МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ХУДОЖЕСТВЕННАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ

MATERIALS SCIENCE AND ART MATERIALS PROCESSING

УДК 621.378

О.Ю.ГАНЗУЛЕНКО, *старший преподаватель, mthi@spmi.ru*
А.П.ПЕТКОВА, *д-р техн. наук, профессор, (812) 328-89-37*
Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», Санкт-Петербург

O.Y.GANZULENKO, *senior lecturer, mthi@spmi.ru*
A.P.PETKOVA, *Dr. in eng. sc., professor, (812) 328-89-37*
National Mineral Resources University (Mining University), Saint Petersburg

ВЫБОР СОСТАВА СТАЛЕЙ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОБРАЖЕНИЙ ПОЛНОЙ ЦВЕТОВОЙ ГАММЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Рассмотрены особенности окисления металлических материалов под влиянием импульсного лазерного воздействия, приведены результаты расчетов термодинамической возможности образования различных оксидных структур у легированных сталей, которые рекомендуется учитывать при выборе химического состава сталей с целью получения полноцветных изображений на их поверхности при обработке материалов импульсным лазерным излучением.

***Ключевые слова*:** лазерная обработка, оксидная пленка, оксидная структура, легирующий элемент, сродство к кислороду.

SELECTION OF ALLOYING ELEMENTS IN STEELS FOR OBTAINING IMAGES FULL RANGE OF COLORS ON THE SURFACE OF THE PRODUCTS BY MEANS OF A PULSED LASER RADIGATION

There are considered oxidation features of the metallic materials by means of pulsed laser radiation, the results of thermodynamic calculations the formation of different oxide structures in alloy steels, which are recommended to be considered when choosing the chemical composition of steel to produce full-color images on the surface of the processing of materials by pulsed laser radiation.

***Key words*:** laser treatment, oxidation films, oxide structure, alloying elements, sensitivity to oxygen.

Лазерная обработка материалов является в настоящее время наиболее массовой, в ее основе в большинстве случаев лежит тепловое воздействие лазерного излучения. Возможность получать полноцветное изображение посредством лазерной обработки

металлических материалов – наиболее современный и технологичный метод, обладающий исключительно высокой гибкостью, поскольку лазерным лучом можно управлять во времени и в пространстве, а также достаточно точно дозировать и регулировать энергию излучения.

Хорошо известно, что железо и железные сплавы при нагревании покрываются тонкой пленкой железных оксидов самых разнообразных цветных оттенков – так называемых «цветов побежалости» [4]. Явление цветов побежалости основано на том, что на омываемой воздухом поверхности металла образуется просвечивающая пленка оксидов, которая по мере последовательного наращивания принимает в спектральной шкале видимого диапазона «цвета тонких пленок». Толщина пленки зависит от степени нагрева стали – пленки разной толщины по-разному отражают световые лучи, чем и обусловлены те или иные цвета побежалости. На легированных (особенно высоколегированных) сталях те же цвета побежалости появляются при более высоких температурах. На цвета побежалости влияют также время выдержки стали при данной температуре, освещение и другие факторы.

Специфика лазерного окисления заключается в том, что химическая реакция происходит под действием теплового источника переменной мощности (из-за зависимости поглощающей способности от толщины оксидой пленки, ее состава, температуры мишени) в неизотермических условиях. В то же время основная часть традиционных исследований кинетики окисления металлов выполнена в строго изотермических условиях [3]. Для металлических сплавов, в частности, для сталей возможные химические реакции могут происходить с большей или меньшей степенью вероятности как с основным веществом стали – железом, так и с легирующими элементами этих сталей.

Нагрев металла до температур горячего деформирования и термической обработки, а также последующее охлаждение приводят к образованию на его поверхности толстой оксидной структуры – слоя окалины. Границы устойчивости отдельных фаз в равновесном состоянии приведены на диаграмме железо – кислород (рис.1) [6]. Как видно из диаграммы, в окалине происходят превращения сложных твердых растворов.

Образование оксидной пленки определенной толщины определяется температурно-временными характеристиками обработки. В случае обработки металлических поверхностей лазерным излучением эти характеристики зависят от плотности и мощности излуче-

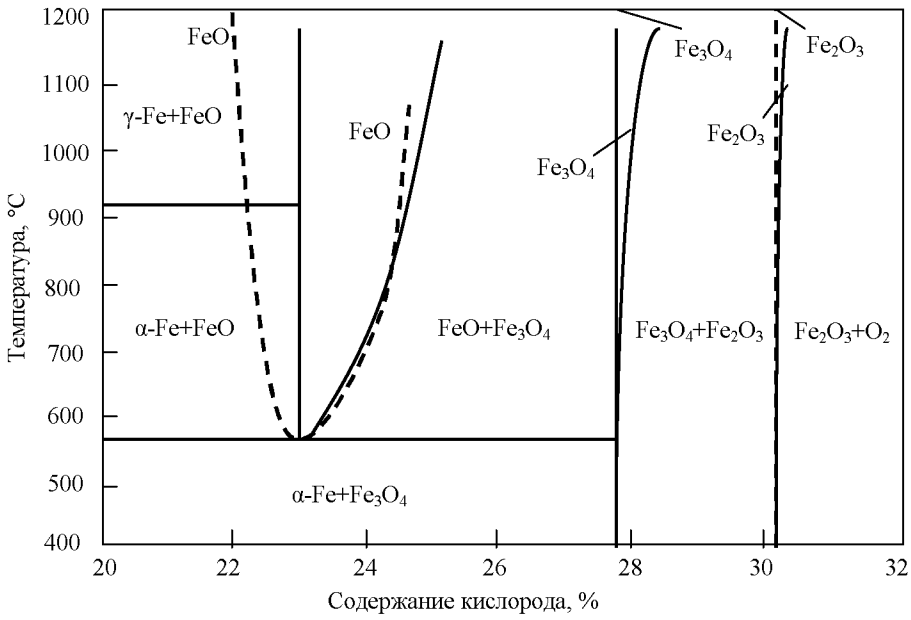


Рис.1. Диаграмма состояния железо – кислород

ния. Косвенной характеристикой изменения подводимой мощности излучения может служить размер отпечатка в зоне воздействия луча лазера.

Оксидная структура сталей, образующаяся при температурах в момент их нагрева при импульсном лазерном облучении, состоит из окислов: FeO (вюстит), Fe_3O_4 (магнетит) и Fe_2O_3 (гематит) [5]. Оксиды располагаются слоями в соответствии с уменьшением содержания кислорода в направлении от наружного слоя к внутреннему. Для образования оксидов такого типа необходимо присутствие определенного количества хрома [7]. Легированные стали являются многокомпонентной системой, и при лазерном облучении их поверхности теоретически существует вероятность образования оксидов легирующих элементов (в частности хрома, титана, марганца, никеля, ванадия, молибдена, кремния и других элементов).

Для оценки сравнительной термодинамической возможности самопроизвольного протекания химических реакций в закрытых системах при стандартных условиях были исследованы температурные зависимости стандартных энергий Гиббса реакций и произведен их сравнительный анализ. Согласно уравнению Гиббса – Гельмгольца, энергия Гиббса реакции находится как разность энтальпии и произведения абсолютной температуры на энтропию. Для приближенной оценки предположим, что стандартные энтальпии и энтропии реакций не зависят от температуры. Тогда

$$\Delta G^0_{\text{х.р}} = \Delta H^0_{\text{х.р}} - T\Delta S^0_{\text{х.р}},$$

где $\Delta G^0_{\text{х.р}}$ – стандартная энергия Гиббса реакции, кДж/моль; T – температура, К; $\Delta S^0_{\text{х.р}}$ – стандартная энтропия реакции, $\Delta H^0_{\text{х.р}}$ – стандартная энтальпия реакции 298 К. Чем меньше энергия Гиббса, тем термодинамически вероятнее самопроизвольное протекание реакции в закрытой системе при изобарно-изотермических условиях. Значения стандартных энтальпий образования участников реакций (Fe и наиболее распространенных легирующих элементов в сталях: Cr, Ni, Si, Mn, V, Mo, Ti) при 298 К и стандартных энтропий участников реакций при 298 К были заимствованы из [1]. Для определения относительного «сродства к кислороду» вышеперечисленных элементов температурные зависимости стандартных энергий Гиббса наиболее термодинамически вероятных реакций представим на едином графике (рис.2).

Проведя изотерму, отвечающую заданной температуре, т.е. прямую, перпендикулярную горизонтальной оси, мы получим совокупность точек ее пересечения с температурными зависимостями стандартных энергий Гиббса. Чем ниже на этом графике будет расположена точка, соответствующая

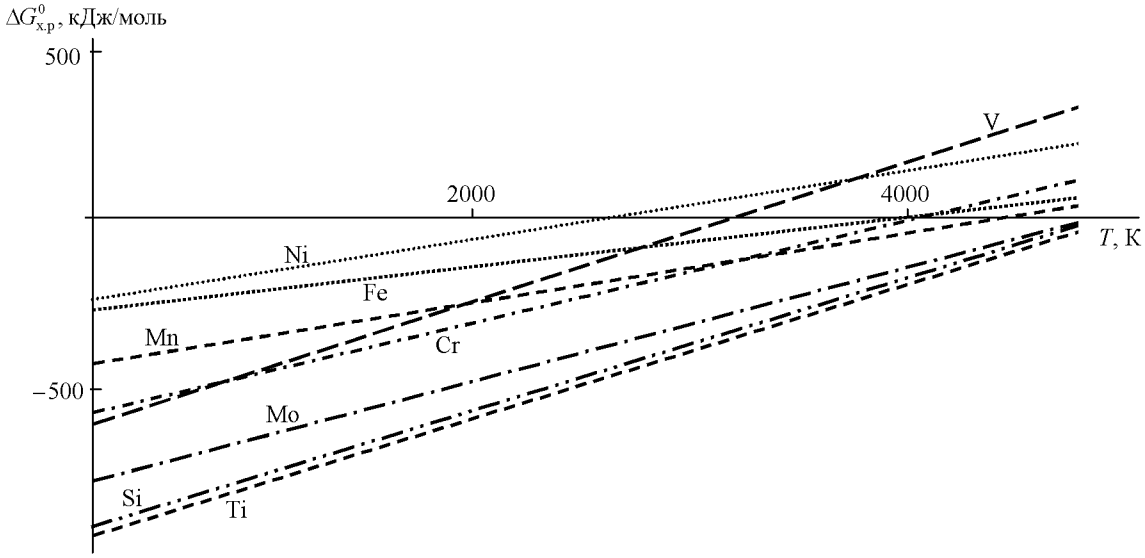


Рис.2. Температурные зависимости стандартных энергий Гиббса реакций

данному простому веществу, тем больше будет его относительное «сродство к кислороду». При импульсном лазерном облучении поверхность металлического материала нагревается за несколько наносекунд до температур 2000 К [2]. По графику (рис.2) можно определить, что при температуре 2000 К относительное «сродство к кислороду» растет в ряду веществ Ni→Fe→V→ →Mn→Cr→Mo→Si→Ti.

Химическое сродство рассмотренных металлов к кислороду можно считать их термодинамической характеристикой избирательности в окислении элементов, входящих в состав легированных сталей и сплавов на основе железа. Основываясь на результатах этих исследований, можно рекомендовать к выбору в качестве легирующих элементы, химическое сродство к кислороду которых при определенных температурах поверхности металла в процессе лазерного излучения будет с наибольшей вероятностью обеспечивать образования оксидных пленок различного колорометрического состава.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14. B37.21.1095 «Исследование процесса наноразмерного нанесения и считывания битовой зашифрованной информации с поверхности изделий из различных материалов для защиты их от подделок, паспортизации и идентификации».

ЛИТЕРАТУРА

1. *Бураков В.А.* Особенности упрочнения быстрозакаленных сталей при лазерном облучении // Известия РАН. Серия физическая. 2007. Т.71. № 5. С.687-690.

2. *Войтович Р.Ф.* Высокотемпературное окисление металлов и сплавов: Справочник / Р.Ф.Войтович, Э.И.Головко. Киев, 1980. 295 с.

3. *Григорьянц А.Г.* Лазерная резка металлов: Учеб. пособие для вузов / А.Г.Григорьянц, А.А.Соколов. М., 1988. 127 с.

4. *Козаков А.Т.* Исследование методом ожеспектроскопии состава поверхности многокомпонентных сплавов при импульсном лазерном воздействии / А.Т.Козаков, С.И.Яресько // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 3, С.67-73.

5. *Лидин Р.А.* Константы неорганических веществ: справочник / Р.А.Лидин, Л.Л.Андреева, В.А.Молочко. М., 2006. 685 с.

6. *Покачалов В.В.* Фазовый состав окалины и дефекты, возникающие при волочении проволоки // Метизы. 2006. № 3(13). С.10-15.

7. *Темлянцев Н.В.* Исследование окисления среднеуглеродистых сталей при нагреве в воздушной атмосфере / Н.В.Темлянцев, М.В.Темлянцев // Металлургия: реорганизация, управление, инновации, качество: Труды Всероссийской научно-практической конференции. СибГИУ. Новокузнецк. 2003. С.61-63.

REFERENCES

1. *Burakov V.A.* Features of rapidly hardening steels by laser irradiation // Izvestiya RAN. Physics. 2007. Vol.71. N 5. P.687-690.

2. *Voytovich R.F., Golovko E.I.* High-temperature oxidation of metals and alloys: Directory. Kiev, 1980. 295 p.

3. *Grigoryants A.G., Sokolov A.A.* Laser cutting of metals: A manual for schools. 1988. 127 p.

4. *Cossacks A.T., Jaresko S.I.* Study of Auger spectroscopy of the surface composition of multicomponent alloys by pulsed laser irradiation // Physics and Chemistry Materials Processing. 2010. N 3. P.67-73.

5. *Lidin R.A., Andreeva L.L., Molochko V.A.* Constants of Inorganic Substances. Moscow, 2006. 685 p.

6. *Pokachalov V.V.* Phase composition scale and defects arising from wire drawing // WIRE. 2006. N 3(13). P.10-15.

7. *Temlyantsev N.V., Temlyantsev M.V* Research oxidation medium carbon steel when heated in air // Metallurgy: reorganization, management, innovation, quality: Proceedings of the All-Russian scientific-practical conference. SibGIU. Novokuznetsk. 2003. P.61-63.