

---

---

# МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

---

---

УДК 534.8

В. П. ВЕЙКО, А. А. САМОХВАЛОВ

## АНАЛИЗ МЕХАНИЗМА ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ПОД СЛОЕМ ЖИДКОСТИ НА ОСНОВЕ ТЕРМОФЛУКТУАЦИОННОЙ ТЕОРИИ РАЗРУШЕНИЯ

На основе аналитической модели лазерно-индуцированных ударных волн R. Fabbro et al. и термофлуктуационной теории разрушения твердых тел, разработанной С. Н. Журковым, проанализирован механизм лазерной абляции твердого тела под слоем жидкости. Показано, что в таких условиях толщина удаляемого слоя поверхности твердого тела может увеличиваться до трех раз по сравнению с абляцией в воздушной среде.

*Ключевые слова:* лазерная абляция, лазерная плазма, ударная волна, термофлуктуационная теория разрушения, лазерная очистка.

**Введение.** Повышение эффективности лазерной абляции при облучении твердого тела под слоем жидкости (ЛАЖ) связано с появлением ударных волн, имеющих интенсивность много большую, чем в воздушной среде. Непосредственно источником ударной волны служит образующаяся при испарении материала плазма, расширение которой может быть ограничено средой, прозрачной для лазерного излучения и акустически более плотной, чем воздух, что и приводит к усилению импульса давления на подложку.

Так, например, в работах [1, 2], посвященных лазерной очистке мрамора и стен от органических загрязнений, показано, что толщина удаляемого слоя при нанесении жидкости на поверхность увеличивается в два раза по сравнению с методом сухой лазерной очистки. В обзоре [3] представлены многочисленные экспериментальные данные различных работ по лазерной обработке (абляции) находящихся под слоем жидкости металлов, различных сплавов, полупроводников, керамик, полимеров. Отмечено, что в большинстве случаев наблюдается увеличение глубины аблируемого слоя в два-три раза по сравнению с лазерной абляцией в воздушной среде.

Для описания лазерной абляции при умеренной плотности лазерного излучения часто используется тепловая модель [4], в которой кинетика испарения описывается законом Аррениуса. Результаты расчета по этой модели хорошо согласуются с экспериментальными данными для случая лазерной абляции твердых тел в воздушной среде.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы дополнить существующую тепловую модель абляции за счет имеющихся в литературе данных по лазерно-индуцированным ударным волнам и термофлуктуационной теории разрушения твердых тел для описания процесса ЛАЖ.

**Модель R. Fabbro и теория С. Н. Журкова для описания механизма лазерной абляции под слоем жидкости.** Описываемая схема абляции с ограничивающей расширением плазмы средой (*confined media*) и ее основные закономерности приведены в работах R. Fabbro et al. [5—8], где предложена и экспериментально подтверждена аналитическая модель, из ко-

торой можно определить максимальное давление, действующее на подложку, при плотности мощности до  $10^{11}$  Вт/см<sup>2</sup>. Выражение для давления плазменного факела на подложку имеет вид [5]:

$$P = 0,1 \sqrt{\frac{\alpha}{2\alpha + 3}} ZQ, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент, определяющий долю лазерной энергии, перешедшей в тепловую энергию плазменного факела;  $Z$  — акустический импеданс поглощающей среды, кг/м<sup>2</sup>с;  $Q$  — плотность мощности лазерного излучения, Вт/м<sup>2</sup>. Таким образом, можно получить оценки максимального давления на подложку при ЛАЖ.

Но для объяснения экспериментально наблюдаемого увеличения толщины удаляемого слоя материала в условиях ЛАЖ представляет интерес применить термофлуктуационную (кинетическую) теорию разрушения твердых тел. Согласно теории академика С. Н. Журкова, причиной разрушения твердых тел являются тепловые флуктуации, а внешние напряжения лишь увеличивают вероятность разрыва химических связей [9]. Усиление механического воздействия ударной волны при наличии слоя жидкости снижает энергию активации процесса разрушения твердого тела, чем, вероятно, и объясняется увеличение глубины аблируемого слоя. Уравнение Журкова для долговечности (срока службы) материала  $\tau$  имеет следующий вид [9]:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{U - \gamma\sigma}{k_B T}, \quad (2)$$

где  $\tau_0$  — период тепловых колебаний атомов ( $10^{-12}$ — $10^{-13}$  с);  $U$  — энергия активации самопроизвольного разрыва (например, полимерной цепи), Дж/моль;  $\sigma$  — внешнее напряжение, Па;  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К — постоянная Больцмана;  $\gamma$  — структурно-чувствительный коэффициент, определяющий интенсивность снижения потенциального барьера, м<sup>3</sup>.

Коэффициент  $\gamma$  (параметр Журкова) сильно зависит от степени дефектности и структуры материала, его можно выразить через механические свойства материала [9]:

$$\gamma = \frac{c_V}{E\alpha_L}, \quad (3)$$

где  $c_V$  — атомная теплоемкость, Дж/К;  $E$  — модуль упругости, Па;  $\alpha_L$  — коэффициент теплового линейного расширения, К<sup>-1</sup>.

Именно от величины  $\gamma\sigma$  (в этом случае  $\sigma \equiv P$ ) в показателе экспоненты уравнения (2) зависит снижение энергии (температуры) активации процесса разрушения за счет внешних механических напряжений. Поэтому формулу для толщины удаляемого слоя при сухой лазерной абляции из работы [4] можно записать для условий влажной лазерной абляции в следующем виде, обозначив через  $\Delta$  величину  $\gamma\sigma/k$ :

$$h_{\text{вл}} = \sqrt{2\pi} \nu_0 \tau_{\text{и}} \sqrt{\frac{T_s}{T_a - \Delta}} \exp\left(-\frac{T_a - \Delta}{T_s}\right), \quad (4)$$

где  $\tau_{\text{и}}$  — длительность импульса, с;  $T_s$  — температура поверхности, К;  $T_a$  — температура активации процесса (при абляции органических материалов — 18 000 К);  $\nu_0 \sim 10^3$  м/с [4].

**Оценка глубины удаляемого слоя при влажной лазерной абляции по уточненной теории.** Проведем оценку глубины аблируемого слоя на примере влажной и сухой лазерной очистки поверхности от лакокрасочного покрытия (ЛКП), в качестве ЛКП возьмем эпоксидную смолу ЭД-20, физико-химические свойства которой приведены в работах [10, 11].

На рис. 1 представлена вычисленная по формуле (1) зависимость давления плазменного факела на подложку от плотности мощности лазерного излучения в диапазоне  $(0,1 - 2) \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>, характерном для лазерной очистки поверхностей ( $r=0,999$  — коэффициент корреляции).

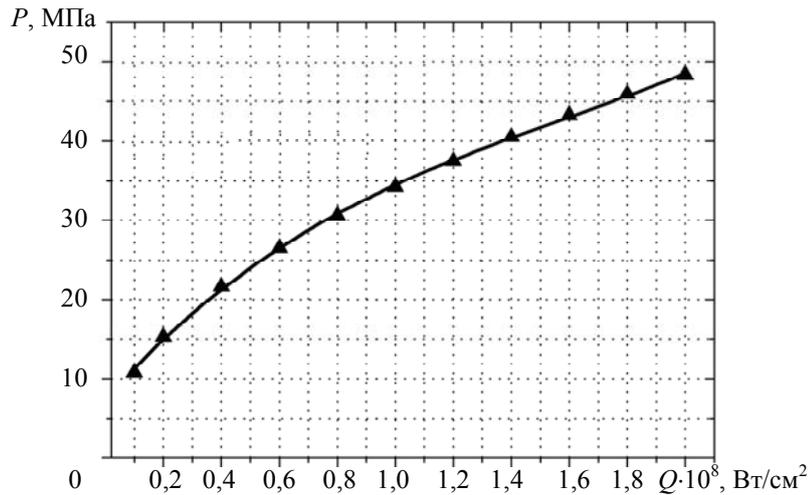


Рис. 1

Для нахождения температуры поверхности численно решалось одномерное уравнение теплопроводности с соответствующими граничными и начальными условиями:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = k \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \alpha_S Q_L \exp(-\alpha_S z),$$

$$T|_{z,0} = T_0,$$

$$T|_{z=\infty,t} = T_0,$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}|_{0,t} = 0,$$

где  $\rho$  — плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $C$  — теплоемкость, Дж/кг·К;  $k$  — коэффициент теплопроводности, Вт/м·К;  $\alpha_S$  — показатель поглощения материала, м<sup>-1</sup>;  $Q_L = I_0(t)(1 - R)$  — поглощенная плотность мощности лазерного излучения, Вт/м<sup>2</sup>;  $R$  — коэффициент отражения поверхности;

$I_0(t) = Q_0 \frac{2,71t}{0,4\tau} \exp\left(-\frac{t}{0,4\tau}\right)$  — временной профиль лазерного импульса ( $\tau=200$  нс), с;  $T_0$  — начальная температура.

В расчетах использовались следующие значения параметров:  $k=0,2$  Вт/м·К;  $\rho=1250$  кг/м<sup>3</sup>;  $C=1200$  Дж/кг·К;  $\alpha=0,3 \cdot 10^7$  м<sup>-1</sup>;  $v_0=3 \cdot 10^3$  м/с;  $T_a=18\,000$  К;  $R=0,04$ .

На рис. 2 приведена временная зависимость температуры поверхности при лазерной очистке (удалении слоя эпоксидной смолы) для различных значений плотности мощности: 1 —  $2 \cdot 10^8$ , 2 —  $10^8$ , 3 —  $6,4 \cdot 10^7$ , 4 —  $3,3 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>.

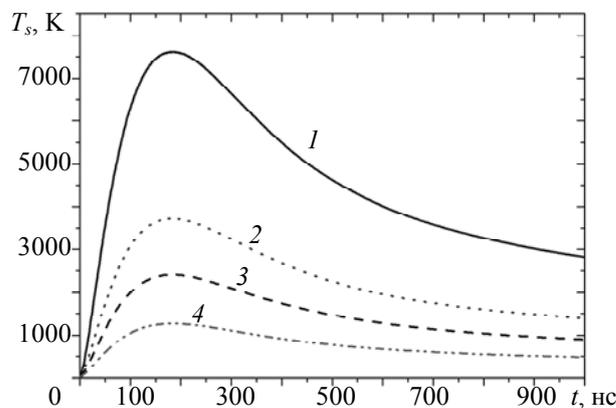


Рис. 2

Для определения толщины удаленного слоя найденные значения температуры поверхности были подставлены в формулу (4) — в случае влажной лазерной очистки при  $\Delta=\gamma P/k$ , для случая сухой лазерной очистки также использовалась формула (4), но при  $\Delta=0$ .

На рис. 3 приведена рассчитанная зависимость толщины удаленного слоя от плотности мощности лазерного излучения при: 1 — влажной, 2 — сухой лазерной очистке поверхности от эпоксидной смолы.

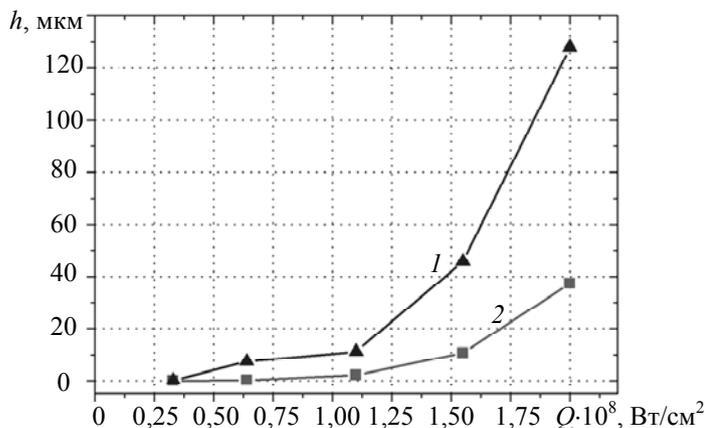


Рис. 3

Как видно из рис. 3, толщина удаленного слоя в случае влажной лазерной очистки для максимальной плотности мощности практически в три раза превосходит толщину при сухом методе очистки.

Отметим, что в тепловой задаче не учитывались возможные процессы экранировки (за счет плазмообразования, поглощения в жидкости и т.д.) при обоих методах лазерной очистки. Поэтому значения температуры являются оценочными.

**Закключение.** По результатам расчетов можно утверждать, что введение коэффициента, учитывающего влияние механического воздействия, в выражение для толщины аблированного слоя правомерно, и именно воздействие ударных волн является основным фактором, определяющим экспериментально наблюдаемое увеличение эффективности лазерной абляции твердых тел под слоем жидкости.

Разработка строгих и подробных физической и математической моделей, учитывающих весь спектр явлений при ЛАЖ, позволит детализировать описание процесса абляции.

Отметим также, что полученные теоретические результаты должны быть верифицированы экспериментально для случая различных материалов.

Работа поддержана грантом Президента РФ НШ-1364.2014.2, грантами РФФИ 13-02-00033 и 13-02-00971, а также при государственной финансовой поддержке ведущих университетов РФ (субсидия 074-U01).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Birnbaum A. J., Yao Y. L., Xu F., Lombardi J. R. Mechanism and Prediction of Laser Wet Cleaning of Marble Encrustation // J. of Manufacturing Science and Engineering. 2008. Vol. 130. P. 031012.
2. Sanjeevan P., Klemm A. J., Klemm P. Removal of graffiti from the mortar by using Q-switched Nd:YAG laser // Appl. Surf. Science. 2007. Vol. 253. P. 8543—8553.
3. Kruusing A. Underwater and water-assisted laser processing: Pt. 2—Etching, cutting and rarely used methods // Optics and Lasers in Engineering. 2004. Vol. 41. P. 329—352.
4. Анисимов С. И., Лукьянчук Б. С. Избранные задачи теории лазерной абляции // УФН. 2002. Т. 172. С. 301—333.
5. Fabbro R., Fournier J., Ballard P., Devaux D., Virmont J. Physical study of laser-produced plasma in confined geometry // J. Appl. Phys. 1990. Vol. 68. P. 775.

6. Peyre P., Fabbro R. Laser shock processing: a review of the physics and applications // Optical and Quantum Electronics. 1995. Vol. 27. P. 1213—1229.
7. Devaux D., Fabbro R., Virmont J. Generation of shock waves by laser-matter interaction in confined geometries // J. de Phys. IV. Coll. C7, suppl. au J. de Physique III. 1991. Vol. 1. P. 179—182.
8. Ballard P., Fournier J., Fabbro R., Frelat J. Residual stresses induced by laser-shocks // J. de Phys. III. Coll. C3, suppl. au J. de Physique III. 1991. Vol. 1. P. 487—494.
9. Бартнев Г. М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М.: Химия, 1984. 240 с.
10. Ли Г., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. 415 с.
11. Справочник по композиционным материалам / Под ред. Дж. Любина. М.: Машиностроение, 1988. Кн. 1. 448 с.

#### Сведения об авторах

**Вадим Павлович Вейко**

— д-р техн. наук, профессор; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения, Санкт-Петербург;  
E-mail: veiko@lastech.ifmo.ru

**Андрей Александрович Самохвалов**

— канд. техн. наук; Университет ИТМО, кафедра лазерных технологий и экологического приборостроения, Санкт-Петербург;  
E-mail: andrugko@list.ru

Рекомендована  
Программным комитетом  
симпозиума

Поступила в редакцию  
14.12.13 г.

УДК 536.775

В. П. ВЕЙКО, А. А. СЛОБODOV, Г. В. ОДИНЦОВА

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ ПРИ АНАЛИЗЕ ЛАЗЕРНОГО ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА МЕТАЛЛЫ

Предложен расчетный термодинамический метод определения (с учетом кинетических ограничений) зависимости фазово-химического состава поверхности металлов и сплавов, формируемой при лазерном окислении в атмосфере, от их компонентного состава, условий лазерного облучения на примере лазерного нагрева в воздухе технического титана ВТ1-0.

**Ключевые слова:** лазерные технологии, физическая химия, тонкие пленки, лазерное облучение металлов, термодинамика, расчет, титан.

**Введение.** Известно, что при нагревании титана (как и других металлов и сплавов) за счет химического взаимодействия с атмосферой на его поверхности образуются цветные интерференционные пленки [1]. При лазерном воздействии этот эффект может быть локализован в пределах зоны облучения, что позволяет, например, разработать технологию цветной лазерной маркировки [2]. Для реализации возможности „лазерного управления“ интерференционными цветами требуется детальная информация о физико-химических процессах, протекающих на поверхности, в том числе о химическом и фазовом составе полученных пленок.

Несмотря на значительное число работ по этой тематике [3—5], не определено, что служит изменению цвета: собственные цвета оксидов металлов различного состава или интерференция в тонком оксидном слое. Также разные авторы существенно расходятся при определении состава образующихся на одном и том же металле пленок, соответствующих одному и тому же цвету. Также расхождения вызваны в основном сложностью интерпретации