# БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 533.9.082, 533.922, 533.924, 535:621.373.826, 621.373.8

## Ермалицкая Ксения Федоровна

Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия многокомпонентных сплавов и функциональных покрытий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Специальность – 01.04.07 – Оптика

Работа выполнена в Белорусском государственном университете.

| Научный руководитель -                               | Воропай Евгений Семенович, доктор физмат. наук, профессор, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета, лауреат государственной премии РБ |
|--|--|
| Официальные оппоненты:                               | доктор физмат. наук, профессор, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии Белорусского государственного университета   |
|  | доктор физмат. наук, профессор, профессор кафедры лазерной физики и спектроскопии Бе лорусского государственного университета  |
| Оппонирующая организаци                              | - R)   |
| защите диссертаций Д 02.0 тете по адресу: 220030, Ми | 2010 г. в 14.00 часов на заседании совета по 1.17 при Белорусском государственном универси инск, ул. Ленинградская, 8 (корпус юридического ученого секретаря: 209-57-09.                   |
| С диссертацией можно озн русского государственного   | накомиться в Фундаментальной библиотеке Бело университета.   |
| Автореферат разослан                                 | 2010 г.  |
| Ученый секретарь<br>Совета по защите диссерта        |  |
| доктор физмат. наук. проф                            | рессор И.М. Гулис  |

#### КРАТКОЕ ВВЕДЕНИЕ

Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия (ДИЛАЭС) — это метод качественного и количественного анализа веществ, основанный на регистрации спектров абляционной плазмы, образованной сдвоенными лазерными импульсами (СЛИ), сдвинутыми друг относительно друга во времени. Первые работы в этой области появились в середине 90-х годов прошлого века, однако масштабные исследования проводятся лишь в последнее десятилетие. За это время предложены различные аппаратные схемы лазерной абляции вещества и возбуждения эмиссионных спектров, рассмотрены возможности применения сдвоенных лазерных импульсов для дистанционного анализа объектов, в том числе находящихся в космосе и в водной среде.

Преимущества ДИЛАЭС – локальность повреждения поверхности, малые количества испаряемого вещества, слабая зависимость процесса абляции от физико-химических свойств образца, отсутствие необходимости предварительной химической и механической подготовки поверхности. Существенное увеличение аналитического сигнала по сравнению с одноимпульсным вариантом обусловило широкое применение данного метода. СЛИ используются как источники возбуждения эмиссионных спектров при качественном и количественном анализе растительных объектов и биоматериалов (кровь, ногти, волосы); строительных изделий (глина, кирпич, бетон, стекло); взрывчатых и легковоспламеняющихся веществ; артефактов и предметов искусства. ДИЛАЭС применяется и для исследования многокомпонентных сплавов, однако, большинство работ нацелено не на создание универсальной методики количественного анализа, а посвящено либо определению концентрации отдельных элементов, либо исследованию физических процессов в абляционной плазме без прикладного применения полученных результатов.

Минимальная степень деструкции образца при импульсной лазерной абляции оказывается важной не только при исследовании предметов искусства, но и при анализе микронеоднородностей и тонких слоев вещества. Данное свойство СЛИ, практически не рассматриваемое в современных исследованиях, позволяет значительно расширить пределы применения ДИЛАЭС в промышленности, в особенности, для прямого послойного количественного анализа функциональных и защитных покрытий, в том числе, и готовой продукции. Требования высокой обнаружительной способности и минимальной погрешности их количественного анализа обусловлены тем, что даже небольшое изменение взаимного содержания исходных химических элементов существенно влияет на физико-механические свойства покрытий. Большая часть заводских методик их послойного контроля требует длительных про-

цессов подготовки травильных растворов, стравливание отдельных слоев и количественный анализ полученных проб.

Актуальность диссертационной работы подтверждается тем, что, несмотря на высокие темпы развития ДИЛАЭС, до сих пор не разработаны универсальные методики качественного и количественного экспресс-анализа, позволяющие одновременно определять концентрации всех компонентов в наиболее распространенных конструкционных сплавах в промышленности — сталях, чугунах, бронзах и латунях. К началу исследований по теме диссертации практически не были изучены возможности применения СЛИ для послойного измерения содержания элементов в микронных и субмикронных функциональных и защитных многокомпонентных покрытиях. В свете большого разнообразия объектов исследования важной задачей требующей решения в процессе создания аналитических методик было определение влияния параметров СЛИ на процессы поступления вещества каждого сплава в эрозионный факел и на эволюцию образующейся абляционной плазмы.

#### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

#### Научная новизна и значимость полученных результатов

- •Предложена и экспериментально подтверждена качественная физическая модель увеличения двухимпульсной лазерной абляции металлов и сплавов; определены основные факторы, приводящая к существенному росту интенсивности спектральных линий элементов. Так для углерода в сталях основным механизмом, обуславливающим увеличение аналитического сигнала, является его испарение в приповерхностную область с пониженной плотностью атомов кислорода и азота окружающего воздуха вследствие сверхзвукового расширения первичного эрозионного факела; для большинства же металлов основной причиной является взаимодействие СЛИ с абляционной плазмой.
- Созданы методики количественного экспресс-анализа ряда конструкционных многокомпонентных сплавов (сталей, чугунов, бронз и латуней) методом корреляционной двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии, позволяющие одновременно определять концентрации как металлических, так и неметаллических легирующих элементов.
- •Предложены и апробированы экспериментальные методики по исследованию физических механизмов прямого и обратного осаждения основных компонентов латуней из абляционной плазмы, которые показали пространственную и временную неоднородности эрозионного факела после воздействия СЛИ. Показано, что переход от ОЛИ к СЛИ приводит к многократному увеличению обратного потока вещества, вызванного столкновениями в плаз-

ме и формированием под действием второго импульса ударной волны по направлению к поверхности.

- Исследована зависимость лазерной деструкции поверхности металлов и сплавов от их теплофизических характеристик и параметров СЛИ. Определено, что масса испаряемого вещества обратно пропорциональна теплоте плавления металла и энергии  $E_{\mathit{umn}}$  сдвоенных лазерных импульсов.
- •Предложен метод снижения плотности потока излучения, и, соответственно, степени деструкции поверхности СЛИ, путем расфокусировки лазерного луча относительно образца. Данный способ позволяет уменьшить толщину испаряемого слоя с 5 до 0,1 мкм.
- Разработаны методики послойного количественного анализа микронных и субмикронных слоев ряда металлов методом ДИЛАЭС, дающие возможность определять распределение концентраций компонентов латунных, бронзовых и Ti-Zr-покрытий, полученных различными технологическими способами (конденсация вещества с ионной бомбардировкой, гальванотермическое и электрохимическое осаждение). Для исключения влияния селективности испарения на результаты количественного ДИЛАЭС анализа функциональных покрытий предложено использовать относительные координаты при построении градуировочных графиков.

#### Практическая значимость полученных результатов

- •Предложенный метод количественного ДИЛАЭС анализа сталей использован для исследования микронеоднородностей размером 0,1-0,3 мм, образующихся при кристаллизации, в продольных и поперечных срезах стальной катанки диаметром 6,5 мм, производства РУП «Белорусский металлургический завод».
- Разработанный метод послойного анализа микронных и субмикронных слоев металлов применен для исследования распределения элементов в функциональном Ti-Zr-покрытии, изготовленном путем конденсации с ионной бомбардировкой и последующей обработкой потоками азотной плазмы в магнитно-плазменном компрессоре (кафедра физики твердого тела Белорусского государственного университета совместно с институтом физики им. Б.И. Степанова НАН РБ).
- Созданные методики использовались для послойного количественного анализа латунного и бронзового микронных покрытий стальной проволоки, производства РУП "Белорусский металлургический завод", являющейся заготовкой при изготовлении металлокорда и бортовой проволоки для автомобильных шин.

#### Цель и задачи исследования

Целью диссертационной работы было исследование физикохимических процессов, происходящих при двухимпульсной лазерной абля-

ции ряда металлов и сплавов и последующем взаимодействии лазерного излучения с распространяющейся эрозионной плазмой; создание методик качественного и количественного анализа многокомпонентных конструкционных сплавов, а также микронных и субмикронных защитных и функциональных покрытий методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии.

Для выполнения поставленной цели в диссертационной работе были сформулированы и решены следующие задачи:

- 1. Изучить физические процессы, происходящие в абляционной плазме многокомпонентных сплавов, и определить оптимальные параметры СЛИ, обеспечивающие максимальный аналитический сигнал при двухимпульсной абляции, и выявить причины это увеличение вызывающие.
- 2. Изучить динамику процессов поступления вещества многокомпонентных сплавов в абляционную плазму, возбуждаемую СЛИ; определить влияние матричных эффектов и селективности испарения на интенсивности спектральных линий элементов.
- 3. Рассмотреть возможности безкалибровочных методоы и корреляционной спектроскопии для снижения погрешности количественного анализа при ДИЛАЭС сталей, чугунов, бронз и латуней.
- 4. Исследовать механизм деструкции поверхности металлов излучением СЛИ и разработать способ снижения плотности потока лазерного излучения на поверхности образца, обеспечивающий минимальную постоянную толщину испаряемого слоя при послойном количественном анализе микронных и субмикронных покрытий.

#### Объекты и предмет исследования

Объектом исследования являлись многокомпонентные конструкционные сплавы (стали, чугуны, бронзы и латуни) и функциональные микронные покрытия сталей (Ti-Zr, бронзовое и латунное), предметом исследования – двухимпульсная лазерная абляция ряда металлов и сплавов; процессы эволюции многокомпонентной плазмы и ее взаимодействия с лазерным излучением, а также использование ДИЛАЭС для качественного и количественного анализа данных сплавов и покрытий.

#### Методология и методы проведенного исследования

При экспериментальных исследований в работе использовались методы двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии, многоканальной фотоэлектрической регистрации спектров. Измерение степени деструкции поверхностей проводилось с помощью микроинтерферометра Линника МИИ-4 и входящей в состав спектрометра LSS-1 Web-камеры, работающей в режиме микроскопа. Обработка результатов измерений выполнялась

с помощью корреляционной спектроскопии с применением метода наименьших квадратов (МНК).

#### Положения, выносимые на защиту

- 1. Увеличение интенсивности спектральных линий углерода при ДИЛАЭС углеродистых сталей и чугунов вызвано испарением его вторым импульсом в область с пониженной плотностью частиц окружающего воздуха вследствие свехзвукового расширения первичной плазмы у поверхности образца.
- 2. Переход от одноимпульсной к двухимпульсной абляции для большинства металлов приводит к увеличению поступающего в плазму количества вещества образца, ее температуры и обратного потока частиц, осаждающихся на поверхность.
- 3. Образованная СЛИ абляционная плазма многокомпонентных сплавов обладает пространственной и временной неоднородностью легкоплавкие элементы распространяются с более высокими скоростями в центральной части эрозионного факела, а атомы основы оказываются на периферии плазмы.
- 4. Снижение плотности потока СЛИ приводит к уменьшению количества вещества, поступающего в абляционную плазму, и появлению селективности испарения, выражающегося во влиянии легкоплавких элементов на интенсивность спектральных линий основного компонента латуней и бронз.

#### Связь работы с крупными научными программами и темами

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с заданиями, входящими в следующие программы и проекты:

ГКПНИ «Кристаллические и молекулярные структуры»; тема 727/03 «Разработка атомно-эмиссионных спектроскопических методов экспрессанализа природных и технологических материалов на основе спектрометров с позиционно-чувствительными фотоприемниками»; 01.01.06-31.12.10 гг.; номер гос. регистрации 20063173.

Грант Министерства образования; тема 963/03 «Атомно-эмиссионный спектральный анализ многокомпонентных сплавов цветных металлов при возбуждении электрической и лазерной искрой»; 01.01.10-31.12.10 г.; номер гос. регистрации 20100573.

Ермалицкой К.Ф. была назначена стипендия Президента Республики Беларусь на 2009 год за исследования, проводимые в рамках диссертационной работы, а именно за создание макета высоковольтного малогабаритного генератора для проведения атомно-эмиссионного анализа многокомпонентных сплавов, позволяющего снизить влияние третьих элементов на результаты анализа, оптимизацию методик проведения количественного анализа многокомпонентных латунных сплавов методом лазерной атомно-эмиссионной

спектрометрии при использовании в качестве источников возбуждения спектров сдвоенных лазерных импульсов, оптимизацию методики послойного анализа термодиффузионного латунного покрытия стали методом многоэлементной атомно-эмиссионной спектрометрии.

#### Личный вклад соискателя

Содержание диссертационной работы отражает личный вклад соискателя в проведение экспериментальных и теоретических исследований, анализ и интерпретацию полученных результатов. Основные результаты, приведенные в диссертационной работе, получены автором самостоятельно.

Научным руководителем Е.С. Воропаем была сформулирована тема диссертационной работы, осуществлена постановка задач, обоснован выбор объектов изучения, оказана помощь при анализе и интерпретации полученных результатов. Соавтором работ А.П. Зажогиным предложены алгоритмы методов снижения плотности потока излучения СЛИ для реализации послойного анализа функциональных покрытий.

#### Апробация результатов диссертации

Основные результаты исследований докладывались автором лично и обсуждались на следующих конференциях:

- 1. XVI Республиканская научная конференция аспирантов, магистрантов и студентов, «Физика конденсированного состояния», Гродно, Беларусь, 23-25 апреля 2008 г.
- 2. VII Международная научная конференция «Лазерная физика и оптические технологии», Минск, Беларусь, 17-19 июня 2008 г.
- 3. VII Международная научно-техническая конференция «Квантовая электроника», Минск, Беларусь, 13-16 октября 2008 г.
- 4. II конгресс физиков Беларуси, Минск, Беларусь, 3-5 ноября 2008 г.
- 5. Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности», Могилев, Беларусь, 20-21 ноября 2008 г.
- 6. Международная научно-техническая конференция молодых работников «Металл-2008», Жлобин, Беларусь, 11-13 декабря 2008 г.
- 7. Международная конференция молодых ученых «Молодежь в науке 2009», Минск, Беларусь, 21-24 апреля 2009 г.
- 8. Конференцию молодых ученых и аспирантов "IEФ'2009", Ужгород, Украина, 25-28 мая 2009 г.
- 9. 8-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», Минск, Беларусь, 23-25 сентября, 2009 г.

- 10. Международная научная конференция «Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2009», Минск, Беларусь, 20-23 октября, 2009 г.
- 11. VI Международная научная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2009», Санкт-Петербург, Россия, 19-23 октября 2009 г.
- 12. 8<sup>th</sup> International Interdisciplinary Scientific Conference of Students and Young Scientists, Kyiv, Ukraine, 22-26 March 2010.
- 13. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2010", Москва, Россия, 12-15 апреля 2010 г.

#### Опубликованность результатов диссертации

Результаты диссертационной работы опубликованы в 30 работах, в числе которых 7 статей в научных журналах в соответствии с пунктом 18 Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий в Республике Беларусь (общим объемом 2 авторских листа), 13 статей в сборниках трудов конференций, 10 тезисов докладов.

#### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав, заключения, библиографического списка и приложения. Полный объем диссертации составляет 127 страниц; работа содержит 61 рисунок на 56 страницах; 16 таблиц на 16 страницах; 1 приложение на 3 страницах. Библиографический список на 15 страницах состоит из 134 наименований, включая собственные публикации автора.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Основные результаты и выводы работы могут быть сформулированы следующим образом:

- 1. При ДИЛАЭС сталей образованная первым импульсом плазма, распространяясь с высокой скоростью, создает приповерхностную область с пониженным давлением. Это исключает взаимодействие углерода, испаренного вторым импульсом из СЛИ с кислородом и азотом окружающего воздуха, что приводит к значительному увеличению интенсивности атомных спектральных линий данного элемента, и, в конечном итоге, позволяет проводить количественный анализ марок сталей без использования специальных газовых сред.
- 2. Увеличение интенсивностей спектральных линий легирующих металлов при ДИЛАЭС связано не только с образованием приповерхностной области пониженного давления, но и с взаимодействием второго импульса из СЛИ с нагретой поверхностью образца и абляционной плазмой, образованной первым импульсом. Одновременное действие всех трех факторов приводит к увеличению оптимального межимпульсного интервала для металлов по сравнению с углеродом.
- 3. Для количественного анализа сталей и бронз необходимо применять корреляционную ДИЛАЭС, так как безкалибровочные методы не позволяют определять концентрацию примесей.
- 4. Переход от одноимпульсной к двухимпульсной абляции с межимпульсным интервалом  $\Delta t=1$  мкс при неизменной энергии излучения приводит к значительному увеличению температуры абляционной плазмы и тепловой скорости частиц в ней. При дальнейшем увеличении межимпульсного интервала  $\Delta t$  температура T плазмы снижается.
- 5. Максимальная интенсивность спектральных линий компонентов латуни наблюдается при следующих параметрах СЛИ  $E_{\text{имп}}$ =100 мДж,  $\Delta t$ =10 мкс; при этом основной причиной увеличения аналитического сигнала является взаимодействие излучения второго импульса с первичной плазмой.
- 6. Возбужденная СЛИ абляционная плазма многокомпонентных латуней, не обладает пространственной и временной однородностью легкоплавкие элементы распространяются с большими скоростями внутри центральной части эрозионного факела, чем частицы меди, которые движутся медленнее и в итоге оказываются на периферии плазмы.

- 7. Степень деструкции поверхности образца, а, следовательно, и масса испаряемого СЛИ материала, определяется теплотой плавления вещества и зависит от энергии лазерного импульса  $E_{\text{имп}}$ . При малых значениях  $E_{\text{имп}}$  имеет место так называемая "чистая абляция", когда практически вся энергия излучения идет на испарение вещества и количество расплава в зоне лазерного пятна минимально.
- 8. Расфокусировка лазерного луча, т.е. его фокусировка на некотором расстоянии от поверхности образца, позволяет оценить скорость распространения элементов покрытия в абляционной плазме по наблюдаемому увеличению интенсивности их спектральных линий при изменении параметра расфокусировки Δf. Экспериментально установлено, что средняя скорость движения частиц в плазме определяется теплотой плавления вещества и не зависит от массы атомов.
- 9. Толщина испаряемого с помощью СЛИ слоя остается постоянной в процессе анализа покрытия, зависит только от значения параметра расфокусировки  $\Delta f$  и может быть задана в пределах от 0,1 до 100 мкм.
- 10. Снижение плотности потока излучения СЛИ на поверхности, приводит с одной стороны к уменьшению самопоглощения в абляционной плазме, а с другой к селективности испарения вещества образца. Вследствие этого, при послойном анализе покрытий в первую очередь испаряются более легкоплавкие элементы, изменяя тем самым состав поверхностного слоя и влияя на поступление в эрозионный факел остальных компонентов покрытия.
- 11.Послойный количественный анализ Ti-Zr-, латунных и бронзовых покрытий стали методом ДИЛАЭС показал, что термодиффузия элементов при нагревании образца в процессе производства или обработки его потоками азотной плазмы приводит к исчезновению четкой границы между нанесенным сплавом и подложкой, и образованию многокомпонентного покрытия включающего в себя и атомы основы.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ Статьи в рецензируемых журналах

1. Ермалицкая, К.Ф. Исследование влияния третьих элементов на интенсивность линий в спектрах сплавов на основе меди при искровом возбуждении/ К.Ф. Ермалицкая// Вестн. Бел. Гос. ун-та, Сер. 1. – 2007. – № 2. – С. 31-34

- 2. Воропай, Е.С. Динамика процессов в приповерхностной плазме при лазерной абляции латунных сплавов ЛС одиночными и сдвоенными лазерными импульсами/ Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая// Вестн. Бел. Гос. ун-та, Сер. 1. – 2008. – № 3. – С. 3-6
- 3. Атомно-эмиссионный многоканальный спектральный анализ: научное и практическое применение// Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин [и др.]// Вестн. Бел. Гос. ун-та, Сер. 1. 2009. № 1. С. 14-20
- 4. Ермалицкая, К.Ф. Обратный поток частиц в эрозионной плазме под воздействием лазерного излучения/ К.Ф. Ермалицкая// Uzhhorod Univer. Sci. Herald, Ser. Physics. Is. 24. 2009. P. 51-57
- 5. Ермалицкая, К.Ф. Влияние «третьих» элементов на поступление вещества многокомпонентных сплавов в плазму, возбуждаемую сдвоенными лазерными импульсами / К.Ф. Ермалицкая// Вестн. Бел. Гос. ун-та, Сер. 1. 2009. № 2. С. 31-34
- 6. Ермалицкая, К.Ф. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектрометрия бронзовых сплавов и покрытий/ К.Ф. Ермалицкая, Е.С. Воропай, А.П. Зажогин// ЖПС. Т. 77, № 2. –2010. С. 165-172.
- 7. Ермалицкая, К.Ф. Двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектрометрия сталей/ К.Ф. Ермалицкая// Вестн. Бел. Гос. ун-та, Сер. 1. 2010. № 2. С. 14-17
- 8. Ермалицкая, К.Ф. Лазерный атомно-эмиссионный спектральный анализ многокомпонентных латунных сплавов с помощью сдвоенных импульсов/ К.Ф. Ермалицкая// Вести НАН Беларуси, Сер. физ.-мат. наук. 2010. № 3. С. 37-41
- 9. Ермалицкая, К.Ф. Лазерная микрообработка поверхности металлов сдвоенными лазерными импульсами/ К.Ф. Ермалицкая// Вести НАН Беларуси, сер. физ.-тех. наук. 2010. № 3. С. 56-60

### Материалы конференций и сборники статей

- 10. Воропай, Е.С. Динамика процессов поступления вещества при лазерной абляции латунных сплавов ЛС одиночными и сдвоенными лазерными импульсами/ Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин. VII междунар. науч. конф. «Лазерная физика и оптические технологии»: сборник науч. трудов конф., Минск, 17-19 июня 2008 г./ НАН Беларуси, инс. физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, бел. респуб. фонд фундам. иссл., российский фонд фундам. иссл., бел. физич. о-во; под ред.: Н.С. Казака [и др.]. Минск, 2008. Т. 2. С. 169-173.
- 11. Воропай, Е.С. Динамика процессов в приповерхностной плазме при лазерной абляции Сu, Zn и латунных сплавов типа ЛС, одиночными и сдвоенными лазерными импульсами/ Е.С. Воропай, К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин// VII Междунар. науч.-тех. конф. "Квантовая электрони-

- ка": материалы, Минск, 13-16 октября 2008 г./ Мин. обр. РБ, БГУ, НИИ ПФП им. Севченко, бел. респ. фонд фунд. иссл., ИФ им. Степанова; редкол.: И.С. Манак [и др.]. Минск, 2008. 136.
- 12. Ермалицкая, К.Ф. Атомно-эмиссионный спектральный анализ много-компонентных латунных сплавов методом лазерной искровой спектрометрии/ К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин, Е.С. Воропай// Проблемы инженерно-педагогического образования в Республики Беларусь: Материалы III-й междунар. научно-практ. конф., Минск, 19-21 октября 2008 г./ Мин-во обр., БНТУ; редкол.: Б.М. Хрусталев [и др.]. Минск, 2009. С. 312-316.
- 13. Ермалицкая, К.Ф. Динамика излучения и температуры плазмы при многоимпульсной абляции латунных сплавов сдвоенными лазерными импульсами/ К.Ф. Ермалицкая, А.П. Зажогин, Е.С. Воропай// ІІ конгресс физиков Беларуси: сборник науч. трудов, Минск, 3-5 ноября 2008 г./ НАН Беларуси, Мин-во образ., институт физики им. Б.И. Степанова, ОО «Белорусское физическое общество», бел. респуб. фонд фундам. иссл.; редкол.: С.Я. Килин [и др.]. Минск, 2008. С. 110-111.
- 14. Ермалицкая, К.Ф. Атомно-эмиссионный спектральный анализ латуней типа ЛС с помощью сдвоенных лазерных импульсов К.Ф. Ермалицкая// Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: материалы межд. конф. молодых ученых, Могилев, 20-21 ноября 2008 г./ Мин. обр. РБ, мин. обр. РФ, Бел.-рос. Университет; редкол.: И.С. Сазонов [и др.]. Могилев, 2008. С. 149
- 15.Послойный спектральный анализ латунного покрытия стального корда методом лазерной двухимпульсной спектрометрии/ Е.П. Барадынцева, Т.П. Куренкова, Т.Ю. Труханович, К.Ф. Ермалицкая// 8-я Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом ВИТТ-2009»: сборник докладов, Минск, 23-25 сентября 2009 г./ БГУ, НАН Беларуси, Мин. обр., гос. ком. по науке и техн., бел. респуб. фонд фунд. иссл; редкол.: В.М. Анищик [и др.]. Минск, 2009. С. 293-295
- 16.Послойный лазерный спектральный анализ бронзового покрытия стальной проволоки/ Е.П. Барадынцева, Т.П. Куренкова, Т.Ю. Труханович, К.Ф. Ермалицкая// Междунар. науч. конф. «Актуальные проблемы физики твердого тела ФТТ-2009»: сборник докладов, Минск, 20-23 октября 2009 г./ НАН Беларуси, науч.-практ. Центр НАН Беларуси по материаловедению, бел. респуб. фонд фундам. иссл; редкол.: Н.М. Олехнович [и др.]. Минск, 2009. Т. 3. С. 282-284
- 17. Ермалицкая, К.Ф. Двухимпульсная лазерная спектроскопия углеродистых сталей/ К.Ф. Ермалицкая// VI Международная конференция молодых ученых и специалистов «ОПТИКА-2009»: материалы конф.,

- Санкт-Петербург, 19-23 октября 2009 г./ С.-Пб. ИТМО; опт. об-во им. Д. С. Рождественского; гос. опт. инст. им. С. И. Вавилова; МГУ им. Ломоносова; СпГУ; физ.-тех. инст. им. А. Ф. Иоффе РАН; редкол.: В.Н. Васильев [и др.]. Санкт-Петербург, 2009. С. 175.
- 18. Ермалицкая К.Ф. Двухимпульсная лазерная спектроскопия сталей и бронз: безкалибровочный метод/ К.Ф. Ермалицкая// Физика конденсированного состояния: материалы XVIII Респ. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов, Гродно, 21-23 апреля 2010 г./ редкол.: Е. А. Ровба [и др.]. Гродно, 2010. С. 355-357
- 19. Ermalitskaia, K.F. Double pulse laser induced spectroscopy on steel/ K.F. Ermalitskaia// Shevchenkivska vesna: proceed. of the 8<sup>th</sup> intern. Interdiscip. Sci. conf. of students and young scientists, Kiev, 21-25 of April 2010/ National T. Shevchenko University of Kyiv, Young Scientists Association; eds.: O.I. Provatar [et al]. Kiev, 2010. P. 233-234

#### Тезисы конференций

- 20. Ермалицкая, К.Ф. Зависимость относительной интенсивности спектральных линий Сu, Zn в медных сплавах от числа сдвоенных лазерных импульсов/ К.Ф. Ермалицкая, П.В. Дик// XVI Респ. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния»: тез. докл., Гродно, 16-18 апреля 2008 г./ Мин. обр., ГрГУ; редкол.: Е.А. Ровба [и др.]. Гродно, 2008. С. 94 96
- 21. Ермалицкая, К.Ф. Послойный анализ состава термодиффузионного латунного покрытия стали методом лазерной многоэлементной атомно-эмиссионной спектрометрии/ К.Ф. Ермалицкая// IV рег. конф. молодых ученых "Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования": тез. докл., Гомель, 23-24 сентября 2008 г./ ИММС НАН Беларуси. Гомель, 2008. с. 113-115.
- 22. Ермалицкая, К.Ф. Послойный двухимпульсный лазерный анализ металлических покрытий/ К.Ф. Ермалицкая// XVII Респ. науч. конф. аспирантов, магистрантов и студентов «Физика конденсированного состояния»: тез. докл, Гродно, 16-17 апреля 2009 г./ Мин. обр., ГрГу; редкол. Е.А. Ровба [и др.]. Гродно, 2009. с. 97 98
- 23. Ермалицкая К.Ф. Обратная волна в эрозионной плазме при воздействии лазерного излучения/ К.Ф. Ермалицкая// XII Всероссийская школасеминар «Физика и применение микроволн»: тезисы конф., Звенигород, 25-30 мая 2009 г./ Физ. фак-т МГУ им. М.В. Ломоносова; под. ред. А.П. Сухорукова [и др.]. Звенигород, 2009. Ч.5. С. 28.

#### **РЕЗЮМЕ**

#### Ермалицкая Ксения Федоровна

## ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ключевые слова: двухимпульсная лазерная атомно-эмиссионная спектроскопия, сдвоенные лазерные импульсы, абляционная плазма, многокомпонентные сплавы, микронные и субмикронные функциональные покрытия.

В диссертационной работе рассмотрены процессы двухимпульсной лазерной абляции наиболее распространенных конструкционных многокомпонентных сплавов — сталей, чугунов, бронз и латуней. Определено, что образующаяся плазма обладает пространственной и временной неоднородностью — более легкоплавкие элементы распространяются с более высокими скоростями в центральной «горячей» области эрозионного факела. Предложена модель, объясняющая рост аналитического сигнала при переходе от одиночных к сдвоенным лазерным импульсам для углерода, вследствие испарение его вторым импульсом в область с пониженной плотностью частиц азота и кислорода воздуха вследствие расширения первичной плазмы. Определено, что увеличение интенсивностей спектральных линий металла в основном обусловлено взаимодействием сдвоенных лазерных импульсов с распространяющееся плазмой, что также приводит к значительному увеличению обратного потока вещества, осаждающегося на поверхность образца.

В работе предложены оптимальные параметры излучения сдвоенных лазерных импульсов, позволяющие снизить пределы обнаружения элементов и уменьшить погрешность определения их концентрации. Разработаны методики количественного анализа многокомпонентных конструкционных сплавов — сталей, чугунов, бронз и латуней — методом двухимпульсной лазерной атомно-эмиссионной спектроскопии.

Предложен метод уменьшения степени деструкции образца за счет снижения плотности потока q сдвоенных лазерных импульсов при расфокусировки луча относительно поверхности. Показано, что данный способ изменения q позволяет получить постоянную толщину испаряемого слоя в пределах от 0,1 до 5 мкм. На основании изменения интенсивностей спектральных линий при расфокусировке лазерного луча определены средние скорости распространения элементов в абляционной плазме, возбуждаемой сдвоенными лазерными импульсами. Разработаны методики качественного и количественного послойного анализа микронных и субмикронных многокомпонентных функциональных покрытий, позволяющие снизить влияние матрич-

ных эффектов и селективности абляции на определение концентраций элементов.

#### РЭЗЮМЭ

Ермаліцкая Ксенія Федараўна

## ДВУХІМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ АТАМНА-ЭМІСІЙНАЯ СПЕКТРАСКАПІЯ ШМАТКАМПАНЕНТНЫХ СПЛАВАЎ І ФУНКЦЫЯНАЛЬНЫХ ПАКРЫЦЦЯЎ

Ключавыя словы: двухімпульсная лазерная атамна-эмісійная спектраскапія, здвоеныя лазерныя імпульсы, абляцыйная плазма, шматкампанентныя сплавы, мікронныя и субмікронныя функцыянальныя пакрыцці.

У дысертацыйнай рабоце разглежданы пытанні двухімпульснай лазернай абляцыі найбольш распаўсюджаных канструкцыйных шматкампанентных сплаваў — сталяў, чугуноў, бронз і латуняў. Выяўлена, што створаная плазма валодае прасторавай и часавай неаднароднасцю — больш легкаплаўкія элементы распаўсюджваюцца с больш высокімі хуткасцямі ў цэнтральнай "гарачай" вобласці эразійнага факелу. Прапанавана мадэль, тлумачашчая рост аналітычнага сігналу пры пераходзе ад адзіночных к здвоеным лазерным імпульсам для вугляроду, праз выпарэнне Яго другім імпульсам ў вобласць са зніжанай шчыльнасцю часціц азоту і кіслароду паветра па прачыне расшырэння первічнай плазмы. Выявлена, што павелічэнне інтэсіўнасцяў спектральных ліній метала ў асноўным абумоўлена узаемадзеяннем здвоеных лазерных імпульсаў з пашыраючэйся плазмай, што таксама прыводзіць да значнага павелічэння адваротнага патоку рэчыва, асаджэнага на паверхні абразца.

У рабоце прапанаваны аптымальныя параметры выпраменьвання здвоеных лазерных імпульсаў, дазваляючыя знізіць межы выяўлення элементаў і паменшыць памылку выяўлення іх канцэнтрацый. Распрацаваны методыкі колькаснага аналізу шматкампанентных канструкцыйных сплаваў — сталяў, чугуноў, бронз і латуняў — метадам двухімпульснай атамна-эмісійнай спектраскапіі.

Прапанаваны метад памяньшэння ступені дэструкцыі абразца за кошт зніжэння шчыльнаці патоку q здвоеных лазерных імпульсаў пры расфокусіроўцы праменя адносна паверхні. Паказана, што гэты спосаб змянення q дазваляе атрымаць пастаянную таўшчыню выпараемага слоя у межах ад 0,1 да 5 мкм. На падставе змянення інтэнсіўнасцей спектральных ліній пры расфокусіроўцы лазернага праменя выяўлены сярэднія хуткасці распаўсюждання элементаў у абляцыйнай плазме, узбуждаемай здвоенымі лазернымі імпульсамі. Распрацаваны методыкі якаснага і колькаснага паслойнага аналізу мікронных і субмікронных шматкампанентных функцыянальных пакрыццяў, дазваляюшчыя знізіць уплыў матрычных эфектаў і селектыўнасці абляцыі на выяўленне канцэнтрацый элементаў.

#### THE RESUME

#### Ermalitskaia Ksenia Fedorovna

# DOUBLE PULSE LASER ATOMIC-EMISSION SPECTROSCOPY OF MULTICOMPONENTAL ALLOYS AND OF FUNCTIONAL COATINGS

Keywords: double pulse laser atomic-emission spectroscopy, double laser pulses, ablative plasma, multicomponental alloys, micron and submicron functional alloys.

Processes of double-pulse laser ablation of widespread constructional multicomponental alloys (steels, cast irons, bronzes and brasses) are considered in the dissertation work. It was found out that created plasma has spatial and temporal inhomogeneity – fusible elements are moving with higher velocities in a central "hot" region of an erosion plume. New model explaining increase of analytical signal of carbon after double pulse ablation of a sample comparing to the single pulse was suggested. Atoms and ions evaporated by the second pulse spread into a low-pressure near-surface region created by the first pulse. Carbon is protected from interaction with oxygen and nitrogen and creating molecules due to low density of surrounding air in near-surface region. Increase of spectral line intensities of metal is caused by interaction between double laser pulses with ablative plasma. These processes also lead to significant growth of a return flux of a substance to the surface of the sample.

Optimal laser parameters providing low detection limits and mistake of analysis are proposed in the dissertation work. New methods for quantitative analysis of multicomponent alloys – steels, cast irons, bronzes and brasses – by double pulse laser atomic emission spectroscopy are developed.

A method for decreasing a radiation flux density by defocusing laser beam relatively to the surface of the sample is suggested. This technique allows to reach constant thickness of evaporated by the double laser pulses layer in a range of 0,1-5 micrometers. Average velocities of different atoms in the double pulse ablative plasma were calculated using magnitude variations in spectral lines' intensities of elements after defocusing of the laser beam. Methods providing reduction of influence of matrix effects and ablation selectivity for qualitative and quantitative layerwise analysis of micron and submicron multicomponent functional coatings are developed.