ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

С.В. Васильев, А.Ю. Иванов, В.А. Лиопо, А.Л. Ситкевич Гродненский государственный университет им. Я. Купалы, ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, ion_ne@mail.ru

Методом рентгеновской дифрактометрии обнаружено изменение кристаллической структуры ряда металлов (Cu, Al, Ag) в зоне воздействия на их поверхность лазерного излучения с плотностью потока 10⁴ – 10⁵ Вт/см². Показано, что при действии лазерного излучения на поверхность металлических образцов их кристаллическая структура меняется в облученной зоне с кубической гранецентрированной на искаженную (имеющую форму параллелепипеда, отличную от куба). Обнаруженный эффект может быть связан с анизатропностью теплового расширения металла. Сделано предположение о связи обнаруженного эффекта с возникновением значительных микронапряжений в зоне быстрого анизотропного нагревания металлов. При температуре ~ 300 К структура металлов в течении ~ 30 дней релаксирует к исходной.

Ключевые слова: лазерное излучение; рентгеновская дифрактометрия; изменение кристаллической структуры; релаксация.

METALS CRISTALLINE STRUCTURE CHANGE AFTER THEIR LASER TREATING

S.V. Vasiliev, A.Yu. Ivanov, V.A. Liopo, A.L. Sitkevich Kupala Grodno State University, 22 Ozheshko Str., 230023 Grodno, Belarus, ion_ne@mail

The changes of crystalline structure of some metals (Cu, Al, Ag) in the zone of action on metal surface of laser radiation with flux density $10^4 - 10^5$ W cm⁻² was detected by means of x-ray difractometry. It was shown that after laser treating of the surface of metal samples their crystalline structure in the irradiated zone changed from cubic facet-centalized to distorted (having the form of parallelepiped different from cub). This effect can be connected with the anisotropy of heat broadening of metal. The supposition about the connection of the detected effect with the appearance of sufficient micro-stresses in the zone of fast heating of metals was made. At the temperature ~ 300 K the structure of metals during ~ 30 days returns to the initial.

Keywords: laser radiation; fast holographic filming; x-ray difractometry; changes of crystalline structure; relacsation.

Введение

Среди различных способов упрочнения материалов широко и эффективно используется их обработка лазерными импульсами различной длительности и мощности. При этом наблюдается четко выраженное изменение ряда физических свойств материалов. Например, при лазерной обработке многих металлов их твердость может увеличиваться на 10 - 30 %. При этом не наблюдается ни изменение состава вещества, ни, как правило, выраженных фазовых переходов 1-го рода. Объяснения таких изменений следует искать в особенностях протекания процесса изменения структуры вещества, прошедшего лазерную обработку. Поскольку лазерное излучение может иметь не только различную плотность потока, но и обладать сложной пространственной, временной, а в ряде случаев и спектральной структурой, его воздействие на облучаемый объект может быть не только тепловым (энергетическим), но и приводить к разнообразным селективным физическим и физико-химическим процессам. Это позволяет управлять некоторыми явлениями в твердых телах путем надлежащего выбора и целенаправленного изменения параметров воздействующего на образец лазерного излучения. Одним из таких процессов, вызывающим большой интерес, является изменение кристаллической структуры материалов в ходе и после их лазерного облучения. Необходимость изучения данного явления обусловлена тем, что механические, электрические, магнитные, оптические свойства твердых тел во многом определяются именно микроструктурой вещества.

В наши дни подробно изучены и описаны в научной литературе структурно-фазовые изменения в сталях и железосодержащих сплавах. Изменения в «чистых» (одноатомных) металлах менее изучены.

Целью настоящей работы является изучение изменения и релаксации структуры ряда металлов (Cu, Al, Ag), подвергшихся воздействию лазерного излучения с плотностью потока $10^4 - 10^5$ Вт/см², а также объяснение обнаруженных структурных изменений.

Методика исследований

В качестве источника воздействующего излучения использовался лазер ГОР-100М (длина волны излучения 0.69 мкм), работавший в режиме свободной генерации, что позволяло получать импульсы длительностью ~ 1.2 мс с энергией, варьировавшейся в пределах от 5 до 50 Дж. Апертура пучка лазерного излучения ограничивалась диафрагмой, изображение которой при помощи фокусирующей системы строилось на поверхности облучаемого образца. В качестве фокусирующих использовались как однолинзовые, так и двухлинзовые системы, что позволяло получать на поверхности металла зону облучения с резкими краями и варьировать ее диаметр от 2 до 5 мм, что обеспечивало изменение плотности потока излучения q от 10⁴ до 10⁶ Вт/см². Часть лазерного излучения (~ 5

13-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 30 сентября - 3 октября 2019 г., Минск, Беларусь 13th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus %) направлялось передней гранью стеклянного клина в измеритель энергии ИМО-2Н, входной зрачок которого был расположен в фокальной плоскости линзы. Отраженное задней гранью клина излучение направлялось на коаксиальный фотоэлемент ФЭК-14, сигнал с которого подавался на вход осциллографа С8-13 и использовался для регистрации временной формы лазерного импульса.

Для определения структурных изменений образцов из металла (сплошные поликристаллические), в равновесном состоянии имеющих кубическую гранецентрированную кристаллическую решетку, до и после воздействия лазерного излучения, использовался рентгеновский дифрактометр ДРОН-2.0. В дифрактометре использовалось излучение линии K_{α} от трубки с медным антикатодом, фильтрованное никелевым стандартным фильтром на длине волны 154.050 пм.

Результаты и их обсуждение

Рентгеновские дифрактограммы образцов из меди, алюминия и серебра, полученные до и после его обработки лазерным излучением с плотностью потока от 10⁴ до 10⁵ Вт/см², при которых визуально не наблюдалось плавления или разрушения облучаемой зоны металла, существенно отличаются. Поскольку полученные отличия явно выходят за пределы экспериментальной погрешности, они, на наш взгляд, заслуживают обсуждения.

Поскольку исследуемые образцы металлов являются простыми веществами, то их можно отнести к структурному типу меди (типу А1). Этот структурный тип относится к пространственной группе Fm3m и обладает кубической гранецентрированной (ГЦК) элементарной ячейкой, т.е. описывается одним параметром a = b = c, так как все угловые параметры известны: α = β = γ. Расположение атомов в структурном типе меди соответствует кубической (трехслойной) плотнейшей шаровой упаковкеодинаковых атомов. Координационное число каждого 12, координационный полиэдратома _ кубооктаэдр. Как известно, для решеток с такой структурой характерно наличие в узлах атомов и ионов, образованных за счет отрыва электронов. Взаимодействие между атомами в кристалле не ограничивается только ближайшими соседями, оно может распространяться на значительно большие расстояния (вплоть до всего кристалла в целом). В связи с этим энергию кристаллической решетки можно считать состоящей из кинетической энергии электронов проводимости и потенциальных энергий взаимодействия атомных остовов с электронами проводимости, а также из энергии других видов взаимодействия между атомными остовами. Таким образом, минимума энергии можно достигнуть при условии равновесия кристалла, т.е. равенства нулю всех сил, действующих на кристалл. Согласно методике [1] нами были рассчитаны энергии кристаллической решетки исследуемых образцов:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{N}_{\mathrm{A}} \alpha \mathbf{e}^2}{\mathbf{a}_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right), \qquad \qquad 1)$$

где N_A – число Авогадро, α – константа Маделунга, n – параметр, зависящий от сжимаемости кристалла.

В таблице 1 приведены результаты обработки рентгеновских дифрактограмм AI, Cu, Ag до и после их лазерного облучения.

Таблица 1. Сравнение рентгенограмм металлов до (1) и после (2) облучения: $\overline{a}_{,a_{\min}}, a_{\max}$ – среднее, наименьшее и наибольшее значения параметров ячейки, определенных по всем рефлексам (в Å), Е – энергия решетки (в Дж), Δ E=E₂-E₁ – разница энергий

Table 1. Comparison of radiographs of metals before (1) and after (2) irradiation:, $\overline{a}_{,,a_{min}}, a_{max}$ - mean, smallest and largest values of cell parameters determined for all reflections (in Å), E - lattice energy (in J), $\Delta E = E_2 - E_1 - energy$ difference

	ā	a_{\min}	$a_{\rm max}$	E*10 ⁻⁵	Δ E*10 ⁻⁸
Al (1)	4.041	4.036	4.046	4.483	3.331
Al (2)	4.038	4.020	4.059	4.486	3.331
Cu (1)	3.597	3.589	3.605	5.036	-4.197
Cu (2)	3.600	3.587	3.325	5.032	-4.197
Ag (1)	4.086	4.082	4.090	4.434	-1.085
Ag (2)	4.087	4.072	4.105	4.433	-1.085

Из таблицы 1 следует, что распределения параметров элементарных ячеек металлов до и после лазерного облучения достаточно сильно отличаются друг от друга. Видно, что у всех взятых в качестве примера металлов (Al, Cu, Ag) после лазерного облучения среднее значение параметра ячейки изменяется незначительно, но увеличивается разброс значений этих параметров, определенных по различным рефлексам, и увеличивается среднеквадратичное отклонение значений параметров от среднего. Полученные результаты говорят о том, что в результате воздействия лазерного излучения на исходные образцы их кристаллическая структура изменилась.

Нами проведен расчет корреляционных составляющих функций радиального распределения атомной плотности [13]. Эти функции в качестве примера приведены для кристаллов меди на рисунке 2. Видно, что первые три максимума для необлученного кристалла соответствуют теоретическим значениям для межатомных векторов (для меди a = 3,62 Å), хотя их высоты (площади) отличаются от теоретических. Размытие максимумов обусловлено тем, что мы рассматриваем не моно, а поликристалл, что и приводит к большему разбросу параметра u по сравнению с идеальными значениями.

Для облученных образцов наблюдается не только размытие, но и расщепление распределения (рис. 1). Аналогичные результаты были получены для Al и Ag.

¹³⁻я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 30 сентября - 3 октября 2019 г., Минск, Беларусь 13th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus



Рис. 1. Корреляционные функции *P* (*u*) для медных образцов (1) – до облучения; (2) – после лазерного облучения с $q \sim 5 \times 10^5$ Вт/см²

Fig. 1. Correlative functions P (u) for cupper samples (1) – before irradiation, (2) – after laser irradiation with $q\sim5\times10^5$ W/cm²

Полученные результаты свидетельствуют, что после воздействия лазерного излучения на металлы в зоне облучения кристаллическая структура характеризуется искажениями кубической гранецентрированной решетки, т.е. элементарная ячейка принимает форму параллелепипеда, отличного от куба.

По нашему мнению, механизм подобной трансформации может быть следующим. В наших условиях временная форма импульса представляет собой хаотический набор пичков длительностью ~ 1 мкс каждый. Как показывают расчеты, подобные приведенным в [2], каждый такой пичок вызывает увеличение в течении ~ 1 мкс температуры на поверхности пятна фокусировки лазерного излучения на несколько сот К (для меди около 150 К).

Поскольку основная масса металлического образца не нагрета, тепловое расширение облученной зоны происходит в основном в направлении лазерного луча. Остывание нагретой зоны также происходит достаточно быстро] (~ за 1 мкс для меди [2]), т.е. до начала действия на образец следующего пичка лазерного излучения. За это время искаженная форма деформированной зоны облучения не успевает восстановиться, т.е. форма облученной зоны «замораживается». Эффект может усиливаться внутренним напряжением в облученной зоне в ходе формирования в металлическом образце акустических волн.

Все это наряду с локальным нагревом может привести к тому, что кубическая ячейка в кристаллах с точечной группой m3m может искажаться, причем увеличение размера ячейки в области облучения происходит в перпендикулярном и, в меньшей степени параллельном поверхности поликристалла направлениях. Возникающие механические микронапряжения могут приводить также к изменению (гофрировке) микрорельефа поверхности облученного образца, что наблюдалось в ряде случаев методом атомно-силовой микроскопии.

Поскольку искаженная кубическая кристаллическая структура не является для рассматриваемых металлов равновесной, при комнатной температуре (~ 300 K) наблюдается релаксация, т.е. трансформация кристаллических ячеек к равновесным – кубическим гранецентрированным, что находит свое отражение в приближении рентгеновских дифрактограмм и корреляционных функций (рис.1) к исходным (полученным для необлученных образцов).

Заключение

Проведенные иссследования показали, что при действии лазерного излучения на поверхность ряда металлов (Cu, Al, Ag) их кристаллическая структура меняется в облученной зоне с кубической гранецентрированной на искаженную (имеющую форму параллелепипеда, отличную от куба). Обнаруженный эффект может быть связан с анизатропностью теплового расширения металла. При температуре ~ 300 К структура металлов в течении ~ 30 дней релаксирует к исходной.

Библиографические ссылки

- Жданов Г.С. Лекции по физике твердого тела: Принципы строения, реальная структура, фазовые превращения. Москва: Изд-во МГУ; 1988. 231 с.
- Босак Н.А., Васильев С.В., Иванов А.Ю. и др. Особенности формирования кратера на поверхности металла, облучаемого повторяющимися лазерными импульсами. Квантовая электроника 1999; 27(1): 69-72.

References

- Zhdanov G.S. Lektsii po fizike tverdogo tela: printsipi stroeniya, rewalnaya struktura, fazovie prevrascheniya. [Lections on physics of solids: principles of grit, real structure, phase transformations]. Moskow: Izd. MGU; 1988. 231 p. (In Russian).
- Bosak N.A., Vasiliev S.V., Ivanov A.Yu. at al. Osobennosti formirovaniya kratera na poverhnosti metalla, obluchaemogo povtoryayuschimisya lasernimi impulsami [Peculiarities of crater formation on the surface of metal irradiated by repeating laser pulses]. *Kvantovaia Elektronika* 1999; 27(1): 69-72. (In Russian).

13-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом», 30 сентября - 3 октября 2019 г., Минск, Беларусь 13th International Conference "Interaction of Radiation with Solids", September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus