

Е. Б. ЯКОВЛЕВ, В. В. СВИРИНА, О. Н. СЕРГАЕВА

ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ПРИ ДЕЙСТВИИ УЛЬТРАКОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Рассматривается проблема лазерного плавления металлов ультракороткими импульсами. Предложена модифицированная вакансионная модель плавления, на основе которой проведен анализ лазерного плавления и объяснены такие его особенности, как постоянство температуры поверхности металла и наличие потока энергии к фронту плавления без градиента температуры в расплавленном слое.

Ключевые слова: лазерное плавление, вакансионная модель плавления, ультракороткие лазерные импульсы, численное моделирование.

Введение. В последние годы произошел возврат интереса к изучению лазерно-индуцированных фазовых переходов (плавление, кристаллизация) в различных материалах. Было выяснено, что при быстром лазерном нагревании кинетика таких переходов существенно отличается от их протекания в условиях медленного нагревания [1].

Как показывают исследования, при действии ультракоротких лазерных импульсов на металлы плавление происходит при температурах, превышающих температуру плавления. Кроме того, если, в соответствии с существующими представлениями, фронт плавления распространяется с поверхности, то скорость его продвижения оказывается больше, чем допустимая скорость распространения возмущения в металлах — скорость звука [2].

Существует множество теорий плавления [см., например, 3], однако ни одна из них не дает возможности проанализировать кинетику плавления при действии ультракоротких лазерных импульсов, когда необходимо детально знать механизм перехода вещества из твердого состояния в жидкое. Например, предложен механизм гомогенной нуклеации, заключающийся в том, что при значительном перегреве в объеме материала могут возникнуть зародыши жидкой фазы, произойдет объемное плавление [2]. Против этого можно возразить: объем расплава большинства металлов больше, чем объем твердой фазы, поэтому при возникновении зародыша расплава в нем должно вырасти давление, что приведет к увеличению температуры плавления: вероятность образования зародыша резко снижается.

Теории плавления не могут также объяснить, как переносится энергия к фронту плавления при отсутствии градиента температуры в слое расплава, и когда начинается увеличение температуры расплава на поверхности, т.е. когда возникает градиент температуры в расплаве.

Модифицированная вакансионная модель плавления. Основные классические выводы, касающиеся плавления и затвердевания, были получены еще до того, как атомистическая теория стала общепризнанной. До появления методов изучения молекулярной структуры вещества она попросту не принималась во внимание при исследовании термодинамики фазовых превращений. Поэтому современные теории плавления должны описывать через характеристики структуры кристалла и его расплава разнообразные процессы увеличения энтропии кристалла во время его перехода в расплав, строение которого менее упорядочено [3].

В работе [4] предложена модифицированная вакансионная модель плавления, которая может быть применена для описания процесса плавления металла при действии ультракоротких лазерных импульсов.

Основные положения, описывающие построение модели плавления, базирующейся на анализе изменения концентрации вакансий, предложены Френкелем [5, 6]. Эти положения можно сформулировать следующим образом:

— явление плавления связано с резким увеличением числа вакансий в кристалле при увеличении температуры, при этом необходимо учитывать уменьшение энергии образования вакансий при росте их концентрации;

— с увеличением концентрации вакансий связана скрытая теплота плавления и изменение объема материала при плавлении;

— концентрация вакансий увеличивается за счет их диффузии с поверхности, поэтому плавление происходит с поверхности.

Согласно этой модели нарушение дальнего порядка при плавлении происходит за счет деформации кристаллической решетки вакансиями (см. рис. 1, где a — единичная вакансия, b — структура, искаженная взаимодействующими вакансиями).

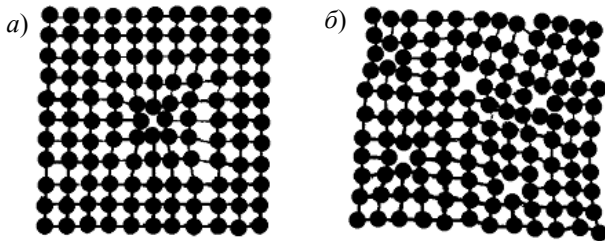


Рис. 1

При больших концентрациях вакансий, когда деформированные области перекрываются, кристаллическая решетка будет деформирована полностью. В таком, деформированном вакансиями кристалле атомы, окружающие какой-либо произвольно выбранный атом, располагаются вокруг него преимущественно на тех же расстояниях, что и в исходном кристалле, но с некоторым разбросом — сохраняется ближний порядок. Этот разброс носит случайный характер и быстро возрастает с увеличением расстояния от выбранного атома.

Состояние деформированного вакансиями кристалла описывается его свободной энергией F :

$$F = En - \alpha n [1 - \exp(-nv)] - kTn \ln \left(\frac{Ne}{n} \right),$$

где E — энергия образования вакансии; n — концентрация вакансий; α — энергия взаимодействия вакансий; v — объем, в котором взаимодействуют вакансии; N — концентрация узлов кристаллической решетки; T — температура; k — постоянная Больцмана; e — основание натурального логарифма.

Предполагается, что при увеличении концентрации вакансий n растет вероятность их расположения на таком расстоянии друг от друга, при котором будет уменьшена суммарная энергия образования вакансий F_v . Энергия образования пары взаимодействующих вакансий меньше, чем энергия образования двух невзаимодействующих вакансий ($2E$) на величину 2α . Тогда энергия образования вакансий с учетом их взаимодействия $F_v = En - \alpha n_n$ (здесь n_n — число вакансий во взаимодействующих парах); n_n можно определить как произведение общего числа вакансий n на вероятность того, что около вакансии в некотором объеме v , определяемом радиусом взаимодействия вакансий, окажется еще хотя бы одна вакансия: т.е. по закону Пуассона $n_n = n [1 - \exp(-nv)]$.

Уравнение диффузии вакансий при плавлении можно представить в следующем виде [4]:

$$\mu \frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \mu \frac{\partial n}{\partial x} \right),$$

где $\mu = \partial F / \partial n$ — химический потенциал вакансий, D — коэффициент их диффузии; граничные условия сводятся к определению теплового потока на границе: $q = D \varepsilon(n) \partial n(0) / \partial x$ ($\varepsilon(n)$ — энергия образования и растворения вакансии).

Основные результаты. Результаты численного решения задачи нагрева серебра лазерными импульсами микросекундной длительности приведены на рис. 2, где представлена зависимость температуры поверхности T , глубины слоя расплава h и отражения R от времени (кривые 1—3 соответственно). Фрагмент экспериментальной зависимости $R(t)$, рассмотренной в работе [7], показан на рис. 3.

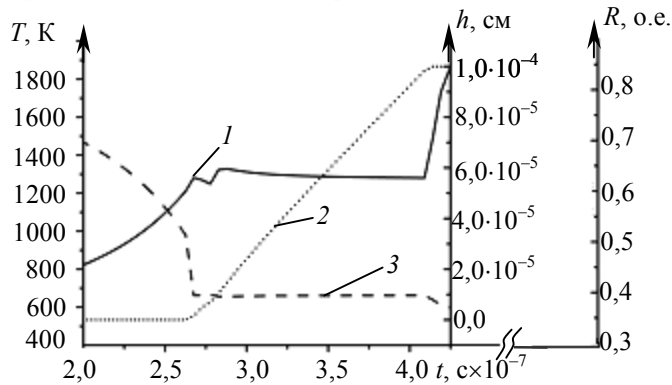


Рис. 2

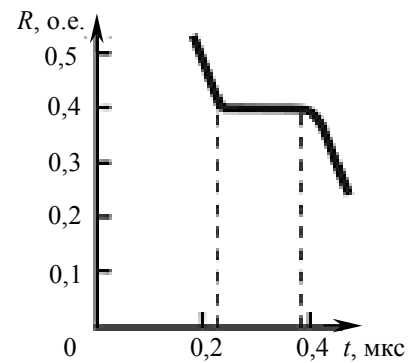


Рис. 3

При вычислениях приняты следующие значения параметров: теплопроводность $\lambda=4,29$ Вт/(см·К); объемная теплоемкость $c=2,467$ Дж/(см³·К); $\alpha=0,5756$ эВ; $E=1,1$ эВ; $N=5,856 \cdot 10^{22}$ 1/см³; энергия активации диффузии вакансии $E_d=0,66$ эВ; $\nu=1,421 \cdot 10^{-20}$ см³; максимальная плотность мощности поглощенного лазерного излучения $q_0=7 \cdot 10^7$ Вт/см²; начальная температура образца, согласно работе [7], принята равной 573 К.

Форма импульса определена в виде $q_0 \exp\left[\frac{(t-t_{\max})}{t^2}\right]$, где $t=0,3$ мкс, $t_{\max}=0,6$ мкс.

Анализ рис. 2 и 3 показывает удовлетворительную согласованность расчета с экспериментом.

Темп нагрева при лазерном воздействии определяется большой скоростью подвода энергии: так, например, при действии пикосекундных импульсов скорость передачи энергии от электронов, нагретых до температур порядка нескольких десятков тысяч градусов Кельвина, к решетке может достигать примерно 10^{14} Вт/см³. Процесс плавления в при этом отличается от хорошо известного плавления в квазистационарных условиях.

Температуру металла при нагревании импульсом пикосекундной длительности можно определить из решения системы уравнений:

$$\left. \begin{aligned} c_e \frac{\partial T_e}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_e \frac{\partial T_e}{\partial x} \right) &= \alpha_p q_0 t \exp(-\alpha_p x - t/t_0) / t_0 - \beta_{ei} (T_e - T_i); \\ c_i \frac{\partial T_i}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial x} \right) &= \beta_{ei} (T_e - T_i); \\ \lambda_e \frac{\partial T_e(0, t)}{\partial x} &= \lambda_i \frac{\partial T_i(0, t)}{\partial x} = 0, \end{aligned} \right\}$$

где T_e , T_i , λ_e , λ_i , c_e , c_i — температура, теплопроводность и теплоемкость электронного газа (индекс „e“) и кристаллической решетки (индекс „i“) соответственно; β_{ei} — коэффициент теплообмена между электронным газом и решеткой; $\alpha_p q_0 t \exp(-\alpha_p x - t/t_0) / t_0$ — поглощенная плотность мощности лазерного излучения; α_p — коэффициент поглощения; t_0 — характерная длительность лазерного импульса.

При вычислениях принято: $\lambda_e=2,37$ Вт/(см·К); $\lambda_i=1$ Вт/(см·К); $c_e=0,04035$ Дж/(см³·К); $c_i=2,43$ Дж/(см³·К); $\alpha_p=10^{-5}$ см⁻¹; $E=1,1$ эВ; концентрация атомов $n_0=5,856 \cdot 10^{22}$; $e_d=0,66$ эВ; длительность воздействия $\tau=4 \cdot 10^{-11}$ с; $q_0=1,7 \cdot 10^{11}$ Вт/см².

Результаты численного решения задачи нагревания серебра импульсами пикосекундной длительности графически представлены на рис. 4 и 5.

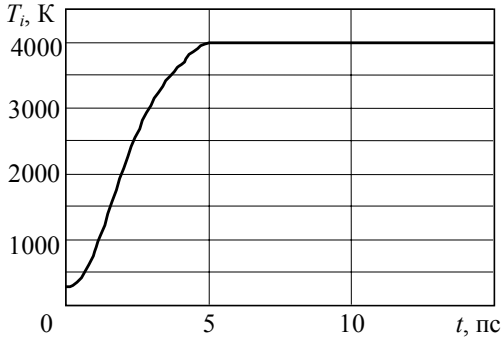


Рис. 4

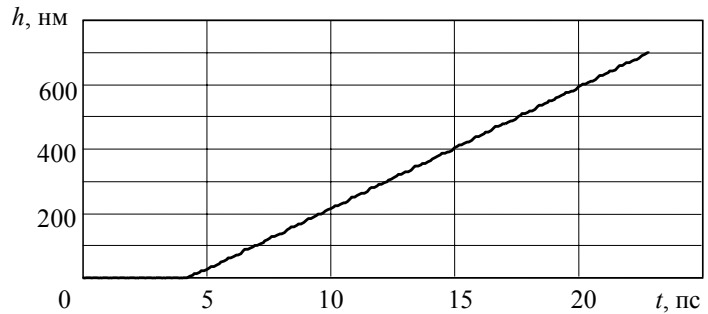


Рис. 5

Эволюция механизмов плавления при лазерном нагревании. Рассмотрим, как меняется режим плавления при действии сверхкоротких лазерных импульсов.

Предположим, что даже в условиях значительного перегрева плавление можно зафиксировать при концентрации вакансий, соответствующей концентрации вакансий в расплаве при температуре плавления T_m .

Определим скорость подачи энергии, при которой плавление металла при температуре его плавления не происходит:

— при температуре плавления

$$\frac{dT}{dt} > \frac{kT_m^2 \exp\left(-\frac{E_d}{kT_m}\right)}{\tau_0(E_v + E_d)};$$

— при температурах, превышающих T_m ,

$$\frac{dT}{dt} > \frac{kT^2}{\tau_0(E_v + E_d)} \exp\left[-\frac{E_d}{kT} + \frac{E_v(T - T_m)}{kTT_m}\right].$$

Здесь E_v — энергия образования вакансий с учетом их взаимодействия, $\tau_0=10^{-14}$ с.

Зависимость температуры кристаллической решетки от времени характеризуется выражением

$$T_i = \frac{q\tau}{(c_e + c_i)h} \left(1 - \exp\left(-\frac{\lambda_i(1 + c_i/c_e)}{c_i} t\right) \right).$$

Время достижения температуры T поверхности определяется как

$$t = -\frac{c_i}{\lambda_i(1 + c_i/c_e)} \ln\left(1 - \frac{Th(c_e + c_i)}{q\tau}\right).$$

Температура, при которой начнется плавление, определяется из уравнения

$$\frac{kT^2}{\tau_0(E_v + E_d)} \exp\left[-\frac{E_d}{kT} + \frac{E_v(T - T_m)}{kTT_m}\right] = \frac{\lambda_i}{c_i c_e h} [q\tau - Th(c_e + c_i)].$$

В результате можно найти время проплавления

$$t_m = \frac{h\tau_0}{\delta} \exp\left(\frac{E_d}{kT}\right),$$

где δ — постоянная кристаллической решетки.

Если температура начала плавления такова, что дальний порядок нарушается вследствие генерации френкелевских пар, то процесс плавления начинается одновременно по всему объему прогретого материала. Время плавления в этом случае определяется временем генерации достаточного числа дефектов решетки:

$$n_{10} = N \exp\left\{\frac{E - \alpha[1 - \exp(-n_{10}v) + n_{10}v \exp(-n_{10}v)]}{2\alpha v n_{10}}\right\}.$$

Если принять v таким же, как при вакансионном плавлении, то можно оценить энергию взаимодействия α_F френкелевских пар:

$$\alpha_F = \frac{E_F}{2v n_{10} \ln\left(\frac{n_{10}}{N}\right) + 1 - \exp(-n_{10}v) + n_{10}v \exp(-n_{10}v)},$$

где E_F — энергия образования френкелевских пар.

Заключение. Приведенные экспериментальные данные и численные расчеты подтверждают возможность применения вакансионной модели плавления к описанию процессов, происходящих при плавлении материалов ультракороткими лазерными импульсами. При нагревании металлов импульсами микросекундной длительности результаты численного расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными. Используя вакансионную модель плавления, можно однозначно объяснить постоянство температуры поверхности при лазерном плавлении и наличие потока энергии к фронту плавления без градиента температуры в расплавленном слое. Такой режим возможен до тех пор, пока плотность потока мощности лазерного излучения на поверхности не превысит некоторого критического значения, определяемого скоростью генерации вакансий на поверхности расплава и величиной диффузионного потока вакансий, который определяется градиентом концентрации вакансий на фронте плавления. Поэтому глубина проплавления будет определяться плотностью потока лазерного излучения и свойствами материала.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты 09-02-00932-а и 09-02-01065-а, и государственного контракта № П1134.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rethfeld B., Socolowski-Tinten K., von der Linde D., Anisimov L. D. Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation // Phys. rev. B. 2002. Vol. 65, N 9. P. 1—4.
2. Ретфельд Б., Темнов В. В., Соколовски-Тинтен К. и др. Сверхбыстрое термическое плавление твердых тел под воздействием фемтосекундных лазерных импульсов // Опт. журн. 2004. Т. 71, № 6. С. 18—23.
3. Уббелодде А. Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Металлургия, 1982. 256 с.
4. Яковлев Е. Б. Перегрев твердых тел при плавлении // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1989. Т. 53, № 3. С. 591—594.
5. Френкель Я. И. Собрание избранных трудов. М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1958. Т. 2.
6. Френкель Я. И. Статистическая физика. М. — Л.: Изд-во АН СССР, 1948.
7. Анисимов С. И., Имас Я. А., Романов, Г. С., Ходыко Ю. В. Действие излучения большой мощности на металлы. М.: Наука, 1970. 272 с.

Сведения об авторах

- Евгений Борисович Яковлев** — д-р техн. наук, профессор; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения;
E-mail: Yak@lastech.ifmo.ru
- Вера Владимировна Свирина** — студентка; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения;
E-mail: vsvirina@mail.ru
- Ольга Николаевна Сергаева** — студентка; Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения;
E-mail: olgasergayeva@ Rambler.ru

Рекомендована кафедрой
лазерных технологий
и экологического приборостроения

Поступила в редакцию
07.12.09 г.