

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
МИЛЛИСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА МОРФОЛОГИЮ
И КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ЗОНЫ ТЕПЛООВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ
ДЛЯ АМОРФНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Zr-Cu-Ag-Al**

© 2018

А.А. Шлыкова, магистрант кафедры теоретической и экспериментальной физики
В.А. Федоров, доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики, заслуженный деятель науки РФ
М.Ф. Гасанов, кандидат физико-математических наук,
старший преподаватель кафедры теоретической и экспериментальной физики
А.В. Яковлев, кандидат физико-математических наук, доцент,
доцент кафедры педагогики и образовательных технологий
Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина, Тамбов (Россия)

Ключевые слова: объемные аморфные металлические сплавы; лазерное воздействие; оксидация; кристаллизация.

Аннотация: С момента своего создания аморфные сплавы привлекают огромное внимание благодаря своим превосходным физико-химическим свойствам, к которым относится высокая прочность, низкий модуль упругости и устойчивость к коррозии. На данный момент существует несколько способов получения металлических стекол, однако размер полученных заготовок лимитирован. Поэтому для промышленного применения в качестве элементов конструкций необходимы технологии получения качественных сварных соединений, в частности с помощью лазерной сварки. Кроме того, лазерная обработка поверхности является перспективной технологией для повышения механических свойств аморфных сплавов. При этом в обоих случаях физика протекающих процессов не отличается, а их понимание необходимо для совершенствования технологий лазерной обработки, что, безусловно, является актуальной задачей.

В работе было исследовано влияние лазерного излучения на поверхность аморфного сплава $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$. Образец подвергался воздействию единичного лазерного импульса миллисекундной длительности (3 мс) и энергией 3 Дж. Исследование выполнялось методами автоэмиссионной сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа, а также было проведено численное моделирование температурных полей, вызванных лазерным излучением, в пакете COMSOL Multiphysics 5.2.

В центре кратера обнаружены нанокристаллы, встроенные в аморфную матрицу. Численным моделированием установлено, что скорость охлаждения, наблюдаемая в эксперименте, не должна приводить к кристаллизации. Причиной этому может быть атомарный кислород, обнаруженный в поверхностном слое. Также выявлено, что распределение кислорода вдоль радиуса кратера находится в обратной зависимости от скорости фронта кристаллизации вдоль того же направления. В работе сделано предположение, что контроль над условиями охлаждения и атмосферой позволяет получить заранее определенные кристаллические структуры на поверхности аморфных сплавов, что повысит их механические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

Объемные аморфные металлические стекла (далее – АМС) – относительно новый класс материалов, получаемый закалкой из жидкой фазы при достаточно низких скоростях охлаждения, имеющих превосходные механические и антикоррозийные свойства.

С открытия металлических стекол в 1960 г. [1] значительные усилия были сосредоточены на технологии аморфизации металлических сплавов. Полученные аморфные образцы долгое время представляли собой ленты или проволоки. Первые объемные металлические стекла были получены в 1969 г. [2] из тройного сплава системы Pd-Cu-Si, их толщина составляла чуть меньше 1 мм. В последующие четыре десятилетия удалось получить многокомпонентные аморфные металлические сплавы систем Pd, Zr, Mg, Ln, Ti, Fe и Ni [3; 4] толщиной до 72 мм. Это открыло возможность применения АМС в качестве инженерных материалов.

Дальнейший прогресс шел в сторону модификации свойств, металлических стекол, в том числе и с применением лазерных технологий. Особо выделяется несколько направлений: спекание порошков для получения покрытий из АМС, лазерная сварка, лазерное уп-

рочнение поверхности ударными волнами, лазерная микрообработка поверхности и лазерные технологии получения микро- и наноструктур [5]. Контроль над протекающими процессами осуществляется путем изменения мощности импульсов, их длительности и частоты.

Модификации поверхности при лазерном воздействии посвящено относительно небольшое число работ. В работе [6] было получено покрытие в результате переплавки поверхности лазерным излучением на примере сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$. Авторы обнаружили увеличение пластической деформации на 5,3 % перед разрушением и сделали предположение, что лазерная обработка уменьшает внутренние напряжения и увеличивает свободный объем в поверхностном слое. При этом весь образец остался в аморфном состоянии. В работе [7] на поверхности АМС получена композитная структура, представляющая собой аморфную матрицу с вкраплениями микро- и нано-частиц B_2 -фазы (CuZr), в работе [8] удалось получить кристаллические структуры на поверхности образца путем осаждения абляционных частиц. Известно, что при комнатной температуре пластическая деформация металлических стекол происходит

за счет образования полос скольжения, в отличие от кристаллических сплавов, у которых деформация осуществляется за счет движения и размножения дислокаций. Пачка полос скольжения локализуется в тонкую линию толщиной около 10 нм, что приводит к сильному фрикционному разогреву, уменьшающему вязкость внутри полосы, что впоследствии ведет к образованию трещины [9]. Введением кристаллических фаз можно заморозить текущую полосу и активировать вторичные, что увеличит пластичность благодаря торможению роста трещин. Оценка влияния нанокристаллических включений на прочность АМС дана в [10]. Подобного эффекта можно добиться нанесением сетки лазерных уколов для внесения термоупругих напряжений. Однако это может вызвать склонность материала к усталостно-механическому разрушению [11].

В то же время промышленное применение АМС осложняется низкой структурной устойчивостью к тепловым воздействиям, инициированным различными технологическими процессами. К побочным действиям нагрева, приводящим к деградации свойств АМС, относятся кристаллизация, структурная релаксация и разделение фаз. Так, например, в работе [12] обнаружено, что в результате лазерного нагрева в зоне термического влияния наблюдается снижение микротвердости, вызванное формированием трещин в области роста кристаллических преципитатов, но также возможна и обратная ситуация: частичная кристаллизация приводит к повышению как прочности, так и пластичности, что обсуждалось ранее. Кроме того, нагрев приводит к окислению поверхности металлических стекол, что требует контроля атмосферы в процессе производства. Однако влияние окисидации может быть минимальным, а в некоторых случаях процессы сорбции могут улучшить качество поверхности, уменьшить коэффициент трения, увеличить коррозионную стойкость и микротвердость поверхности [13].

Цель работы – исследование влияния лазерного излучения миллисекундной длительности на аморфный сплав $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ и анализ процессов оксидации и кристаллизации, происходящих в зоне теплового воздействия.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В экспериментах исследован сплав $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$. Образцы имели размеры $6 \times 5 \times 3$ мм. Аморфное состоя-

ние сплава подтверждено методами рентгеновской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) при скорости нагрева 20 К/мин. Для облучения сплава использовали одиночные импульсы твердотельного лазера Nd:YAG с длиной волны 1064 нм, длительностью импульса 3 мс и максимальной энергией 3 Дж.

Микрофотографии поверхности, распределения элементов по поверхности и идентификация фаз образца в зоне воздействия лазерного излучения получали на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55. Дифрактограммы поверхности сплава получали на рентгеновском порошковом дифрактометре Rigaku UltimaIV CuK α . Дифрактограммы в зоне воздействия лазерного излучения получали на настольном рентгеновском дифрактометре Дифрей 401 CrK α . Микротвердость поверхности измеряли на микротвердомере ПМТ-3м.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В результате лазерного воздействия на поверхности исследуемого образца формируется характерная розетка – кратер (см. рис. 1 а). Поверхность кратера можно условно разделить на две области: область I, в которой произошло расплавление, и область II, область термического влияния (см. рис. 1 б).

В первой области с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа были обнаружены нанокристаллы (см. рис. 1 в), встроенные в аморфную матрицу.

По данным рентгеноструктурного анализа (см. рис. 2) установлено, что основными кристаллическими фазами являются Zr_2Cu и Zr_7Cu_{10} . Также обнаружены оксиды: ZrO_2 , ZrO , что типично при оксидации аморфных сплавов на основе циркония. При этом достаточно большой объем материала в зоне остался в аморфном состоянии.

Как можем видеть (см. рис. 3, кривая $O(r)$), концентрация кислорода возрастает при отдалении от центра кратера с 17 до 57 %. В то же время твердость нанокристаллического композита практически не отличается от твердости аморфного стекла и составляет ~6 ГПа.

Также определялся элементный состав вдоль радиуса кратера (см. таблицу 1) и микротвердость в центре кратера.

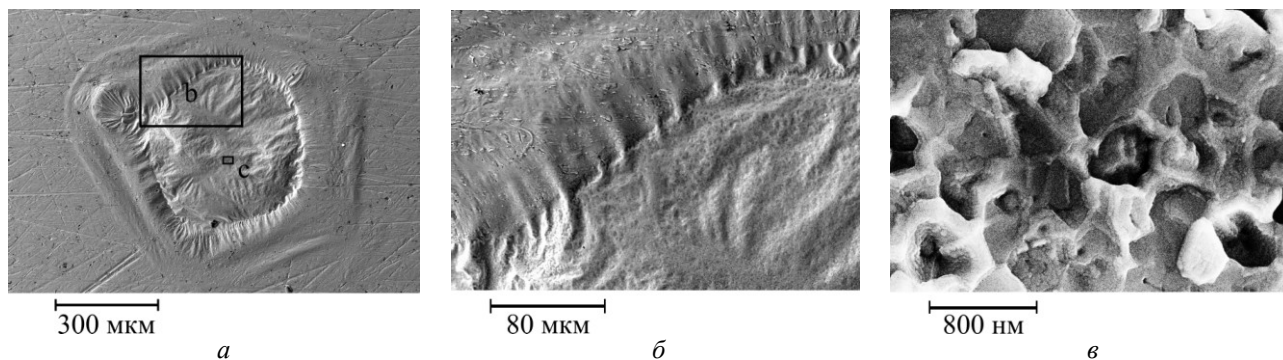


Рис. 1. Поверхность образца в зоне лазерного воздействия:
а – кратер; б – область термического влияния; в – нанокристаллы

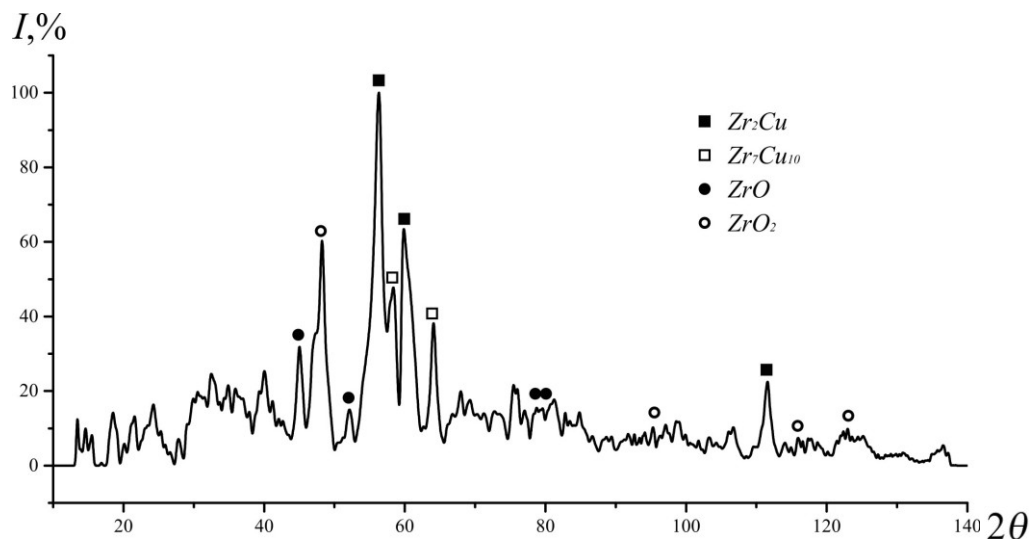


Рис. 2. Дифрактограмма аморфного сплава $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$

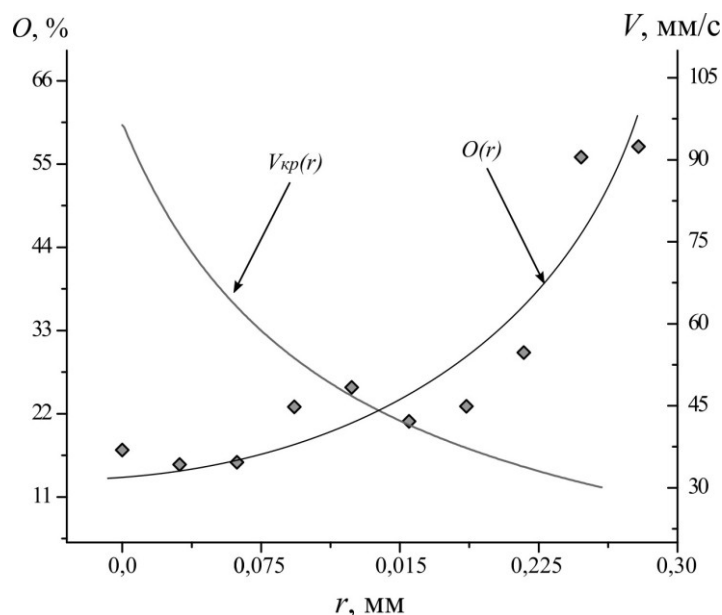


Рис. 3. $O(r)$ распределение кислорода вдоль радиуса кратера, $V_{кр}$ – скорость фронта кристаллизации

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Экспериментальное изучение тепловых процессов, происходящих в зоне лазерного воздействия, является технически сложной задачей. Поэтому для определения условий нагрева и охлаждения в зоне воздействия лазерного излучения выполнено компьютерное моделирование. Численное решение уравнения теплопроводности дает информацию о температуре в каждой точке образца и ее эволюции во времени, дальнейшая обработка полученных данных позволила получить скорость охлаждения и скорость фронта кристаллизации, которые невозможно измерить в эксперименте.

Моделирование производилось в пакете COMSOL Multiphysics 5.2, который, используя метод конечных элементов, позволяет рассчитать скалярные и векторные поля различных физических величин. Передача

тепла от лазерного пучка вглубь материала удовлетворительно описывается уравнением

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \lambda \Delta T + L \frac{\partial g}{\partial t} = \alpha A(T) I_0 e^{-\alpha z} e^{-\frac{x^2+y^2}{r^2}} \varphi(t),$$

где C_p – теплоемкость;

λ – теплопроводность;

L – скрытая теплота плавления;

g – доля твердой фазы в растворе;

α – коэффициент внутреннего поглощения;

$A(T) = 10^{-2} + 10^{-5} [1/K] T$;

x, y – пространственные координаты;

$\varphi(t)$ – временной профиль интенсивности лазерного пучка;

$$\begin{cases} 0 < t \leq \tau, & \varphi(t) = 1 \\ t > \tau & \varphi(t) = 0 \end{cases},$$

где τ – длительность импульса.

Таблица 1. Элементный состав вдоль радиуса кратера

№	N	O	Al	Cu	Zr	Ag
1	32,6	17,2	2,6	14,1	32,3	1,1
2	25,1	15,3	2,1	16,2	40,4	0,9
3	31,9	15,6	3,0	15,8	32,3	1,4
4	25,1	22,9	3,5	14,4	32,6	1,7
5	26,0	25,5	3,3	14,4	29,4	1,5
6	19,4	21,0	2,7	20,6	35,0	1,4
7	24,7	23,0	2,6	16,9	31,3	1,5
8	15,7	30,1	2,3	18,1	31,8	1,2
9		55,9	3,3	12,1	27,0	1,7
10		57,3	2,9	12,5	25,9	1,4
11		54,6	3,8	14,4	25,6	1,5
12		45,0	4,4	19,3	29,4	2,0
13		38,4	4,8	21,7	32,7	2,5
14		39,0	4,7	22,0	31,7	2,6
15		33,7	4,7	25,6	33,5	2,5
16		37,3	4,5	23,4	32,3	2,6
17		36,8	4,7	23,1	32,9	2,5
18		32,9	5,6	23,4	35,4	2,7
19		19,3	7,2	28,9	41,8	2,9
20		16,9	6,0	28,3	40,2	3,5

В модели были приняты следующие начальные и граничные условия:

- начальная температура образца $T(x,y,z,0)=293,15$ К;
- с учетом малости зоны термического влияния лазерного воздействия (за время импульса $\tau=3$ мс) по сравнению с размерами образца, граничные условия имеют вид

$$k \frac{\partial T(x, y, z)}{\partial x} \Big|_{x=\pm a} = 0$$

$$k \frac{\partial T(x, y, z)}{\partial y} \Big|_{y=\pm b} = 0$$

$$k \frac{\partial T(x, y, z)}{\partial z} \Big|_{z=\pm c} = 0.$$

Константы моделирования сведены в таблицу 2.

Чтобы исследовать условия образования кристаллов, была выбрана точка на оси лазерного пучка, расположенная на границе зоны проплавления (точка *B*) (рис. 4). Зависимость температуры от текущего момента времени показана на рис. 5 – кривая $T(t)$. Продифференцировав эту зависимость, мы получили скорость охлаждения исследуемого участка (см. рис. 5 – кривая $R(t)$). Охлаждение в этой точке достигает $\sim 10^4$ К/с и падает до нуля

за сравнительно небольшой промежуток времени, равный 40 мс.

Таблица 2. Константы моделирования [14]

Физическая константа	Значение
λ [Вт/(м·К)]	5,7
ρ [кг/м ³]	7122
C_p [Дж/(кг·К)]	$C_p(T)$
L [кДж/кг]	91
T_s [К]	1091
$\Delta T_{s \rightarrow l}$ [К]	137

Также с помощью компьютерного моделирования удалось установить скорость фронта кристаллизации, то есть скорость движения линии, на которой во всех точках температура равна температуре плавления (см. рис. 6 и рис. 3 – кривая $V_{кр}(r)$). Как можем видеть, движение фронта начинается с края кратера и с ускорением перемещается к его центру.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали численные расчеты, зона кратера, в которой произошло расплавление, ≈ 280 мкм от центра (см. рис. 4 – область I), что удовлетворительно согласуется с экспериментом. При этом глубина, на которую был проплавлен материал, составила ≈ 60 мкм (см. рис. 4, точка *B*). В области II, толщина которой ≈ 70 мкм (см. рис. 4 – область II), максимальная температура находится в промежутке от 1000 до 700 К, что ниже температуры плавления. В этой области за счет большого градиента температур возникают термоупругие напряжения, что приводит к термопластическим сдвигам (см. рис. 1 б).

Наибольший интерес вызывает зона I. Как выше отмечалось, в этой области наблюдается рост нанокристаллов, встроенных в аморфную матрицу. Подобные нанокристаллы наблюдались в [7; 8] при обработке поверхности исследуемого материала импульсами лазерного излучения. Кроме того, в указанной работе установлено, что подобные нанокристаллические структуры препятствуют образованию и распространению полос скольжения, появление которых ведет к возникновению трещин и, как следствие, к преждевременному разрушению АМС.

Рост кристаллов в I зоне связан с возникновением большого числа зародышей, конкурирующих друг с другом во время своего роста, в результате чего образующиеся кристаллы не могут достичь значительных размеров. Как известно, число центров кристаллизации и скорость их роста зависит от степени переохлаждения. Причем имеется значение, при котором эти величины имеют максимальное значение. Также известно [15], что размер кристаллических структур, получающихся при затвердевании расплава, контролируется градиентом температур на фронте кристаллизации и скоростью фронта, то есть скоростью межфазной границы твердое тело – жидкость. Таким образом, управление данными параметрами открывает возможность получения материалов с заданной кристаллической

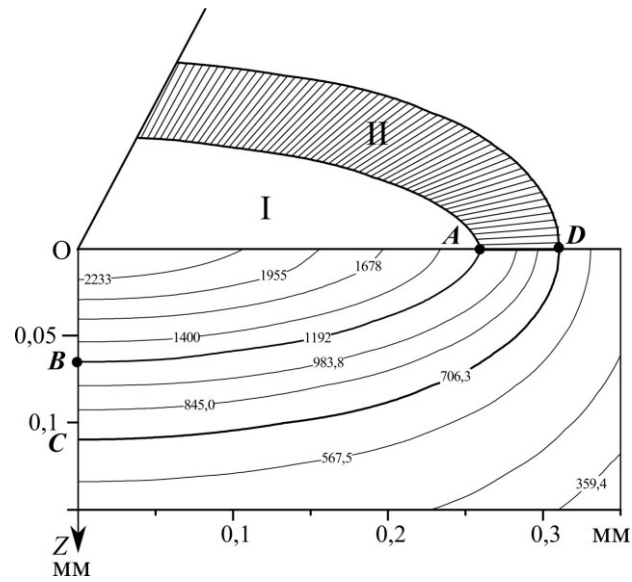


Рис. 4. Распределение температур в поперечном сечении образца в момент времени 3 мс (аксиальная симметрия относительно OZ, температура указана в кельвинах)

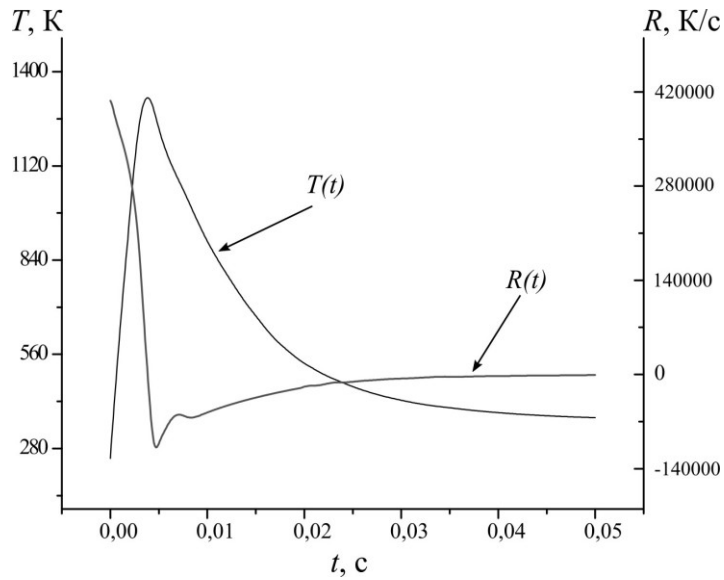


Рис. 5. Температура зоны воздействия лазерного излучения в точке B рис. 4 (кривая $T(t)$); скорость охлаждения в той же точке (кривая $R(t)$)

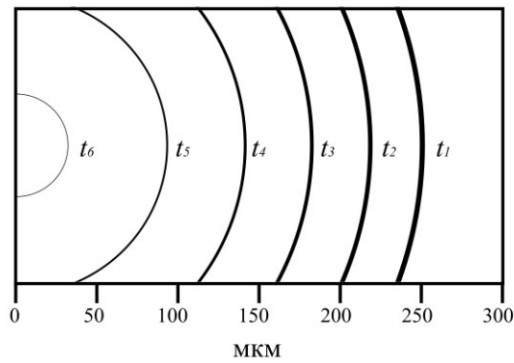


Рис. 6. Положение фронта кристаллизации в различные моменты времени: $t_1 - 3$ мс; $t_2 - 4$ мс; $t_3 - 5$ мс; $t_4 - 6$ мс; $t_5 - 7$ мс; $t_6 - 8$ мс

структурой, что было продемонстрировано в работе [12], где, изменяя начальную температуру образца при лазерной сварке, обнаружили режим, при котором не происходит кристаллизация аморфного сплава в зоне термического влияния.

При наблюдаемых в эксперименте скоростях охлаждения (10^4 К/с) скорость роста является не достаточной, чтобы кристаллиты заполнили весь объем кратера. В то же время столь высокие скорости охлаждения не должны приводить даже к частичной кристаллизации [16]. Причиной кристаллизации может быть атомарный кислород, абсорбируемый из воздуха в результате реакций окисления. Как известно [17], данный химический элемент является поверхностно активным, абсорбированные атомы оказывают влияние на образование и развитие первичных кристаллов. Это влияние может быть обусловлено несколькими факторами.

Во-первых, изменение химического состава исходного сплава [18]. С помощью рентгеноструктурного анализа удалось установить наличие оксидов циркония в поверхностном слое образца, следовательно, атомы Zr, задействованные в химических соединениях с кислородом, теряют подвижность и способность участвовать в атомных перестановках при кристаллизации, при этом относительная доля примесей в составе аморфного сплава возрастает (концентрация Ag и Al). Кроме того, кислород характеризуется высоким сродством с цирконием и хорошей растворимостью, особенно при повышенных температурах, доля растворенного кислорода при температуре 1900 °С может достигать 29 % [19]. Кислород благодаря своим небольшим размерам легко проникает в решетку циркония и заполняет октоэдрические пустоты, понижая химическую активность циркония. Легирование кислородом также ведет к изменению химического состава.

Во-вторых, как известно [20], кристаллизация аморфных сплавов может происходить по механизму начальной кристаллизации (primary crystallization). Формированию кристаллических фаз предшествует образование икосаэдрических квазикристаллов (далее – КК) [21], микроструктура которых сходна с микроструктурой аморфного состояния и переход к которой требует значительно меньшего изменения свободной энергии. Роль кислорода заключается в стабилизации КК, что облегчает их дальнейший переход в кристаллическую фазу.

В связи с этим экспериментально обнаруженное неоднородное распределение кислорода в кратере заслуживает особого внимания. Моделирование показало, что скорость кристаллизации вдоль радиуса кратера находится в обратной зависимости с распределением кислорода вдоль той же линии (см. рис. 3), то есть скорость кристаллизации может являться фактором, отвечающим за абсорбцию кислорода приповерхностным слоем. Также стоит отметить, что различие в концентрациях практически не влияет на размер и форму кристаллитов, а возможной причиной отсутствия роста по дендритному механизму может являться высокая подвижность примесей более легкоплавких компонент (Ag и Al).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана особая роль атомарного кислорода и скорости охлаждения зоны расплава в формировании нанокристаллов. Абсорбция кислорода из воздуха приво-

дит к возникновению центров кристаллизации и после затвердевания, полученная структура является композицией. Следовательно, создание технологии управления процессами сорбции кислорода может дать возможность получения заранее «запрограммированных» структур на поверхности АМС.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-42-03206 p_центр_a).

Статья подготовлена по материалам докладов участников VIII Международной школы «Физическое материаловедение» с элементами научной школы для молодежи, Тольятти, 3–12 сентября 2017 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Klement W., Willens R.H., Duwez P.O.L. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys // *Nature*. 1960. Vol. 187. № 4740. P. 869–870.
- Chen H.S., Turnbull D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses // *Acta Metallurgica*. 1969. Vol. 17. № 8. P. 1021–1031.
- Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // *Acta materialia*. 2000. Vol. 48. № 1. P. 279–306.
- Hays C.C., Kim C.P., Johnson W.L. Large supercooled liquid region and phase separation in the Zr–Ti–Ni–Cu–Be bulk metallic glasses // *Applied Physics Letters*. 1999. Vol. 75. № 8. P. 1089–1091.
- Williams E., Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: A review // *Journal of Materials Processing Technology*. 2017. Vol. 247. P. 73–91.
- Chen B., Pang S., Han P., Li Y., Yavari A.R., Vaughan G., Zhang T. Improvement in mechanical properties of a Zr-based bulk metallic glass by laser surface treatment // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 504. № Suppl. 1. P. S45–S47.
- Wu G., Li R., Liu Z., Chen B., Li Y., Cai Y., Zhang T. Induced multiple heterogeneities and related plastic improvement by laser surface treatment in CuZr-based bulk metallic glass // *Intermetallics*. 2012. Vol. 24. P. 50–55.
- Huang H., Jun N., Jiang M., Ryoko M., Yan J. Nanosecond pulsed laser irradiation induced hierarchical micro/nanostructures on Zr-based metallic glass substrate // *Materials and Design*. 2016. Vol. 109. P. 153–161.
- Lewandowski J.J., Greer A.L. Temperature rise at shear bands in metallic glasses // *Nature materials*. 2006. Vol. 5. № 1. P. 15.
- Inoue A., Kimura H. High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles // *Materials Science and Engineering A*. 2000. Vol. 286. № 1. P. 1–10.
- 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. Vol. 6. P. 21929.
- Wang H.-S., Chiou M.-S., Chen H.-G., Jang J.S.-C. The effects of initial welding temperature and welding parameters on the crystallization behaviors of laser spot welded Zr-based bulk metallic glass // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. Vol. 129. № 1-2. P. 547–552.
- Zhang M., Yao D., Cao Z., Li P., Zhou P., Wang X. Influence of oxidation on the performance of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ BMG // *Intermetallics*. 2016. Vol. 79. P. 20–27.

14. Jiang Q.K., Wang X.D., Nie X.P., Zhang G.Q., Ma H., Fecht H.-J., Bendnarcik J., Franz H., Liu Y.G., Cao Q.P., Jiang J.Z. Zr-(Cu,Ag)-Al bulk metallic glasses // *Acta Materialia*. 2008. Vol. 56. № 8. P. 1785–1796.
15. Kurz W., Fisher D.J. *Fundamentals of Solidification*. 3rd ed. Aedermannsdorf: Trans Tech Publication, 1992. 305 p.
16. Inoue A. Recent progress of Zr-based bulk amorphous alloys // *Science reports of the Research Institutes Tohoku University Series A–Physics*. 1996. Vol. 42. № 1. P. 1–11.
17. Стеценко В.Ю. Влияние сорбции и десорбции водорода и кислорода на процессы модифицирования и кристаллизации сплавов // *Литьё и металлургия*. 2010. № 3. С. 91–96.
18. Zhang L.C., Xu J., Ma E. Mechanically alloyed amorphous $Ti_{50}(Cu_{0.45}Ni_{0.55})_{44-x}Al_xSi_4B_2$ alloys with supercooled liquid region // *Journal of materials research*. 2002. Vol. 17. № 7. P. 1743–1749.
19. Черняева Т.П., Стукалов А.И., Грицина В.М. Поведение кислорода в цирконии // *Вопросы атомной науки и техники*. 2000. № 2. С. 71–85.
20. Zhang L.C. Crystallization Behavior and Control of Amorphous Alloys // *Advances in Crystallization Processes*. Croatia: InTech, 2012. P. 185–216.
21. Inoue A., Zhang T., Saida J., Matsushita M., Chen M.W., Sakurai T. Formation of icosahedral quasicrystalline phase in Zr-Al-Ni-Cu-M (M=Ag, Pd, Au or Pt) systems // *Materials Transactions, JIM*. 1999. Vol. 40. № 10. P. 1181–1184.
- bulk metallic glass. *Intermetallics*, 2012, vol. 24, pp. 50–55.
8. Huang H., Jun N., Jiang M., Ryoko M., Yan J. Nanosecond pulsed laser irradiation induced hierarchical micro/nanostructures on Zr-based metallic glass substrate // *Materials and Design*, 2016. Vol. 109. P. 153–161.
9. Lewandowski J.J., Greer A.L. Temperature rise at shear bands in metallic glasses. *Nature materials*, 2006, vol. 5, no. 1, p. 15.
10. Inoue A., Kimura H. High-strength aluminum alloys containing nanoquasicrystalline particles. *Materials Science and Engineering A*, 2000, vol. 286, no. 1, pp. 1–10.
11. 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, vol. 6, p. 21929.
12. Wang H.-S., Chiou M.-S., Chen H.-G., Jang J.S.-C. The effects of initial welding temperature and welding parameters on the crystallization behaviors of laser spot welded Zr-based bulk metallic glass. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 129, no. 1-2, pp. 547–552.
13. Zhang M., Yao D., Cao Z., Li P., Zhou P., Wang X. Influence of oxidation on the performance of $Zr_{75}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ BMG. *Intermetallics*, 2016, vol. 79, pp. 20–27.
14. Jiang Q.K., Wang X.D., Nie X.P., Zhang G.Q., Ma H., Fecht H.-J., Bendnarcik J., Franz H., Liu Y.G., Cao Q.P., Jiang J.Z. Zr-(Cu,Ag)-Al bulk metallic glasses. *Acta Materialia*, 2008, vol. 56, no. 8, pp. 1785–1796.
15. Kurz W., Fisher D.J. *Fundamentals of Solidification*. 3rd ed. Aedermannsdorf, Trans Tech Publication, 1992. 305 p.
16. Inoue A. Recent progress of Zr-based bulk amorphous alloys. *Science reports of the Research Institutes Tohoku University Series A–Physics*, 1996, vol. 42, no. 1, pp. 1–11.
17. Stetsenko V.Yu. Influence of sorption and desorption of hydrogen and oxygen on the processes of modifying and crystallization of alloys. *Litye i metallurgiya*, 2010, no. 3, pp. 91–96.
18. Zhang L.C., Xu J., Ma E. Mechanically alloyed amorphous $Ti_{50}(Cu_{0.45}Ni_{0.55})_{44-x}Al_xSi_4B_2$ alloys with supercooled liquid region. *Journal of materials research*, 2002, vol. 17, no. 7, pp. 1743–1749.
19. Chernyaeva T.P., Stukalov A.I., Gritsina V.M. Behavior of oxygen in zirconium. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki*, 2000, no. 2, pp. 71–85.
20. Zhang L.C. Crystallization Behavior and Control of Amorphous Alloys. *Advances in Crystallization Processes*. InTech, 2012, pp. 185–216.
21. Inoue A., Zhang T., Saida J., Matsushita M., Chen M.W., Sakurai T. Formation of icosahedral quasicrystalline phase in Zr-Al-Ni-Cu-M (M=Ag, Pd, Au or Pt) systems. *Materials Transactions, JIM*, 1999, vol. 40, no. 10, pp. 1181–1184.

REFERENCES

1. Klement W., Willens R.H., Duwez P.O.L. Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature*, 1960, vol. 187, no. 4740, pp. 869–870.
2. Chen H.S., Turnbull D. Formation, stability and structure of palladium-silicon based alloy glasses. *Acta Metallurgica*, 1969, vol. 17, no. 8, pp. 1021–1031.
3. Inoue A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta materialia*, 2000. vol. 48, no. 1, pp. 279–306.
4. Hays C.C., Kim C.P., Johnson W.L. Large supercooled liquid region and phase separation in the Zr–Ti–Ni–Cu–Be bulk metallic glasses. *Applied Physics Letters*, 1999, vol. 75, no. 8, pp. 1089–1091.
5. Williams E., Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: A review. *Journal of Materials Processing Technology*, 2017, vol. 247, pp. 73–91.
6. Chen B., Pang S., Han P., Li Y., Yavari A.R., Vaughan G., Zhang T. Improvement in mechanical properties of a Zr-based bulk metallic glass by laser surface treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, vol. 504, no. Suppl. 1, pp. S45–S47.
7. Wu G., Li R., Liu Z., Chen B., Li Y., Cai Y., Zhang T. Induced multiple heterogeneities and related plastic improvement by laser surface treatment in CuZr-based

THE STUDY OF INFLUENCE OF MILLISECOND LASER IRRADIATION
ON THE MORPHOLOGY AND CRYSTALLIZATION
OF A THERMO-ACTIVATION ZONE FOR Zr-Cu-Ag-Al BULK AMORPHOUS ALLOY

© 2018

A.A. Shlykova, graduate student of Chair of Theoretical and Experimental Physics

V.A. Fedorov, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor,
professor of Chair of Theoretical and Experimental Physics, Honored master of sciences

M.F. Gasanov, PhD (Physics and Mathematics), senior lecturer of Chair of Theoretical and Experimental Physics

A.V. Yakovlev, PhD (Physics and Mathematics), Associate Professor,
assistant professor of Chair of Pedagogy and Educational Technologies
Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov (Russia)

Keywords: bulk metallic glasses; laser irradiation; oxidation; crystallization.

Abstract: From the moment of their creation, the amorphous metallic alloys draw special attention because of their perfect physicochemical properties such as high strength, low Young's modulus, and the corrosion resistance. Nowadays, there are several ways for producing bulk metallic glasses but the specimens' size is limited. Thus, for industrial application as the construction elements, it is necessary to have the technologies of the creation of quality weld joints, using laser beam welding in particular. Moreover, the surface laser treatment is the advanced technology to improve the mechanical properties of amorphous metallic alloys. Herewith, in both cases, the physics of the processes taking place does not vary and their understanding is necessary for the improvement of laser processing, which is a crucial task.

In this paper, the authors studied the influence of laser irradiation on the surface of $Zr_{46}(Cu_{4/5}Ag_{1/5})_{46}Al_8$ alloy. The specimen was exposed to the impact of a single laser millisecond impulse (3 ms) with the energy of 3J. The investigation was carried out by the methods of field emission microscopy, X-ray diffraction analysis and the numerical modeling of temperature fields induced by laser irradiation was performed by the COMSOL Multiphysics 5.2 software package.

In the center of a crater, the nanocrystals built into amorphous matrix were detected. By the numerical data, it was established that the cooling rate observed in the experiment should not lead to the crystallization. This may be caused by atomic oxygen founded in the surface layer. The authors detected as well that the oxygen radial distribution is inversely related with the radial interface velocity. The assumption was made that the control over cooling conditions and the atmosphere allows receiving the preliminary determined crystalline structures on the amorphous metallic alloys surface that will improve their (amorphous metallic alloys) mechanical properties.