

УДК 533.9.082, 533.922, 533.924, 621.373.8

*К. Ф. ЕРМАЛИЦКАЯ, Н. С. ТАРАСИЮК, Е. С. ВОРОПАЙ, В. В. УГЛОВ*

## **ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СТАЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ ТИТАНОМ И ЦИРКОНИЕМ**

The possibilities of using double-pulse laser atomic-emission spectroscopy for layer-by-layer qualitative analysis of steel samples alloyed by titanium and zirconium have been examined. A new method has been proposed to lower the radiation flux density  $q$  for studies of thin metallic layers – defocusing with respect to the surface. It has been found that treating of surface sample with plasma fluxes changed coatings structure and thickness.

Многокомпонентные функциональные покрытия являются одним из наиболее распространенных способов улучшения поверхностных характеристик металлических изделий. Среди различных технологий изготовления в последнее десятилетие большое распространение получили методы, связанные с плазменной обработкой [1, 2]. Основная область применения таких покрытий – производство промышленных изделий, поэтому важно разработать комплекс методов экспресс-контроля на разных этапах изготовления продукции.

Для исследования состава и структуры функциональных покрытий обычно используются: рентгеноструктурный анализ, электронная Оже-спектроскопия, метод Резерфордского обратного рассеяния [3], растровая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ. Развитие лазеров обеспечило инструментальную базу для еще одного метода изучения тонких слоев многокомпонентных металлических покрытий – лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии (ЛАЭС) [4]. В ее основе – процессы взаимодействия оптического излучения с высокой плотностью потока ( $q \sim 10^8 \div 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>) с поверхностью металла: нагревание, плавление, испарение (абляция), распространение парогазового облака, формирование горячей электрически нейтральной плазмы. Для повышения чувствительности анализа и снижения погрешности было предложено применять в качестве источника возбуждения спектра сдвоенные лазерные импульсы (СЛИ), сдвинутые относительно друг друга во времени [5]. Использование СЛИ приводит к росту интенсивности спектральных линий элементов в несколько раз [6], что вызвано одновременным действием целого ряда механизмов. Основной причиной увеличения эмиссии является то, что большая часть энергии второго импульса идет не на лазерную абляцию вещества образца, а на дополнительное возбуждение атомов, испарившихся в результате первого импульса [7]. Кроме того, на рост аналитического сигнала оказывают влияние прогрев образца первым импульсом и образование у поверхности области с высокой температурой и пониженной плотностью частиц. Комбинация этих факторов приводит к увеличению интенсивности спектральных линий под воздействием СЛИ [6, 7].

Двухимпульсная ЛАЭС обладает целым рядом преимуществ по сравнению со стандартными атомно-эмиссионными методами: высокой локальностью отбора пробы, малым количеством испаряемого излучением вещества, слабой зависимостью процесса лазерной абляции от физико-химических свойств образца, отсутствием предварительной обработки поверхности, постоянной толщиной испаряемого слоя [6].

Целью данной работы было создание методики качественного послойного анализа функциональных покрытий стали методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии.

### Эксперимент

Исследования проводились на лазерном спектрометре LSS-1 производства совместного белорусско-японского предприятия «LOTIS-ТП» (Минск). В качестве источника испарения образца и возбуждения спектров атомов использовалось излучение двухимпульсного Nd:YAG-лазера с активной модуляцией добротности. Основные параметры лазерного излучения: длина волны – 1064 нм, частота следования импульсов – 10 Гц, длительность на полувысоте – 15 нс. Энергия  $E_{\text{имп}}$  10÷60 мДж, временной интервал между СЛИ  $\Delta t = 0\div 100$  мкс (шаг 1 мкс). При фиксированных значениях энергии накачки и межимпульсного интервала энергия обоих импульсов одинакова [6]. Нулевой межимпульсный интервал соответствует одновременному воздействию на поверхность двух лазерных импульсов, что можно рассматривать как одиночный лазерный импульс, мощность которого равна суммарной мощности двоекратных импульсов.

Регистрация эмиссионного спектра исследуемого образца осуществляется синхронно с приходом второго импульса. Излучение плазмы образца с помощью двух ахроматических объективов вводится во входной торец двоекратного световода и направляется в два компактных полихроматора SDH-1, рабочий диапазон первого из них составляет 190÷340 нм, второго – 265÷800 нм. Перестройка спектра осуществлялась микровинтом; ширина регистрируемой спектральной области равнялась 150 нм. Полихроматор SDH-1 представляет собой дифракционный спектрометр, который обеспечивает линейную развертку спектров для системы регистрации, выполненной на базе многоканального 3648-пиксельного детектора TCD1304AP (Toshiba). Прибор подсоединяется к компьютеру с помощью USB-кабеля.

Все эксперименты проводились в атмосфере воздуха при нормальном атмосферном давлении.

Объектом исследования являлись образцы низкоуглеродистой стали Ст3, на которую наносилось покрытие из титана и циркония методом конденсации с ионной бомбардировкой. Исходная сталь подвергалась воздействию совмещенных и одиночных плазменных потоков, формируемых в вакуумно-дуговых разрядах. Ток дуги составлял 100 А, отрицательное опорное напряжение – 120 В, толщина покрытия – единицы микрометров. Полученные системы обрабатывались потоками азотной плазмы (КПП), сформированными в магнитно-плазменном компрессоре, с различным числом плазменных импульсов (от 1 до 5). Длительность воздействия составляла ~ 100 мкс. Эксперименты проводились в режиме «остаточной атмосферы», при котором в предварительно откаченную камеру вводили плазмообразующее вещество – азот – до давления 400 Па. Плотность мощности потока изменялась в диапазоне  $(1,5\div 3,5)\cdot 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>, что было достаточно [7] для расплавления поверхностных слоев и легирования стали материалами покрытия и плазмообразующим веществом (азот) с возможностью образования нитридных фаз, твердых растворов и интерметаллидов [7, 8]. В результате была сформирована многослойная структура толщиной 10÷15 мкм.

### Результаты и их обсуждение

При проведении послойного анализа необходимо соблюдать постоянную толщину слоя. Нахождение глубины лазерного кратера на поверхности образца, а также контроль толщины слоя осуществлялись с помощью микроинтерферометра Линника (МИИ-4).

Количество испаряемого вещества определяется плотностью потока излучения  $q$  на поверхности образца. Величину  $q$  находим следующим образом:

$$q \approx \frac{E_{\text{имп}}}{\tau \cdot S}, \quad (1)$$

где  $E_{\text{имп}}$  и  $\tau$  – энергия и длительность лазерного импульса на полувысоте соответственно,  $S$  – площадь лазерного пятна.

При  $E_{\text{имп}}=60$  мДж  $q \sim 10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup>, а средняя глубина кратера на поверхности после воздействия СЛИ составляет 5 мкм. При проведении послойного анализа функционального покрытия толщина испаряемого слоя не должна превышать 0,2 мкм, что предопределяет необходимость уменьшения плотности потока излучения на поверхности образца. Снижение  $q$  проводилось двумя способами: светофильтры с различными коэффициентами поглощения лазерного излучения помещали в оптическую схему спектрометра LSS-1; расфокусировку луча относительно поверхности проводили путем перемещения образца на предметном столике спектрометра, что увеличивало площадь лазерного пятна.

Использование светофильтров позволяет уменьшить плотность потока на поверхности образца без изменения площади пятна. При этом значительно снижается количество испаренного вещества и падает интенсивность спектральных линий элементов до уровня фона, что не позволяет использовать данный способ снижения плотности мощности в аналитических целях.

При расфокусировке лазерного луча в плазму поступает больше вещества, чем при аналогичной плотности потока с использованием светофильтров, из-за увеличения площади испарения. В зависимости от положения точки фокусировки лазерного луча возможны два вида расфокусировки: положительная и отрицательная (рис. 1).

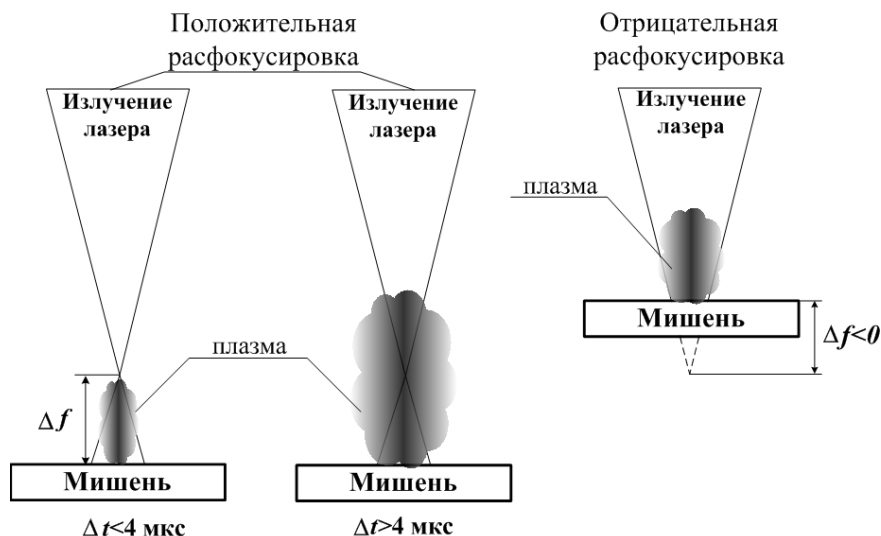


Рис. 1. Схема положительной и отрицательной расфокусировки лазерного излучения относительно поверхности образца

Исследование зависимости интенсивности спектральных линий от параметра расфокусировки  $f$  (расстояние от точки фокуса до поверхности образца) показало, что динамика интенсивности зависит от модуля величины  $f$ , но не от ее знака. При отрицательной расфокусировке почти весь объем плазмы расширяется внутри конуса излучения лазера. При  $f > 0$  лазерный луч сфокусирован в объеме плазмы, при небольших значениях межимпульсного интервала ( $\Delta t < 4$  мкс) плотность испаренного вещества вблизи поверхности велика, поэтому существует вероятность пробоя в воздухе, так называемой лазерной искры [9]. Энергия импульса в этом случае расходуется на дополнительное возбуждение атомов в плазме, а снижение степени деструкции поверхности уменьшает толщину слоя при послойном анализе. Однако при этом падает стабильность условий возбуждения атомов и растет погрешность количественного анализа. Существенное увеличение межимпульсного интервала приводит к тому, что значительная часть испаренного первым импульсом вещества будет находиться вне зоны действия второго импульса, т. е. не будет испытывать дополнительного возбуждения. Таким образом, расфокусировка лазерного луча при проведении послойного анализа может явиться причиной еще одного фактора, влияющего на интенсивность спектральных линий элементов.

Метод расфокусировки лазерного излучения относительно поверхности позволяет снизить плотность потока излучения с  $10^{10}$  до  $2,5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, толщина испаряемого слоя при этом составляет 0,1 мкм. Несмотря на достаточно высокое значение  $q$ , во время лазерного импульса облучаемое покрытие не модифицируется. Это связано с тем, что длительность импульса  $\tau = 15$  нс гораздо меньше времен теплопроводности (единицы микросекунд) и при плотности потока  $> 10^6$  Вт/см<sup>2</sup> вся энергия излучения идет на испарение вещества [10]. При дальнейшем увеличении  $q$  растет температура поверхности, увеличивается толщина расплавленного слоя, в котором начинается процесс взрывного кипения. В результате в плазму поступают не только отдельные атомы вещества, но и капли, максимальный диаметр которых равен толщине расплавленного слоя. При  $q = 10^9$ – $10^{10}$  Вт/см<sup>2</sup> размер выплесков расплава может достигать нескольких (микрометров).

При выборе параметров лазерного излучения необходимо, чтобы в процессе абляции одновременно удовлетворялись следующие условия: минимальная толщина слоя; равномерное испарение со всей облучаемой поверхности без выброса капель, размеры которых больше толщины слоя; максимальная интенсивность спектральных линий элементов, превышающая уровень фона на несколько порядков. Экспериментально было определено, что оптимальными параметрами сдвоенных импульсов для послойного анализа являются: энергия каждого импульса – 60 мДж, межимпульсный интервал – 8 мкс,  $q = 2,5 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>. При этом толщина расплавленного слоя на поверхности составляет 0,05 мкм, что в два раза меньше снимаемого слоя.

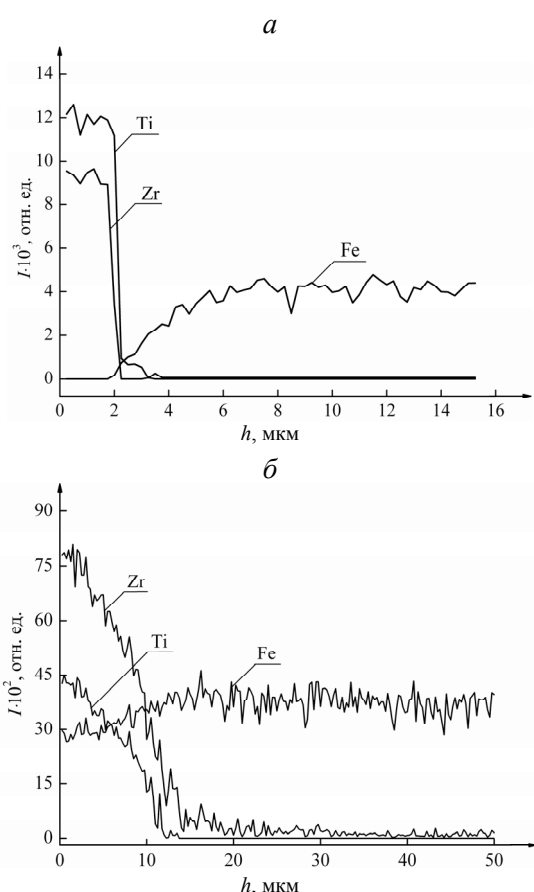


Рис. 2. Динамика интенсивности спектральных линий титана, циркония и железа в функциональном покрытии до обработки образца потоками азотной плазмы (а) и после облучения (б)

соответственно и концентраций циркония к титану в 1,5 раза выше в модифицированном покрытии. Это объясняется различными коэффициентами взаимной диффузии систем железо – титан и железо – цирконий.

Независимость процесса лазерного испарения от физико-химического состава вещества позволяет проводить как качественный, так и количественный послойный анализ различных многокомпонентных покрытий.

\* \* \*

Была разработана схема послойного анализа стали, легированной титаном и цирконием методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии. Предложенный метод уменьшения плотности потока на поверхности путем расфокусировки излучения позволяет удовлетворить одновременно трем требованиям: минимальная толщина слоя; равномерное испарение со всей облучаемой поверхности без выброса капель; максимальная интенсивность спектральных линий элементов, превышающая уровень фона на несколько порядков.

В результате можно сделать вывод, что включение двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии в комплекс методов исследования функциональных покрытий позволит детально изучить процессы, происходящие в стали при легировании ее другими элементами. Кроме того, ЛАЭС может использоваться в качестве самостоятельного метода для определения концентрации элементов на различной глубине покрытия.

1. Tereshin V., Vandura A., Burka O. et al. // Vacuum. 2004. Vol. 73. P. 189.
2. Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. // УФН. 2005. Т. 175. № 5. С. 231.
3. Тарасюк Н.С., Стальмошенко Е.К., Черенда Н.Н. // Сб. докл. Междунар. науч. конф. «ФТТ-2009», Минск, 20–22 окт. 2009 г. Мн., 2009. С. 366.
4. Vadillo J.M., Laserna J. // J. Spectrochim. Acta B. 2004. Vol. 59. № 2. P. 147.
5. Scaffidi J., Cremers D.A., Angel S.M. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Elsevier, 2007. P. 137.
6. Воропай Е.С., Ермалицкая К.Ф., Зажогин А.П. и др. // Вестн. БГУ. 2009. Сер. 1. № 1. С. 14.

Послойный анализ многокомпонентных функциональных покрытий базировался на однозначной линейной зависимости  $I_i$  интенсивности спектральной линии элемента от его концентрации  $C_i$ :

$$I_i = k_1 C_i + k_2, \quad (2)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты. Таким образом, сравнение интенсивностей спектральных линий титана и циркония позволит сделать вывод об их содержании в покрытии. Постоянная толщина слоя при двухимпульсной ЛАЭС также позволяет определять толщину покрытия с абсолютной погрешностью  $\pm 0,1$  мкм (относительная погрешность  $\sim 5\%$ ). Динамика интенсивностей спектральных линий титана, циркония и железа в покрытии толщиной 2 мкм представлена на рис. 2 а.

После обработки функционального покрытия потоками азотной плазмы его толщина  $h = 10 \div 15$  мкм. Повысить толщину испаряемого слоя можно уменьшив расфокусировку лазерного излучения. Увеличение плотности потока излучения приведет к росту интенсивности спектральных линий элементов и, как следствие, к снижению погрешности анализа. Динамика интенсивности спектральных линий Zr, Ti и Fe в покрытии, облученном потоками азотной плазмы, при глубине анализируемого слоя  $h$  показана на рис. 2 б. Толщина функционального покрытия в результате термодиффузии возросла до 12 мкм, и оно стало трехкомпонентным: Zr – Ti – Fe. Изменилось и взаимное содержание элементов в верхних 3 мкм. Отношение интенсивностей спектральных линий, а

7. Углов В.В., Черенда Н.Н., Тарасюк Н.С. и др. Физика и химия обработки материалов. 2007. № 1. С. 217.
8. Углов В.В., Тарасюк Н.С., Черенда Н.Н. и др. Сб. докл. Междунар. науч. конф. «ФТТ-2007», Минск, 23–26 окт. 2007 г. Мн., 2007. С. 169.
9. Райзер Ю.П. Лазерная искра и распространение разрядов. М., 1974.
10. Анисимов С.И., Лукьянчук Б.С. // УФН. 2002. Т. 172. № 3. С. 301.

Поступила в редакцию 03.05.10.

**Ксения Федоровна Ермалицкая** – аспирант кафедры лазерной физики и спектроскопии. Научный руководитель – Е.С. Воропай.

**Надежда Сергеевна Тарасюк** – аспирант кафедры твердого тела. Научный руководитель – В.В. Углов.

**Евгений Семенович Воропай** – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой лазерной физики и спектроскопии.

**Владимир Васильевич Углов** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры твердого тела.