

УДК 538.97:539:213:620.3:621.373.826

## ПРИМЕНЕНИЕ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

© 2021 г. И. Е. Пермякова<sup>1</sup>, \* А. А. Иванов<sup>2</sup>, А. В. Шеляков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие

“Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П. Бардина”, Москва, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
“Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

\*E-mail: inga\_perm@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2021 г.

После доработки 25.02.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

С помощью эксимерного KrF лазера, согласно специально разработанным режимам облучения, реализована различная степень кристаллизации поверхности и объема быстрозакаленных лент аморфного сплава на основе кобальта и железа. Изучено влияние геометрии облучения и параметров лазерного воздействия на механическое поведение исследованного аморфного сплава и аморфно-кристаллических композитов в сопоставлении с эволюцией их структуры.

DOI: 10.31857/S0367676521070188

### ВВЕДЕНИЕ

Как известно, аморфные сплавы (АС), обладая необычным комплексом свойств (магнитных, механических, коррозионных, электрических) относятся к классу неупорядоченных материалов [1, 2]. При воздействии внешних факторов возможны их переходы к более равновесному состоянию как с сохранением аморфности при структурной релаксации, так и с упорядочением в структуре, т.е. с выделением кристаллических фаз в процессе кристаллизации [3–5]. Использование лазерных технологий имеет огромный потенциал применительно к АС [6–8]. Задавая при лазерном отжиге закон распределения температурных полей в быстрозакаленных лентах, можно получать аморфно-кристаллические композиты. Грамотное использование лазерного излучения становится полезным для локального улучшения магнитных свойств АС, целенаправленного воздействия на механизмы их кристаллизации и порядок фазообразования, а также для повышения прочности [9]. Однако существует необходимость в комплексном исследовании влияния лазерного излучения на АС с целью контролируемой модификации их поверхности и объема, формирования аморфно-нанокристаллических композитов с повышенной термической стабильностью, ненулевой пластичностью, оптимальной твердостью, удовлетворительной коррозионной стойкостью и улучшенными магнитно-мягкими характери-

ками. Комбинирование аморфного и кристаллического состояний, образование градиентных структур даст новый импульс в создании так называемых “интеллектуальных” материалов, функционирующих с соответствующей реакцией на изменение внешних условий.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования выбран АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ , полученный закалкой из расплава в виде ленты, толщиной  $\sim 25$  мкм и шириной  $\sim 1$  см. Облучение блестящей (неконтактной к закалочному барабану при получении) стороны ленты АС осуществляли эксимерным ультрафиолетовым KrF лазером серии CL-7100 (OptoSystems) с длиной волны  $\lambda = 248$  нм и длительностью импульса  $\tau = 20$  нс по следующим режимам:

1) путем создания локальных облученных зон на поверхности аморфных лент через диафрагму с круговыми отверстиями (рис. 1). Данные зоны были распределены по трем вариантам, в строго заданном геометрическом порядке (рис. 2). Параметры лазерного излучения для каждой зоны подобраны с учетом проведенного ранее в работе [10] числового моделирования температурных полей в АС: частота следования  $f = 2$  Гц, количество импульсов  $n = 500$ , энергия импульса  $E_i = 150$  мДж, плотность энергии  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup>, площадь кру-

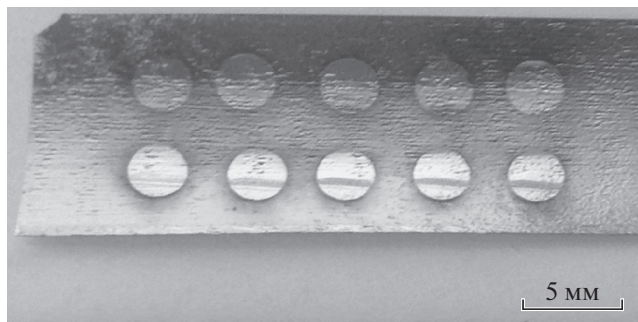


Рис. 1. Внешний вид образцов АС, подвергнутых лазерному дизайну.

гового пятна  $S = 7 \text{ мм}^2$ . Совокупность указанных значений позволяет перевести зону облучения в нанокристаллическое состояние на глубину не менее половины толщины ленты.

2) Количество импульсов  $n$  изменялось от 1 до 1000 (с шагом 100), а другие параметры лазерной установки оставались постоянными ( $f = 2 \text{ Гц}$ ,  $E_i = 150 \text{ мДж}$ ,  $W = 0.6 \text{ Дж/см}^2$ ).

3) Частота  $f$  варьировалась 2, 10, 20 и 50 Гц при  $n = 100$ ,  $E_i = 150 \text{ мДж}$ ,  $W = 0.6 \text{ Дж/см}^2$ .

Пластичность аморфно-нанокристаллических композитов определяли на изгиб: образец помещали между двумя параллельными пластинами специального устройства при условии, что блестящая сторона лент всегда была в растянутом состоянии. После сближения пластин с постоянной скоростью пластичность  $\epsilon$  оценивали по формуле:

$$\epsilon = h/(d - h), \quad (1)$$

где  $h$  – толщина ленты АС;  $d$  – расстояние между пластинами в момент разрушения образца. Из уравнения (1) следует, что при  $\epsilon = 1$  образец не ломается, сохраняя максимальную пластичность на изгиб, а при  $\epsilon \rightarrow 0$  материал становится хрупким. Прочностные характеристики композитов определяли из кривых растяжения, полученных с помощью электромеханической универсальной испытательной машины (Instron-5565) со скоростью 0.1 мм/мин. Микротвердость  $HV$  образцов измеряли при индентировании пирамидой Виккерса с использованием твердомера ПМТ-3М (Lomo).

Аморфную и кристаллические фазы в сплаве идентифицировали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100 (JEOL).

Морфологию поверхности облученных АС и их фракталографию изучали с привлечением растровой электронной микроскопии на установках JSM 35C (JEOL) и Versa 3D (FEI).

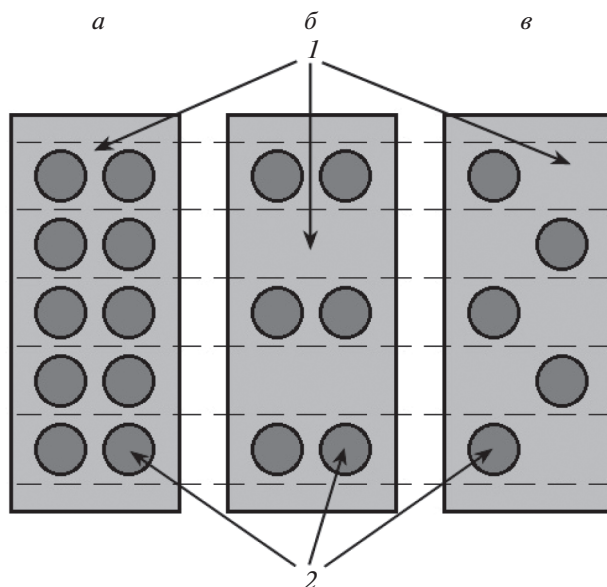


Рис. 2. Варианты избирательного облучения поверхности лент АС: плотно покрываемый (а), полосовой (б), шахматный (в). 1 – Аморфная матрица, 2 – зона лазерного воздействия.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

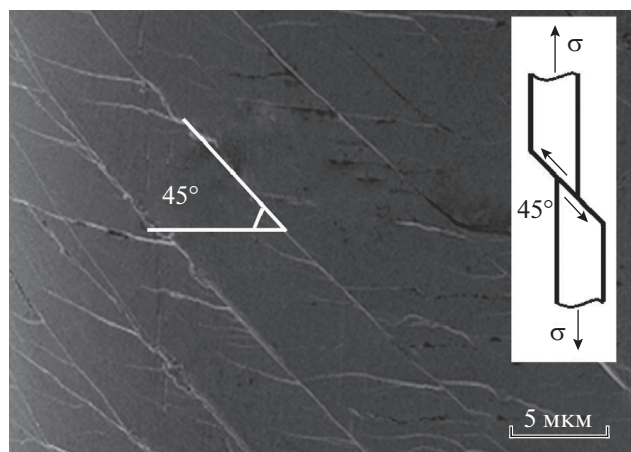
В быстрозакаленных АС отсутствует механизм деформационного упрочнения [11]. Деформация АС при комнатной температуре происходит путем формирования и распространения сильно локализованных полос сдвига. Так, понижение вязкости материала в полосах сдвига приводит к неконтролируемому их прохождению и разрушению образца при растяжении. В связи с этим, в настоящее время активно разрабатываются подходы повышения пластичности АС: например, путем оптимизации химического состава или создания аморфно-кристаллических композитов. В данной работе нами предприняты попытка сформировать аморфно-нанокристаллический материал на базе АС, применяя широкие возможности лазерного дизайна (селективность воздействия, высокие скорости нагрева или охлаждения, большая интенсивность и монохроматичность пучка, регулировка и оптимизация параметров излучения).

На основании экспериментальных данных по механическим испытаниям (табл. 1) установлено, что аморфно-нанокристаллические композиты, созданные по первому режиму лазерной обработки АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ , с расположением в “шахматном” порядке аморфных и облученных зон (рис. 2в), демонстрируют наилучшее сопротивление при одноосном растяжении и пластичность на изгиб в сравнении с композитами, полученными по иной геометрии облучения (рис. 2а и 2б). Обсудим причины такого поведения. Разрушение исходных закаленных лент АС происходит

**Таблица 1.** Механические характеристики (прочность, пластичность) композитов, полученных при лазерном дизайне поверхности лент  $\text{AC Co}_{28,2}\text{Fe}_{38,9}\text{Cr}_{15,4}\text{Si}_{0,3}\text{B}_{17,2}$

Вариант облучения АС	$\sigma$ , ГПа	$\epsilon$ , отн. ед.
Необлученный (исходный)	2.94	1
Плотно покрываемый	1.13	0.01
Полосовой	2.06	0.09
Шахматный	2.35	0.28

вследствие проскальзывания после начала макроскопического течения вдоль плоскостей максимальных сдвиговых напряжений, которые располагаются под углом  $45^\circ$ – $55^\circ$  к направлению приложения нагрузки (рис. 3). Такая преимущественная ориентация полос сдвига и распространяющихся по ним трещин относительно оси образца может нарушаться при растяжении облученных композитов на основе АС. По-видимому, полосы сдвига и возникающие из них трещины, встречая на своей траектории определенное “препятствие” в виде селективных зон облучения с повышенными значениями твердости и модуля Юнга, тормозятся на них или вынужденно меняют направление движения. В связи с этим, могут наблюдаться признаки нестабильного разрушения по причине прерывистого распространения трещины. Следует отметить, что множественные пересечения под разными углами отклонившихся от своего первоначального направления полос сдвига, способствуют упрочнению [12]. Именно для этого в наших композитах наряду с облученными зонами сохранены протяженные участки аморфной фазы. Кроме того, на характер деформации и разрушения композитов из АС могут влиять переходные области, которые формируются между аморфной матри-



**Рис. 3.** Схема сдвигового разрушения АС при растяжении и соответствующая данному механическому испытанию ориентация полос сдвига в необлученном сплаве  $\text{Co}_{28,2}\text{Fe}_{38,9}\text{Cr}_{15,4}\text{Si}_{0,3}\text{B}_{17,2}$ .

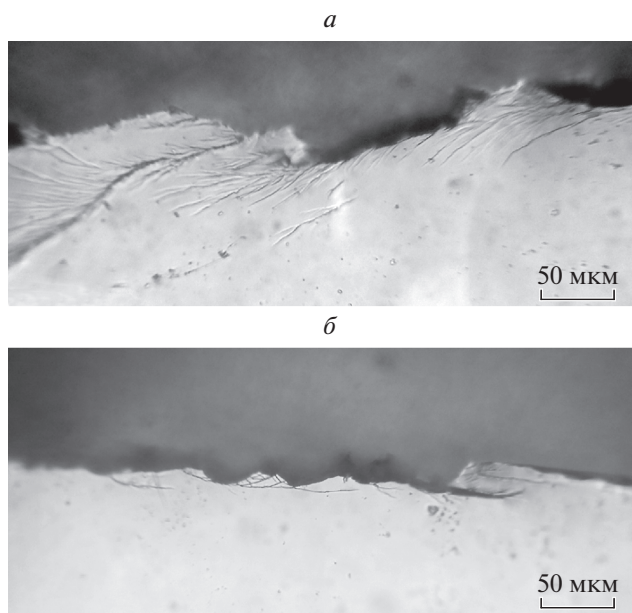
цей и зонами лазерного воздействия. Именно в них активно проходят диффузионные процессы, постепенная смена ближнего порядка на дальний, миграция областей свободного объема, изменение концентраций легирующих элементов (бора и кремния).

Вариант композитного материала, представленный на рис. 2а, разрушается макроскопически хрупко ниже предела упругости из-за слишком большой по площади и объему кристаллической составляющей в АС, которая вызывает блокировку пластического сдвига всего композита. Трещины в данном случае прямые и перпендикулярны оси растяжения.

Таким образом, сочетание в композите чередующихся в шахматном порядке аморфных (~83%) и нанокристаллических (~17%) областей, полученных в ходе лазерного отжига АС  $\text{Co}_{28,2}\text{Fe}_{38,9}\text{Cr}_{15,4}\text{Si}_{0,3}\text{B}_{17,2}$ , обеспечивает как достаточно высокую прочность, так и ненулевую пластичность исследуемого материала.

Изучая морфологию картин разрушения при растяжении вдоль всей ширины ленточных композитов, представленных на рис. 2б и 2в, можно заметить, что необработанные лазером зоны характеризуются рваными и крупнозубчатыми краями излома с большим количеством полос сдвига на поверхности (рис. 4а). В свою очередь области, подверженные облучению, если и ломаются, то более ровно и прямолинейно, высота зубцов, сформированных вследствие отколов, мала (рис. 4б). Кроме того, проведен анализ микрофрактограмм, полученных с поверхностей разрушения аморфно-кристаллических композитов. На изломе аморфной зоны композита присутствуют как гладкие участки скола, так и “венный” узор (рис. 5а). Структура излома по мере продвижения к области лазерного отжига может существенно видоизменяться. Так, например, на рис. 5б продемонстрирован достаточно равномерный ямочный узор, образованный сеткой утонченных вен, а на рис. 5в – чешуйчатый излом. Вязкость материала сохраняется, но в меньших масштабах. Очевидно, что кристаллографический дальний порядок начинает постепенно устанавливаться, подобно тому, как это происходит и при печном нагреве АС [13, 14].

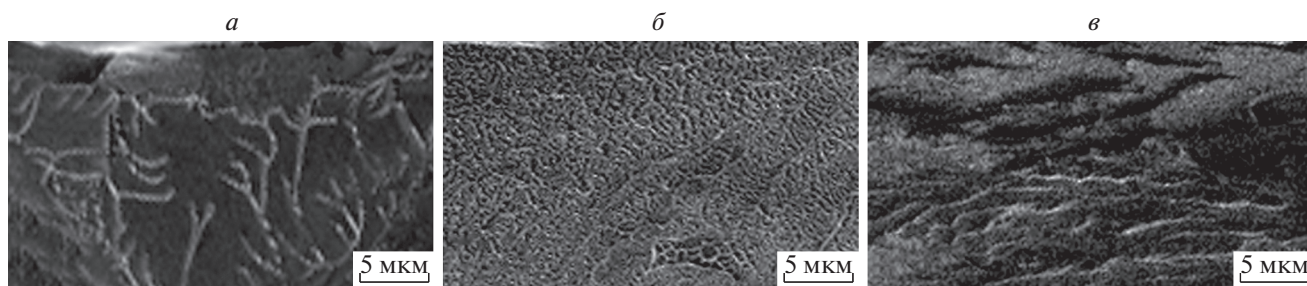
После лазерного воздействия на исследуемые быстрозакаленные ленты АС по второму и третьему режиму перед нами стояла задача выяснить как меняется микротвердость облученных зон в зависимости от одного выбранного параметра облучения (количества импульсов  $n$  или их частоты  $f$ ) при сохранении постоянными других параметров (рис. 6). На рис. 6а показано, что поведение  $HV$  носит нелинейный характер при увеличении  $n$  (рис. 6а). На начальной стадии лазерной обработки значения микротвердости постепенно плавно



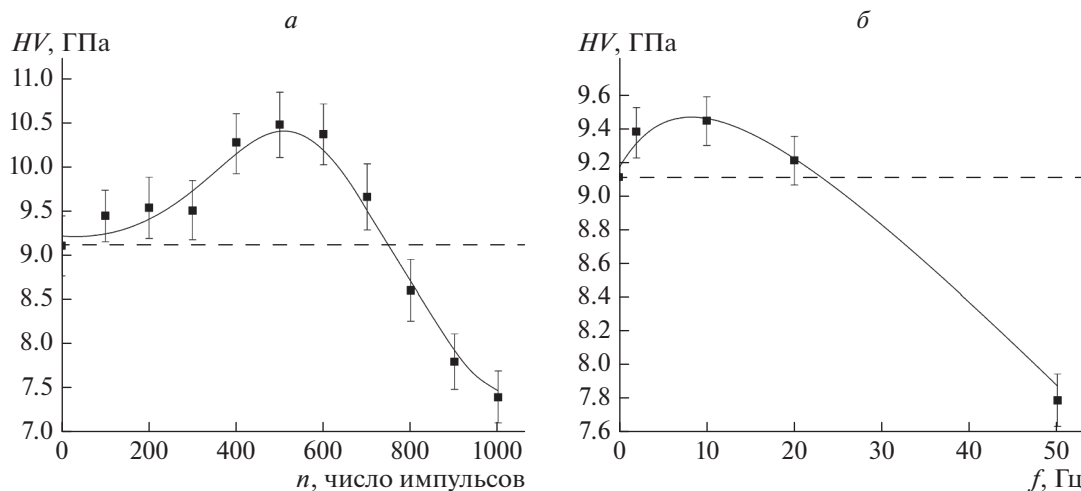
**Рис. 4.** Морфология картин разрушения аморфно-нанокристаллического композита на основе АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ : фрагмент необлученной поверхности (а), облученный участок (б).

возрастают. Вероятно, в структуре происходят атомные перестройки без диффузии на дальние расстояния. Вплоть до 300 импульсов сохраняется аморфное состояние сплава, что подтверждено контрастом типа “соль–перец”, не меняющимся при переходе от светлополюсного изображения к темнопольному при исследованиях ПЭМ. Далее, при  $n \geq 400$ , с выделением в аморфной матрице первых нанокристаллов  $\alpha\text{-Fe}$  и  $\alpha\text{-Co}$  со средним размером от 5 до 30 нм (рис. 7а) и увеличении их объемной доли при лазерном отжиге следует заметный рост микротвердости. Максимум  $HV$  соответствует  $n = 500$ . После обработки свыше 600 импульсов отмечается резкое снижение  $HV$ , связанное выделением боридов, полной кристаллизацией сплава и ростом зерен (рис. 7б и 7в).

Обратимся к результатам, полученным после третьего режима лазерной обработки лент АС. Изучено влияния частоты следования импульсов на твердость АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$ . На рис. 6б представлен ход данной зависимости. Видно, что импульсное облучение в частотном диапазоне от 2 до 10 Гц способно повысить твердость материала. При  $f = 50$  Гц  $HV$  снижается на 14.4% относи-



**Рис. 5.** Фрактограммы композита: а – необлученная (аморфная) область; б, в – области вблизи зоны лазерного воздействия.



**Рис. 6.** Зависимость микротвердости АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  от параметров облучения: числа импульсов (а) при втором режиме лазерной обработки и частоты следования импульсов (б) при третьем режиме. Пунктиром показано значение  $HV$  исходных лент АС и необлученных зон, соответственно.

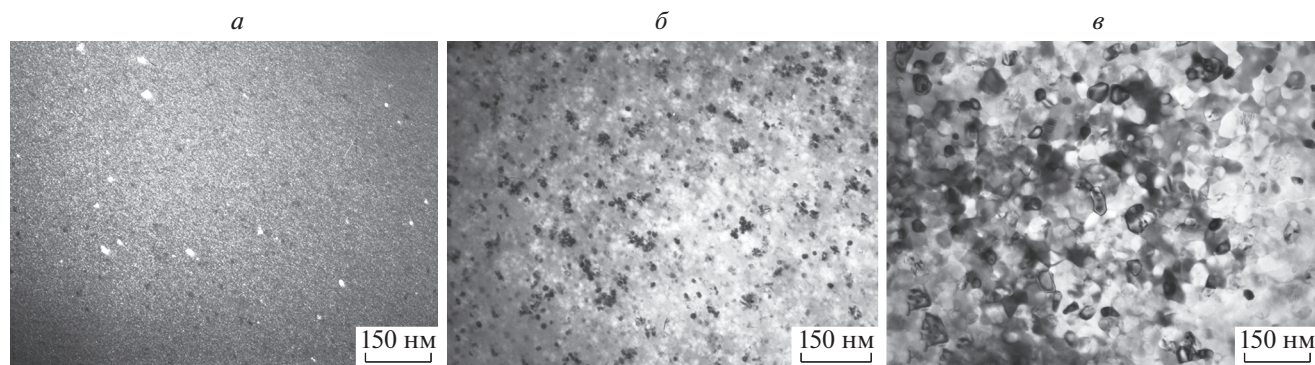


Рис. 7. Эволюция структуры сплава  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  при лазерной обработке по второму режиму (ПЭМ-изображения):  $n = 300$  (а),  $n = 600$  (б),  $n = 800$  (в).

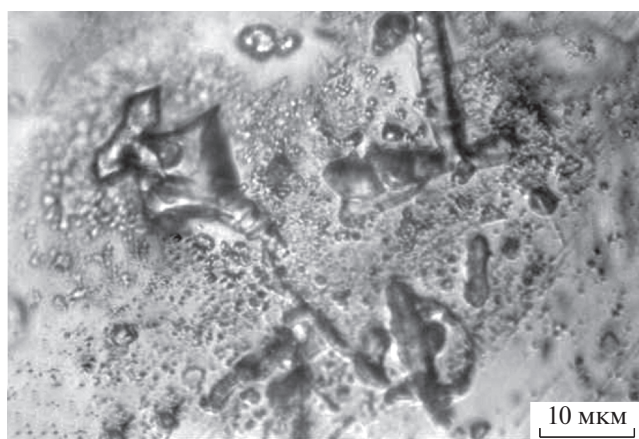


Рис. 8. Поверхностная кристаллизация АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  после лазерной обработки по третьему режиму при  $f = 50$  Гц.

тельно первоначального значения, т.е. до обработки. Таким образом, увеличение  $f > 20$  Гц приводит к стремительному разупрочнению, вызванному агрессивным влиянием тепловых процессов на АС при данном режиме лазерного отжига. На краях зон лазерного воздействия встречаются области со следами оплавления и дендритной кристаллизации (рис. 8).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования получены три вида композитных материалов (плотно покрытые, полосовые, “шахматные”) представляющих собой аморфную матрицу, армированную кристаллическими областями, которые были сформированы в строго заданных технологических позициях по поверхности и в объеме быстрозакаленных лент АС за счет селективного воздействия эксимерного ультрафиолетового лазера. Установлено, что чередование в

комposite в шахматном порядке кристаллических и аморфных зон в соотношении приблизительно 1 : 5 по объемной доле, является оптимальным для сочетания высоких значений прочности и удовлетворительной пластичности. Показано, что зависимость микротвердости АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  от числа импульсов лазерного воздействия является немонотонной функцией. Данное поведение обусловлено последовательной сменой структурной релаксации в АС (с изменением локального композиционного и топологического упорядочения) на процесс кристаллизации (с зарождением и выделением кристаллических фаз, ростом зерен) при лазерной обработке. Показано, что режим облучения с частотой следования импульсов  $2 \text{ Гц} \leq f \leq 20 \text{ Гц}$  (при  $n = 100$ ,  $E_i = 150$  мДж,  $W = 0.6$  Дж/см<sup>2</sup>) улучшает и эффективно поддерживает высокие значения микротвердости АС  $\text{Co}_{28.2}\text{Fe}_{38.9}\text{Cr}_{15.4}\text{Si}_{0.3}\text{B}_{17.2}$  при сохранении аморфности в структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-08-00341а). Авторы выражают благодарность доценту Т.Н. Плужниковой (Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина) за помощь и консультирование в испытаниях на растяжение.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greer A.L. In: Physical metallurgy. V. 1. Netherlands, Amsterdam: Elsevier, 2014. P. 305.
2. Glezer A.M., Permyakova I.E. Melt-Quenched Nanocrystals. Boca Raton: CRC Press, 2013. 369 p.
3. Egami T., Iwashita T., Dmowski W. // Metals. 2013. V. 3. No. 1. P. 77.
4. Aronin A., Abrosimova G. // Metals. 2020. V. 10. No. 3. Art. No. 358.
5. Glezer A.M., Potekaev A.I., Cheretaeva A.O. Thermal and time stability of amorphous alloys. Boca Raton: CRC Press, 2017. 180 p.

6. Borodako K.A., Shelyakov A.V., Sitnikov N.N. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1461. № 1. Art. No. 012018.
7. Jiao Y., Brousseau E., Shen X. et al. // J. Mater. Process. Technol. 2020. V. 283. Art. No. 116714.
8. Шлыкова А.А., Федоров В.А., Гасанов М.Ф. и др. // Вектор науки ТГУ. 2018. Т. 43. № 1. С. 90.
9. Пермякова И.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 9. С. 1197; Permyakova I.E. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 9. P. 1086.
10. Пермякова И.Е. // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 7. С. 1014; Permyakova I.E. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 7. P. 839.
11. Глезер А.М., Пермякова И.Е., Громов В.В. и др. Механическое поведение аморфных сплавов. Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2006. 416 с.
12. Пермякова И.Е., Глезер А.М., Григорович К.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 2014. Т. 78. № 10. С. 1246; Permyakova I.E., Glezer A.M., Grigorovich K.V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2014. V. 78. No. 10. P. 996.
13. Wetzig K., Pompe W., Fiedler H. et al. // Cryst. Res. Technol. 1983. V. 18. No. 9. P. 1181.
14. Алехин В.П., Хоник В.А. Структура и физические закономерности деформации аморфных сплавов. М.: Металлургия, 1992. 248 с.

## Application of laser irradiation of amorphous alloys for the formation of amorphous-nanocrystalline composites

I. E. Permyakova<sup>a,\*</sup>, A. A. Ivanov<sup>b</sup>, A. V. Shelyakov<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy, Moscow, 105005 Russia

<sup>b</sup>National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

\*e-mail: inga\_perm@mail.ru

Using an excimer KrF laser, according to specially developed irradiation regimes, various degrees of surface crystallization and volume of melt-quenched ribbons of cobalt- and iron-based amorphous alloy are realized. The influence of the geometry of irradiation and the parameters of laser action on the mechanical behavior of the studied amorphous alloy and amorphous-crystalline composites was studied in comparison with the evolution of their structure.