

·激光技术·

低能量密度下飞秒激光烧蚀镍钛形状记忆合金靶材的微观相变行为

唐一波¹, 陈冰², 陈志勇¹, 朱卫华¹, 李月华¹, 王新林^{1,2}

(1.南华大学电气工程学院, 湖南 衡阳 421001; 2.南华大学机械工程学院, 湖南 衡阳 421001)

摘要:运用结合双温模型的分子动力学方法,数值模拟了脉宽为100 fs的超短脉冲激光烧蚀B2结构镍钛形状记忆合金薄膜的作用,研究了较低能量密度下B2结构镍钛形状记忆合金靶材的相变过程。结果表明,超快激光与B2结构镍钛形状记忆合金相互作用时,压力波传播引起了热能的弛豫。脉宽为100 fs,功率密度为20~35 mJ/cm²的激光与靶材作用时,烧蚀产生的压力波在其传播过程中诱导靶材发生了相变,并形成三明治结构。

关键词:分子动力学;相变;飞秒激光烧蚀;B2结构镍钛形状记忆合金

中图分类号:0437;TN249

文献标识码:A

文章编号:1673-1255(2014)-02-0022-05

Microscopic Phase Change of Ni-Ti Shape Memory Alloy Target under Femto-second Laser Ablating

TANG Yi-bo¹, CHEN Bing², CHEN Zhi-yong¹, ZHU Wei-hua¹, LI Yue-hua¹, WANG Xin-lin^{1,2}

(1. Department of Electrical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China; 2. Department of Mechanical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China)

Abstract: Incorporating with molecular dynamics method of two-temperature model, the effect of B2 structure Ni-Ti shape memory alloy film ablated by femto-second laser with 100 fs ultra-short pulse width is simulated in number and the phase transition of the target with lower energy density is researched. The results show that thermal energy relaxation is caused by the propagation of pressure wave when ultra-high speed laser interacts with B2 structure Ni-Ti shape memory alloy. The laser with 100 fs pulse width and 20~35 mJ/cm² power density interacting with the target, the phase change of the target is induced by the pressure wave from ablating process during propagation. And a sandwich structure is formed.

Key words: molecular dynamics; phase change; femto-second laser ablating; B2 structure Ni-Ti shape memory alloy

功能材料维纳器件与结构表现出来的优越性能及其诱人的应用前景,使得功能材料维纳器件与结构制备成为了近年来超快激光微细加工领域的研究热点^[1-3]。镍钛合金因在不同温度下可实现不同微观相结构间的可逆性转换而具备形状记忆功能,被称为形状记忆功能材料,在国防、军事、航空航天、生物医学以及工业等领域有着广泛的应用,镍钛合金制备的维纳器件在医学应用上更是无可替代^[4-5]。然而,镍钛合金的加工具有其特殊性,传

统的加工方法产生的应力及热效应引起的相变区域较大,难以满足其微细加工的要求。因此,积极探索新的较为实用的镍钛合金微细加工方法,对拓展镍钛合金应用具有重要的意义。而超快激光与镍钛合金相互作用的物理过程,是针对镍钛合金特殊物理性能,探索新的较为实用的镍钛合金微细加工方法的理论基础,至关重要。

近年来,国内外学者在超快激光与金属相互作用领域开展了大量的研究工作,Leonid V Zhigilei和Y

收稿日期:2014-03-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目(11174119);南华大学重点学科建设资助项目(NHXX04)

作者简介:唐一波(1988-),男,硕士研究生,主要从事超快激光与金属相互作用方面的研究。

Yamashita 等人的工作表明,热效应以及压应力是靶材蚀除及相变的主要原因^[6-7]。然而,不同材料与超快激光相互作用时,靶材的相变过程及诱因不尽相同。文中从热效应与压应力出发,采用结合双温模型的分子动力学方法数值模拟超快激光与 B2 结构镍钛形状记忆合金相互作用的过程,探讨压力波传播效应及低功率密度下靶材内部的微观相变行为。

1 理论模型

结合双温模型的分子动力学模拟,其实质是将激光与材料的作用耦合到每一个原子,同时结合靶材原子势场,求解靶材原子体系的牛顿运动方程。超快激光与金属相互作用时,金属靶材的非热平衡能量弛豫过程,超出了传统的热传导方程的理论范畴。而双温模型根据超快激光与金属相互作用的物理过程,分别构筑电子、晶格两个热导体体系,较为准确地描述了超快激光与金属相互作用时能量耦合及弛豫过程。其表达式如下

$$\begin{aligned} C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial z} \left(k_e \frac{\partial T_e}{\partial z} \right) - g(T_e - T_l) + S(z, t) \\ C_l \frac{\partial T_l}{\partial t} &= -\frac{\partial}{\partial z} \left(k_l \frac{\partial T_l}{\partial z} \right) + g(T_e - T_l) \\ S(z, t) &= I(t)(1 - R)\alpha \exp(-\alpha z) \end{aligned} \quad (1)$$

式中, C_e , C_l , K_e , g 分别为电子、晶格热容,电子热导率以及电声耦合系数; $S(z, t)$ 为激光光源; R 为材料表面反射率; α 为材料吸收系数; z 轴为激光入射方向; $I(t)$ 为激光光强随时间分布的函数。飞秒激光与金属靶材相互作用时,材料热物性参数对烧蚀结果影响较大^[8],分别对电子热容、电子热导率做如下处理: $C_e(T_e) = C_{e0} T_e$, $k_e(T) = k_{e0} T_e / T_l$, 其中, C_{e0} 是电子热容常量,参数取值见表 1。

表 1 双温模型中 NiTi 形状记忆合金物理参量

名称	参量	数值	来源
电子热容常量	$C_0 (J \cdot m^{-3} \cdot K^{-2})$	67.5	计算值
电子热传导率常量	$k_0 (W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	28	实验值 [14]
电声耦合因子常量	$g_0 (10^{17} \cdot W \cdot m^{-3} \cdot K^{-1})$	46.44	计算值
费米能	$\varepsilon_f (eV)$	6.41	实验值 [15]
材料声速	$c_s (10^3 \cdot m \cdot s^{-1})$	4.84	计算值
体积模量	$B_m (GPa)$	150	实验值 [16]
吸收系数	$\alpha (10^7 \cdot m^{-1})$	4.216	计算值

双温模型与分子动力学结合时,向每个原子施加一个速度均衡力,将吸收的激光能量耦合到靶材原子体系。靶材原子的受力计算如下

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i + u m_i v_i \quad (2)$$

$$F_i = -\nabla_{r_i} E_{\text{total}} \quad (3)$$

$$u = \left(\sum_{k=1}^n g V_N (T_e - T_l) \right) / \left(n \times \sum_i m_i (v_i)^2 \right) \quad (4)$$

式中, m_i , r_i , v_i , F_i 分别为 i 个原子的质量、位置、速度以及势场受力; u 为速度均衡因子; E_{total} 为势能。对于 B2 结构的镍钛形状记忆合金,第二动量紧束缚势 (SMA-TB) 较为准确地描述了其原子势场^[9-10],经计算,选取势函数截断半径 $r_c = 0.42 \text{ nm}$ 。

$$E_{\text{total}} = \sum_i \left\{ \begin{aligned} & \sum_{j \neq i} A_{\alpha\beta} \exp \left[-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right) \right] - \\ & \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{d_{\alpha\beta}} - 1 \right) \right]} \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中, α 和 β 为原子种类; r_{ij} 为原子 i 和 j 之间的距离;参量 $A_{\alpha\beta}$, $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ 的取值由材料原子间结合能、空穴形成能、弹性常量和晶格常量决定; $d_{\alpha\beta}$ 为原子之间的最邻近距离;参数取值见表 2^[13]。

表 2 B2 结构 NiTi 形状记忆合金材料 SMA-TB 势函数参量^[13]

参量	Ni	Ti	Ni-Ti
$A(\text{eV/atom})$	0.104	0.153	0.3
P	11.198	9.253	7.9
Q	1.591	1.879	2.48
$d(\text{nm})$	0.249	0.295	0.260 7
$\xi(\text{eV/atom})$	2.413	2.513	3.002

分析靶材状态的变化时,基于物理理论对模拟结果进行温度、压强统计^[11],表达式如下

$$T_l = \sum_i m_i (v_i)^2 / (3kN) \quad (6)$$

$$p = \rho k_B T_l + \frac{1}{6V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} F_{ij} \cdot r_{ij} \right\rangle \quad (7)$$

模拟对象采用体心立方的 B2 结构镍钛形状记忆合金,靶材厚 90 nm。模拟时,在靶材底部施加压力传输边界条件^[12],横截面施加周期性边界条件。双温方程采用对三角矩阵追赶法进行差分求解,并根据冯诺依曼稳定性判据原理,取时间步长为 0.1 fs,空间步长为 1 nm。牛顿力学运动方程采用

verlet 积分算法计算。模拟在 300 K 的室温下进行, 激光于 1 ps 时刻加载, 整个模拟时间持续 30 ps。

2 计算结果及分析

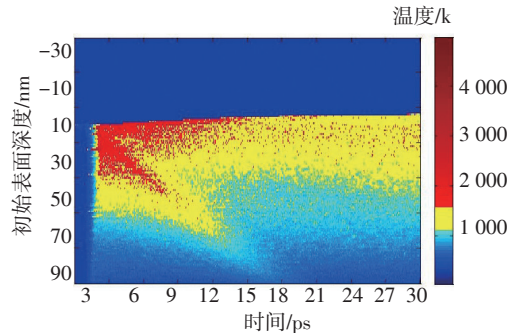
数值模拟时, 选用典型的商用化钛宝石飞秒激光器参数, 脉宽为 100 fs, 中心波长为 800 nm。为探寻飞秒激光与 B2 结构镍钛形状记忆合金相互作用较低能量密度下靶材相变行为, 在参考飞秒激光与单质金属镍相互作用后, 选取明显低于烧蚀阈值的 25~40 mJ/cm² 功率密度范围为模拟区间, 分别计算各能量密度的激光与 90 nm 厚 B2 结构镍钛形状记忆合金靶材相互作用时的温度、压力时空分布以及原子位型。模拟结果显示, 脉宽为 100 fs, 20~35 mJ/cm² 的区间内, 不同参数的激光烧蚀现象基本相似, 其中 100 fs, 35 mJ/cm² 参数条件下的烧蚀现象最为典型。

2.1 热能匀化

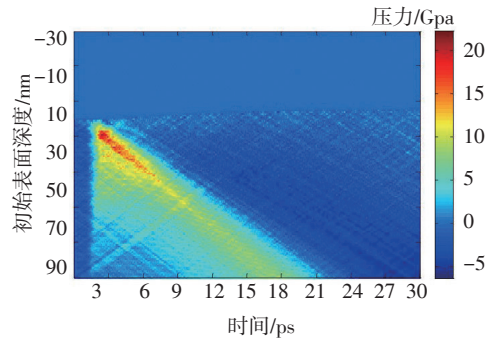
关于超快激光与金属靶材相互作用时靶材热能的传递过程, Y Yamashita 等人的结论是: 电子晶格达到热平衡之前, 热能主要经由电声耦合从自由电子传递至晶格; 电子晶格达到热平衡后, 热能通过电子晶格、热传导继续弛豫^[7]。然而, 靶材的热能匀化过程与机理却因材料的不同而呈现较大的差异。脉宽为 100 fs, 能量密度为 35 mJ/cm² 的飞秒激光与镍钛形状记忆合金靶材相互作用时, 靶材内部温度场、压力场时空分布分别如图 1a, 图 1b 所示。

图 1a 中黄色代表热影响温度 (约为 1 200 °C), 红色代表熔点以上温度, 褐色代表 4 000 °C 以上温度。由图 1a 可得, 激光脉冲加载后, 靶材表层被迅速加热, 并在次表层形成一个极高温区域。3~12 ps 的时间内, 50 nm 以上靶材温度呈“高-低-高-低”夹杂分布, 高温的靶材表层夹杂一个相对较低的“低温”区域。12 ps 以后, 靶材温度分布比较均匀。由图 1b 可得, 激光脉冲作用后, 于靶材表层区域产生一个巨大的压力波, 压力波形成后向下传播并在其传播过程中不断减小。压力波传播时往往伴随着热扰动, 提取原子 Z 方向速度分布, 如图 2 所示。3 ps 时刻, 压力波传播至距靶材表面约 10 nm 处, 8 nm 附近区域原子 Z 方向运动较慢, 靶材被压缩; 而 5 nm 以上及 10~14 nm 区域原子 Z 方向运动较快, 靶材膨胀, 于 15 nm 以上区域形成了无规则膨胀。结合图 1

和图 2 可知, 脉宽为 100 fs, 能量密度为 35 mJ/cm² 的飞秒激光与镍钛形状记忆合金靶材相互作用时, 产生巨大烧蚀压力波与热扰动。压力波携带热扰动传播过程中, 不断引起靶材压缩与拉伸, 靶材温度升高, 热能重新分布, 压力波不断减小。压力波传播过后, 靶材温度分布更加均匀, 表明烧蚀压力波的传播是其热能进行匀化的过程。



(a) 温度场时空分布



(b) 压力场时空分布

图 1 脉宽为 100 fs, 能量密度为 35 mJ/cm² 的激光辐照 B2 结构镍钛合金靶材温度场、压力场时空分布

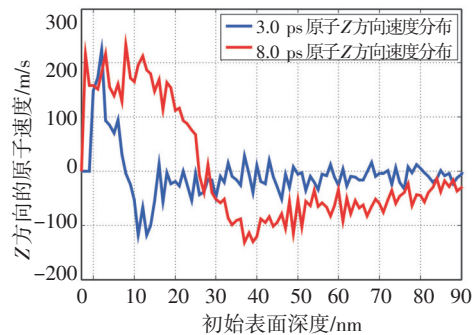


图 2 脉宽为 100 fs, 能量密度为 35 mJ/cm² 的激光辐照 B2 结构镍钛合金靶材原子 Z 方向速度分布

2.2 压力诱导相变

超快激光与金属相互作用时, 靶材的相变行为往往是热效应引起的。然而 Y Yamashita 等人却发

现超快激光与金属铝相互作用时,压力波的传播也诱导金属铝靶材发生了相变^[7]。所以,超快激光烧蚀时,不同材料的相变诱因与微观过程不尽相同。脉宽为100 fs,功率密度介于20~35 mJ/cm²区间的激光与B2结构镍钛形状记忆合金靶相互作用时,其原子位型图都呈现了“非晶-晶体-非晶”类似三明治的结构,把这种相变非相变的夹层结构称之为“三明治结构”。其中100 fs,35 mJ/cm²参数条件下,靶材原子位型图如图3所示(摘取了靶材60 nm以上区域)。

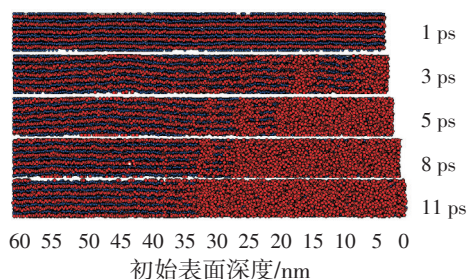


图3 脉宽为100 fs,能量密度为35 mJ/cm²的激光辐照B2结构镍钛合金靶材原子位型图

由图3可得,脉宽为100 fs,功率密度为35 mJ/cm²的激光作用时,3 ps时刻,5 nm以上及10~15 nm区域靶材,原子呈无规则排列,改变了原有微观相结构,发生了相变。5~10 nm区域靶材,原子排列整齐,具有规则性,保持着完整的晶体相;5 ps时,5~10 nm区域靶材的晶体结构消失。11 ps以后靶材内部无“三明治结构”产生。图1中,3 ps时刻,5 nm以上区域的靶材温度较高,在热效应的作用下快速膨胀并发生了熔化。图2中,3 ps时刻时,10~14 nm区域靶材膨胀,8 nm附近区域靶材被压缩。结合图1、图2和图3可知,脉宽为100 fs,功率密度为35 mJ/cm²的飞秒激光与B2结构镍钛形状记忆合金相互作用时,靶材在压力波的作用下发生相变且产生三明治结构。“三明治结构”两端区域相变及膨胀时,吸收了大量的热能,使其中间层暂时避免热影响,保持了完整的晶格结构。压力波传播过后,中间层的晶体结构迅速崩解。由此可知,即便是在低于阈值的超快激光烧蚀下,烧蚀产生的压力波也引起了镍钛形状记忆合金的形变行为,表明超快激光烧蚀镍钛形状记忆合金时,烧蚀压力波极易引起靶材的相变行为。

3 结论

采用结合双温模型的分子动力学的方法,数值

模拟了脉宽为100 fs,能量密度在20~40 mJ/cm²区间的飞秒激光与B2结构镍钛合金相互作用。结果发现,超快激光与B2结构镍钛合金相互作用时,烧蚀产生的压力波传播时引起靶材热能的弛豫,压力波的传播可视作烧蚀时靶材热能均匀化过程;低于烧蚀阈值时,烧蚀产生的压力波诱导了靶材的相变行为并产生了三明治结构。由此可知,使用超快激光对镍钛形状记忆合金加工时,靶材极易在烧蚀产生的压力波作用下发生相变,尤其是在使用低于烧蚀阈值的多脉冲加工时,加工区域烧蚀压力波引起的相变会更加明显。

参考文献

- [1] LIU Chang, LI Feng, MA Lai-peng, et al. Advanced materials for energy storage [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22: E28-E62.
- [2] WANG Xu-dong. Piezoelectric nanogenerators-harvesting ambient mechanical energy at the nanometer scale [J]. *Nano Energy*, 2012, 1: 13-24.
- [3] HUA Ren-zong, ZHOU Min. Sn buffered by shape memory effect of NiTi alloys as high-performance anodes for lithium ion batteries [J]. *Acta Materialia*, 2012, 60: 4695-4703.
- [4] Fu Y, Du H, Huang W, et al. TiNi-based thin films in MEMS applications: a review[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2004, 112(2): 395-408.
- [5] Bansiddhi A, Sargeant T D. Porous NiTi for bone implants: A review[J]. *Acta Biomaterialia*, 2008, 4(4): 773-782.
- [6] Leonid V Zhigilei, Barbara J Garrison. Microscopic mechanisms of laser ablation of organic solids in the thermal and stress confinement irradiation regimes[J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(3): 1281-1298.
- [7] Yamashita Y, Yokomine T, Ebara S, et al. Heat transport analysis of femtosecond laser ablation with full lagrangian modified molecular dynamics[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2006, 27(2): 627-646.
- [8] 王新林, 吴鹤. 热物性参量对飞秒激光烧蚀金属影响的分子动力学模拟[J]. *光子学报*, 2009.
- [9] Lai W S, Liu B X. Lattice stability of some Ni-Ti alloy phases versus their chemical composition and disordering [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, 12(5): L53.
- [10] Li J H, Dai X D, Liang S H. Interatomic potentials of the binary transition metal systems and some applications in materials physics [J]. *Physics Reports*, 2008, 455:1-134.
- [11] Cheng C, Xu X. Mechanisms of decomposition of metal during femto-second laser ablation [J]. *Physical Review B*,

2005(16), 72: 165415.

- [12] Zhigilei V Leonid, Urbassek M Herbert. Pressure-transmitting boundary conditions for molecular-dynamics simulations [J]. Computational Materials Science, 2002, 24: 421-429.
- [13] Li J H. Interatomic potentials of the binary transition metal systems and some applications in materials physics. Physics Reports, 2008, 455(1): 1-134.
- [14] Faulkner M G, Amalraj J J, Bhattacharyya A. Experimental

determination of thermal and electrical properties of Ni-Ti shape memory wires [J]. Smart Mater. Struct., 2000, 9: 632-639.

- [15] Kang Dae-Bok. The bonding of interstitial hydrogen in the NiTi intermetallic compound[J]. Bull Korean Chemical Soc, 2006, 27(12) :2045-2050.
- [16] Yang Z Q, Schryvers D. Electron energy-loss spectroscopy study of NiTi shape memory alloys[J]. Materials Science and Engineering: 2008, 481/482: 214-217.

(上接第16页)

- [4] 佟明.激光快速成形粉料输送系统关键技术研究[D].沈阳:沈阳航空航天大学,2011:25-26.
- [5] 钟敏霖,宁国庆,刘文今,等.激光快速柔性制造金属零件基础研究[J].应用激光,2011,21(2):76-78.
- [6] LIN J M, Steen W M. Design characteristics and development of a nozzle for coaxial laser cladding[J]. Laser Application, 1988, 10(2):55-58.
- [7] Watkins K G, Fearon E. A Method of Layer Height Control in Direct Laser Fabrication of 304L Stainless Steel[C]//2st International Congress on Applications of Lasers and Electro-Optics. Jacksonville, USA, 2003:84-93.
- [8] 张红军,钟敏霖,刘文今,等.高汇聚温度显示激光快速制造同轴送粉喷嘴的研制[J].应用激光,2004,24(6):380-382.
- [9] Sexton L, Byrne G, Watkins K G. Alloy Development by Laser Cladding: an Overview [J]. Journal of laser Application, 2001, 13(1):2-11.
- [10] Lin J M. A simple model of powder catchment in coaxial laser cladding[J]. Optics and Laser Technology, 1999, 31: 233-238.
- [11] 胡晓东,马磊,罗钺,等.激光熔覆同步送粉器的研究现状[J].航空制造技术,2011(9).
- [12] 张正伟,杨武雄,陈铠,等.激光熔覆快速成形技术送粉喷嘴的研制[J].激光杂志,2007,28(1).
- [13] 靳晓曙,杨洗陈,王云山,等.激光三维直接制造和再制造新型同轴送粉喷嘴的研究[J].应用激光,2008,28(4): 266-270.
- [14] Li W B, Engstrom H, Magnusson C. Modelling of the laser cladding process pre-heating of the blown powder material [J]. Lasers Eng, 4: 329-341.
- [15] 路桥潘,张安峰,李涤尘,等.载气式同轴送粉喷嘴的数值模拟及实验研究[J].中国激光,2010,37(12):3162-3167.
- [16] Heng Pan, Frank Liou. Numerical simulation of metallic powder flow in a coaxial nozzle for the laser aided deposition process [J]. J. Mater. Process Technology, 2005, 168(2): 230-244.
- [17] Kreutz E W. Applied Surface Science, 1995, 86:130.
- [18] 吴任东,徐国贤,颜永年.直接金属成形喷射技术[J].机械设计,2005,22(1):5-7.
- [19] Hu Y P, C W, Mukherjee K. Development of a new laser cladding process for manufacturing cutting and stamping dies [J]. Journal of Materials Science, 1998, 33:1287-1292.
- [20] 王维,才磊,杨光,等.激光熔覆同轴送粉喷嘴研制[J].中国激光,2012,39(4).
- [21] 朱银峰,王云山,杨洗陈,等.用于激光快速制造的三维送粉头的设计[J].应用激光,2005,25(4).
- [22] 肖荣诗,张正伟,杨武雄,等.一种激光制造同轴送粉头[P].中国,200520128123.X. 2007-2-14
- [23] 邢飞,张翼飞,宫铭辉,等.一种气帘保护式三维同轴激光送粉头[P].中国,200810012652.1. 2012-2-10.
- [24] 田凤杰.卸载式激光同轴送粉喷嘴的研制[J].中国机械工程,2011,22(19).
- [25] Vanon D Pratt, Hamilton, Paul J E Monson, et al. Single Point Powder Feed Nozzle for Use in Laser Welding: United States, 846, 506[P]. 1993-9-14.
- [26] Stephen Aleshin, Cincinnati Ohio. Coaxial Point Powder Feed Nozzle: United States, 339, 388[P]. 1996-1-23.
- [27] Heng Pan, Todd Sparks, Yogesh D Thakar. Journal of Manufacturing Science and Engineering, 2006, 128: 541-553.
- [28] Guijun Bi, Schurmann Bert, Gasser Andres, et al. Development and qualification of a novel laser-cladding head with integrated sensors[J]. 2007, 47(3):555-561.
- [29] Brandt M, Scott D A, Emms S B. Laser cladding with pulsed Nd:YAG laser optical fibers[J]. Journal of Laser Applications, 1997, 9(2):67-75.
- [30] 杨洗陈,雷剑波,王云山,等.Nd:YAG激光和CO₂激光熔覆性能比较研究[J].天津工业大学学报,2003,22(5).
- [31] 张魁武.国外激光熔覆设备[J].金属热处理,2002,27(7).
- [32] 闫松江,张海鸥,王桂兰,等.等离子熔积直接制造容积式送粉系统设计[J].华中科技大学学报,2006,34(11).
- [33] QI Le-hua, ZENG Xiang-hui, ZHOU Ji-ming. Stable micro-feeding of fine powders using a capillary with ultrasonic vibration[J]. Powder Technology, 2011, 2(14):237-242.