

УДК 538.97

О.Г. ЦАРЬКОВА¹, В.Б. ЦВЕТКОВ¹, А.А. РУХАДЗЕ¹, С.В. ГАРНОВ¹,
В.В. НАЗАРЕНКО², П.Я. НОСАТЕНКО²

**АНАЛИЗ РАЗМЕРОВ И КОЛИЧЕСТВА МИКРОЧАСТИЦ
В ЭРОЗИОННОМ ФАКЕЛЕ,
ОСЛАБЛЯЮЩЕМ ЛАЗЕРНОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ
ПРИ АБЛЯЦИИ КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА**

Ключевые слова: углерод-карбидокремниевый композиционный материал, лазерное излучение, эрозионный факел, частицы микронного размера, скорости вылета частиц, концентрация частиц, поглощение и рассеяние света эрозионным факелом.

Keywords: carbon silicon carbide composite material (CSCCM), laser radiation, ablation plume, micrometer size particles, speed of a particle departure, concentration of the particles, absorption and scattering of the laser radiation by an ablation plume.

1. Постановка задачи исследования

В статье проводится анализ воздействия лазерного излучения (ЛИ) на конструкционный материал — образец углерод-карбидокремниевый композиционный материал (УККМ). Образец материала имеет высокую теплопроводность; значительная анизотропность образца приводит к «растеканию» тепла по поверхности, в большей степени распространяясь вдоль, а не поперек пластины. К особенностям материала, влияющим на формирование температурного поля, следует также отнести: пористость и значительную макроскопическую структурную неоднородность, силицированные тканый углеродный каркас и матрицу; сложный химический состав композиции из веществ с различной окислительной стойкостью и термостойкостью; множество химических реакций и фазовых переходов, протекающих при лазерном нагреве в воздухе до высоких температур.

Измеренные значения температур [1] поверхности образца (~2300 °С), непосредственно облучаемой лазером, лежат в области, превышающей температуры начала горения кремния (~400 °С) и углерода (~450 °С), температуры

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва.

² ОАО «ВПК «НПО машиностроения», г. Реутов.

© Коллектив авторов, 2011.

плавления кремния (~1415 °С) и диоксида кремния (~1720 °С); близки к температуре кипения кремния (2350 °С) и температурам кипения диоксида кремния и плавления (с разложением) или сублимации карбида кремния (2500–2800 °С), но значительно ниже температуры сублимации углерода (~4000 °С) [2–5]. Кроме того, при нагреве образца возможны химические реакции карбида кремния с угарным газом, парами воды, азотом, кислородом при температурах 1000–1400 °С, а также другие реакции, сопровождающиеся горением компонентов материала [3]. При этом образец сохраняет жаростойкость и жаропрочность во время лазерного воздействия ($\lambda = 1.3$ мкм) мощностью 25 кВт (на площадь около 9 см²) и длительностью 1.05 с, а также во время последующего остывания.

Результаты измерений [6] показали, что значительная доля потери массы в результате воздействия лазерного излучения на образцы УККМ происходит вследствие совокупности физико-химических процессов, развивающихся в прогревом объеме вещества. Появление над облучаемой поверхностью эрозионного факела из паров вещества, продуктов горения, капель и твердых частиц различного химического состава и размера приводит к потерям значительной части энергии лазерного излучения. Однако причины ослабления излучения в факеле оставались неясными.

Целью работы является: определение рассеивания и поглощения лазерного излучения в возникающем приповерхностном эрозионном факеле; оценка распределения в факеле частиц (капель, конденсированных паров) по размерам и массе; оценка скорости вылета частиц (капель, конденсированных паров) с облучаемой поверхности образца УККМ.

2. Оценка ослабления лазерного излучения в факеле

Ослабление лазерного излучения в эрозионном факеле может происходить вследствие двух процессов — рассеяния и поглощения [7–8].

1. Рассеяние может происходить на флуктуациях молекулярной плотности (рэлеевское рассеяние) и на частицах, испаренных из образца. Рассеяние на частицах значительно меньших длины волны ЛИ будет также происходить по рэлеевскому закону.

Для рассеяния на колебаниях плотности молекул в воздухе поперечное сечение рассеяния σ_R , рассчитанное на одну молекулу (частицу) равно [9]

$$\sigma_R(\lambda, T) = \frac{8\pi^3(n^2 - 1)^2}{3N^2\lambda^4} \frac{6 + 3d}{6 - 7d}, \quad (1)$$

где n — показатель преломления воздуха, N — число молекул в 1 см³ (число Лошмидта). При нормальных условиях ($T = 15$ °С, $P = 1$ атм) $N = 2.687 \cdot 10^{19}$ см⁻³. Второй множитель формулы включает величину d , которая для атмосферного воздуха равна 0.035. Это так называемый фактор деполяризации молекул. В наших условиях число молекул в единице объема и показатель преломления воздуха сильно зависят от температуры.

Температурная зависимость показателя преломления может быть записана как [10]

$$n(T) = 1 + \frac{0.92}{T}. \quad (2)$$

Факел находится в открытом объеме (свободный обмен с окружающим воздухом), поэтому давление в нем равно атмосферному. В этом случае зависимость числа молекул в единице объема может быть записана как

$$N(T) = \frac{7.3 \cdot 10^{27}}{T} \text{ м}^{-3}. \quad (3)$$

Изменение температуры в факеле можно оценить следующим образом. Температура факела у поверхности образца равна температуре поверхности образца в рассматриваемом эксперименте [1] $T_0 \approx 2300 \text{ }^\circ\text{C}$, длина факела около 0.1 м, температура воздуха на конце факела равна $T_1 \approx 500 \text{ }^\circ\text{C}$ (прекращение видимого свечения). Температура по длине факела изменяется по экспоненциальному закону, поэтому на основании приведенных выше данных зависимость температуры от расстояния от поверхности образца можно записать в нашем случае в виде

$$T(x) = T_0 \exp(-11.4x), \quad (4)$$

где x — расстояние от поверхности образца, $T_0 \approx 2300 \text{ }^\circ\text{C}$. Обратим внимание, что во всех приведенных в статье формулах температура измеряется в кельвинах.

Пропускание факела при рэлеевском рассеянии выражается формулой

$$\text{Tr}(x) = \exp[-\tau_R(\lambda, x)], \quad (5)$$

где

$$\tau_R(\lambda, x, T) = \int_0^x \sigma_R(\lambda, T(x)) N(T(x)) dx \quad (6)$$

и σ_R описывается выражением (1).

При интегрировании от 0 до 0.1 м (т.е. по всей длине факела) получаем, что $\tau_R \approx 3 \cdot 10^{-7}$, т.е. ослабления ЛИ за счет рэлеевского рассеяния в воздухе практически нет.

2. Для рассеяния на сферических диэлектрических наночастицах в воздухе поперечное сечение рассеяния σ_R , рассчитанное на одну частицу равно [11]

$$\sigma_R = \frac{128\pi^5 r^6}{3\lambda^4} \left| \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right|^2, \quad (7)$$

где r — радиус сферы, n — показатель преломления. Формула верна для $r < 0.05\lambda$.

Показатель преломления для кремния примем равным показателю преломления объемного образца кремния, $n \approx 3.5$, для длины волны ЛИ 1.34 мкм.

Полагая, что размер наночастиц, образуемых в факеле, порядка 1–100 нм, и, допуская для усиления оценки, что их концентрация по всей длине факела равна $(1-1.5) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ (см. расчеты ниже и рис. 7), получим $\tau_R \approx 10^{-3}-10^{-15}$, т.е. ослабления ЛИ из-за рассеяния на наночастицах оксида кремния в воздухе также практически нет.

3. Ослабление света в факеле может также происходить за счет поглощения в трехатомных газах и частицах, испаренных из образца.

Любой незадымленный газ излучает (а также и поглощает) излучение в виде отдельных спектральных линий, отвечающих квантовым переходам атомов и молекул. Молекулы азота и кислорода в спектральной области 0.5–25 мкм практически не излучают и не поглощают. На длинах волн в области 1.3 мкм ЛИ может поглощать только водяной пар, поскольку пары воды имеют полосу поглощения 1.3–1.8 мкм. Однако, если оценить содержание молекул воды в факеле (аналогично приведенным выше оценкам по кремнию) и учесть его поглощение на длине волны 1.3 мкм в нормальных условиях [11], то можно увидеть, что пропускание 10-см слоя близко к единице. Дополнительное возможное поглощение из-за сублимации углерода оценить невозможно из-за недостатка экспериментальных данных.

4. Поглощение в факеле лазерного излучения более крупными частицами подробнее будет рассмотрено ниже на основе анализа экспериментальных данных и исследования поверхности образца до и после абляции материала.

Таким образом, вклад процессов рассеивания света в ослабление ЛИ в факеле пренебрежимо мал. Рассеяние приводит к расширению пятна облучения на поверхности (около 20% по радиусу), но, несмотря на это, излучение полностью попадает на поверхность образца.

3. Оценка лучистого теплообмена между факелом и образцом

При рассмотрении вопросов лучистого теплообмена рассматривается баланс тепловых потоков между различными телами (поверхностями тел). Тепловой поток, излучаемый поверхностью серого тела в окружающее пространство в пределах телесного угла θ (собственное излучение тела), определяется в соответствии с законом Стефана–Больцмана

$$Q = \theta \sigma \varepsilon T^4. \quad (8)$$

При этом надо иметь в виду, что факел (газ), являющийся одним из участников рассматриваемого процесса, демонстрирует не поверхностное излучение (как твердые тела или жидкости), а объемное [12]. При этом показатель степени температуры в выражении не 4, а приблизительно равен 3.5, а степень черноты газа ε зависит от содержания трехатомных газов. Степени черноты CO_2 и H_2O являются функциями температуры T и произведения парциального

давления p на эффективную длину луча, и для нашего случая (эффективная длина луча около 0.1 м (см., например, [10])), суммарный коэффициент черноты газового факела можно оценить равным 0.2 при $T = 2500$ °С и 0.08 при $T = 1200$ °С [13].

В этом случае для приближенных расчетов теплоотдачи излучением (потока тепла) от нагретого газа (факела) к поверхности можно воспользоваться формулой [14], применяемой при расчетах передачи тепла излучением от дымовых газов стенкам печей:

$$Q = C_0 S \varepsilon_{\text{ст,эф}} \left[\varepsilon_{\text{г}} \left(\frac{T_{\text{г}}}{100} \right)^4 - \varepsilon_{\text{г,ст}} \left(\frac{T_{\text{ст}}}{100} \right)^4 \right], \quad (9)$$

где $C_0 = 5.67$ Вт/(м²·К⁴) — коэффициент излучения абсолютно черного тела; $\varepsilon_{\text{ст,эф}} = (1 + \varepsilon_{\text{ст}})/2$ — эффективная степень черноты поверхности; $\varepsilon_{\text{г}}$, $\varepsilon_{\text{ст}}$ — степени черноты газов и поверхности образца; $\varepsilon_{\text{г,ст}}$ — степень черноты газов при температуре поверхности образца; $T_{\text{г}}$, $T_{\text{ст}}$ — соответственно температуры газов и поверхности образца, К; S — площадь поверхности образца.

Для нашего случая, когда температура газа сильно меняется по объему факела, в качестве $T_{\text{г}}$ следует брать среднюю температуру факела. Средняя логарифмическая температура $\langle T \rangle = \frac{T_0 - T_1}{\ln(T_0/T_1)}$. В градусах Цельсия получаем

$T_{\text{г}} \sim 1250$ °С. Под площадью поверхности образца принимаем площадь пятна ЛИ на его поверхности, равную 3×3 см², меньшую площади всего образца. Естественно, лучистый теплообмен идет со всей поверхности образца, но в этом случае расчеты усложняются, поскольку надо учитывать неоднородное распределение температуры по образцу. Кроме того, для оценки мы не учитываем величину телесного угла, в котором происходит теплообмен, так как учет этой величины может только уменьшить тепловой поток от нагретого газа (факела) к поверхности образца. В этом случае результирующий тепловой поток направлен от поверхности к газовому факелу и приблизительно равен 400 Вт. В отсутствие теплообмена с факелом тепловой поток от образца (с площадки S) равен приблизительно 420 Вт. То есть теплообмен с факелом на несколько процентов (< 5 %) уменьшает теплоотдачу излучением с поверхности образца, что и следовало ожидать, учитывая объемный характер излучения и более низкую среднюю температуру факела.

Безусловно, окислительные и другие экзотермические реакции, происходящие в факеле при воздействии ЛИ, могут повысить температуру газов. Для того, чтобы теплообмен поверхности с факелом стал равным нулю, средняя логарифмическая температура должна превысить температуру поверхности образца. При этом температура факела у поверхности должна быть не меньше 6000 °С. Путем несложных расчетов получаем, что необходимая для повышения до такого уровня удельная энергия оказывается равной ~500–600 кДж/г. СО₂ образуется при сгорании элементного углерода в избытке кислорода с выделением тепла около 9 кДж/г, теплота сгорания кремния в воздухе состав-

ляет около 4 кДж/г [15]. Даже без учета излучательных потерь при температурах около 6000 °С теплоты наиболее вероятных экзотермических реакций явно недостаточно. Приведенные величины теплот сгорания могут лишь привести к локальному нагреву в несколько десятков градусов. Такие эффекты хорошо заметны на зависимости температуры от времени, измеренной пирометром (см. рис. 6 или [1, 22, 23]); при температурах выше 1500–2000 °С наблюдаются периодически возникающие и исчезающие острые пикки, вызванные различными экзотермическими реакциями (горение углерода, кремния, углеводородов и т.д.).

Таким образом, можно сделать вывод, что лучистый теплообмен образца с факелом несколько уменьшает теплоотдачу излучением с поверхности образца (меньше 5 % на площади пятна воздействия ЛИ), а горение компонентов материала незначительно сказывается на характерной температуре поверхности образца.

4. Оценка скорости вылета молекул и малых частиц

При нагреве материала образца выше температуры плавления/испарения над поверхностью образуется эрозионный факел, состоящий преимущественно из кремнесодержащих продуктов абляции, а также паров воды, азота, кислорода, углерода.

1. Скорость испарения и начальная энергия испаренных частиц однозначно определяются температурой поверхности, которая сильно меняется за время действия лазерного импульса. Считая, что измеряемая температура соответствует температуре вещества факела у поверхности образца, можем оценить скорость частиц из термодинамического соотношения как наиболее вероятную тепловую скорость частиц в насыщенном паре:

$$v = \sqrt{\frac{kT}{m}}, \quad (10)$$

где m — масса частицы, $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К — постоянная Больцмана

Возьмем атом испарившегося углерода, считая его температуру равной температуре испарения, ~ 4200 °С, $m = 20 \cdot 10^{-27}$ кг, тогда $v = 2500$ м/с. За 50 мкс атом углерода может переместиться на расстояние около 12 см без учета столкновений, меняющих как величину скорости, так и ее направление. Что касается кремния, его масса более чем в 2 раза больше массы углерода, а температура испарения почти в 2 раза ниже; следовательно, наиболее вероятная скорость испарившегося с поверхности атома кремния будет в 2 раза ниже, чем у углерода.

2. Несмотря на высокую скорость частиц, их перемещение не будет соответствовать вышеуказанной величине из-за частых столкновений с другими молекулами. Например, молекулы кислорода и азота в воздухе, двигаясь в среднем со скоростью примерно 500 м/с, испытывают каждую секунду более миллиарда столкновений. И диффузия, и броуновское движение являются

следствием хаотичного теплового движения молекул и поэтому описываются сходными математическими зависимостями. В соответствии с теорией Смолуховского–Эйнштейна [16], среднее значение квадрата смещения броуновской частицы $\langle s^2 \rangle$ за время t прямо пропорционально температуре T и обратно пропорционально вязкости жидкости η , размеру частицы r и постоянной Авогадро N_A :

$$\langle s^2 \rangle = \frac{2RTt}{6\pi\eta r N_A}, \quad (11)$$

где R — газовая постоянная.

Для молекул воздуха при нормальном атмосферном давлении средняя длина свободного пробега $l \approx 0.1$ мкм. Частица размером 0.1 мкм за три миллиардные доли секунды перемещается на расстояние всего 0.5 нм (скорость около 20 см/с).

При высоких температурах эрозионного факела такая оценка дает величину перемещения 50 мкм за 3 мс (диаметр атома углерода $1.55 \cdot 10^{-10}$ м, $T = 4200$ °С), т.е. скорость около 2 см/с.

3. Но и оценку случая 2 тоже не следует считать достаточно достоверной. Стоит заметить, что в эрозионном факеле происходит множество физических процессов — расширение нагретых газов и действие на них подъемной силы, ионизация и рекомбинация ионов, конденсация атомов (слипание в комки) с выделением тепла, выброс с поверхности кластеров, химические реакции. Все это ведет к образованию вихрей в приповерхностном факеле, а значит, к более быстрому перемещению горячих частиц. Например, в эксперименте [17], в котором использовался импульсно-периодический CO₂-лазер со средней мощностью излучения до 800 Вт, с частотой следования импульсов до 800 Гц и апертурой лазерного пучка 20×30 мм, в вихревых облаках происходило образование наночастиц, формировавшихся при турбулентном перемешивании пара с воздухом. Скорость вихревых потоков вместе с наночастицами, рассчитанная по фотографиям [17], оказалась равна примерно 10–50 м/с.

5. Оценка скорости вылета крупных частиц

После воздействия лазерного излучения на крае образца наблюдается структура, напоминающая сыр эмменталь (рис. 1). Анализ этой фотографии приводит к выводам о том, что сильно расширяющие поры при нагреве образца выше 2000 °С лопаются и формируют поток микронных капель, выбрасываемый в приповерхностную область. Рассмотрим этот процесс подробнее.

При анализе поверхности образца после лазерного воздействия было обнаружено, что в первую очередь удаляется кремний, являющейся составной частью композита УККМ: кремний и его оксиды имеют наименьшую из основных компонентов температуру плавления и испарения [2–5]. Экспериментальный образец имеет высокую теплопроводность со значительной анизотропностью. Это приводит к «растеканию» тепла по поверхности и, в мень-

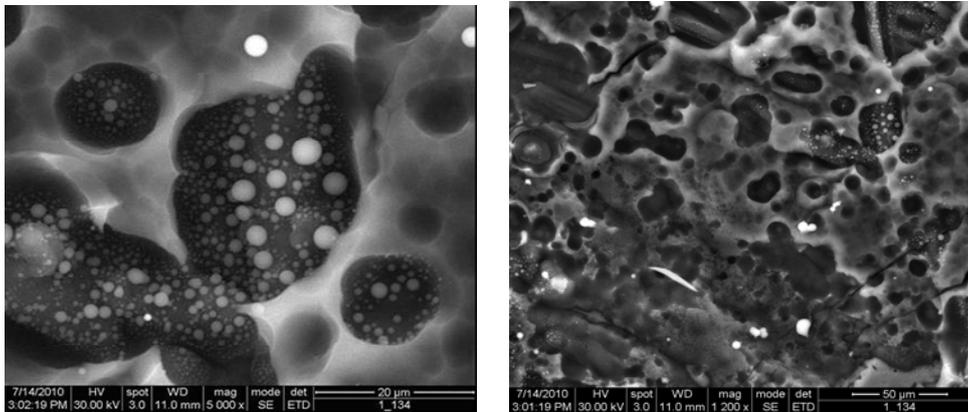


Рис. 1. Типичная микроструктура образца исследуемого материала на границе воздействия пятна лазерного излучения: скопление соединений кремния (оксидов, карбидов) различной морфологии. Фотографии получены с помощью сканирующего электронного микроскопа в ОАО «Композит» (г. Королёв, Россия)

шей степени, по толщине образца. Поэтому во всех нижеприведенных расчетах участвует тонкий слой образца (меньше 100 мкм толщиной) — именно та ее поверхностная часть, где температура была выше 2000 °С и которая в процессе лазерного воздействия аблировалась. В таком приближении мы можем считать, что температура этой области стационарна. Экспериментальные измерения [1] также подтверждают этот факт.

При нагреве поверхности в порах происходит расширение содержащихся там газов, а испарение кремнесодержащих компонентов материала в пространство пор также способствует увеличению давления внутри пор. Вследствие сильного нагрева образца на поверхности происходит разрыв пор, а также образуются капли кремния или его оксида. Для выхода любой частицы с поверхности необходимо затратить энергию, необходимую для разрыва связей между молекулами жидкости и для работы против сил внешнего давления [18]. Таким образом, при разрыве поры давление насыщенных паров внутри пузырька должно превышать внешнее давление (при изобарическом нагреве внешнее давление равно атмосферному) в сумме с давлением под искривленной поверхностью жидкости из-за поверхностного натяжения пленки кремния или его оксидов:

$$p_{\text{насыщ.пара}} \geq p_{\text{атм}} + \frac{2\gamma}{r}. \quad (12)$$

При достижении поверхностью образца температур около 2300–2500 °С давление насыщенных паров кремния и его оксида начинает превышать атмосферное давление примерно на 50–100 кПа [19].

В этом случае радиус пор будет составлять около 10 мкм для SiO₂ и 30 мкм для Si. Рассчитанные таким образом величины радиусов разорвавшихся пор хорошо согласуются с рис. 1, на котором заметны как разорвавшиеся поры, так

и капли, осевшие на поверхность вследствие этого. Поры на рис. 1 имеют размер порядка 10 мкм, что служит дополнительным аргументом того, что на поверхности при температурах выше 2000 °С кремний находится в уже окисленном состоянии. Структуры размером 30 мкм очень похожи не на отдельно лопнувшие поры, а на совокупность пор размером 10 мкм, лопнувших достаточно близко друг от друга.

При разрыве пор лопается поверхностная пленка поры и происходит ее стягивание из-за сил поверхностного натяжения с образованием частиц жидкого Si или SiO₂. При таком стягивании пленка увлекает за собой молекулы из ближайшего окружения воздуха и газообразных кремнесодержащих компонентов содержимого пор. Кроме того, происходит резкое расширение пара пор, за счет чего пар охлаждается и конденсируется, в том числе на остатках пленки поры. Аналогичные процессы происходят при лопании практически любого пузыря; в качестве примера такого увлечения капель за стягиваемой пленкой можно привести фотографии процесса лопания мыльного пузыря (рис. 2) (см., например, [20]). Формируется значительный по массе обратный поток расплавленных частиц к поверхности образца и происходит оседание этих частиц на поверхности полости поры. В многочисленной научной литературе показано (как экспериментально, так и при помощи компьютерного моделирования [21]), что обратный поток составляет около 20–25 % от потока аблированного вещества, направленного от поверхности образца. В обзоре [21] рассматривались модели испарения с ровной (без пор и полостей) поверхности. В случае наличия на поверхности полостей обратный поток становится больше 35 % [21]. Поэтому для последующих расчетов возьмем в качестве характерного значения обратного потока лопнувшей поры 30 % от всего аблированного вещества (как среднее значение от приводимых в обзоре [21]).

На рис. 1 хорошо заметно, что внутри относительно больших полостей, образованных разорвавшимися порами, на поверхности остаются капельки размерами от долей микрометра до 3 мкм. Меньшие размеры на данной фотографии не различимы, но вполне логично предположить, что они существуют тоже. Поскольку 30 % — это значительная статистическая величина, то можно считать, что распределение в приповерхностном факеле капель такое же, как в обратном потоке.

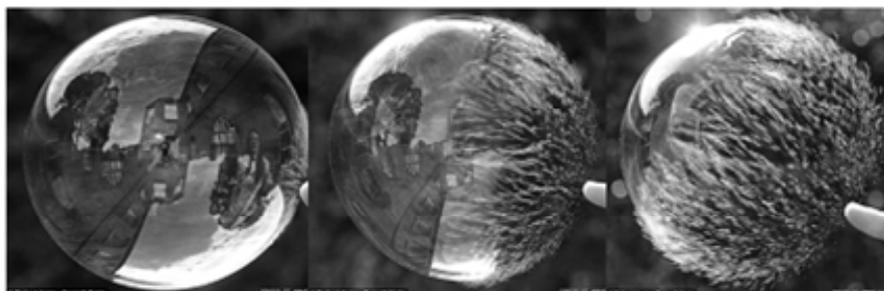


Рис. 2. Процесс лопания мыльного пузыря [20]

На рис. 1 видно, что поры занимают около 50 % площади поверхности после нагрева материала образца, т.е. 35 % по объему. Объем удаленного в процессе лазерного воздействия вещества легко определить по формуле

$$V_{\text{уд.вещ.}} = \frac{m_{\text{уд.вещ.}}}{\rho} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^3. \quad (13)$$

А объем одной поры определяет ее размер:

$$V_{1\text{п}} = \frac{\pi d_{\text{п}}^3}{6} = 5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3. \quad (14)$$

При известной доли пор в объеме удаленной части образца количество пор в объеме удаленного вещества будет равно

$$N_{\text{п}} = \frac{0.35 V_{\text{уд.вещ.}}}{V_{1\text{п}}} = 3.5 \cdot 10^7 \text{ штук.} \quad (15)$$

Стоит отметить, что испарение через поры значительно больше испарения через поверхность, облучаемую лазерным пучком. Поскольку

$$0.35 = \frac{N_{\text{п}} V_{1\text{п}}}{V_{\text{уд.вещ.}}} = \frac{N_{\text{п}} S_{1\text{п}} (r_{1\text{п}}/3)}{S_{\text{ожога}} h}, \quad (16)$$

где глубина удаленного слоя равна

$$h = \frac{V_{\text{уд.вещ.}}}{S_{\text{ожога}}} = 40 \text{ мкм}, \quad (17)$$

то отношение площади поверхностного ожога (т.е. той площади, с которой происходит абляция материала) к суммарной площади пор, находящихся в объеме удаленного вещества, равно

$$\frac{S_{\text{ожога}}}{N_{\text{п}} S_{1\text{п}}} = \frac{r_{1\text{п}}}{0.35 \cdot 3h} = \frac{5}{0.35 \cdot 3 \cdot 40} = 0.1. \quad (18)$$

Таким образом, площадь поверхности испарения внутри пор на порядок больше площади лицевой поверхности ожога, т.е. испарение идет преимущественно через поры. Поры лопаются при высокотемпературном лазерном нагреве; содержимое пор расширяется, сгорая в приповерхностном факеле, а конденсат в виде капель разного размера оседает на поверхности. Обращая более пристальное внимание на рис. 1, увидим, что более крупные частицы с размерами 2–3 мкм оседают в центре поры, а более мелкие частицы с размерами 0.1–1 мкм — в основном ближе к границам (вероятно, вследствие увлечения разорвавшейся оболочкой и конденсацией в вихревых приграничных потоках воздуха и газообразного оксида кремния).

В связи со значительной утечкой вещества из пор при высокомономном лазерном нагреве рассмотрим в первую очередь формирование частиц размером

Количество частиц в факеле во время
всего лазерного импульса (около 1 с)

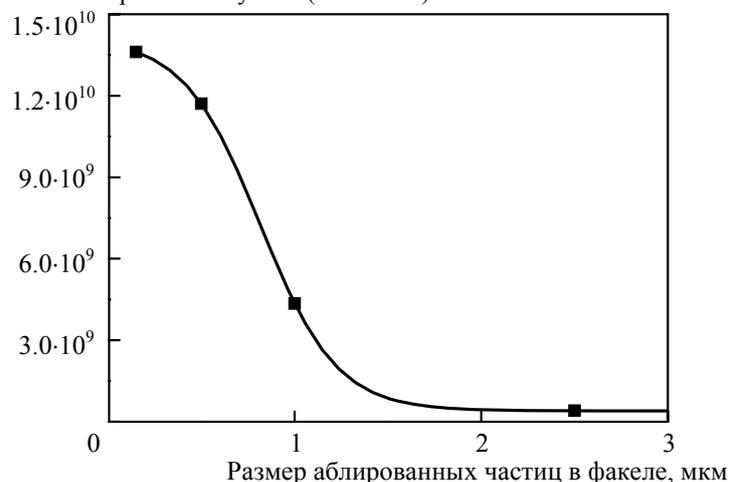


Рис. 3. Распределение количества частиц в факеле от их размера

0.1–3 мкм в приповерхностном факеле именно из пор. Для этого необходимо подсчитать среднее количество частиц соответствующего размера в одной поре на рис. 1, затем, умножив на количество пор в объеме удаленного вещества с учетом 30 % доли, оценить количество частиц в факеле во время всего импульса (таблица). Распределение количества частиц в зависимости от их размера, аппроксимированное больцмановской кривой, представлено на рис. 3. Рассчитанная общая масса частиц указанного размера (плотность оксида кремния 2300 кг/м³ [19]) позволяет определить общую массовую долю частиц указанного в таблице размера от всего аблированного вещества.

Как следует из таблицы, общая массовая доля таких частиц гораздо меньше всего удаленного вещества. Действительно, из зависимости количества частиц от их массы (рис. 4) получим, что общая масса частиц размером $d < 3$ мкм равна $2 \cdot 10^{-5}$ кг, а это около 15 % от всей массы удаленного вещества. Более того, из-за дифракции на частицах, меньших длины волны излучения (0.1–1 мкм), такие частицы практически не поглощают лазерное излучение на

Таблица. Оценка количества частиц и их массовой доли, сформированных порами

Размер частицы, мкм	Среднее количество частиц в одной поре	Оценка количества частиц в факеле во время всего импульса, $\times 10^8$	Оценка общей массы частиц указанного размера, $\times 10^{-8}$ кг	Оценка общей массовой доли частиц указанного размера от всего аблированного вещества, %
0.1–0.2	50	140	5	0.04
0.5	35–50	120	180	1.4
1	12–20	44	520	4
2–3	1–2	4	770	6

1.3 мкм. Рассеивание света частицами такого размера происходит в основном вперед [7, 11] и не должно сильно ослаблять лазерное излучение (так называемое аэрозольное рассеивание). Доля 3-мкм частиц мала, и их вклад в поглощение излучения также весьма мал. Для того чтобы масса всех частиц соответствовала величине общей массы удаленного вещества, необходимо, чтобы в факеле существовали более массивные частицы, вносящие значительно больший вклад в общую массу и приводящие к наиболее значительному ослаблению лазерного потока в эксперименте. Здесь стоит заметить, что на рис. 1 характерная картина поверхности после воздействия на образец импульса лазерного излучения длительностью порядка 1 с и интенсивностью около 3 кВт/см^2 сохраняется только на границах участка ожога; на периферии пятна собирается оксид, карбид кремния и остатки кремния, которые образуют высокодисперсную структуру с большим количеством пор и трещин; в середине пятна уже не остается никаких следов лопнувших пор, а только оголенный остов композитного материала, достаточно стойкий к высокотемпературным воздействиям. Логично предположить, что все остатки от лопнувших пор, а также промежуточные беспористые остовы испарились или разбрызгались вследствие флуктуаций сил поверхностного натяжения и разрыва более крупных капель на более мелкие. Разбрызгивание капель может происходить из-за неравномерности нагрева, электростатических явлений, окисления или других химических реакций. Подобные процессы ведут к неравномерному уменьшению поверхностного натяжения капель и, как следствие, к их отрыву от поверхности или делению больших капель на более мелкие и их удалению по направлению от поверхности образца в эрозийный факел. Неоднородности материала по концентрации кремния и по ярко выраженному градиенту температур приводят во многих случаях к нарушению целостности материала.

Кроме того, микроструктурные и фазовые исследования материала до и после воздействия ЛИ показали, что пока кремниевая составляющая матрицы

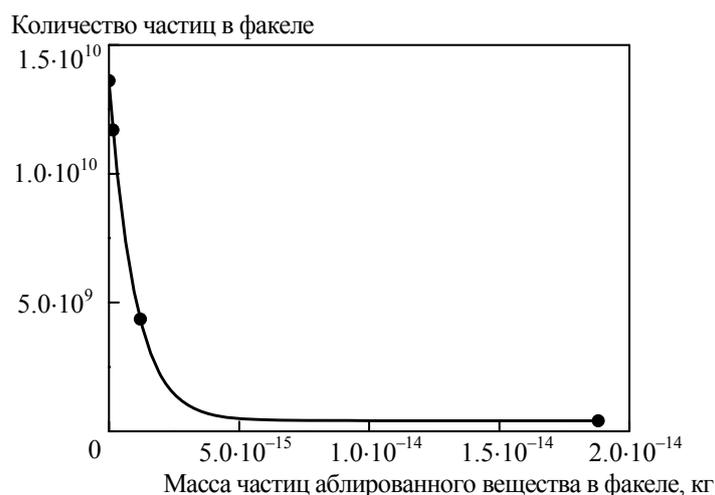


Рис. 4. Количество частиц в факеле в зависимости от их массы

материала испаряется и мигрирует к периферии пятна воздействия ЛИ; сублимации волокон и графитовой матрицы при этом не возникает. А это значит, что в факеле преимущественно должны находиться капли кремнесодержащих компонентов УККМ. И именно такие крупные капли, видимо, играют основную роль в потерях излучения в факеле из-за поглощения лазерного излучения.

Больцмановская зависимость количества частиц в факеле с определенной массой представлена на рис. 4. Для того чтобы интеграл функции распределения для частиц размерами больше 1 мкм (вклад в общую массу частиц меньшего размера незначительный (см. табл.)) был равен массе удаленного вещества $\int N_i dm_i = M_{\text{уд.вещ.}}$, масса самой большой частицы должна быть равна примерно $2 \cdot 10^{-13}$ кг, а ее размер 5.5 мкм.

6. Оценка начальной скорости вылета крупных частиц

Оценим начальную скорость вылета подобных крупных частиц за счет флуктуаций поверхностного натяжения.

Поверхностное натяжение σ определяется как работа A , затрачиваемая на создание единицы площади поверхности раздела фаз S :

$$\sigma = \frac{A}{S}. \quad (19)$$

Если рассматривать процесс деления крупной капли, то по закону сохранения энергии разность поверхностных энергий может переходить в кинетическую энергию вылетевшей с поверхности капли массой m :

$$\frac{\sigma S}{1.6} = \frac{mv^2}{2}. \quad (20)$$

При делении одной большой капли на две части объем одной части можно оценить как половину объема первоначальной капли, тогда площадь поверхности по отношению к площади первоначальной капли уменьшится в $2^{2/3} \approx 1.6$ раз.

В этом случае максимальная начальная скорость будет равна

$$v = \sqrt{\frac{\sigma S}{0.8\rho V}} = \sqrt{\frac{7.5\sigma}{\rho d}}, \quad (21)$$

где ρ — плотность расплава, d — размер вылетевшей капли.

Известно, что поверхностное натяжение кремния при $T = 1450$ °С равно $\sigma = 860$ мДж/м² [3], плотность жидкого кремния $\rho = 2530$ кг/м³ и поверхностное натяжение из другого источника $\sigma = 737$ мДж/м² [4]. Оценка с помощью формулы (21) дает величину начальной скорости вылета около 20 м/с для капли кремния размером 5 мкм и 50 м/с для капли кремния размером 1 мкм.

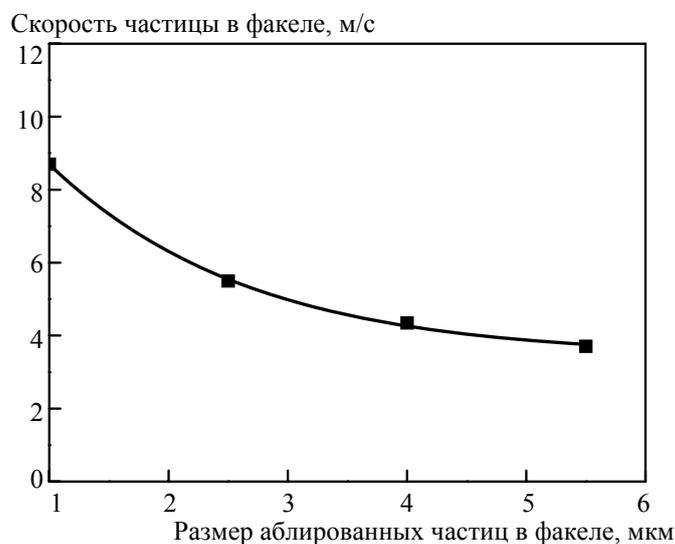


Рис. 5. Оценка скоростей частиц в факеле за счет разбрызгивания капель

У оксида кремния поверхностная энергия в 2.5–3 раза меньше, плотность около 2300 кг/м^3 ; следовательно, отрыв капель из оксида кремния в соответствии с формулой (21) происходит при размере капли 1 мкм с начальной скоростью около 30 м/с, для капли размером 5 мкм — около 10 м/с.

Безусловно, приведенные величины скоростей для частиц размером 1–5 мкм — это верхние оценки, так как не были учтены вращательные и колебательные степени свободы для таких частиц, а также скорости с неравной нулю горизонтальной проекцией (по отношению к поверхности образца) поступательной скорости. Поэтому в действительности скорость (или ее проекция), перпендикулярная поверхности, может быть в несколько раз меньше. Для капли размером в 1 мкм скорость вылета в перпендикулярном направлении составит около 9 м/с, для частицы размером 5 мкм — 4 м/с. Зависимость скорости частицы в факеле от ее размера представлена на рис. 5.

По материалам видеосъемки нами также была оценена скорость вылета частиц при облучении лазерным потоком $1\text{--}5 \text{ кВт/см}^2$ аналогичных образцов УККМ разного состава. В нашем эксперименте оптически наблюдался непосредственный вылет частиц размерами десятки микрометров из материала. Определенные в том эксперименте величины скоростей вылета таких частиц с поверхности ($\sim 0.1\text{--}1 \text{ м/с}$) находятся в согласии с приведенными выше оценками, так как соответствующие значения могут быть получены аппроксимацией зависимости, представленной на рис. 5, в область 10–100-мкм частиц. Кроме того, данные оценки согласуются по порядку величины и с данными [17], где скорость частиц факела оказывалась около 10–50 м/с для наночастиц (может быть получена аппроксимацией зависимости, представленной на рис. 5, в область наноразмерных частиц).

7. Оценка концентрации частиц в приповерхностном факеле

При нагревании до температуры свыше 400–500 °С кремний реагирует с кислородом с образованием оксида SiO_2 и выделением значительного количества тепла, причем скорость процесса окисления лимитируется диффузией атомарного кислорода сквозь пленку оксида [2–5]. Температура плавления оксида SiO_2 равна 1713 °С, температура кипения равна 2350 °С.

Если обратиться к иллюстрации зависимости поверхностной температуры, зафиксированной двухволновым пирометром FMP-1001 в наших экспериментах [1] и отображенной на рис. 6, то заметно, что окислительные процессы на поверхности при лазерном нагреве в течение первых 0.1 с ведут к значительному росту температуры вплоть до температуры плавления оксида кремния, после чего наблюдается резкое уменьшение температуры, видимо, вследствие увеличения коэффициента отражения расплава. Горение в приповерхностной области при температурах 1500–2200 °С приводит к периодически возникающим острым пикам на температурной зависимости от времени [22–24]. Кроме того, нагрев выше 2000 °С ведет к заметным колебаниям температур, вызванным активным процессом абляции вплоть до удаления кремнесодержащих компонентов и оголения остова материала образца до углеродной матрицы. Поскольку такой процесс в соответствии с рис. 6 продолжается около 0.25 с до прекращения действия лазерного излучения на поверхность образца УККМ, то можно считать, что характерное время вылета продуктов абляции составляет примерно $\Delta t \approx 0.25$ с.

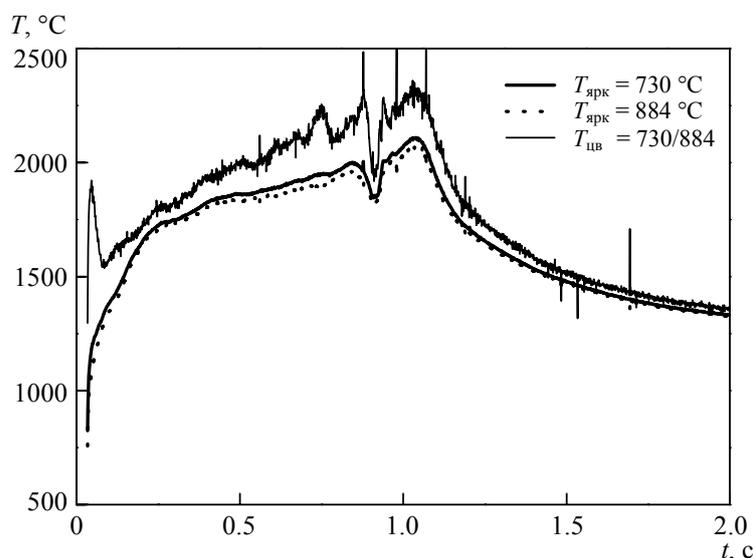


Рис. 6. Температура на лицевой поверхности в зависимости от времени в эксперименте (две яркостных и цветовая температуры [1])

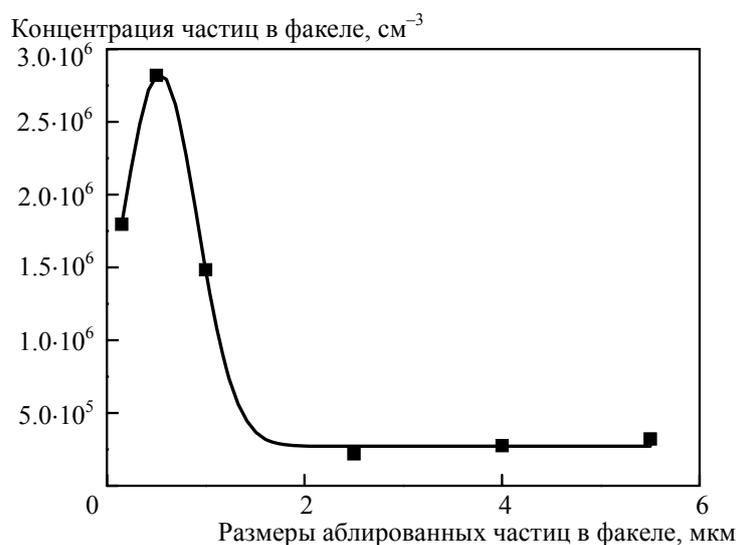


Рис. 7. Зависимость концентрации частиц в эрозионном факеле от размеров этих частиц

В этом случае концентрацию частиц n размером d_i в приповерхностном факеле можно оценить как отношение количества частиц N_i к объему V_i , занимаемому этими частицами:

$$n(d_i) = \frac{N_i}{V_i} = \frac{N_i}{Sv_i\Delta t}, \quad (22)$$

где S — площадь проекции лазерного пучка на поверхность образца, v_i — скорость частиц с размером d_i .

Полученная таким образом зависимость концентрации частиц в эрозионном факеле от размеров этих частиц изображена на рис. 7. На графике наблюдается ярко выраженный максимум для частиц размерами около 0.5 мкм. Концентрация частиц с размерами, большими длины волны излучения 1.3 мкм, выходит на стационарный уровень $(2-3) \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$.

При сравнимых значениях концентрации вклад в поглощение лазерного излучения будет тем больше, чем больше сечение поглощения частицы, т.е. чем больше ее диаметр d_i (рис. 8).

8. Расчет энергии лазерного излучения, поглощенной аэрозольными частицами в факеле

Рассчитаем лазерную энергию, поглощенную аэрозольными частицами размерами 1.5–5.5 мкм (т.е. большими длины волны ЛИ), находящимися в эрозионном факеле, используя ранее вычисленные величины. Известно, что частицы, имеющие размеры равные или меньшие длины волны излучения, рассеивают это излучение, что ведет к уширению пятна проекции лазерного

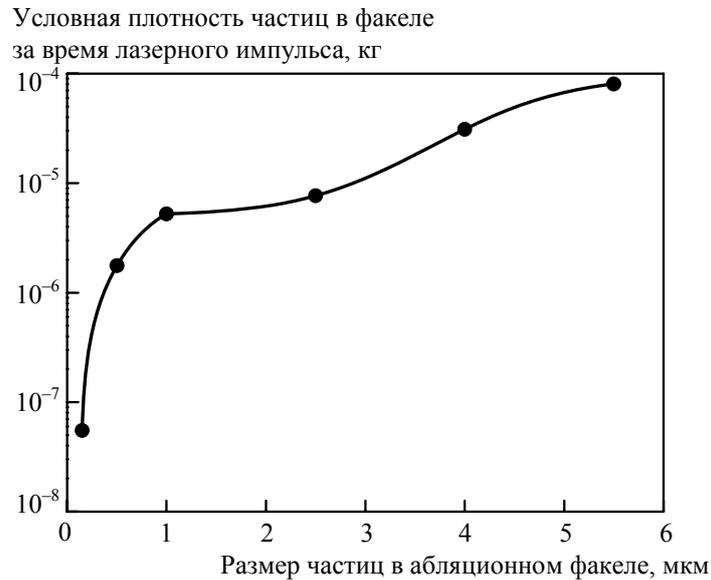


Рис. 8. Зависимость условной плотности частиц в факеле (произведение массы частиц на количество частиц этой массы в факеле за все время образования) от их размеров

излучения на поверхность облучаемого образца. Поскольку рассеяние таких частиц осуществляется главным образом вперед [7], то практически вся лазерная энергия попадает на поверхность образца УККМ, т.е. ощутимых потерь этот процесс не приносит, и в данном контексте этим можно пренебречь.

Коэффициент поглощения материала образца $A \approx 0.45$ был нами определен в [1]. Плотность мощности, падающая на образец (а значит, и на приповерхностный факел) известна, это $q = 2.8$ кВт/см². Для каждой частицы определенного размера d_i вычислена ее площадь S_i , количество частиц этого размера N_i и их скорость по направлению от поверхности v_i . Образующий над поверхностью факел достигает в длину примерно $h = 0.1$ м; таким образом, можно оценить время воздействия лазерного излучения на каждую частицу размером d_i как h/v_i . Энергию, поглощенную аблированным веществом массой $m = 0.128$ г, можно оценить следующим образом:

$$E_{\text{потерь}} = \frac{Aq_{\text{лаз}}h}{m} \int_{d_i > 1.5 \text{ мкм}} \frac{N_i dS_i}{v_i} = 29 \text{ кДж/г}, \quad (23)$$

где $\int_{d_i > 1.5 \text{ мкм}} \frac{N_i dS_i}{v_i} = 0.00335$ м·с определяется интегрированием зависимости

$N_i = f(S_i/v_i)$ для частиц $d_i \geq 1.5$ мкм (рис. 9). Интегрирование происходит для частиц размерами от 1.5 мкм до 5.5 мкм, т.е. для частиц большими, чем длина лазерного излучения 1.3 мкм, для которых поглощение лазерного излучения превалирует над его рассеянием.

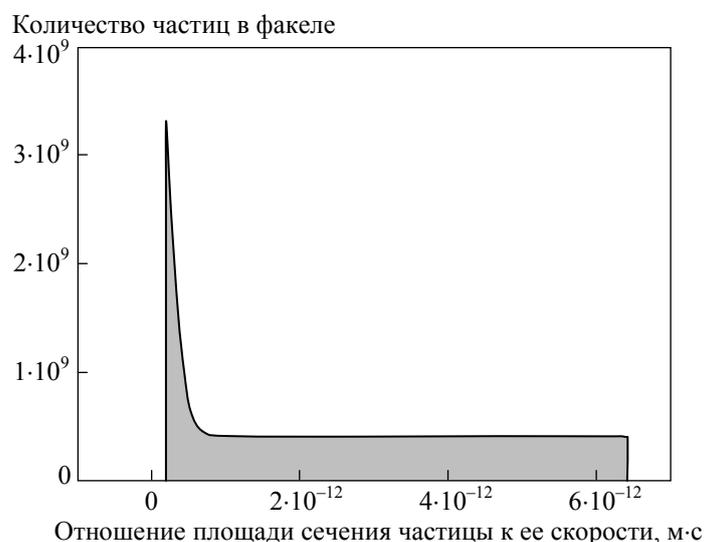


Рис. 9. Зависимость количества частиц в факеле от отношения площади сечения частицы к ее скорости (к расчету поглощения лазерного излучения крупными частицами)

При этом основную роль в поглощении действительно играют крупные частицы — чем они крупнее, тем большую роль они играют, так как условная плотность (произведение массы частиц на количество частиц этой массы в факеле за все время образования) возрастает в зависимости от размера частиц, как показано на рис. 8.

С учетом того, что падающая на образец энергия лазерного излучения за время эксперимента, когда температура поверхности превышала $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\approx 0.5\text{ с}$, см. рис. 6), составляла 12.8 кДж , а расчет потерь из формуле (23) дает значение 3.7 кДж , получаем, что потери в факеле при таких температурах достигают 30% .

Стоит заметить, что такой же результат (29 кДж/г) у нас получился в статье [1], где потери в факеле определялись при моделировании температурного поля образца при измеренных поверхностной температуре (с помощью пирометра) и температуре тыльной поверхности (с помощью термопар). Указанная в статье величина поглощенной в факеле энергии ЛИ может приводить к ионизации атомов, входящих в состав аблированных частиц (энергия ионизации кремния до первого электрона равна 28 кДж/г), поскольку для диссоциации молекулы SiO_2 требуется гораздо меньшая энергия (8 кДж/г).

9. Заключение

- Проведено уточнение энергетического баланса при воздействии лазерного излучения на углерод-карбидокремниевый композиционный материал для более точного учета влияния факела.

- Сравнение оценочных расчетов и экспериментальных данных показало, что вклад процессов рассеивания света в ослабление лазерного излучения в факеле пренебрежимо мал; рассеяние приводит к расширению пятна облучения на поверхности (не более 20 % по радиусу), но, несмотря на это, излучение полностью попадает на поверхность образца.
- Лучистый теплообмен образца с факелом незначительно уменьшает теплоотдачу излучением с поверхности образца (< 5 % на площади пятна воздействия лазерного излучения).
- Выявлен механизм экранировки лазерного излучения в факеле: его ослабление в факеле обеспечивается преимущественно поглощением частиц диоксида кремния размерами несколько микрометров.
- Проведена оценка количества частиц в факеле, их размеров, массовых долей, скорости, концентрации; размер частиц диоксида кремния в факеле преимущественно составляет от долей микрометра до 5.5 мкм, а их концентрация по результатам приведенного в статье эксперимента лежит в диапазоне $(2-30) \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$.
- При горении продуктов абляции может происходить ионизация атомов в факеле; оценка удельной энергии лазерного излучения, поглощенного аэрозольными частицами в факеле, дает величину 29 кДж/г, что соответствует удельной энергии ионизации кремния (первый электрон — 28 кДж/г), и полностью совпадает с оценкой потерь ЛИ в факеле по результатам численного моделирования полей температур образца углерод-карбидокремниевое композиционного материала в [1] для этого же эксперимента.
- Экранировка лазерного излучения эрозионным факелом составляет 30 % при температурах выше 2000 °С.
- При расчетах тепловых характеристик изделий из углерод-карбидокремниевое композиционного материала при воздействии лазерного излучения следует учитывать содержание кремния и пористость образцов, поскольку эти факторы играют определяющую роль при абляции материала.

ABSTRACT

The analysis of the action of laser radiation ($\lambda = 1.3 \mu\text{m}$) with an intensity of 25 kW, a size of the beam of $\approx 9 \text{ cm}^2$ and a duration of 1.05 s on the carbon silicon carbide composite material (CSCCM) sample is carried out. It is shown that an ablation plume from steams of substance, products of burning, drops and particles of various chemical compounds over the irradiated surface lead to losses of the laser radiation energy to a considerable extent. The fraction of scattering and absorption of the laser radiation in the arising plume is determined; distributions of the particles in the plume over size and weight are estimated; their concentrations are calculated; speeds of particle departure from the irradiated surface of CSCCM sample are estimated.

ЛИТЕРАТУРА

1. Царькова О.Г., Рухадзе А.А., Тараканов В.П., Цветков В.Б., Гарнов С.В., Назаренко В.В., Носатенко П.Я., Выскубенко Б.А. Оценки коэффициента поглощения конструкционного материала при неизвестных потерях в эрозионном факеле при лазерной абляции // Наст. сборник. С. 53–63.
2. Большая советская энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1969–1978.
3. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянц. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 508.
4. Самсонов Г.В. Силициды и их использование в технике. Киев: Изд-во АН УССР, 1959.
5. Wolf H.F. Silicon Semiconductor Data. Oxford–N.Y., 1965.
6. Лазерно-ультразвуковой метод исследования композиционных материалов. Исследования КМ после воздействия. Техническая справка / МГУ им. М.В. Ломоносова. М., Королёв: ОАО «Композит», 2011.
7. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
8. Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами. М., 1961.
9. Бин Б.Р., Даттон Е.Дж. Радиометеорология / Под ред. А.А. Семенова. Л.: ГМИ, 1971. 363 с.
10. Крутикова А.А. Диссертация на соискание ученой степени канд. хим. наук «Спектральный анализ композитных материалов на основе нанокристаллического кремния». М.: Моск. гос. акад. тонкой хим. технологии им. М.В. Ломоносова, 2007. 115 с. (6107-2/730).
11. Тимофеев Ю.М., Васильев А.В. Основы теоретической атмосферной оптики. СПб.: Уч.-мет. пос. физ. ф-та СПбГУ, 2007.
12. Невский А.С. Теплообмен излучением в металлургических печах и топках котлов. Свердловск, 1958.
13. Максимов Е.Г. Экспериментальное исследование радиационных свойств факела в топках барабанных котлов ТЭС при сжигании природного газа / Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук. Казань, 2006. 168 с. (РГБ ОД, 61:07-5/184/).
14. Расчет нагревательных и термических печей: Справочное издание / Под ред. В.М. Тымчака и В.Л. Гусовского. М.: Металлургия, 1983. 480 с.
15. Балан Р.К. Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук «Термодинамический анализ огневой переработки твердых бытовых отходов». Каракол: Ысык-Кульский государственный университет им. К. Тыныстанова, 2010. 150 с.
16. Эйнштейн А., Смолуховский М. Броуновское движение. М.-Л., 1936.
17. Платонова В.В. Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук «Исследование процессов получения наночастиц при помощи излучения импульсно-периодического CO₂-лазера». Екатеринбург: Институт электрофизики УрО РАН, 2008.
18. Элементарный учебник физики / Под ред. Г.С. Ландсберга. Т.1. М.: Наука, 1975.
19. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991.
20. <http://ncuxo.com/grafika-i-foto/384-anglichane-podrobno-izuchili-lopanie-mylnogo-puzuzya.html>

21. *Морозов А.А.* Обратный поток частиц при импульсной лазерной абляции. Препринт № 290-03. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН им. С.С. Кутателадзе, 2003.
22. *Царькова О.Г.* Оптические и теплофизические свойства металлов, керамик и алмазных пленок при высокотемпературном лазерном нагреве // Действие лазерного излучения на поглощающие среды / Под ред. С.В. Гарнова, А.А. Самохина. М.: Наука, 2004. С. 30–82 (Труды ИОФАН; Т. 60).
23. *Tsarkova O.G.* Optical and thermal properties of metals, ceramics, and CVD diamond films upon high-temperature laser heating // *Physics of Wave Phenomena*. 2007. Vol. 15, N 1. P. 12–45.
24. Высокотемпературный двухволновый микропирометр FMP-1001. Техническое описание. М.: ООО «Вектор», 2009. Сертификат о калибровке средства измерений № К-20/10. М.: ФГУП ВНИИОФИ, 2010.