

**МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ОБЪЕМНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТЕКОЛ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ В ЗОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

Федоров В.А., Шлыкова А.А., Яковлев А.В., Плужникова Т.Н., Березнер А.Д.

*Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина,
г. Тамбов, Россия, E-mail: feodorov@tsu.tmb.ru*

Объемные металлические стекла (МС) – новый класс металлических сплавов, получаемых быстрой закалкой из расплава. Объемные аморфные сплавы, благодаря их высоким физико-механическим показателям, находят широкое применение в качестве конструкционных материалов, например, в ядерной энергетике. Объемные аморфные сплавы на основе циркония, обладают высокой стеклообразующей способностью и низким модулем упругости (50-100 ГПа), по отношению к обычным биоматериалам, например, (CoCrMo – 210-255 ГПа) и (нержавеющей стали – 193-210 ГПа). Объемные МС на основе циркония можно использовать в качестве потенциальных биоимплантантов. В связи с этим, проводятся исследования механических, тепловых, коррозионных и трибологических свойств, исследуется влияние нагрева на процессы кристаллизации, проявления электрохимических свойств. Одним из тепловых воздействий на аморфные сплавы является воздействие лазерного излучения. В процессе лазерной обработки протекает множество явлений: плавление, абляция, сублимация, испарение и кипение. Так на поверхности материала, подвергнутого облучению, формируется кратер. Работы, посвященные исследованию морфологических особенностей поверхностей кратера в объемных аморфных сплавах, в частности, на основе циркония, появились лишь в последнее время. Работы, связанные с лазерной обработкой объемных аморфных сплавов можно разделить на три основных направления: поверхностная обработка, сварка и микро-наноструктурирование.

Исследование взаимодействия лазерных импульсов с аморфными сплавами имеет важное значение для разработки методик лазерной обработки новых объемных МС, в частности, в нано- и микромасштабе. В работе проведены исследования поверхности объемных МС на основе циркония различного состава (таблица 1) при воздействии миллисекундного лазерного излучения. На поверхности МС в результате воздействия миллисекундного лазерного импульса формируется характерная розетка – кратер (рис. 1), состоящий из радиально растущих кристаллов образовавшихся в центральной области оплавления, в котором выделяются несколько зон, имеющих свои морфологические особенности. В первой зоне (зона 1) в центре кратера наблюдается рост кристаллов из расплава. За границей расплава во второй зоне наблюдается радиальный рост более мелких кристаллов (зона 2), это зона термического влияния, где величина нагрева меньше температуры плавления, но больше температуры кристаллизации. Также выделяется третья зона (зона 3), в которой наблюдается рост мелких кристаллов с размерами ~ 10 мкм. В этой зоне нагрев также превышает величину температуры кристаллизации, но не только за счет нагрева лазерным излучением. Добавочное тепло получается за счет роста кристаллов во второй зоне. За счет этого теплового эффекта происходит подогрев материала в третьей зоне. В центре кратера наблюдается ультра мелкозернистая структура.

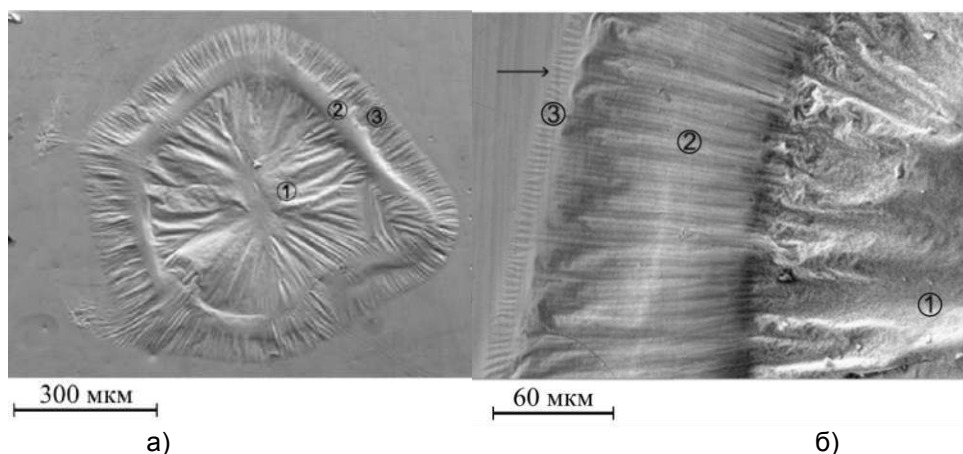


Рисунок 1 – Морфологические отличия зон воздействия лазерного излучения аморфных металлических сплавов на основе Zr: а) $Zr_{55}Co_{25}Al_{20}$; б) $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$. 1–зона оплавления, 2–зона термического влияния, 3–зона вторичной твердофазной кристаллизации

В сплаве, содержащем 20% Al, в зернах наблюдается дендритная кристаллизация. Вид зоны воздействия сплава, содержащего 8% Al, существенно отличается от вида зоны других сплавов. В зоне расплавления нет явных признаков кристаллизации, что можно объяснить малым временем существования расплавленного состояния. При этом расплав переходит в аморфно-кристаллическое состояние. В зоне термического влияния кристаллы не образуются из-за нехватки тепла и сплав остается аморфным. Вследствие этого на границе перехода образуются высокие термоструктурные напряжения, вызывающие локальные пластические сдвиги. В центре кристалла наблюдается зарождение нанокристаллов на фоне аморфной матрицы. В области воздействия в сплавах с добавками титана и никеля явно выделяются две зоны. В центре растут кристаллы в радиальном направлении. Процесс кристаллизации наблюдается также и в зоне термического влияния. Третья зона практически не образуется. Она присутствует в зародышевом состоянии лишь в сплаве с добавлением титана. В сплаве, содержащем никель, этой зоны нет. Характерной особенностью кристаллизации этих сплавов в зоне 1 является образование дендритных структур нанометрового масштаба. Рост кристаллов в зоне воздействия лазерного излучения подтвержден рентгенографически.

Исследования элементного состава по поверхности кратера показало, что во второй и третьей зонах повышено содержание кислорода. Азот присутствует только в первой. Кислород присутствует также и в первой зоне – зоне расплавления. Повышенное содержание кислорода во второй и третьей связано с образованием на поверхности оксидов циркония, которые могут выступать в роли центров кристаллизации, максимум содержания кислорода наблюдается на границе перехода от первой зоны ко второй.

В ходе экспериментов регистрировали интенсивность свечения эрозионного факела для различных аморфных сплавов на основе циркония. На основании анализа результатов эксперимента было выделено три уровня интенсивности свечения эрозионного факела. Наибольшую интенсивность эрозионного факела имели сплавы содержащие кобальт. Замена кобальта на медь и серебро в соотношении $4Cu:1Ag$ и уменьшение количества алюминия, практически в четыре раза понизило интенсивность свечения эрозионного факела. Замена серебра на титан или никель повышает интенсивность свечения эрозионного факела примерно в два раза. Такое поведение свечения эрозионного факела можно связать с тепловыми свойствами сплавов, в связи, с чем были сняты ДСК зависимости, анализируя которые можно показать, что при изменении состава МС изменяются удельные теплоты плавления и кристаллизации. При малых значениях этих величин при облучении большее количество энергии лазерного излучения переходит в эрозионный факел. Были сняты профилограммы поверхности в зоне воздействия лазерного излучения. Из профилограмм видны характерные особенности рельефа для трех уровней интенсивности свечения эрозионного факела. При самой высокой интенсивности

свечения в центре кратера формируется впадина. Вещество сплава вытесняется на периферию, что можно связать с давлением паров отдачи и продуктов горения. При самой низкой интенсивности свечения в центре кратера формируется возвышение, связанное с давлением на расплавленное вещество матричного материала (нерасплавленного), в котором не прошла кристаллизация. Релаксация термоструктурных напряжений в матрице происходит за счет термопластических сдвигов, а в кратере выдавливанием вещества.

Для всех исследуемых сплавов были определены значения микротвердости в исходных состояниях и после воздействия лазерного излучения (табл. 1). Из таблицы видно, что микротвердость практически во всех сплавах понизилась, исключение составляет сплав $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$, в котором образовалась ультра мелкозернистая структура, что, очевидно, послужило основанием для роста микротвердости.

Таблица 1 – Микротвердость по Виккерсу: первый столбец в исходном состоянии – без лазерного воздействия, 3 зона – зона вторичной твердофазной кристаллизации, после лазерного воздействия, 2 зона – зона термического влияния, 1 зона – центр кратера (см. рис. 1)

МС на основе циркония	HV (ГПа)	HV (ГПа) 3 зона	HV (ГПа) 2 зона	HV (ГПа) 1 зона
$Zr_{55}Co_{25}Al_{20}$	5,65	5,71	6,20	5,48
$Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$	5,97	5,30	5,99	8,50
$Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$	5,59	—	5,88	5,09
$Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$	5,59	—	4,60	5,07
$Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$	5,78	5,84	6,20	5,71

В зоне 2 микротвердость повысилась вследствие образования мелких вытянутых в радиальном направлении кристаллов с большим количеством границ. В целом механические свойства изменились незначительно не более чем на 15%.

Таким образом, при воздействии миллисекундным лазерным импульсом на поверхность объемных МС на основе циркония формируется кратер, содержащий несколько зон кристаллизации. Их количество связано с элементным составом, от которого зависят тепловые свойства сплавов. Последние влияют на интенсивность свечения эрозионного факела. Интенсивность свечения в свою очередь, связана с процессами протекающими в зоне воздействия излучения и может быть использована в качестве параметра их определяющего. Показано, что изменением элементного состава можно управлять процессами кристаллизации в ванне расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №15-42-03206)