

Глава 24. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЗАЩИТНЫХ СПЛАВОВ ЦИНКА ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Ануфрик С.С., Валько Н.Г., Лукашик О.А.

УО «Гродненский государственный университет им. Я.Купалы»

г. Гродно, Беларусь, E-mail: N.Valko@grsu.by

Одним из приоритетных направлений научно-технического процесса является развитие и поиск новых технологий обработки металлов с целью получения материалов с уникальными свойствами. Большой интерес представляют процессы лазерной обработки металлов и сплавов, электролитически осажденных из водных растворов. Экономический эффект модификации поверхности с получением качественно новых результатов по структуре и свойствам обрабатываемой поверхности защитных покрытий обусловлен прежде всего высокой концентрацией подводимой энергии и малым временем обработки.

Лазерная модификация металлов и сплавов имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами воздействия, прежде всего к ним относятся контролируемость процесса облучения лазерным излучением (ЛИ) и хорошая воспроизводимость параметров модификации. Воздействие высокоинтенсивного лазерного излучения на поверхность материалов позволяет производить мгновенный нагрев обрабатываемой зоны, в которой формируются градиентные структуры, содержащие в том числе метастабильные фазы, твердые растворы, интерметаллические соединения.

Несмотря на ряд преимуществ лазерной обработки металлов, следует отметить проблемные точки данного метода, связанные с нагревом, переплавкой и последующей закалкой. В первую очередь, поверхностные свойства облучаемых металлов изменяются в зависимости от объемных свойств. Важной и актуальной проблемой формирования поверхностных слоев материалов в условиях облучения ЛИ с требуемым комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств является формирование приповерхностного слоя с модифицированной структурой. Данные исследования имеют важное научное и практическое значение, так как достижение высоких температур при высокоинтенсивном облучении приводит к деградации структуры металлов, и, как следствие, объемных механических свойств. К важным вопросам лазерной модификации материалов относится формирование структурно-фазового состояния металлов и сплавов, определяемое параметрами лазерного облучения.

В настоящее время самой актуальной задачей машиностроения является улучшение эксплуатационных свойств защитных покрытий на основе цинка, как наиболее распространенных среди защитных покрытий на стальных изделиях. Сплавы на основе цинка обладают хорошими механико-химическими свойствами вследствие высокой электроотрицательности цинка по отношению к большинству металлов.

К числу основных вопросов при лазерной модификации гальванических покрытий сплавов на основе цинка относятся режимы электролиза и влияние внешних факторов и параметров ЛИ на формирование структуры и свойств защитных слоев. Известно, создание сплавов на основе цинка из электролитов несколько затруднено вследствие образования и адсорбции в процессе электроосаждения на поверхности катода труднорастворимой пленки из продуктов промежуточного восстановления металла, ингибирующей включение частиц второй фазы [1-2]. Одним из способов, препятствующих адсорбции на поверхности подложки оксидных и гидроксидных пленок, является метод воздействия рентгеновского излучения на электрохимическую систему в процессе осаждения покрытий [3-4]. Облучение электролита рентгеновским излучением при формировании покрытия на катоде значительно облегчает разряд ионов металла на нем за счет радиационно-химических превращений, протекающих в электролитах под облучением, приводящие к изменению микроструктуры получаемых осадков [5-6]. Это, в свою очередь, может служить причиной модификации их эксплуатационных свойств [7-10]. Предположительно, действие рентгеновского излучения также оказывает влияние на переходной слой пленка-подложка, который по

составу, структуре, концентрации дефектов и внутренних напряжений может существенно отличаться от основного слоя покрытия.

Актуальной задачей проводимых исследований является комплексное использование высокоинтенсивного лазерного и рентгеновского излучения с целью формирования высокопрочных наноструктурированных покрытий на основе цинка из водных электролитов.

Технологические особенности лазерного облучения гальванических покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения.

В качестве мишени для лазерного облучения использовались ZnCo, ZnNi покрытия, сформированные в поле рентгеновского излучения и контрольные, осажденные без воздействия рентгеновского излучения. Распространенность сплавов цинка с металлами семейства железа среди защитных покрытий на стальных изделиях, обладающих хорошими механико-химическими свойствами, обуславливает необходимость улучшения их эксплуатационных свойств. Самыми перспективными и широко используемыми в промышленности являются электролитические сплавы ZnNi. Среди сплавов на основе металлов семейства железа они наиболее коррозионноустойчивые. Их преимуществом является достаточно низкая стоимость, невысокая токсичность и наводороживание стальной основы, высокая твердость.

Уникальным по своим свойствам являются сплавы на основе цинка и кобальта, Данные покрытия широко применяются не только для производства и восстановления изношенных деталей с высокой твердостью и коррозионной стойкостью, но и для обеспечения пайки, электрических слаботочных контактов, что позволяет увеличивать надежность и срок службы электронной аппаратуры.

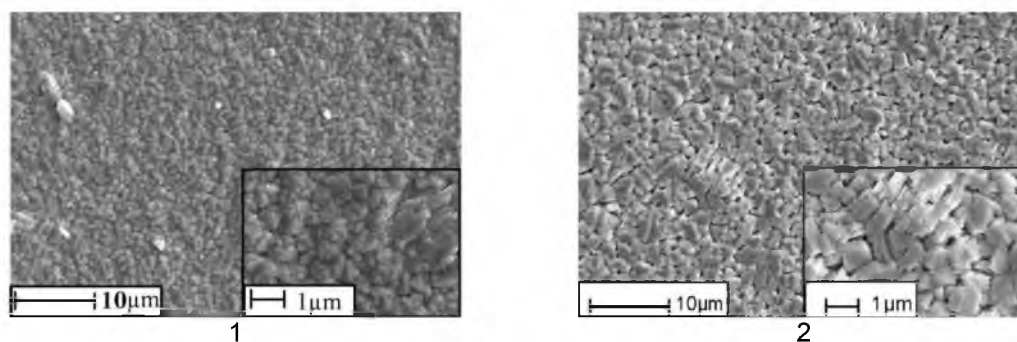
Покрытия ZnCo, ZnNi осаждались при плотности катодного тока 2 А/дм², из сульфатных слабокислых электролитов с соотношением концентрации цинка и легирующих компонентов в электролитах: $C(\text{Zn}^{2+})/C(\text{Co}^{2+})=1/1$, $C(\text{Zn}^{2+})/C(\text{Ni}^{2+})=1.8/1$, соответственно. В качестве подложек использовалась низкоуглеродистая сталь 08кп. Электроосаждение осуществлялось в течение 1 ч, при температуре термостатирования 21 °С. Для обеспечения хорошей адгезии покрытия с подложкой перед осаждением покрытия подавался реверсивный ток.

Формирование покрытий при воздействии рентгеновского излучения на электролит осуществлялось при помощи рентгеновской установки при напряжении на рентгеновской трубке 50 кВ и токе 15 мА с молибденовым анодом. Качественная оценка экспозиционной дозы составляла 100 кР/ч.

Вследствие того, что потенциал восстановления цинка находится в более отрицательной области по отношению к металлам семейства железа, что обеспечивает ему более легкое восстановление на подложке, покрытия, осаждаемые из сульфатных слабокислых электролитов, характеризуются элементарным составом, с содержанием легирующих металлов в сплавах значительно меньшим, чем цинка, что обеспечивает вышеуказанным покрытиям отличные защитные характеристики. Для покрытий ZnCo концентрация цинка составляет 96 ат.%, а для ZnNi – 91 ат.%. Для покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения наблюдается несколько повышенное содержание легирующего компонента и уменьшение концентрации цинка. Так концентрация цинка для покрытий ZnCo составляет 92 ат.%, а для ZnNi – 88 ат.%. Количественное изменение элементного состава связано с тем, что, во-первых, рентгеновское излучение препятствует образованию и адсорбции на катоде пленки из труднорастворимых соединений цинка, ингибирующей разряд легирующего компонента при их совместном осаждении с цинком. Во-вторых, вследствие радиационно-химических превращений, протекающих в облученных электролитах, рентгеновское излучение способствует объединению примесных ионов в объеме электролита в квазиметаллические кластеры, что должно значительно облегчать их восстановление на катоде.

Следует отметить, что вследствие предварительной подачи реверсивного тока перед осаждением покрытий в сплавах присутствует незначительное количество железа, до 1 ат. %.

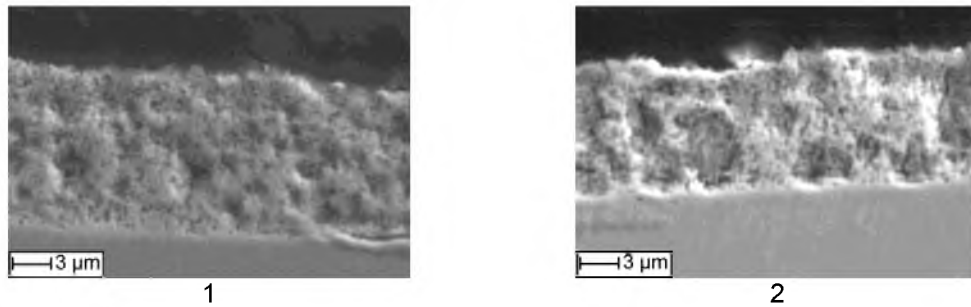
На рисунке 1 показана морфология поверхности ZnNi контрольных покрытий, осажденных без воздействия рентгеновского излучения, а также покрытий, полученных в поле рентгеновского излучения. Видно, что покрытия ZnNi представляют собой рыхлые, прерывисто – неравнозернистые осадки, что является отличительной чертой сульфатных слабокислых электролитов. Контрольные покрытия, осажденные без воздействия рентгеновского излучения, отличаются более развитой геометрией поверхности в сравнении с облучаемыми в процессе осаждения покрытиями. Таким образом, действие рентгеновского излучения в процессе формирования покрытий приводит к повышенной компактности с равномерным распределением концентрации элементов по поверхности в сравнении с контрольными образцами.



1 – контрольный образец; 2 – покрытие, сформированное в поле рентгеновского излучения
Рисунок 1 – Морфология поверхности покрытий ZnNi, электролитически осажденных из сульфатных, слабокислых электролитов

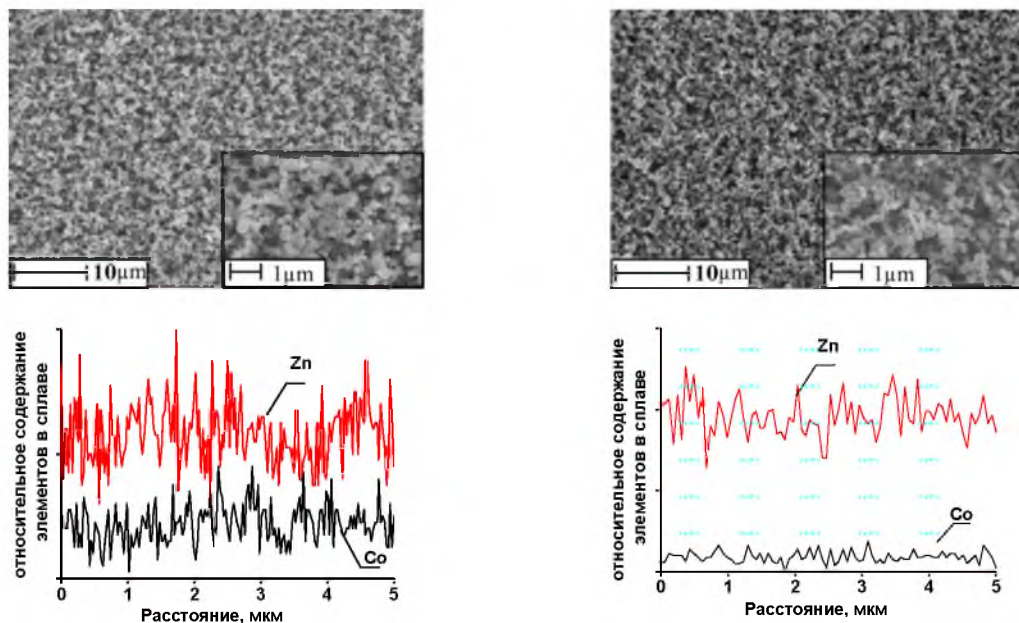
В работах [11-15] установлено, что действие рентгеновского излучения на электролиты в процессе электроосаждения сплавов цинка приводит к существенному возрастанию скорости осаждения вещества на катоде. Рост скорости электрокристаллизации обусловлен появлением в результате радиолиза воды первичных продуктов радиолиза, проявляющих свойства эффективных восстановителей и обладающих высокой подвижностью, а также увеличивающих вероятность восстановления ионов металла на катоде [5-6]. В силу повышенной подвижности радикальных частиц происходит интенсификация притока ионов осаждаемого металла из объема электролита к катоду. Увеличение скорости протекания электрохимических процессов приводит к увеличению массы металла, выделившегося на катоде и, как следствие, к увеличению выхода по току. Например, при осаждении покрытий плотности катодного тока 2 A/дм^2 , ВТ_K для ZnCo на – 12%, а у ZnNi – на 8%. Увеличение выхода сплава по току обусловлено также уменьшением скорости и интенсивности восстановления водорода на катоде, поскольку на распределение тока и металла по поверхности катода значительное влияние оказывают побочные реакции, к которым, прежде всего, относится выделение водорода. Вследствие уменьшения выделения водорода снижается количество пор N в покрытиях. Так, действие рентгеновского излучения на формирование покрытий при плотности катодного тока 2 A/дм^2 приводит к снижению пор у ZnCo в три раза, а у ZnNi практически в два раза, а шероховатость покрытий у облученных покрытий, сформированных при плотности катодного тока 2 A/дм^2 , у ZnCo уменьшается на 50%, у ZnNi – на 40%.

На рисунке 2 показано, что толщина покрытий ZnNi, сформированных с поле рентгеновского излучения на 30% меньше, чем у контрольных, не облучаемых в процессе электролиза, что еще раз указывает на повышенную компактность покрытий ZnNi, осажденных в условиях облучения рентгеновским излучением.



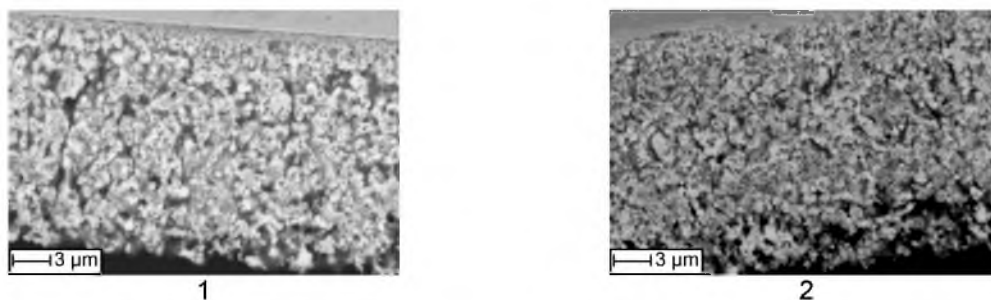
1 – контрольный образец; 2 – покрытие, сформированное в поле рентгеновского излучения;
Рисунок 2 – Морфология поверхности шлифов ZnNi покрытий, электролитически осажденных из сульфатных, слабокислых электролитов

На рисунке 3 показана морфология поверхности покрытий ZnCo, осажденных в поле рентгеновского излучения и контрольных, не облучаемых в процессе электролиза. Видно, что покрытия обладают также неоднородной поверхностью, представляющей собой конгломерат образований в форме усов. Исследование распределения элементов по поверхности показали незначительное скопление кобальта в межзеренном пространстве.



1 – контрольный образец; 2 – покрытие, сформированное в поле рентгеновского излучения;
Рисунок 3 – Морфология поверхности и распределение элементов вдоль линии сканирования по поверхности контрольных покрытий ZnCo и покрытий ZnCo, электролитически осажденных в поле рентгеновского излучения

В отличие от покрытий ZnNi толщина у ZnCo покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения, несколько больше, чем у контрольных необлучаемых в процессе осаждения покрытий, что связано с ощутимым увеличением прироста массы вследствие интенсификации диффузионных процессов. Детальное исследование морфологии поверхности шлифов покрытий ZnCo, полученных в поле рентгеновского излучения (рис.4), показало в объеме покрытие представляет конгломерат разупорядоченных полых нанотрубок диаметром от 50 нм до 200 нм с толщиной стенки 30 нм.

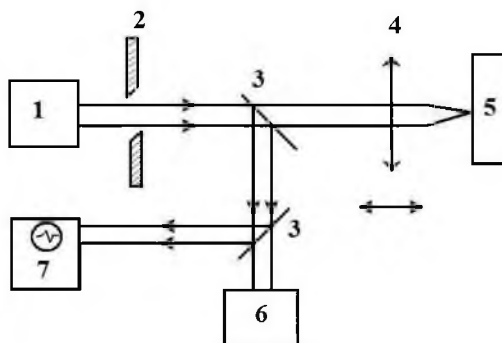


1 – контрольный образец; 2 – покрытие, сформированное в поле рентгеновского излучения
Рисунок 4 – Морфология поверхности шлифов ZnCo, электролитически осажденных из сульфатных, слабокислых электролитов

Рентгеновский фазовый анализ покрытий ZnNi, ZnCo показал, что данные сплавы являются многофазными и представляют собой смесь индивидуальной фазы цинка и фаз на его основе. В частности, контрольные необлученные в процессе покрытия ZnNi представляют собой смесь фазы цинка и γ -фазы твердого раствора никеля в цинке Ni_5Zn_{21} . На рентгенограммах присутствуют рефлексы железа и оксидной группы железа от подложки, интенсивность которых с увеличением плотности катодного тока осаждения, и как следствие толщины покрытия, уменьшаются. Контрольные необлучаемые в процессе осаждения сплавы ZnCo также являются многофазными. На рентгенограммах присутствуют рефлексы от индивидуальной фазы цинка и малоинтенсивные рефлексы от фазы твердого раствора Ni в Co: Ni_5Co_{21} . Анализ рентгенограмм, полученных от облучаемых в процессе осаждения сплавов цинка с металлами семейства железа, показал, что при воздействии рентгеновского излучения осаждаются покрытия с несколько отличным от контрольных образцов фазовым составом. Так под облучением осаждаются сплавы ZnNi, у которых объемная доля фазы твердого раствора Ni_5Zn_{21} выше, чем у контрольных образцов. На увеличение объемной доли Ni_5Zn_{21} в покрытии ZnNi указывает наличие на рентгенограммах дополнительных рефлексов от Ni_5Zn_{21} , а также значительное увеличение интенсивности рефлексов от данной фазы в сравнении с контрольными образцами. Аналогичная картина наблюдается у покрытий ZnCo, сформированных в условиях облучения рентгеновским излучением, в которых увеличивается объемная доля фазы Co_5Zn_{21} и уменьшается объемная доля фазы η -Zn [16].

Учитывая морфологические и структурные особенности гальванических покрытий ZnNi и ZnCo, направленная модификация лазерного излучения в определенном режиме позволяет получить требуемые структурные по объему изменения, при условии сохранения элементного состава покрытий и преобразований в их структурно-фазовом состоянии.

Лазерное облучение осуществлялось рубиновым лазером ГОР-100М одиночными импульсами (длина волны излучения – 694,3 нм), согласно схеме, представленной на рисунке 5.



1 – лазер ГОР-; 2 – диафрагма; 3 – светоделительная пластика; 4 – фокусирующая линза, 5 – объект исследования; 6 – измеритель энергии и мощности излучения; 7 – осциллограф
Рисунок 5 – Схема лазерной установки для облучения гальванических покрытий

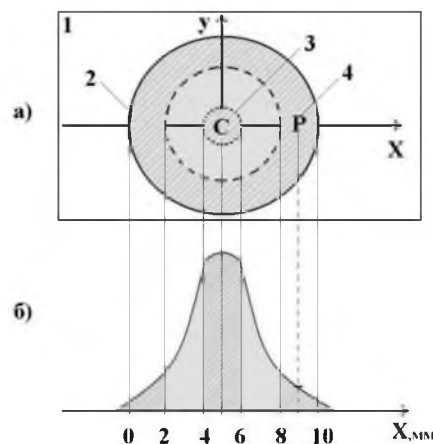
Диаметр сфокусированного лазерного пятна на покрытии равнялся 10 мм. Исследовалось лазерное воздействие в двух режимах: в режиме свободной генерации на воздухе и в воде и в режиме модулированной добротности (на воздухе). Режимы и параметры облучения представлены в таблице 1, в которой приведены данные об энергии, длительности и средней мощности генерации по пятну фокусировки. Пространственные характеристики пучка излучения (рис.5) формировались диафрагмой (2) и фокусирующей линзой (4). Временные характеристики контролировались осциллографом, а энергетические – измерителем мощности и энергии (7).

Таблица 1 – Режимы генерации и параметры излучения рубинового лазера

Параметры излучения	Режимы генерации		
	Свободной генерации (воздух)	Свободной генерации (вода)	Моноимпульсный режим (воздух)
Энергия в импульсе, Дж	15 Дж	15 Дж	5 Дж
Средняя плотность мощности по сечению лазерного пучка Вт/см^2			$\sim 10^7 \text{ Вт/см}^2$

Выбор энергетических характеристик лазерного излучения определялся критерием воздействия на поверхность покрытия без видимого ее оплавления.

С целью выявления наиболее эффективного режима лазерной модификации покрытия, морфология поверхности и элементный состав исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью микроскопа LEO 1455VP и рентгеновского микроанализатора X-Max^N OXFORD INSTRUMENTS. Анализ проводился в двух зонах обрабатываемой поверхности: в центральной зоне (с) и периферийной зоне (р), в соответствии со схемой, представленной на рисунке 6.



1 – подложка с гальваническим покрытием; 2 – сфокусированное лазерное пятно;
3 – центральная зона (C), 4 – периферийная зона (P)

Рисунок 6 – Расположение зон исследования морфологии поверхности и элементного состава покрытий в области лазерного воздействия (а). Распределение интенсивности по пятну фокусировки лазерного излучения (б)

В режиме свободной генерации имеет место модуляция интенсивности излучения, соответствующая пиковому режиму. В этой связи, изменение плотности мощности в исследуемых с- и р- зонах изменятся. Средняя плотность мощности излучения по пятну фокусировки составила $\sim 10^5 \text{ Вт/см}^2$. По сечению пучка генерации плотность мощности излучения изменялась в диапазоне 10^4 - 10^6 Вт/см^2 . В центральной зоне, диаметром 2 мм, плотность мощности излучения составляла $\sim 10^7 \text{ Вт/см}^2$ (рис.6,а), а в периферийной, толщиной 2 мм $\sim 10^4 \text{ Вт/см}^2$. Распределение

интенсивности в пучке лазерного излучения, аппроксимировано функцией Гаусса и приведено на рисунке 6,б.

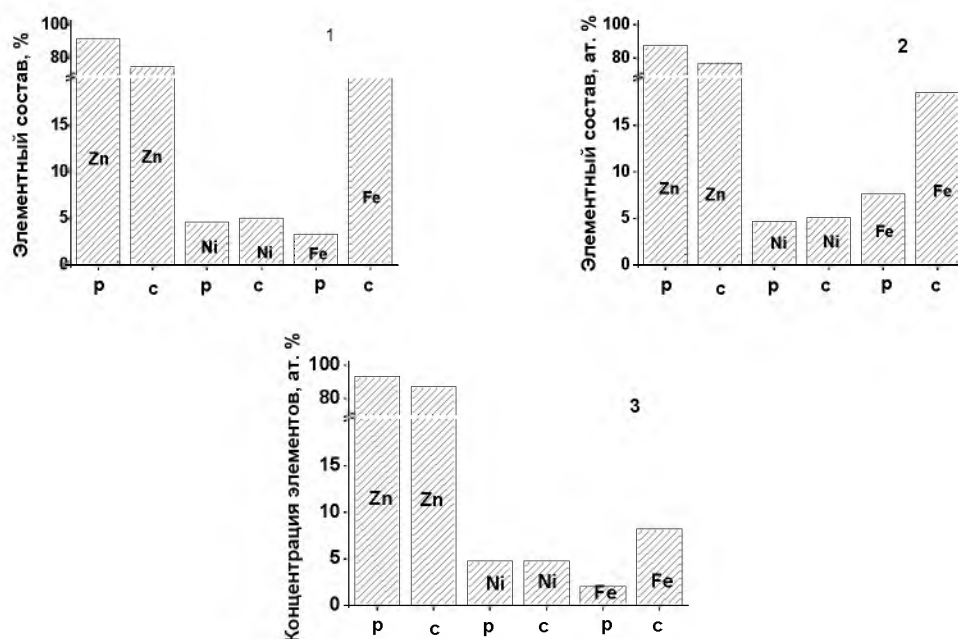
Моноимпульсный режим генерации обеспечивался модуляцией добротности резонатора пассивным затвором из оптического стекла КС-19 [17]. Длительность моноимпульса составляла ~ 100 нс, а энергия в импульсе равнялась 5 Дж. Плотность мощности излучения по пятну воздействия составляла $\sim 10^6$ Вт/см², а в максимуме $\sim 10^7$ Вт/см².

Физические процессы при лазерной модификации гальванических покрытий ZnNi, сформированных в поле рентгеновского излучения

Результаты исследования элементного состава модифицированных лазерным излучением ZnNi покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения и контрольных, необлучаемых в процессе осаждения, приведены на рисунках 7-8. Анализ данных показывает, что воздействию ЛИ на покрытия ZnNi приводит к изменению, а также к неоднородному распределению концентрации элементов в области лазерного воздействия, которое зависит от режимов облучения, а также от распределения энергии в лазерном пучке.

Для всех трех режимов облучения обнаружено заметное снижение концентрации цинка в центральной зоне воздействия. В режиме свободной генерации на воздухе снижение концентрации цинка в с-зоне происходит до 75 %, в воде - до 88%, что связано с частичным поглощением энергии лазерного излучения водой. При моноимпульсном режиме облучения концентрация цинка снизилась до 84 ат.%. При этом, наблюдается рост концентрации железа в направлении от периферийной р-зоны обработки к с-зоне, что может быть обусловлено уменьшением толщины покрытия вследствие нагрева и его частичного испарения, а также диффузии железа из подложки в покрытие [18].

Сравнение распределения элементов концентраций элементов по поверхности покрытий при облучении ЛИ в воздухе и в воде показывает, что концентрация цинка на поверхности облученного ЛИ на воздухе выше, чем на поверхности покрытий модифицированных ЛИ в режиме свободной генерации в воде. В частности в р-зоне концентрация цинка у покрытий, модифицированных на воздухе на 5% выше, чем у покрытий, облученных в воде, что может быть связано с частичным испарением Zn и последующим осаждением его на периферии покрытий.



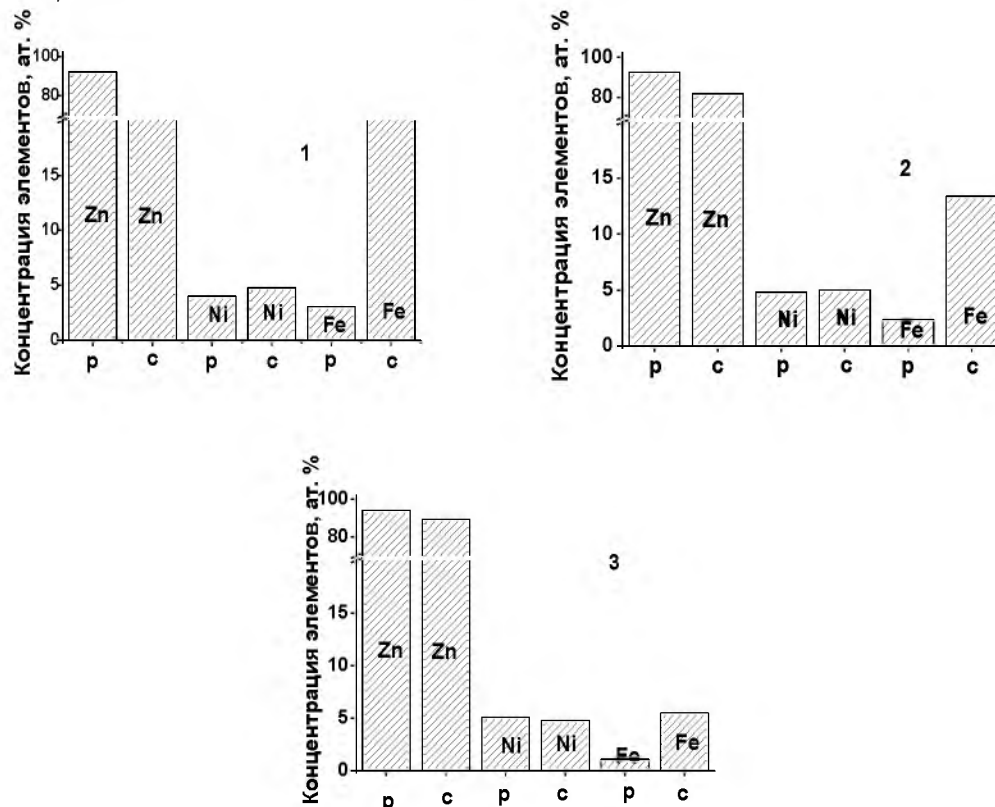
1 – режим свободной генерации (воздух); 2 – режим свободной генерации (вода);

3 – моноимпульсный режим (воздух)

Рисунок 7 – Концентрация элементов, входящих в покрытие ZnNi, в зоне воздействия ЛИ

Для моноимпульсного режима разброс концентраций элементов в покрытии в центральной и периферийных зонах значительно меньше, вследствие более однородного распределения интенсивности по пучку излучения, а также более короткого импульса генерации и соответственно более высокой мощности излучения, которые приводят к мгновенному нагреву покрытия, его переплавке и последующей закалке. В результате этого диффузионные процессы в направлении перпендикулярном плоскости кристаллизации медленнее, чем при облучении в режиме свободной генерации.

Исходя из результатов, представленных на рисунке 7, можно заключить, что распределение концентрации элементов в покрытиях, сформированных в поле рентгеновского излучения, аналогично распределению в контрольных покрытиях, полученных вне поля излучения. Видно, что концентрация железа в модифицированных ЛИ (при всех исследуемых режимах) покрытиях, сформированных в поле рентгеновского излучения, значительно ниже, чем у контрольных образцов, а концентрация цинка выше. Заметная разница наблюдается при моноимпульсном режиме, где концентрация железа в покрытии меньше всего в сравнении с режимом свободной генерации на воздухе и в воде, а разброс концентраций элементов в центральной и периферийной зонах облучения минимальный. Так, разница концентрации цинка в с- и р-зонах у покрытия, сформированного без воздействия рентгеновского излучения на электролит в процессе осаждения, составляет 6 %, а для облучаемых в процессе осаждения она снижается до 3 %. Аналогично для железа – 6 % и 3 %, соответственно.



1 – режим свободной генерации (воздух); 2 – режим свободной генерации (вода);
3 – моноимпульсный режим (воздух)

Рисунок 8 – Концентрация элементов, входящих в покрытие ZnNi, сформированных в поле рентгеновского излучения, в зоне воздействия ЛИ

Наблюдаемые изменения в количественном соотношении элементов, входящих в модифицированные ЛИ ZnNi покрытия, которые были сформированы в поле рентгеновского излучения, связаны в первую очередь со структурно-фазовыми превращениями, возникшими в процессе осаждения, которые и определяют порог чувствительности к лазерному излучению[18-19]. Таким образом, можно заключить, что

действие рентгеновского излучения в процессе осаждения покрытий ZnNi на электрохимическую систему способствует формированию слоев менее подверженных процессам испарения при исследованных уровнях мощности рубинового лазера.

Несмотря на достаточно ощутимые перераспределения концентраций в элементном составе покрытий ZnNi, модифицированных лазерным излучением, значительных морфологических изменений на поверхности зоны воздействия обнаружено не было. Поскольку, после модификации ЛИ в моноимпульсном режиме покрытий ZnNi наблюдалось достаточно равномерное распределение элементов по поверхности облучаемой зоны, представляло интерес детально исследовать морфологию поверхности именно этих образцов.

На рисунке 9 показана морфология поверхности модифицированных ЛИ в моноимпульсном режиме ZnNi покрытий, сформированных без воздействия рентгеновского излучения.

Сравнивая контрольный образец (см. рис.1) и образец, облученный ЛИ в моноимпульсном режиме, можно отметить визуальное уплотнение покрытий вследствие измельчения кристаллических зерен. В центральной зоне наблюдаются вытянутые овальные образования, указывающие на процесс перекристаллизации. Периферийная зона, отличается от центральной более развитой геометрией поверхности, за счет наличия крупных оплавленных зерен.

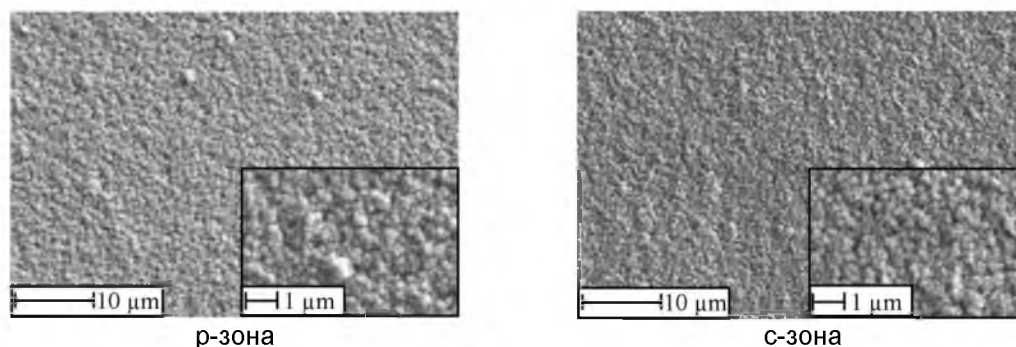


Рисунок 9 – Морфология поверхности модифицированных ЛИ в моноимпульсном режиме ZnNi покрытий

На рисунке 10 показана морфология поверхности покрытий ZnNi, осажденных в поле рентгеновского излучения. На микрофотографиях наблюдается аналогичная закономерность в изменении поверхности в с- и р-зонах воздействия ЛИ.

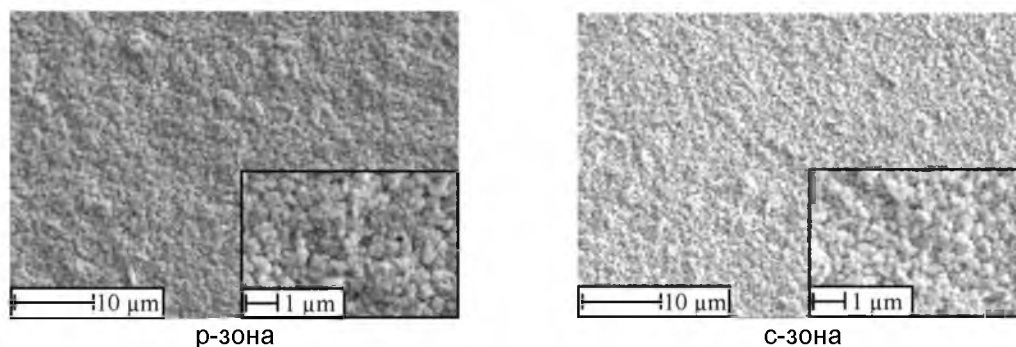
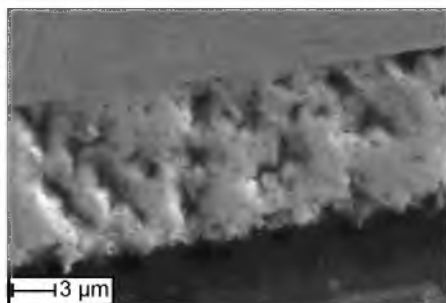


Рисунок 10 – Морфология поверхности модифицированных ЛИ в моноимпульсном режиме ZnNi покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения

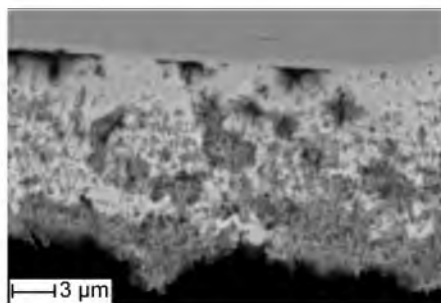
Необходимо отметить, что структура поверхности, модифицированных ЛИ покрытий, полученных в поле рентгеновского излучения, похожа на плотно упакованную структуру необлученных ЛИ покрытий (рис.1) и отличается более мелкими структурными элементами поверхности с сохранением их формы.

Для детального исследования влияния ЛИ на структуру ZnNi покрытий исследовались их шлифы, показанные на рисунке 11.

На рисунке 11 видно, что в центральной с-зоне покрытия визуально более плотные, а толщина их значительно меньше, чем в периферийной. р – зоне, которая в свою очередь характеризуется повышенной в сравнении с с- зоной рыхлостью и меньшим оплавлением поверхностного слоя. При этом возрастают размеры межструктурных полостей (пор).



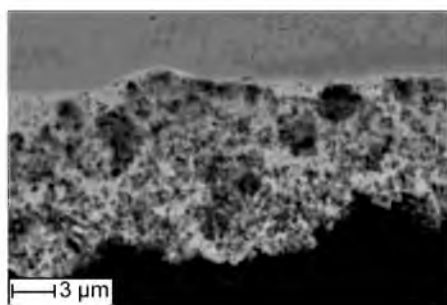
с-зона



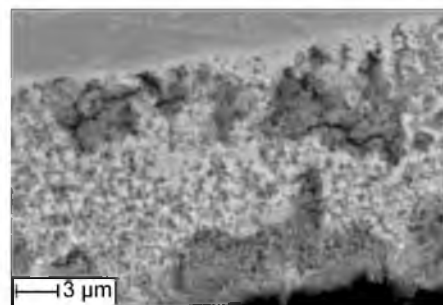
р-зона

Рисунок 11 – Морфология поверхности шлифов покрытий ZnNi, модифицированных ЛИ в моноимпульсном режиме

На рисунке 12 представлена морфология поверхности шлифов модифицированных ЛИ в моноимпульсном режиме покрытий ZnNi, сформированных в поле рентгеновского излучения. Из рисунка видно, что покрытия ZnNi, сформированные в поле рентгеновского излучения, в с- и р- зонах приоблучения ЛИ подверглись меньшим морфологическим изменениям по сравнению с покрытиями, осажденными без воздействия рентгеновского излучения.



с-зона



р-зона

Рисунок 12 – Морфология поверхности шлифов модифицированных ЛИ в моноимпульсном режиме покрытий ZnNi, сформированных в поле рентгеновского излучения

Это позволяет сделать заключение о более высокой термической стабильности данных покрытий, вследствие снижения порога чувствительности к данному виду лазерного излучения. Стоит отметить, что толщина в с-зоне воздействия уменьшается в 1,5 раза по сравнению периферийной р-зоной. Это хорошо коррелирует с данными исследования элементного состава, показывающими увеличение концентрации железа от периферийной зоны воздействия ЛИ к с-зоне.

Таким образом, результаты исследования влияния лазерного излучения (693,4 нм) в двух режимах: в режиме свободной генерации (на воздухе и в воде) и в режиме модулированной добротности (на воздухе) на микроструктуру контрольных сплавов ZnNi, осажденных из сульфатных электролитов без воздействия рентгеновского излучения, а также покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения, показали зависимости концентрации элементов в сплавах и геометрии поверхности от плотности потока лазерного излучения, а также от режимов генерации.

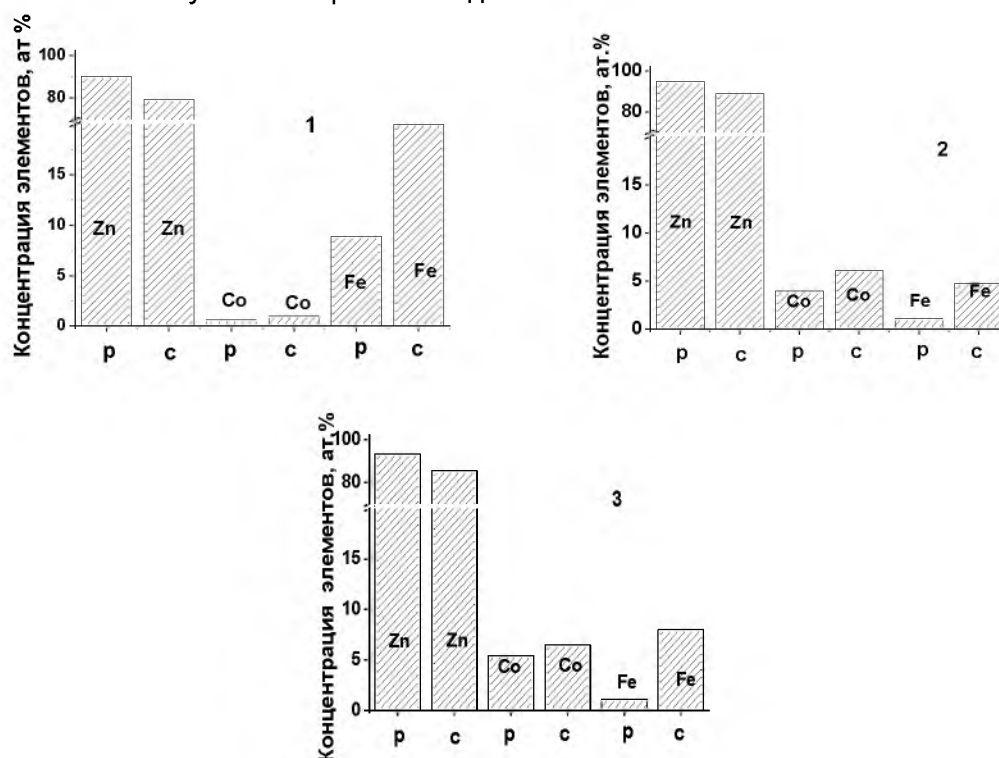
Установлено, что действие рентгеновского излучения в процессе осаждения покрытий ZnNi на электрохимическую систему способствует формированию слоев, менее подверженных процессам испарения при исследованных уровнях мощности рубинового лазера.

Обнаружено, что обработка поверхности покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения, лазерным излучением в моноимпульсном режиме приводит к формированию однородных мелкодисперсной поверхности и с достаточно равномерным распределением концентрации элементов по пятну воздействия ЛИ.

Исследование лазерного воздействия на гальванические покрытия ZnCo, осажденные в поле рентгеновского излучения

Исследовано влияние лазерного излучения на элементный состав и морфологию поверхности покрытий ZnCo, осажденных из сульфатных слабокислых электролитов. Установлены зависимости в перераспределении концентрации элементов, входящих в сплав, и закономерности изменения топологии поверхности в зоне воздействия ЛИ, аналогичные как для ZnNi покрытий.

На рисунках 13-14 приведены результаты исследования элементного состава модифицированных лазерным излучением покрытий ZnCo, осажденных вне поля рентгеновского излучения и при его воздействии.



1 – режим свободной генерации (воздух); 2 – режим свободной генерации (вода);

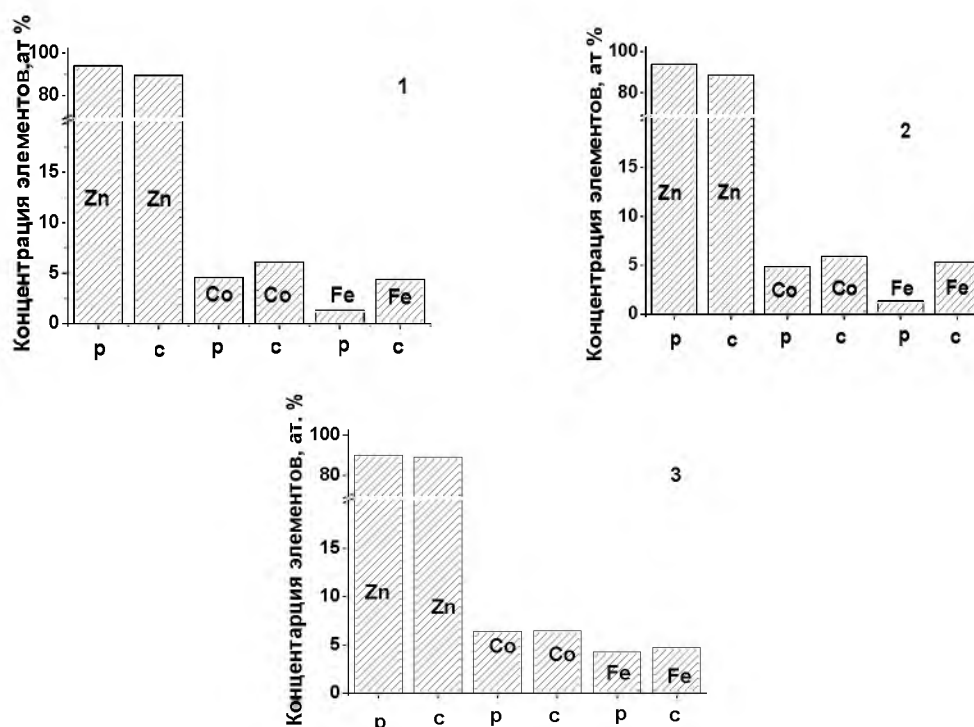
3 – моноимпульсный режим (воздух)

Рисунок 13 – Концентрация элементов, входящих в покрытие ZnCo, в зоне воздействия ЛИ

Анализ данных показывает, что воздействие ЛИ в режиме свободной генерации на покрытия ZnCo на воздухе и воде приводит к изменению, а также к неоднородному распределению концентрации элементов в области лазерного воздействия, а именно к увеличению концентрации железа и уменьшению концентрации цинка от периферийной зоны обработки покрытия ЛИ к центральной с-зоне. Сравнивая распределение концентраций элементов в покрытиях, модифицированных лазерным излучением, сформированных при различных режимах осаждения (в поле рентгеновского излучения и контрольных) стоит отметить уменьшение разности концентраций элементов для всех исследуемых режимов облучения ЛИ, а также уменьшение концентрации железа в зоне воздействия ЛИ. Аналогично как и для ZnNi покрытий, воздействие лазерного излучения в моноимпульсном режиме приводит к минимальному различию концентраций всех элементов в с- и р- зонах.

В ходе исследований морфологии поверхности было обнаружено, что воздействие ЛИ на покрытия ZnCo, сформированные и в условиях облучения

рентгеновским излучением, и контрольных, необлучаемых в процессе осаждения, приводит к их реструктуризации. На поверхности модифицированных ЛИ в режиме свободной генерации на воздухе покрытий (рис.15) появились вспученные области, образованные вследствие нагрева подложки и нанесенного покрытия, а также обширные очаги оплавления [19-20]. Анализ поверхности по пятну фокусировки ЛИ показал, что поверхность ZnCo покрытий отличается большей возмущенностью по зонам, связанную спичковым характером генерации, по сравнению с ZnNi покрытиями, что объясняется рыхлой и пористой структурой самих ZnCo покрытий. Пичковый режим генерации характеризуется неоднородным распределением энергии и соответственно интенсивности в генерируемых пичках. В свою очередь, это приводит к локальным возмущениям поверхности ZnCo покрытий в соответствии с пространственным распределением плотности мощности ЛИ в пичках.

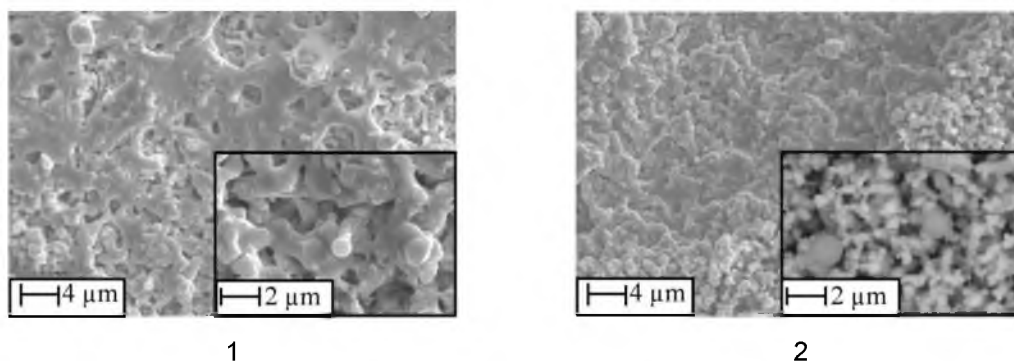


1 – режим свободной генерации (воздух); 2 – режим свободной генерации (вода);
3 – моноимпульсный режим (воздух)

Рисунок 14 – Концентрация элементов, входящих в покрытия ZnCo, сформированных в поле рентгеновского излучения, в зоне воздействия ЛИ

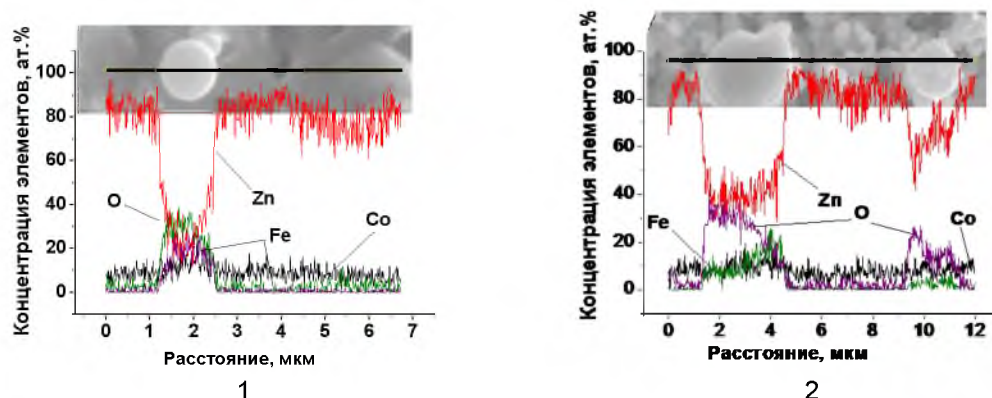
Обнаружено, что в центральной зоне воздействия, где плотность потока ЛИ достигала 10^6 Вт/см² образуются очаги оплавления размером до 8 мкм, содержащие капли правильной формы, диаметром до 2 мкм. Вокруг очагов оплавления средний размер кристаллического зерна составляет ~50 нм, что существенно меньше, чем у покрытий, не подвергавшихся лазерному облучению (см. рис.1). На поверхности периферийной зоны обработки, где плотность потока излучения не превышала 10^4 Вт/см² зон оплавления не обнаружено [19-20].

Сравнивая с морфологией поверхности модифицированных ЛИ покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения, также можно отметить наличие очагов и капель оплавления. Заметно, что оплавление происходит в меньшей степени.



1 – контрольный образец; 2 – покрытие, сформированное в поле рентгеновского излучения;
Рисунок 15 – Морфология поверхности покрытий ZnCo, модифицированных ЛИ в режиме свободной генерации

Исследование элементного состава обнаруженных капель (рис.16,1) на модифицированной ЛИ поверхности покрытий, сформированных вне поля рентгеновского излучения, показало, что концентрация цинка в капле снижается до 20 ат.%, а концентрация кислорода увеличивается до 35 ат.%. Резко возрастает и концентрация железа в капле, до 25 ат.%, указывающая на диффузию железа из подложки в покрытие вследствие его нагрева высокоинтенсивным излучением. Размеры капель, у модификации ЛИ образцов, сформированных в поле излучения несколько больше (рис.16,2), чем у покрытий, осаждаемых в традиционных условиях.

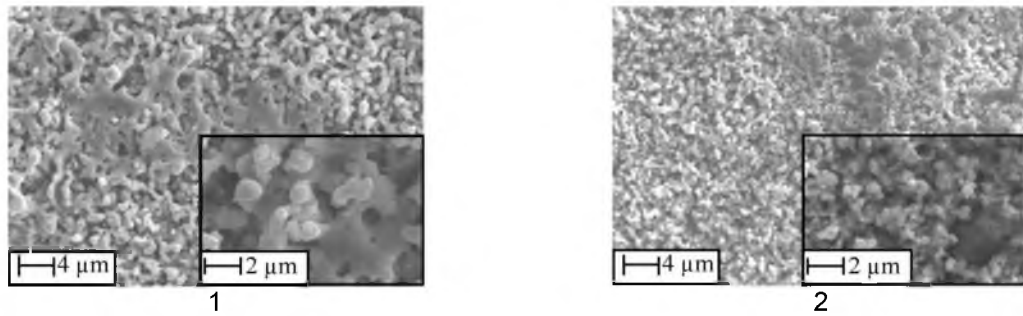


1 – контрольный образец; 2 – покрытие, сформированное в поле рентгеновского излучения
Рисунок 16 – Распределение элементов в модифицированном ЛИ покрытии ZnCo

Для покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения после модификации их ЛИ также наблюдается резкое снижение концентрации цинка в каплях, присутствующих в зоне оплавления. Однако следует отметить, что концентрация железа в данных капельках значительно ниже, чем у образцов, осажденных без воздействия рентгеновского излучения в процессе электролиза, что еще раз указывает на их повышенную термическую стабильность.

На рисунке 17 представлена морфология покрытий после воздействия ЛИ в режиме свободной генерации в воде. Видно, поверхность покрытий характеризуется неоднородным распределением очагов оплавления, появление которых обусловлено пиковым характером генерации, как объяснялось ранее. Видимое уменьшение зон оплавления связано с потерями энергии ЛИ в воде.

Сравнение снимков 1 и 2 на рисунке 17 показывает уменьшение кристаллических зерен и очагов оплавления, что подтверждает описанный механизм воздействия ЛИ на покрытия, сформированные в поле рентгеновского излучения.



1 – контрольный образец; 2 – покрытие, сформированное в поле рентгеновского излучения
Рисунок 17 – Морфология поверхности покрытий ZnCo после воздействия ЛИ в режиме свободной генерации (вода)

Детальное изучение центральной зоны лазерного воздействия в режиме свободной генерации в воде показало наличие участков оплавления, положение которых соответствует пространственному расположению отдельных пиков генерации.

На рисунке 18 показано распределение элементов в покрытии в центральной зоне. Видно, что граница воздействия лазерного пикана поверхности достаточно четкая. При переходе в зону воздействия с высокой мощностью (область пикана) резко снижается концентрация цинка и возрастает концентрация кислорода, что обусловлено высокой интенсивностью излучения в пикане (плотность мощности $\sim 10^6$ Вт/см²).

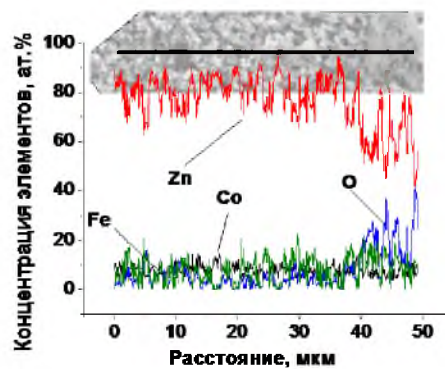
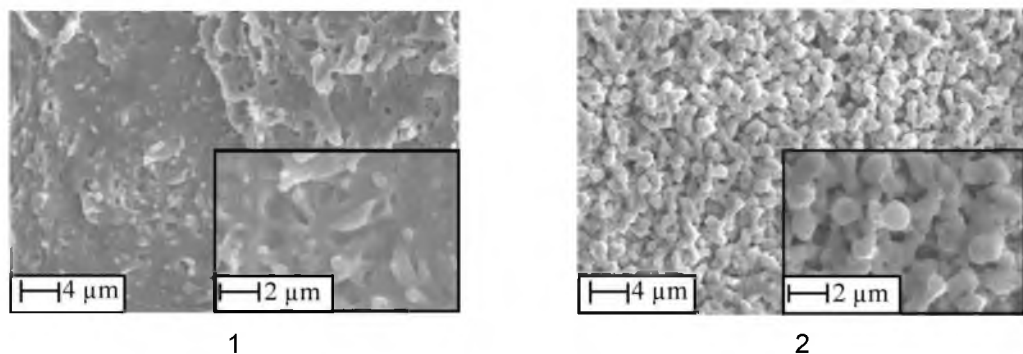


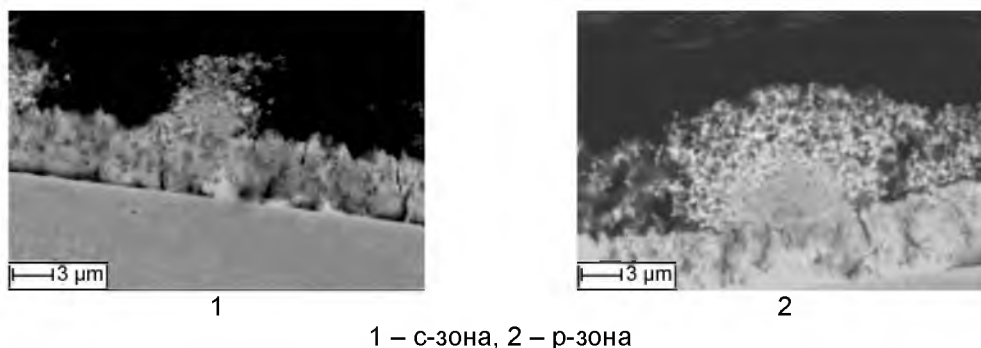
Рисунок 18 – Распределение элементов в центральной зоне покрытия ZnCo, при воздействии ЛИ в режиме свободной генерации (в воде)

Лазерное облучение в моноимпульсном режиме покрытий, сформированных вне поля рентгеновского излучения, приводит к сильному оплавлению и деструктуризации всей поверхности зоны воздействия (рис.19). Поверхность покрытий, осажденных в поле рентгеновского излучения, после лазерного воздействия характеризуется определенной упорядоченной игольчатой структурой. При этом, торцы игл, толщиной ~ 100 нм, оплавлены и имеют сферическую форму, диаметром ~ 1 мкм.



1 – контрольный образец; 2 – покрытие, сформированное в поле рентгеновского излучения
Рисунок 19 – Морфология поверхности покрытий ZnCo после воздействия ЛИ в моноимпульсном режиме

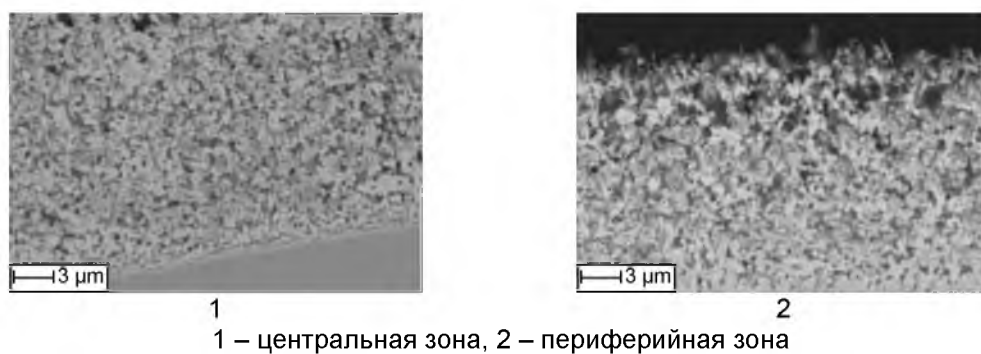
Как видно из рисунка 20, в центральной с-зоне лазерного воздействия наблюдается частичное отслоение от подложки и вспучивание покрытия, приводящие к образованию трещин по всему объему. Важной структурной особенностью ZnCo покрытий является также то, что при данном режиме лазерного облучения происходит интенсивное испарение элементов покрытия и последующее их локальное осаждение.



1 – с-зона, 2 – р-зона
Рисунок 20 – Морфология поверхности шлифов покрытий ZnCo, облученных ЛИ в моноимпульсном режиме

Наблюдаемые структурные изменения обусловлены взрывным характером воздействия ЛИ и формированием ударной волны. На периферийной р-зоне толщина покрытия значительно больше, чем в центральной, что связано с переносом испарившегося вещества и образованием рыхлой, развитой структуры. Следует отметить, что в периферийной зоне отслоение покрытия от подложки не наблюдается.

Анализ морфологии поверхности шлифов модифицированных ЛИ покрытий ZnCo, сформированных в условиях облучения рентгеновским излучением (рис.21), показал, что в результате проплавления и последующей кристаллизации происходит формирование упорядочение наноструктур, представляющих собой конгломерат нанотрубок, диаметр которых от 50 нм до 200 нм, а средняя толщина стенки трубки примерно 30 нм (рис.22).



1 – центральная зона, 2 – периферийная зона
Рисунок 21 – Морфология поверхности шлифов, модифицированных ЛИ в моноимпульсном режиме

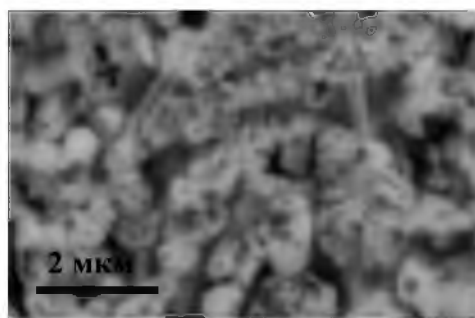


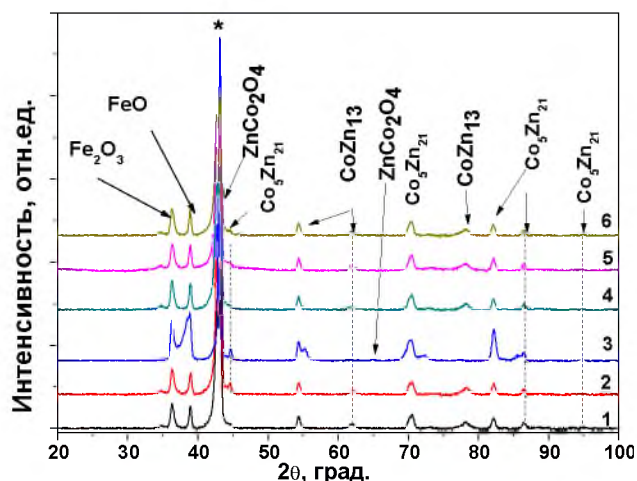
Рисунок 22 – Микроструктура в объеме покрытий модифицированных ЛИ ZnCo, покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения

У контрольных образцов ярко выраженных нанотрубок по толщине покрытий не обнаружено. По всей видимости, формирование наноструктурированных покрытий ZnCo при воздействии рентгеновского излучения на электролит в процессе электроосаждения связано с особенностями радиационно-химических превращений, протекающих в облучаемых электролитах[21-22].

Представляло интерес исследовать влияние лазерного излучения в двух режимах: в режиме свободной генерации (на воздухе и в воде) и в режиме модулированной добротности (на воздухе) на структурно-фазовое состояние контрольных сплавов ZnNi, осажденных из сульфатных электролитов без воздействия рентгеновского излучения, а также покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения.

Ранее было показано, что ZnCo покрытия являются многофазными системами, состоящими из индивидуальных фаз цинка и интерметаллических соединений на его основе. В частности, для покрытий ZnCo, сформированных в поле рентгеновского излучения, было обнаружено, что структурно-фазовое состояние представляет собой совокупность индивидуальных фаз цинка и особо прочной γ -фазы $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$. Контрольные необлучаемые рентгеновским излучением в процессе осаждения покрытия являются смесью индивидуальных фаз цинка и кобальта [23-24].

Обнаружено, что облучение ЛИ в двух режимах приводит к появлению у контрольных образцов рефлексов, соответствующих γ -фазе $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$, CoZn_{13} , что указывает на их упрочнение в сравнении с необлучаемыми ЛИ покрытиями. Сравнительный анализ участков дифрактограмм контрольных покрытий и осажденных в поле рентгеновского излучения после модификации ЛИ показал, что рефлексы, соответствующие γ -фазе $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$, интенсивнее, что указывает на увеличение объемной доли γ -фазы $\text{Co}_5\text{Zn}_{21}$. Необходимо отметить, что на всех участках дифрактограмм присутствуют рефлексы, соответствующие оксидам железа и оксидам цинка и кобальта, что хорошо коррелирует с данными исследования элементного состава покрытий, модифицированных ЛИ.



1,4 – режим свободной генерации (воздух); 2,5 – моноимпульсный режим (воздух);
3,6 – режим свободной генерации (вода)

Рисунок 22 – Участки дифрактограмм, сформированных в поле рентгеновского излучения (1,2,3) ZnCo и контрольных покрытий (4,5,6), облученных в последствии ЛИ

Таким образом, обнаружены закономерности изменения геометрии поверхности, фазового и элементного состава покрытий ZnCo от режимов облучения и плотности мощности ЛИ.

Показано, что модификация поверхности покрытий ZnCo ЛИ, генерируемым рубиновым лазером ГОР-100М в режиме моноимпульса с длительностью ~ 100 нс и энергией в импульсе 5Дж, позволяет получать в результате проплавления и быстрой кристаллизации упорядоченные наноструктуры. Модифицированные покрытия представляют собой конгломерат нанотрубок, диаметр которых от 50 нм до 200 нм, а средняя толщина стенки трубки примерно 30 нм

Заключение

Воздействие излучения рубинового лазера (длина волны 693,4 нм) на микроструктуру сплавов ZnNi, осажденных из сульфатных электролитов в поле рентгеновского излучения и без него, приводит к изменению морфологии поверхности и концентрации элементов, зависящее от плотности мощности лазерного излучения и режимов генерации.

Установлено, что действие рентгеновского излучения в процессе осаждения покрытий ZnNi способствует формированию слоев, менее подверженных процессам испарения и деструктуризации, при исследованных условиях лазерного облучения. Показано, что обработка поверхности покрытий, сформированных в поле рентгеновского излучения, лазерным излучением в моноимпульсном режиме приводит к формированию однородной мелкодисперсной поверхности с достаточно равномерным распределением концентрации элементов по пятну воздействия. Различия в механизмах воздействия лазерного излучения на покрытия, сформированные в поле рентгеновского излучения и без, объясняются его воздействием на электролит в процессе формирования покрытий, определяющим микроморфологию поверхности, элементный и фазовый составы. Это обусловлено тем, что рентгеновское излучение, действующее на электролит в процессе электроосаждения, препятствует образованию адсорбции на катоде пленки из труднорастворимых соединений цинка, ингибирующей разряд легирующего компонента при их совместном осаждении цинком.

Показано, что при лазерном воздействии в режиме свободной генерации изменения морфологии и элементного состава покрытий определяется пиковым характером генерации в соответствии с пространственным распределением плотности мощности ЛИ в пичках. Обнаружено, что модификация поверхности ZnCo покрытий лазерным излучением в моноимпульсном режиме позволяет получать упорядоченные наноструктуры. Модифицированные покрытия представляют собой конгломерат нанотрубок, диаметр которых изменяется от 50 нм до 200 нм, а средняя толщина стенки нанотрубки составляет ~30 нм.

Список литературы:

1. Лукомский, Ю.А. Физико-химические основы электрохимии: Учебник./Ю.А. Лукомский, Ю.Д. Гамбург–Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008.– 424с.
2. Проскуркин, Е.В. Цинкование / Е.В. Проскуркин, В.А. Попович, А.Т. Мороз. – Москва: Металлургия, 1988. – 528 с.
3. Valko, N. Electrodeposition of zinc alloys in the presence of x-ray radiation field/ N. Valko // Известия Вузов. Физика.-Т.57.-№12 С.87
4. Poliak, N.I. Mechanical properties of Zn-Ni-SiO₂ coatings deposited under X-ray irradiation. N.I. Poliak, V.M. Anishchik, N.G. Valko// J. Acta Physica Polonica A.-Vol 125(2014).- pp. 1415-1417
5. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Радиоллиз газов и жидкостей/ А. К. Пикаев.- М.: Наука, 1986.– 439 с.
6. Ershov, B.G. Pulse radiolysis studies of the reactions of e⁻_{aq} and OH with ClO₃⁻ ions in aqueous solution / B.G. Ershov, M. Kelm, E. Janata // Radiat. Phys. Chem.– 2000.–Vol. 59. – P. 309-312.
7. Белко, А.В. Исследование влияния рентгеновского излучения на электроосаждение никеля с наночастицами SiO₂ методом полного факторного эксперимента./ А.В. Белко, Н.Г. Валько// Проблемы физики, математики и техники.-№1.-Т.18.-2014.С.12-15.
8. Valko, N. Electrodeposition of CoNiFe coatings in the presence of the X-rays/N.Valko, A. Kasperovich // Proceedings of international conference. Nanomaterials: Applications and properties. Nap-2016.-2016.-Vol.5.-№1.-01NTF15 (3pp)/
9. Anishchik, V.M. Modification of the Physical-mechanical properties of Co-No electrodeposition coatings by X-ray irradiation/ V.M. Anishchik, N.G. Valko, V.V. Vojna// Journal of surface investigation, X-ray, synchrotron and neutron techniques, Vol 7, № 5–2013– pp. 896-899.
10. Валько, Н.Г. Структура и свойства покрытий Co-Ni-Fe, электролитически осажденных при воздействии рентгеновского излучения/ Н.Г. Валько, В.Г. Гуртовой// Журнал ФТТ.–.2013.— Т.55.–Вып.11.–С.286
11. Анищик, В. Структура и свойства гальванических покрытий Zn-Ni, сформированных при воздействии рентгеновского излучения/ В.М. Анищик, Н.Г. Валько и др.// Физика и химия обработки материалов. 2010, №6., с.47-50.

12. Анищик, В.М. Электрокристаллизация Zn-Ni из сульфатных электролитов на индифферентных катодах в поле рентгеновского излучения / В.М. Анищик, Н.Г. Валько и др. // *Материалы. Технологии. Инструменты* Т.15. 2010, № 4, с. 44.
13. Валько, Н.Г. Моделирование электроосаждения сплавов Zn-Ni из кислого и нейтрального электролитов при воздействии рентгеновского излучения/ Н.Г. Валько, И.И. Кургузенкова. // *Материалы. Технологии. Инструменты* Т.16. 2011, № 2, с. 34-39.
14. Валько, Н.Г. Электролитическое нанесение сплава Zn-Ni при воздействии рентгеновского излучения/Н.Г. Валько, И.И. Алесчик, Д.В. Лавыш // *Веснік ГрДУ. Серыя 2* – 2011. - №3 (118) – С. 133-138.
15. Анищик, В.М. Модификация физико-механических свойства Zn-Ni покрытий рентгеновским излучением./В.М. Анищик, Н.Г. Валько, Н.И. поляк, В.В. Война // *Проблемы математики, физики и техники*–2012–№1(10)–С. 7-10.
16. Анищик, В.М. Структурно-фазовое состояние бинарных сплавов цинка с металлами семейства железа, электроосажденных в поле рентгеновского излучения / В.М. Анищик, Н.Г. Валько, Н.И. Поляк // *Современные научные проблемы и вопросы преподавания теоретической и математической физики, физики конденсированных сред и астрономии: тезисы докладов IV Респ. науч. конф. Брест, 20-21 сент. 2012г/ Брест. Гос. ун-т имени А.С. Пушкина; под общ. ред. В.С. Секержицкого.* – Брест, 2012. – С.10
17. Васильев, С.В., Иванов А.Ю. // *Инженерно-физический журнал.* – 2007. – Т. 80, № 5. – С. 12 – 18.
18. Valko, N. Laser modification of the microstructure of zn-co electroplating alloys/ N. Valko [и др.] // *Nanomaterials: Applications and Properties.* - 2015. - Т.4. - № 1.- С.01PISERE01 (1-2)
19. Ануфрик, С.С. Диффузия различных металлов в тонких пленках при лазерном воздействии/ С.С. Ануфрик, Иванов А.Ю., Валько Н.Г. Васильев // *Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXIVсерос. науч. конф., Краснодар, 13-19 сентября 2015 г..- Краснодар : Кубанский гос. ун-т, 2015 .- С.312-314*
20. Валько, Н.Г. Микроструктура гальванических сплавов Zn-Ni, модифицированных лазерным излучением/ Валько Н.Г., Ануфрик С.С., Иванов А.Ю. // *Взаимодействие излучений с твердым телом = Interaction of Radiation with Solids: материалы 11-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 23-25 сент. 2015 г. / редкол.: В.М. Анищик (отв.ред.) [и др.]. — Минск: Изд. центр БГУ, 2015.-196-197*
21. Валько Н.Г. Электролитическое осаждение Zn-Co покрытий в поле рентгеновского излучения/ Н.Г. Валько ,В.В. Война, О.А. Лукашик.– *Труды XXVМеждународной конференции «Радиационная физика твердого тела» (Севастополь 6-11 июля 2015), под редакцией заслуженного деятеля науки РФ, д.ф.-м. н, проф. Бондаренко Г.Г., М., ФГБНУ НИИ ПМТ, 2015.– С.438-442*
22. Anishchik, V. Electrodeposition of zinc alloys in the presence of x-ray radiation field / V.M. Anishchik, N. G. Valko. // *4th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects: Abstracts.* - Tomsk, Russia, September 21-26, 2014. - Publishing House of IAO SB RAS, 2014. - p.384
23. Валько, Н.Г. Влияние лазерного излучения на структурно-фазовое состояние гальванических сплавов на основе цинка / Н.Г. Валько, В.В. Война, О.А. Лукашик, С.С. Ануфрик // *Физико-математические науки Тезисы докладов 80-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 01-12 февраля 2016г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И.М. Жарский; УО БГТУ. – Минск: БГТУ, 2016. -43с.*
24. Valko N. Investigation of the structural-phase state of Zn-Co and Zn-Ni-Co alloys modified by laser beams / N.G. Valko, S.S. Anufrik, O.A. Lukashik // *XI-th International conference «Ion implantation and other applications of ions and electrons», june 13-16, 2016. K. Dolny, Poland, 2016. -p. - 96.*
25. Ануфрик С.С. Морфология поверхности и элементный состав гальванических покрытий ZnNi модифицированных лазерным излучением / С.С. Ануфрик, Н.Г. Валько, В.А. Белаш, Г.Г. Сазонко, О.А. Лукашик // *Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXII Международной конференции (18-24 сентября 2016 г., Краснодар): Кубанский гос. ун-т. – Краснодар, 2016 - 336с.*