

05  
**Предпороговые эффекты при воздействии ультрафиолетовых лазерных импульсов на медь и ее сплавы**

© Т.В. Малинский, В.Е. Роголин

Институт электрофизики и электроэнергетики РАН,  
191186 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: v-rogalin@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 июля 2021 г.  
В окончательной редакции 7 ноября 2021 г.  
Принято к публикации 15 ноября 2021 г.

Исследованы предпороговые процессы на поверхности меди и ее сплавов. В отсутствие явных следов плавления при сохранении металла в конденсированном состоянии при плотности энергии излучения наносекундного ультрафиолетового лазера  $0.1\text{--}1.0\text{ J/cm}^2$  обнаружены проявления высокотемпературной пластической деформации. Это проскальзывание и растрескивание по границам зерен, внутри которых наблюдалось кристаллографическое скольжение. На поверхности облученной зоны образовывался микровыступ, внешне похожий на распределение лазерного излучения в пятне. Высота микровыступа достигала  $1\text{ }\mu\text{m}$ , а иногда и более. Рост числа воздействующих импульсов приводил к накоплению повреждений. Полученные данные во многом сходны с акустопластическим, электропластическим и магнитопластическим эффектами. По аналогии считаем возможным назвать обнаруженный эффект оптикопластическим.

**Ключевые слова:** пластическая деформация, оптикопластический эффект, кристаллографическое скольжение, лазер.

DOI: 10.21883/JTF.2022.02.52016.225-21

## Введение

Вскоре после создания лазеров было обнаружено явление оптического пробоя, подробно исследованное в десятках тысяч публикаций [1]. Выяснилось, что этот эффект имеет много общего с электрическим пробоем. Результатом оптического пробоя является плазменный факел в воздухе вблизи поверхности и кратер на поверхности материала. В металлах это явление изучено досконально, достаточно обратиться к классической монографии [2]. Однако господствует распространенное мнение, что это пороговый эффект, возникающий скачкообразно при превышении некоторого значения плотности мощности (энергии) лазерного излучения. Это яркое явление, которое затмевает значительно менее наглядные процессы в твердых телах, сопутствующие или предшествующие пробоем.

Тем не менее, хотя эти явления в конденсированных телах иногда наблюдались, но прошли практически незамеченными, так как не нашли должного теоретического осмысления, например, [3–6]. Это разрозненные результаты, полученные на лазерных установках, различающихся по длине волны, длительности импульса, размеру пятна, плотности энергии, и поэтому они, увы, несопоставимы. Допороговые процессы по масштабу существенно мельче, чем оптический пробой и, видимо, поэтому они остались практически без внимания.

Очень интересны теоретические исследования Ф.Х. Мирзаде, о „нелинейных волнах деформации, взаимодействующих с лазерно-индуцированными носителя-

лями локального беспорядка“, обобщенные в главе 7 монографии [7]. К сожалению, эти работы, на наш взгляд, пока недостаточно подтверждены экспериментально.

В настоящей работе обобщаются результаты наших исследований поверхности металлов в результате воздействия импульсов наносекундного импульсно-периодического УФ лазера. Эксперименты проводились на полированных образцах меди и ее сплавов. Основное внимание уделялось предпороговому периоду воздействия. Отдельные фрагменты данного исследования были опубликованы в кратких сообщениях [8–10].

## 1. Исследованные материалы и методика эксперимента

В качестве образцов использовались полированные диски из бескислородной меди (марки МОБ) и ее бронзовых низколегированных сплавов Cu–Cr, Cu–Zr и Cu–Cr–Zr, а также латуни, содержащей помимо меди приблизительно 36% цинка и незначительное количество свинца (не более 0.3%). Свинец не растворяется в латуни и находится в виде хаотично расположенных включений микронного и субмикронного размеров, и используется для улучшения обрабатываемости сплава [11]. В бронзах легирующих добавок было не более 0.5%. Это мало влияло на их оптические и теплофизические свойства, но заметно повышало их механические свойства [11].

Образцы предварительно полировались по стандартной оптической технологии [12]. Затем до и после лазер-

ного воздействия образцы исследовались на оптическом профилометре — Zygo New View 7300 и растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM 6610LV. На участке поверхности, сопоставимом с лазерным пятном (размером 100–200  $\mu\text{m}$ ), исходная шероховатость составляла приблизительно 15–20 nm.

Ввиду того что поглощение большей части металлов заметно возрастает с уменьшением длины волны излучения, то для воздействия был выбран импульсно-периодический Nd:YAG-лазер Opolette HR 2731 (OPOTEC Inc., USA), третья гармоника, длина волны  $\lambda = 355$  nm, энергия в импульсе до 8 mJ при длительности  $\tau = 10$  ns, частота повторения  $f$  до 100 Hz, диаметр лазерного луча — 3 mm, расходимость — 1–2 mrad.

На  $\lambda = 355$  nm медь и бронзовые низколегированные сплавы отражают всего 10% излучения, тогда как на  $\lambda = 1.06$   $\mu\text{m}$  — более 95% [8]. Таким образом, при снижении длины волны уменьшение КПД лазера за счет использования нелинейно-оптического преобразователя компенсируется ростом поглощаемой дозы излучения.

Луч фокусировался на образец линзой из кварцевого стекла с фокусным расстоянием 250 mm в пятно размером 100–200  $\mu\text{m}$ . Энергия излучения регистрировалась измерителем Nova II (Ophir Optronics Solutions Ltd., Israel) с пирозлектрическим датчиком. Количество импульсов, попадающих на образец, регулировалось с помощью электромеханического затвора. В большей части экспериментов на образец воздействовали 30 импульсами излучения. Для усреднения показания Nova II делились на количество импульсов. Методика эксперимента и описание установки подробно изложены в работах [8–10].

В описываемых экспериментах использовалась частота повторения  $f = 10$  Hz. Поверхность образца за время между импульсами полностью остывала [8–10].

## 2. Результаты эксперимента

Порог лазерного кратерообразования, в данном случае совпадающий с порогом оптического пробоя, на образцах меди и ее сплавов возникал при плотности энергии  $W \approx 1.0$  J/cm<sup>2</sup>. Однако использованные приборы позволяли наблюдать результаты воздействия излучения уже при  $W \sim 0.1$  J/cm<sup>2</sup>. Это следы высокотемпературной пластической деформации, проявляющиеся в проскальзывании по границам зерен, переходящем с ростом числа поглощенных импульсов в растрескивание. Внутри многих зерен наблюдалось кристаллографическое скольжение.

Однако наиболее ярким проявлением является возникновение вспучивания, которое очень наглядно проявляется на полированной поверхности (см. рисунок). Возникшее поднятие по форме и размерам качественно соответствует распределению излучения в пятне. При увеличении количества воздействующих импульсов наблюдалось накопление повреждений. Высота появивше-

гося микровыступа могла достигать величины порядка 1  $\mu\text{m}$ , а иногда и более. Микровыступы являются устойчивыми образованиями. Были проанализированы профилограммы микровыступов на образце меди, измеренные в день проведения воздействия и через 6 месяцев хранения образца в условиях лабораторного помещения. Они оказались идентичными.

На рисунке а показана микрофотография поверхности образца меди после воздействия одиночного лазерного импульса с плотностью энергии  $W \sim 0.82$  J/cm<sup>2</sup>. Наглядно виден возникший микровыступ высотой  $\sim 0.1$   $\mu\text{m}$ . Мелкие царапины в зоне микровыступа, как правило, залечивались. После воздействия трех импульсов (см. рисунок б) кое-где проявились границы зерен, которые стали более отчетливыми после пяти импульсов (см. рисунок с). После воздействия 30 импульсов (см. рисунки d, e) деградация поверхности облученного микровыступа становится гораздо более заметной, проявились следы кристаллографического скольжения в зернах, высота отдельных участков микровыступа приблизилась к 1  $\mu\text{m}$ . Границы между зернами стали более отчетливыми. В некоторых случаях зерна начали расходиться настолько, что в области границы стала нарушаться сплошность материала.

Аналогичные явления наблюдались и в образцах бронз и латуни, облученных по этой же методике.

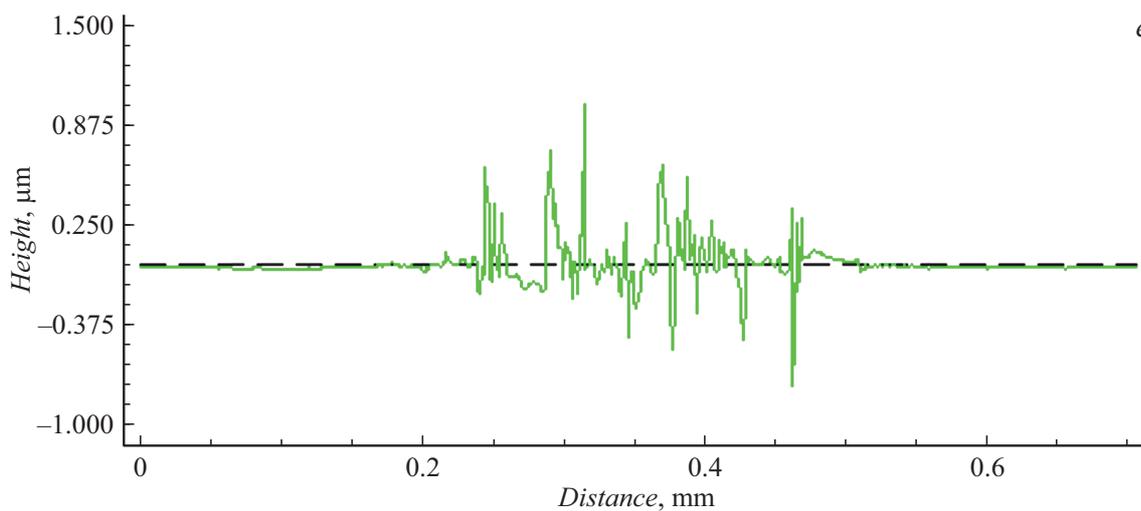
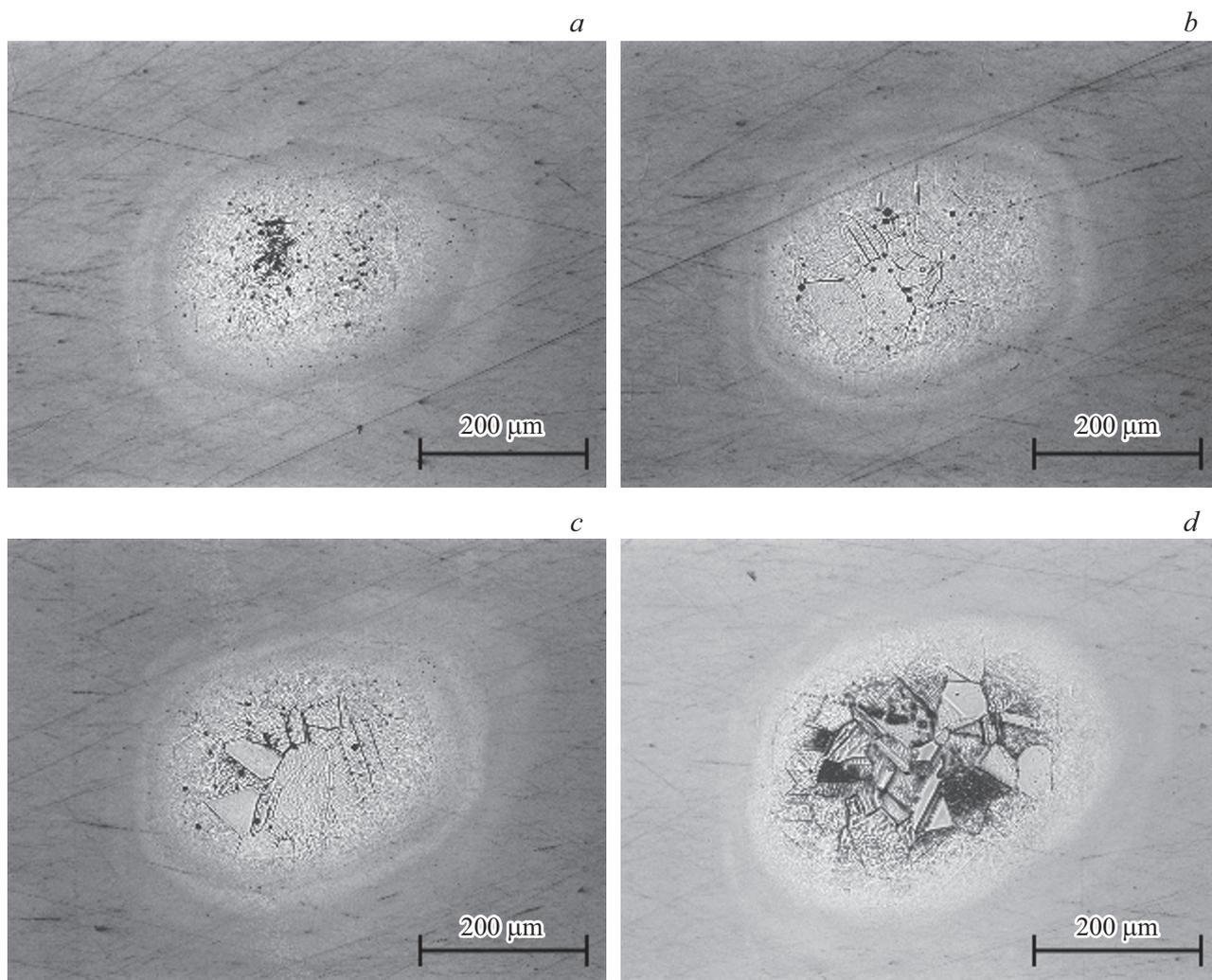
## 3. Обсуждение результатов

Поскольку средняя мощность лазера была незначительна (менее 1 W), то такое воздействие практически не влияло на свойства объема образцов. Однако интенсивная термическая обработка импульсной составляющей излучения производила заметные изменения приповерхностных слоев образца.

Интересным решением, нашедшим применение в лазерной маркировке металлов, является воздействие на поверхность металла сфокусированным наносекундным излучением [13]. В этой работе маркировка осуществлялась лазерными пятнами с выраженным кратерообразованием. В нашем же случае строго сохранялось условие сохранения металла в конденсированном состоянии.

Первоначально свет поглощается металлами за счет передачи энергии фотона электронной составляющей скин-слоя  $\sim 15$  nm [14]. Естественно, что в нашем случае это значительно перегревает электронную подсистему. Релаксация этого процесса происходит за времена порядка 2–3 ps. Электроны передают избыточную энергию фононной подсистеме. Таким образом, за время действия лазерного импульса — 10 ns происходит нагрев приповерхностного слоя металла. Полное остывание этого слоя происходит за  $\sim 20$  ns. Кроме того, при резком нагреве поверхностного слоя металла происходит термическое расширение зоны пятна.

Столь резкое термомеханическое воздействие приводит к значительному росту концентрации точечных



Следы воздействия лазерных импульсов с  $W \sim 0.82 \text{ J/cm}^2$  на поверхности образца меди ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ,  $\tau = 10 \text{ ns}$ ,  $f = 10 \text{ Hz}$ ); *a* — один импульс, *b* — 3 импульса, *c* — 5 импульсов, *d* — 30 импульсов, *e* — профилограмма образца, показанного на рисунке *d*.

дефектов, возникающих за счет выбивания части ионов металла в междоузлие потоком электронов и не успевающих вернуться в решетку из-за стремительного

остывания. Образуется так называемая пара Френкеля (вакансия + междоузельный атом). Подобное явление хорошо известно в радиационной физике (см., например,

монографии [15,16]) и имеет устоявшееся название — радиационное распухание металлов. Мы полагаем, что возникновение микровыступа на поверхности металла после воздействия лазерных импульсов может иметь сходную природу. Однако существуют и отличия.

В радиационной физике обычно металл подвергается достаточно длительному воздействию радиации. Междоузельные атомы, как значительно более подвижные дефекты, поглощаются дислокациями, границами зерен и т.д. Вакансии за счет диффузионного взаимодействия коагулируют с образованием микропор. Тогда как в нашем случае микропоры не успевают возникнуть вследствие кратковременности процесса, и точечные дефекты фиксируются в кристаллической структуре вблизи места возникновения.

Тем не менее при воздействии мощным фемтосекундным излучением на металл зафиксировано создание условий для возникновения микропор в подповерхностном слое, но для этого пришлось расплавить поверхность материала [17]. В этом случае пузырьки пара „замерзли“ в крайне быстро застывающем расплаве.

Анализ микрофотографий, приведенных на рисунке, и простые оценки, проведенные в работе [8] с помощью формулы (1), продемонстрировали, что за счет нагрева лазерным импульсом при  $W \sim 0.6-1.0 \text{ J/cm}^2$  удавалось достичь в тонком приповерхностном слое меди предплавильной температуры.

Пороговая плотность энергии плавления с учетом удельной теплоты плавления составляет [18]:

$$W_m(\tau) = \delta(\tau)\rho[C(T_m - T_{in}) + L_m], \quad (1)$$

где  $\delta(\tau)$  — эффективная толщина слоя металла, в котором поглощена энергия импульса лазера длительностью  $\tau$ . Плотность, удельная теплоемкость, температура плавления, начальная температура и скрытая теплота плавления материала обозначены символами  $\rho$ ,  $C$ ,  $T_m$ ,  $T_{in}$ ,  $L_m$  соответственно. При поверхностном нагреве

$$\delta(\tau) = \sqrt{2a\tau}, \quad (2)$$

где  $a$  — температуропроводность материала.

Были проведены качественные оценки для меди на основе уравнений (1) и (2) при значениях  $C = 385 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$ ,  $\rho = 8920 \text{ kg/m}^3$ ,  $a = 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $T_m = 1356 \text{ K}$ ,  $T_{in} = 293 \text{ K}$ ,  $L_m = 204.7 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$  [11]. Для  $\tau = 10 \text{ ns}$  получены следующие значения:  $\delta(\tau) = 1.5 \mu\text{m}$ ,  $W_m(\tau) = 0.85 \text{ J/cm}^2$ . Для медных сплавов, исследованных в настоящей работе, результат практически такой же.

Таким образом, полученные результаты (см. рисунок) отчетливо свидетельствуют, что в приповерхностном слое образцов меди и ее сплавов в результате воздействия наносекундных УФ лазерных импульсов наблюдались следы высокотемпературной пластической деформации.

Для обработки металлов при прокатке, ковке, штамповке и др. используется такое фундаментальное свойство как пластичность — способность необратимо деформироваться при действии приложенных напряжений.

Поэтому для практических применений весьма актуальны разнообразные методы влияния на это явление.

С появлением различных высокоомощных импульсных устройств появились возможности экспериментально исследовать влияние импульсных воздействий на процесс пластической деформации в металлах [18–22]. Был обнаружен акустопластический эффект [18]. Облучение интенсивными ультразвуковыми колебаниями селективно воздействует на структурные дефекты кристаллической решетки (точечные, линейные, границы зерен, выделения различных фаз и др.). В результате происходит движение и перераспределение этих дефектов, что заметным образом стимулирует процесс пластической деформации.

Дальнейшим развитием этого явления стало открытие электропластического и магнитопластического эффектов [19–22]. Было обнаружено, что воздействие импульсными электрическими и магнитными полями, которое возбуждает электронную подсистему и быстро передает энергию в фононную подсистему, также создает большое количество коротковолновых фононов. Они, в свою очередь, благодаря микропроцессам в итоге ускоряют макропроцесс пластической деформации.

В настоящее время известно существование более десятка различных электрических, магнитных и электронных явлений, непосредственно влияющих на процессы пластической деформации.

Существует и обратное явление [23]. В 1968 г. было сообщено об открытии фотопластического эффекта, сущность которого заключается в том, что при освещении полупроводника светом в нем возникают неравновесные дефекты. Они вызваны перераспределением электрических зарядов в объеме, <sup>1</sup>и приводят к снижению скорости дрейфа дислокаций и уплотнение кристаллов.

В работах [8–10] было экспериментально обнаружено появление следов высокотемпературной пластической деформации в приповерхностном слое меди и ее сплавов, возникших в результате воздействия наносекундных УФ лазерных импульсов. В настоящей работе дополняются и обобщаются полученные результаты, и заключается, что наблюдались процессы, имеющие непосредственное сходство с акустопластическим, электропластическим, магнитопластическим и другими аналогичными эффектами. Поэтому по аналогии обнаруженный эффект возникновения предпороговых повреждений металла импульсами лазера считаем справедливым назвать оптикопластическим.

Оптикопластический эффект, несмотря на очевидную близость к вышеупомянутым явлениям, имеет свои отличия, а именно, он проявляется, прежде всего, в приповерхностном слое металла. Хотя и не исключено, что возникающая при лазерном воздействии термомеханическая волна при распространении вглубь образца

<sup>1</sup> Это научное открытие занесено в Государственный реестр открытий СССР под № 93.

может оказать влияние на объемные свойства металла (см., например, работу [5]). В этом случае возможно появление резонансных явлений, вызванных селективным поглощением энергии волны на различных дефектах структуры металла, таких как включения второй фазы, дислокации, границы зерен и др. Эти процессы являются проявлением внутреннего трения в металле [24].

## Заключение

При исследовании предпороговых процессов на поверхности меди и ее сплавов в отсутствие явных следов плавления при плотности энергии излучения наносекундного УФ лазера  $0.1-1.0 \text{ J/cm}^2$  обнаружены следы высокотемпературной пластической деформации. На поверхности металла в облученной зоне образуется микровыступ, внешне похожий на распределение лазерного излучения в пятне. Рост числа воздействующих импульсов и плотности энергии приводил к накоплению повреждений. Высота возникшего микровыступа может достигать  $1 \mu\text{m}$ , а иногда и несколько более. Это образование является устойчивым. В течение 6 месяцев хранения при температуре лабораторного помещения на образце меди не обнаружено никаких изменений на измеренных профилограммах. В микровыступе наблюдались проскальзывание и растрескивание по границам зерен, внутри которых появлялись следы кристаллографического скольжения.

Полученные результаты имеют сходство с акустопластическим, электропластическим и магнитопластическим эффектами. По аналогии предлагается назвать обнаруженный эффект оптикопластическим.

## Благодарности

Авторы выражают признательность акад. РАН В.Ю. Хомичу и чл.-корр. РАН В.А. Ямщикова за полезные обсуждения, а также С.И. Миколуцкому, Ю.В. Хомичу, И.А. Каплунову и А.И. Ивановой за получение профилограмм и проведение электронной микроскопии образцов.

## Финансирование

Работа выполнена в рамках государственного задания по научной деятельности № 0057-2019-0005 с использованием ресурсов Центра коллективного пользования Тверского государственного университета.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Н. Бломберген. Квант. электрон., **1**, 786 (1974).
- [2] С.И. Анисимов, Я.А. Имас, Г.С. Романов и др. *Действие излучения большой мощности на металлы* (Наука, М., 1970)
- [3] K. Vogel, P.J. Beckland. J. Appl. Phys., **36**, 3697 (1965). DOI:10.1063/1.1713932
- [4] М.Е. Гуревич, Л.Н. Лариков, В.Ф. Мазанко, А.Е. Погорелов, В.М. Фальченко. *Металлофизика*, **73**, 80 (1978).
- [5] Р.Е. Ровинский, В.Е. Роголин, В.М. Розенберг, М.Д. Теплицкий. *Физ. и хим. обраб. матер.*, **3**, 7 (1980).
- [6] С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, В.А. Лиопо. *ИФЖ*, **80** (5), 12 (2007).
- [7] В.Я. Панченко. *Лазерные технологии обработки материалов: современные проблемы фундаментальных исследований и прикладных разработок* (Физматлит, М., 2009)
- [8] Т.В. Малинский, С.И. Миколуцкий, В.Е. Роголин, В.Ю. Хомич, В.А. Ямщиков, И.А. Каплунов, А.И. Иванова. *Письма в ЖТФ*, **46**, 51 (2020). DOI: 10.21883/JTF.2022.02.52016.225-21 [T.V. Malinskiy, S.I. Mikolutskiy, V.E. Rogalin, Yu.V. Khomich, V.A. Yamshchikov, I.A. Kaplunov, A.I. Ivanova. *Tech. Phys. Lett.*, **46**, 831 (2020). DOI: 10.1134/S1063785020080234]
- [9] Yu. Khomich, T. Malinskiy, V. Rogalin, I. Kaplunov, A. Ivanova. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, **939**, 012035 (2020). DOI: 10.1088/1757-899x/939/1/012035
- [10] Yu.V. Khomich, T.V. Malinskiy, S.I. Mikolutskiy, V.E. Rogalin, V.A. Yamshchikov, I.A. Kaplunov, A.I. Ivanova. *J. Phys. Conf. Ser.*, **1697**, 012254 (2020). DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012254
- [11] О.Е. Осинцев, В.Н. Федоров. *Медь и медные сплавы. Отечественные и зарубежные марки*. Справочник (Машиностроение, М., 2004)
- [12] М.А. Окатов. *Справочник технолога-оптика* (Политехника, С-Пб., 2004)
- [13] K.L. Wlodarczyk, M. Ardron, A.J. Waddie, A.Dunn, M.D. Kidd, N.J. Weston, D.P. Hand. *J. Mater. Process. Tech.*, **222**, 206 (2015). DOI:10.1016/j.jmatprotec.2015.03.001
- [14] А.В. Соколов. *Оптические свойства металлов* (Физматлит, М., 1961)
- [15] В.Н. Воеводин, И.М. Неклюдов. *Эволюция структурно-фазового состояния и радиационная стойкость конструкционных материалов* (Киев, Наукова Думка, 2006)
- [16] В.Ф. Зеленский, И.М. Неклюдов, Т.П. Черняева. *Радиационные дефекты и набухание металлов* (Киев, Наукова думка, 1988)
- [17] N.A. Inogamov, V.V. Zhakhovskiy, S.I. Ashitkov, Yu.N. Emirov, A.Ya. Faenov, Yu.V. Petrov, V.A. Khokhlov, M. Ishino, B.J. Demaske, M. Tanaka, N. Hasegawa, M. Nishikino, S. Tamotsu, T.A. Pikuz, I.Y. Skobelev, T. Ohba, T. Kaihori, Y. Ochi, T. Imazono, Y. Fukuda, M. Kando, Y. Kato, T. Kawachi, S.I. Anisimov, M.B. Agranat, I.I. Oleynik, V.E. Fortov. *Eng. Fail. Anal.*, **47**, 328 (2015).
- [18] Н.А. Тяпунина, Е.К. Наими, Г.М. Зиненкова. *Действие ультразвука на кристаллы с дефектами* (Изд-во МГУ, М., 1999)

- [19] О.А. Троицкий. Письма в ЖЭТФ, 2, 18 (1969).
- [20] И.М. Неклюдов, Я.Д. Стародубов, В.И. Соколенко. УФЖ, **50**, А113 (2005).
- [21] В.И. Карась, В.И. Соколенко. УФН, **188**, 1156 (2018). DOI: 10.3367/UFNr.2018.06.038350 [V.I. Karas, V.I. Sokolenko. Physics-Uspekhi, **61**, 1051 2018. DOI: 10.3367/ufnc.2018.06.038350]
- [22] В.И. Спицын, О.А. Троицкий. *Электропластическая деформация металлов* (Наука, М., 1985)
- [23] Ю.А. Осипьян, И.Б. Савченко. Письма в ЖЭТФ, **7**, 130 (1968).
- [24] В.С. Постников. *Внутреннее трение в металлах* (Металлургия, М., 1974)