

Проявления капиллярной термоконцентрационной неустойчивости при взаимодействии лазерного излучения с веществом

В.С.Майоров

Несмотря на то, что история изучения влияния градиентов поверхностного натяжения на характер конвекции при нагреве жидких слоев насчитывает полтора столетия, многие принципиально важные моменты до сих пор оставались в стороне от внимания исследователей. Представленная работа описывает капиллярную термоконцентрационную неустойчивость (КТКН) и раскрывает физические механизмы, приводящие к её возникновению. Теория и практика этого явления объединяют и описывают новый класс эффектов, широко распространенных в природе и наиболее интересных в случае локальных процессов взаимодействия лазерного излучения с веществом. Приводится ряд примеров проявления капиллярной термоконцентрационной неустойчивости и её возможные практические применения: разделение жидких смесей на компоненты при тепловом действии лазерного излучения, новый способ тепловой бессеребряной фотографии, управление конвекцией жидкого металла при лазерном легировании.

Введение

Известно, насколько велика роль поверхностных эффектов на границах раздела фаз при изучении взаимодействия лазерного излучения с веществом. Поверхностные явления и силы поверхностного натяжения начинают оказывать существенное влияние на процессы переноса в жидких слоях толщиной менее 10 мм и зачастую становятся определяющими в слоях толщиной менее 1 мм. При теоретическом анализе и при интерпретации экспериментальных результатов поведения жидкостей важен учёт изменения поверхностного натяжения с температурой. Обычно считалось, что поверхностное натяжение жидкости уменьшается с ростом температуры, то есть температурный коэффициент поверхностного натяжения $d\sigma/dT < 0$.

В первом разделе настоящей работы говорится, что в реальных условиях это скорее исключение, чем правило. Связано это с тем, что $d\sigma/dT < 0$ только для абсолютно чистых (однокомпонентных) веществ, но их в природе и не существует. Реально всегда присутствуют хотя бы микропримеси. На основе термодинамического анализа поведения гете-

рогенных систем показано, что для растворов и расплавов в широком диапазоне изменения концентраций и температур $d\sigma/dT > 0$. А другой знак — это или протекание какого-либо процесса в другом направлении, или невозможность хода процесса, или реализация новых явлений. В тех областях изменения термодинамических параметров системы, где происходит изменение знака у $d\sigma/dT$, возможны колебания и релаксационные процессы. Капиллярная термоконцентрационная неустойчивость (КТКН) проявляется при любом неизотропном подводе энергии к гетерогенной термодинамической системе, имеющей несколько фаз.

Во втором разделе настоящей работы приводятся многочисленные примеры проявления КТКН в экспериментах и выделены некоторые возможности его практического использования. Экспериментальные данные хорошо согласуются с теоретическими расчётами и моделями. Показано, что вызванные КТКН явления и процессы происходят в очень широком диапазоне температур (от единиц до тысяч градусов), концентраций компонентов (от 0,99999 до 10^{-5}), мощностей лазерного излучения (от 10^{-3} до 10^4 Вт).

Термодинамические предпосылки явления капиллярной термоконцентрационной неустойчивости

Для характеристики термодинамической системы используют определённый набор параметров состояния. В любой области однородной (гомогенной) системы все параметры состояния (все макроскопические свойства) одинаковы; в противном случае система является неоднородной (гетерогенной). Каждая часть гетерогенной системы с одинаковыми макроскопическими свойствами (фаза) может состоять из одного или нескольких компонентов. В результате взаимодействия фаз может происходить перенос массы и энергии через поверхности раздела. При термодинамическом равновесии температура, давление и химические потенциалы компонентов во всех фазах одинаковы.

Поверхность жидкости, соприкасающейся с другой средой, например, с её собственным паром, с какой-либо другой жидкостью или твёрдым телом (в частности, со стенками сосуда, в котором она содержится), находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости. Потенциальная энергия молекул, составляющих поверхность жидкой фазы, превышает энергию молекул, находящихся внутри жидкости. Энергия, которую нужно сообщить для увеличения поверхности жидкой фазы на единицу площади, равна коэффициенту поверхностного натяжения σ [эрг/см²] жидкости. В результате стремления системы к равновесию жидкость обнаруживает тенденцию к уменьшению поверхности. Эта тенденция для плоской поверхности раздела фаз может быть определена как стремление к уменьшению периметра с помощью сил, действующих в плоскости жидкости перпендикулярно к линии периметра. Тогда поверхностное натяжение σ [дин/см] может быть определено как величина силы, действующей на единицу периметра жидкости.

Термодинамика поверхностных явлений составляет часть общей теории гетерогенных равновесий. Существует два основных метода термодинамического рассмотрения поверхностных явлений. Один из них, разработанный Гиббсом [1], основывается на понятии геометрической поверхности, разделяющей сосуществующие фазы. Экстенсивные величины, входящие в уравнения Гиббса для разделяющей поверхности, являются некоторыми избыточными величинами, значения которых зависят от положения разделяющей поверхности. Второй подход, предложенный Ван-дер-Ваальсом [2], хотя и уступает в математической простоте фундаментальным уравне-

ниям Гиббса, обладает перед ним одним существенным преимуществом: в нём величины имеют простой физический смысл и относятся к реально существующему поверхностному слою, обладающему конечной толщиной.

Используем общее фундаментальное соотношение для полной внутренней энергии E поверхностного слоя:

$$E = TS - PV + \sigma\Omega + \sum_{i=1}^n \mu_i m_i, \quad (1)$$

где T — температура, S — энтропия, P — давление, V — объём, σ — поверхностное натяжение, Ω — площадь поверхности разрыва, μ_i — химический потенциал i -го компонента, m_i — масса i -го компонента, n — число компонентов. Из (1) приходим к уравнению

$$\Omega d\sigma = -SdT + VdP - \sum_{i=1}^n m_i d\mu_i, \quad (2)$$

которое, поделив на массу поверхностного слоя

$$\sum_{i=1}^n m_i, \text{ запишем в виде [3]}$$

$$\omega d\sigma = -s dT + v dP - \sum_{i=1}^n \xi_i d\mu_i, \quad (3)$$

где ω — молярная поверхность, s — молярная энтропия, v — молярный объём поверхностного слоя, ξ_i — молярная доля i -го компонента в поверхностном слое.

При термодинамическом равновесии химические потенциалы для каждого компонента в сосуществующих фазах равны, однако зависимости химических потенциалов от температуры, давления и состава являются различными для различных фаз. Поэтому для двух фаз, разделённых поверхностным слоем, можно из (3) получить два независимых уравнения и, ограничившись случаем бинарной системы, получить следующее выражение, дающее дифференциальную зависимость σ от T при $P = \text{const}$:

$$\omega \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_P = s^{(1)} - s^{(\zeta)} + \frac{\xi_1^{(\zeta)} - \xi_1^{(1)}}{\xi_1^{(2)} - \xi_1^{(1)}} (s^{(2)} - s^{(1)}), \quad (4)$$

где верхний индекс (1) соответствует первой фазе, (2) — второй фазе, (ζ) — поверхностному слою.

В качестве второй фазы выберем фазу, обладающую большей энтропией: $s^{(2)} - s^{(1)} > 0$. Из уравнения (4) следует, что зависимость поверхностного натяжения от температуры существенным образом зависит от распределения компонентов между сосуществующими фазами и поверхностным слоем.

Рассмотрим случай, когда содержание первого компонента в поверхностном слое намного превосходит его содержание в обеих сосуществующих фазах: $\xi_1^{(s)} \gg \xi_1^{(1)}$ и $\xi_1^{(s)} \gg \xi_1^{(2)}$. Абсолютная величина разности $\xi_1^{(2)} - \xi_1^{(1)}$ много меньше $\xi_1^{(s)}$ и дробь в правой части (4) будет представлять значительную величину. Примером такого компонента является поверхностно-активное вещество (ПАВ). Тогда из уравнения (4) вытекают условия

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_P < 0, \text{ если } \xi_1^{(2)} < \xi_1^{(1)} \quad (5a)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_P > 0, \text{ если } \xi_1^{(2)} > \xi_1^{(1)} \quad (5b)$$

Неравенства (5a), (5b) для случая системы жидкость-пар означают, что поверхностное натяжение уменьшается с повышением температуры, если пар обеднён поверхностно-активным веществом по сравнению с жидким раствором (ПАВ — нелетучий компонент), и увеличивается, если пар обогащён поверхностно-активным веществом по сравнению с жидким раствором (ПАВ — более летучий компонент).

Другой случай — когда первый компонент является поверхностно-инактивным веществом (ПИВ). Его содержание во второй фазе и переходном слое очень мало: $\xi_1^{(2)} \ll \xi_1^{(1)}$ и $\xi_1^{(s)} \ll \xi_1^{(1)}$, и множитель при $(s^{(2)} - s^{(1)})$ в (4) будет положительной величиной, близкой к единице. Вторая фаза обладает большей энтропией, чем первая, поэтому можно положить, что за редким исключением (а для систем раствор-пар — всегда) $s^{(2)} > s^{(s)}$. Отсюда вытекает, что поверхностное натяжение и этой рассматриваемой системы будет увеличиваться с ростом температуры.

Обобщая вышесказанное, попробуем представить общий вид зависимости поверхностного натяжения σ от температуры T и концентрации ξ . Пусть мы имеем бинарный раствор (или расплав) из компонентов А и В ($\xi^A + \xi^B = 1$), где вещество В более летучее, чем вещество А. У чистых веществ — см. верхнюю кривую для вещества А ($\xi^A = 1, \xi^B = 0$) и нижнюю кривую для вещества В ($\xi^A = 0, \xi^B = 1$) на рис. 1 — поверхностное натяжение всегда уменьшается, причем в достаточно широких пределах эта зависимость является линейной. Обычно у более летучих веществ поверхностное натяжение ниже, чем у малолетучих, поэтому кривая В лежит ниже кривой А. Если при некоей температуре T^* к веществу А (считая его растворителем) добавить вещество В

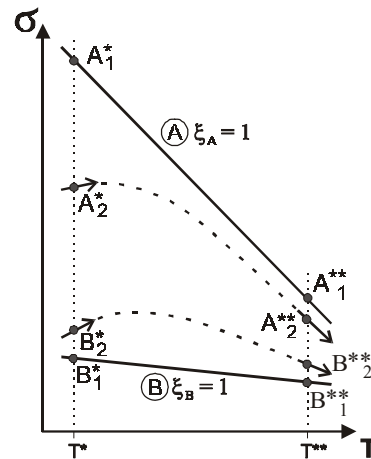


Рис.1. Тенденции изменения поверхностного натяжения бинарной системы с температурой.

(примесь ПАВ), то поверхностное натяжение раствора уменьшится (из точки A_1^* мы перейдём в точку A_2^*), и наклон кривой в точке A_2^* станет положительным в соответствии с критерием (5b). Далее, если к веществу В (считая теперь его растворителем) добавить вещество А (примесь ПИВ), то поверхностное натяжение раствора увеличится (из точки B_1^* мы перейдём в точку B_2^*), и наклон кривой в точке B_2^* опять же станет положительным. При существенно более высокой температуре T^{**} (вдали от температуры солидуса) температурный коэффициент поверхностного натяжения растворов снова становится отрицательным. Для растворов с ростом температуры от T^* до T^{**} следует ожидать вид зависимостей $\sigma(T)_{\xi=\text{const}}$, изображённых на рис.1 штриховыми линиями, то есть имеющих экстремум. По мере дальнейшего перегрева раствора/расплава толщина поверхностного слоя возрастает и при критической температуре она простирается на всю глубину фазы; тогда $\sigma \rightarrow 0$.

В соответствии с вышесказанным общий вид семейства политерм $\sigma = \sigma(T)_{\xi}$ для случая полной взаимной растворимости компонентов А и В представлен на рис.2a. Однако эти зависимости не передают характер поведения рассматриваемой нами системы. Особенности и неоднозначность поведения бинарной системы выявляются, если представить данные из рис.2a в виде эквивалентного семейства кривых $\sigma = \sigma(\xi)_T$ (рис.2б). Из рис.2a также вытекает вид зависимостей температурного коэффициента поверхностного натяжения $d\sigma/dT$ от концентрации при различных температурах — рис.2в [4].

В качестве реальных примеров на рис.3 приведено семейство политерм поверхностного натяжения системы Sn-Te (рис.3 аналогичен рис.2a; следует

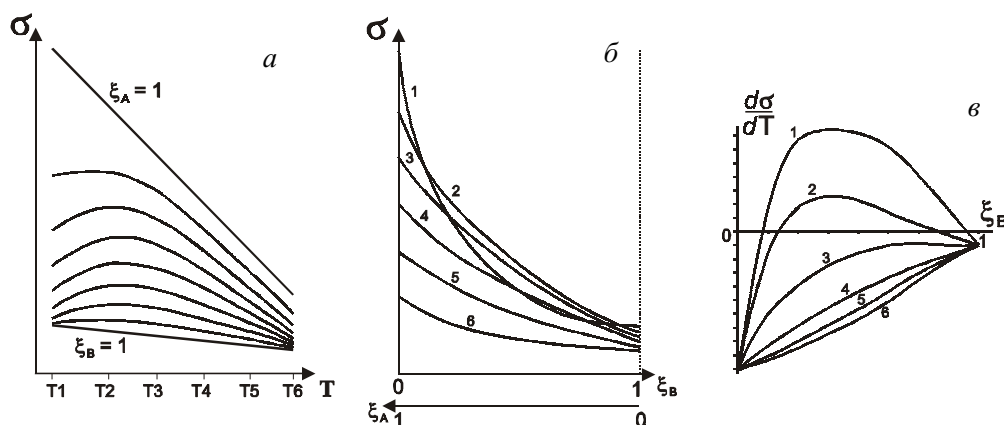


Рис.2. а — Общий вид температурных зависимостей поверхностного натяжения бинарной системы при различных концентрациях компонентов А и В ($\xi_A + \xi_B = 1$); б — зависимости поверхностного натяжения бинарной системы от концентрации при различных температурах; в — концентрационные зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения для разных температур (кривые 1-6 соответствуют температурам T_1 - T_6 на рис.2а).

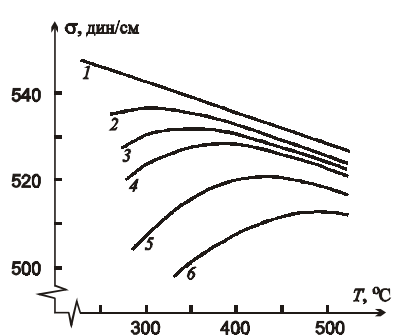


Рис.3. Политермы поверхностного натяжения сплавов Sn-Te различной концентрации (Кристиан Э.М. Диссертация. МГУ, 1954). Концентрация теллура: 1 — 0%; 2 — 0,0046 ат.%; 3 — 0,0121 ат.%; 4 — 0,0177 ат.%; 5 — 0,0289 ат.%; 6 — 0,0364 ат.%.

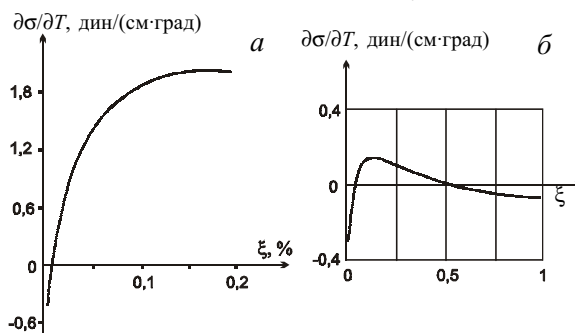


Рис.4. а — Температурный коэффициент поверхностного натяжения расплава Fe-O в зависимости от концентрации (весовой %) кислорода [5]; б — температурный коэффициент поверхностного натяжения расплава Fe-Sn в зависимости от концентрации ξ олова [6].

обратить внимание на очень сильное влияние микродоз примеси ПАВ), а на рис.4 — концентрационные зависимости температурного коэффициента $d\sigma/dT$ для систем Fe-O [5] и Fe-Sn [6] (опять же видно явное сходство рис.4 и рис.2в). В частности, из рис.4а очевидно, что при лазерной обработке железоуглеродистых сплавов трудно ожидать картины потоков в жидкой фазе металла, характерных для термокапиллярной конвекции, ведь $d\sigma/dT < 0$ лишь при практически полном отсутствии ($\xi < 0,01\%$) в зоне обработки кислорода (или других ПАВ). На рис.5 приведены зависимости поверхностного натяжения растворов некоторых ПИВ от температуры и концентрации [7]. В общем случае при наличии поверхностно-инактивных примесей без знания аналогичных вышеотмеченным зависимостей σ от T и ξ вообще невозможно что-либо определенное сказать о характере конвекции.

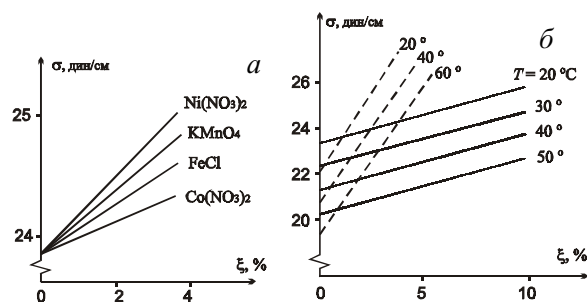


Рис.5. а — Зависимость поверхностного натяжения растворов некоторых солей в ацетоне от их молярной концентрации при $T = 16,4^\circ\text{C}$; б — зависимость поверхностного натяжения от молярной концентрации растворов йода в ацетоне (сплошные линии) и йода в этиловом спирте (штриховые линии) [7].

Итак, можно сделать вывод, что для растворов любых веществ, как ПАВ, так и ПИВ, в широкой области изменений параметров состояния термо-

динамической системы поверхностное натяжение растет с ростом температуры. Лишь для чистых (а скорее — особоцистых) веществ, при $\xi^A \rightarrow 1$ или $\xi^B \rightarrow 1$, справедлива традиционно используемая закономерность $d\sigma/dT < 0$. Так как все вещества в природе более или менее “грязные”, то есть обязательно имеют примеси или микропримеси, реально в экспериментах чаще встречается коэффициент $d\sigma/dT > 0$ чем < 0 . Только при значительном перегреве жидкости (вдали от температуры солидуса) температурный коэффициент поверхностного натяжения растворов снова становится отрицательным (см. кривые для температур T_3 - T_6 на рис.2в). В областях, где примеси присутствуют в микродозах и наблюдается смена знака у $d\sigma/dT$, возможны колебания и релаксационные процессы. Кроме того, смена знака — не просто изменение направленности хода каких-либо процессов, но и принципиальная возможность реализации абсолютно новых эффектов [8-10].

Экспериментальные проявления эффекта КТКН зачастую неожиданны и принципиально отличаются от ранее известных термокапиллярной или концентриционно-капиллярной неустойчивостей. Явление КТКН носит универсальный, всеобщий характер в силу двух причин:

— эффект невозможен в однокомпонентной термодинамической системе и реализуется в бинарных и многокомпонентных смесях, но в природе и не бывает абсолютно чистых веществ;

— строго однородного изотропного подвода энергии к любому материальному телу достичь невозможно, всегда будет иметься хоть минимальная неоднородность, неравномерность.

Для растворов принципиальным является перераспределение компонентов и изменение адсорбции примеси при изменениях температуры. Если не принимать специальных мер (например, не добавлять или не удалять какой-либо компонент), то в реальных экспериментах любые изменения температуры приводят к изменению концентраций компонентов в сосуществующих фазах и поверхностном слое, то есть обязательно одновременно меняются два (хотя бы) параметра системы — температура и концентрация.

Описываемое явление наиболее ясно проявляется при тех достаточно локальных масштабах, когда силы поверхностного натяжения начинают превалировать над другими. В частности, автор полагает, что практически во всех технологических процессах лазерной обработки материалов (наплавка, легирование, сварка, резка и прочее) явление КТКН имеет место и зачастую определяет характер процесса.

Экспериментальные результаты

Разделение жидких смесей тепловым действием лазерного излучения

Многие опыты с растворами и расплавами проводились на экспериментальной установке, схематично показанной на рис.6. Небольшое количество вещества помещалось в прозрачную кювету. При проведении исследований кювета находилась в термостате, рабочая температура которого превышала точку плавления вещества. Через кювету пропусклся сфокусированный лазерный пучок. Лампа накаливания с конденсором через полупрозрачное зеркало освещала кювету, а объектив проецировал изображение исследуемой части кюветы на экран.

Как следует из всех известных ранее правил, а именно в силу уменьшения поверхностного натяжения в нагретой лазерным пучком зоне, при нагревании лазерным излучением участка жидкой пленки в кювете сначала в месте прохождения лазерного пучка, а затем и вокруг него за счет оттока жидкости и частично за счет испарения должно наблюдаться уменьшение толщины и разрыв жидкой пленки. Это действительно имеет место (см. рис.7а), но только при использовании особоцистых веществ и тщательно очищенных кювет, а также при значительном перегреве (вдали от температуры солидуса).

В работе [11] впервые было экспериментально обнаружено, что поведение многих систем может

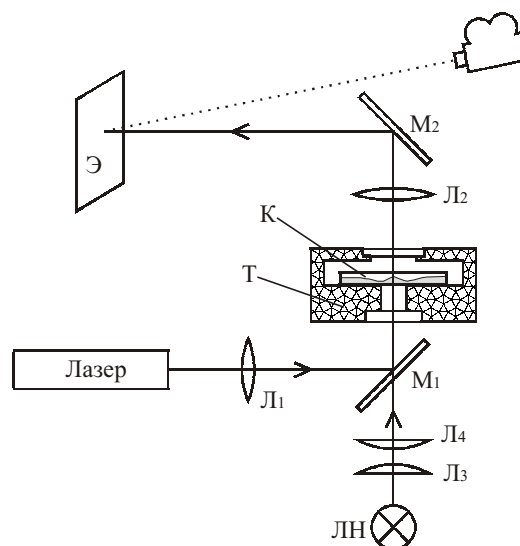


Рис.6. Схема экспериментальной установки. Л₁ — линза для фокусировки лазерного пучка; М₁ — диэлектрическое полупрозрачное зеркало; ЛН — лампа накаливания; Л₃ и Л₄ — линзы конденсора; Т — термостат; К — кювета с исследуемым веществом; Л₂ — объектив; М₂ — глухое зеркало; Э — экран.

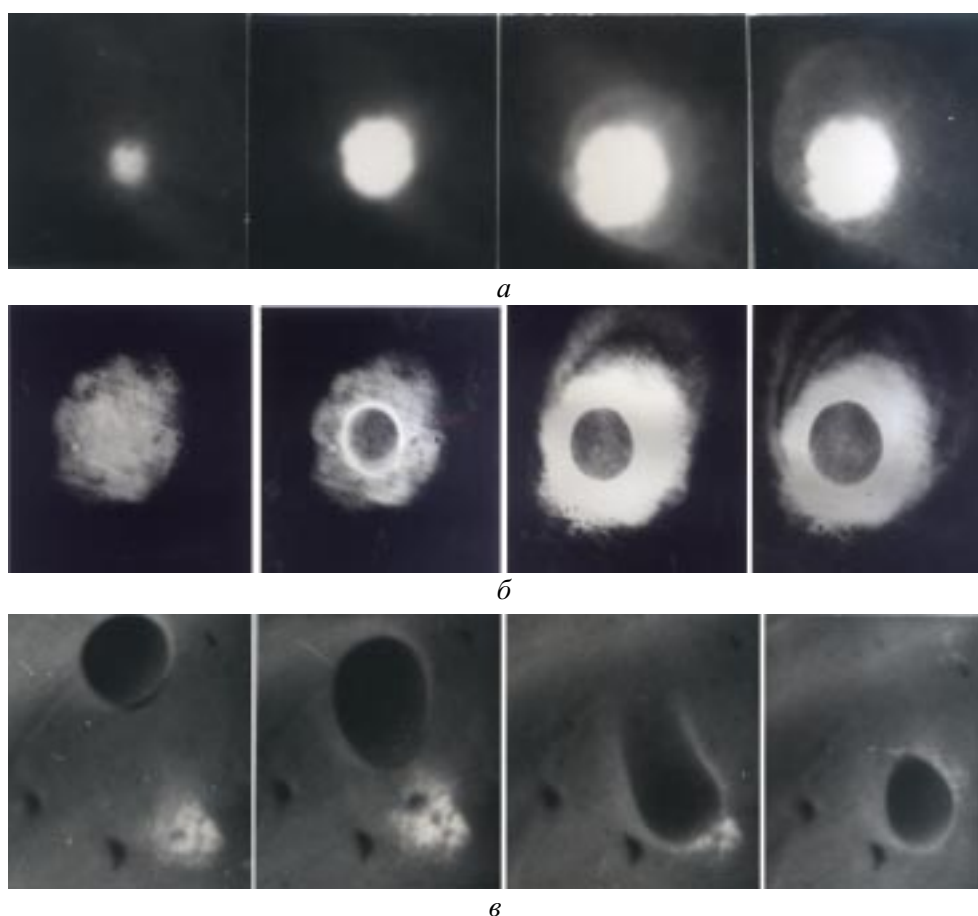


Рис. 7. *а* — Разрыв жидкой плёнки расплавленного особоочистого йода в месте прохождения пучка аргонового лазера; *б* — формирование “аномальной” капли; *в* — перетекание “аномальной” капли в нагретую лазерным пучком зону (временной интервал между снимками ~1,5-2 с).

быть противоположным. Так, для ряда веществ (первоначально это были йод, бром, тетрацен), имеющих некоторое количество примеси, в результате локального нагрева лазерным пучком наряду с испарением жидкости в лазерном пучке наблюдалось одновременное образование и рост в центре пучка сгустка или капли (рис. 7*б*), поведение которой резко отличалось от поведения чистой жидкости. Эта “аномальная” капля имела выпуклый профиль, в лазерном пучке не испарялась и пульсировала в такт с изменением мощности лазерного излучения, сжимаясь при увеличении и расплываясь при снижении мощности. В ряде случаев было отчетливо видно, что “аномальная” капля растет за счет потоков, движения, перетекания жидкой пленки из периферии к центру нагретой зоны. Зачастую это движение носит бурный, турбулентный характер, захватывая и неся мелкие капельки жидкости в центр. В некоторых случаях уже в самой “аномальной” капле в свою очередь возникали и локализовывались новые

образования. Положение “аномальной” капли в центре лазерного пучка устойчиво; более того, при смещении лазерного пучка капля следует за ним (рис. 7*в*).

Спектральные измерения показали, что в “аномальной” капле резко растет концентрация поверхностно-инактивной примеси. При неоднородном нагреве жидкой пленки раствора поверхностно-инактивного вещества создается локальное нарушение термодинамического равновесия и вследствие частичного испарения в области дополнительного нагрева жидкость обогащается более труднолетучим веществом (примесью), а пар — легколетучим веществом (растворителем), и возникает $\text{grad}\sigma$ того же знака, что и $\text{grad}T$. Если раствор хорошо смачивает стенки сосуда, то из более холодной периферийной части начнется регулярный приток жидкости в область повышенного нагрева. В результате будет формироваться “аномальная” капля, имеющая тенденцию располагаться в центре светового пучка.

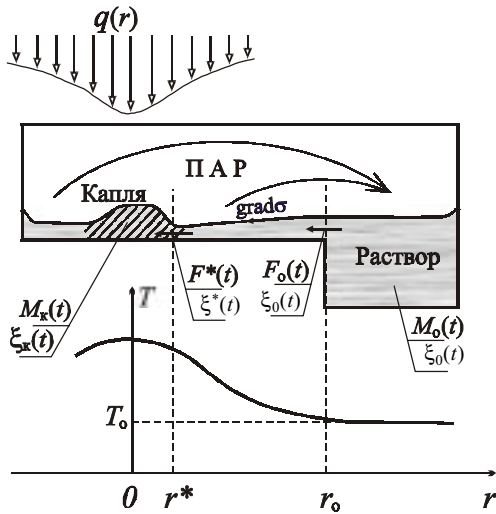


Рис. 8. Общая схема процесса разделения. $M_0(t)$ — масса раствора; $\xi_0(t)$ — концентрация примеси в растворе; $M_k(t)$ — масса капли; $\xi_k(t)$ — концентрация примеси в капле; $q(r)$ — плотность мощности лазерного излучения; $F_0(t)$ — поток жидкости из раствора в пленку; $\xi^*(t)$ — концентрация примеси и $F^*(t)$ — поток жидкости из пленки в каплю.



Рис. 9. Кварцевая кювета: *a* — с раствором йода в ацетоне до облучения; *б* — после трехчасового облучения лазерным пучком мощностью 0,05 Вт. Масса раствора 0,001 моль, начальная концентрация йода 0,2 мол. %.

Одновременное действие обоих процессов — локального испарения жидкого раствора, сопровождающегося изменением концентрации, и притока жидкости в область светового нагрева, обусловленного действием сил поверхностного натяжения (рис. 8), — может привести к разделению веществ в кювете (рис. 9).

Процессы массообмена, происходящие в кювете, для идеальной бинарной смеси можно описать следующей системой уравнений [12-14]:

$$F^*(t) = F_0 + \frac{1}{\lambda} P(r - r_0) =$$

$$= \frac{\rho l d^2}{2\eta} \left(\frac{d\sigma}{dr} \right)_{r=r_0} + \frac{1}{\lambda} P(r - r_0), \quad (6)$$

$$\left[\frac{\xi_0(t)}{\xi^*(t)} \right]^\alpha \frac{1 - \xi^*(t)}{1 - \xi_0(t)} = \left[\frac{F^*(t)}{F_0} \right]^{\alpha-1}, \quad (7)$$

$$\frac{dM_0(t)}{dt} = F^*(t), \quad (8)$$

$$\frac{d\xi_0(t)}{dt} = \frac{\xi^*(t) - \xi_0(t)}{M_0(t)} F^*(t). \quad (9)$$

Уравнение (6) описывает поток жидкости в пленке к сгустку за счет градиента поверхностного натяжения при увеличении концентрации примеси.

Уравнение (7) описывает преимущественное выпаривание растворителя в нагретой области, приводящее к увеличению концентрации примеси.

Уравнения (8), (9) выражают закон сохранения масс растворителя и примеси.

Условия $M_0(0) = M_0$, $\xi_0(0) = \xi_0$ определяют массу и концентрацию раствора в начальный момент времени.

Решение системы (6)-(9) было получено численными методами.

Результат численного интегрирования представлен на рис. 10. Для расчета были взяты параметры раствора йода в ацетоне. Видно, что процесс разделения идет тем быстрее, чем больше поглощенная мощность. Максимальная мощность, для которой еще существует решение, составляет $P_{\text{крит}} = 0,12$ Вт. Зависимость концентрации от времени носит убывающий экспоненциальный характер, и стремится к нулю с ростом времени проведения процесса. Однако это не значит, что на практике принципиально возможно как угодно хорошо очистить раствор от примеси, продолжая процесс достаточно долго, так как в модели не учитывались процессы, препятствующие разделению. При временах, много больших постоянной времени процесса, то есть при $t \rightarrow \infty$, все величины асимптотически приближаются к своим стационарным значениям. На рис. 10*б* представлена соответствующая зависимость концентрации примеси в сгустке в зависимости от поглощенной мощности при $t \rightarrow \infty$.

Экспериментально концентрация примеси в растворе определялась по оптической плотности смеси на установке, показанной ранее на рис. 6. На рис. 11*а* показано изменение концентрации раствора от времени; видно соответствие с теорией (см. рис. 10*а*). Измерения площади капли (рис. 11*б*)

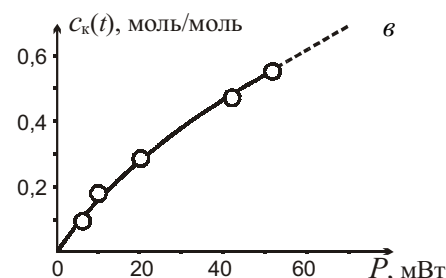
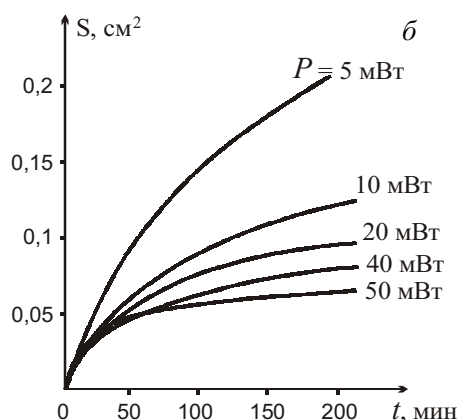
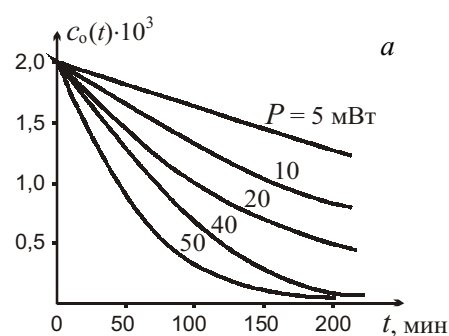
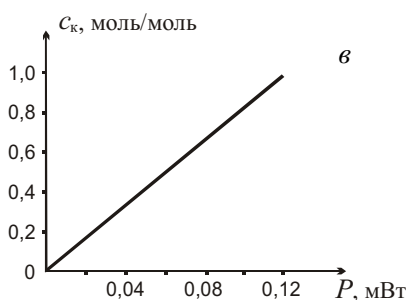
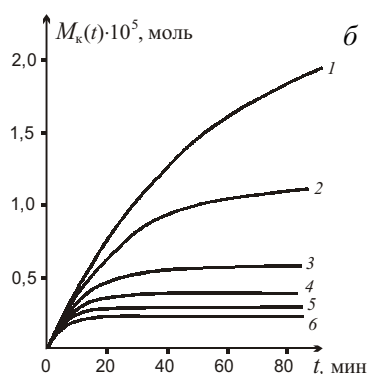
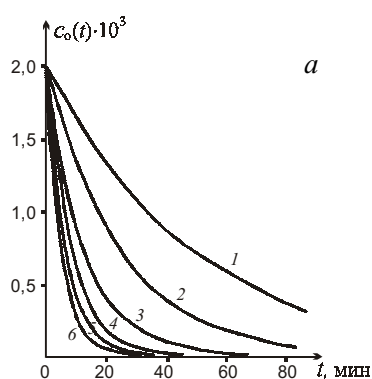


Рис.10. *a* — Изменение концентрации примеси в растворе от времени при различной мощности P лазерного излучения: 1 — 0,01 Вт, 2 — 0,02 Вт, 3 — 0,04 Вт, 4 — 0,06 Вт, 5 — 0,1 Вт. *б* — Изменение во времени массы обогащённой примесью капли при тех же мощностях лазерного излучения. *в* — Предельная (стационарная при $t \rightarrow \infty$) концентрация примеси в капле в зависимости от поглощенной мощности. Расчет.

Рис.11. *a* — Изменение концентрации йода, растворенного в ацетоне, от времени при различных мощностях лазерного излучения; *б* — увеличение площади “аномальной” капли со временем; *в* — концентрация йода в капле в зависимости от мощности лазерного излучения при $t \rightarrow \infty$. Эксперимент.

адекватны расчётам её массы (см. рис.10б). Экспериментально была определена концентрация йода в ступке в зависимости от мощности лазера для $t \rightarrow \infty$, то есть для моментов времени, много больших постоянных времени процесса очистки (рис.11в). В пределах ошибки измерений эта кривая совпадает с теоретически полученной линейной зависимостью концентрации от мощности (см. рис.10в).

Описанная в [15] лазерная левитация газовых пузырьков на вертикальной стенке (пузырёк следует

за лазерным пучком) с очевидностью объясняется описанным выше механизмом проявления КТКН при $d\sigma/dT > 0$, а не абстрактным влиянием лазерного излучения на изотерму расклинивающего давления. Приведённые в той же работе эксперименты по так называемому “лазерному термокапиллярному концентрированию” полностью повторяют наши эксперименты по формированию аномальной капли и, соответственно, с успехом объясняются в рамках описанной нами модели. Подобные структуры

впоследствии наблюдались и другими исследователями [16], хотя они также не давали адекватного объяснения механизмов их образования.

На досуге каждый может наблюдать проявление эффекта КТКН, взяв тонкостенный бокал с хорошим коньяком или крепким вином. Покачав бокал и затем нагревая его стенку пальцем, видно, как под ним на внутренней стороне собирается капля...

Использование явления КТКН для формирования изображения

Для того, чтобы в жидком слое проявилось явление капиллярной термоконцентрационной неустойчивости (КТКН), возьмем слой раствора нелетучего поверхностно-инактивного красителя в летучем прозрачном растворителе на плоской горизонтальной подложке [17-19]. Этот материал подвергают нагреванию светом, прошедшим штриховую мишу с периодом $2d$ (рис. 12).

В силу периодичности и симметрии рассмотрим участок $0 \leq x \leq d$ (рис. 13). Выделим две зоны — неосвещенную ($0 \leq x \leq d/2$) и освещенную ($d/2 \leq x \leq d$) — и будем считать все характеристики жидкого слоя внутри каждой из зон одинаковыми. В процессе экспонирования происходят испарение растворителя из обеих зон и перетекание раствора из одной зоны в другую. Уравнения материального баланса (10)-(13) в этом случае очевидны:

$$\frac{d[M'(t)\xi'(t)]}{dt} = -F(t)\xi(t), \quad (10)$$

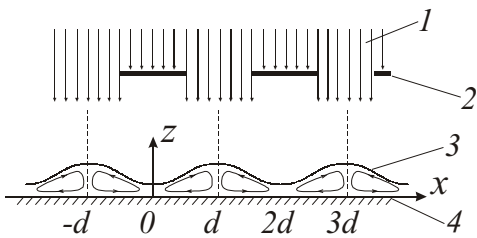


Рис. 12. Схема процесса термической фотографии. 1 — свет; 2 — решётка (мира); 3 — слой жидкости; 4 — подложка.

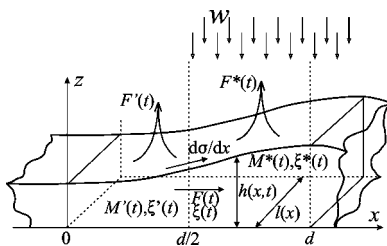


Рис. 13. Схема процессов массопереноса в элементарной ячейке.

$$\frac{d[M^*(t)\xi^*(t)]}{dt} = F(t)\xi(t), \quad (11)$$

$$\frac{dM'(t)}{dt} = -F(t) - F'(t), \quad (12)$$

$$\frac{dM^*(t)}{dt} = F(t) - F^*(t). \quad (13)$$

Можно существенно влиять на основные характеристики данного фотографического метода, обеспечивая различный характер испарения из неосвещенной и освещенной зон [19].

Рассмотрим вначале простейший случай. Теплочувствительный материал (т.е. подложка с жидкой пленкой раствора) находится в замкнутом объеме с насыщенными парами растворителя. Вся энергия светового потока идет на испарение растворителя из освещенной зоны (спектральный диапазон излучения лежит в области сильного поглощения красителя), а испарение из неосвещенной зоны отсутствует:

$$F^*(t) = \frac{wld}{2\lambda}; \quad F'(t) = 0. \quad (14)$$

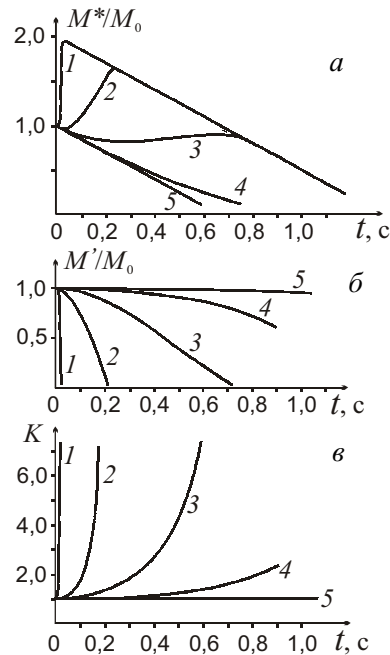


Рис. 14. Зависимость массы раствора в освещенной (а) и неосвещенной (б) зонах, а также контрастности изображения (в) от времени. Начальная толщина слоя $h_0=10^{-3}$ см и концентрация $\xi=0,1$. Интенсивность света $w=1$ Вт/см². Кривые соответствуют элементу изображения $d=0,01$ (1); 0,1 (2); 0,3 (3); 1,0 (4); 10,0 см (5).

Решение находилось численным интегрированием. Одновременно вычислялись значения контрастности изображения K , определяемой как отношение оптических плотностей освещенной и неосвещенной зон. Некоторые результаты расчетов приведены на рис. 14.

Чтобы повысить чувствительность способа и сократить время экспонирования, можно окончательное испарение растворителя обеспечить за счет дополнительного источника энергии. Достичь этого можно различными путями. Допустим, что свето-

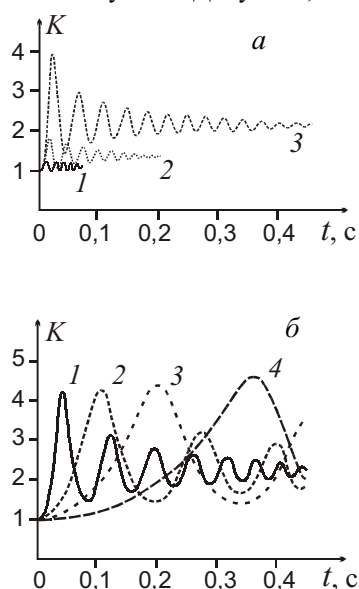


Рис. 15. Изменение контрастности во времени при наличии постоянно действующего потока испарения f . Параметры смеси и начальные условия те же, что и на рис. 14. *а* — элемент изображения $d=0,01$ см; поток испарения $f=10^{-2}$ (1), $3 \cdot 10^{-3}$ (2), 10^{-3} г·см⁻²·с⁻¹ (3); *б* — поток испарения $f=10^{-3}$ г·см⁻²·с⁻¹, кривые соответствуют элементу изображения $d=0,02$ (1); 0,05 (2); 0,2 см (3).

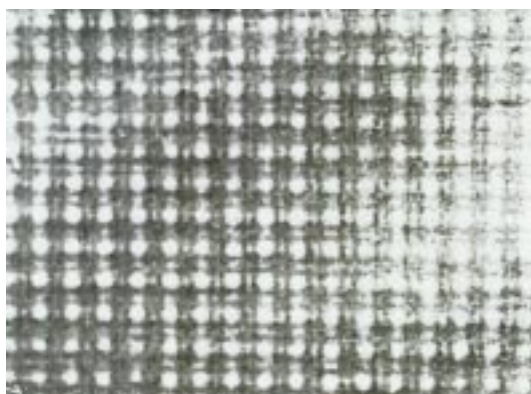


Рис. 16. Дифракционное изображение металлической сетки, освещенной пучком аргонового лазера. Период ячеек сетки 0,2 мм. Чувствительный слой образован пленкой раствора CuBr_2 в этаноле.

чувствительный материал разгерметизирован или нагрет, пары перестали быть насыщенными и растворитель начал свободно испаряться. Тогда условия (14) трансформируются в следующие:

$$F^*(t) = \frac{wld}{2\lambda} + \frac{fld}{2}; \quad F'(t) = \frac{fld}{2}, \quad (15)$$

где f — поток однородного испарения растворителя с единицы площади слоя.

Решение системы (10)-(13) с учётом (15) принципиально отличается от рассмотренного ранее. Процесс формирования изображения приобретает колебательный характер (рис. 15).

Колебания контрастности носят затухающий характер, продолжают до тех пор, пока растворитель полностью не испарится, и происходят около своего среднего значения $K_{\text{ср}} > 1$.

При полном испарении растворителя перераспределившийся краситель образует фиксированное на подложке изображение, позитив с которого может быть получен на обычной фотобумаге (рис. 16). Изображение получается четким, с хорошо проработанными мелкими деталями (разрешающая способность достигала 100-1000 лин/мм и могла быть еще повышена) и достаточно контрастное — в экспериментах контраст в среднем составлял 1,2-1,5 [17,18].

Эффективность предложенного нами способа записи голограмм и дифракционных решёток была впоследствии подтверждена авторами работы [20].

Изучение особенностей конвективного движения жидкого расплава при лазерном легировании

Все экспериментальные данные показывают весьма однородное распределение легирующей добавки по сечению жидкой ванны. Это однозначно указывает на главную роль конвективного массопереноса по сравнению с диффузионным. Конвективные течения в жидкой ванне наиболее наглядно описываются одномерной моделью термокапиллярной конвекции. Она позволяет разумно оценить два наиболее важных параметра легирования, связанные с процессами массопереноса. Во-первых, это характерная скорость движения расплава и степень его перемешивания (число конвективных циклов — оборотов расплава за время существования жидкой ванны). Во-вторых, это степень искажения профиля поверхности легированной зоны (т. е. толщина слоя, который необходимо будет удалить при окончательной, чистовой механической обработке детали). В рамках указанной модели конвекции нами были сделаны соответствующие аналитические расчеты.

Рассмотрим конвекцию в жидкой ванне расплава при лазерном легировании. Расчеты показывают [21], что стационарный профиль скоростей в поперечном сечении в этом случае будет параболическим (16), а глубина рельефа определяется из выражения (17), где $\Delta\sigma$ — разность поверхностных натяжений между сечениями $x=d$ и $x=0$.

$$v_x = v_x^{\max} \left[3\left(\frac{y}{h}\right)^2 - 2\left(\frac{y}{h}\right) \right] = \frac{h}{4\mu} \frac{\partial\sigma}{\partial x} \times$$

$$\times \left[3\left(\frac{y}{h}\right)^2 - 2\left(\frac{y}{h}\right) \right] \approx \frac{h}{4\mu} \frac{\Delta\sigma}{d} \left[3\left(\frac{y}{h}\right)^2 - 2\left(\frac{y}{h}\right) \right], \quad (16)$$

$$\Delta h = \frac{3}{2} \frac{\Delta\sigma}{\rho gh + \frac{\pi^2 \sigma h}{d^2}} =$$

$$= \frac{3}{2} \frac{1}{\rho gh + \frac{\pi^2 \sigma h}{d^2}} \frac{\partial\sigma}{\partial T} \sqrt{\frac{4a\mu d^2 I_0^2}{\lambda^2 h \left| \frac{\partial\sigma}{\partial T} \right|}}. \quad (17)$$

Формула (17) отличается от известного выражения [22] наличием члена, учитывающего лапласово давление. Оценки показывают, что для характерных режимов лазерного легирования этот член значительно больше гравитационного.

В наших исследованиях было показано [23,24], что характер конвективного движения в тонком слое жидкости при локальном нагреве его поверхности лазерным излучением зависит не только от температурных градиентов, но и от наличия в жидкости микропримесей, особенно поверхностно-активных веществ, что может кардинальным образом изменить картину конвекции.

В отсутствие ПАВ реализовывалась известная схема термокапиллярной конвекции (рис.17а, 18а), когда $\text{grad}\sigma$ и течение жидкости на поверхности направлены от центра нагретой и расплавленной зоны к краям. Добавление серы в качестве ПАВ к железу приводило к смене знака у $\text{grad}\sigma$, и в результате капиллярной термоконцентрационной конвекции жидкость в ванне расплава двигалась к центру (рис.17б, 18б). Изменение перепада высот Δh поверхностного профиля и аспектного отношения глубина/ширина легированной дорожки в зависимости от поверхностной концентрации содержащегося в обэмке ПАВ (серы) приведено на рис.19. Использование селена в качестве ПАВ также приводило к изменению характера конвекции (рис.20).

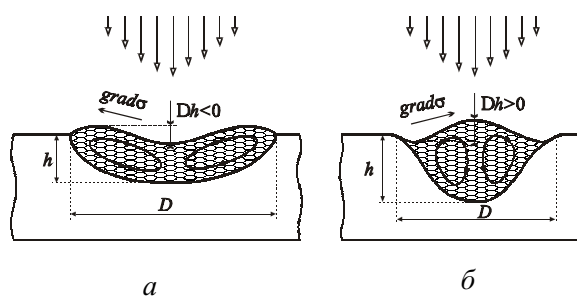


Рис.17. Термокапиллярная (а) и капиллярная термоконцентрационная (б) конвекция в жидкой ванне расплавленного металла при лазерном легировании.

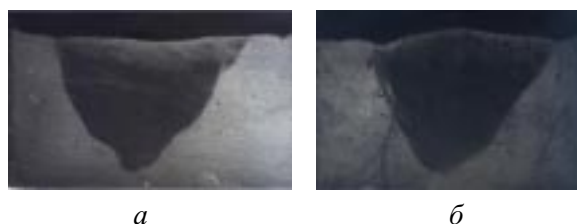


Рис.18. Макрошлифы образцов из армо-железа, проплавленных излучением CO₂-лазера мощностью 1,5 кВт, в отсутствие (а) и при наличии серы в поверхностной обэмке (б).

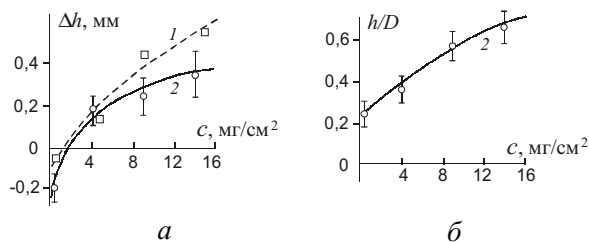


Рис.19. Изменение величины и знака перепада высот Δh (а), и отношения глубины к ширине поперечного сечения (б) в зависимости от поверхностной концентрации c содержащейся в обэмке серы при лазерном легировании армо-железа (1) и стали ШХ-15 (2).

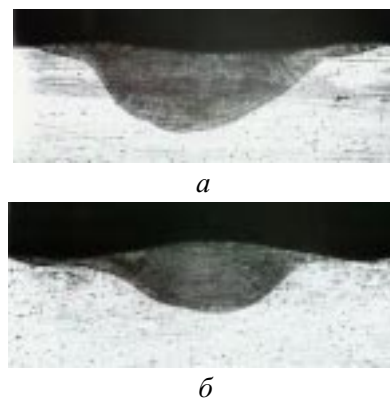


Рис.20. Макрошлифы легированных лазерным излучением дорожек на нержавеющей стали в отсутствие (а) и при наличии (б) селена в качестве ПАВ.

Профили поверхности и формы зон оплава, сформировавшиеся после любого концентрированного нагрева, во многих случаях говорят о реализации явления КТКН при наличии микропримесей ПАВ (см., например, [25]). Вот и вопрос к металлургам о необходимости очень точного контроля содержания некоторых микродобавок в составе ряда сплавов со специальными характеристиками.

Целенаправленное использование ПАВ при создании композиций для легирующих обмазок открывает путь к активному управлению процессами массопереноса и стабилизации параметров модифицированных слоев при лазерном легировании.

Заключение

Капиллярная термоконцентрационная неустойчивость (КТКН) проявляется при любом неизотропном подводе энергии к гетерогенной термодинамической системе, имеющей несколько фаз. Подобная неустойчивость реализуется на границе раздела фаз и вызывает процессы массопереноса, разделения компонентов, появление новых фаз, релаксационные колебания. Это явление особенно ярко проявляется в локальных процессах при взаимодействии лазерного излучения с веществом. Можно предположить, что КТКН должна вносить свою лепту в самые разнообразные процессы в природе; например, совершенно неизученной является область проявления КТКН в биологии, особенно на клеточном и мембранном уровне, и в медицине (вспомним для примера гомеопатию, когда микродозы определённых веществ оказывают лечебное действие). Возможное самопроизвольное перераспределение компонент жидкостей в находящейся в невесомости аппаратуре также может быть вызвано явлением КТКН.

Явление КТКН широко распространено в природе и может находить самые разнообразные сферы практического применения.

Литература

1. Дж.В.Гиббс. Термодинамические работы. М.-Л., Гостехиздат, 1950, 492 с.
2. И.Д.Ван-дер-Ваальс, Ф.Констамм. Курс термостатики, т.1. М., ОНТИ, 1936, 452 с.
3. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., Химия, 1967, 388 с.
4. Майоров В.С. Лазерный нагрев и конвективный массоперенос в слоях жидких растворов. В сб. Лазерная технология, вып.7. Вильнюс. Ин-т физики АН Литвы. Центр лазерной технологии. 1989, с.62-70.
5. Попель С.И., Шергин Л.М., Царевский Б.В., Сайдуллин Р.А., Топорищев А.Г. Температурная зависимость поверхностного натяжения расплавов железо-кислород. Труды ВУЗов РСФСР. Свердловск, Издание УПИ. 1975, вып.2, с.54-59.
6. Жуков А.А., Маслова И.Л. Плотность и поверхностное натяжение расплавов Fe-Sn. Изв. АН СССР. Металлы. 1981, №3, с.36-37.
7. Майоров В.С. Лазерный нагрев и конвективный массоперенос в слоях жидких растворов. В сб. Лазерная технология. Вып.6. Ин-т физики АН Литвы. Вильнюс, 1988, с.237-239.
8. Майоров В.С. Капиллярная термоконцентрационная неустойчивость. Физика и химия обработки материалов. 2001, №6, с.79-86.
9. Maiorov V.S. Capillary thermo-concentration instability and processes of heat and mass transfer in laser technology. VII International Conference "Laser and Laser-Information Technologies: Basic Reseaches and Applications". 22-26 June 2001, Vladimir, Suzdal, Shatura, Russia. Proceedings of SPIE, V.4644, P.207-219.
10. Майоров В.С. Роль капиллярной термоконцентрационной неустойчивости в процессах тепло- и массопереноса при лазерном нагреве гетерогенных сред. Изв. АН, сер. физическая. 2002, т.66, №7, с.985-992.
11. Криндач Д.П., Майоров В.С. Тепловое разделение веществ в двухкомпонентных смесях с помощью лазерного излучения. Тезисы докл. VII Всесоюзной конф. по когерентной и нелинейной оптике (Тбилиси, 25-28 мая 1976), т.2, с.119.
12. Майоров В.С. Разделение жидких смесей на компоненты при тепловом действии непрерывного лазерного излучения. ДАН СССР, 1977, т.237, №5, с.1073-1075.
13. Криндач Д.П., Майоров В.С., Шелухов И.П. Разделение жидких смесей в тонких слоях тепловым действием лазерного излучения. ЖТФ, 1978, т.48, вып.4, с.833-837.
14. Криндач Д.П., Майоров В.С., Сухоруков А.П. Разделение жидких смесей в тонких слоях тепловым действием лазерного излучения. ЖТФ, 1978, т.48, вып.12, с.2553-2558.
15. Суходольский А.Т. Светокапиллярные явления. Изв. АН, сер. физическая, 1986, т.50, №6. с.1095-1102.
16. Бункин И.Ф., Лукьянчук Б.С., Шафеев Г.А. Термодиффузионная неустойчивость и образование структур при лазерном нагреве поглощающих жидкостей. Квантовая электроника, 1985, т.12, №12, с.2391-2393.
17. Безуглый Б.А., Галашин Е.А., Криндач Д.П., Майоров В.С. Способ получения изображения на теплочувствительном материале. А.С. СССР № 957155 от 07.05.82 г. Бюлл. изобр. № 33, 1982 г. (приоритет от 12.04.1978).
18. Безуглый Б.А., Криндач Д.П., Майоров В.С. Получение изображения в жидких пленках с использованием явлений термокапиллярной конвекции. ЖТФ, 1982, т.52, вып.12, с.2416-2418.
19. Майоров В.С. Применение термо-концентрационных капиллярных потоков в термографии. Журнал научной

- и прикладной фотографии и кинематографии, 1984, т.29, №2, с.104-111.
20. Растопов С.Ф., Суходольский А.Т. Применение лазерно-индуцированного эффекта Марангони для записи дифракционных решёток. Квантовая электроника, 1987, т.14, №8, с.1709-1710.
21. Безуглый Б.А., Майоров В.С. Роль поверхностных сил при формировании изображения на тонких жидких пленках. Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии, 1981, №6, с.422-429.
22. Anthony T.R., Cline Y.E. Surface rippling induced by surface-tension gradients during laser surface melting and alloying. J.Appl.Phys., 1977, v.48, No.9, p.3888-3894.
23. Майоров В.С. Использование поверхностно-активных веществ для изменения характера конвекции при лазерном легировании. VII Всесоюзная конф. по взаимодействию оптического излучения с веществом. Ленинград (14-18 марта 1988): ГОИ. Тезисы докладов. с.452.
24. Майоров В.С., Матросов М.П. Влияние поверхностно-активных веществ на гидродинамику лазерного легирования металлов. Квантовая электроника, 1989, т.16, №4, с.806-810.
25. Макара А.М., Савицкий М.М., Кушниренко Б.Н., Варенко Н.И., Мельник А.Д., Ганелин Д.Н., Тощев А.М. Влияние рафинирования на проплавление металла при дуговой сварке. Автоматическая сварка, 1977, №9, с.7-10.