

кристалла Er,Yb:YGSO как лазерной среды на область спектра 1,5–1,6 мкм. Полученные результаты показали, что кристалл Er,Yb:YGSO является перспективным для использования в качестве активной среды лазеров спектрального диапазона 1,5–1,6 мкм.

Литература

1. Eye-safe 1.55 μm passively Q-switched Er,Yb:GdAl₃(BO₃)₄ diode-pumped laser / K. N. Gorbachenya [et al.] // *Optics Lett.* – 2016. – Vol. 41. – P. 918–921.
2. Tunable and efficient diode-pumped Yb³⁺:GYSO laser / J. Du [et al.]. – *Opt. Express.* – 2006. – Vol. 14. – P. 3333.

УДК 533.9.082, 533.922, 533.924, 621.373.8

ПОСЛОЙНОЕ СКАНИРОВАНИЕ РЖАВЧИНЫ С МИКРОНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ СЛОЯ ДВУХИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЕКТРОМЕТРОМ ЛАЭМС Ермалицкая К.Ф.

*Белорусский государственный университет
Минск, Республика Беларусь*

Аннотация. Разработан метод послойного качественного и количественного исследования ржавчины на изделиях из сплавов на основе железа методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии с помощью спектрометра ЛАЭМС. Использование метода отрицательной расфокусировки для снижения плотности мощности лазерного излучения и, соответственно, толщины испаряемого слоя, дает возможность проводить сканирования ржавчины с микронным разрешением. Двухимпульсное лазерное возбуждение обеспечивает высокое отношение сигнал/шум, а, следовательно, и чувствительность определения концентрации примесей при снижении плотности мощности.

Ключевые слова: лазерная абляция, двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, послойное сканирование.

LAYERWISE RUST SCANNING WITH MICRON RESOLUTION BY DOUBLE-PULSE LASER SPECTROMETER LAEMS Ermalitskaia K.

*Belorussian State University
Minsk, Republic of Belarus*

Abstract. New method for layerwise qualitative and quantitative rust analysis on surface of iron-based alloys using double pulse laser atomic emission spectrometer LAEMS is suggested. Using negative defocusing of laser beam technique for lowering of flux density and thickness of evaporated layer one can perform depth scanning of rust with micron resolution. Double pulse laser excitation provides high signal/noise ratio and consequently high sensitivity of impurities concentration definition.

Key words: laser ablation, double pulse laser atomic emission spectroscopy, layerwise scanning.

*Адрес для переписки: Ермалицкая К.Ф., ул. Бобруйская, 5, Минск 220006, Республика Беларусь
e-mail: ermalskaia@gmail.com*

Введение. Одним из наиболее важных преимуществ лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии является возможность проведения исследования без предварительной подготовки поверхности, так как программным обеспечением спектрометров предусмотрена возможность проводить предварительную абляцию поверхности без регистрации аналитических спектров. В большинстве случаев эмпирически определяется число таких «предимпульсов», чтобы с одной стороны исключить из рассмотрения данные относящиеся к окислам, нитридам и загрязнениям на поверхности, а с другой стороны не проводить абляцию со дна кратера, длина которого превышает его диаметр. В противном случае, абляционная плазма будет конденсироваться на стенках, не достигая поверхности и не давая адекватного вклада в аналитический сигнал.

В большинстве случаев, соединения на поверхности образца, являются лишь «досадным препятствием» при проведении исследования.

Однако, анализ ржавчины, патины и других молекулярных соединений дает возможность судить как о качестве сплава, так и об условиях хранения образца. Особый интерес представляет в этом случае ржавчина, так как, по сравнению с патиной, она более неоднородна и может проникать вглубь образца на неограниченную глубину.

Целью данной работы является создание аналитической методики послойного исследования с микронным разрешением ржавчины методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре ЛАЭМС с управлением толщиной испаряемого слоя с помощью отрицательной расфокусировки.

Лазерный спектрометр ЛАЭМС. Исследования проводились на лазерном двухимпульсном атомно-эмиссионном спектрометре ЛАЭМС (производства кафедры лазерной физики и спектроскопии физического факультета БГУ) [1]. Основные параметры ЛАЭМС:

- источник возбуждения плазмы – двухимпульсный Nd:YAG-лазер с диодной накачкой, с частотой повторения импульсов $f_l = 10$ Гц и длиной волны $\lambda = 1064$ нм;

- длительность импульсов $t_l \approx 10$ нс;

- межимпульсный интервал $\Delta t = 0$ –100 мкс (шаг 1 мкс);

- диапазон анализируемых длин волн $\Delta\lambda = 260$ –760 нм;

- энергия лазерного импульса $E_{\text{имп}} = 10$ –100 мДж.

Специализированное программное обеспечение спектрометра ЛАЭМС позволяет задавать следующие параметры:

- режим одиночных (временной сдвиг между импульсами 0 мкс, т.е. оба импульса воздействуют на поверхность образца одновременно) и сдвоенных лазерных импульсов (временной интервал между импульсами может изменяться в пределах от 1 до 100 мкс с шагом 1 мкс). Следует отметить что при использовании ЛАЭМС переход от одиночных к сдвоенным лазерным импульсам происходит без изменения суммарной энергии и мощности излучения;

- количество импульсов в точку, при этом можно дополнительно задавать количество импульсов преобжига – импульсов, которые воздействуют на поверхность перед основными, но спектр от них не регистрируется. Использование импульсов преобжига необходимо при исследовании образцов, поверхность которых покрыта видимыми загрязнениями, окислами, ржавчиной, патиной;

- энергию сдвоенных лазерных импульсов и частоту их следования;

- программное обеспечение позволяет перемещать предметный столик с закрепленным образцом в двух плоскостях (вверх-вниз, влево-вправо). Режим «микроскоп» в совокупности со светодиодной подсветкой и прицельным лазером позволяет точно определить метод воздействия лазерного излучения на образец, что является необходимым при исследовании готовых промышленных изделий, предметов искусства и артефактов, ювелирных изделий, образцов, размеры которых не превышают нескольких мм.

Деструкцию поверхности образца контролировали с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4.

Исследование ржавчины с помощью лазерного спектрометра ЛАЭМС. На первом этапе были экспериментально определены оптимальные параметры лазерных импульсов, обеспечивающие максимальную интенсивность примесей в железных сплавах: энергия сдвоенных лазерных импульсов – 100 мДж, временной интервал между сдвоенными импульсами – 8 мкс (по сравнению с интервалом 0 мкс, интенсивность спектральных линий хрома возросла в 12 раз, никеля в 8 раз,

марганца в 9 раз). С помощью микроинтерферометра Линника была определена толщина слоя железных сплавов, испаряемого лазерными импульсами с данными параметрами – она составила 3 мкм. Однако, такой шаг послойного сканирования может быть слишком большим для исследования ржавчины по глубине. Для снижения толщины испаряемого лазерными импульсами слоя было предложено использовать метод расфокусировки, который уменьшает глубину абляции за счет снижения плотности мощности на поверхности (рис. 1) [2]. Расфокусировка лазерного луча осуществляется механическим смещением образца относительно точки фокуса лазерного луча (навстречу лучу – отрицательная, от точки фокуса – положительная расфокусировка).



Рисунок 1 – Схематическое изображение различных схем фокусировки лазерного луча относительно поверхности объекта

Анализ зарегистрированных спектров совместно с контролем деструкции поверхности с помощью микроинтерферометра Линника, показал, что как при отрицательной, так и при положительной расфокусировке существует возможность снизить толщину испаряемого слоя до 1 мкм, при этом относительная интенсивность спектральных линий хрома, никеля, марганца превышает уровень фона в 5 раз ($\Delta f = 5$ см). При дальнейшем сдвиге образца от точки фокуса можно достичь и субмикронного разрешения слоя, однако при этом интенсивность спектральных линий примесей будет находиться на уровне фона и исследование можно проводить исключительно по спектральным линиям железа. В таком случае, невозможно проводить количественный анализ ржавчины, однако появляется возможность изучить неоднородность гидроксида железа – периодическое падение интенсивности спектральных линий будет указывать на наличие в ржавчине пор и каверн, послойное же сканирование позволит оценить их размеры и количество.

Результаты полученные при положительной и отрицательной расфокусировке совпадают, однако для создания аналитической методики была выбрана отрицательная, чтобы избежать возможного формирования «лазерной искры», когда абляционная плазма может вступать во взаимодействие с лазерным лучом в точке фокуса при положительной расфокусировке. Следует отметить, что такая ситуация не наблюдалась ни в одном из экспериментов.

Для проведения исследования были выбраны три образца с различной степенью покрытия поверхности ржавчиной: 1 – визуально тонкий слой гидроксида железа с небольшими пятнами серого цвета, относящиеся к неповрежденному металлу; 2 – визуально толстый однородный слой рыже-коричневого цвета; 3 – неоднородная рыже-коричневая поверхность с ярко выраженным рельефом.

Толщина ржавчины для каждого образца определялась по изменению относительной интенсивности спектральных линий хрома, никеля, марганца и железа при послойной двухимпульсной лазерной абляции. При достижении неповрежденного сплава интенсивность спектральных линий всех элементов увеличивалась и становилась более стабильной (колебания не превышали 3 %). Динамика интенсивности спектральной линии марганца 482 нм по глубине для всех трех образцов приведена на рис. 2.

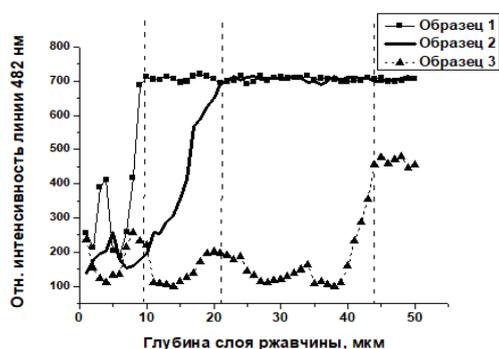


Рисунок 2 – Динамика интенсивности спектральной линии марганца 482 нм по глубине ржавчины для трех исследованных образцов с различной степенью поражения

Из приведенных на рис. 2 данных можно сделать вывод от толщине слоя гидроксида железа на поверхности исследуемых образцов: 9–10 мкм, 22–23 мкм, 44–45 мкм. Следует однако отметить, что в третьем образце толщина ржавчины как визуально, так и измеренная в результате эксперимента существенно отличались – от 40 до 61 мкм. При увеличении толщины ржавчины возрастает и ее неоднородность – появляются полости размером от 2 мкм при толщине ржавчины 10 мкм, до 5 мкм при глубине 50 мкм.

Были разработаны методики послойного количественного анализа образцов методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре ЛАЭМС. Для этого было проведена регистрация спектров стандартных образцов сталей и чугунов при аналогичных параметрах сдвоенных лазерных импульсов, построены градуировочные графики, рассчитаны коэффициенты корреляции (они оказались в диапазоне 0,82–0,87 для различных спектральных линий хрома, никеля, марганца).

Проведенный количественный анализ показал, что содержание хрома, никеля и марганца суще-

ственно снижено в ржавчине, по сравнению с основным материалом образца – в среднем в 7 раз для Mn, в 4 раза для Cr, в 3,5 для Ni. Однако концентрация элементов в ржавчине не является постоянной – наибольшее отличие имеет место на поверхности и оно практически исчезает с глубиной по мере приближения к неповрежденному металлу.

Для более детального исследования размеров образующихся полостей внутри ржавчины было проведено послойное двухимпульсное лазерное сканирование с отрицательной расфокусировкой с $\Delta f = 8$ мкм. Толщина слоя вещества, испаряемого при этом за 1 сдвоенный импульс составила 0,3 мкм. При этом плотности мощности лазерного излучения оказывается недостаточно для получения хорошего значения сигнал/шум для спектральных линий хрома, никеля и марганца, и анализ следует проводить на основании динамики интенсивности спектральных линий железа, что делает невозможным создание методики количественного анализа ржавчины с субмикронным разрешением слоя.

Проведенное исследование ржавчины по глубине при отрицательной расфокусировке с $\Delta f = 8$ мкм показало, что при толщине гидроксида железа 50 мкм полости в ржавчине начинают появляться уже на расстоянии 4 мкм от неповрежденного металла, однако на таком расстоянии их размер не превышает 1–1,5 мкм. При движении от чистого металла размер полостей возрастает до 5 мкм по глубине и продольного размера 10–15 мкм. При этом увеличивается и количество образующихся полостей.

Двухимпульсный лазерный атомно-эмиссионный метод анализа с микронным разрешением может быть использован не только для исследования ржавчины, но и при анализе патины и окалины. Однако в каждом конкретном случае необходимо определять толщины испаряемого сдвоенными лазерными импульсами металла-основы.

Выводы. Разработанная методика качественного и количественного послойного сканирования ржавчины на спектрометре ЛАЭМС, позволила исследовать стальные образцы с различной степенью повреждения поверхности с микронным разрешением. Определено, что при визуально значительном слое гидроксида железа – ржавчина неоднородна, как по структуре – внутри есть полости размер которых увеличивается до 5 мкм при толщине повреждения – 50–70 мкм, так и по содержанию примесей – концентрация марганца снижается в 7 раз, хрома в 4 раза, никеля в 3,5 раза по сравнению с исходным образцом.

Литература

1. Лазерный атомно-эмиссионный спектрометр с ахроматической оптической системой. / Е. С. Воробей [и др.] // ЖПС. – 2021. – Т. 88, № 3. – С. 486–492.
2. Ермалицкая, К.Ф. Управление плотностью мощности лазерного излучения при двухимпульсной лазерной абляции металлов / К. Ф. Ермалицкая // Мат. 14 научн.-технич. конфер. «Приборостроение 2021». – 2021.