

ра BPF 660\80-G. Поэтому аппроксимация $T(\lambda)$ гауссовой кривой приведет к заметным погрешностям в оптоэлектронных устройствах [4—7]. Наилучшее приближение к реальным спектральным характеристикам дает сплайн-аппроксимация, где выигрыш в точности достигается уже при использовании каждой пятой точки табличной характеристики светового фильтра. При аппроксимации сплайнами невозможно составить аналитические выражения, удобные для теоретического анализа, но при обработке измерительной информации при помощи микроконтроллера или персонального компьютера сплайн-аппроксимация, записанная в памяти компьютера, не приводит к дополнительным трудностям.

Л и т е р а т у р а

1. **Конюхов Н. Е., Леонович Г. И., Матюнин С. А.** Оптоэлектронные цифровые преобразователи перемещений с интерферометрическими элементами коррекции и обработки оптических сигналов // Приборы и системы управления. 1990. № 9. С. 18—20.
2. **Кузьмин В. Н., Антонов В. В., Круглов О. В.** Приборы для измерения оптических параметров и характеристик светодиодов // Полупроводниковая светотехника. 2010. № 3. С. 26—31.

3. **Матюнин С. А., Леонович Г. И.** Использование функций Гаусса для аппроксимации передаточных функций многокомпонентных оптронных структур // Нано- и микросистемная техника. 2001. № 9. С. 7.

4. **Baumeister Philip W.** Optical Coating Technology. Bellingham, Washington (USA): SPIE PRESS, 2004.

5. **Рогов В. Н., Ульянов А. В.** Устройство измерения цветности светодиодов // Радиоэлектронная техника: Межвуз. сб. науч. трудов. Ульяновск: УлГТУ, 2011. С. 92—95.

6. **Рогов В. Н., Ульянов А. В.** Фотоприемные устройства для исследования цветности излучения светодиодов // Современные проблемы создания и эксплуатации радиотехнических систем: Труды науч.-практ. конф. Ульяновск, 2011. С. 203—205.

7. **Сергеев В. А., Рогов В. Н., Ульянов А. В.** Методические погрешности определения параметров спектра светодиодов двумя фотоприемниками // Измерительная техника. 2013. № 4. С. 42—44; **Sergeev V. A., Rogov V. N., Ul'yanov A. V.** Systematic errors when determining the parameters of the spectrum of light-emitting diodes using two photoreceivers // Measurement Techniques. 2013. V. 56. N 4. P. 415—420.

Дата принятия 18.07.2013 г.

620.193.01:669

Волоконно-оптическая спектроскопия для контроля процессов электроокисливания металлов

В. А. КОТЕНЕВ, А. Ю. ЦИВАДЗЕ

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
e-mail: kotenev@phych.ac.ru

Представлен метод исследования фазово-неоднородных металл-оксидных поверхностных слоев при помощи волоконно-оптического спектрометра. Коэффициенты отражения металла на разных длинах волн обрабатываются модифицированными к рефлектометрии алгоритмами оптической спектротомографии, что позволяет контролировать толщину и химический состав неоднородных поверхностных слоев. Дан пример расчета параметров оксидных пленок на поверхности сплава Fe-18Cr, обработанного при печном и электроконтактном нагреве.

Ключевые слова: неоднородные металл-оксидные поверхностные слои, оксидные пленки, толщина и химический состав, волоконно-оптическая спектроскопия, нанотомография.

The method for study of phase-heterogeneous metal-oxide surface layers by means of fiber optics spectrometers is presented. The metal reflection coefficients for different wavelengths are processed by modified to reflectometry optical spectrotomography algorithms. This modification allows to control the thickness and chemical composition of heterogeneous surface layers. An example of calculation of parameters of oxide films on the surface of Fe-18Cr processed at furnace and electrocontact heating is given.

Key words: heterogeneous metal-oxide surface layers, oxide films, thickness and chemical composition, fiber optics spectroscopy, nanotomography.

Диагностика толщины и химического состава неоднородных фазовых слоев и поверхностных пленок в сложных физико-химических системах — одна из традиционных задач оптического и спектрального исследования поверхности материалов в тех или иных условиях окружающей среды [1].

Особое значение имеют рутинные исследования значительного количества однотипных образцов, выдержанных в разных условиях, особенно в процессах формирования неоднородных поверхностных слоев [2]. При этом часто необходимо определить среднюю толщину и оценить химический со-

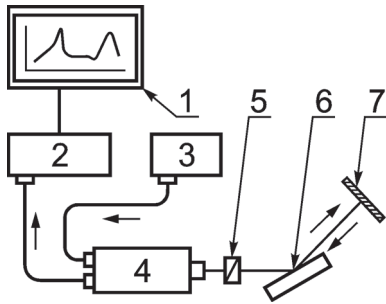


Рис. 1. Схема обратно-проходных измерений с использованием волоконно-оптического спектрометра:

1 — компьютер; 2 — оптоволоконный спектрофотометр AvaSpec-2048; 3 — источник излучения AvaLight-DHc; 4 — рефлектометрический датчик FCR-7xx200; 5 — кварцевый поляризатор; 6 — исследуемый образец; 7 — глухое зеркало

став поверхностного слоя по большому участку поверхности нескольких образцов в процессе формирования коррозионного или защитного слоя [2, 3].

Стандартные волоконно-оптические методы [4] хорошо подходят для измерений и анализа коэффициентов отражения поверхности реальных образцов. Если на поверхности металла формируется неоднородный слой, это приводит к изменению отражательной способности поверхности, что эффективно регистрируется волоконно-оптическим спектрометром, особенно в режиме накопления сигнала. По спектрам изменения отражательной способности поверхности рассчитывают толщину слоя и химический состав в каждой ее точке.

Ниже представлены методические основы использования волоконно-оптических спектрометров для производственного контроля толщины и состава фазово-неоднородных слоев на поверхности электрооксидированных металлов и сплавов. Метод испытан при неразрушающем контроле сплава на основе системы Fe—18Cr.

Измерительная схема на основе обратно-проходной рефлектометрии [5, 6] приведена на рис. 1. Пучок излучения

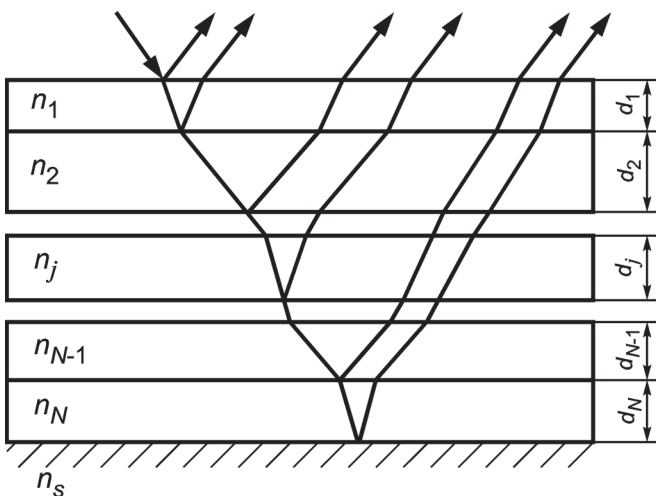


Рис. 2. Оптическая модель неоднородного поверхностного слоя:
 N — общее количество подслоев; d_j , n_j — толщина и комплексный показатель преломления подслоя j , соответственно

от источника 3 через волоконно-оптический кабель направляется в рефлектометрический датчик 4 и, пройдя через кварцевый поляризатор 5, падает на поверхность исследуемого образца 6. После отражения от образца 6 и глухого зеркала 7 излучение по тому же пути снова возвращается на образец и после повторного отражения попадает на вход рефлектометрического датчика 4. Далее излучение через волоконно-оптический кабель направляется на спектрометр 2, где анализируется по спектральному составу, и затем регистрируется компьютером 1. Используемое двухкратное отражение от образца в два раза увеличивает чувствительность измерений.

Рассмотрим случай спектральных рефлектометрических измерений с зеркальным падением—отражением света от исследуемой поверхности металла (рис. 2) в рамках формализма оптической нано- и спектротомографии [7]. Неоднородный оксидный слой моделируется системой N -однородных окисных подслоев толщинами $d_1, d_2, \dots, d_N$. Состав и оптические параметры всех термодинамически реализуемых индивидуальных окисных подслоев выбираются по диаграмме состояния металла в используемом окружении (температура, состав, давление окружающей среды). Для каждой длины волны $\lambda_1, \dots, \lambda_N$ можно записать основное уравнение рефлектометрии [6, 7]:

$$\left. \begin{aligned} r(\lambda_1) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_1; n_1(\lambda_1), n_2(\lambda_1), \dots, n_N(\lambda_1)); \\ r(\lambda_2) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_2; n_1(\lambda_2), n_2(\lambda_2), \dots, n_N(\lambda_2)); \\ &\dots\dots\dots \\ r(\lambda_N) &= Y(d_1, d_2, \dots, d_N; \lambda_N; n_1(\lambda_N), n_2(\lambda_N), \dots, n_N(\lambda_N)), \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где $r(\lambda_j)$ — экспериментально измеряемые амплитудные коэффициенты отражения поверхности с неоднородным слоем; λ_j — j -я длина волны; Y — известная функциональная зависимость; $n_j(\lambda_j)$ — комплексный показатель преломления подслоя j на длине волны λ_j .

Если об оптических параметрах подслоя, т. е. о функциях $n_j(\lambda_i)$ возможны априорные предположения, то систему (1) можно решить численно относительно толщин $d_1, d_2, \dots, d_N$ и таким образом идентифицировать общую толщину $D = d_1 + d_2 + \dots + d_N$, а также оценить удельное содержание фаз в слое (фазовый состав слоя) $\theta_i = d_i / D$. При этом необходимо учесть, что в практике рефлектометрии обычно измеряется не амплитудный r' , а энергетический коэффициент отражения $R = |r'|^2$.

Система уравнений (1) является классической обратной задачей. Ее можно решать на основе вычислительных алгоритмов [8] даже при большом числе уравнений. Если в отношении ожидаемого решения можно сделать предположения, переводящие возможные решения на компакты — ограниченные множества функций, обладающих соответствующими априорными свойствами, то для получения устойчивых решений можно воспользоваться методом квазирешений [9].

Для численного определения всех d_j из измеренных значений r_j первоначально по (1) строится функционал

$$F(\lambda_j, d_1, d_2, \dots, d_N) = [R_i(\lambda_j, d_1, d_2, \dots, d_N) - R_{\text{экс}}(\lambda_j)]^2, \quad (2)$$

где $R_j(\lambda_j, d_1, d_2, \dots, d_N)$, $R_{\text{экc}}(\lambda_j)$ — модельная, определенная из (1), и экспериментально определенная функции.

Если в (2) все неизвестные параметры соответствуют их действительным значениям, то $F(\lambda) = 0$. Далее определяется суммарная функция отклонения по всему оптическому спектру

$$S(d_1, d_2, \dots, d_N) = \sum_{j=1}^N F(\lambda_j) \text{ и проводится минимизация}$$

получившегося функционала $S(d_1, d_2, \dots, d_N)$ по $d_1, d_2, \dots, d_N$. Данная процедура повторяется для всех возможных порядков расположения фазовых подслоев по толщине неоднородного слоя. Выбирается наименьшее значение функции отклонения. Соответствующие этому абсолютному минимуму значения параметров $d_1, d_2, \dots, d_N$ являются наилучшим приближением принятой модели к реальной контролируемой поверхностной системе.

Приведенный выше алгоритм был реализован программно, что позволило практически мгновенно получить толщину и процентный состав оксидного слоя по поверхности исследуемого образца (набора образцов).

Метод был испытан на примере неразрушающего контроля качества оксидного слоя на поверхности пленки образца из сплава на основе Fe—18Cr после 1 ч электроконтактного оксидирования при температуре 570 К и различных степенях вакуумирования. Интерес к данной системе обусловлен большим диапазоном ее практических применений в условиях низкой и высокой температур [10, 11].

Из образца вырезали ленты длиной 100 мм, шириной 10 мм и толщиной 0,1 мм; шлифовали, полировали, промывали дистиллированной водой; протравливали в 10 %-м растворе H_2SO_4 ; промывали в дистиллированной воде и далее в спирте. Образцы вносили в вакуумную камеру системы Motorola и размещали внутри цилиндрической печи сопротивления. К противоположным концам образцов-лент подсоединяли электроды, подключенные к мощному генератору переменного тока промышленной частоты 50 Гц. К каждому образцу прикрепляли термопару. Камеру вакуумировали до требуемой степени в диапазоне 0,013—133,32 Па. Регулируя силу тока от генератора, добивались разогрева образца до 570 К. В качестве датчика температуры использовали термопары, приваренные к образцам контактной сваркой. При данных условиях систему выдерживали в течение 1 ч, затем ток отключали и после остывания образца до комнатной температуры камеру развакуумировали, образец вынимали. Часть образцов окисляли при 570 К в печи сопротивления без подключения переменного тока при условиях, аналогичных тем, какие были у нагружаемых током образцов.

Спектры отражения на каждом образце в диапазоне длин волн 350–700 нм регистрировали оптоволоконным спектрофотометром AvaSpec-2048 в режиме зеркального отражения s-составляющей поляризации отраженного излучения в режиме обратного-проходной рефлектометрии [5]. При измерениях применяли стандартный рефлектометрический датчик FCR-7xx200. Источником излучения служил компактный комбинированный дейтериево-галогеновый источник света AvaLight-DHc. Угол падения излучения на исследуемую поверхность выбирали равным 60°. В качестве базовой линии использовали сигнал, отраженный от исходной поверхности.

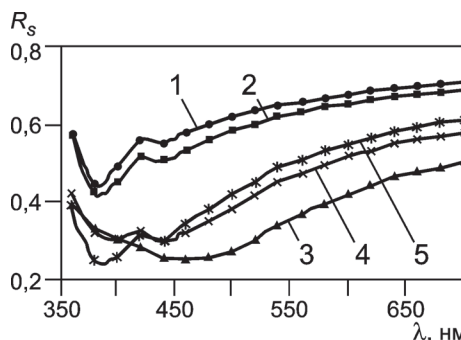


Рис. 3. Спектры отражения поверхности сплава Fe—18Cr после 1 ч окисления при электроокислении переменным током при 570 К для разных степеней вакуумирования в камере окисления:

1 — 5 — $p = 0,013; 0,13; 1,33; 13,33; 133,32$ Па, соответственно

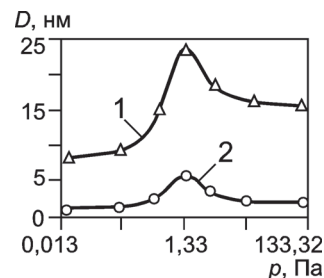


Рис. 4. Изменение толщины D оксида (данные лазерной эллипсометрии) при тех же условиях, как на рис. 3, при нагреве переменным током (кривая 1) и в печи (кривая 2)

Принимали следующий компонентный состав поверхностного оксида: Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $FeCr_2O_4$, термодинамически обусловленный для выбранных условий оксидирования [10, 11]. Спектры оптических параметров данных оксидов брали из [12, 13], а стали — из контрольного эксперимента на исходном образце в приближении эффективной подложки.

На рис. 3 приведены спектры отражения образцов, окисленных при различных степенях вакуумирования в камере и пропускании переменного тока. Для получения процентного состава поверхностного оксида при печном нагреве проводили контрольные эксперименты без подключения тока.

На рис. 4 приведены толщины оксида для нагрева переменным током и в печи сплава Fe—18Cr при температуре 570 К при различных степенях вакуумирования, а на рис. 5 проиллюстрирован процентный состав оксидной пленки, полученный за 1 ч при условиях, как на рис. 4.

В области парциальных давлений $p_0 = 1,33$ Па (см. рис. 4) появляется активно-пассивный переход [14—16] с экстремальной точкой максимальной толщины оксида. При дальнейшем росте парциального давления кислорода скорость окисления замедляется. Из рис. 5, а следует, что в допереходной области $p < p_0$ поверхностный оксид электроокислированного образца обогащен окислом хрома Cr_2O_3 , в области активно-пассивного перехода $p = p_0$ оксид состоит в ос-

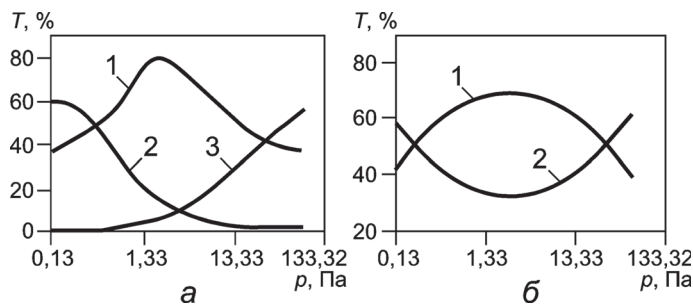


Рис. 5. Зависимость процентного состава T оксидной пленки (1 — $Fe_2O_3 + Fe_3O_4$; 2 — Cr_2O_3 ; 3 — $FeCr_2O_4$) от степени вакуумирования p в камере окисления в условиях нагрева переменным током (а) и в печи (б) при 570 К

новном из окислов железа, а в послепереходной области $p > p_0$ происходит обогащение поверхностного оксида хромитом железа. В образце, нагретом в печи, присутствовали только оксиды железа и полуторная окись хрома (см. рис. 5, б).

Внешний вид электроокислованных образцов изменялся после 1 ч окислования. В допереходной области поверхность окрашена в светло-желтый цвет, а сама пленка на внешний вид стеклообразна и частично прозрачна. В переходной области поверхность становится темно-коричневой, а в послепереходной — серо-коричневой.

Полученное резкое изменение химического состава поверхностного оксида для печного и электроконтактного нагрева проявляется в относительно узком диапазоне парциальных давлений кислорода [15]. При этом экстремуму скорости окислования соответствует минимальное содержание оксидов хрома, блокирующих процесс окислования, а пассивация при росте парциального давления кислорода после степени вакуумирования 1,33 Па при нагреве переменным током обусловлена накоплением хромитов железа.

Для печного нагрева пассивация в послепереходной области связана с накоплением полуторной окиси хрома Cr_2O_3 (см. рис. 5, б). При обогащении границы раздела металл—оксид окислами хрома процесс окислования тормозится из-за блокирования поверхности при срастании зародышей в непрерывный слой, обогащенный окислами хрома. Это приводит к падению скорости окислования при дальнейшем увеличении парциального давления кислорода в системе [14—16].

При наложении переменного тока пассивация сплава Fe—18Cr сопровождается преимущественным накоплением хромита железа, а не окислов хрома Cr_2O_3 , как при печном нагреве. Поэтому нагрев переменным током ведет к равномерному обогащению поверхностного оксида двойным окислом — хромитом, который формально можно рассматривать как смесь окислов железа и хрома, получившуюся в результате индуцированного переменным током выравнивания концентрации хрома по глубине поверхностного оксида. Полученные данные соответствуют известным представлениям о низко- и высокотемпературном окисловании сплавов железа и железо—хром в условиях нагрева электрическим током [14—16].

Выполненная работа может представлять интерес для специалистов, занимающихся методами неразрушающего контроля поверхностных слоев и пленок.

Л и т е р а т у р а

1. **Herman I.** Optical diagnostics for thin film processing. N.Y.: Acad. Press, 1996.

2. **Гагина И. А. и др.** Фурье-ИК-спектроскопия в длительном коррозионном мониторинге взаимодействия коммерческого листового алюминия с четыреххлористым углеродом при комнатной температуре // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 5. С. 495—500.

3. **Петрунин М. А. и др.** Направленное формирование и защитное действие самоорганизующихся винилсилоксановых нанослоев на поверхности меди // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 554—563.

4. **Optical Sensors and Microsystems. New Concepts, Materials, Technologies** / Eds. S. Martellucci, A. N. Chester, A. G. Mignani / N.Y.: Plenum Publ., 2000.

5. **Kotenev V. A.** Optical and laser methods in investigations of corrosion problems. Helsinki University of Technology. Finland, 1994. P. 1—26.

6. **Аззам Р., Башара Н.** Эллипсометрия и поляризованный свет. М.: Мир, 1981.

7. **Kotenev V. A.** Ellipsometric tomography // Proc. SPIE. 1992. V. 1843. P. 259.

8. **Тихонов А. Н., Арсенин В. Я.** Методы решения некорректных задач. Л.: Наука, 1986.

9. **Верлань А. Ф., Сизиков В. С.** Интегральные уравнения. Киев: Наукова Думка, 1986.

10. **Мровец С., Вербер Т.** Современные жаростойкие материалы: Справочник. М.: Металлургия, 1986.

11. **Котенев В. А., Цивадзе А. Ю.** Зондовая спектроскопия комбинационного рассеяния в контроле электродеградации тонкопленочных проводников // Измерительная техника. 2011. № 12. С. 54—58; **Kotenev V. A., Tsivadze A. Yu.** Probe raman spectroscopy in monitoring the electrical degradation of thin-film conductors // Measurement Techniques. 2011. V. 54. N 12. P. 1421—1426.

12. **Tanaka T.** Optical constants of polycrystalline 3d transition metal oxides in the wavelength region 350 to 1200 nm. // Jap. J. Appl. Phys. 1979. V. 18. N 6. P. 1043—1047.

13. **Idczak E., Oleszkiewicz E.** Ellipsometric examination of the thermal oxidation process for plated chromium films // Thin Solid Films. 1981. V. 77. N 4. P. 301—303.

14. **Котенев В. А.** О низкотемпературной пассивности железа при газовом окислении // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 4. С. 341—351.

15. **Котенев В. А. и др.** Об электроконтактном окисловании вакуумных наноконденсатов железа // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 6. С. 659—667.

16. **Котенев В. А. и др.** Влияние контактного нагрева постоянным током на процесс изотермического газового окислования хромистых сталей // Физика и химия обработки материалов. 1999. № 4. С. 45—52.

Дата принятия 27.07.2013 г.