

## ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

**В.А. Федоров, А.В. Яковлев, П.М. Кузнецов**

*ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет  
им. Г.Р. Державина», г. Тамбов*

*Рецензент д-р физ.-мат. наук, профессор А.А. Шибков*

**Ключевые слова и фразы:** аморфные сплавы; зондовая микроскопия; кристаллизация; нанотвердость; стеклование; элементный состав.

**Аннотация:** Приведены результаты по взаимодействию лазерного излучения с объемными аморфными металлическими сплавами. В сплавах на основе циркония имеет место рост кристаллов. Центрами кристаллизации являются частицы оксида циркония. В сплавах на основе палладия идут процессы вторичного стеклования. Проведено исследование структурных изменений нанотвердости.

В течение последнего десятилетия идут интенсивные исследования нового класса аморфных материалов – так называемых объемных аморфных сплавов. Их особенность состоит в том, что они, во-первых, легко аморфизируются, то есть затвердевают в аморфном состоянии при малых скоростях охлаждения расплава, а во-вторых, температура стеклования этих сплавов существенно ниже температуры их кристаллизации. Такие материалы можно получать в виде объемных аморфных заготовок. В переохлажденном состоянии они показывают очень низкую вязкость и хорошую деформируемость. В этом смысле объемные аморфные заготовки можно вполне рассматривать в качестве нового типа конструкционных и функциональных материалов [1].

Исследуем изменения свойств объемных аморфных металлических сплавов на основе Pd и Zr при локальном лазерном воздействии.

Во-первых, лазерное излучение является одним из видов термических воздействий, а во-вторых, круг применения лазерного излучения и металлические стекла (МС) постоянно расширяется.

---

Федоров Виктор Александрович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей физики, e-mail: feodorov@tsu.tmb.ru; Яковлев Алексей Владимирович – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры общей физики; Кузнецов Петр Михайлович – аспирант кафедры общей физики, ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина», г. Тамбов.

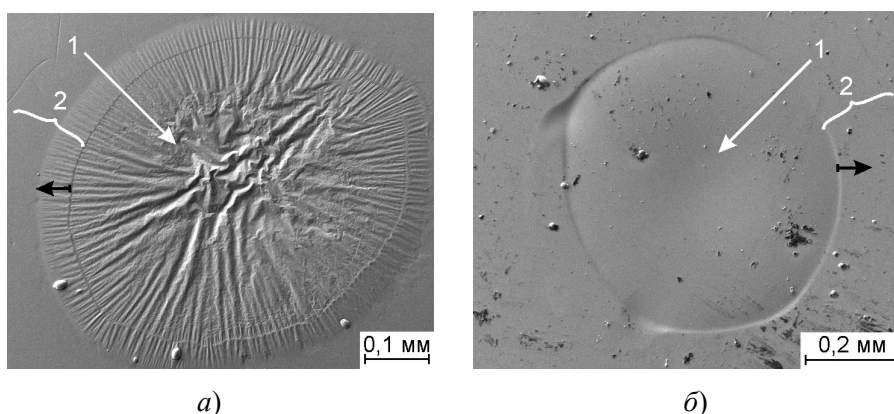
Исследования проводили на образцах объемных МС систем Zr—Ti—Cu—Ni—Al (52,5 % Zr) и Pd—Cu—Ni—P (40 % Pd). Воздействие лазерного излучения на поверхность объемных МС осуществляли на лазерной установке ЛТА4-1 ( $\lambda = 1064$  нм), позволяющей получать импульсы различной формы с одинаковой энергией и различной длительности. Поверхность образцов для исследований подготавливали как металлографический шлиф.

1. В результате воздействия импульсного лазерного излучения на поверхности сплава на основе Zr образуется «розетка», состоящая из радиально растущих кристаллов (рис. 1, а). Образующиеся кристаллы принадлежат к гексагональной плотноупакованной (ГПУ) сингонии, характерной для кристаллического циркония. Выделяются зоны оплавления и термического влияния [2]. За пределами границы зоны оплавления также наблюдается кристаллизация в твердом состоянии (рост кристаллов). Рельеф, формируемый на поверхности, обусловлен объемным эффектом при кристаллизации, что подтверждается dilatометрическими исследованиями. В области воздействия лазера в сплаве на основе Pd видимых структурных изменений не наблюдается. Зона воздействия представляет собой вид «лунного кратера», зона термического воздействия металлографически не выявляется (рис. 1, б).

Анализ элементного состава, определенного в разных точках поверхности, показал, что в сплаве на основе палладия значительных изменений концентрации составляющих не происходит. В сплаве на основе циркония отмечается увеличение кислорода в центре зоны воздействия. Расплавленный Zr активно реагирует с кислородом, образуя труднорастворимые окислы  $ZrO_2$ , которые являются центрами кристаллизации.

Морфологические особенности зоны термического влияния были установлены на сканирующем зондовом микроскопе Ntegra Auga с более высоким разрешением. Эти результаты позволяют определить линейную плотность центров кристаллизации, которая лежит в пределах от 900 до 2100  $см^{-1}$ .

Исследования микротвердости МС в зонах воздействия лазерного излучения позволили определить размеры зон термического влияния,

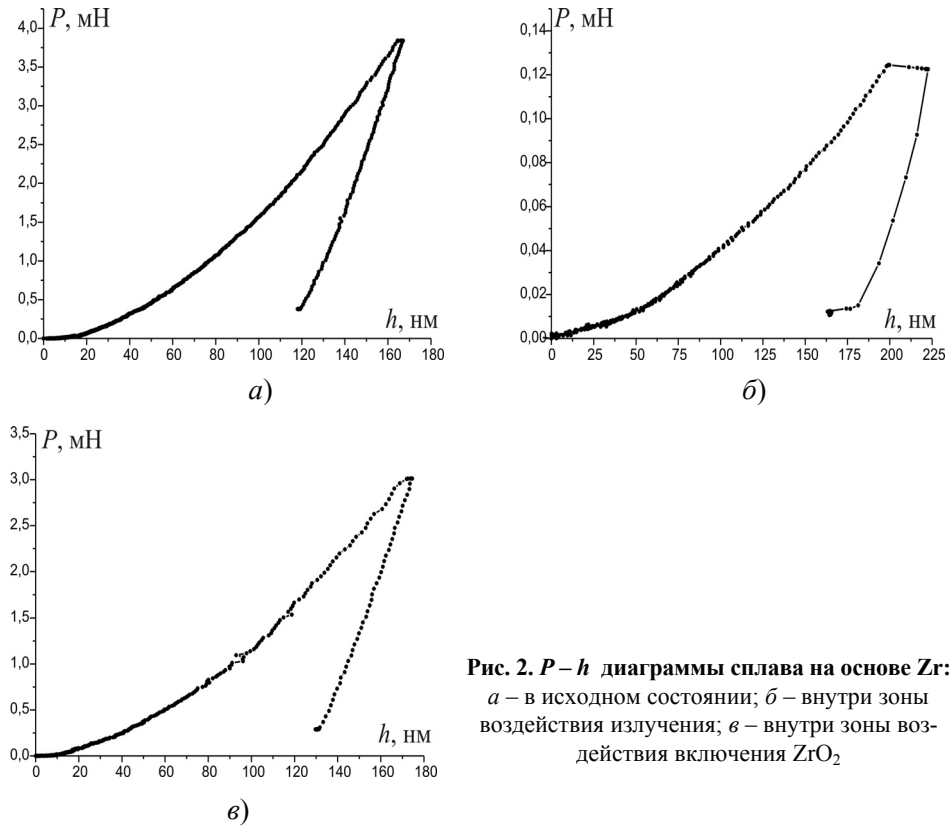


**Рис. 1. Морфологические отличия зон воздействия лазерного излучения:**  
 а – МС на основе Zr; б – МС на основе Pd; 1 – зона оплавления; 2 – зона термического влияния (темными стрелками показано начало и направление индентирования)

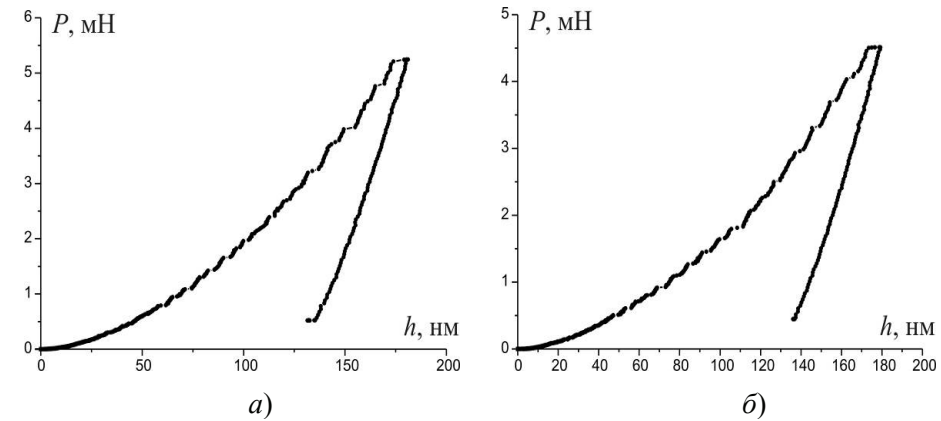
а также оценить глубину лазерного прогрева. Зона термического влияния в сплаве на основе Zr (275 мкм) больше, чем в сплаве на основе Pd (110 мкм) примерно в 2 раза.

2. Для исследования механических свойств поверхности объемных МС в зоне воздействия лазерного излучения в сравнении со свойствами поверхности, находящейся в исходном состоянии, был использован метод наноиндентирования.

Полученные диаграммы  $P-h$  представлены на рис. 2 и 3.



**Рис. 2.  $P-h$  диаграммы сплава на основе Zr:**  
*a* – в исходном состоянии; *б* – внутри зоны воздействия излучения; *в* – внутри зоны воздействия включения  $ZrO_2$



**Рис. 3.  $P-h$  диаграммы индентирования сплава на основе Pd:**  
*a* – в исходном состоянии; *б* – внутри зоны воздействия излучения

На диаграммах (см. рис. 2) можно выделить ряд характерных участков: монотонного роста  $h$  с увеличением нагрузки и ползучести. Видно, что диаграмма, полученная внутри зоны воздействия излучения, сильно отличается от исходного материала. Была получена диаграмма  $P-h$  внутри зоны воздействия в сплаве на основе циркония, соответствующая включению  $ZrO_2$  (см. рис. 2, в), что подтверждает его наличие внутри зоны воздействия. Скачки деформации на  $ZrO_2$  связаны с образованием микротрещин. Полученные диаграммы позволяют определять значения модуля Юнга  $E$ , нанотвердость  $H$  и ряд других механических параметров. Так было установлено, что для включения  $ZrO_2$  значения  $E$  и  $H$  близки к значениям соответствующей циркониевой керамики.

Из рисунка 3 видно, что для сплава на основе Pd диаграммы внутри зоны и за ее пределами практически аналогичны. Можно также выделить ряд характерных участков: монотонного роста  $h$  с увеличением нагрузки, скачкообразного приращения  $h$ , что связано с образованием участков локализованной пластичности и ползучести.

По результатам экспериментов были рассчитаны нанотвердость и модуль Юнга внутри кратера и в исходном состоянии (таблица) для исследуемых сплавов.

В сплаве на основе Zr значительное уменьшение нанотвердости и модуля Юнга связано со структурным превращением «металлическое стекло  $\rightarrow$  ГПУ-кристалл». Согласно данным об элементном составе сплава на основе Zr в зоне воздействия увеличивается содержание кислорода, с которым цирконий активно реагирует, образуя труднорастворимые окислы, последние выступают в роли центров кристаллизации. Рост ГПУ-кристаллов Zr идет преимущественно вдоль оси  $c$ , в нашем случае она ориентирована параллельно плоскости наблюдения. В связи с этим деформация кристаллов осуществляется по плоскости базиса (0001) – плоскости легкого скольжения. Этим обусловлены низкие значения нанотвердости и модуля Юнга. Образование кристаллов подтверждается исследованиями методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), из которых видно, что при охлаждении происходит полиморфное превращение циркония с объемноцентрированной кубической решеткой в цирконий с ГПУ-решеткой.

В сплаве на основе палладия незначительное изменение нанотвердости и модуля Юнга связано с процессами вторичного стеклования, идущими на поверхности, обусловленными большой вязкостью сплава и большим коэффициентом теплопроводности.

### Механические характеристики сплавов в зонах воздействия и в исходном состоянии

Сплав МС		$H$ , ГПа	$E$ , ГПа	$\frac{E_{out}}{E_{in}}$	$\frac{H_{out}}{H_{in}}$
На основе Zr	внутри зоны воздействия	0,249	4,598	33	50
	в исходном состоянии	12,215	150,492		
На основе Pd	внутри зоны воздействия	12,111	193,47	1,05	1,1
	в исходном состоянии	13,396	202,888		

Таким образом, действие лазерного импульсного излучения на поверхность объемных МС сопровождается структурными превращениями, зависящими от тепловых свойств сплавов. В сплавах на основе циркония развивается направленный рост кристаллов ГПУ-сингонии, зарождающихся на частицах окислов циркония. В сплавах на основе палладия при вторичном стекловании формируется зона в виде «лунного кратера» без участков кристаллизации. Последнее обусловлено высокими значениями вязкости сплава и коэффициента теплопроводности.

Методом наноиндентирования показано, что в зоне воздействия лазерного излучения происходит изменение величин нанотвердости и модуля упругости объемных МС на основе циркония и палладия по сравнению с исходным состоянием. В сплаве на основе Zr значительное уменьшение нанотвердости и модуля Юнга связано со структурным превращением МС → ГПУ-кристалл, а в сплаве на основе Pd это уменьшение составляет 10 и 5 % соответственно и связано с процессами вторичного стеклования, идущими на поверхности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-01-97514\_р\_центр\_а) и в рамках государственного контракта № 14.741.12.0150 федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.*

#### *Список литературы*

1. Алехин, В.П. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов / В.П. Алехин, В.А. Хоник. – М. : Металлургия, 1992. – 248 с.

2. Влияние лазерного воздействия на механические свойства объемных и ленточных аморфных металлических сплавов / В.А. Федоров [и др.] // *Фундам. проблемы соврем. материаловедения*. – 2009. – Т. 6, № 2. – С. 87–91.

---

### **The Influence of External Factors on the Structure and Properties of Amorphous Metallic Alloys**

**V.A. Fedorov, A.V. Yakovlev, P.M. Kuznetsov**

*Tambov State University named after G.R. Derzhavin, Tambov*

**Key words and phrases:** amorphous alloys; crystallization; elemental composition; glass transitional; nanohardness; probe microscopy.

**Abstract:** The paper presents the results of the interaction of laser radiation with bulk amorphous metallic alloys. The growth of crystals is observed in the alloys based on zirconium. Centers of crystallization are particles of zirconium oxide. The processes of the secondary glass transition take place in the alloys based on palladium. The structural changes are confirmed by the study of nanohardness.

---

© В.А. Федоров, А.В. Яковлев, П.М. Кузнецов, 2011