

В. П. ВЕЙКО, С. Г. ГОРНЫЙ, Г. В. ОДИНЦОВА, М. И. ПАТРОВ, К. В. ЮДИН

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОЦВЕТНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ЕЕ ЛАЗЕРНОМ ОКИСЛЕНИИ

Экспериментально и теоретически исследован процесс формирования цветных оксидных пленок на поверхности нержавеющей стали в результате воздействия излучения лазера ИК-диапазона. Предложен способ выбора параметров лазерного излучения, влияющих на цвет металлической поверхности при изменении времени экспозиции или мощности излучения.

Ключевые слова: взаимодействие излучения с веществом, лазер, абляция, оксиды, тонкие пленки.

Введение. Возможности лазерной маркировки и гравировки (информационные, декоративные и художественные) поверхности металлических изделий могут быть существенно расширены, если высокую разрешающую способность и точность изображения, гибкость, оперативность и простую перестройку, бесконтактность и минимальное деформирующее воздействие на деталь, высокую износостойкость изображения дополнить возможностью управления цветом наносимого изображения.

Такая „цветная“ версия метода лазерной маркировки и гравировки может быть полезна, в частности, в промышленном производстве (нанесение цветных логотипов на выпускаемую продукцию с целью исключения возможности подделки), в рекламном бизнесе (сувенирная продукция, визитки, шильдики, панели приборов), в ювелирном производстве, декоративно-прикладном искусстве и т.п. Примером может служить эффект окисления металлов на воздухе при нагревании. При окислении наблюдается образование „цветов побежалости“, каждый из которых соответствует определенному (одному из возможных) окислу данного металла. Лазерное импульсное нагревание предоставляет уникальную возможность управления геометрической структурой (топологией) образующихся окислов и степенью окисления металлов, что в принципе позволяет создавать полноцветное изображение на металлических поверхностях.

Целью настоящей работы являлось исследование механизмов и оптимизация режимов управляемого формирования на металлической поверхности цветных оксидных изображений.

Экспериментальное оборудование и методика эксперимента. Для проведения экспериментов по воздействию излучения на металлические поверхности использовалась установка „МиниМаркер™-М10“ [1], построенная на основе волоконного лазера с диодной накачкой и акустооптической модуляцией добротности на длине волны $\lambda=1,07$ мкм. Установка работает в импульсно-периодическом режиме с длительностью импульсов $\tau=100$ нс, частотой следования $f=10—100$ кГц и энергией $J=0,01—0,5$ мДж.

На металлическую поверхность образца лазерное излучение проецировалось в круглое пятно диаметром около $d=50$ мкм с относительно резким краем и равномерным распределением интенсивности, с плотностью мощности $q=(0,1—1,8) \cdot 10^8$ Вт/см². Для формирования элемента изображения применялось построчное сканирование поверхности образца пучком лазерного излучения со скоростью $V=1—250$ мм/с и шагом строк сканирования около 50 мкм. Сканирование осуществлялось при помощи двухосевого гальванометрического сканатора, входящего в состав установки. Энергия и средняя мощность лазерного излучения измерялись при помощи пироэлектрического приемника PE-25

(OPHIR Opt.). В качестве образцов были выбраны шлифованные пластины нержавеющей стали размером 10×10×2 мм. Облучение образцов проводилось при нормальных лабораторных условиях на воздухе.

В установке „МиниМаркер™-M10“ средняя мощность лазерного излучения и продолжительность воздействия на образец определяются частотой следования импульсов и скоростью сканирования. В различных условиях воздействия поверхность образца приобретала цвет от светло-фиолетового до темно-красного.

При исследовании использовались методы:

- оптической микроскопии (микроскоп Zeiss Axio Imager A1M),
- профилометрии (профилометр Hommel Tester 8000),
- спектрофотометрии (микроскоп-спектрофотометр МСФУ-К),
- микрорамановского рассеяния (рамановский спектрометр Renishaw InVia).

Феноменологическая модель процесса. Структура образующихся на поверхности металла или сплава оксидных пленок определяется термодинамическими и кинетическими процессами, в том числе температурой и продолжительностью нагрева. Известно, например, что при снижении температуры, но с повышением времени нагрева возможно образование той же оксидной пленки, что и при большей температуре нагрева, но при меньшем времени воздействия [2].

Особенности процесса лазерного нагревания поверхности стали в приведенных условиях могут быть проанализированы в рамках одномерной задачи теплопроводности [3], поскольку диаметр облучаемой области $d=50$ мкм существенно больше глубины проникновения теплового потока в глубь образца в течение лазерного импульса $\sqrt{a\tau} = 1,4$ мкм, $d \gg 2\sqrt{a\tau}$, где a — коэффициент температуропроводности (для нержавеющей стали $a=0,21$ см²/с).

С учетом одномерности процесса для определения температуры поверхности образца можно рассмотреть процесс облучения сканирующим пучком лазера следующим образом. Область поверхности образца характерного размера d подвергается воздействию n импульсов, которые лазер генерирует с частотой f в течение времени смещения сканирующего пучка лазерного излучения на расстояние, равное d , при скорости сканирования V . Таким образом, имеем:

$$n = fd/V, \quad (1)$$

тогда можно считать, что элемент поверхности образца диаметром d подвергается воздействию серии импульсов лазерного излучения общей длительностью d/V со скважностью $(f\tau)^{-1}$.

В соответствии с исследованием [4] относительное изменение температуры поверхности T_0 образца в центре зоны при воздействии одного импульса может быть записано в виде

$$T_0 = \frac{2q(1-R)\sqrt{a\tau}}{\sqrt{\pi k}}, \quad (2)$$

где $k=74,4$ Вт·м⁻¹·К⁻¹ — коэффициент теплопроводности нержавеющей стали, R — коэффициент отражения лазерного излучения от поверхности образца.

Остаточная температура поверхности образца после воздействия $(m-1)$ -го импульса серии с учетом выполнения условия (1) будет следующей:

$$T_m = T_0 \sqrt{f\tau} \sum_{n=1}^{m-1} \sqrt{\frac{1}{n}}. \quad (3)$$

Проведенные эксперименты показали, что возникновение одного и того же цвета (воспринимаемого невооруженным глазом) оксидных пленок на поверхности образца возможно

при различных режимах облучения. Для получения определенного цвета оксидной пленки, т.е. для активации некой окислительной реакции, необходимо достичь соответствующей пороговой величины плотности мощности лазерного излучения, а в конечном итоге — необходимой температуры поверхности. С другой стороны, важным фактором процесса является время воздействия лазерного излучения, или время нагрева поверхности, вследствие резкой нелинейной зависимости скорости роста оксидных пленок от температуры [2]. Параметром, характеризующим образование оксидной пленки той или иной структуры и цвета, должна являться некая интегральная характеристика, учитывающая температуру поверхности образца, создаваемую воздействием серии импульсов, и общее время нагрева.

Для оценки интегрального эффекта воздействия (окисления) с учетом одномерного процесса можно предложить следующую полуэмпирическую температурно-временную комбинацию Φ :

$$\Phi \approx \Phi_1 + \Phi_2, \quad (4)$$

где $\Phi_1 = T_0 N \tau$ — примерное (без учета теплопроводности) время поддержания температуры T_0 в течение времени воздействия, $\Phi_2 = T_0 \sqrt{f \tau} N \tau$ соответствует эффекту накопления тепла от предыдущих импульсов. Таким образом, в общем случае: $\Phi \approx T_0 N \tau (1 + \sqrt{f \tau})$.

Если частота обратно пропорциональна импульсной мощности, как в „МиниМаркере™-М10“, комбинация (4) преобразуется к виду

$$\Phi \approx T_0 N \tau + \frac{1}{f} \sum_{m=1}^n T_m. \quad (5)$$

Расчеты, проведенные для большого количества экспериментов, показывают, что каждому цвету оксидных пленок, образующихся на поверхности образцов, соответствует определенное значение параметра Φ .

В ходе экспериментов было также отмечено, что поверхности одинакового цвета получаются при одном и том же значении коэффициента перекрытия S :

$$S = d - l = d - \frac{V}{f}, \quad (6)$$

где l — расстояние между центрами двух соседних пучков.

На рис. 1 проиллюстрирована роль перекрытия при выборе режимов лазерного излучения: a — нулевое перекрытие; b — трехкратное.

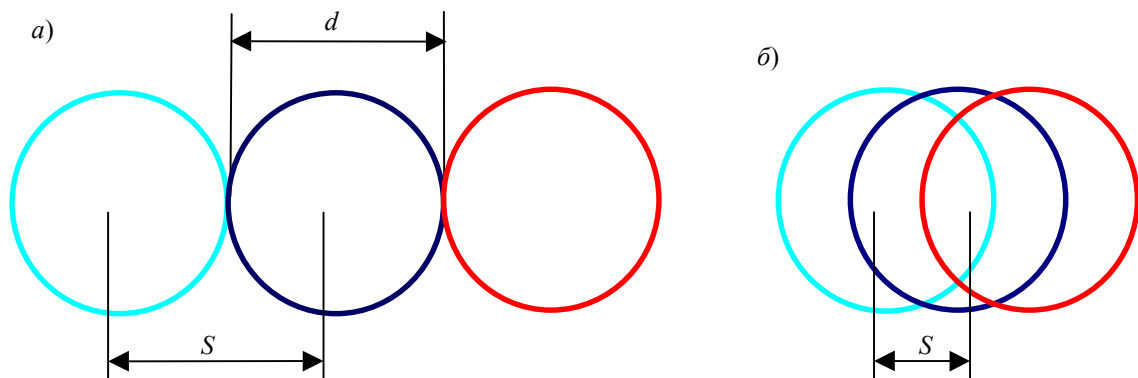


Рис. 1

Таким образом, коэффициент перекрытия — это второй параметр, который явным образом влияет на цвет образца. Результаты расчетов по формулам (1)—(5), проведенные для

режимов облучения образцов из нержавеющей стали, сведены в таблицу. В проведенных расчетах розовому, голубому и коричневому цвету соответствовал относительный разброс величины Φ не более 5 % и S не более 0,1 %.

Цвет поверхности образца	P , Вт	V , мм/с	f , кГц	Φ , К·с	S , мкм	$\Delta\Phi$, %	ΔS , %
Розовый	5	30	90	22,7	49,67	0,17	0,06
	5	30	99	22,74	49,7		
Голубой	6	60	70	9,15	49,1	9,5	0,2
	5	50	60	10,11	49,2		
Светло коричневый	9	150	30	3,11	45	1,9	0
	5	100	20	3,17	45		

Экспериментальные результаты. При воздействии сканирующего излучения лазера однородный цвет поверхности наблюдался невооруженным глазом на всем поле облученного образца. В результате микроскопического исследования модифицированной поверхности образца была установлена неоднородность окраски образованных оксидных пленок, аналогичная полученной в работе [5]. Например, поверхность розового цвета была образована оксидными пленками голубого цвета на дне кратера и ярко-розового — ближе к краю кратера. Тем не менее многократные эксперименты показали воспроизводимость наблюдаемого невооруженным глазом цвета модифицированной поверхности.

Чтобы доказать идентичность двух полученных цветов при разных режимах обработки, но с одинаковыми параметрами Φ и S , была исследована шероховатость облученных поверхностей R_a , сняты их спектры отражения R (рис. 2) и изучены их микрофотографии (рис. 3 — см. 3-ю полосу обложки). Рис. 2, а: $V = 30$ мм/с, $P = 5$ Вт, 1 — $f = 99$ кГц, 2 — 90 кГц; б: 1 — $f = 20$ кГц, $V = 100$ мм/с, $P = 5$ Вт, 2 — $f = 30$ кГц, $V = 150$ мм/с, $P = 9$ Вт. Рис. 3, а: $f = 90$ кГц, $V = 30$ мм/с, $P = 5$ Вт, $R_a=0,21$; б: $f = 99$ кГц, $V = 30$ мм/с, $P = 5$ Вт, $R_a=0,22$; в: $f = 30$ кГц, $V = 150$ мм/с, $P = 9$ Вт, $R_a=4,9$; г: $f = 20$ кГц, $V = 100$ мм/с, $P = 5$ Вт, $R_a=5,2$.

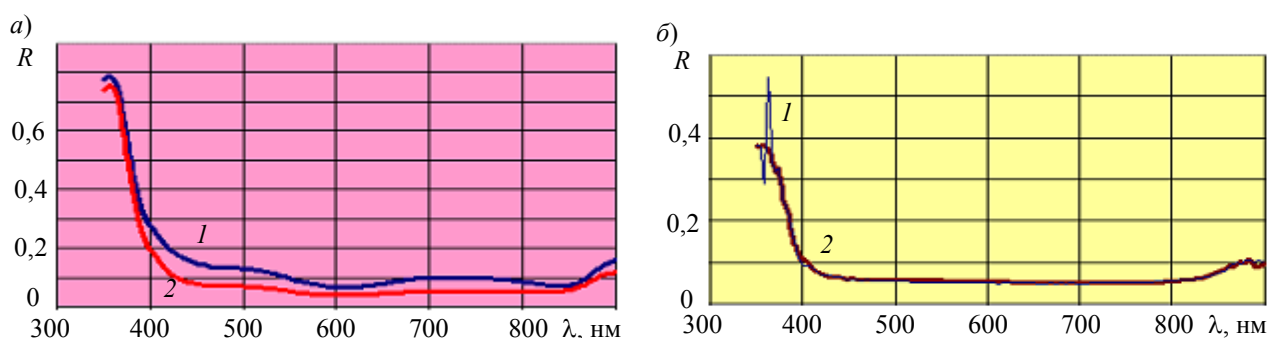


Рис. 2

Как видно из рис. 2 и 3, образцы, обработанные при одинаковых значениях Φ и S , но разных P , V и f , имеют схожий цвет поверхности. Из многочисленных экспериментов следует, что чем меньше разброс величины Φ и S , тем более близки результаты воздействия при различной шероховатости поверхности, спектры отражения и визуально воспринимаемый цвет микроскопической поверхности.

Чтобы доказать, что цвет поверхности обусловлен появлением тонких диэлектрических пленок, было измерено рамановское рассеяние на микрорамановском спектрометре Renishaw InVia. На рис. 4 приведен пример спектра рамановского рассеяния (Ω) при $P = 9$ Вт, $V = 30$ мм/с, $f = 99$ кГц; A — относительный отсчет. Предварительно установлено, что максимум соответствует буро-красному оксиду железа Fe_2O_3 . Этот максимум присутствует во всех образцах при различных параметрах P , V и f .

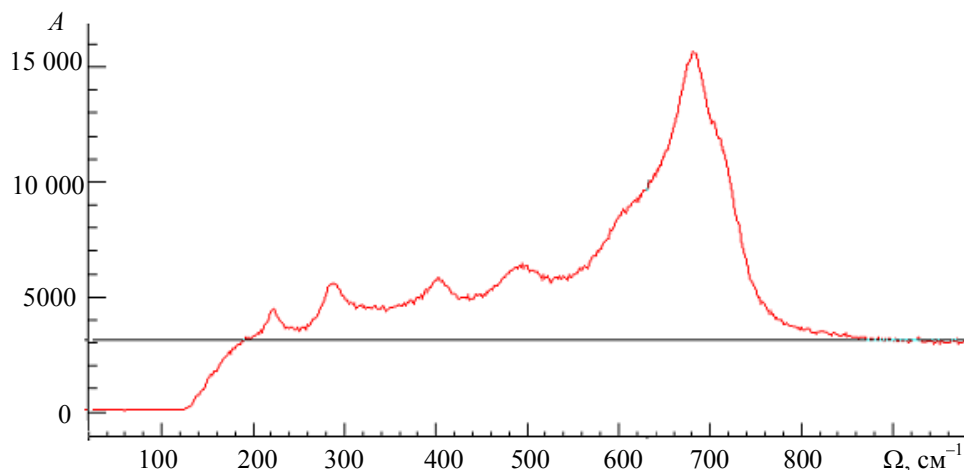


Рис. 4

Выводы и рекомендации. Проведенные эксперименты подтверждают возможность управления цветом изображения на поверхности нержавеющей стали, полученного в результате окисления металла под действием лазерного излучения. Несмотря на сложную микроструктуру поверхности цвет образцов имеет однородный (для невооруженного взгляда) оттенок на большом поле маркировки (до 100×100 мм).

Эффект окрашивания поверхности металла при воздействии лазерного излучения может быть вызван двумя процессами. Наиболее вероятным является образование тонких диэлектрических пленок, скорее всего оксидных, как следует из рамановских спектров рассеяния облученной поверхности, хотя, в принципе, не исключено также образование нитридов и других соединений. Для стали различия в составе, влияющие на цвет оксидной пленки, определяются в основном процентным содержанием оксидов железа — FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Появление тонких диэлектрических пленок, безусловно, является главной причиной окрашивания гладкой поверхности. Однако при реальных значениях плотности световых потоков сканирование лазерным пучком приводит к образованию на краях зоны валика и других следов застывшего расплава, что вызывает появление регулярной шероховатости поверхности. Об этом свидетельствует также влияние коэффициента перекрытия S на результат воздействия. Поэтому необходим также анализ влияния дифракционных эффектов на цвет изображения.

Результаты исследований показали, что для получения на поверхности нержавеющей стали изображения определенного цвета необходимо выбирать режим работы установки таким образом, чтобы обеспечить соответствующее значение параметра Φ с разбросом не более 5 % и перекрытия S — с погрешностью менее 0,1 %.

Отметим, что для получения устойчивых однородных цветовых покрытий необходима стабилизация параметров лазерного излучения. Результаты воздействия могут зависеть от шероховатости поверхностей образца, изготовленных из одного и того же материала. На образование цвета также заметно влияют влажность и температура окружающей среды.

Следует также отметить, что возможно получение цветных оксидных пленок под действием как импульсного, так и непрерывного лазерного излучения, и на других металлических поверхностях, например — титане, цирконии и др. Протекающие при этом физико-химические процессы и технологические особенности в целом схожи с описанными в настоящей статье.

Авторы выражают большую благодарность за помощь в проведении экспериментов сотрудникам компании „Лазертех“, в особенности М. Прохорову, а также сотрудникам СПбГУ ИТМО А. Откеевой, О. Юльметовой, Э. Агееву и А. Петрову.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 09-02-01065а и государственного контракта № П1134.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. МиниМаркер // Лазерный центр. [2004—2010] [Электронный ресурс]: <<http://www.newlaser.ru/laser/lc/minimarker.php>>.
2. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. М.: Металлургия. 1969. Т. 2. 444 с.
3. Горный С. Г., Григорьев А. М., Патров М. И., Соловьев В. Д., Туричин Г. А. Специфика поверхностной обработки металла сериями лазерных импульсов наносекундной длительности // Квант. электрон. 2002. № 10(32). С. 929—932.
4. Veiko V. P., Metev S. M. Laser assisted microtechnology. Heidelberg: Springer. Verlag, 1994.
5. Алексеев С. Б., Орловский В. М. и др. Формирование микроскопических цветных оксидных точек на поверхности титановой фольги при воздействии лазерного излучения // Квант. электрон. 2003. № 12(33). С. 1101—1106.

Сведения об авторах**Вадим Павлович Вейко**

— д-р техн. наук, профессор; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения; зав. кафедрой; E-mail: veiko@lastech.ifmo.ru

Сергей Георгиевич Горный

— канд. техн. наук; ООО „Лазерный Центр“, Санкт-Петербург; директор; E-mail: sgorny@newlaser.ru

Галина Викторовна Одинцова

— Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра твердотельной оптоэлектроники; инженер; E-mail: ogv-r@yandex.ru

Михаил Иванович Патров

— ООО „Лазерный Центр“, Санкт-Петербург; инженер; E-mail: Michael.Patrov@mail.ioffe.ru

Константин Владимирович Юдин

— ООО „Лазерный Центр“, Санкт-Петербург; главный технолог; E-mail: nepalec@yandex.ru

Рекомендована
программным комитетом Конференции

Поступила в редакцию
08.09.10 г.