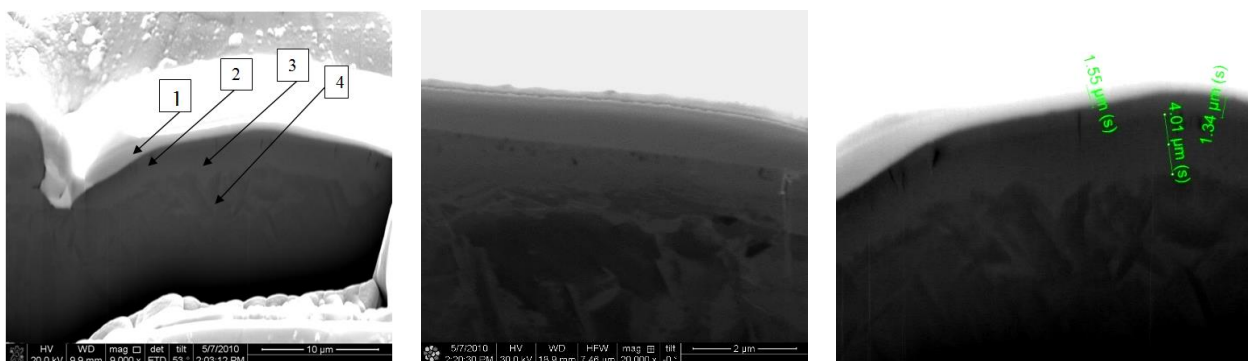


Рис. 7. Послойная структура приповерхностного слоя пленки VT1-0

В соответствии с полученными результатами, можно представить последовательность изменения структуры по объему оксидной пленки. Поверхностный слой 2 находится в квазиаморфном состоянии. Затем следует переходная область 3 с особой кластерной структурой. Далее идет область 4 с кристаллической структурой, внутренняя область которой имеет стабильную кристаллическую решетку, присущую микро- и макрообъектам.

Поверхностный слой относится к малоразмерным нанокластерам, свойства которых определяются в основном электронной структурой. Образование этих структур зависит от состояния и соответственно воздействия внешней среды. Полученные результаты позволяют сделать заключение, что обработка поверхности металлов импульсным лазерным излучением в диапазоне формирования цветных оксидных структур позволяет получить квазиаморфный наноструктурный слой. Наночастицы оксидов металлов квазиаморфного слоя могут проявлять уникальные свойства, не только оптические, но и защитные, благодаря своим малым размерам и высокой плотности поверхностных активных центров.

По результатам измерения микротвердости поверхности подложки (участки поверхности, не подвергшиеся лазерному импульсному излучению) и оксидной пленки (таблица 1) можно сделать вывод о том, что полученные при лазерном излучении оксидные структуры повышают поверхностную твердость исследуемых металлических материалов.

Таблица 1

Результаты измерения микротвердости металлических образцов до и после воздействия импульсным лазерным излучением

Материал	Микротвердость подложки, HV	Цветовой оттенок пленки	Микротвердость оксидной пленки, HV
08X13	260	красный	297
12X17	288	красный	314
12X17	288	синий	294
BT1-0	343	синий	611

Если сравнивать полученные результаты с данными авторов, проводивших аналогичные исследования для инструментальных сталей, подвергшихся лазерному излучению с целью повышения поверхностной твердости и износостойкости [2, 3], то можно отметить, что в нашем случае не было обнаружено присутствие в приповерхностных слоях цветных пленок таких фаз, как FeO (вюстит) и Fe₂O₃ (гематит), в то время как в основной своей массе в более глубоких слоях так же подтверждается присутствие Fe₃O₄ (магнетит). Несмотря на варьирование в указанных исследованиях различных интенсивностей лазерного излучения, мы можем отметить, что в данном случае для получения цветного изображения на поверхности изучаемых сталей используются специальные режимы, интенсивность которых в значительной степени отличается от интенсивности, используемой для лазерного излучения с целью поверхностного упрочнения стальной поверхности.

Выводы

1. Микроструктурный анализ образцов показал, что цветные образования, полученные на поверхности исследованных образцов, в соответствии с имеющимися представлениями, являются многослойными оксидными пленками различной толщины и состава.

2. По результатам исследования можно сделать заключение о том, что фазовый состав поверхности образцов сталей 08X13 и 12X17 после лазерной обработки по различным режимам, обеспечивающим различные цветовые оттенки, представлен ферритной (α -фаза) и оксидной (M_3O_4) фазами, при этом появление оксидного слоя со структурой типа M_3O_4 связано с присутствием ферритной фазы на поверхности исследованных образцов. Наличие магнетита в фазовом составе на поверхности стального материала помимо эстетической ценности повышает поверхностную твердость и износостойкость изделия.

3. Рентгеноструктурное исследование поверхности образцов титана BT1-0 выявило наличие оксидов TiO и Ti_2O_3 (образцы синего цвета), TiO и Ti_2O (образцы желтого насыщенного цвета), TiO и Ti_3O (образцы желтого слабо насыщенного цвета). У всех образцов сплава BT1-0 присутствует полный дифракционный спектр α -титана. Наличие оксидов титана в фазовом составе на поверхности сплава BT1-0 помимо эстетической ценности повышает поверхностную твердость и износостойкость изделия.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В37.21.1095.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валиулин А. Лазерная маркировка материалов / А.Валиулин, С.Горный, Ю.Гречко, М.Патров, К.Юдин, В.Юревич // Электроника: НТБ. - 2007. – №3. – С. 16-22.
2. А.Т.Козаков, С.И.Яресько. Исследование методом оже-спектроскопии состава поверхности многокомпонентных сплавов при импульсном лазерном воздействии./Физика и химия обработки материалов. 2010, №3, с.67-73.
3. В.А. Бураков. Особенности упрочнения быстрозакаленных при лазерном облучении сталей. Известия РАН, серия физическая, 2007, том 71 № 5, с. 687-690.

Рецензент: Кириллов Николай Борисович, профессор каф. «Технология конструкционных материалов и материаловедение», д.т.н., ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»