

УДК 535.21+539.25/27+538.911

ГОМОЛОГИЧЕСКОЕ ИСКАЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Е. Ю. Тарасова¹, С. И. Кузнецов¹

Методом рентгеновской дифрактометрии установлено, что в условиях неравновесного лазерного нагрева происходит искажение кристаллической структуры алюминия, выраженное в понижении симметрии решетки. Предложен способ описания наблюдаемых искажений, основанный на переходе к новой элементарной ячейке. Показано, что искаженную кристаллическую структуру алюминия можно описать, используя переход от гранецентрированной кубической к моноклинной объемно-центрированной ячейке. Определены параметры элементарной ячейки алюминия после лазерного воздействия (для установки осей моноклинной объемно-центрированной решетки): $a = 0.2870$ нм, $b = 0.2860$ нм, $c = 0.4060$ нм, $\beta = 90.013^\circ$.

Особенности воздействия лазерного излучения на вещество и специфика протекающих при этом физико-химических процессов приводят к формированию микроструктур, отличных от структур, получаемых в равновесных условиях. В зависимости от природы материала и параметров лазерного воздействия обычно отмечаются следующие структурные изменения: наведение или отжиг дефектов, появление микроискажений решетки, уменьшение блоков субзеренной структуры или рекристаллизация в крупные бездефектные зерна, стабилизация высокотемпературных фаз. Наиболее полно влияние лазерного излучения на микроструктуру изучено для железосодержащих сплавов [1] и полупроводников [2, 3] в силу их большого практического значения.

¹Самарский филиал Физического института им. П.Н. Лебедева РАН, Самара, 443011 Россия.

Влияние концентрированных потоков энергии на структуру чистых материалов исследовано значительно меньше, но и в этом случае наблюдается появление заметных искажений кристаллической структуры материала после облучения. Так, импульсное лазерное воздействие на поверхность чистых поликристаллических металлов – алюминия, меди и серебра – вызывает искажение кристаллической структуры [4]. Представленные в работе [4] экспериментальные результаты можно трактовать как тетрагональное или ромбическое искажение исходной кубической ячейки, при этом величина искажений случайна для отдельных зерен или слоев атомов в зерне, и наблюдаемое искажение можно описать лишь средним изменением Δd величины межплоскостного расстояния d .

Кроме отмеченных выше дефектов и микроискажений кристаллической структуры, появляющихся в результате неравновесного нагрева, в принципе возможен еще один тип искажений – искажение, приводящее к понижению симметрии кристалла. На рентгеновских дифрактограммах такое искажение должно проявляться либо в появлении дополнительных рефлексов, либо, при малых искажениях, в делении исходного рефлекса на мультиплет близко лежащих линий.

Для определения типа искаженной кристаллической структуры в таких случаях может быть применена теория гомологии кристаллов, изначально разработанная как метод индирования рентгенограмм кристаллов низших сингоний [5]. В чистых металлах и сплавах подобные структурные изменения ранее не фиксировались.

Надо отметить, что искажения, приводящие к изменению симметрии кристалла, неизбежно происходят на фоне образования других типов дефектов, поэтому их регистрация может быть весьма затруднительна, так как “традиционные” дефекты упаковки приводят к уширению, смещению положения и изменению амплитуды рефлексов на рентгенограммах [6].

Определение типа искажения решетки проще всего осуществить в случае чистых металлов, имеющих хорошо изученную кристаллическую структуру без полиморфных превращений.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния лазерного воздействия на кристаллическую структуру алюминия и определении типа искажения решетки методом рентгеноструктурного анализа.

Методика эксперимента. Надежное определение методом рентгеноструктурного анализа типа искажения кристаллической структуры, приводящего к изменению симметрии, возможно, если количество случайных дефектов упаковки, образующихся при

лазерном воздействии, относительно невелико. В идеале, лазерная обработка материала должна проводиться в режиме отжига дефектов. Увеличение количества случайных дефектов при лазерной обработке материала вызывается термическими напряжениями и большим градиентом температур в зоне нагрева. Поэтому в экспериментах желательно использовать не сплошной поликристаллический материал, а порошок металла. В настоящей работе использовался порошок алюминия с размером частиц 35 мкм.

Слой порошка общей толщиной 8 мм обрабатывался лазерным пучком в режиме сканирования со скоростью 4.5 мм/с, интенсивность излучения на поверхности материала составляла 250 Вт/см². Источником излучения служил непрерывный YAG:Nd-лазер (длина волны излучения 1.06 мкм, мощность излучения 40 Вт). Для исключения влияния атмосферного кислорода обработка порошка проводилась в защитной камере в среде аргона.

При выбранных режимах воздействия осуществлялось сплавление частиц порошка в слое толщиной примерно 1 мм без перемешивания обрабатываемого материала.

Определение структуры полученных образцов осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа. Запись дифрактограмм проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в нефильтрованном CuK_α - и CuK_β -излучении, скорость съемки 1/8 град/мин. Для надежного деления мультиплета близко лежащих линий ширина горизонтальной щели на входе детектора выбиралась равной 0.1 или 0.25 мм в зависимости от интенсивности рентгеновской линии.

Использование CuK_α - и CuK_β -излучений обусловлено тем, что излучение CuK_β представляет собой дублет α_1 - α_2 линий. Поэтому каждая линия мультиплета удваивается, некоторые рефлексы могут накладываться друг на друга, что затрудняет точное определение количества линий в мультиплете и их положения. С другой стороны, линия излучения CuK_β хоть и одиночная, но интенсивность ее в пять раз ниже интенсивности CuK_α , и достаточно четкую дифракционную картину можно получить не для всех рефлексов.

Каждый мультиплет снимался по несколько раз на CuK_α - и CuK_β -излучениях, межплоскостное расстояние для каждой линии мультиплета определялось как среднеарифметическое по серии из 5–8 измерений.

Результаты и обсуждение. Рентгеноструктурный анализ показал, что исходный порошок Al имеет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру с параметром ячейки $a_0 = 0.4048$ нм. На рис. 1 показана форма линии (111) алюминия до и после обработки лазерным излучением.

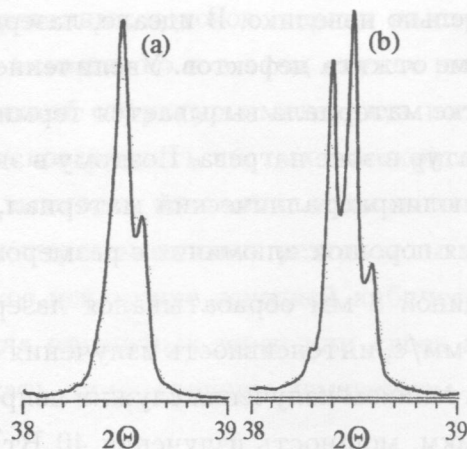


Рис. 1. Линия (111), полученная на излучении $\text{CuK}\alpha$: (a) – порошок алюминия до лазерной обработки; (b) – после лазерной обработки.

Видно, что после лазерной обработки алюминия дублет α_1 – α_2 линий разделился на мультиплет узких, близко расположенных дифракционных пиков.

Согласно [5] кристаллы с низкой симметрией можно рассматривать как искажения одной из решеток высшей сингонии – ГЦК, объемно-центрированной кубической, примитивной кубической или гексагональной плотноупакованной. Для точного описания такого искажения необходимо представить исходную неискаженную ячейку во всех ее возможных установках. Переход к новой установке в неискаженной кубической или гексагональной ячейке формально сопровождается увеличением количества индексов hkl , которые могут быть приписаны одному рефлексу на дифрактограмме исходного материала. При искажении решетки вместо одиночных рефлексов появляются группы линий, соответствующие различным значениям d . В зависимости от типа искажения решетки и индексов исходного рефлекса число этих линий различно. Метод гомологии, разработанный для индентификации дифрактограмм, заключается в выделении на них групп линий в соответствии с типом искажения исходной решетки и присваивании им соответствующих индексов hkl .

В настоящей работе решалась обратная задача – по числу линий в мультиплете на дифрактограмме Al, обработанного лазерным излучением, определялся тип искажения и параметры искаженной решетки.

По результатам съемки на $\text{CuK}\beta$ -излучении получены следующие количества линий в мультиплетах: (111)–3; (200)–2; (220)–3; (311)–минимум 4 (точное количество линий определить невозможно, так как рефлексы накладываются друг на друга); (222)–3.

Нужно отметить, что интенсивности линий в мультиплете различны, поэтому экспериментально наблюдаемое число линий может быть меньше теоретически предсказываемого. Для первых пяти рефлексов ГЦК решетки количество линий при различных видах искажения приведено в табл. 1 [5, 7].

Т а б л и ц а 1

Количества линий в мультиплетах при различных видах искажений

N типа искажения	Сингония	Число линий на дифрактограмме				
		111	200	220	311	222
1	тетрагональная	1	2	2	2	1
2	тригональная	2	1	2	3	2
3	ромбическая	2	2	3	4	3
4	ромбическая	1	3	3	3	1
5	моноклинная	2	3	4	6	2
6	моноклинная	3	2	4	7	3
7	триклинная	4	3	6	12	4

Согласно табл. 1, наиболее вероятный тип искажения решетки Al после лазерного воздействия – моноклинный (N 6).

Для описания моноклинного искажения в рассматриваемом случае можно использовать базоцентрированную моноклинную либо объемно-центрированную тетрагональную установки исходной ГЦК решетки. И хотя объемно-центрированная моноклинная ячейка, образуемая после искажения тетрагональной объемно-центрированной, не является стандартной ячейкой Бравэ, авторы работы [7] рекомендуют пользоваться именно этой нестандартной установкой, так как для нее наблюдается наименьшее отклонение от ортогональности осей, что существенно облегчает процедуру индцирования.

Переход от кубической гранецентрированной установки $h_0k_0l_0$ к тетрагональной объемно-центрированной hkl можно записать, используя матрицу перехода [7]:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Определитель матрицы перехода (равный 1/2) показывает, во сколько раз изменится объем элементарной ячейки при переходе к новой установке. Направления базовых векторов и вид тетрагональной объемно-центрированной ячейки приведены на рис. 2.

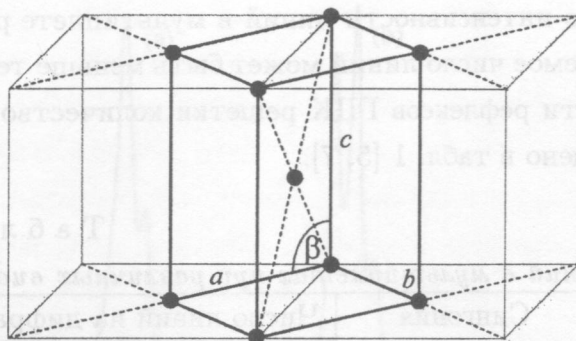


Рис. 2. Тетрагональная объемно-центрированная установка ГЦК решетки.

Параметры неискаженной элементарной ячейки алюминия в тетрагональной установке: $c = a_0$, $a = b = \frac{a_0}{\sqrt{2}}$, $\beta = 90^\circ$; $a_0 = 0.4048$ нм.

Конкретный набор hkl для каждого типа искажения и каждой линии исходной решетки может быть получен из уравнения (1), используя методику, описанную в работах [5, 7].

Уравнение, связывающее межплоскостные расстояния с параметрами элементарной ячейки для моноклинной решетки имеет вид:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}, \quad (2)$$

где d – величина межплоскостного расстояния; a, b, c, β – параметры моноклинной решетки; h, k, l – индексы рассеивающей плоскости.

Поскольку в нашем случае угловые расстояния между линиями в мультиплете малы (рис. 1), то, соответственно, мало искажение решетки, то есть в первом приближении можно считать, что $\beta \approx 90^\circ$ и $\sin \beta \approx 1$. Тогда из экспериментальных значений d линий мультиплетов (002), (020), (101) + (10 $\bar{1}$), используя уравнение (2), можно получить первое приближение для значений a, b, c . Для дальнейшего уточнения всех четырех параметров моноклинной ячейки использовался метод наименьших квадратов. Численно перебирая возможные значения a, b, c, β , по уравнению (2) рассчитывали $d_{\text{теор}}$ и вычисляли минимальное среднеквадратичное отклонение S_d от экспериментально полученных значений $d_{\text{экс}}$:

$$S_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_{\text{экс}}^i - d_{\text{теор}}^i)^2}{n}}, \quad (3)$$

где $n = 12$ – число анализируемых дифракционных линий. Результаты индирования дифрактограмм представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Результаты индуцирования дифрактограмм

Al кубический			Al моноклинный		
hkl	d , нм	l , %	hkl	d_{exp} , нм	d_{theor} , нм
111	0.2337	100	$10\bar{1}$	0.2347	0.2346
			101	0.2343	0.2342
			011	0.2338	0.2338
200	0.2024	43	002	0.2029	0.2029
			110	0.2025	0.2026
220	0.1432	24	$11\bar{2}$	0.1443	0.1443
			200	0.1433	0.1436
			112	0.1433	0.1435
			020	0.1432	0.1430
311	0.1221	23	$10\bar{3}$	0.1225	0.1225
			103	0.1223	0.1223
			$12\bar{1}$	0.1221	0.1221
			121	0.1220	0.1220

Полученные параметры моноклинной кубической ячейки обработанного лазерным излучением Al: $a = 0.2870$ нм, $b = 0.2860$ нм, $c = 0.4060$ нм, $\beta = 90.013^\circ$ при $S_d = 0.0001$ нм.

Отметим также, что разделить близко лежащие линии на дифрактограмме мультиплета было возможно вследствие малой ширины рефлексов. Малая ширина линий, в свою очередь, указывает на происходящий в процессе лазерного воздействия отжиг дефектов в обрабатываемом материале.

Появление гомологического искажения кристаллической структуры может быть вызвано образованием упорядоченного раствора кислорода в алюминии, поскольку гранулы порошка покрыты тонкой оксидной пленкой. Однако искажение решетки может быть вызвано и особенностями кристаллизации из расплава в условиях лазерной обработки порошка. Для определения конкретного механизма деформации решетки необходимо проведение дополнительных исследований.

Таким образом, в результате рентгеноструктурного анализа обнаружено появление мультиплетов линий на дифрактограммах порошкового алюминия, обработанного лазерным излучением.

Показано, что появление мультплетов вызвано искажением кристаллической структуры исходного кубического гранецентрированного алюминия. Предложен способ описания наблюдаемых искажений, основанный на переходе к новой элементарной ячейке. Показано, что искаженную кристаллическую структуру алюминия можно описать, переходя от гранецентрированной кубической к моноклинной объемно-центрированной ячейке.

Определены параметры элементарной ячейки алюминия после лазерного воздействия (для установки осей моноклинной объемно-центрированной решетки): $a = 0.2870$ нм, $b = 0.2860$ нм, $c = 0.4060$ нм, $\beta = 90.013^\circ$.

Таким образом установлено, что в условиях неравновесного нагрева возможны не только случайные микродеформации кристаллической структуры, но и искажения, выраженные в понижении симметрии решетки. Такие искажения, не являющиеся полиморфными превращениями, в соответствии с терминологией работы [5] можно назвать гомологическими.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Н. Н. Рыкалин, А. А. Углов, И. В. Зуев, А. Н. Кокора, *Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов*. Справочник (М., Машиностроение, 1985).
- [2] А. П. Беляев, В. П. Рубец, В. В. Антипов, *ФТП* **39**(2), 204 (2005).
- [3] А. А. Ковалев, С. П. Жваный, Г. Л. Зыков, *ФТП* **39**(11), 1345 (2005).
- [4] С. В. Васильев, А. Ю. Иванов, В. А. Лиопо, *ИФЖ* **80**(5), 12 (2007).
- [5] В. И. Михеев, *Гомология кристаллов* (Л., Гостоптехиздат, 1961).
- [6] В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич, *Теория рассеяния рентгеновских лучей* (М., Изд-во МГУ, 1978).
- [7] Л. М. Ковба, В. К. Трунов, *Рентгенофазовый анализ* (М., Изд-во МГУ, 1976).

Поступила в редакцию 7 мая 2008 г.