

УДК 539.3

DOI: 10.20310/1810-0198-2017-22-5-1100-1108

## ВЛИЯНИЕ МИЛЛИСЕКУНДНЫХ ИМПУЛЬСОВ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО РЕЛЬЕФА ОБЪЕМНЫХ АМОРФНЫХ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

© В.А. Федоров, А.А. Шлыкова, А.В. Яковлев

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина  
392000, Российская Федерация, г. Тамбов, ул. Интернациональная, 33  
E-mail: alexandra.shlykova@list.ru

Исследовано структурное состояние в зоне воздействия (кратер) лазерного излучения ИК-диапазона ( $\lambda = 1064$  нм) в объемных аморфных сплавах на основе циркония, имеющих перспективы использования в качестве биологических имплантатов, а также как конструкционных материалов в ядерной энергетике. Показано, что интенсивность свечения эрозионного факела зависит от состава сплава и может быть использована в качестве параметра, определяющего структурное состояние сплава после воздействия лазерного излучения. Выделено несколько видов кристаллизации, связанных с воздействием излучения. Основная кристаллизация, кристаллизация в области термического влияния (без расплавления) и кристаллизация за счет выделения тепла, дополнительного, при росте кристаллов в области термического воздействия. В центре кратера, в зависимости от состава сплава, наблюдали ультрамелкозернистую структуру, рост дендритов, нанокристаллы. Исследование элементного состава показало, что в областях кристаллизации повышенное содержание кислорода, образующего диоксид циркония. При этом понижена концентрация основных составляющих сплавов. Установлено, что формирующийся рельеф поверхности связан с элементным составом и тепловыми свойствами сплавов. Рост кристаллов в зоне воздействия излучения подтвержден рентгенографически. Определены значения микротвердости сплавов в зоне воздействия излучения и в исходном состоянии.

*Ключевые слова:* аморфные сплавы; цирконий; лазерное излучение; кристаллизация; эрозионный факел; дендритная структура; распределение элементов

### ВВЕДЕНИЕ

Объемные аморфные металлические сплавы (АМС), или металлические стекла (МС), являются достаточно новым классом металлических сплавов, которые получают быстрой закалкой из расплава таким образом, что сохраняется жидкоподобная аморфная структура. Первая статья о металлических стеклах была написана в 1960 г. [1]. Объемные аморфные сплавы, благодаря их высоким физико-механическим показателям [2], находят широкое применение в качестве конструкционных материалов [3–5], 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). Их можно использовать в качестве потенциальных имплантатов [6–12]. Относительно низкий модуль упругости будет способствовать релаксации напряжений между имплантатом и человеческой костью, что является важной проблемой для металлических имплантатов.

В связи с этим проводятся исследования механических [13–20], тепловых [21–23], коррозионных [24–26] и трибологических свойств [24; 27], исследуется влияние нагрева на процессы кристаллизации [28–36], проявления электрохимических свойств [37].

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 [38–40].

Так, в обзоре [39] исследовали морфологию абляционной зоны в АМС на основе циркония ( $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}V_{22,5}$ ), сформированной многоимпульсной наносекундной лазерной обработкой. При воздействии импульсом с энергией 400 мДж наблюдается образование поверхностных периодических волн на краю абляционной зоны. Механизм образования периодической ряби был объяснен теорией неустойчивости Кельвина–Гельмгольца. При воздействии 200 импульсами с энергией 600 мДж авторы наблюдали образование трещин. В работе [37] поверхность АМС на основе циркония ( $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ ) и лантана ( $La_{55}Ni_{20}Al_{25}$ ) облучали одним наносекундным импульсом. Для объяснения волнообразного рельефа была использована теория капиллярных волн. Расплавленный металл рассматривался как несжимаемая вязкая жидкость. Исследованиям особенностей процессов, протекающих в зоне воздействия излучения, посвяще-

на работа [41], в которой довольно много внимания уделено изучению наносекундной лазерной обработки АМС на основе циркония ( $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ ) одиночными лазерными импульсами. Проведен топографический анализ кратеров, возникших в результате воздействия одиночных импульсов, а также разработана тепловая модель обработки одиночными лазерными импульсами.

Дальнейший прогресс в направлении изучения лазерной абляции был получен в статье [40], где впервые было сообщено о наносекундной лазерной абляции АМС на основе циркония ( $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{10}Ni_{12,5}Be_{22,5}$ ) в водной среде. Отмечено, что наблюдаемая неустойчивость Саффмана–Тейлора – результат взаимодействия плазменного факела и полученного расплавленного слоя металла в водной среде. Условие неустойчивости определяется из анализа возмущений, а ее характерный размер хорошо прогнозируется.

В работах [42–43] приводятся экспериментальные доказательства взрывного кипения АМС на основе циркония ( $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ ) после воздействия одним наносекундным импульсом лазерного излучения в воде. Авторы использовали скоростную съемку для регистрации выброса вещества из мишени. Также сообщается о формировании кавитационного пузырька в воде, вызванного наносекундной лазерной импульсной абляцией. Первый пузырек образуется из-за взрывного кипения – типичного при абляции мишени. В работе предложили теоретическую модель, описывающую начальную стадию зарождения пузырька. А также показали, что плазма, индуцированная лазером, может генерировать образование зародышей пузырьков. Кроме того, обнаружили, что начальный рост пузырька является адиабатическим и инерциальным, подчиняющимся теории Рэлея–Плиссе.

Исследованию волновых процессов в зоне воздействия лазера на АМС на основе циркония ( $Zr_{47,7}Cu_{31}Ni_9Al_{12,3}$ ) посвящена работа [44].

Работы, связанные с лазерной обработкой объемных аморфных сплавов, можно разделить на три основных направления: поверхностная обработка, сварка и микро-наноструктурирование. В работе [45] методом лазерного поверхностного текстурирования создавали матрицы поверхностных пор на поверхности АМС на основе циркония ( $Zr_{64,13}Cu_{15,75}Ni_{10,12}Al_{10}$ ) для повышения пластичности при растяжении. Образцы с различными размерами пор демонстрируют разную прочность на разрыв. Когда размер поверхностных пор составлял 150–200 мкм, достигалась наибольшая пластичность при растяжении. Для различных размеров поверхностных пор методом конечных элементов было смоделировано распределение напряжений.

Лазерное излучение может быть использовано для получения иерархической наноструктуры на подложке из АМС на основе циркония ( $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ ). Описание данного процесса дается в статье [46].

В [47] исследовали влияние точечной лазерной сварки на эволюцию свойств поверхности и стеклообразующую способность АМС на основе циркония ( $(Zr_{48}Cu_{36}Ag_8Al_8)Si_{0,75}$  и  $(Zr_{53}Cu_{30}Ni_9Al_8)Si_{0,5}$ ). В [48] исследовали кристаллизацию АМС на основе циркония ( $Zr_{55}Al_{10}Ni_5Cu_{30}$ ) во время импульсного лазерного воздействия. Определено предельно возможное число импульсов, при которых сплав сохраняет аморфное состояние.

Авторы работы [49] исследовали эволюцию поверхности АМС на основе циркония ( $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ ) при воздействии лазерного излучения высокой мощности. Лазерное излучение было использовано для получения композитов (кристаллические фазы + аморфные) на поверхности сплава. В [50] показали, что пластичность АМС на основе циркония ( $Zr_{57}Cu_{15,4}Ni_{12,6}Al_{10}Nb_5$ ,  $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Ni_{10}Cu_{12,5}Be_{22,5}$  и  $Zr_{58,5}Cu_{15,6}Ni_{12,8}Al_{10,3}Nb_{2,8}$ ) улучшается методом лазерного ударного упрочнения (нагартовки). Картину распределения остаточных напряжений, полученную методом микронадрезов, изучали экспериментально и с помощью моделирования методом конечных элементов.

В работе [51] было исследовано влияние нагартовки на механические свойства, в особенности на пластичность АМС на основе циркония ( $Zr_{35}Ti_{30}Cu_{8,25}Be_{26,75}$ ). Обработка поверхности включала в себя последовательность лазерных импульсов, способствующих формированию полос сдвига и пластической деформации АМС. Исследовано поведение деформации при испытании на изгиб с приложением сосредоточенной нагрузки в трех точках при комнатной температуре. Было установлено, что предварительная обработка лазерным ударным упрочнением улучшает пластичность.

Таким образом, исследование взаимодействия лазерных импульсов с аморфными сплавами имеет важное значение для разработки методик лазерной обработки новых объемных аморфных сплавов, в частности, в нано- и микромасштабе.

В связи с изложенным целью работы было исследовать особенности поверхности в зоне воздействия миллисекундного лазерного излучения в объемных аморфных сплавах на основе циркония.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты проводили на сплавах  $Zr_{55}Co_{25}Al_{20}$ ,  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ ,  $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$ ,  $Zr_{65}Al_{10}Ni_{10}Cu_{15}$ ,  $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ . Использовали образцы с размерами  $6 \times 5 \times 3$  мм. Поверхность образцов была приготовлена как металлографический шлиф. Аморфное состояние сплавов подтверждено методами рентгеновской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) при скорости нагрева 20 К/мин. Для облучения использовали одиночные импульсы твердотельного лазера (Nd:YAG), с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 3 мс и максимальной энергией 3 Дж. Эксперименты проводили при комнатной температуре в смеси воздуха и аргона. Во время облучения поверхности регистрировали видимое свечение факела фотоэлементом Ф-14 (диапазон длин волн 300–700 нм). Обработку полученных сигналов проводили в программе «Origin». Для исследования зоны воздействия излучения использовали оптический бесконтактный профилометр WykoNT 9080. Расчет плотности мощности проводили по формуле:  $j = w/ts$ , здесь  $w$  – энергия импульса,  $t$  – время воздействия,  $s$  – площадь зоны воздействия. Рентгеноструктурный анализ фазового состава образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М. Дифрактограммы поверхности сплава получали на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku UltimaIV (CuK $\alpha$ , K $\beta$  фильтр – Ni).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В эксперименте регистрировали интенсивность свечения эрозионного факела для различных аморфных сплавов на основе циркония (рис. 1). 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 кривые ДСК, 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 свечение эрозионного факела.

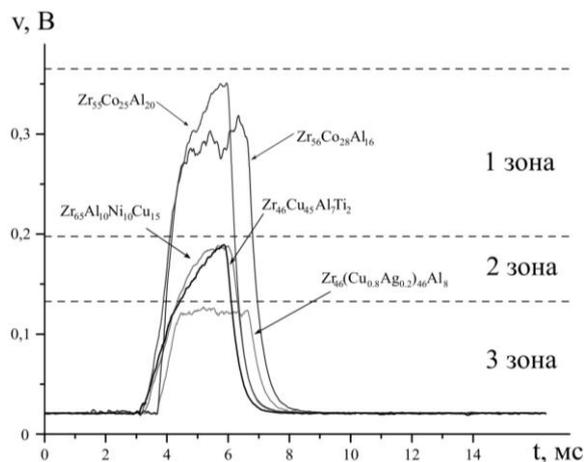


Рис. 1. Интенсивность свечения эрозионного факела для различных АМС на основе Zr. Выделено три зоны по интенсивности свечения в зависимости от состава АМС

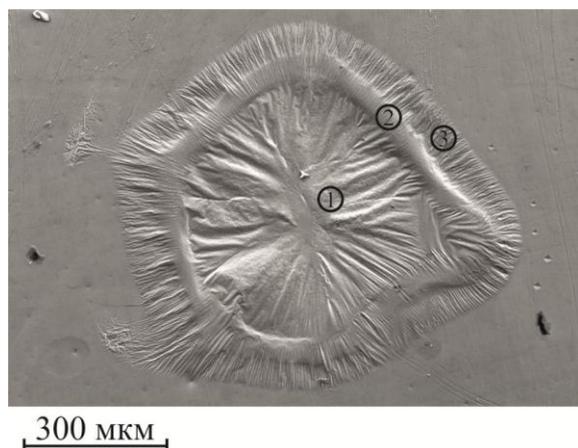


Рис. 2.  $Zr_{55}Co_{25}Al_{20}$ , зона воздействия лазерного излучения – кратер

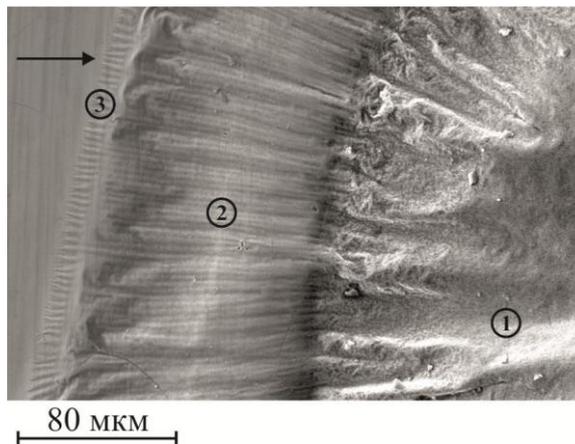


Рис. 3.  $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$ , зарождение кристаллов в зоне 3 (показано стрелкой)

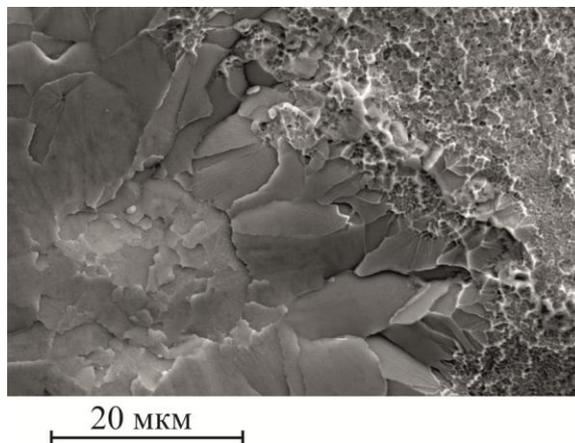


Рис. 4.  $Zr_{56}Co_{28}Al_{16}$ , структура центра кратера

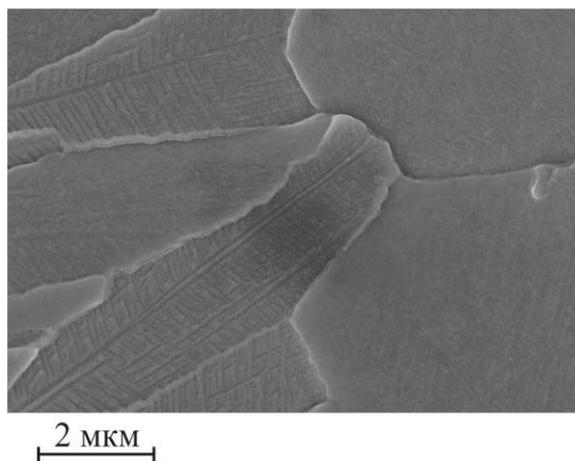


Рис. 5.  $Zr_{55}Co_{25}Al_{20}$ , структура центра кратера. Образование дендритов в зернах

На поверхности МС формируется характерная розетка (рис. 2) – кратер. В центре кратера (зона 1) наблюдается рост кристаллов из расплава. За границей

расплава наблюдается радиальный рост более мелких кристаллов (зона 2). Зона 2 – это зона термического влияния, где величина нагрева меньше температуры плавления, но больше температуры кристаллизации. Зона 3 – зона роста 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 в зоне 2. За счет этого теплового эффекта происходит подогрев материала в зоне 3. Фрагменты зон показаны на рис. 3.

В центре кратера наблюдается ультрамелкозернистая структура (рис. 4). В сплаве, содержащем 20 % Al, в зернах наблюдается дендритная кристаллизация (рис. 5).

Исследованиями элементного состава по поверхности кратера (рис. 6) показуо, что в зонах 2 и 3 повышено содержание кислорода. Это связано с образованием на поверхности оксида циркония. Кислород активно поглощается цирконием в зоне расплава [52]. Кислород присутствует также и в зоне 1. Его содержание понижено за счет насыщения этой зоной азотом.

Зона воздействия лазерного излучения на сплав  $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$  представлена на рис. 7. Вид зоны

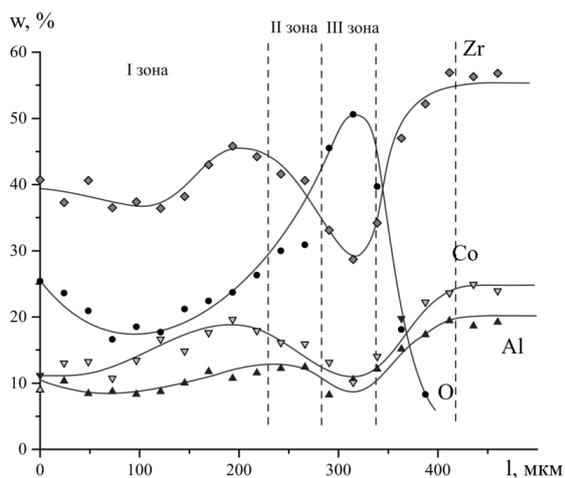


Рис. 6.  $Zr_{35}Co_{25}Al_{20}$  распределение элементов вдоль радиуса кратера

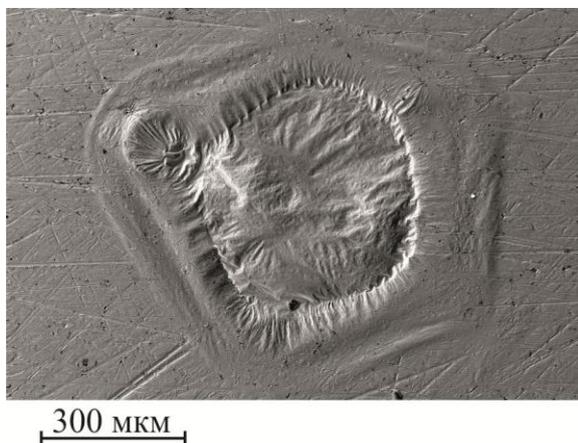


Рис. 7.  $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ , зона воздействия лазерного излучения – кратер

воздействия существенно отличается от вида зоны предыдущих сплавов. В зоне расплавления нет явных признаков кристаллизации, что можно объяснить малым временем существования расплавленного состояния (большие удельные теплоты плавления).

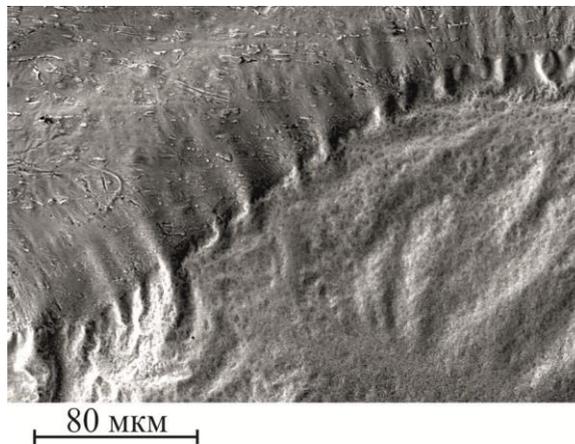


Рис. 8.  $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ , локальные пластические сдвиги на границе аморфного и аморфно-кристаллического состояния сплава

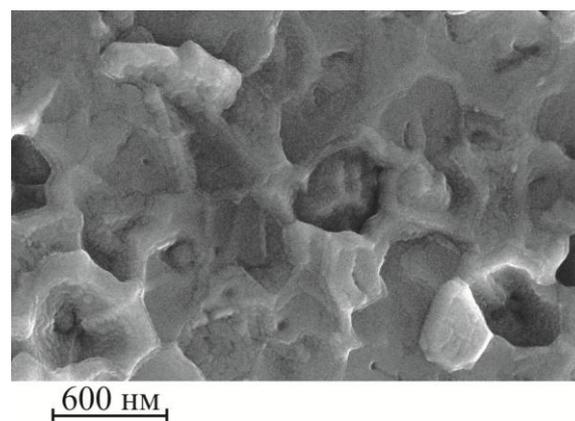


Рис. 9.  $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ , структура центра кратера, образовавшегося после лазерного воздействия

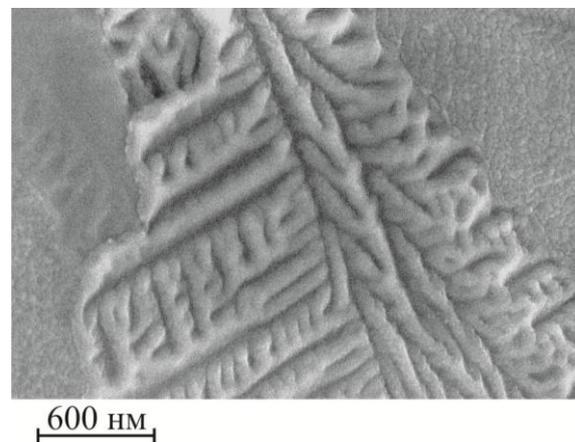


Рис. 10.  $Zr_{46}Cu_{45}Al_7Ti_2$ , рост дендритных структур в сплаве

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. 2)

Сплавы	HV (ГПа)	HV (ГПа) 3 зона	HV (ГПа) 2 зона	HV (ГПа) 1 зона
Zr <sub>55</sub> Co <sub>25</sub> Al <sub>20</sub>	5,65	5,71	6,20	5,48
Zr <sub>56</sub> Co <sub>28</sub> Al <sub>16</sub>	5,97	5,30	5,99	8,50
Zr <sub>46</sub> Cu <sub>45</sub> Al <sub>7</sub> Ti <sub>2</sub>	5,59	–	5,88	5,09
Zr <sub>65</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>15</sub>	5,59	–	4,60	5,07
Zr <sub>46</sub> (Cu <sub>4/5</sub> Ag <sub>1/5</sub> ) <sub>46</sub> Al <sub>8</sub>	5,78	5,84	6,20	5,71

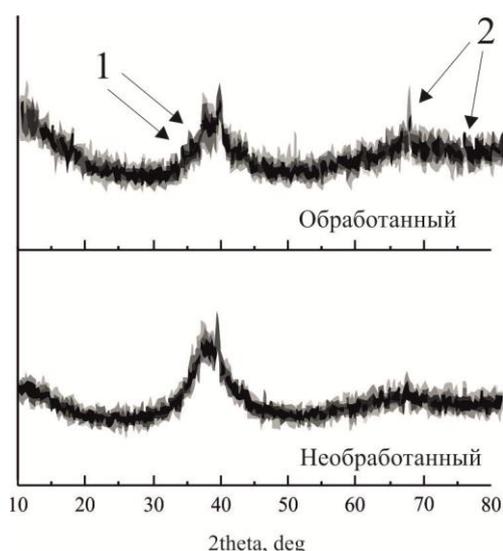


Рис. 11. Дифрактограммы поверхности сплава на основе Zr в зоне воздействия лазерного излучения – (обработанный) и поверхности, не подверженной воздействию, – (необработанный). Стрелками 1 показаны пики, связанные с кристаллизацией; 2 – пики, связанные с образованием окислов циркония

При этом расплав переходит в аморфно-кристаллические состояния. 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 (рис. 8).

В центре кратера наблюдается зарождение нанокристаллов на фоне аморфной матрицы (рис. 9). В области воздействия лазерного излучения на сплавы с добавками титана и никеля практически отсутствуют зоны три. Явно выделяются только две зоны. В центре растут кристаллы в радиальном направлении. Процесс кристаллизации наблюдается также и в зоне термического влияния. Третья зона присутствует в зародышевом состоянии лишь в сплаве с добавлением титана. Характерной особенностью кристаллизации этого сплава в зоне 1 является образование дендритных структур (рис. 10) нанометрового масштаба. Во всех сплавах элементный анализ показывает заметный рост содержания кислорода в зоне термического влияния и присутствие азота только в зоне расплава.

Для всех исследуемых сплавов были определены значения микротвердости в исходных состояниях и после воздействия лазерного излучения (табл. 1).

Из табл. 1 видно, что микротвердость практически во всех сплавах понизилась, исключение составляет сплав Zr<sub>56</sub>Co<sub>28</sub>Al<sub>16</sub>, в котором образовалась ультрамелкозернистая структура, что, очевидно, послужило основанием для роста микротвердости. 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 %. Рост кристаллов в зоне воздействия лазерного излучения подтвержден рентгенографически (рис. 11).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при воздействии миллисекундным лазерным импульсом на поверхность объемных АМС 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 также, что изменением элементного состава можно управлять процессами кристаллизации в ванне расплава.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klement W.K., Willens R.H., Duwez P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys // Nature. 1960. V. 187. № 4740. P. 869-870.
2. Nair B., Priyadarshini G. Process, structure, property and applications of metallic glasses // Materials Science. 2016. V. 3. №. 3. P. 1022-1053.
3. Suzuki H. Readings in Social and Environmental Studies. Togane, 2015. 195 p.
4. Hirata A., Matsue K., Chen M. Structural Analysis of Metallic Glasses with Computational Homology // Springer Briefs in the Mathematics of Materials. 2016. V. 66. P. 37-46.
5. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses. L.: Taylor and Francis Group, 2011. 548 p.
6. Meagher P., O'Ceirbhail E.D., James H.B., Browne D.J. Bulk Metallic Glasses for Implantable Medical Devices and Surgical Tools // Adv. Mater. 2016. № 28. P. 5755-5762.
7. Imai K. et al. In Vivo Investigation of Zr-Based Bulk Metallic Glasses Sub-Periosteally Implanted on the Bone Surface // Journal of Materials Science and Chemical Engineering. 2015. № 4. P. 46-51.
8. Kaur G., Mauro J.C. Bioactive Glasses // Springer International Publishing Switzerland. 2017. V. 327. P. 271-280.

9. Hansen M. Production and Characterization of a Zr-based Bulk Metallic Glass. Trondheim, 2013. 206 p.
10. Liu Z., Chan K.C., Liu L., Guo S.F. Bioactive calcium titanate coatings on a Zr-based bulk metallic glass by laser cladding // *Materials Letters*. 2012. № 82. P. 67-70.
11. Li T.H., Wong P.C., Chang S.F., Tsai P.H., Jang J.S.C., Huang J.C., Biocompatibility study on Ni-free Ti-based and Zr-based bulk metallic glasses // *Materials Science & Engineering C*. 2017. V. 75. P. 1-5.
12. Li H.F., Zheng Y.F. Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications // *Acta Biomaterialia*. 2016. № 36. P. 1-20.
13. Jun Z.F., Yuan Z.Z., Bao J.Z. Three-point bending fracture characteristics of bulk metallic glasses // *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*. 2010. V. 53. № 4. P. 654-657.
14. Zhao X.Y., Chen Z.H., Wang H.P., Zhan J. Fatigue properties and morphology of fatigue fracture of bulk metallic glass // *Metal Science and Heat Treatment*. 2016. V. 58. P. 487-492.
15. Czel G., Tomolya K., Sveda M., Sycheva A., Kristaly F., Roosz A., Janovszky D. Synthesis and characterization of Zr-based in situ crystal precipitated and liquid phase separated bulk metallic glass composite // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. № 458. P. 41-51.
16. Colea K.M., Kirk D.W., Singha C.V., Thorpe S.J. Optimizing electrochemical micromachining parameters for Zr-based bulk metallic glass // *Journal of Manufacturing Processes*. 2017. № 25. P. 227-234.
17. Hufnagel T.C., Schuh C.A., Falk M.L. Deformation of metallic glasses: Recent developments in theory, simulations, and experiments // *Acta Materialia*. 2016. P. 1-19.
18. Qiao J.C., Wang Q., Crespo D., Wang Y., Pelletier J.M. Secondary relaxation and dynamic heterogeneity in metallic glasses: A brief review // *Chin. Phys.* 2017. V. 26. № 1. P. 016402-016412.
19. Wang W.H. Properties inheritance in metallic glasses // *Journal of Applied Physics*. 2012. № 111. P. 123519-123527.
20. Zhao X.Y., Chen Z.H., Wang H.P., Zhan J. Fatigue properties and morphology of fatigue fracture of bulk metallic glass // *Metal Science and Heat Treatment*. 2016. V. 58. № 7. P. 487-492.
21. Fedorov V.A., Yakovlev A.V., Pluzhnikova T.N., Shlikova A.A., Berezner A.D. Influence of laser irradiation on change properties of bulk amorphous Zr-Pd metallic alloys // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2017. V. 168. P. 012052-1-012052-6.
22. Sarac B. Microstructure-Property Optimization in Metallic Glasses. Cham: Springer, 2015. 89 p.
23. Gaura J., Mishra R.K. Thermodynamical properties of Zr based bulk metallic glasses // *Phase Transitions*. 2015. V. 88. № 11. P. 1137-1145.
24. Zhao G.-J., Ragnhil E., Aune E., Mao H., Espallargas N. Degradation of Zr-based bulk metallic glasses used in load-bearing implants: A tribocorrosion appraisal // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2016. № 60. P. 56-67.
25. Miller M., Peter Liaw P. Bulk Metallic Glasses // Springer Science Business Media. 2008. V. 249. P. 217-220.
26. Guan B., Shi X., Dan Z., Xie G., Niinomi M., Qin F. Corrosion behavior, mechanical properties and cell cytotoxicity of Zr-based bulk metallic glasses // *Intermetallics*. 2016. № 72. P. 69-75.
27. Matthews D.T.A., Ocel'ik V., Hosson J.Th.M. Tribological and mechanical properties of high power laser surface-treated metallic glasses // *Materials Science and Engineering A*. 2007. V. 471. P. 155-164.
28. Wang H.S., Su Y.Z., Jang J.S.C., Chen H.G.A. Comparison of crystallization behaviors of lasers pot welded Zr-Cu-Ag-Al and Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. № 139. P. 215-219.
29. Qiao J.C., Pelletier J.M. Dynamic Mechanical Relaxation in Bulk Metallic Glasses: A Review // *Journal of Materials Science & Technology*. 2014. V. 30. № 6. P. 523-545.
30. Schroers J. Processing of Bulk Metallic Glass // *Advanced Materials*. 2010. № 22. P. 1566-1597.
31. Lan S., Wei X., Zhou J., Lu Z., Wu X., Feyngenson M., Neufeind J., Wang X.L. In-situ study of crystallization kinetics in ternary bulk metallic glass alloys with different glass forming abilities // *Applied Physics Letters*. 2014. № 105. P. 201906-201911.
32. Tan J., Zhang Y., Stoica M., Kühn U., Mattern U.N., Pan F.S., Eckert J. Study of mechanical property and crystallization of a Zr-Co-Al bulk metallic glass // *Intermetallics*. 2011. № 19. P. 567-571.
33. Gravier S., Blandin J.J., Donnadieu P. Interactions between high-temperature deformation and crystallization in zirconium-based bulk metallic glasses // *Philosophical Magazine*. 2008. V. 88. № 16. P. 2357-2372.
34. Ikutomo R., Tsujikawa M., Hino M., Kimura H., Yubuta K., Inoue A. Crystallisation by laser for Zr-based bulk metallic glass // *International Journal of Cast Metals Research*. 2008. V. 21. P. 148-151.
35. Zhang Y., Xin Lin X., Wang L., Wei L., Liu F., Huang W. Microstructural analysis of Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> bulk metallic glasses by laser surface remelting and laser solid forming // *Intermetallics*. 2015. № 66. P. 22-30.
36. Lu Y., Zhang H., Li H., Xu H., Huang G., Qin Z., Lu X. Crystallization prediction on laser three-dimensional printing of Zr-based bulk metallic glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017. № 461. P. 12-17.
37. Morrison M. L. et al. The electrochemical evaluation of a Zr-based bulk metallic glass in a phosphate-buffered saline electrolyte // *Biomater. Mater. Res. Part A*. 2005. V. 74. № 3. P. 430-438.
38. Ye L.M., Wu Z.W., Li K.X., Tang X.Z., Xiong X.M. Generalized model for laser-induced surface structure in metallic glass // *Chin. Phys. B*. 2016. V. 25. № 6. P. 068104-068110.
39. Zhu Y., Fu J., Zheng C., Ji Z. Effect of nanosecond pulse laser ablation on the surface morphology of Zr-based metallic glass // *Optics & Laser Technology*. 2016. № 83. P. 21-27.
40. Liu Y., Jiang M.Q., Yang G.W., Chen J.H., Guan Y.J., L.H. Dai L.H. Saffman Taylor fingering in nanosecond pulse laser ablating bulk metallic glass in water // *Intermetallics*. 2012. № 31. P. 325-329.
41. Williams E., Brousseau B. Nanosecond laser processing of Zr<sub>41.2</sub>Ti<sub>13.8</sub>Cu<sub>12.5</sub>Ni<sub>10</sub>Be<sub>22.5</sub> with single pulses // *Journal of Materials Processing Technology*. 2016. № 232. P. 34-42.
42. Jiang M.Q., Wei Y.P., Wilde G., Dai L.H. Explosive boiling of a metallic glass superheated by nanosecond pulse laser ablation // *Applied physics letters*. 2015. № 106. P. 021904-021909.
43. Jiang M.Q., Wu X.Q., Wei Y.P., Wilde G., Dai L.H. Cavitation bubble dynamics during pulsed laser ablation of a metallic glass in water // *Extreme Mechanics Letters*. 2016. V. 11. P. 24-29.
44. Liu W.D., Ye L.M., Liu K.X. Micro-nano scale ripples on metallic glass induced by laser pulse // *Journal of applied physics*. 2011. V. 109. № 4. P. 043109-043114.
45. Gao M., Dong J., Huan Y., Wang Y.T., Wang W.-H. Macroscopic tensile plasticity by scalarizing stress distribution in bulk metallic glass // *Scientific Reports*. 2016. № 6. P. 21929-21939.
46. Huang H., Jun N., Jiang M., Ryokoa M., Yana J. Nanosecond pulsed laser irradiation induced hierarchical micro nano structures on Zr-based metallic glass substrate // *Materials and Design*. 2016. № 109. P. 153-161.
47. Wang H.S., Su Y.Z., Jang J.S.C., Chen H.G.A. Comparison of crystallization behaviors of laser spot welded Zr-Cu-Ag-Al and Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses // *Materials Chemistry and Physics*. 2013. № 139. P. 215-219.
48. Yang G., Lin X., Liu F., Hua Q., Ma L., Li J., Huang W. Laser solid forming Zr-based bulk metallic glass // *Intermetallics*. 2012. № 22. P. 110-115.
49. Tariqa N.H., Hasana B.A., Akhter J.I. Evolution of microstructure in Zr<sub>55</sub>Cu<sub>30</sub>Al<sub>10</sub>Ni<sub>5</sub> bulk amorphous alloy by high power pulsed Nd:YAG laser // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V. 485. P. 212-214.
50. Cao Y., Xie X., Antonaglia J., Winiarski B., Wang G., Yung C. Shin, Philip J. Withers, Karin A. Dahmen & Peter K. Liaw. Laser Shock Peening on Zr-based Bulk Metallic Glass and Its Effect on Plasticity: Experiment and Modeling // *Scientific Reports*. 2015. № 5. P. 10789-10797.
51. Fu J., Zhu Y., Zheng C., Liu R., Ji Z. Evaluate the effect of laser shock peening on plasticity of Zr-based bulk metallic glass // *Optics & Laser Technology*. 2015. № 73. P. 94-100.
52. Huang D., Huang L., Wang B., Ji V., Zhang T. The relationship between t-ZrO<sub>2</sub> stability and the crystallization of a Zr-based bulk metallic glass during oxidation // *Intermetallics*. 2012. № 31. P. 21-25.

БЛАГОДАРНОСТИ: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-42-03206 p\_центр\_a).

Поступила в редакцию 7 сентября 2017 г.

Федоров Виктор Александрович, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики, заслуженный деятель науки Российской Федерации, e-mail: feodorov@tsu.tmb.ru

Шлыкова Александра Александровна, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, магистрант по направлению подготовки «Физика конденсированного состояния», кафедра теоретической и экспериментальной физики, e-mail: feodorov@tsu.tmb.ru

Яковлев Алексей Владимирович, Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация, кандидат физико-математических наук, доцент, доцент кафедры педагогики и образовательных технологий, e-mail: feodorov@tsu.tmb.ru

УДК 539.3

DOI: 10.20310/1810-0198-2017-22-5-1100-1108

## THE INFLUENCE OF MILLISECOND PULSES OF LASER IRRADIANCE ON THE FORMATION OF SURFACE RELIEF OF COMPREHENSIVE AMORPHOUS ZIRCONIUM ALLOYS

© V.A. Fedorov, A.A. Shlykova, A.V. Yakovlev

Tambov State University named after G.R. Derzhavin  
33 Internatsionalnaya St., Tambov, Russian Federation, 392000  
E-mail: alexandra.shlykova@list.ru

The structural state of bulk Zr-based amorphous alloys, having a potential using as a biological implant as well as the constructional materials in the nuclear energetics, has been studied in an IR-laser ( $\lambda = 1064$  nm) point (a crater). It is shown that the luminous intensity of an erosive plume depends on the alloy composition and it can be used as a parameter, determining the structural condition of alloy after the laser irradiation. The several types of the crystallization, associated with the radiation exposure, have been identified. There are the main crystallization, the crystallization in the region of the thermal influence (without melting) and the crystallization due to the release of the additional heating at the growth of crystals in the region of the thermal action. We observed the ultra-fine-grained structure, the dendritic growth, nanocrystals depending on the alloy composition in the centre of a crater. The investigation of the elemental composition has showed that the high concentration of oxygen, forming zirconium dioxide, is present in the crystallization area. At the same time, the concentration of the basic constituents of the alloys is low. It is established that the forming surface relief relates to the elemental composition and the thermal properties of alloys. The crystal growth has been confirmed with the X-ray diffraction in the irradiation exposure zone. The values of the microhardness of alloys have been determined in the radiation exposure zone, in the initial state.

*Keywords:* amorphous alloys; zirconium; laser radiation; crystallization; erosion flare; dendritic structure; distribution of elements

### REFERENCES

1. Klement W.K., Willens R.H., Duwez P. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys. *Nature*, 1960, vol. 187, no. 4740, pp. 869-870.
2. Nair B., Priyadarshini G. Process, structure, property and applications of metallic glasses. *Materials Science*, 2016, vol. 3, no. 3, pp. 1022-1053.
3. Suzuki H. *Readings in Social and Environmental Studies*. Togane, 2015, 195 p.
4. Hirata A., Matsue K., Chen M. Structural Analysis of Metallic Glasses with Computational Homology. *Springer Briefs in the Mathematics of Materials*, 2016, vol. 66, pp. 37-46.
5. Suryanarayana C., Inoue A. *Bulk metallic glasses*. London, Taylor and Francis Group, 2011, 548 p.
6. Meagher P., O’Cearbhaill E.D., James H.B., Browne D.J. Bulk Metallic Glasses for Implantable Medical Devices and Surgical Tools. *Adv. Mater.*, 2016, no. 28, pp. 5755-5762.
7. Imai K. et al. In Vivo Investigation of Zr-Based Bulk Metallic Glasses Sub-Periosteally Implanted on the Bone Surface. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 2015, no. 4, pp. 46-51.
8. Kaur G., Mauro J.C. *Bioactive Glasses*. Cham, Springer International Publishing Switzerland, 2017, vol. 327, pp. 271-280.
9. Hansen M. *Production and Characterization of a Zr-based Bulk Metallic Glass*. Trondheim, 2013, 206 p.
10. Liu Z., Chan K.C., Liu L., Guo S.F. Bioactive calcium titanate coatings on a Zr-based bulk metallic glass by laser cladding. *Materials Letters*, 2012, no. 82, pp. 67-70.
11. Li T.H., Wong P.C., Chang S.F., Tsai P.H., Jang J.S.C., Huang J.C. Biocompatibility study on Ni-free Ti-based and Zr-based bulk metallic glasses. *Materials Science & Engineering: C*, 2017, vol. 75, pp. 1-5.
12. Li H.F., Zheng Y.F. Recent advances in bulk metallic glasses for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 2016, no. 36, pp. 1-20.
13. Jun Z.F., Yuan Z.Z., Bao J.Z. Three-point bending fracture characteristics of bulk metallic glasses. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2010, vol. 53, no. 4, pp. 654-657.
14. Zhao X.Y., Chen Z.H., Wang H.P., Zhan J. Fatigue properties and morphology of fatigue fracture of bulk metallic glass. *Metal Science and Heat Treatment*, 2016, vol. 58, pp. 487-492.

15. Czel G., Tomolya K., Sveda M., Sycheva A., Kristaly F., Roosz A., Janovszky D. Synthesis and characterization of Zr-based in situ crystal precipitated and liquid phase separated bulk metallic glass composite. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, no. 458, pp. 41-51.
16. Colea K.M., Kirkb D.W., Singha C.V., Thorpe S.J. Optimizing electrochemical micromachining parameters for Zr-based bulk metallic glass. *Journal of Manufacturing Processes*, 2017, no. 25, pp. 227-234.
17. Hufnagel T.C., Schuh C.A., Falk M.L. Deformation of metallic glasses: Recent developments in theory, simulations, and experiments. *Acta Materialia*, 2016, pp. 1-19.
18. Qiao J.C., Wang Q., Crespo D., Wang Y., Pelletier J.M. Secondary relaxation and dynamic heterogeneity in metallic glasses: A brief review. *Chin. Phys*, 2017, vol. 26, no. 1, pp. 016402-016412.
19. Wang W.H. Properties inheritance in metallic glasses. *Journal of Applied Physics*, 2012, no. 111, pp. 123519-123527.
20. Zhao X.Y., Chen Z.H., Wang H.P., Zhan J. Fatigue properties and morphology of fatigue fracture of bulk metallic glass. *Metal Science and Heat Treatment*, 2016, vol. 58, no. 7, pp. 487-492.
21. Fedorov V.A., Yakovlev A.V., Pluzhnikova T.N., Shlikova A.A., Berezner A.D. Influence of laser irradiation on change properties of bulk amorphous Zr-Pd metallic alloys. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 168, pp. 012052-1-012052-6.
22. Sarac B. *Microstructure-Property Optimization in Metallic Glasses*. Cham, Springer, 2015, 89 p.
23. Gaura J., Mishra R.K. Thermodynamical properties of Zr based bulk metallic glasses. *Phase Transitions*, 2015, vol. 88, no. 11, pp. 1137-1145.
24. Zhao G.-J., Ragnhil E., Aune E., Maa H., Espallargas N. Degradation of Zr-based bulk metallic glasses used in load-bearing implants: A tribocorrosion appraisal. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 2016, no. 60, pp. 56-67.
25. Miller M., Peter Liaw P. *Bulk Metallic Glasses*. New York, Springer Science Business Media, 2008, vol. 249, pp. 217-220.
26. Guan B., Shi X., Dan Z., Xie G., Niinomi M., Qin F. Corrosion behavior, mechanical properties and cell cytotoxicity of Zr-based bulk metallic glasses. *Intermetallics*, 2016, no. 72, pp. 69-75.
27. Matthews D.T.A., Ocel'ik V., Hosson J.Th.M. Tribological and mechanical properties of high power laser surface-treated metallic glasses. *Materials Science and Engineering A*, 2007, vol. 471, pp. 155-164.
28. Wang H.S., Su Y.Z., Jang J.S.C., Chen H.G.A. Comparison of crystallization behaviors of lasers pot welded Zr-Cu-Ag-Al and Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, no. 139, pp. 215-219.
29. Qiao J.C., Pelletier J.M. Dynamic Mechanical Relaxation in Bulk Metallic Glasses: A Review. *Journal of Materials Science & Technology*, 2014, vol. 30, no. 6, pp. 523-545.
30. Schroers J. Processing of Bulk Metallic Glass. *Advanced Material*, 2010, no. 22, pp. 1566-1597.
31. Lan S., Wei X., Zhou J., Lu Z., Wu X., Feyngenson M., Neufeind J., Wang X.L. In-situ study of crystallization kinetics in ternary bulk metallic glass alloys with different glass forming abilities. *Applied Physics Letters*, 2014, no. 105, pp. 201906-201911.
32. Tan J., Zhang Y., Stoica M., Kühn U., Mattern U.N., Pan F.S., Eckert J. Study of mechanical property and crystallization of a Zr-Co-Al bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2011, no. 19, pp. 567-571.
33. Gravier S., Blandin J.J., Donnadieu P. Interactions between high-temperature deformation and crystallization in zirconium-based bulk metallic glasses. *Philosophical Magazine*, 2008, vol. 88, no. 16, pp. 2357-2372.
34. Iktomo R., Tsujikawa M., Hino M., Kimura H., Yubuta K., Inoue A. Crystallisation by laser for Zr-based bulk metallic glass. *International Journal of Cast Metals Research*, 2008, vol. 21, pp. 148-151.
35. Zhang Y., Xin Lin X., Wang L., Wei L., Liu F., Huang W. Microstructural analysis of  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  bulk metallic glasses by laser surface remelting and laser solid forming. *Intermetallics*, 2015, no. 66, pp. 22-30.
36. Lu Y., Zhang H., Li H., Xu H., Huang G., Qin Z., Lu X. Crystallization prediction on laser three-dimensional printing of Zr-based bulk metallic glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2017, no. 461, pp. 12-17.
37. Morrison M. L. et al. The electrochemical evaluation of a Zr-based bulk metallic glass in a phosphate-buffered saline electrolyte. *Bio-med. Mater. Res. Part A*, 2005, vol. 74, no. 3, pp. 430-438.
38. Ye L.M., Wu Z.W., Li K.X., Tang X.Z., Xiong X. M. Generalized model for laser-induced surface structure in metallic glass. *Chin. Phys. B*, 2016, vol. 25, no. 6, pp. 068104-068110.
39. Zhu Y., Fu J., Zheng C., Ji Z. Effect of nanosecond pulse laser ablation on the surface morphology of Zr-based metallic glass. *Optics & Laser Technology*, 2016, no. 83, pp. 21-27.
40. Williams E., Brousseau B. Nanosecond laser processing of  $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  with single pulses. *Journal of Materials Processing Technology*, 2016, no. 232, pp. 34-42.
41. Liu Y., Jiang M.Q., Yang G.W., Chen J.H., Guan Y.J., L.H. Dai L.H. Saffman Taylor fingering in nanosecond pulse laser ablating bulk metallic glass in water. *Intermetallics*, 2012, no. 31, pp. 325-329.
42. Jiang M.Q., Wei Y.P., Wilde G., Dai L.H. Explosive boiling of a metallic glass superheated by nanosecond pulse laser ablation. *Applied physics letters*, 2015, no. 106, pp. 021904-021909.
43. Jiang M.Q., Wu X.Q., Wei Y.P., Wilde G., Dai L.H. Cavitation bubble dynamics during pulsed laser ablation of a metallic glass in water. *Extreme Mechanics Letters*, 2016, vol. 11, pp. 24-29.
44. Liu W.D., Ye L.M., Liu K.X. Micro-nano scale ripples on metallic glass induced by laser pulse. *Journal of applied physics*, 2011, vol. 109, no. 4, pp. 043109-043114.
45. Gao M., Dong J., Huan Y., Wang Y.T., Wang W.-H. Macroscopic tensile plasticity by scalarizing stress distribution in bulk metallic glass. *Scientific Reports*, 2016, no. 6, pp. 21929-21939.
46. Huang H., Jun N., Jiang M., Ryokoa M., Yana J. Nanosecond pulsed laser irradiation induced hierarchical micro nano structures on Zr-based metallic glass substrate. *Materials and Design*, 2016, no. 109, pp. 153-161.
47. Wang H.S., Su Y.Z., Jang J.S.C., Chen H.G.A. Comparison of crystallization behaviors of laser spot welded Zr-Cu-Ag-Al and Zr-Cu-Ni-Al bulk metallic glasses. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, no. 139, pp. 215-219.
48. Yang G., Lin X., Liu F., Hua Q., Ma L., Li J., Huang W. Laser solid forming Zr-based bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2012, no. 22, pp. 110-115.
49. Tariqa N.H., Hasana B.A., Akhter J.I. Evolution of microstructure in  $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$  bulk amorphous alloy by high power pulsed Nd:YAG laser. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, vol. 485, pp. 212-214.
50. Cao Y., Xie X., Antonaglia J., Winiarski B., Wang G., Yung C. Shin, Philip J. Withers, Karin A. Dahmen & Peter K. Liaw. Laser Shock Peening on Zr-based Bulk Metallic Glass and Its Effect on Plasticity: Experiment and Modeling. *Scientific Reports*, 2015, no. 5, pp. 10789-10797.
51. Fu J., Zhu Y., Zheng C., Liu R., Ji Z. Evaluate the effect of laser shock peening on plasticity of Zr-based bulk metallic glass. *Optics & Laser Technology*, 2015, no. 73, pp. 94-100.

52. Huang D., Huang L., Wang B., Ji V., Zhang T. The relationship between t-ZrO<sub>2</sub> stability and the crystallization of a Zr-based bulk metallic glass during oxidation. *Intermetallics*, 2012, no. 31, pp. 21-25.

ACKNOWLEDGEMENTS: The work is fulfilled under financial support of Russian Foundation for Basic Research (project no. 15-42-03206 p\_центр\_a).

Received 7 September 2017

Fedorov Viktor Aleksandrovich, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Professor of Theoretical and Experimental Physics Department, Honored Worker of Science of Russian Federation, e-mail: feodorov@tsu.tmb.ru

Shlikova Aleksandra Aleksandrovna, Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Master's Degree Student on Training Direction "Bulk State Physics", Theoretical and Experimental Physics Department, e-mail: feodorov@tsu.tmb.ru

Yakovlev Aleksei Vladimirovich, Tambov State University named after G. R. Derzhavin, Tambov, Russian Federation, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Associate Professor of Pedagogy and Educational Technologies Department, e-mail: feodorov@tsu.tmb.ru

**Для цитирования:** Федоров В.А., Шлыкова А.А., Яковлев А.В. Влияние миллисекундных импульсов лазерного излучения на формирование поверхностного рельефа объемных аморфных циркониевых сплавов // Вестник Тамбовского университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2017. Т. 22. Вып. 5. С. 1100-1108. DOI: 10.20310/1810-0198-2017-22-5-1100-1108

**For citation:** Fedorov V.A., Shlikova A.A., Yakovlev A.V. Vliyanie millisekundnykh impulsov lazernogo izlucheniya na formirovanie poverkhnostnogo reliefa ob'emnykh amorfnykh tsirkonievnykh splavov [The influence of millisecond pulses of laser irradiance on the formation of surface relief of comprehensive amorphous zirconium alloys]. *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya Estestvennye i tekhnicheskie nauki – Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, 2017, vol. 22, no. 5, pp. 1100-1108. DOI: 10.20310/1810-0198-2017-22-5-1100-1108 (In Russian, Abstr. in Engl.).