09

Окрашивание поверхности металлов под действием импульсного лазерного излучения

© Д.Н. Антонов,¹ А.А. Бурцев,^{1,2} О.Я. Бутковский^{1,2}

¹ Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, 600000 Владимир, Россия ² Финансовый университет при правительстве РФ (Владимирский филиал), Владимир, Россия e-mail: dimas_post@inbox.ru

(Поступило в Редакцию 14 ноября 2013 г.)

Исследованы режимы воздействия лазерного излучения наносекундной длительности для получения цветных изображений на поверхности нержавеющей стали и титана при лазерной гравировке. Экспериментальным путем найдены параметры излучения, соответствующие спектру образуемых цветов на поверхности образца. Проведен спектральный анализ области воздействия и исследован рельеф методом зондирующей микроскопии. Обнаружен сложный рельеф поверхности после воздействия излучения, что говорит о присутствии нескольких оптических явлений, отвечающих за цвет поверхности в результате лазерной гравировки.

Введение

Из существующих на сегодняшний день способов нанесения изображения на поверхность материала лазерная маркировка является наиболее современным и технологичным методом, который позволяет наносить изображения на любые материалы с высокой точностью без механического воздействия [1]. С помощью лазерного луча по заданной в программе траектории наносится изображение на поверхность, путем лазерной модификации небольшого слоя материала. Этот процесс вызывает локальный разогрев, плавление и частичное испарение материала в области, ограниченной размерами пятна излучения. Также размеры пятна обусловливают высокую степень разрешения при лазерном воздействии на маркируемое изделие. Именно поэтому методы лазерной гравировки и маркировки нашли широкое применение в разных отраслях промышленности, начиная с пищевой и ювелирной и заканчивая авиастроительной и атомной [2].

Единственным недостатком, ограничивающим более широкое применение метода, является плохая предсказуемость получаемого в результате облучения цвета.

В работе сделана попытка экспериментально исследовать условия получения того или иного цвета на поверхности нержавеющей стали и титана.

Механизмы образования цвета при лазерном воздействии

Одним из механизмов образования цвета считается образование оксидных пленок металлов [2].

Формирование оксидных пленок на поверхности металлов обеспечивается за счет теплового воздействия лазерным излучением. Процесс роста тонких пленок зависит от многих параметров как параметров лазерного излучения, так и свойств металла и обрабатываемой поверхности. При изменении параметров лазерного излучения можно контролировать процесс получения оксидных пленок различной толщины, что непосредственно определяет структуру и свойства этих пленок. При формировании оксидных пленок различной толщины на поверхности металлов можно наблюдать так называемые цвета побежалости. Образование цветов побежалости зависит от температуры нагрева поверхности и ее состояния при воздействии лазерного излучения. Разные металлы при одной и той же температуре воздействия могут образовывать на своей поверхности цвета различных оттенков, поскольку формирование оксидной пленки зависит от состава металла. Также важно учитывать и толщину металла, так как большую роль играет теплоотвод. Тонкие цветные пленки можно наблюдать только на некоторых металлах, как правило, нержавеющей стали, титане, цирконии [3].

Воздействие на поверхность многокомпонентных сплавов на основе железа лазерного излучения при облучении на воздухе приводит к перераспределению легирующих элементов по глубине, изменению состава поверхности и образованию в зоне лазерного воздействия оксидных пленок металлов [4], которые, как считается, определяют цвет обрабатываемой поверхности.

В работе исследования по лазерной маркировке на поверхности металлов проводились с использованием лазерного излучения наносекундной длительности.

В основу механизма получения цветов было положено появление цветов побежалости, которые определяются просвечивающими пленками окислов. Сам цвет на поверхности металла при лазерной маркировке образуется за счет явления интерференции в тонких пленках окислов. Следует отметить, что условия получения окисных пленок при лазерном воздействии отличаются тем, что нагрев происходит в очень малой области.

Эксперименты по исследованию условий получения того или иного цвета на поверхности нержавеющей стали и титана при лазерном воздействии

В работе эксперименты по лазерной маркировке проводились с помощью лазерной установки, построенной на базе волоконного импульсного иттербиевого лазера. Основные характеристики используемого лазера: длина волны излучения $1.06 \,\mu$ m, средняя мощность излучения порядка 10 W, энергия в одном импульсе порядка $0.5 \,\text{mJ}$, длительность импульса 80 ns, частота модуляции варьируется от 20 до 100 kHz. В качестве образца использовалась металлическая подложка из полированной нержавеющей стали AISI 304 толщиной порядка 1 mm и полированного титана BT-10 толщиной 0.5 mm.

На первом этапе экспериментов методом поиска были получены параметры мощности излучения (P, W), частоты следования импульсов (F, kHz) и скорости перемещения луча (V, mm/s) для оттенка зеленого цвета. В ходе экспериментального исследования были найдены значения параметров лазерного излучения для получения других цветов на поверхности нержавеющей стали (табл. 1) и титана (табл. 2).

Используя данные табл. 1, было получено цветное изображение на поверхности стали методом лазерной гравировки (рис. 1). В качестве образа для гравировки было использовано векторное изображение, состоящее из нескольких отдельных элементов (слоев). Это изображение загружалось в компьютер с помощью программного пакета LDesigner 4.0 и обрабатывалось в редакторе изображений. Затем каждому элементу образа были присвоены определенные параметры излучения, характеризующие цвет гравировки. Далее с помощью



Рис. 1. Цветное изображение на поверхности нержавеющей стали, полученное методом лазерной гравировки, где *P* — мощность излучения, *f* — частота следования импульсов, *V* — скорость перемещения луча.

Таблица 1. Параметры излучения, соответствующие образованию определенного цвета для образца из нержавеющей стали

Цвет	Параметры излучения		
(длина волны, nm)	P, W	F, kHz	V, mm/s
Красный (620-740)	3.3	95-100	18
Оранжевый (590-620)	3.2	65-95	15
Желтый (565-590)	6.0	65-75	15
Зеленый (500-565)	4.0	70-85	15
Синий (440-500)	4.15	60-80	25
Фиолетовый (380-440)	4.0	65-75	20

Таблица 2. Параметры излучения, соответствующие образованию определенного цвета для образца из титана

Цвет	Параметры излучения		
(длина волны, nm)	P, W	F, kHz	V, mm/s
Красный (620-760)	4.7	95-100	33
Оранжевый (590-620)	4.5	80-85	26
Желтый (565-590)	4.15	95-100	30
Зеленый (500-565)	7.5	70 - 80	40
Голубой (430-470)	6.0	45-60	70
Синий (470-500)	6.0	66-85	75
Фиолетовый (380-430)	4.5	95-100	24

лазерного излучения это изображение переносилось на металл.

Аналогичные результаты были получены для образца из титана, т.е. составлена табл. 2, в которой цвет сопоставлен параметрам излучения, и получено изображение (рис. 2), построенное по параметрам излучения в соответствии с данными табл. 2.



20 mm

Рис. 2. Картинка на поверхности титана, полученная методом лазерной гравировки.

Микроскопические исследования поверхности образцов

Для выявления механизма возникновения того или иного цвета в первую очередь был исследован фазовый состав поверхности образцов. Для изучения физикохимического состава поверхности образца в результате воздействия лазерного излучения был проведен спектральный анализ на атомно-силовом микроскопе (ACM). В результате анализа на поверхности стали по спектру комбинационного рассеяния был выявлен оксид железа FeO · Fe₂O₃, что доказывает присутствие оксидной пленки (рис. 3).

Затем были получены оксидные пленки различных толщин и визуально отличающиеся друг от друга цветом. Морфологию пленок исследовали методом ACM с использованием сканирующего зондового микроскопа Ntegra Spectra NT-MDT. Исследования с помощью зондового микроскопа показали наличие достаточно сложной периодической структуры (рис. 4, *a*, *b*, 5). Это означает, что цвет обрабатываемой поверхности определяется более сложными процессами, чем механизм цветов побежалости.

В результате исследования изображений обрабатываемой поверхности было выявлено, что поверхность представляет собой "борозды", которые получаются в результате прохождения лазерного луча по поверхности при "закрашивании" области воздействия площадью 15 mm². Ширина "борозды" соответствует диаметру пятна лазера и составляет порядка 35 µm. Расстояние между бороздами порядка $12 \,\mu$ m, а глубина 300-800 nm (в зависимости от полученного цвета). Также из анализа снимков, полученных с помощью зондового микроскопа видно, что на поверхности образца видны небольшие наросты высотой 0.5-1.2 µm в области воздействия пятна. Эти наросты образуются в результате кипения металла, формируя сложный рельеф поверхности при лазерном облучении. Это может говорить о том, что визуальное цветообразование связано не только с явле-



Рис. 3. Спектр комбинационного рассеяния (Рамановский).



Рис. 4. АСМ изображение обрабатываемой поверхности (*a*) с графиком распределения высот в выделенной области (*b*).



Рис. 5. Объемное АСМ-изображение обрабатываемой поверхности.

нием цветов побежалости и интерференцией в тонких пленках, но и может являться результатом дифракции, т.е. сложного проявления нескольких процессов одновременно.

Заключение

В работе были проведены исследования по взаимодействию лазерного излучения наносекундной длительности с поверхностью нержавеющей стали и титана. В результате для данных образцов нержавеющей стали и титана были составлены эмпирические таблицы зависимости образуемого в результате гравировки цвета от параметров лазерного излучения, с помощью которых можно программировать получение довольно сложных цветных изображений. Микроскопические исследования фазового состава поверхности и ее рельефа подтвердили наличие оксидных пленок и показали, что благодаря импульсному характеру излучения в результате облучения образуется довольно сложный периодический рельеф. В связи с этим процесс образования цвета при лазерной гравировке достаточно сложный процесс, что предполагает необходимым дальнейшее исследование с применением различных типов излучения.

Список литературы

- Горный С.Г., Юдин К.В. // ЛАЗЕР-ИНФОРМ. Информационный бюллетень Лазерной ассоциации. № 8 (263). апрель, 2003.
- [2] Валиулин А., Горный С., Гречко Ю., Патров М., Юдин К., Юревич В. // Фотоника. 2007. № 3. С. 16–22.
- [3] Антонов Д.Н., Бурцев А.А., Бутковский О.Я. // Тр. Междунар. научно-технической конф. "Нанотехнологии функциональных материалов" (НФМ'2012). СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. С. 175–177.
- [4] Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Москва, 1989. 280 с.