

УДК 53.06

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ВЛИЯНИЯ УГЛА ОСВЕЩЕНИЯ НА СПЕКТРЫ ОТРАЖЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПРИ ОКИСЛЕНИИ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В.П. Вейко^а, Г.В. Одинцова^а, Ю.Ю. Карлагина^а, Я.М. Андреева^а, Э.И. Агеев^а, Р.М. Яцук^а

^а Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация

Адрес для переписки: jujukarlagina@corp.ifmo.ru

Информация о статье

Поступила в редакцию 23.02.16, принята к печати 15.03.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-3-422-427

Язык статьи – русский

Ссылка для цитирования: Вейко В.П., Одинцова Г.В., Карлагина Ю.Ю., Андреева Я.М., Агеев Э.И., Яцук Р.М. Исследование эффекта влияния угла освещения на спектры отражения поверхности нержавеющей стали при окислении импульсным лазерным излучением // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2016. Т. 16. № 3. С. 422–427. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-3-422-427

Аннотация

Предмет исследования. Оксидные пленки на металлической поверхности могут быть получены при равномерном по площади радиационном нагреве, а также за счет локального воздействия. Такое воздействие может быть обеспечено в процессе сканирования поверхности последовательностью наносекундных лазерных импульсов. В образующихся пленках возникает интерференция света, приводящая к окрашиванию мест воздействия. В работе приведены результаты спектродетектирования образующихся пленок при вариации углов падения света (углов освещения) в диапазоне 10–60°. **Метод.** Пластины нержавеющей стали марки AISI 304 были окислены двумя методами: в муфельной печи ПМ-10 ($T = 500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5\text{--}7$ мин) и при построчном сканировании поверхности серий лазерных импульсов ($\lambda = 1,06\text{ мкм}$, $\tau = 100\text{ нс}$, $r = 25\text{ мкм}$, $q = 2,91 \cdot 10^7\text{ Вт/см}^2$, $N_x = 30$, $N_y = 1$). Исследование поверхности образцов в пределах оптического разрешения проводилось на микроскопе Carl Zeiss Axio Imager A1M. Спектры отражения образцов получены на спектрофотометре Lambda Perkin 1050 с интегрирующей сферой при различных фиксированных значениях углов падения света. Особенности рельефа исследуемых поверхностей выявлены методом сканирующей зондовой микроскопии на приборе NanoEducator. **Основные результаты.** Получены количественные параметры рельефа поверхности, сформированного после различных обработок поверхности образцов стали марки AISI 304. Показано, что при увеличении угла освещения вид зависимости коэффициента отражения от длины волны не меняется, но имеет место смещение экстремумов спектров в ультрафиолетовую область. Такое изменение более заметно в случае лазерной обработки поверхности по сравнению с термической обработкой. Наблюдаемый эффект может быть вызван особенностями поверхностного рельефа, формирующегося при локальном лазерном нагреве, и неоднородностью толщины получаемой оксидной пленки. **Практическая значимость.** Полученные в работе результаты могут быть использованы для реализации дополнительного элемента защиты от фальсификации при маркировке продукции.

Ключевые слова

цветная лазерная маркировка, оксидные пленки, спектрофотометрия, нержавеющая сталь, волоконный лазер

Благодарности

Авторы выражают особую благодарность А.А. Шимко за проведение спектродетектирования измерений на базе РЦ ОЛМИВ СПбГУ и О.А. Приходько за ценные замечания и рекомендации. Работа поддержана грантом РФФИ ОФИ_М № 14-29-07227.

RESEARCH OF THE ENTRANCE ANGLE EFFECT ON THE REFLECTANCE SPECTRA OF THE STAINLESS STEEL SURFACE OXIDIZED BY PULSED LASER RADIATION

V.P. Veiko^а, G.V. Odintsova^а, Yu.Yu. Karlagina^а, Ya. M. Andreeva^а, E.I. Ageev^а, R.M. Yatsuk^а

^а ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation

Corresponding author: jujukarlagina@corp.ifmo.ru

Article info

Received 23.02.16, accepted 15.03.16

doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-3-422-427

Article in Russian

For citation: Veiko V.P., Odintsova G.V., Karlagina Yu.Yu., Andreeva Ya. M., Ageev E.I., Yatsuk R.M. Research of the entrance angle effect on the reflectance spectra of the stainless steel surface oxidized by pulsed laser radiation. *Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics*, 2016, vol. 16, no. 3, pp. 422–427. doi: 10.17586/2226-1494-2016-16-3-422-427

Abstract

Subject of Research. Oxide films on the metal surfaces can be obtained both by surface-uniform infrared heating and local laser treatment e.g. by sequence of nanosecond laser pulses. Due to interference in created films the coloration of treated area is observed. The present work shows the results of spectrophotometric measurements for various light entrance angles in the range of 10-60°. **Method.** AISI 304 stainless steel plates were oxidized by two methods: in muffle furnace FM - 10 (T = 500-600° C, t = 5-7 min.) and at line-by-line scanning by sequence of nanosecond laser pulses ($\lambda = 1.06 \mu\text{m}$, $\tau = 100 \text{ ns}$, $r = 25 \mu\text{m}$, $q = 2.91 \cdot 10^7 \text{ W/cm}^2$, $N_x = 30$, $N_y = 1$). Surface research in optical resolution was realized by Carl Zeiss Axio Imager A1M. Reflectance spectra were obtained with spectrophotometer Lambda Perkin 1050 with integrating sphere at different fixed light incidence angles. Topographic features were detected by scanning probe microscopy investigation with NanoEducator equipment. **Main Results.** The quantitative surface geometry characteristics of AISI 304 stainless steel patterns treated by different methods are obtained. It was found that the increase of light entrance angle has no influence on the form of reflection coefficient dependence from a wavelength, but a blue-shift occurs especially for the case of laser treatment. This difference can be caused by surface topology formed by laser heating and variety of oxide film thickness. This effect results in more significant change in observed sample color for laser treatment then for infrared heating. **Practical Relevance.** The results obtained in the present work can be used to implement a new element of product protection against forgery with the product marking.

Keywords

color laser marking, oxide films, spectrophotometry, stainless steel, fiber laser

Acknowledgements

The authors are very grateful to A.A. Shimko for reflectance spectra measurements carried out at the Centre for Optical and Laser Materials Research at St. Petersburg State University and to O.A. Prikhodco for the essential comments and recommendations. The study was supported by RFBR according to the research project № 14-29-07227.

Введение

Как известно, цветное изображение на металлических изделиях при их маркировке можно получить различными способами, в частности, нанесением порошковых красок [1], эмалей [2], каплеустройным методом [3], осаждением частиц материала покрытия из газовой фазы [4], а также с помощью технологии цветной лазерной маркировки (ЦЛМ) [5–9]. В отличие от большинства способов, технология ЦЛМ не требует использования расходных материалов, обеспечивает бесконтактное воздействие на обрабатываемую поверхность, а размер минимального элемента изображений может быть очень малым за счет небольшого диаметра лазерного пучка (50 мкм и меньше). Это позволяет наносить скрытые цветные знаки на логотипах продукции.

Предложенная технология ЦЛМ основана на локальном лазерном окислении металлов импульсами наносекундной длительности в результате построчного сканирования поверхности лазерным пучком. Процесс окисления управляется заданием параметров лазерного излучения, которые определяют время лазерного воздействия и температуру нагрева участка обрабатываемой поверхности [10]. При этом согласно термодинамическим расчетам, которые хорошо согласуются с результатами, полученными экспериментальным путем [6–8], образуются, в частности, двуслойные оксидные пленки: верхний слой – тонкая прозрачная окисная пленка, нижний – непрозрачный оксид [11, 12]. В результате цвет поверхности формируется благодаря интерференции света в верхнем слое и оптическим свойствам нижнего слоя.

В качестве источника нагрева при окислении поверхности металлов можно использовать и другие методы, например, радиационный нагрев в воздушной атмосфере муфельной печи [13]. В случае лазерного воздействия было замечено [14], что цвет окисленного участка поверхности, в частности, пластины из нержавеющей стали, значительно меняется при вариации угла отражения (наблюдения). Для пленок, полученных радиационным нагревом, это изменение является менее значительным и визуально практически незаметным. Эффект изменения цвета имеет перспективу определенного практического приложения, так как создание меняющих цвет идентификационных знаков на металлическом изделии может быть использовано для защиты от фальсификаций. Подробному рассмотрению этого эффекта и количественному измерению его параметров посвящена настоящая работа.

Материалы и методы

В качестве исследуемого окисляемого материала использовались пластины нержавеющей стали марки AISI 304, поверхности которых перед обработкой очищались изопропиловым спиртом.

Источник излучения – импульсный волоконный иттербиевый лазер ($\lambda = 1,06 \text{ мкм}$) с длительностью импульсов $\tau = 100 \text{ нс}$ и частотой следования $f = 20\text{--}99 \text{ кГц}$. Радиус лазерного пучка $r = 25 \text{ мкм}$ в фокусе. Интервал возможных скоростей перемещения пучка по поверхности образца составляет 1–250 мм/с. Плотность мощности излучения q в зависимости от режима обработки менялась от $0,85 \cdot 10^7$ до $2,91 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$.

Лазерное окрашивание металла было получено при построчном сканировании его поверхности последовательностью лазерных импульсов при заданных параметрах сканирования – плотности мощности излучения и числа перекрытий пучков на обрабатываемой поверхности: N_x по оси x (в направлении перемещения пучка) и N_y по оси y (в направлении, перпендикулярном перемещению пучка) [14].

Для сравнения с результатами окисления при лазерной обработке часть образцов была окислена в процессе радиационного нагрева в воздушной атмосфере муфельной печи ПМ-10 при температурах 500–600 °С на протяжении 5–7 минут. В результате были получены образцы разных цветов. В работе приводится анализ образца красно-коричневого цвета в связи с использованным при теоретических оценках значением толщины оксидного слоя d , имеющей в этом случае достаточно большую величину, что уменьшает погрешности.

Исследование поверхности образцов в пределах оптического разрешения проводилось на микроскопе Carl Zeiss Axio Imager A1M.

Спектры отражения всех образцов были получены на спектрофотометре Lambda Perkin 1050 с интегрирующей сферой для измерения зависимости коэффициента отражения от длины волны при углах освещения (падения света) от 10° до 60°. В качестве источника света использовалась галогенная лампа видимого – ближнего инфракрасного диапазона. Излучение лампы деполаризовано и фокусируется на поверхность образца.

Особенности рельефа поверхностей сформированных оксидных пленок выявлены методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) на приборе NanoEducator.

Результаты и их обсуждение

Получены характеристики спектров отражения при изменении угла освещения поверхности от 10° до 60° для образцов: в исходном необработанном состоянии (рис. 1, а); обработанных при радиационном нагреве при температуре 500 °С в течение 6,5 мин в воздушной атмосфере муфельной печи (рис. 1, б); после лазерного окисления при $q = 2,91 \cdot 10^7$ Вт/см², $N_x = 30$, $N_y = 1$ (рис. 1, в).

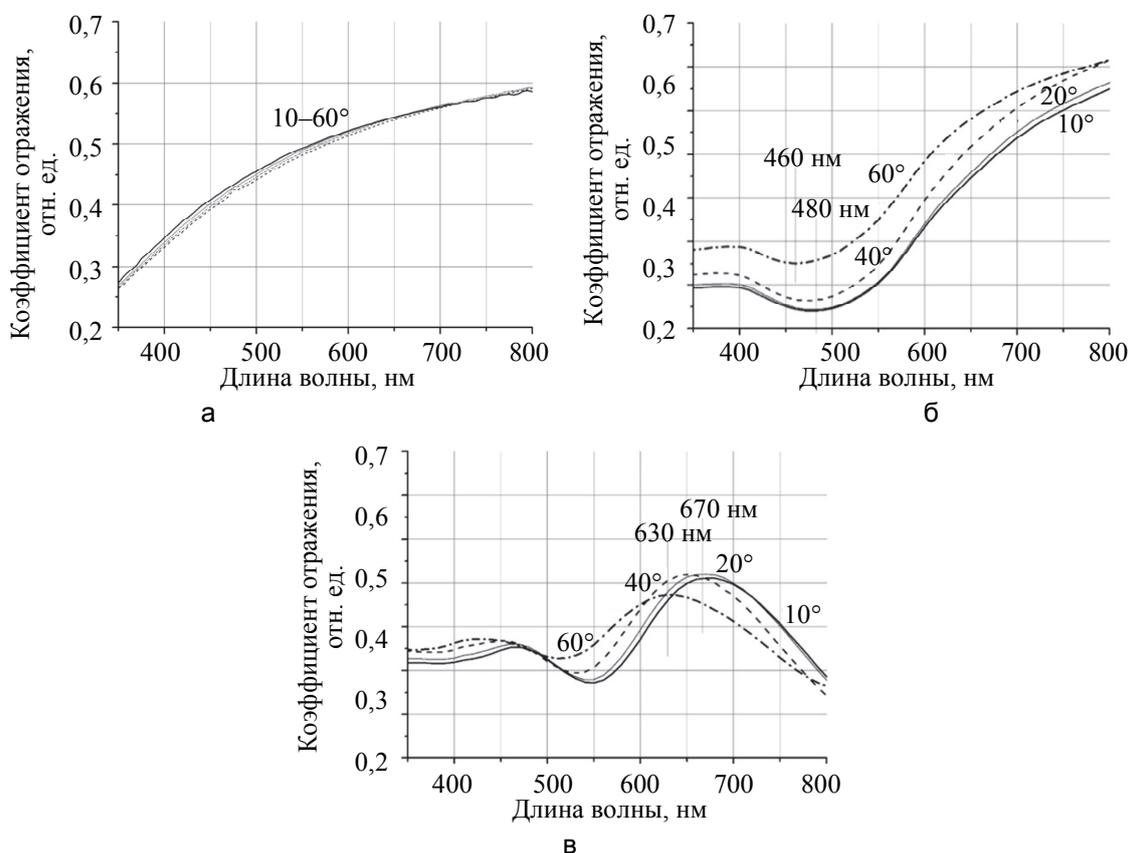


Рис. 1. Спектры отражения, снятые при различных углах освещения поверхности образцов стали марки AISI 304: необработанная поверхность (а); после выдержки на протяжении 6,5 мин в муфельной печи при температуре 500 °С (б), после лазерного окисления: $q = 2,91 \cdot 10^7$ Вт/см², $N_x = 30$, $N_y = 1$ (в). Показаны длины волн наибольших экстремумов

Из спектра отражения необработанной поверхности образцов (рис. 1, а) видно, что при вариации угла освещения поверхности от 10° до 60° спектр отражения практически не меняется. Это обусловлено особенностями измерений: выполнялись измерения диффузного отражения света (с помощью интегрирующей сферы) для деполаризованного и сфокусированного пучка света.

Для образцов, окисленных в муфельной печи, спектры имеют один выраженный экстремум (минимум) в видимой области. При росте угла освещения света характерный вид спектров не меняется, и наблюдается закономерное интегральное увеличение коэффициента отражения в пределах 0,1 отн. ед.

Экспериментально полученное максимальное смещение положения минимума спектров $\Delta\lambda = 20 \pm 5$ нм было сопоставлено со значением, рассчитанным по известному из теории соотношению. В однослойных тонких пленках, как известно, интерferируют лучи, отраженные от поверхности оксидной пленки и от границы пленка–подложка. Максимальное увеличение амплитуды волны отраженного луча в результате интерференции получается при соблюдении следующего условия:

$$m\lambda = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2\alpha}, \quad (1)$$

где m – порядок интерференции; d – толщина оксидной пленки; n – коэффициент преломления пленки; α – угол падения света.

При расчете были использованы следующие численные значения: $m = 1$; толщина пленки красно-коричневого цвета $d \approx 75$ нм [15]; $n = 2,55$ [16]; $\alpha_1 = 10^\circ$, $\alpha_2 = 60^\circ$. Рассчитав по формуле (1) значения длин волн λ при α_1 и α_2 , получаем $\Delta\lambda = 22$ нм, что достаточно хорошо согласуется с экспериментально полученными данными.

Спектры отражения образцов после лазерного облучения имеют два экстремума и также сохраняют свой характерный вид при изменении угла освещения. Коэффициент отражения меняется в пределах 0,05 отн. ед. С увеличением угла освещения наблюдается резкое смещение пиков в ультрафиолетовую область. Величина этого смещения $\Delta\lambda$ в среднем составляет 40 нм, что вызывает визуально заметное изменение цветового тона поверхности.

На микрофотографии равномерно окисленной поверхности (рис. 2, а) видно, что ее цвет изменяется весьма хаотично и в пределах малых участков. СЗМ-изображение (рис. 3, а) в данном случае показывает достаточно ровную поверхность. Это приводит к формированию однородного визуально наблюдаемого цвета поверхности (фото на рис. 2, а).

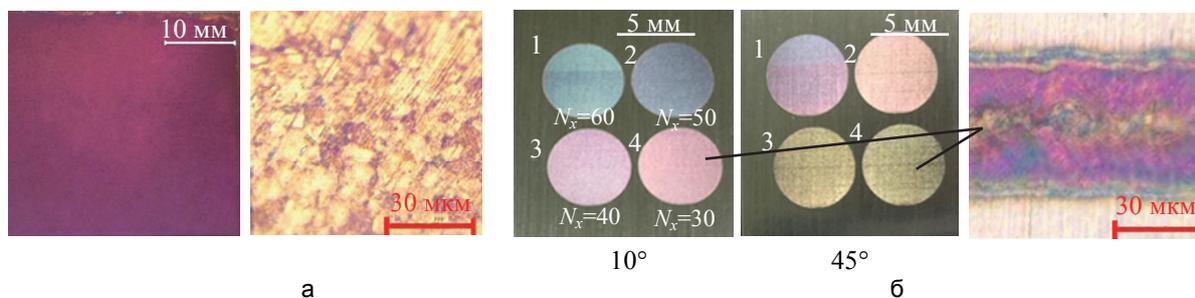


Рис. 2. Фотография и микрофотография образца, выдержанного в муфельной печи на протяжении 6,5 мин при температуре 500 °С (а); фотографии образца после лазерного воздействия построчным сканированием пучка при постоянных значениях $q = 2,91 \cdot 10^7$ Вт/см², $N_y = 1$ и значениях N_x , равных 30, 40, 50 и 60, снятые при углах наблюдения поверхности 10° и 45°, и микрофотография, отображающая вид участка канавки при $N_x = 30$ (б)

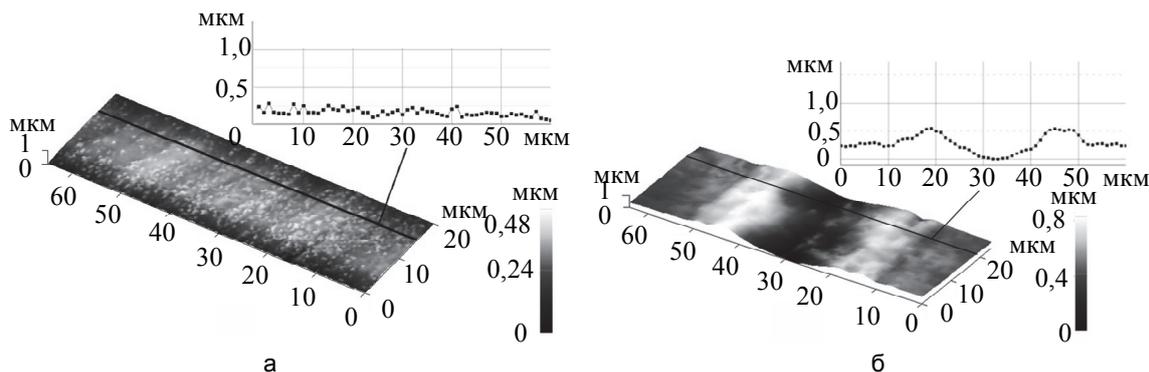


Рис. 3. Изображения рельефа поверхности, полученные методом сканирующей зондовой микроскопии: для образца, окисленного в печи (а); вид участка канавки, образованной лазерным воздействием при $q = 2,91 \cdot 10^7$ Вт/см², $N_y = 1$, $N_x = 30$ (б)

На микрофотографии характерного участка поверхности после лазерного окисления (рис. 2, б) видно, что ее цвет изменяется не хаотично, а преимущественно в направлении, перпендикулярном полосе, образованной в результате прохождения лазерного пучка. Это связано с определенным изменением рельефа поверхности, вызванного лазерным воздействием. Как было показано ранее [17], локальный лазерный нагрев сканирующим пучком приводит к плавлению поверхности обрабатываемого металла, и при затвердевании расплава образуется пологая канавка (СЗМ-изображение рис. 3, б), покрытая переменной по толщине оксидной пленкой. Образующий рельеф, а также переменная толщина пленки приводят к изменению условий интерференции падающих лучей и соответствующему изменению цвета поверхности

по всей длине канавки. Это обусловлено тем, что лучи света, падающие на различные участки поверхности в поперечном канавке направлении, после прохождения через оксидную пленку будут иметь не случайные, а повторяющиеся изменения условий интерференции. При построчном сканировании лазерным пучком формируется регулярный рельеф, значительно увеличивающий визуально наблюдаемый эффект изменения цвета при изменении угла наблюдения (фото на рис. 2, б).

Большее смещение положения экстремумов спектров отражения окисленных лазерным излучением образцов в направлении уменьшения длины волны (рис. 1, б), по сравнению с образцами, окисленными в печи, связано, по-видимому, с тем, что на изменение цвета поверхности при различных углах наблюдения оказывает влияние рельеф, сформированный при лазерном воздействии, а также различная толщина пленки по ширине канавки. Этому способствует неравномерность нагрева вследствие гауссова распределения интенсивности излучения по сечению лазерного пучка.

Заключение

Проведенное сравнение характеристик спектров отражения для образцов нержавеющей стали марки AISI 304 при лазерном и радиационном нагреве показало, что у поверхностей образцов, обработанных лазерным пучком, существенно изменяется спектр отражения при вариации угла освещения. В частности, при углах освещения 10° до 60° положения спектральных пиков отстоят друг от друга на $\Delta\lambda \approx 40$ нм, в то время как для образцов, окисленных в условиях равномерного по поверхности радиационного нагрева, только на $\Delta\lambda \approx 20$ нм. Как следствие этого, после лазерного нагрева обеспечивается визуально значительно более заметное изменение цвета при изменении угла освещения поверхности и вариации условий наблюдения. Этот эффект можно рассматривать как результат изменения условий интерференции световых волн при их прохождении через оксидные пленки переменной толщины, сформированные на наклонных поверхностях канавок регулярного рельефа, образованного лазерным пучком.

Регистрация спектров отражения света от поверхности образца, подвергнутого лазерному окислению, а также визуально наблюдаемое изменение цвета при вариации условий наблюдения могут быть использованы для совершенствования технологии цветной лазерной маркировки в целях идентификации конкретного изображения.

Литература

1. Misev T.A., Van der Linde R. Powder coatings technology: new developments at the turn of the century // *Progress in Organic Coatings*. 1998. V. 34. N 1–4. P. 160–168.
2. Горбунова Т.Г., Тишкин А.А., Хаврин С.В. Средневековые украшения конского снаряжения на Алтае: морфологический анализ, технологии изготовления, состав сплавов. Барнаул: Азбука, 2009. 144 с.
3. Провоторов А.В., Астафьев А.В. Адаптация технологии автоматической идентификации промышленных изделий для производства трубопроводной продукции // *Перспективы развития информационных технологий*. 2011. №3–2. С. 130–135.
4. Panjan M., Klanjsek Gunde M., Panjan P., Cekada M. Designing the color of AlTiN hard coating through interference effect // *Surface and Coatings Technology*. 2014. V. 254. P. 65–72. doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.05.065
5. Jervis T.R., Williamson D.L., Hirvonen J.-P., Zocco T.G. Characterization of the surface oxide formed by excimer laser surface processing of AISI 304 stainless steel // *Materials Letters*. 1990. V. 9. N 10. P. 379–383. doi: 10.1016/0167-577X(90)90070-3
6. Li Z.L., Zheng H.Y., Teh K.M., Liu Y.C., Lim G.C., Seng H.L., Yakovlev N.L. Analysis of oxide formation induced by UV laser coloration of stainless steel // *Applied Surface Science*. 2009. V. 256. N 5. P. 1582–1588. doi: 10.1016/j.apsusc.2009.09.025
7. Adams D.P., Hodges V.C., Hirschfeld D.A., Rodriguez M.A., McDonald J.P., Kotula P.G. Nanosecond pulsed laser irradiation of stainless steel 304L: Oxide growth and effects on underlying metal // *Surface and Coatings Technology*. 2013. V. 222. P. 1–8. doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.12.044
8. Luo F., Ong W., Guan Y., Li F., Sun S., Lim G.C., Hong M. Study of micro/nanostructures formed by a nanosecond laser in gaseous environments for stainless steel surface coloring // *Applied Surface Science*. 2015. V. 328. P. 405–409. doi: 10.1016/j.apsusc.2014.12.053
9. Antonczak J., Kocon D., Nowak M., Koziol P., Abramski K.M. Laser-induced colour marking - sensitivity scaling for a stainless steel // *Applied Surface Science*. 2013. V. 264. P. 229–236. doi: 10.1016/j.apsusc.2012.09.178
10. Veiko V., Odintsova G., Ageev E., Karlagina Y., Loginov A., Skuratova A., Gorbunova E. Controlled oxide films formation by nanosecond laser pulses for color marking // *Optics Express*. 2014. V. 22. N 20. P. 24342–24347. doi: 10.1364/OE.22.024342
11. Вейко В.П., Слободов А.А., Одинцова Г.В. Применение метода химической термодинамики при анализе лазерного термохимического воздействия на металлы // *Известия вузов. Приборостроение*. 2014. Т. 57. № 6. С. 58–65.

12. Veiko V.P., Slobodov A.A., Odintsova G.V. Availability of methods of chemical thermodynamics and kinetics for the analysis of chemical transformations on metal surfaces under pulsed laser action // *Laser Physics*. 2013. V. 23. N 6. Art. 066001.
13. Birks N., Meier G.H. *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*. London: Edward Arnold, 1983. 187 p.
14. Veiko V., Odintsova G., Gorbunova E., Ageev E., Shimko A., Karlagina Y., Andreeva Y. Development of complete color palette based on spectrophotometric measurements of steel oxidation results for enhancement of color laser marking technology // *Material and Design*. 2016. V. 89. P. 684–688. doi: 10.1016/j.matdes.2015.10.030
15. Somervuori M.E., Johansson L.-S., Heinonen M.H., van Hoecke D.H.D., Akdut N., Hänninen H.E. Characterisation and corrosion of spot welds of austenitic stainless steels // *Materials and Corrosion*. 2004. V. 55. N 6. P. 421–436. doi: 10.1002/maco.200303753
16. Sugimoto K., Seto M., Tanaka S., Hara N. // *Conference on Oxide Films on Metals and Alloys*. Toronto, Canada, 1992. P. 530.
17. Brown M.S., Arnold C.B. Fundamentals of laser-material interaction and application to multi scale surface modification / In: *Laser Precision Microfabrication*. Eds. K. Sugioka, M. Meunier, A. Pique. Springer, 2010. P. 91–120. doi: 10.1007/978-3-642-10523-4_4

<i>Вейко Вадим Павлович</i>	– доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, veiko@lastech.ifmo.ru
<i>Одинцова Галина Викторовна</i>	– кандидат технических наук, научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, gvodintsova@corp.ifmo.ru
<i>Карлагина Юлия Юрьевна</i>	– студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, jujukarlagina@corp.ifmo.ru
<i>Андреева Ярослава Михайловна</i>	– студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, andreeva.ym@gmail.com
<i>Агеев Эдуард Игоревич</i>	– кандидат технических наук, научный сотрудник, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ageeved@gmail.com
<i>Яцук Роман Михайлович</i>	– студент, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101, Российская Федерация, ionhcik@rambler.ru
<i>Vadim P. Veiko</i>	– D.Sc., Professor, Head of Chair, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, veiko@lastech.ifmo.ru
<i>Galina V. Odintsova</i>	– PhD, scientific researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, gvodintsova@corp.ifmo.ru
<i>Yulia Yu. Karlagina</i>	– student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, jujukarlagina@corp.ifmo.ru
<i>Yaroslava M. Andreeva</i>	– student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, andreeva.ym@gmail.com
<i>Eduard I. Ageev</i>	– PhD, scientific researcher, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ageeved@gmail.com
<i>Roman M. Yatsuk</i>	– student, ITMO University, Saint Petersburg, 197101, Russian Federation, ionhcik@rambler.ru