

## O NIEKTÓRYCH SKUTKACH ODDZIAŁYWANIA PROMIENIOWANIA LASERA RUBINOWEGO Z UKŁADEM CIENKA WARSTWA WĘGLIKÓW METALI NA KAPILARNO-POROWATYM PODŁOŻU

Piotr KLEMM\* , Kazimierz ROŻNIAKOWSKI\*\*

\* Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych  
Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź, e-mail: klemmpio@ck-sg.p.lodz.pl

\*\* Politechnika Łódzka, Instytut Fizyki  
ul. Wólczajska 219, 90-924 Łódź, e-mail: rozniakz@lodd.p.lodz.pl

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono niektóre wyniki badań dotyczące skutków oddziaływania promieniowania emitowanego przez laser rubinowy z cienką warstwą węglików Ti, W, Nb i Ta naniesioną na powierzchnię próbek wykonanych z cegły, pochodzącej z zespołu zabytkowej zabudowy przemysłowej Łodzi. W badaniach składu chemicznego zmodyfikowanej warstwy wierzchniej stosowano spektrometrię EDX.

**Słowa kluczowe:** Laser rubinowy, materiały kapilarno-porowate, węgliki metali, skład chemiczny, spektrometria EDX.

### 1. WPROWADZENIE

Oddziaływaniu promieniowania laserowego z obiektami kapilarno-porowatymi poświęcono jak dotąd szereg naukowych opracowań. [1,2]. Tymczasem, znacznie mniej jest badań związanych z opisem, analizą i pełnym zrozumieniem zjawisk fizycznych występujących przy oddziaływaniu tego promieniowania z materiałami w obecności węglików trudno topliwych metali na ich powierzchni. Celem fragmentu badań z tej dziedziny, przedstawionych w niniejszej pracy, jest zjawisko laserowo stymulowanego domieszkowania węglnikami metali trudno topliwych metali, szeregu materiałów kapilarno-porowatych (piaskowiec, cegła i zaprawa cementowa). Oczekuje się, że wprowadzone w warstwę wierzchnią podłoża węgliki tych metali, znacznie ją wzmocnią.

### 2. OBIEKT I METODYKA BADAŃ

Obiektem badań były próbki cegły pochodzącej z zespołu zabytkowej zabudowy przemysłowej Łodzi o wymiarach 30x30x5 mm. W środkowej części pokrywano je, bardzo delikatnie wcierając, cienką warstwą węglików (w postaci

proszku) tytanu (TiC), wolframu (WC), niobu (NbC) i tantalum (TaC) odpowiednio.

Te obszary poddano działaniu światła lasera rubinowego (LMA 10) pracującego w układzie generacji swobodnej, o energii impulsu  $E_i = 1\text{J}$ , czasie trwania impulsu 0,9 ms i długości fali  $\lambda = 694\text{ nm}$ . Stosowano zbieżną wiązkę światła,  $\Delta f = 5\text{ mm}$ . W ten sposób średnica obszaru oddziaływania na powierzchni próbki wynosiła około 2 mm. Zatem, w powierzchnię naniesionej warstwy oddano kilkadziesiąt laserowych „strzałów”, tak by obszary oddziaływania zachodziły na siebie, powierzchnia ich przekrywania wynosiła około 10%.

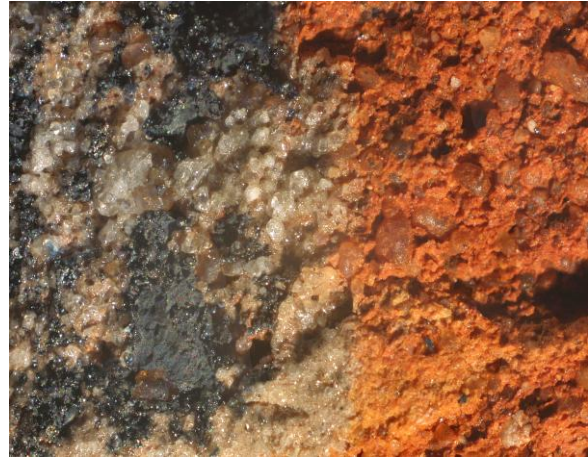
Obszary laserowego oddziaływania oraz ich najbliższe otoczenia podano badaniom optycznym (makrofotografia, kilkukrotne powiększenie), mikroskopii elektronowej SEM (powiększenia 100 i 1000 razy) oraz mikroanalizy rentgenowskiej EDX (średni skład chemiczny w określonym obszarze oraz rozkład powierzchniowy wybranych pierwiastków, w obszarach przed i po laserowym oddziaływaniu).

### 3. WYNIKI BADAŃ

Na kolejnych rysunkach (rysunki 1, 2, 3 i 4) przedstawiono barwne fotografie obszaru oddziaływania wiązki laserowej z powierzchnią cegły pokrytej odpowiednimi węglnikami. Lewa strona fotografii przedstawia obszar laserowego oddziaływania z powierzchnią cegły pokrytej warstwą węglika metalu, natomiast prawa strona jest czysta (nie pokryta węglikiem metalu i nie poddana działaniu laserowej energii). Na lewej stronie rysunku wyraźnie widoczne są obszary w których warstwa węglika metalu jest wbudowana w powierzchnię próbki.



Rys. 1. Próbką cegły pokryta TiC  
Fig.1. Sample of brick covered by TiC



Rys. 4. Próbką cegły pokryta WC  
Fig.4. Sample of brick covered by WC

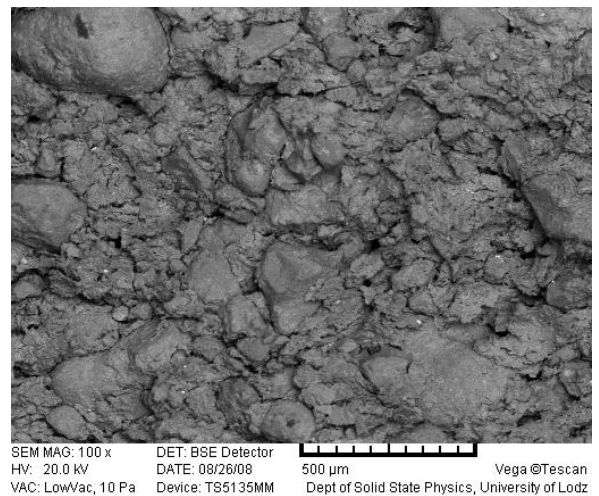


Rys. 2. Próbką cegły pokryta NbC  
Fig.2. Sample of brick covered by NbC

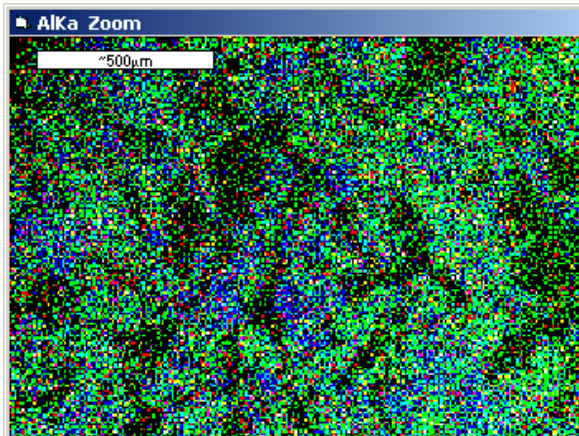


Rys. 3. Próbką cegły pokryta TaC  
Fig .3. Sample of brick covered by TaC

Z zamieszczonych tu badań optycznych widać, że w obszarze laserowego oddziaływania występują miejsca o dużej grubości stopionych węglików metali (ciemna barwa na fotografii) oraz o bardzo małej ich koncentracji (miejsca jasne). Badania SEM (Skaningowa Mikroskopia Elektronowa) oraz mikroanalizę rentgenowską (EDX) przeprowadzono dla obszarów o małej koncentracji węglików metali. Na poniższym rysunku przedstawiono wyniki badań próbki czystszej (użytej do badań, rys.5, 6 i 7).



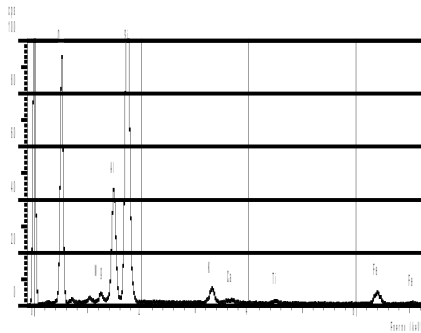
Rys. 5. Fotografia SEM powierzchni próbki  
Fig. 5. SEM photo of sample surface



Ti – red Al – green Si – blue

Rys. 6. Topografia (mapa) powierzchniowego składu chemicznego

Fig. 6. Map of chemical composition



C\_5 100x (08/26/08 17:38)

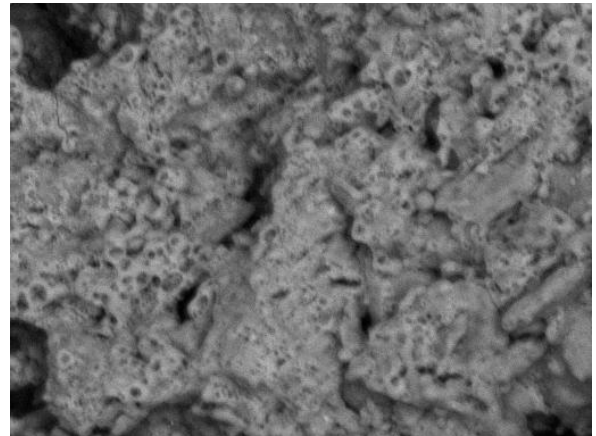
Elmnt	Spect.	Element	Atomic
	Type	%	%
O	K	ED	70.60
Mg	K	ED	0.43
Al	K	ED	6.13
Si	K	ED	20.08
K	K	ED	0.94
Ca	K	ED	0.16
Ti	K	ED	0.19
Fe	K	ED	1.48
Total		100.00	100.00

Rys.7. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej

Fig.7. Results of analysis of X-ray chemical composition

W tym miejscu należy zauważyć, że w próbce użytej do badań znajduje się tytan (0,46%) i jest on równomiernie rozłożony (rys.6., czerwone kropki).

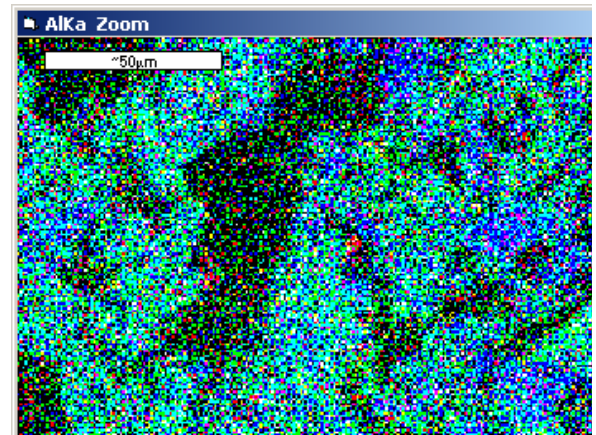
Na kolejnych rysunkach (8, 9 i 10) przedstawiono wyniki badań próbki cegły pokrytej węglikiem tytanu TiC i następnie poddanej działaniu lasera rubinowego (obserwuje się domieszkowanie warstwy wierzchniej węglikiem tytanu).



SEM MAG: 1.00 kx DET: BSE Detector  
 HV: 20.0 kV DATE: 08/26/08 50 µm Vega ©Tescan  
 VAC: LowVac, 10 Pa Device: TS5135MM Dept of Solid State Physics, University of Lodz

Rys.8. Fotografia SEM powierzchni próbki

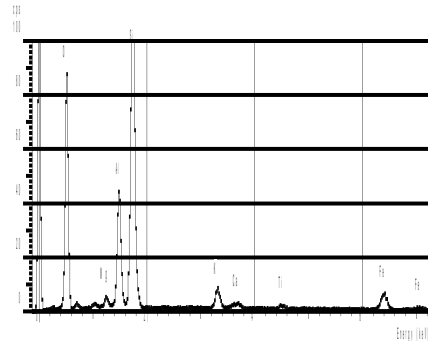
Fig. 8. SEM photo of sample surface



Ti – red Al – green Si – blue

Rys. 9. Topografia (mapa) powierzchniowego składu chemicznego

Fig. 9. Map of chemical composition



C\_5 przetop, 1kx (08/26/08 17:25)

Elmt	Spect.	Element	Atomic Type	%	%
O	K	ED		54.43	69.43
Mg	K	ED		0.68	0.57
Al	K	ED		8.44	6.39
Si	K	ED		27.10	19.69
K	K	ED		2.41	1.26
Ca	K	ED		0.59	0.30
Ti	K	ED		0.64	0.27
Fe	K	ED		5.71	2.09
Total				100.00	100.00

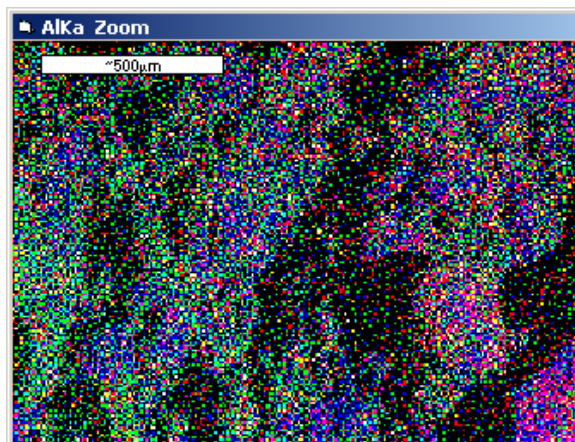
Rys.10. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej  
Fig.10. Results of analysis of X-ray chemical composition

Z badań tych wynika, że koncentracja tytanu zwiększa się do 0,64% (przy 0,46% dla próbki czystej). Dalsze wyniki badań dotyczą oddziaływania promieniowania lasera rubinowego z powierzchnią próbki cegły pokrytej warstwą węgliku niobu (rysunki 11,12 i 13). Wykonano analogiczne badania składu chemicznego (takie jak dla warstwy węgliku tytanu).



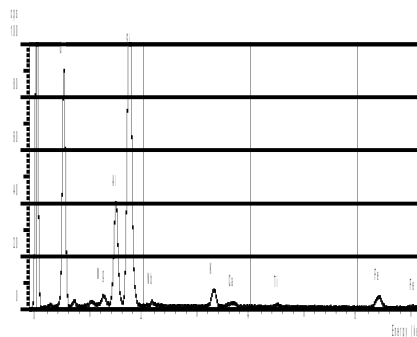
SEM MAG: 100 x DET: BSE Detector  
HV: 20.0 kV DATE: 08/26/08 500 µm Vega ©Tescan  
VAC: LowVac, 10 Pa Device: TS5135MM Dept of Solid State Physics, University of Lodz

Rys. 11. Fotografia SEM powierzchni próbki  
Fig. 11. SEM photo of sample surface



Nb – red Al – green Si – blue

Rys.12. Topografia (mapa) powierzchniowego składu chemicznego  
Fig. 12. Map of chemical composition



C\_6 przetop, 100x (08/26/08 16:05)

Elmt	Spect.	Element	Atomic Type	%	%
O	K	ED		56.64	71.15
Mg	K	ED		0.69	0.57
Al	K	ED		7.82	5.82
Si	K	ED		26.99	19.31
K	K	ED		2.20	1.13
Ca	K	ED		0.49	0.25
Ti	K	ED		0.35	0.15
Fe	K	ED		4.04	1.45
Nb	L	ED		0.79	0.17
Total				100.00	100.00

Rys.13. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej  
Fig.13. Results of analysis of X-ray chemical composition

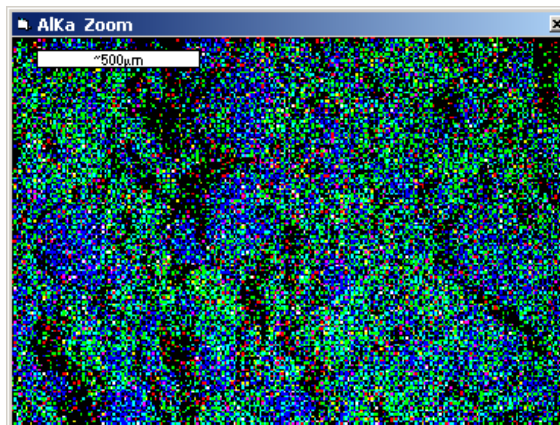
Z otrzymanych wyników badań widać, że koncentracja niobu w obszarze laserowego oddziaływania wynosi 0,79% (ten pierwiastek nie był zaobserwowany w próbce użytej do badań, rys. 7).

Z kolei na rysunkach 14, 15 i 16 przedstawione są wyniki badań zmiany koncentracji tantalu, w próbce cegły, w obszarze oddziaływania laserowej wiązki światła (warstwa węglika tantalu na powierzchni cegły).



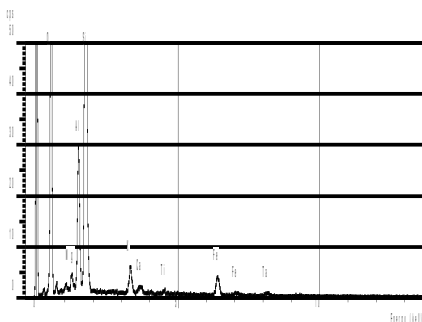
SEM MAG: 100 x DET: BSE Detector  
 HV: 20.0 kV DATE: 08/26/08 500 µm Vega ©Tescan  
 VAC: LowVac, 10 Pa Device: TS5135MM Dept of Solid State Physics, University of Lodz

Rys. 14. Fotografia SEM powierzchni próbki  
 Fig. 14. SEM photo of sample surface



Ta – red Al – green Si – blue

Rys.15. Topografia (mapa) powierzchniowego składu chemicznego  
 Fig. 15. Map of chemical composition



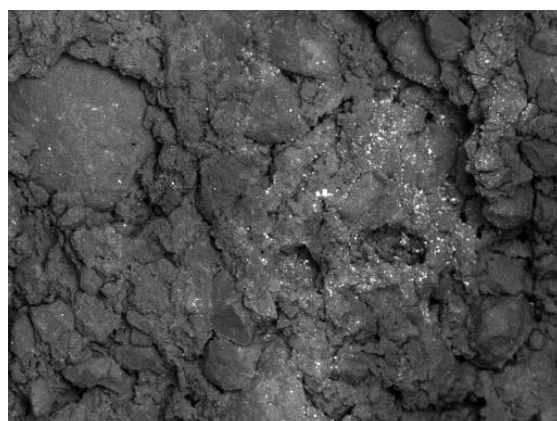
C\_7 przetop, 100x (08/26/08 19:11)

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O	K ED	55.96	71.44
Mg	K ED	0.59	0.50
Al	K ED	6.16	4.66
Si	K ED	27.86	20.26
K	K ED	1.86	0.97
Ca	K ED	0.54	0.27
Ti	K ED	0.34	0.15
Fe	K ED	3.92	1.43
Ta	L ED	2.77	0.31
Total		100.00	100.00

Rys.16. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej  
 Fig.16. Results of analysis of X-ray chemical composition

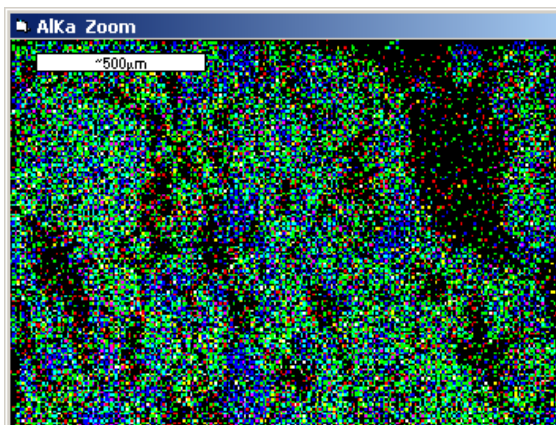
Z tego fragmentu badań widać, że koncentracja tantalu w obszarze laserowego oddziaływania wynosi 2,77% (ten pierwiastek nie był zaobserwowany w próbce użytej do badań, rys. 7).

Wreszcie na rysunkach 17, 18 i 19 przedstawione są wyniki badań SEM oraz mikroanalizy rentgenowskiej warstwy wierzchniej próbki cegły pokrytej w procesie laserowego nagrzewania węglikiem wolframu.



SEM MAG: 100 x DET: BSE Detector  
 HV: 20.0 kV DATE: 08/26/08 500 µm Vega ©Tescan  
 VAC: LowVac, 10 Pa Device: TS5135MM Dept of Solid State Physics, University of Lodz

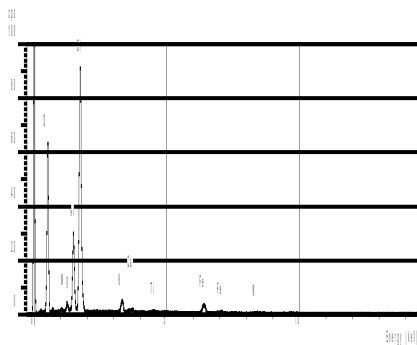
Rys. 17. Fotografia SEM powierzchni próbki  
 Fig. 17. SEM photo of sample surface



W – red Al – green Si – blue

Rys.18. Topografia (mapa) powierzchniowego składu chemicznego

Fig. 18. Map of chemical composition



C\_8 przetop 100x (08/26/08 18:51)

Elmt	Spect.	Element	Atomic	
	Type	%	%	
O	K	ED	56.08	71.39
Mg	K	ED	0.75	0.63
Al	K	ED	7.49	5.65
Si	K	ED	26.23	19.02
K	K	ED	2.09	1.09
Ca	K	ED	0.43	0.22
Ti	K	ED	0.35	0.15
Fe	K	ED	4.42	1.61
W	L	ED	2.16	0.24
Total			100.00	100.00

Rys.19. Wyniki mikroanalizy rentgenowskiej

Fig.19. Results of analysis of X-ray chemical composition

#### 4. PODSUMOWANIE

Z otrzymanych rezultatów badań wynika, że atomy trudno topliwych metali są domieszkowane w obszar stopionego promieniowaniem laserowym materiału. Obserwuje się znaczne zmiany koncentracji badanych pierwiastków.

W obszarach laserowego oddziaływania można zauważyć miejsca w których warstwa węgla metalu jest stopiona i przylega do podłoża.

Obok tych miejsc widoczne jest stopione podłoże w którym zaobserwowano zmianę koncentracji składu chemicznego, może to oznaczać wytworzenie kompozytowej warstwy, w stopionym podłożu (cegła) znajdują się węgliki trudno topliwych metali.

#### SOME EFFECTS OF RUBY LASER BEAM INTERACTION WITH THIN SURFACE LAYER OF METALS CARBIDE ON CAPILLARY – POROSITY MATERIALS

**Summary:** The work presents the results of experimental examinations of the chemical composition of the brick samples (covered of metals carbide) before laser beam interaction. The samples are genesis from Łódź old age buildings, placed Wólczańska 215 street. The electron microscopy (SEM) and Energy Dispersive X-ray methods were used. Large differences between chemical composition of the surface layer melted by laser beam and before laser exposition were observed.

#### Literatura

- [1] Klemm P., Roźniakowski K., Fotonowe czyszczenie powierzchni, WN S.A., Łódź 1997.
- [2] Roźniakowski K. Zastosowanie promieniowania laserowego w badaniach i modyfikacji właściwości materiałów budowlanych, PAN, Nr.50, Warszawa- Łódź, 2001