

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

На правах рукописи



Астанин Василий Владимирович

**ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ ОБЪЁМНОГО
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СТЕКЛА VIT105 ПРИ
КРУЧЕНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

Специальность:

2.6.6.— Нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук
Гундеров Дмитрий Валерьевич

Уфа — 2024

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Аналитический обзор	13
1.1 Разупорядоченное состояние материи	13
1.1.1 Структура и свойства аморфных металлических сплавов	13
1.1.2 Ближний порядок в аморфных сплавах	17
1.1.3 Свободный объём	19
1.1.4 Зоны сдвиговой трансформации	21
1.1.5 Полосы сдвига	23
1.2 Кручение под высоким давлением и его влияние на свойства объёмных металлических стёкол	27
1.3 Применение молекулярной динамики для анализа металлических стёкол	31
1.4 Методы получения металлических стёкол	33
1.5 Перспективы применения металлических стёкол	40
Глава 2. Цели, материалы и методики исследования	43
2.1 Постановка цели исследования	43
2.2 Материал исследования	44
2.3 Методики обработки материалов	45
2.3.1 Кручение под высоким давлением	45
2.3.2 Совместное кручение под высоким давлением сегментов для выявления полос сдвига	48
2.3.3 Релаксирующий отжиг	49
2.3.4 Пробоподготовка	49
2.4 Методики исследования структуры и свойств	50
2.4.1 Рентгеноструктурный анализ	51
2.4.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия	52
2.4.3 Дилатометрия	53
2.4.4 Сканирующая электронная микроскопия	54
2.4.5 Просвечивающая электронная микроскопия	54
2.4.6 Сканирующая зондовая микроскопия	55
2.4.7 Конфокальная оптическая микроскопия	56

	Стр.	
2.4.8	Механические испытания на растяжение	56
2.4.9	Испытания методом микроиндентирования	57
2.4.10	Люминесцентный метод неразрушающего контроля	58
2.5	Атомистическое моделирование	58
 Глава 3. Построение физической модели аморфного сплава		
	Vit105 и изучение механизма его деформации	61
3.1	Феноменология зарождения и развития деформационных полос .	61
3.2	Степень деформации, достигаемая при КВД объёмных металлических стёкол	70
3.3	Применение метода молекулярной динамики для моделирования ОМС Vit105	72
3.4	Феноменологическая модель продвижения полосы сдвига	79
3.5	Выводы по главе	83
 Глава 4. Влияние КВД на структуру металлического стекла		
	Vit105	85
4.1	Характеризация материала в исходном состоянии	85
4.2	Изменение структурных параметров материала под действием КВД	88
4.2.1	Оценка влияния КВД на параметры ОМС методом рентгеновской дифракции	88
4.2.2	Оценка влияния КВД на параметры ОМС методом ДСК .	91
4.2.3	Оценка влияния КВД на структуру ОМС методом ПЭМ .	92
4.2.4	Оценка монолитности образцов люминесцентным методом	94
4.3	Выводы по главе	95
 Глава 5. Влияние КВД на свойства металлического стекла		
	Vit105	96
5.1	Механические испытания на растяжение	96
5.1.1	Вид излома при растяжении	97
5.2	Микротвёрдость ОМС Vit105 и связь её со структурными параметрами материала	99

	Стр.	
5.2.1	Распределение микротвёрдости по поверхности ОМС Vit105 в различных состояниях	100
5.2.2	Анализ отпечатков микротвёрдости, оценка микропластичности по навалам	102
5.3	Выводы по главе	107
Заключение		108
Список сокращений и условных обозначений		110
Список литературы		111
Список рисунков		133
Список таблиц		137
Приложение А. Диаграммы состояния двойных систем, использованных в главе 3		139

Введение

Аморфные сплавы длительное время вызывают повышенный интерес благодаря уникальным свойствам, обусловленным своей неупорядоченной структурой. Высокая прочность при низком упругом модуле, большой предел упругой деформации, высокая твёрдость, низкий коэффициент трения, хорошая устойчивость к коррозии и износу обеспечивают большой потенциал для различных применений аморфных сплавов. В целом годовой выпуск промышленных аморфных материалов, главным образом, в виде тонкой ленты, составляет до 100 тысяч тонн в год. Начиная с середины 1980-х годов развивается получение так называемых «объёмных металлических стёкол» (ОМС). Составы ОМС подобраны таким образом, что аморфная структура может быть получена даже при скорости охлаждения расплава порядка 10^2 К/с, что позволяет получать объёмные аморфные образцы размером до нескольких сантиметров. ОМС на сегодняшний день нашли применение в отдельных нишах техники, например, для хирургического инструмента.

Характерной особенностью аморфных сплавов является то, что их деформация при комнатных температурах осуществляется преимущественно за счёт формирования и движения полос сдвига – узких, толщиной 10...20 нм, плоских зон деформации. Такая особенность приводит к тому, что при растяжении аморфные сплавы демонстрируют крайне низкую пластичность – первая же образовавшаяся полоса сдвига становится концентратором напряжений и деформация по ней происходит вплоть до разрушения образца. При этом при осадке или изгибе, когда помимо растягивающих напряжений появляются ещё и сжимающие, аморфные сплавы могут показывать значительную пластичность. Были предприняты многочисленные попытки найти способ улучшить пластичность за счёт структурных модификаций аморфных сплавов. Так, предварительная деформация осадкой, холодной прокаткой и т. д. позволяет повысить пластичность и другие эксплуатационные свойства аморфных сплавов. Такая деформация приводит к формированию полос сдвига и неоднородностей в аморфной фазе, на которых происходит разветвление и зарождение вторичных полос сдвига при последующей деформации, что приводит к повышению пластичности. Однако обычная обработка не позволяет создавать большие деформации в случае хрупких аморфных материалов. Перспективным способом

введения высокой деформации и, следовательно, высокой плотности деформационных полос в аморфное твёрдое тело является использование кручения под высоким давлением (КВД). Данный метод позволяет деформировать на большую степень хрупкие и труднодеформируемые материалы.

В последние годы влияние КВД на аморфные сплавы исследовалось в многочисленных публикациях, работы по данной тематике публикуют как зарубежные, так и отечественные исследователи - К. Edalati, Y. Yokoyama, Z. Horita, B. Sarac, R. Pippan, J. Eckert, Zs. Kovács, Á. Révész, J.T. Wang, S.P. Singh, А.М. Глезер, Г.Е. Абросимова, А.С. Аронин, Р.З. Валиев, Г.Ф. Корзникова, А.И. Базлов, И.А. Хрипливец, Р.В. Сундеев, И.Е. Пермякова, Д.В. Лузгин. В частности, было показано, что в некоторых аморфных сплавах КВД приводит к частичной нанокристаллизации, в других же аморфных сплавах нанокристаллизация при обработке КВД не наблюдается, но вместе с тем она приводит к формированию внутренней неоднородности в аморфной структуре. Ряд работ показал, что в результате воздействия КВД меняется механическое поведение ОМС. Однако, особенности деформирования аморфных материалов при КВД, изменение их механических свойств в результате предварительного воздействия КВД остаются во многом неясными, как и сам механизм пластической деформации многокомпонентных аморфных сплавов.

Целью исследования является разработка феноменологической модели пластической деформации объёмного металлического стекла на основе атомистического моделирования и установление особенностей трансформации структуры и изменения механических свойств сплава Vit105 при кручении под высоким давлением.

В ходе работы были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Установить закономерности формирования полос сдвига при кручении под высоким давлением объёмного металлического стекла Vit105, их морфологию и наноструктурные характеристики.
2. Провести атомистическое моделирование структуры объёмного металлического стекла Vit105 и процесса его пластической деформации на наномасштабном уровне, на основе полученных результатов разработать феноменологическую модель пластической деформации объёмного металлического стекла Vit105, объясняющую особенности формирования полос сдвига при деформации.

3. Экспериментально исследовать трансформацию структуры и изменение механических свойств объёмного металлического стекла Vit105 под воздействием кручения под высоким давлением.

Научная новизна:

1. Установленные закономерности формирования полос сдвига при кручении под высоким давлением объёмного металлического стекла Vit105 показывают связь режимов пластической деформации и картины полос сдвига, *отличающиеся тем, что их морфология и характеристики охарактеризованы на наномасштабном уровне.*
2. На основе проведённого атомистического моделирования структуры объёмного металлического стекла Vit105 и процесса его пластической деформации разработана феноменологическая модель пластической деформации объёмного металлического стекла Vit105, *отличающаяся тем, что такое физическое явление, как образование полосы сдвига, объясняется формированием ротационных вихрей нанометрового масштаба с участием свободного объёма.*
3. Установлены закономерности трансформации структуры и свойств объёмного металлического стекла Vit105 под воздействием кручения под высоким давлением, *отличающиеся тем, что структура сохраняется аморфной с выделением атомных кластеров размером $6,3 \pm 1,3$ нм, а микропластичность сплава растёт на начальных этапах кручения под высоким давлением и снижается на последующих.*

Теоретическая и практическая значимость:

1. С помощью разработанного метода исследования картины полос сдвига удалось расширить понимание механизмов зарождения, движения и взаимодействия полос сдвига, показать, что при кручении под высоким давлением металлического стекла Vit105 образуется высокая плотность полос сдвига с расстоянием между полосами в краевых областях образцов 80 ± 15 нм, а также была уточнена степень деформации, достигаемая при кручении под высоким давлением металлического стекла Vit105.
2. Разработанная феноменологическая модель пластической деформации объёмного металлического стекла Vit105 за счёт формирования полосы сдвига шириной 5 ± 1 нм из ротационных вихрей размером $3,1 \pm 0,9$ нм позволяет лучше объяснить особенности деформационного поведения металлических стёкол.

3. На основе полученных данных о структуре и её трансформации при кручении под высоким давлением металлического стекла Vit105 определена оптимальная степень сдвиговой деформации металлического стекла $\gamma = 0,3$, при которой рост свободного объёма на 0,5 % сопровождается ростом микропластичности до 157 ± 15 нм, что позволяет в перспективе повысить надёжность применения сплава в реальных изделиях, а указанная степень деформации может быть достигнута технологичными видами деформационной обработки, такими как прокатка и экструзия.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследований стали научные работы российских и зарубежных исследователей в области пластической деформации металлических материалов. При выполнении работы использовались современные экспериментальные методы исследования, включающие рентгеноструктурный анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, дилатометрию, просвечивающую и сканирующую электронную микроскопию, сканирующую зондовую микроскопию, конфокальную оптическую микроскопию, а также механические испытания на растяжение, люминесцентный контроль и испытания методом микроиндентирования. Для трансформации структуры использовался метод кручения под высоким давлением, в том числе, метод совместного кручения двух полукруговых сегментов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности формирования полос сдвига при кручении под высоким давлением, а также численные параметры картины формирующихся полос сдвига в сплаве Vit105, такие как ширина полос и их групп, расстояние между полосами и их направления движения в различных областях образца подвергнутого кручению под высоким давлением.
2. Феноменологическая модель пластической деформации объёмного металлического стекла Vit105 при нагружении, показывающая механизм формирования полос сдвига за счёт образования ротационных вихрей нанометрового масштаба.
3. Немонотонность зависимости структурных превращений и микропластичности сплава Vit105 от степени деформации при кручении под высоким давлением, которая обусловлена ростом свободного объёма на начальных этапах деформации с последующим расслоением аморфной фазы с формированием кластеров нанометрового размера.

Достоверность полученных результатов обеспечивается корректностью поставленной задачи, использованием апробированных современных экспериментальных методик, повторяемостью результатов, согласием экспериментальных и расчётных данных, публикацией основных результатов в рецензируемых научных журналах, их обсуждением на ведущих российских и международных конференциях. Результаты находятся в соответствии с результатами, полученными другими авторами.

Личный вклад. Автор принимал активное участие в постановке задачи исследования, разработке экспериментальных методов и их осуществлении, в проведении численных расчётов, написании научных статей и их подготовки к публикациям. Основной объем исследований выполнен автором на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотех» Уфимского университета науки и технологий. Заготовки сплава изготовлены в Нанкинском университете науки и технологии, а также группой А.И. Базлова в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС». Конфокальная оптическая и частично растровая электронная микроскопия выполнена автором в Нанкинском университете науки и технологии, КНР. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения проводилась Е.В. Убийвовком в Междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии» ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» (СПбГУ); дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась на базе ЦКП «Нанотех» УУНиТ, а также М.В. Числовым на базе Ресурсного центра термогравиметрических и калориметрических методов исследования СПбГУ.

Основные результаты исследования вошли составной частью в работы, поддержанные грантами РФФИ 20-08-00497, 19-58-80018 (БРИКС_Т), РФФ 22-19-00347.

Апробация результатов. Основные результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях: International workshop: Structural features and related properties of amorphous alloys with high defect interface density. Saint-Petersburg, Russia, 30 июля 2019 года; 6th International Symposium on Bulk Nanomaterials: From Fundamentals to Innovations, BNM 2019, Ufa, 25–27 сентября 2019 года; Open School-Conference of NIS Countries on Ultrafine Grained and Nanostructured Materials - 2020, UFGNM 2020, Ufa, 05–09 октября 2020 года; Magnitogorsk Materials Week, Magnitogorsk, 5-7 апре-

ля 2021 года; Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2020/2021, Москва, 20–22 апреля 2021 года; International Scientific Practical Conference Materials Science, Shape-Generating Technologies and Equipment 2021, ICMSSTE 2021, Yalta, 17–20 мая 2021 года; Международная конференция "Физика и технологии перспективных материалов-2021 Уфа, 5-8 октября 2021 года, Всероссийская научная конференция с международным участием «Четвертый Байкальский материаловедческий форум», Улан-Удэ, Россия, 1-7 июля 2022 г.; Прочность неоднородных структур - ПРОСТ 2023, Москва, 18–20 апреля 2023 года; Международная конференции «UUST Nanomaterials Days», Уфа, 26-27 сентября 2024 года.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 15 научных публикациях, в том числе 3 из перечня рецензируемых научных изданий ВАК РФ, 5 опубликованы в изданиях, индексируемых в цитатно-аналитических базах данных Web of Science и/или Scopus. Две статьи опубликованы в журналах, входящих в РИНЦ. Пять статей опубликовано в сборниках трудов научных конференций.

Научные публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК РФ:

1. **Астанин В.В.**, Гундеров Д.В., Титов В.В. Распределение микротвердости по поверхности металлического стекла на основе циркония, подвергнутого интенсивной пластической деформации кручением. *Frontier Materials & Technologies*. 2022. № 3. с. 33–40. DOI:10.18323/2782-4039-2022-3-1-33-40. (К2 ВАК, рекомендовано по специальности 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы (физико-математические науки)).
2. Абросимова Г.Е., **Астанин В.В.**, Волков Н.А., Гундеров Д.В., Постнова Е.Ю., Аронин А.С. Изменение радиуса первой координационной сферы в аморфных сплавах при деформировании. *Физика металлов и металловедение*. 2023. Volume 124, № 7. с. 622–634. DOI:10.31857/S0015323023600521. (К1 ВАК).
3. **Астанин В.В.**, Корзникова Е.А., Гундеров Д.В., Астанин В.В., Дмитриев С.В., Бхатт Д. Роль наноразмерных ротационных вихрей в холодной деформации металлических стёкол на примере сплава Vit105. *Физическая мезомеханика*. 2024. № 4. с. 34–46. (К1 ВАК=Scopus Q2).

Научные публикации в изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и систем цитирования Web of Science, Scopus:

1. Gunderov D.V., Churakova A.A., Boltynjuk E.V., Ubyivovk E.V., **Astanin V.V.**, Asfandiyarov R.N., Valiev R.Z., Xioang W., Wang J.T. Observation of shear bands in the Vitreloy metallic glass subjected to HPT processing. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Volume 800. P. 58–63. DOI:10.1016/j.jallcom.2019.06.043. (K1: Web of Science Q1).
2. Gunderov D.V., Churakova A.A., **Astanin V.V.**, Asfandiyarov R.N., Hahn H., Valiev R.Z. Accumulative HPT of Zr-based bulk metallic glasses. *Materials Letters*. 2020. Volume 261, P. 127000. DOI:10.1016/j.matlet.2019.127000. (K1: Web of Science Q2).
3. Gunderov D., **Astanin V.**, Churakova A., Sitdikov V., Ubyivovk E., Islamov A., Wang J.T. Influence of High-Pressure Torsion and Accumulative High-Pressure Torsion on Microstructure and Properties of Zr-Based Bulk Metallic Glass Vit105. *Metals*. 2020. Volume 10, № 11. P. 1433. DOI:10.3390/met10111433. (K1: Web of Science Q2).
4. Gunderov D., **Astanin V.** Influence of HPT Deformation on the Structure and Properties of Amorphous Alloys. *Metals*. 2020. Volume 10, № 3. P. 415. DOI:10.3390/met10030415. (K1: Web of Science Q2).
5. **Astanin V.**, Gunderov D., Titov V., Asfandiyarov R. The Influence of High-Pressure Torsion on the Free Volume and Shear-Band Formation during the Indentation of Vit105 Metallic Glass. *Metals*. 2022. Volume 12, № 8. P. 1278. DOI:10.3390/met12081278. (K1: Web of Science Q2).

Публикации в журналах, входящих в библиографическую базу данных научных публикаций российских учёных по российскому индексу научного цитирования (РИНЦ):

1. **Astanin V.V.**, Korznikova E.A., Abdullina D.U., Astanin V. V., Dmitriev S. V. Application of Morse potential function to 2D metallic glass simulation // *Laser Physics, Photonic Technologies, and Molecular Modeling* / ed. Derbov V.L. SPIE, 2022. P. 24. DOI:10.1117/12.2626366.
2. Titov V.V., Gunderov D.V., Gunderova S.D., Sharafutdinov A.V., **Astanin V.V.** Shear bands distribution on the surface of deformed Zr-based BMG samples. *Materials. Technologies. Design*. 2022. Volume 4, № 1. P. 64–72. DOI:10.54708/26587572_2022_41764.

Публикации в трудах научных конференций:

1. **Astanin V.V.**, Gunderov D., Boltynjuk E., Ubyivovk E., Churakova A., Gunderova S. SEM and AFM analysis of the shear bands in Zr-based BMG after HPT. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. Volume 672. P. 012019. DOI:10.1088/1757-899X/672/1/012019.
2. **Astanin V.**, Gunderov D., Qiang Ren Z., Valiev R., Wang J.T. High density of shear bands in the Vitreloy bulk metallic glass subjected to high-pressure torsion. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. Volume 1008, № 1. P. 012031. DOI:10.1088/1757-899X/1008/1/012031.
3. Khasanova D.A., Gunderov D. V, **Astanin V. V**, Gunderova S.D., Churakova A.A., Bazlov A.I., Louzguine-Luzgin D. V. High-pressure torsion of Zr-based bulk metallic glasses and amorphous melt-spun ribbons. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2021. Volume 1008, № 1. P. 012029. DOI:10.1088/1757-899X/1008/1/012029.
4. **Astanin V.**, Gabbyasova R., Astanin V. Influence of high-pressure torsion on the deformation nature of Vit105 metallic glasses during microhardness tests. Journal of Physics: Conference Series. 2021. Volume 1967, № 1. P. 012024. DOI:10.1088/1742-6596/1967/1/012024.
5. Gunderov D. V, **Astanin V. V**, Sharafutdinov A. V, Bhatt J. Slippage during high-pressure torsion processing of Vitreloy 105 bulk metallic glass. Journal of Physics: Conference Series. 2021. Volume 1967, № 1. P. 012062. DOI:10.1088/1742-6596/1967/1/012062.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и 1 приложения. Полный объём диссертации составляет 140 страниц, включая 75 рисунков и 15 таблиц. Список литературы содержит 185 наименований.

Глава 1. Аналитический обзор

1.1 Разупорядоченное состояние материи

подавляющее большинство металлических материалов, используемых на практике, являются кристаллическими, это их естественное, термодинамически обусловленное состояние. Механическое поведение таких материалов в основном определяется их дислокационной структурой, и способностью дислокаций двигаться. Дислокации же ответственны за низкую прочность металлов, по сравнению с их теоретическим пределом прочности. Трансляционная симметрия означает, что атомы упорядочены регулярным и периодическим образом в трёх измерениях. Вместе с тем, твёрдые материалы с большинством типов связей, включая ионную, ковалентную, Ван-дер-Ваальсову, водородную и металлическую, могут быть так или иначе получены в аморфной форме; некоторые из них, такие как оксидные стёкла, с древности вошли в повседневную практику человечества.

Впервые достоверно аморфный металлический материал был получен в 1959 году [1], когда с применением сверхскоростного охлаждения удалось зафиксировать неупорядоченную структуру [2]. Ранние аморфные металлические материалы представляли собой, как правило, тонкую ленту, толщиной порядка десятков микрон, но начиная с конца 1980-х годов развивается получение так называемых объёмных металлических стёкол (ОМС), с поперечником достигающим десятков миллиметров [3; 4]. Составы объёмных металлических стёкол подобраны таким образом, что аморфная структура может в них формироваться при относительно малой скорости охлаждения расплава — порядка 10^2 К/с.

1.1.1 Структура и свойства аморфных металлических сплавов

Особенности строения кристаллических металлических материалов хорошо изучены; кристаллические материалы имеют дальний порядок в расположении атомов - трансляционную симметрию, а в рамках кристаллической

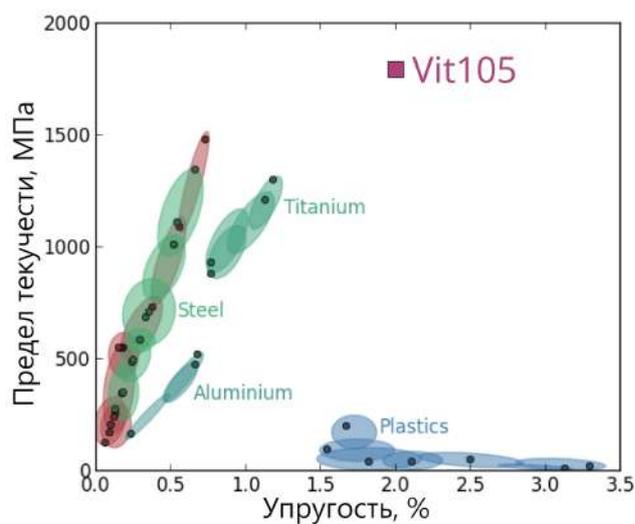
структуры металлов описаны её дефекты - вакансии, дислокации, границы зёрен и дефекты упаковки. В аморфных же сплавах дальний порядок отсутствует, а значит, и отсутствуют специфические кристаллические дефекты атомной структуры, что является причиной, определяющей особенности свойств аморфных сплавов. Аморфному состоянию присуща не только близкая к идеальной атомно-структурная однородность, но также высокая фазово-химическая однородность. Аморфные сплавы, за исключением отдельных случаев, представляют собой однофазную систему, состоящую из пересыщенного твёрдого раствора, атомная структура которого близка структуре переохлаждённой жидкости [5]; отсутствуют включения вторичной фазы и сравнительно невелика ликвация и различного рода сегрегации.

Таким образом, аморфное состояние можно рассматривать как предельный случай термодинамической неравновесности для твёрдых металлических тел, при этом на другом полюсе термодинамического состояния располагается бездефектный монокристалл [5].

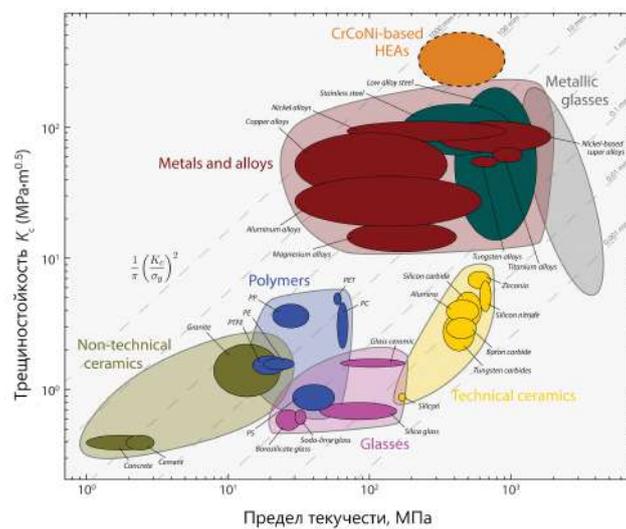
Плотность металлических сплавов в аморфном состоянии ниже, чем в кристаллическом состоянии, разница между полностью стеклообразным и полностью кристаллическим состоянием обычно составляет около 0,5 % для сплавов системы Zr – Cu, но для сплавов других систем, например, палладиевых, может достигать 1,2... 1,3 % [6, с. 267]. Кроме того, существует разница в плотности между структурно релаксированным и полностью стеклообразным состояниями, она составляет 0,15 % для сплава $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ [7]; эта разница является свободным объёмом аморфной структуры.

По сравнению с кристаллическими материалами, например, сталью и титановыми сплавами, металлические стекла проявляют большую упругую деформацию, достигающую 2 % (рисунок 1.1, а). Предел текучести ОМС может достигать очень высоких значений, близких к теоретической прочности материалов, до 3 ГПа (рисунок 1.1, б), однако ОМС присущи и отрицательные свойства, например, очень ограниченная пластичность при растяжении; они разрушаются вскоре после достижения предела упругости, не показывая при этом сколь-нибудь заметную пластическую деформацию (рисунок 1.2), при этом вязкость разрушения сопоставима с обычными металлами и сплавами (рисунок 1.1, б).

Вид деформации определён механизмом деформации, что систематизируется в виде карт. Карты деформации впервые были разработаны Эшби и



а)



б)

Рисунок 1.1 — Положение объёмных металлических стёкол среди других материалов: а) предел текучести и наибольшая упругая деформация, отмечен сплав Vit105 [8], б) сопоставление разных классов материалов по трещиностойкости и пределу текучести [9].

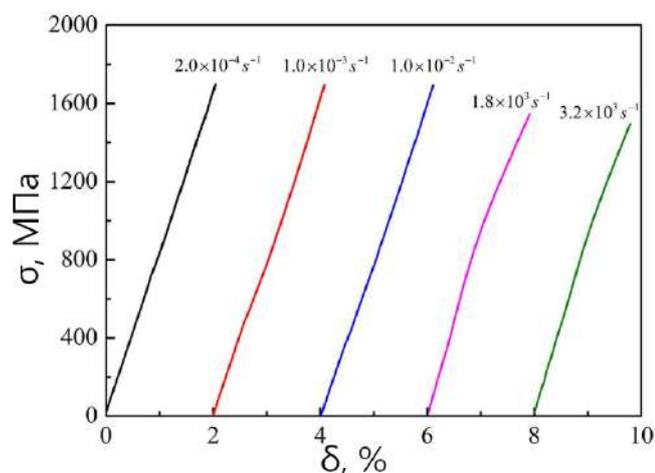


Рисунок 1.2 — Типичные кривые напряжение-деформация при растяжении с различными скоростями деформации для сплава Vit105 [10].

Фростом для кристаллических материалов [11]. Такие карты позволяют определить различные режимы и механизмы пластической деформации материала в зависимости от напряжения, температуры и структуры материала. Таковые карты составлены и для металлических стёкол, обобщение проведено *Schuh et al.* [12], которые разработали карты деформации для ОМС, очень похожие на карту механизма деформации, разработанную *Sraeren* [13] с использованием результатов для быстрозакалённых металлических стёкол, полученных из расплава. Карты в обоих случаях выглядят примерно одинаково, за исключением

некоторых деталей. На рисунке 1.3 показана карта деформации в координатах напряжения и температуры и соответствует форме, разработанной *Spraeren* [13]. На графике напряжение-температура скорости деформации представлены в виде ряда контуров, а напряжение нормализовано относительно модуля сдвига, что позволяет делать некоторые обобщения.

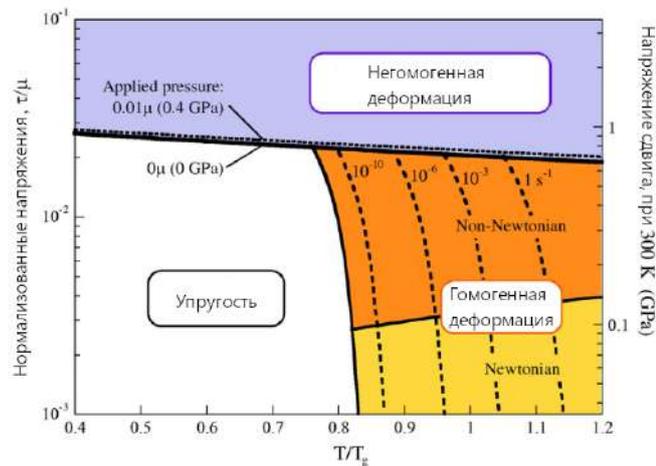


Рисунок 1.3 — Карта деформации металлического стекла в координатах напряжение-температура. Линии на схеме разделяют области гомогенной деформации при высокой температуре и низких напряжениях от негомогенного течения (локализации сдвига) при низких температурах и высоких напряжениях. В гомогенном режиме показана также граница перехода ньютоновского и неньютоновского течения [12].

При низких гомологических температурах, ниже $0,8T_g$, деформация локализуется в тонких полосах сдвига, формирующихся приблизительно в плоскости максимальных сдвиговых напряжений, которые при схеме чистого растяжения наклонены под углом к оси приложения нагрузки. Такой вид деформации является негомогенным, характерен для сдвиговых видов деформации по механизму дислокационного скольжения или зернограничного проскальзывания.

При высоких же температурах, порядка $0,8T_g$ и выше, металлические стёкла начинают демонстрировать вязкое течение, при котором пластическая деформация распределена по объёму образца непрерывно, но не обязательно равномерно, так, что большая часть материала вносит лепту в обеспечение пластичности; такой вид деформации называется гомогенным, приближенным к ньютоновской жидкости.

Как было показано *Schuh et al.*, оба режима деформации – гомогенный и негомогенный – удобно объяснять, используя понятие «зон сдвиговой трансформации» (ЗСТ), то есть за счёт одного механизма описать все аспекты деформации стекла [12]. Поэтому вместо «карты механизмов деформации» эти авторы предпочли называть её просто «картой деформации».

Для нахождения путей управления пластичностью необходимо понять механизм деформации металлических стёкол при нормальной температуре. И здесь возникает парадокс, отмечаемый многими исследователями: несмотря на отсутствие дальнего порядка, деформация происходит по полосам сдвига, характерным для дислокационного скольжения кристаллических материалов. Было предложено множество вариантов замены дислокационной модели, набран богатый экспериментальный материал, но до сих пор не существует единого мнения по этой проблеме.

F. Voter замечает: «Прогноз механической реакции неупорядоченного твёрдого тела на наноуровне, основанный на его свойствах, взятых из недеформированного состояния, по-видимому, является Святым Граалем механики неупорядоченных материалов.» [14]

Чтобы понять причины и следствия такого поведения металлических стёкол, необходимо подробнее рассмотреть их микроструктуру.

1.1.2 Ближний порядок в аморфных сплавах

Аморфное состояние материала, в отличие от кристаллического, имеет вариативность в ближнем порядке расположения атомов. Несмотря на отсутствие дальнего порядка, структура аморфных материалов не хаотична – атомы образуют локальные конфигурации с ближним порядком в масштабе десятков атомов [15]. Такую локальную структуру принято описывать как топологический и композиционный ближний порядок, впервые эти понятия сформулировал *Egami* [16; 17]. В аморфных сплавах порядок расположения атомов различных сортов не является хаотичным, вокруг атомов одного сорта могут преимущественно группироваться атомы другого конкретного сорта, создавая локальное отклонение от стехиометрического состава; в таком случае

структура материала имеет композиционный ближний порядок (КБП) (рисунок 1.4).

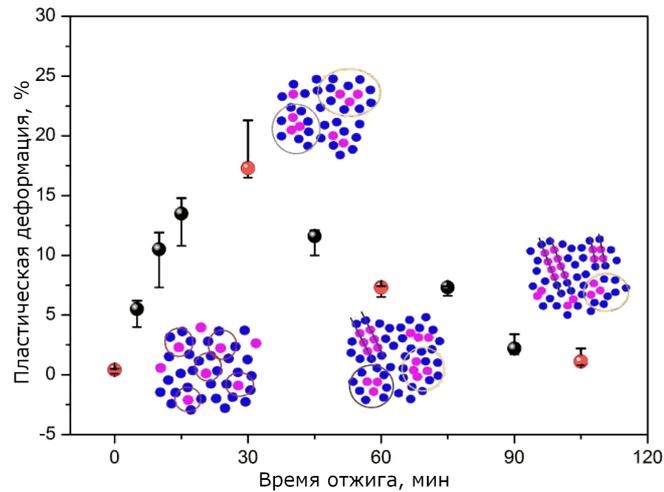


Рисунок 1.4 — Схема композиционного ближнего порядка и его перестройка при отжиге сплава $(\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Al}_{10})_{94}\text{Nb}_6$, а также сопутствующее изменение пластичности при сжатии [18].

Особенности расположения ближайших атомов относительно данного, без учёта их химического наименования, формируют топологический ближний порядок (ТБП). Топологию аморфной структуры обычно описывают с применением полиэдров Вороного [19]. Форма и тип полиэдра Вороного представляют собой локальную характеристику топологического ближнего порядка, при этом два однотипных полиэдра, отличающиеся только объёмом или площадью грани, характеризуют одинаковый тип ТБП. На рисунке 1.5, а, показано представление трёхмерной аморфной структуры в виде пространственной мозаики ячеек Вороного, в то время как базис каждой ячейки (центрального атома) определяется пространственным расположением ближайших соседей [15]. Например, ячейка Вороного на рисунке 1.5, б, имеет три четырёхугольные грани и пять пятиугольных граней, и, таким образом, имеет индекс Вороного $\langle 0,3,6,0 \rangle$. Пара атомов $A - B$ на рисунке 1.5, в, имеет пять общих соседей.

Образующаяся локальная перегруппировка небольшого числа атомов с изменением КБП является обратимым процессом. Схематичный пример такой перегруппировки приведён на рисунке 1.4. В отличие от КБП, изменение ТБП является необратимым процессом, обуславливающим необратимое изменение физико-механических свойств - плотности, коэффициента диффузии [5]. Перегруппировка может служить элементом деформации с участием свободного объёма.

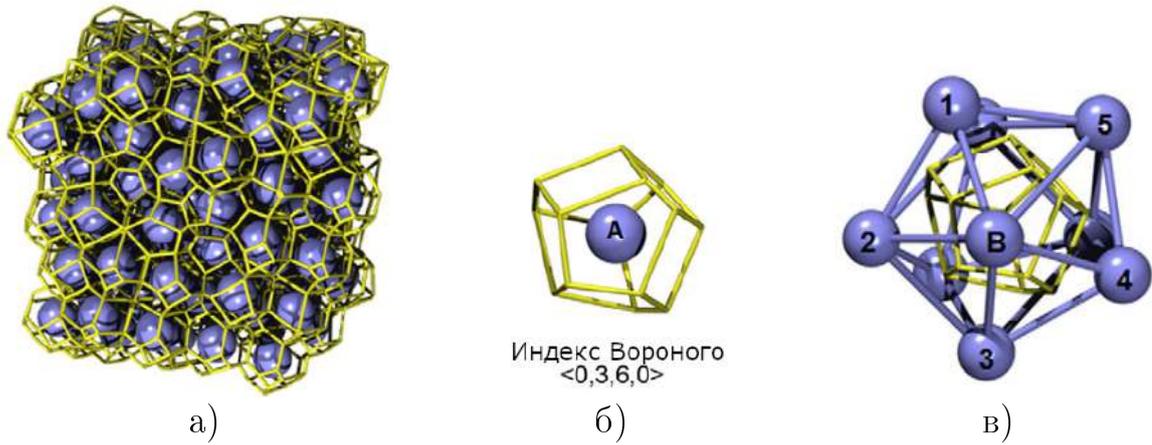


Рисунок 1.5 — Топологический ближний порядок в аморфном сплаве: а) тесселяция трёхмерного пространства ячейками Вороного; б) ячейка Вороного с центральным атомом А; в) ближайшие соседи атома А [15].

1.1.3 Свободный объём

Понятие «свободного объёма» обратно коэффициенту заполнения — характеристике плотности упаковки кристаллов, и широко используется в контексте аморфных материалов, это важная характеристика их структуры, и, хотя и не является специфичным только для аморфных сплавов, именно для них приобретает особенное значение. В качестве меры искажения ближнего порядка для кристаллических материалов чаще используется изменение параметра решётки, который может быть определён с большой точностью методом рентгеновской дифракции, отсутствие же периодической структуры в аморфных материалах требует использования других, более макроскопических параметров. В соответствии с «дырочной» теорией жидкости Френкеля, жидкость является неоднородной прерывистой системой, в которой существуют равновесные микропоры, «дырки», то есть промежутки между атомами, размером при этом не превышающие размера атома (рисунок 1.6) [20, стр. 138]. Существование в жидкости микропор обеспечивает её низкую вязкость. Изменение количества или объёма этих микропор приводит к изменению всех остальных параметров материала - его внешнего объёма, плотности, вязкости и т.д.

В ранних работах концепция свободного объёма понималась как увеличенное пространство между атомами в неупорядоченной структуре [20; 22; 23]. В более поздних представлениях свободный объём преимущественно распределён

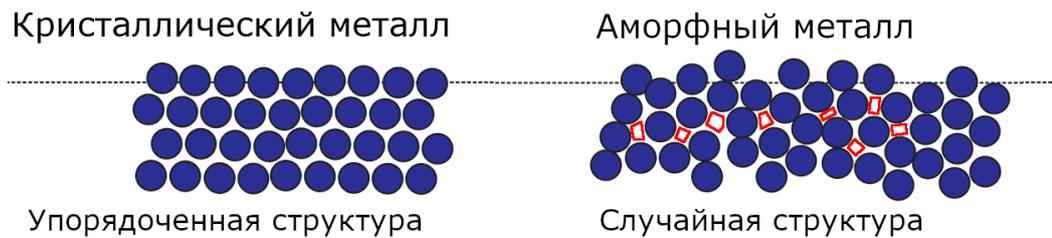


Рисунок 1.6 — Плотнупакованная кристаллическая структура и аморфная структура со свободным объёмом в виде наноразмерных межатомных пор [21].

в пространстве вокруг сравнительно плотных атомных кластеров [21]. И.Б. Кекало определяет свободный объём как разницу между объёмом расплава V при выбранной температуре и суммарным объёмом составляющих его атомов [5, стр. 138].

На практике чаще всего используют понятие избыточного свободного объёма, то есть определённого относительно исходного или релаксированного состояния материала, и выраженного в процентах. Проиллюстрировать его изменение можно температурной зависимостью от состояния материала, диаграмма приведена на рисунке 1.7. В случае объёмных металлических стёкол участок 1 относится к исходному, закалённому состоянию материала, участок 2 - релаксированному. На этом же рисунке приведены характеристические точки материала: T_R - температура релаксации, T_x - температура кристаллизации, T_{gs} и T_{gf} - температуры стеклования фаз с меньшим и большим свободным объёмом, соответственно, T_m - равновесная температура плавления. Температура кристаллизации T_x может быть как выше, так и ниже температуры стеклования, что на иллюстрации отражено кривыми H_A и H_B ; для многокомпонентных циркониевых стёкол более характерно соотношение по типу H_B .

Экспериментально величину избыточного свободного объёма определяют различными методами, наиболее распространёнными из которых являются метод рентгеновской дифракции, где величина избыточного свободного объёма определяется по смещению положения гало и изменению полной ширины дифракционного максимума на половине высоты [25], и дилатометрии в сочетании с методом дифференциальной сканирующей калориметрии [26]. Избыточный свободный объём, по аналогии с кристаллическими телами, где его создают вакансии и дислокации, может играть важную роль в процессе деформации аморфных тел.

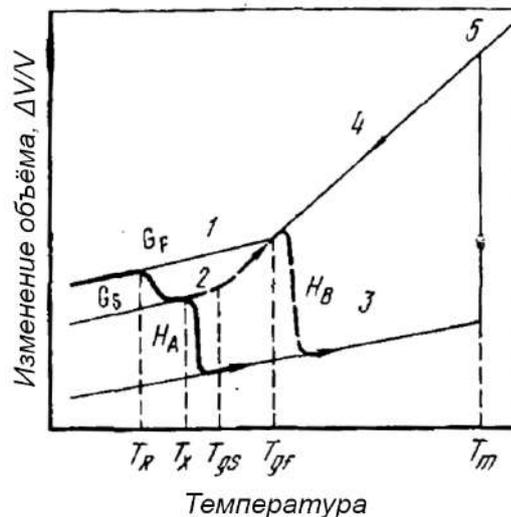


Рисунок 1.7 — Изменение объёма при нагреве аморфной фазы: 1 – быстроохлажденная фаза; 2 – медленноохлажденная фаза; 3 – кристаллическая фаза; 4 – переохлажденная жидкость; 5 – жидкость [24].

1.1.4 Зоны сдвиговой трансформации

Как уже было сказано ранее, в аморфных материалах отсутствует дислокационная структура, а следовательно, элементарный акт структурной перестройки при деформации твёрдых неупорядоченных веществ должен иметь какой-то другой носитель.

Первоначальной простейшей моделью такого носителя выступила модель локального атомного скачка (рисунок 1.8, а), разработанная *Spaepen* в 1977 году [13]. Статистически, чем больше свободный объём, тем выше возможность диффузионного скачкообразного движения. Макроскопическое течение устанавливается в результате ряда дискретных атомных скачков через активационный барьер, ΔG_0 , как некооперативный процесс отдельных атомов. Когда внешнее напряжение отсутствует, энергия активации обеспечивается только тепловыми флуктуациями, и в целом эта ситуация идентична микроскопическому механизму диффузии. При наличии внешних напряжений может появиться дополнительный свободный объём за счёт вдавливания атома в полость, объём которой меньше объёма самого атома, то есть происходит процесс разупорядочения. Может также происходить и обратный процесс, свободный объём также может быть поглощён в результате диффузионного переупорядочения серией атомных скачков. Следовательно, пластическое течение по этому механизму

определяется конкуренцией между созданием свободного объёма под действием внешних напряжений и диффузионной аннигиляцией избыточного свободного объёма посредством дискретных атомных скачков [27].



Рисунок 1.8 — Двумерные схематические диаграммы механизмов атомистической деформации, предложенных для аморфных металлов, включая индивидуальный атомный скачок (макроскопическая диффузия и поток) (а, *Spraeren*, 1977) и зона сдвигового преобразования (спонтанная и кооперативная реорганизация) (б, *Argon*, 1979). Илл. приводятся по [21].

Затем эта модель была доработана *Argon* (рисунок 1.8, б). В ней введена концепция локального сдвига, в результате чего пластическая деформация металлических стёкол определяется локальными «зонами сдвиговой трансформации» (ЗСТ), кооперативным движением атомов. ЗСТ зарождаются под действием приложенных напряжений и с помощью тепловых флуктуаций в областях с повышенным свободным объёмом. Переход от однородной к неоднородной деформации, локализация как следствие локального снижения прочности из-за накопления свободного объёма определяется изменением в локальной скорости деформации и последующим увеличением этой скорости пропорционально приложенной деформации до тех пор, пока не будет достигнуто новое устойчивое перераспределение сдвиговой деформации между полосой и оставшейся матрицей [27; 28].

Такие перестройки, как приведены на рисунках выше, не объясняют высокой скорости сдвига, в том числе, если свободный объём имеет конфигурацию, напоминающую дивакансию (рисунок 1.9).

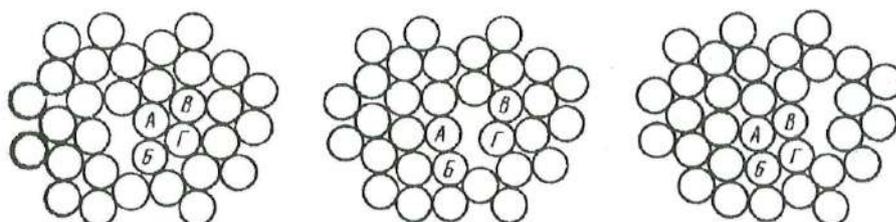


Рисунок 1.9 — Схема миграции свободного объёма вдоль полосы сдвига [5].

К.А. Padmanabhan и *Н. Gleiter* подошли к описанию зоны сдвиговой трансформации для неупорядоченной материи как к аналогу наноразмерной дислокационной петли с участием элемента ближнего порядка и избыточного свободного объёма (рисунок 1.10) [29].

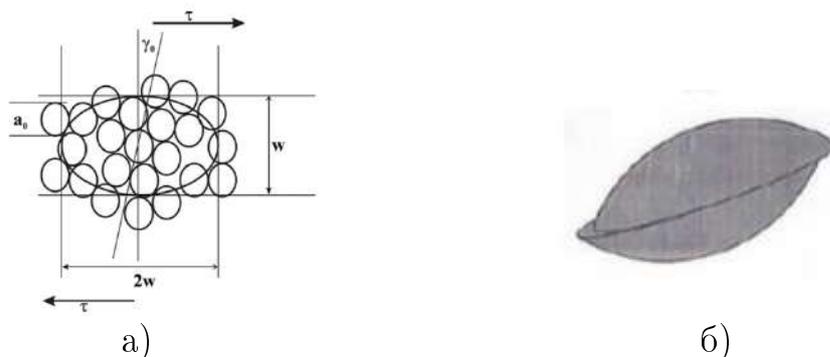


Рисунок 1.10 — Единичный носитель скольжения/сдвига: а) в двумерной схеме, б) его представление в пространстве [29].

Однако приведённые схемы наноразмерных элементов не объясняют макроскопической деформации, которая развивается в полосе сдвига.

1.1.5 Полосы сдвига

Несмотря на отсутствие кристаллических плоскостей и дислокаций, деформационное поведение ОМС демонстрирует сильную локализацию, напоминающую поведение монокристаллов. Определяющую роль при деформации при комнатной температуре играют полосы сдвига (рисунок 1.11), в них сосредотачивается огромная степень пластической деформации [30—32]. О полосах сдвига известно следующее: это криволинейная, извилистая поверхность в объёме материала, переменной толщиной от 5...10 нм до нескольких десятков нм, но большинство авторов сходятся на толщине 10...20 нм [33—36].

В ряде работ исследованы структурные отличия в полосе, продемонстрировано изменение контраста, связанное с периодичностью плотности вдоль полосы, зависящей, как утверждает, от изменения концентрации свободного объёма [35; 38; 39], хотя в других случаях полоса характеризуется очень слабым контрастом (рисунок 1.12, а) [40; 41].

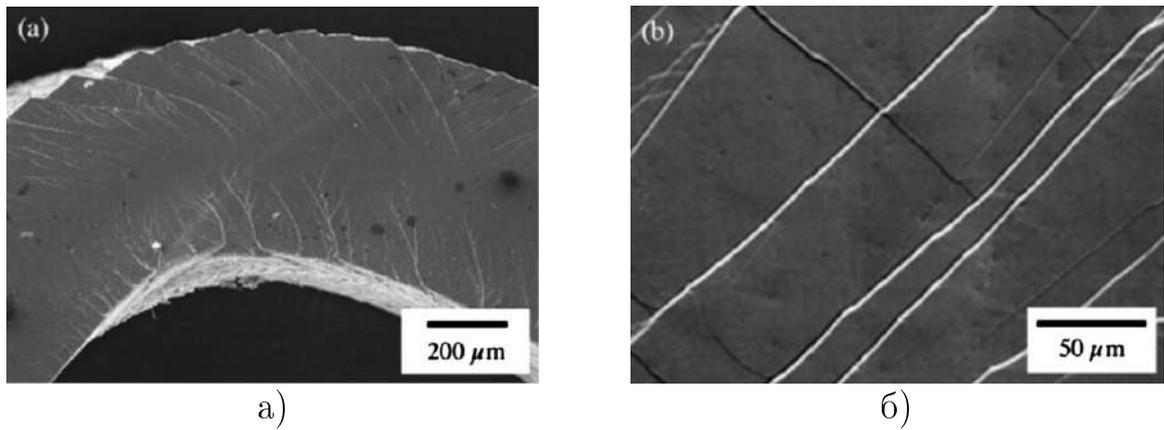


Рисунок 1.11 — СЭМ-микрофотографии, показывающие ступеньки скольжения на поверхности, связанные с полосами сдвига в ОМС: а) ступеньки скольжения, образующиеся во время изгиба полосы $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15,4}Ni_{12,6}$ как в области растяжения, так и в области сжатия; б) ступеньки скольжения, образовавшиеся на боковой поверхности образца при сжатии ОМС $Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$, ось нагружения которого вертикальна [37].

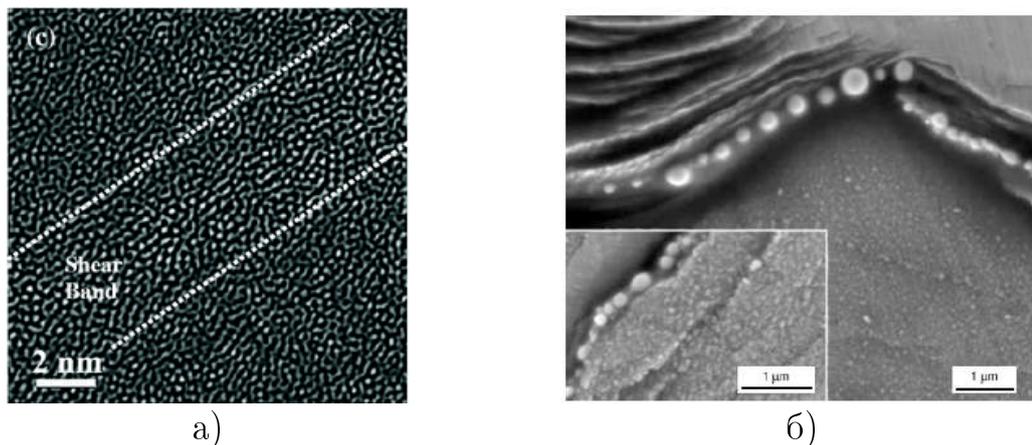


Рисунок 1.12 — Микрофотографии полос сдвига: а) ширина полосы сдвига оценивается в 5 нм, ПЭМ [41], б) оловянное покрытие на поверхности ОМС, собравшееся в капельки после прохождения полосы сдвига, свидетельствует о локальном росте температуры [42].

В жизненный цикл полосы сдвига входит образование, движение и остановка [43]. Принято различать полосы зарождающиеся на поверхности и зарождающиеся в объёме материала, однако консенсус по морфологии полос на данный момент не достигнут, и в других работах встречаются мнения о зарождении всех полос в объёме материала [35; 44]. Протяжённость полосы может быть весьма значительной и распространяться через весь образец. Предполагается, что формирование полосы сдвига происходит под действием сдвиговых напряжений из элементарных носителей деформации — зон сдвиговой транс-

формации. Зоны сдвиговой трансформации происходят из локальных атомных регионов, и переплетаются между собой, формируя зародыш полосы сдвига [45; 46]. После формирования полосы сдвига начинают распространяться в двух режимах, один из которых — синхронный сдвиг, то есть «сдвиговые единицы» распространяются на всю плоскость сдвига одновременно, а другой — прогрессивный сдвиг, при котором смещение сдвигом происходит в некоторых случайных положениях и затем постепенно распространяется по всему образцу [43]. Здесь просматривается аналогия со скольжением дислокаций, которых, однако, нет.

Развитие магистральных полос, как правило, приводит к разрушению по ним.

Для подавления продвижения полос сдвига с целью увеличения пластичности металлических стёкол применялись различные методики. Например, эффект самоблокировки нанокристаллов, формирующихся при сдвиге, может предотвратить продвижение полос сдвига. Замедление до достижения максимальной скорости сдвига по полосе свидетельствует в пользу подавления распространения полосы, вызывая тем самым остановку полосы сдвига [43].

Существует ряд работ по исследованию формирования полос сдвига при нагружении аморфных сплавов, в которых при совместном анализе данных оптической, электронной и атомно-силовой микроскопии одновременно позволил установить, что видимые на поверхности ступеньки в действительности состоят из групп элементарных полос сдвига [35; 47].

Направление распространения полос сдвига отличается при деформации сжатием и растяжением, в первом случае они ориентированы под углом $40...45^\circ$ к оси приложения нагрузки, во втором — $55^\circ \pm 5^\circ$ [36; 48; 49]. То есть, в обоих случаях образование и распространение полос не совпадает с направлением максимальных сдвиговых напряжений, и не соответствует критерию фон Мизеса [48].

Деформация может приводить к ветвлению полос сдвига [36; 50]. Подавление распространения полосы сдвига может привести к остановке полосы сдвига, что является обратным процессом инициации полосы сдвига. Поскольку формирование полос сдвига происходит очень быстро, современные исследования в основном сосредоточены на уже остановившихся полосах сдвига [51; 52].

Структура полос сдвига и их окрестностей является сложной, продвижение полосы вызывает изменение структуры окружающей аморфной фазы, а

зона этого воздействия может простирается на расстояние до 200 нм [36] или даже нескольких микрометров [53]. Такие области называют зонами влияния полосы сдвига.

Коэффициент диффузии в полосах сдвига на 5...6 порядков выше, чем в окружающей аморфной матрице; это связывают либо с локальным кратковременным, но значительным, повышением температуры в полосе сдвига (рисунок 1.12б) [42], либо со снижением плотности материала в полосе сдвига и увеличением доли свободного объёма [33; 36]. Таким образом, в результате деформации формируется сложная, композитная структура, состоящая из аморфных областей, различающихся по плотности – изменённой структуры с повышенным свободным объёмом в полосах сдвига, и не трансформированной аморфной матрицы.

В некоторых случаях в полосе сдвига или её зоне влияния отмечается появление кристаллических доменов, особенно в областях с пониженной концентрацией свободного объёма [33], в то же время другие авторы не обнаруживают признаков кристаллизации в полосе на сплавах аналогичного состава [54]. В сплавах системы Zr – Cu данные по кристаллизации в полосе противоречивы [55].

Одним из наиболее интересных эффектов, обнаруженным методом атомного зонда, является эффект сепарации атомов по разные стороны полосы сдвига; в частности на сплаве Al – Y – Fe показана сепарация алюминия по одну сторону, и иттрия и железа по другую, с формированием двух регионов, разделённых прослойкой аморфной матрицы [54]; аналогичный эффект показан на сплаве Vit105, где наблюдалась сепарация атомов меди и циркония (рисунок 1.13) [40].

Как правило, при растяжении ОМС демонстрируют хрупкое поведение, и первая появившаяся полоса сдвига приводит к разрушению образца. Однако, имеются сведения, что при предварительном воздействии интенсивной деформации ОМС могут демонстрировать некоторые пластические свойства. Подобная картина была показана на сплаве $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Pd_5$ ¹ после кручения под высоким давлением [56]. Предполагается, что пластичность при растяжении проявилась из-за большой плотности полос, возникшей в результате формирования после кручения под высоким давлением однородно распределённых гетерогенных микроструктур в объёме материала [56].

¹Здесь и далее, если не указано особо, используются не массовые, а атомные доли элементов

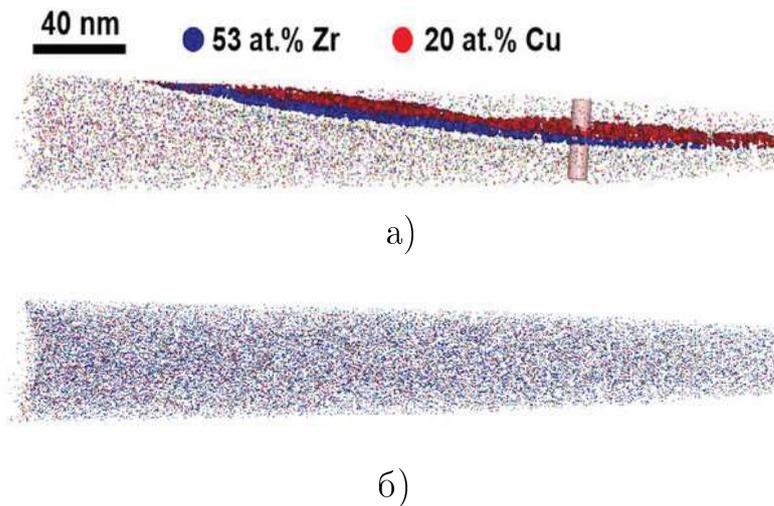


Рисунок 1.13 — Трёхмерная реконструкция деформированного (а) и недеформированного образца (б) металлического стекла. Выявляется сепарация атомов меди и циркония вдоль полосы сдвига [40].

1.2 Кручение под высоким давлением и его влияние на свойства объёмных металлических стёкол

Подавление хрупкости ОМС, а именно раскрытия трещин при пластической деформации, достигается применением напряжённо-деформированного состояния с компонентами всестороннего сжатия, что ранее применялось для интенсивной пластической деформации (ИПД) кристаллических материалов [57].

На сегодняшний день существует множество методов пластической деформации, позволяющих достигать высоких степеней деформации и обрабатывать труднодеформируемые материалы, наиболее актуальный обзор методов ИПД приведён в [58; 59]. Из всего многообразия методов интенсивной пластической деформации объёмных материалов наиболее известными являются разновидности равноканального углового прессования (РКУП), аккумуляющей прокатки и кручения под высоким давлением (КВД); схемы этих методов приведены на рисунке 1.14.

Преимуществом группы методов РКУП (рисунок 1.14, а) является большой размер получаемого образца, что делает его пригодным для коммерческого применения, особенно это касается метода РКУП-«конформ» [60; 61].

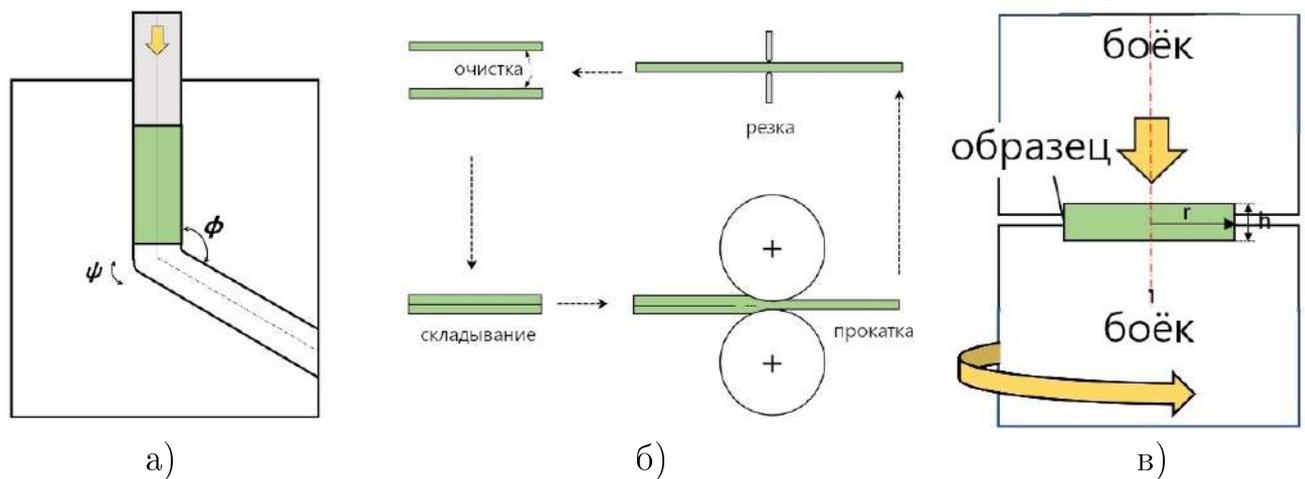


Рисунок 1.14 — Схематическое изображение основных методов ИПД: а) равноканальное угловое прессование; б) аккумулирующая прокатка; в) кручение под высоким давлением [58].

Главным плюсом аккумулирующей прокатки (рисунок 1.14, б) является простота и непрерывность процесса, приближающая к реальной технологии [62; 63].

Метод КВД (рисунок 1.14, в) завоевал большую популярность в исследовательской практике, так как при его использовании возможно достижение высоких гидростатических давлений, и это делает данный метод подходящим для всех типов металлических и неметаллических материалов. Кроме того, КВД позволяет достигать чрезвычайно больших сдвиговых деформаций, недостижимых с помощью других методов [64; 65].

Существует множество исследовательских групп, активно занимающихся изучением влияния обработки КВД на аморфные сплавы. В частности, можно выделить следующие группы: Р.З. Валиев, А.П. Жилияев и *T.G. Langdon* [66; 67]; Б.Б. Страумал и А.А. Мазилкин [68]; *A. Révész, P. Henits, E. Schafner* и *Zs. Kovács* [69–71]; *N. Boucharat* и *G. Wilde* [72]; *B. Sarac* и *R. Pippan* [73]; *Y.T. Zhu* [74], *F.Q. Meng* [26]; А.М. Глезер, Р.В. Сундеев и И.Е. Пермякова [75–79]; *K. Edalati* и *Z. Horita* [80; 81]; А.С. Аронин и Г.Е. Абросимова [36; 82–84]; *T. Czeppre* и Г.Ф. Корзникова [85–87]; А.И. Базлов [88; 89], Е.В. Болтынюк [90], Д.В. Лузгин [91], а также и другие исследователи.

Влияние КВД на аморфные сплавы было рассмотрено в разделе книги [66], а также было опубликовано несколько обзоров по этой теме [92; 93].

КВД позволяет консолидировать аморфные быстрозакалённые ленты и порошки в монолитные образцы [72; 80; 85], а также получать аморфно-кристал-

лические композитные структуры [78]. Структурные изменения в аморфных сплавах во время КВД определяются главным образом их химическим составом. Например, обработка КВД аморфных сплавов на основе алюминия [72], железа [83] и системы Nd – Fe – В [94], приводит к нанокристаллизации в аморфной фазе. В быстрозакалённом сплаве $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ в аморфной фазе выделяются нанокристаллы $TiNi$ фазы В2 [76; 94]. Попытка анализа этих процессов представлена в работах [93; 95]. В аморфных сплавах на основе циркония в большинстве случаев при КВД нанокристаллизация не наблюдается, однако КВД приводит к увеличению свободного объёма и энтальпии аморфной фазы [26; 76; 90]. В некоторых случаях может формироваться структура кластерного типа; это связано с химическим расслоением в аморфной фазе в результате обработки КВД [89; 96].

В некоторых источниках указывается, что достигаемая степень деформации ОМС при кручении значительно ниже, чем расчётная, приблизительно в 100 раз на обычных бойках [97], и в 45 — при использовании бойков с радиальными насечками [98].

КВД приводит к изменению свойств аморфных сплавов, например, снижается микротвёрдость (рисунок 1.15) [26; 73; 89], а её распределение по образцу становится менее равномерным [50]. В некоторых случаях изменение микротвёрдости является нелинейным — микротвёрдость может снижаться на начальном этапе, и расти в дальнейшем [79]. После КВД не наблюдается пилообразных участков на кривых наноиндентирования ОМС, в отличие от исходного состояния, и это можно объяснить более однородной деформацией в первом случае из-за увеличения гетерогенности структуры аморфной фазы [90].

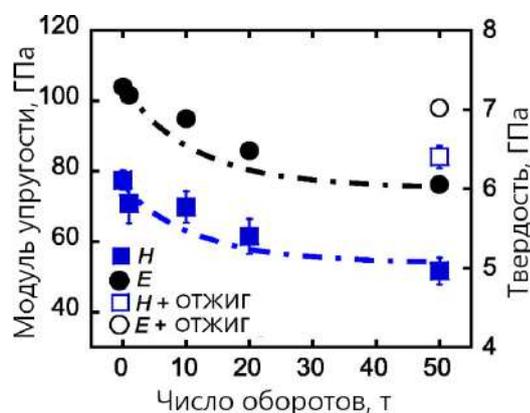


Рисунок 1.15 — Значения модуля упругости (E) и твёрдости (H) как функции числа оборотов вращения N для сплава $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$. Открытые символы обозначают данные после отжига при 673 К в течение 1 ч. [26].

КВД приводит к значительному, в 2,5 раза, увеличению параметра чувствительности к скорости деформации m , с 0,014 до 0,036 [90], то есть в исходном состоянии небольшое увеличение напряжения приводит к значительному ускорению сдвига, и сдвиговая деформация концентрируется там, где возникает релаксация напряжений. Возможно, именно такая положительная обратная связь становится причиной высокой чувствительности к концентрации напряжений и является движущей силой слияния полос. Повышение же параметра скоростной чувствительности m свидетельствует о том, что КВД затормаживает концентрацию деформации. Модуль упругости незначительно уменьшается с 90 до 85 ГПа [90].

Анализ отпечатков микротвёрдости показывает, что КВД может приводить к увеличению микропластичности аморфного сплава [91]. Имеются данные, что КВД металлических стёкол может также приводить и к увеличению макропластичности (рисунок 1.16 и таблица 1), однако эти данные неполные, и несколько противоречивые [56; 99; 100]. В некоторых случаях КВД $n = 5$ при комнатной температуре приводит к существенному снижению прочности, и, по-видимому, пластичности — образцы $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ при растяжении разрушились уже при 250 МПа, при том, что в исходном состоянии напряжение разрушения достигло 1410 МПа [101].

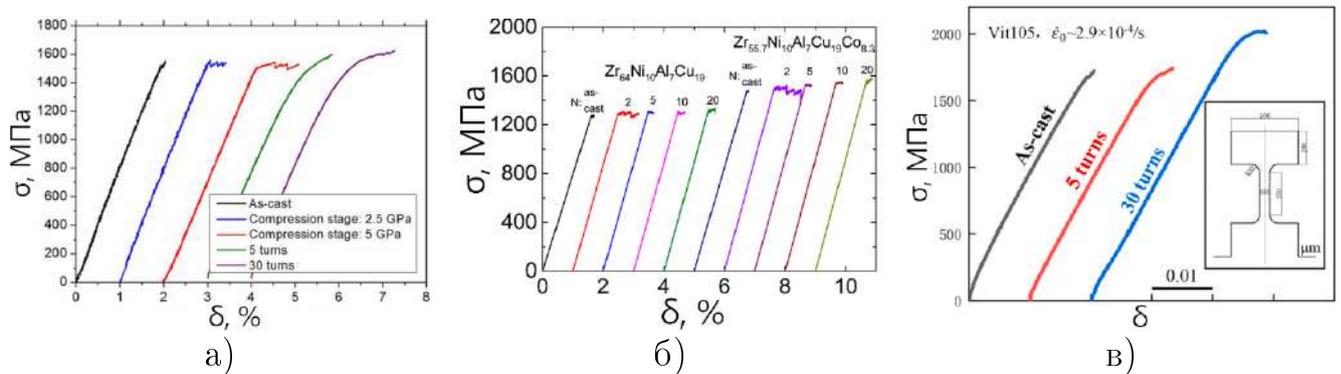


Рисунок 1.16 — Кривые напряжение-деформация при растяжении для металлических стёкол в исходном состоянии и после КВД: а) $Zr_{65}Al_{7.5}Ni_{10}Cu_{12.5}Pd_5$ [56], б) $Zr_{64}Ni_{10}Al_7Cu_{19}$ и $Zr_{55.7}Ni_{10}Al_7Cu_{19}Co_{8.3}$ [99], в) $Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al_{10}Ni_{14.6}Ti_5$, на вставке показан эскиз образца на испытаний на растяжение [100].

Считается, то пластическая деформация, и в частности КВД приводит к росту избыточного свободного объёма. После КВД $n = 5$ свободный объём увеличивается на 0,6 % для сплава $Au_{49}Ag_{5.5}Pd_{2.3}Cu_{26.9}Si_{16.3}$ [102]; для сплава $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ после КВД $n = 5$ при комнатной температуре увеличение

Таблица 1 — Общая и пластическая деформация исходных и обработанных КВД на различное число оборотов металлических стёкол на основе циркония.

Состояние	Общая деформация, δ , % Zr ₆₅ Al _{7.5} Ni ₁₀ Cu _{12.5} Pd ₅ [56]	Пластическая деформация, ϵ , %		
		Zr ₆₄ [99]	Zr _{55.7} [99]	Zr _{52.5} [100]
Исходный	2,06 ± 0,05	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1	0,06
КВД $n = 2$	2,77 ± 0,05	0,5 ± 0,1	0,9 ± 0,1	-
КВД $n = 5$	-	-	-	0,29
КВД $n = 10$	3,43 ± 0,32	0,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	-
КВД $n = 30$	-	-	-	0,45

Обозначения в заголовке таблицы: Zr₆₄ — Zr₆₄Ni₁₀Al₇Cu₁₉,
Zr_{55.7} — Zr_{55.7}Ni₁₀Al₇Cu₁₉Co_{8.3}, Zr_{52.5} — Zr_{52.5}Cu_{17.9}Al₁₀Ni_{14.6}Ti₅.

свободного объёма, измеренное методом рентгеновской дифракции, составило 0,44% [103]. Структурная трансформация в аморфных сплавах при КВД является результатом чрезвычайно высокой плотности полос сдвига, распространяющихся в аморфной матрице. Показано, что после КВД в некоторых сплавах расстояния между полосами сдвига достигают 50...100 нм [102]. Измерения нанотвёрдости поперек полосы сдвига в деформированном аморфном сплаве показывают заметное её снижение на расстояниях около десятков микрометров, что также связывается с увеличением свободного объёма [104]. То есть, помимо интегрального представления о свободном объёме важно рассмотрение также локальных атомных конфигураций, что позволяет провести метод молекулярной динамики.

1.3 Применение молекулярной динамики для анализа металлических стёкол

Разнообразие результатов и мнений о деформационном поведении металлических стёкол оставляет ряд нерешённых вопросов, в частности, как деформация осуществляется в масштабе отдельных атомов.

Сложность исследования микроструктуры металлических стёкол заключается в том, что в них нет регулярного строения и дальнего порядка, и фактическое расположение атомов трудно определить экспериментальными

методами, поэтому широкое применение находят методы атомистического моделирования, например, молекулярная динамика [105]. Такие методы не только способны отобразить саму структуру металлических стёкол, но и показать её трансформацию при внешних воздействиях, например, при нагреве или деформации [51]. Метод молекулярной динамики состоит в численном интегрировании уравнений движения системы материальных точек (атомов). Для интегрирования дифференциальных уравнений второго порядка необходимо сформулировать начальные условия, задав начальные положения и начальные скорости всех атомов. Недостатком метода является то, что он позволяет рассматривать лишь малые объёмы вещества и на коротких отрезках времени. Однако задачи, подход к которым описывается в данной работе, вполне приемлемы для применения метода молекулярной динамики, поскольку элементарные сдвиговые объёмы – зоны сдвиговой трансформации – достаточно сильно локализованы в пространстве и для их изучения достаточно рассматривать сравнительно небольшие расчётные ячейки [106].

Однако разработка точных атомистических моделей является непростой задачей, и необходимо уделить много внимания выбору межатомных потенциалов, граничных и начальных условий, а также размера шага моделирования, чтобы обеспечить реалистичный результат. Платой за возможность наблюдения за движением атомов являются ограниченные масштабы длины и времени, характерные для атомного моделирования. Размеры моделирования обычно не превышают сотен нм, а при временах, которые обычно составляют около наносекундного масштаба, скорости деформации обычно очень высоки и составляют $10^6 \dots 10^9 \text{ с}^{-1}$ [107].

Важным вопросом, которому уделяется большое внимание при моделировании атомистических систем, является вопрос потенциала, обеспечивающего взаимодействие атомов. Сила и энергия межатомного взаимодействия должны быть каким-либо образом определены, и наиболее близкий физически достоверный способ сделать это – определить их из расчётов электронной волновой функции *ab initio*. Однако такой подход ограничивает размер модели несколькими сотнями атомов, а длительность исследуемых процессов – пикосекундами, что недостаточно для исследования многих динамических процессов, таких как деформация или стеклование, а следовательно, для увеличения размерности и времени моделирования требуется применение полуэмпирических потенциалов, пренебрегающих внутриатомным взаимодействием электронов. Самым

простым типом полуэмпирических потенциалов является парный потенциал, и наиболее известен из этой когорты потенциал Леннарда-Джонса. Хотя простые парные потенциалы действительно можно использовать для моделирования затвердевания или стеклования, результаты их прогнозов не всегда сходятся с экспериментальными данными [108]. Более точные результаты можно получить с использованием многочастичных потенциалов, например, модели погруженного атома (embedded atom model), или потенциала Финниса-Синклера. В литературе предсказание сдвиговых преобразований в моделях металлического стекла в основном сосредоточено на плотно упакованных системах с применением потенциала Леннарда-Джонса [14].

Так, на модели сплава $\text{Ni}_{80}\text{P}_{20}$ показано, что при нагружении формируется полоса сдвига, и при этом генерируется напряжения. Остаточные напряжения неоднородно распределены в образце стекла, локализованы в области прохождения полосы сдвига, и не спадают до нуля после выключения поля сдвига, что отражает «память полосы сдвига», а в области полосы сдвига атомы обладают гораздо большей подвижностью [109]. Хотя увеличение локального избыточного объёма не было явным образом обнаружено при моделировании, предполагается, что именно накопление избыточного свободного объёма способствует усилению диффузии [109].

1.4 Методы получения металлических стёкол

Основным, но не единственным методом получения стёкол является остывание из жидкого расплава со скоростью, достаточной для предотвращения кристаллизации, и ранние эксперименты по получению металлического стекла также использовали этот подход.

О получении первого аморфного металлического материала сообщил *Pol Duwez*, работавший в Калифорнийском институте технологии в США, в 1960 году [2]. Независимо от них в то же время о получении аморфных металлов сообщили И.С. Мирошниченко и И.В. Салли, работавшие в Днепропетровске [110], однако считается, что дорогу исследованиям металлических стёкол проложила именно публикация калифорнийских исследователей.

В эксперименте Дювеза сплав, имеющий состав $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$, выстреливался в жидком виде в медную мишень, имевшую высокую теплопроводность, из так называемой «пушки Дювеза». В результате капля расплава растекалась тонкой плёнкой по поверхности мишени, и достигалась скорость охлаждения порядка $10^4 \dots 10^{10}$ К/с, в зависимости от толщины фольги, материала мишени и состава расплава.

Несмотря на то, что полученный материал был термически нестабильным, и в течение 24 часов после получения полностью кристаллизовался, эта работа показала, что процесс зарождения и роста кристаллической фазы в некоторых металлических сплавах может быть кинетически преодолен с образованием затвердевшей жидкости, то есть, аморфного материала. Существенным шагом вперёд в его работе стало то, что предложенный им способ позволил получать относительно большие объёмы материала, в сравнении, например, с осаждением из газовой фазы [111].

Новый импульс в получении и изучении металлических аморфных материалов придало открытие процесса непрерывного литья тонкой ленты и, иногда, проволоки, получившего название «спиннингование» [112].

Следующим шагом стало получение объёмных аморфных материалов, получивших название «объёмных металлических стёкол». В 1973 году группа исследователей под руководством *H. Chen* опубликовала статью [113], в которой говорилось, что закалка в воду сплавов систем $\text{Pd} - (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}) - \text{Si}$, $\text{Pt} - \text{Ni} - \text{P}$, и $\text{Pd} - \text{Ni} - \text{P}$ позволила получить прутки металлического стекла диаметром 1...3 мм, и длиной до нескольких сантиметров.

Хотя поначалу получение металлических стёкол носило, скорее, эмпирический характер, со временем исследователи начали усматривать закономерности стеклообразования, и подбирать составы, позволяющие достичь низких скоростей охлаждения, порядка 1...100 К/с [114], а более низкие критические скорости охлаждения позволили получать металлические стёкла с большим сечением.

Один из общих принципов при разработке сплавов, образующих объёмные металлические стекла, заключается в следующем: выбирать элементы с большой разницей в размерах, не менее, чем на 12%, что приводит к более плотной упаковке и меньшему свободному объёму в жидком состоянии, что, в свою очередь, затрудняет кристаллизацию [8]. Например, для этого подходит сочетание атомов бериллия и циркония, первый из которых намного меньше,

чем второй [115]. Было обнаружено, что ОМС имеют новый тип стеклообразной структуры с высокой степенью плотной случайной упаковки атомов. У них также встречаются новые локальные атомные конфигурации, отличные от конфигураций соответствующих кристаллических фаз, а химическая однородность поддерживается на большом протяжении [116]. Измерения плотности показывают, что разница в плотности между ОМС и полностью кристаллизованным состоянием находится в диапазоне 0,3...1,0 % [117], что намного меньше, чем ранее известное значение около 2 % [118] для обычных аморфных сплавов. Таким образом, ОМС имеют более плотные случайно упакованные атомные конфигурации, чем сплавы, полученные спиннингованием [117].

В настоящее время широко используется несколько систем металлических стёкол, как правило, на основе циркония, палладия или редкоземельных элементов. Хотя они имеют высокую способность стеклообразования, эти материалы относительно дороги, и в будущем целесообразно создание аморфных сплавов с использованием менее дорогостоящих материалов, таких как алюминий, железо и медь, и примеры таких сплавов уже встречаются в литературе [116]. Имеются сведения о разработке нетоксичных сплавов для биомедицинского применения, например, на основе титана [119].

Одной из наиболее широко известных систем аморфных материалов является система $Zr - Cu$, и эта система проявляет замечательную способность стеклообразования сама по себе, и является основой для добавления других элементов, упрощающих получение аморфной структуры. Часто в качестве легирующего элемента используется алюминий, так как тройные системы с ним имеют отличную способность стеклообразования, но коррозионные свойства таких сплавов невысоки, что ограничивает их потенциальное применение. Ещё одним важным легирующим элементом является титан, который может частично заместить цирконий, и при этом титан увеличивает способность стеклообразования и механические свойства, а также улучшает коррозионную стойкость.

Основные способы получения стеклообразного состояния металлов можно описать схемой, приведённой на рисунке 1.17, методы же этого весьма разнообразны. Равновесные обратимые процессы показаны сплошными стрелками, получение же аморфного состояния связано с необратимыми процессами и показано штриховыми стрелками. Всего методы получения аморфных структур могут быть разделены на три группы: осаждение металла из газовой фазы, за-

твердевание жидкого металла, введение дефектов в металлический кристалл. Далее будет дано краткое описание этих методов.

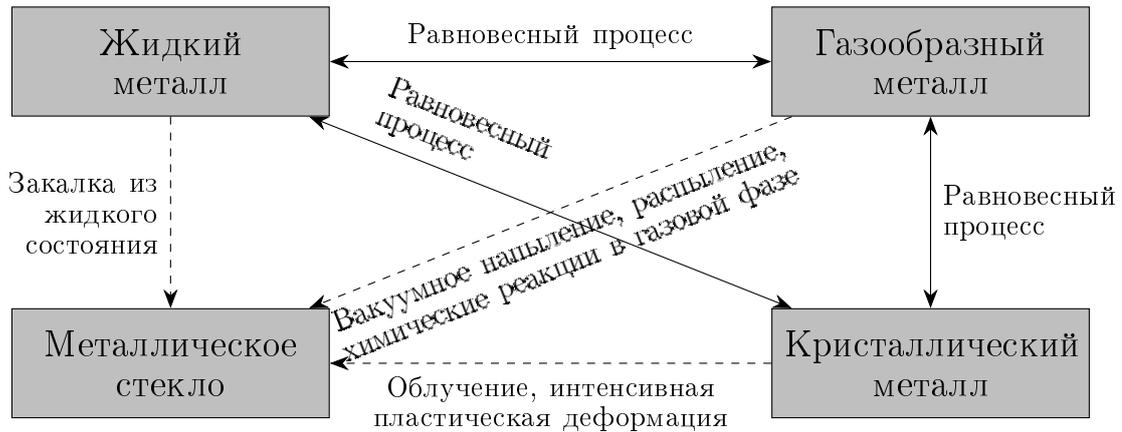


Рисунок 1.17 — Основные методы получения металлических стёкол

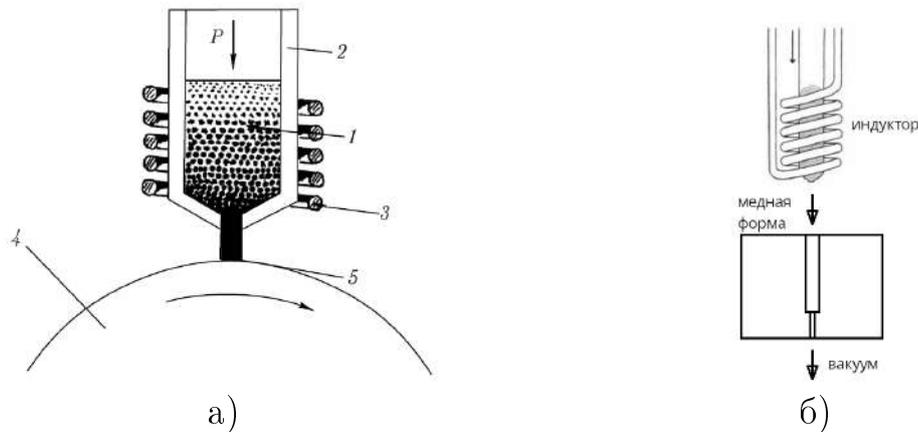
Осаждение из газовой фазы. К этой группе методов относятся следующие вариации: вакуумное напыление, распыление, металлизация и химические реакции в газовой фазе.

Метод вакуумного напыления используется для получения аморфных плёнок простых металлов и некоторых сплавов. При использовании этого метода металл нагревается в вакууме, с поверхности металла испаряются атомы, которые затем осаждаются на массивную плиту-подложку. Эта плита должна находиться при низкой температуре, вплоть до температур жидкого гелия, иначе осаждённый металл не аморфизуется. В целом, производительность метода невысока, и, кроме того, трудно регулировать состав сплава, и метод этот для массового производства не пригоден. Метод распыления, основанный на ионизации газовой атмосферы низкого давления, имеет множество вариаций, и в настоящее время широко применяется для нанесения аморфных покрытий на изделия различного назначения [120].

Группа методов, относящихся к металлизации, имеет общее свойство в том, что реакции протекают в жидкой среде, а в результате на поверхности изделий так же, как и в методе распыления, формируется аморфное покрытие. Методы, связанные с протеканием химических реакций в газовой фазе, так называемые *chemical vapor deposition*-методы, используются для получения соединений типа SiC, BN, BC в аморфном состоянии.

Затвердевание жидкого металла. Данная группа методов применяется наиболее широко, поскольку позволяет получать аморфные материалы в достаточно больших объёмах и с воспроизводимым качеством. Методов

осуществления сверхскоростной закалки расплава два. Наиболее распространённым в промышленности является метод спиннингования, при котором расплав подаётся под давлением на быстро вращающийся диск (рисунок 1.18, а), барабан или в промежуток между валками. В результате получается аморфная лента толщиной 20...100 мкм, структура которой зависит от состава сплава и скорости охлаждения. Метод имеет несколько разновидностей: существует вариант литья в плоском потоке [121], позволяющий получить широкую, до 200 мм шириной, ленту; литьё между двумя валками, обеспечивающее двусторонний теплоотвод и отличный контроль за толщиной выходящей ленты [122]; и системы с автоматическим выбросом расплава сразу же после его плавления, что обеспечивает хорошую стабильность свойств ленты в различных партиях [123].



1 — расплав, 2 — тигель, 3 — индуктор, 4 — диск-холодильник, 5 — лента

Рисунок 1.18 — Схемы получения аморфных материалов: а) схема установки для закалки из расплава методом спиннингования [124]; б) схема литья объёмных металлических стёкол в медную форму.

На данный момент магнитомягкие аморфные ленты на основе железа и кобальта, получаемые методом спиннингования, является наиболее широко используемым металлическим аморфным материалом, производится в промышленных масштабах, в том числе, в России (ПАО «Амет», г. Аша, Челябинская область). Недостатком метода спиннингования является крайне малая толщина получаемого аморфного материала, фактически, представляющая собой тонкую ленту, либо, в отдельных случаях, проволоку.

Для получения же объёмных заготовок применяется метод литья в охлаждаемые формы (рисунок 1.18, б). В этом случае шихта металлических порошков нагревается в защитной атмосфере с использованием индукционной

или электродуговой печи до плавления, и затем разливается в медные формы, полость в которых может иметь вид пластины, цилиндра или сферы. Важным фактором, определяющим качество полученного материала, является скорость движения расплава по форме, для её повышения применяют избыточное давление защитного газа над поверхностью расплава, либо вакуумное литьё с откачкой газа через полость формы — так называемый «метод всасывающего литья». Медные формы могут быть предварительно охлаждены, или охлаждаться в процессе литья протеканием воды через теплообменник.

Объёмные металлические стекла, полученные быстрым охлаждением, имеют внутренние напряжения из-за разной скорости охлаждения у стенок формы и в центре, что может дополнительно их охрупчивать. Рекомендуется проводить отжиг для снятия напряжений в течение короткого времени при температурах, близких к температуре стеклования T_g , но ниже её [125].

Удельная теплоёмкость C_p переохлаждённой жидкости увеличивается с понижением температуры, а разница между C_p переохлаждённой жидкости и кристаллического материала продолжает увеличиваться вплоть до температуры стеклования, T_g , при которой происходит резкое падение значения удельной теплоёмкости переохлаждённой жидкости, что является следствием уменьшения числа степеней свободы атомов материала (рисунок 1.19, а). Ниже точки стеклования разница в C_p между кристаллом и стеклом становится очень мала [6].

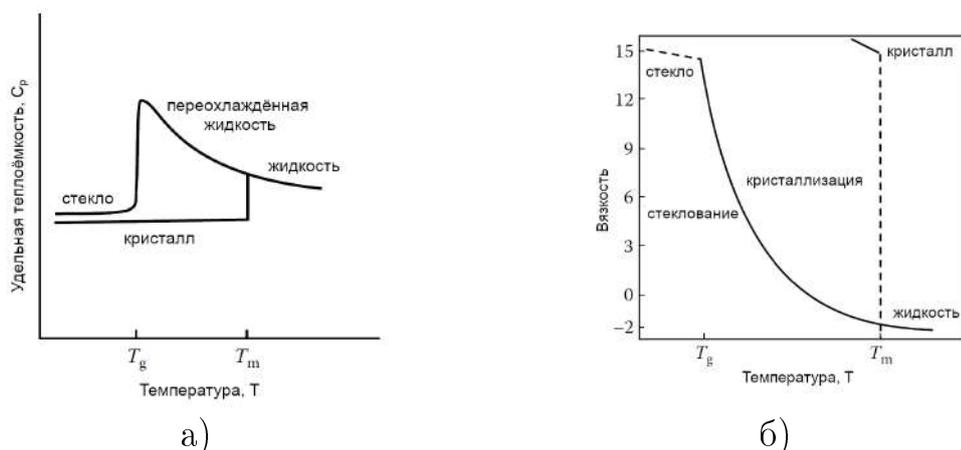


Рисунок 1.19 — Изменение удельной теплоёмкости (а) и вязкости (б) в зависимости от температуры при образовании кристаллической и аморфной структуры [6].

Охлаждение расплава металла с образованием кристаллического состояния приводит к многократному, на 15 порядков, росту вязкости материала при температуре фазового перехода (рисунок 1.19, б). При охлаждении же из жидкого состояния металлической жидкости с образованием аморфной структуры, вязкость медленно увеличивается с понижением температуры, эта тенденция сохраняется и ниже точки фазового перехода, хотя и скорость прироста вязкости увеличивается при дальнейшем снижении температуры. При температуре стеклования, T_g , вязкость становится настолько высока, что жидкость более не течёт, и материал с практической точки зрения становится твёрдым [6].

Введение дефектов в металлический кристалл. Кристаллические материалы под различными внешними воздействиями могут утрачивать своё строение и, хотя термодинамически это и невыгодно, переходить в неупорядоченное состояние с повышенной внутренней энергией минуя состояние расплава. Способов добиться этого известно два: радиационное облучение и пластическая деформация. В первом случае происходит длительное облучение материала ионами, накопление под их воздействием точечных дефектов – вакансий и межузельных атомов, и по достижении некоторого порога смещённых атомов (5...20%), материал можно считать аморфным. Разновидностью метода радиационной аморфизации является метод ионной имплантации, который при некоторых условиях позволяет получать аморфное покрытие на кристаллическом материале [126]. Во втором – за счёт интенсивной пластической деформации происходит прямое перемешивание атомов, накопление дефектов, диффузия в области накопленных дефектов; микроскопический же механизм разупорядочения и аморфизации на сегодняшний день не вполне ясен [127]. Эффект аморфизации при ИПД обнаружен у различных материалов, например, Nd – Fe – В [128].

Несмотря на широкое разнообразие методов, для получения ОМС с большим сечением наиболее широко применяется метод литья в медные формы, который и был использован в данной работе.

1.5 Перспективы применения металлических стёкол

Примечательные свойства ОМС, а именно сочетание их упругой деформации, достигающей 2%, предела прочности 1600...1800 МПа, способности к удлинению при растяжении на повышенных температурах свыше 1000%, высокой коррозионной стойкости и многое другое привлекает внимание к металлическим стёклам, делая их перспективным классом материалов, в том числе, в области медицины, для изготовления медицинского инструмента или имплантатов. На рисунке 1.20 показано, что лезвие скальпеля из металлического стекла имеет гораздо более гладкую режущую кромку, чем лезвие из мартенситной нержавеющей стали [129]. Металлические стёкла имеют большой потенциал в качестве материалов для ортопедических и стоматологических изделий, таких как имплантируемые штифты, винты и пластины; антикоррозионные свойства и биосовместимость металлических стёкол на основе циркония и титана были доказаны испытаниями *in vitro* и *in vivo* на животных [130].

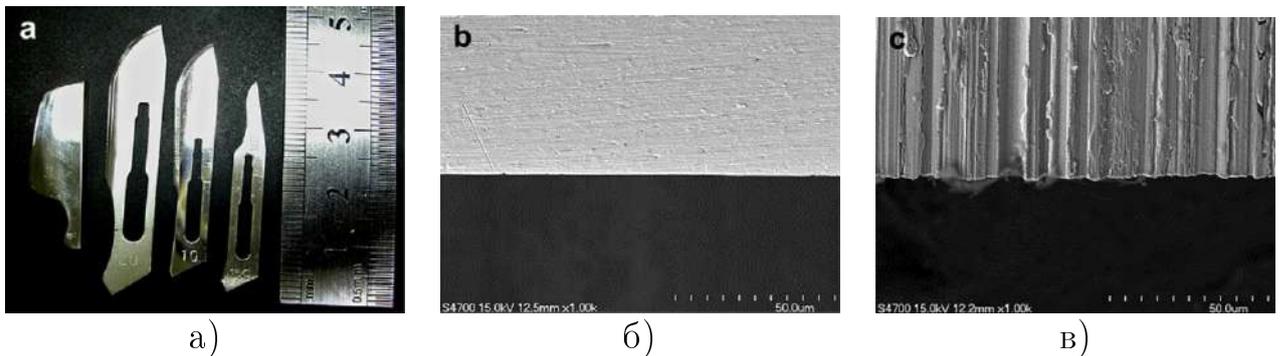


Рисунок 1.20 — Применение металлических стёкол на основе циркония: а) скальпели, внешний вид, б) электронно-микроскопическое изображение лезвия скальпеля из металлического стекла, в) лезвие коммерческого скальпеля S-15C [129].

Другая разновидность медицинского инструмента, щипцы и зажимы (рисунок 1.21), используют высокую степень упругости ОМС, до 2%, что превосходит существующие инструменты из нержавеющей стали.

Системы прецизионных передач для космической техники и передовой робототехники требуют новых компонентов; одним из таких механизмов стала волновая передача, отличающаяся высокой нагрузочной способностью, кинематической точностью с нулевым люфтом и плавностью хода, а также большим



Рисунок 1.21 — Медицинский зажим–клиппликатор (Liquidmetal Tech, Inc) [131].

передаточным отношением при малом количестве деталей. Ключевым элементом такой передачи является гибкая шестерня, испытывающая при работе значительную упругую деформацию. Благодаря высокому пределу текучести, выдающейся упругости металлических стёкол и отсутствию механического гистерезиса они могут быть применены для изготовления гибких шестерён волновых передач (рисунок 1.22) [132]. Применение ОМС на основе циркония взамен нержавеющей стали для изготовления диафрагмы датчика давления позволило вчетверо поднять его чувствительность [6, с. 494].



Рисунок 1.22 — Высокоточные отливки гибких шестерён для волновых передач [132].

Хотя получение самих слитков ОМС требует специальной аппаратуры, их технологические свойства весьма удобны — однофазная структура без включений позволяет обрабатывать их резанием и электроэрозией, а выше температуры стеклования T_g , которая для большинства сплавов системы Zr — Cu составляет 400...450 °С есть зона вязкого течения, напоминающего сверхпластическое, что открывает широкие возможности для формообразования изделий (рисунок 1.23). Следует, тем не менее, применять для этого защитную атмосферу, так как при данных температурах циркониевые сплавы активно взаимодействуют с кислородом.

Аморфные сплавы не обошло и развитие аддитивных технологий, 3D-печати; за последние годы было опубликовано множество работ, посвящённых

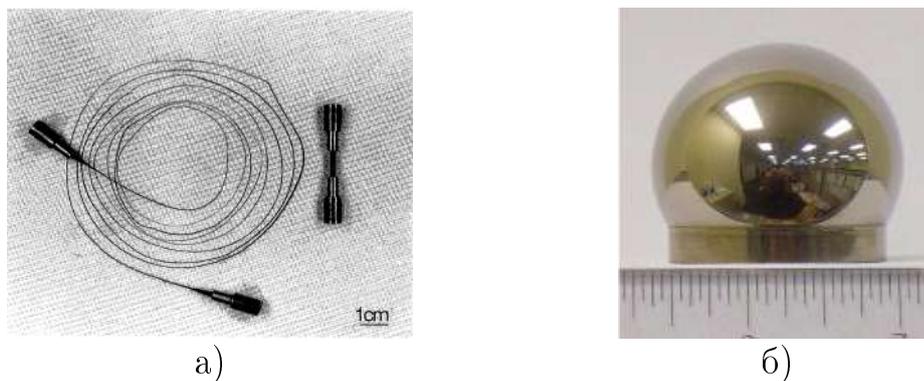


Рисунок 1.23 — Вязкое течение металлических стёкол: а) удлинение при растяжении порядка 15000 % [133], б) полусфера из циркониевого ОМС, раздутая при давлении 2×10^5 Па за 40 с при температуре 460 °С [134].

получению изделий из аморфных металлических сплавов этим методом, с различной степенью успеха; примеры таких изделий приведены на рисунке 1.24. Хотя аморфная структура сохраняется непосредственно в процессе нанесения, одной из ключевых проблем остаётся кристаллизация материала в зоне термического влияния [135].

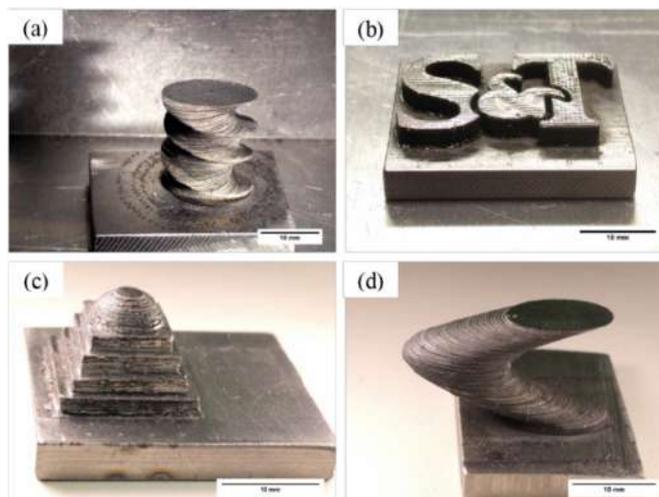


Рисунок 1.24 — Примеры конструкций из аморфного сплава, полученных методом 3D-печати [135].

Глава 2. Цели, материалы и методики исследования

2.1 Постановка цели исследования

По результатам обзора литературы можно обозначить следующее.

Общей проблемой металлических стёкол является их низкая пластичность при растяжении, и для увеличения этой пластичности необходимо понимать её механизм. Деформирование аморфных сплавов при низких гомологических температурах осуществляется путём формирования и движения полос сдвига, и образование первой же полосы при растягивающих нагрузках может привести к разрушению образца. Предварительное пластическое деформирование аморфных сплавов методами осадки, прокатки и др. может приводить к появлению пластичности у аморфных сплавов за счёт формирования системы полос сдвига, и каждая из предварительно сформированных полос сдвига вносит свой вклад в общую деформацию образца и препятствует катастрофическому прохождению полос сдвига при деформировании. Из всех методов деформирования наибольшую степень деформации без разрушения образца позволяет достичь метод кручения под высоким давлением. Воздействие кручения под высоким давлением позволяет трансформировать структуру аморфных сплавов, что соответственно позволяет изменить их свойства. Но закономерности действия КВД на аморфные сплавы, в частности на перспективное объёмное металлической стекло Vit105 на основе Zr исследовано недостаточно, а также недостаточно изучен и не раскрыт механизм пластической деформации, что ограничивает возможность управления пластичностью.

Таким образом, с учётом указанной проблематики, целью исследования является разработка феноменологической модели пластической деформации объёмного металлического стекла на основе атомистического моделирования и установление особенностей трансформации структуры и изменения механических свойств сплава Vit105 при кручении под высоким давлением.

Для достижения поставленной цели поставлены задачи:

1. Установить закономерности формирования полос сдвига при кручении под высоким давлением объёмного металлического стекла Vit105, их морфологию и наноструктурные характеристики.

2. Провести атомистическое моделирование структуры объёмного металлического стекла Vit105 и процесса его пластической деформации на наномасштабном уровне, на основе полученных результатов разработать феноменологическую модель пластической деформации объёмного металлического стекла Vit105, объясняющую особенности формирования полос сдвига при деформации.
3. Экспериментально исследовать трансформацию структуры и изменение механических свойств объёмного металлического стекла Vit105 под воздействием кручения под высоким давлением.

2.2 Материал исследования

Основным материалом для исследования был выбран сплав Vit105 ($Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}Ti_5$ ат. %; $Zr_{65,7}Cu_{15,6}Ni_{11,7}Al_{3,7}Ti_{3,3}$ вес. %), элементный состав приведён на рисунке 2.1. Это довольно распространённый тип ОМС, имеет невысокую критическую скорость охлаждения (порядка 10^2 К/с), хорошую коррозионную стойкость и считается одним из лучших сплавов этого класса [8]. Следует отметить, что предметом исследования в данной работе стали, прежде всего, общие принципы деформации аморфных сплавов, и конкретный тип сплава не имеет решающего значения. Заготовки сплава изготовлены в Нанкинском университете науки и технологии (рисунок 2.2).

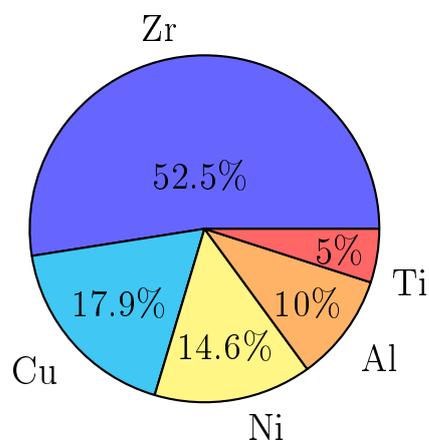


Рисунок 2.1 — Элементный состав сплава Vit105, в ат. %.

Чистые компоненты сплавлялись при помощи дугового плавления в атмосфере аргона, и затем четырежды переплавлялись для обеспечения высокой химической однородности. Затем расплав разливался в медные водоохлаждаемые изложницы методом всасывающего литья расплава, образуя пластины толщиной 2 мм, примеры которых показаны на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 — Общий вид исходных образцов объёмного металлического стекла. Пластины ОМС Vit105, предоставлены проф. Дж. Т. Ванг, Нанкинский университет, Китай; толщина 2 мм, длина ок. 50 мм.

Часть работы проводилась на сплаве той же марки полученном аналогичным способом группой А.И. Базлова в ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС».

2.3 Методики обработки материалов

2.3.1 Кручение под высоким давлением

Основным методом воздействия на структуру ОМС, позволяющим осуществить его интенсивную пластическую деформацию, при этом сохранив целостность, являлось кручение под высоким давлением, схема метода приведена на рисунке 2.3. При этом в качестве заготовок, как правило, использовались образцы, вырезанные из исходных пластин при помощи проволочной электроэрозионной резки, диаметр заготовок составлял 10 мм, толщина 1 мм. Обработка КВД производилась под расчётным давлением $P = 6$ ГПа на наковальнях с канавкой диаметром 10 мм и глубиной 0,3 мм. Для части образцов использовалась более глубокая канавка 0,8 мм. Скорость вращения наковален

во всех случаях составляла 1 об/мин, обработка производилась при комнатной температуре. Степень деформирования составила 0,08...10 оборотов накоплен. Образцы после КВД имели диаметр 10 мм и толщину 0,4-1 мм.

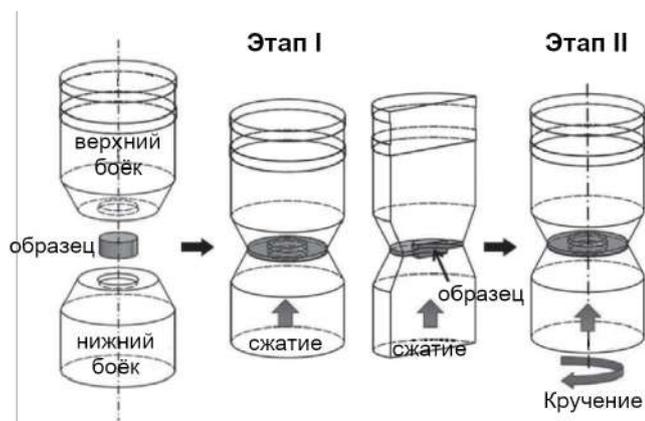


Рисунок 2.3 — Схема кручения под высоким давлением. Процесс включает две стадии: сжатие (I) и собственно кручение (II) [136].

Общий вид одной из установок для кручения под высоким давлением приведён на рисунке 2.4. Установка смонтирована на четырёхколонном гидравлическом прессе 250 тс, имеет возможность нагрева бойков.

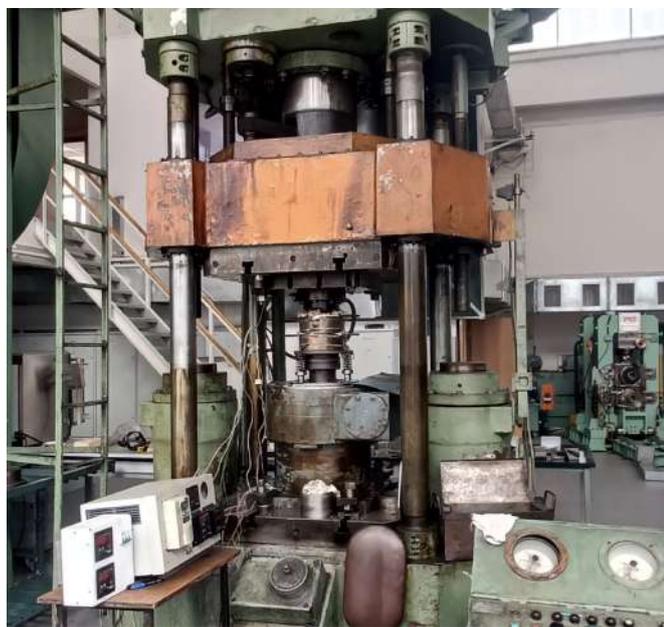


Рисунок 2.4 — Установка кручения под высоким давлением, установленная на четырёхколонном гидравлическом прессе 250 тс (ЦКП «Нанотех», Уфимский университет, Уфа).

Сдвиговая деформация в отдельной полосе или на участке образца определяется как $\gamma = \frac{\Delta x}{l}$, где Δx — величина сдвига, а l — базовая длина. Принято считать, что деформацию сдвигом γ , достигаемую во время обработки КВД,

следует рассчитывать по следующему соотношению:

$$\gamma = \frac{2\pi nr}{h}, \quad (2.1)$$

где r – расстояние от центра диска до рассчитываемой точки, n – число оборотов, и h – толщина диска [66; 67; 81].

Корректный способ расчёта эквивалентной пластической деформации является предметом дискуссии, на данный момент для малых степеней деформации наиболее распространённым считается соотношение [58]:

$$\varepsilon = \frac{\gamma}{\sqrt{3}}. \quad (2.2)$$

Эквивалентную деформацию ε при кручении под высоким давлением можно рассчитывать по соотношению, где учтена деформация сдвиговая и деформация сжатием:

$$\varepsilon = \ln \left(1 + \left(\frac{\varphi r}{h} \right)^2 \right)^{0,5} + \ln \left(\frac{h_0}{h} \right), \quad (2.3)$$

где r – радиус образца, φ – угол поворота пуансона, h_0 – начальная толщина образца, h – толщина образца после деформации [67]. Дальнейшее упрощение, приведённое в [67], и исходящее из $\frac{\varphi r}{h} \gg 1$, представляется не совсем корректным.

Оба соотношения исходят из предпосылки, что не происходит проскальзывания между пуансоном и матрицей, и угол сдвига верхней и нижней поверхностей образца в фазе кручения равны углу поворота бойков. Однако, это справедливо только для мягких материалов на начальном этапе деформирования, в то время как для твёрдых и труднодеформируемых, а также изначально мягких, но наклёпанных в процессе материалов становится существенным проскальзывание [98; 137–142], и деформацию следует оценивать не по номинальной величине движения инструмента, а по величине сдвига на образце, и деформация, определённая по величине сдвига, на практике для труднодеформируемых материалов оказывается на порядки меньше. Однако в дальнейшем в результатах показано, что КВД на различные степени приводит к изменению структурных параметров и свойств, поэтому далее в качестве номинального параметра степени деформации в этой работе используется число оборотов n . Определение истинной величины сдвига может потребовать специальной методики, например, описанной в [97], где определение величины

деформации кручением производится по величине сдвига бронзового штифта; здесь же применён метод кручения двух полукруговых сегментов, описанный в следующем подразделе.

2.3.2 Совместное кручение под высоким давлением сегментов для выявления полос сдвига

Исследование картины полос сдвига при КВД представляет собой нетривиальную задачу. В отличие от большинства других методов пластической деформации – осадки, растяжения, прокатки - при КВД не остаётся свободных поверхностей, на которых можно наблюдать выход полос сдвига. Наблюдение же следов полос сдвига в объёме материала практически невозможно из-за крайне малого контраста между основным материалом и собственно полосой сдвига. Для преодоления этих ограничений была предложена методика, при которой исследование рисунка полос сдвига при КВД возможно, схема метода приведена на рисунке 2.5, а [143].

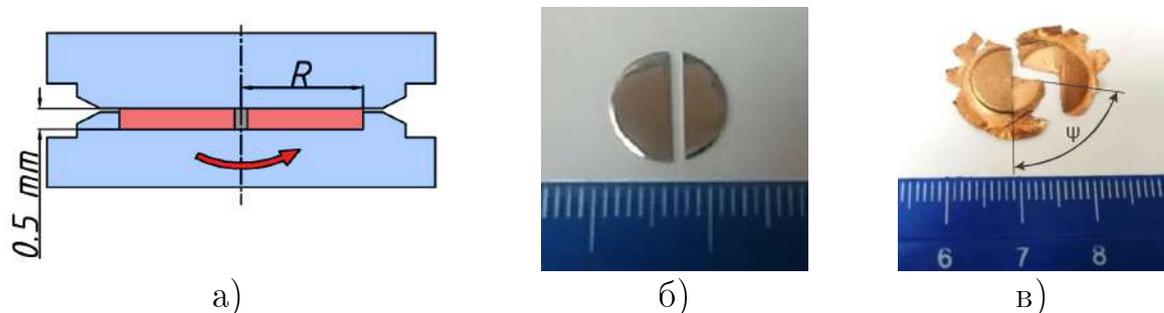


Рисунок 2.5 — Экспериментальный метод выявления полос сдвига при КВД полукруговых сегментов: а) схема метода, два полукруговых сегмента диска помещены в канавку КВД; б) вид образцов до деформации; в) вид образцов меди после КВД на $n = 0,25$ оборота, обозначен угол смещения исходной поверхности разреза ψ [142].

Образец сплава в виде диска диаметром составлял 10 мм и толщиной 1 мм разрезали пополам, а поверхности разреза тщательно полировали (рисунок 2.5, б). Затем два полукруговых сегмента с полированными торцами, предварительно покрытыми лаком для предотвращения слипания (рисунок 2.5, б),

укладываются в канавку наковальни Бриджмена (рисунок 2.5, а) и деформируются совместно на некоторый угол путём кручения под высоким давлением $P = 6$ ГПа. В результате деформации верхняя и нижняя поверхности образца смещаются относительно друг друга на некоторый угол, для примера приведён образец меди (рисунок 2.5, в).

В этом случае становится возможным определить степень деформации по кручению γ в зависимости от радиуса r и угла смещения исходной поверхности ψ по следующему соотношению:

$$\gamma = \frac{r\psi}{h}, \quad (2.4)$$

где h - толщина образца после деформации.

Степень деформации по осадке при КВД при выбранных условиях составила $\sim 20\%$, по кручению расчётная $\gamma = 0 \dots 475$ в зависимости от радиуса и угла поворота. Подробное обсуждение степеней деформации при КВД приведено в главе 3.

2.3.3 Релаксирующий отжиг

Ряд образцов исходного сплава был подвергнут отжигу при температуре 430 °С, то есть выше температуры стеклования, но ниже температуры кристаллизации, в течение 10 мин для получения релаксированного состояния, с наименьшим свободным объёмом. В связи с крайне высокой склонностью циркония и его сплавов к окислению при температурах свыше 250 °С, применялся отжиг в вакууме, для этого использовалась установка ВакЭТО Д-4,5.4.Э-16УУ-ИВ. Сохранение аморфной структуры в полученных образцах контролировалось методом рентгеновской дифракции.

2.3.4 Пробоподготовка

Объёмные металлические стёкла имеют высокую твёрдость, хрупкость и однородность, таким образом, их пробоподготовка имеет свои особенности.

Резка образцов проводилась двумя способами. Для быстрого раскроя образцов применялся прецизионный отрезной станок Struers Secotom (ЦКП «Нанотех», Уфимский университет, Уфа), со стандартными корундовыми отрезными кругами толщиной 0,5 либо 0,7 мм, резка проводилась с использованием смазочно-охлаждающей жидкости.

Вырезка образцов для КВД и заготовок под микроскопию осуществлялась на проволочном электроэрозионном станке АРТА-120 (ИФПМ, Уфимский университет, Уфа), с использованием латунной проволоки толщиной 0,17 мм.

В работе использовалось выявление деформационного рельефа на полированной поверхности. Поверхность готовилась следующим образом. Шлифовка проводилась на корундовой абразивной водостойкой бумаге различной зернистости с постепенным переходом от грубого к более мелкому абразиву, начальная зернистость выбиралась исходя из состояния поверхности. При переходе к следующему номеру круга со шлифа тщательно удаляли наждачную пыль, а направление шлифовки меняли на 90° . При этом добивались полного устранения рисок от предыдущего более грубого абразива. Полировка осуществлялась на алмазных суспензиях, нанесённых на коротковорсовое сукно. Количество переходов на таком сукне выбиралось минимальным, так как при длительной полировке поверхность приобретала волнистый рельеф.

Финальным этапом полировки являлась полировка на фетровом круге с использованием суспензии коллоидного оксида кремния.

2.4 Методики исследования структуры и свойств

В ходе работы применялось несколько взаимно дополняющих методов анализа структуры и свойств материала, включая рентгеноструктурный анализ, термические методы анализа, различные виды микроскопии и механические методы испытаний.

2.4.1 Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурный анализ (РСА) применялся для характеристики аморфной структуры и проводился на рентгеновских дифрактометрах, одним из которых являлся Rigaku Ultima IV (ЦКП «Нанотех», Уфимский университет, Уфа) с использованием монохроматизированного излучения $\text{CuK}\alpha$. Рентгеновская трубка дифрактометра работала при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Использовалась схема гониометра Брэгга – Brentano. Измерения проводились при размере поля $1 \times 1,5 \text{ мм}^2$, расположенном в области 2,5 мм от центра диска. Связь между интенсивностью отражённых квантов рентгеновского излучения и углом дифракции 2θ находилась в пределах от 10° до 80° с шагом $0,02^\circ$ и при времени экспозиции 6 с на точку.

Часть образцов исследовалась на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 Phaser (ЦКП «Нанотех», Уфимский университет, Уфа) с использованием излучения $\text{CuK}\alpha$ при ускоряющем напряжении на трубке 30 кВ и токе эмиссии 10 мА в диапазоне углов дифракции 2θ от 20° до 120° с шагом $0,02^\circ$, скорость съёмки $1^\circ/\text{мин}$, использовался многоканальный детектор LynxEye XE-T.

Дифрактограммы обрабатывались при помощи программного обеспечения DIFFRAC.EVA (v.5.2), при этом вычитание фона осуществлялось прямой линией (Curvature=0), после чего проводилось сглаживание методом скользящего окна и расчёт положения центра тяжести гало и его полной ширины на половинной высоте (Full Width at Half Maximum, FWHM) на интервале $22 \dots 52^\circ$.

Значение радиуса первой координационной сферы R_1 рассчитывается из уравнения Эренфеста [36]:

$$R_1 = \frac{1,23\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (2.5)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения, θ – угол положения центра тяжести аморфного гало. Данное уравнение является модифицированным уравнением Брэгга-Вульфа.

Исходя из радиуса первой координационной сферы возможно рассчитать изменение свободного объёма:

$$\Delta V_{XRD} = \frac{R'^3}{R^3} - 1 \times 100 \%, \quad (2.6)$$

где R – радиус первой координационной сферы в исходном состоянии, а R' – в модифицированном – деформированном или отождѐнном.

Изменение $FWHM$ также связывается с изменением свободного объѐма, однако численной методики его оценки пока не разработано, и данный показатель используется только как индикатор:

$$\Delta FWHM = \frac{FWHM - FWHM_0}{FWHM_0} \times 100 \%, \quad (2.7)$$

где $FWHM_0$ – полная ширина на половинной высоте в исходном состоянии, а $FWHM$ – в деформированном [144].

2.4.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) применяется для исследования различных термических процессов, определения температур фазовых превращений и стеклования, а также для определения термического эффекта указанных процессов. В данной работе для термического анализа применялся синхронный термоанализатор Netzsch STA 409 PC (ЦКП «Нанотех», Уфимский университет науки и технологий, Уфа), отличающийся от более распространѐнных приборов дифференциальной сканирующей калориметрии тем, что исследуемые тигли с образцами находятся на высокочувствительной аналитической весовой системе (прецизионность 0,0001 г), показания которой регистрируются в течение всего процесса измерения. Исследуемые образцы нагревались в потоке аргона высокой чистоты (99,999 % Ar) до температуры 600 °С со скоростью нагрева 10 К/мин.

Дополнительно для определения энергии релаксации использовался прибор ДСК Netzsch 204 F1 Phoenix (ТКМИ, Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербург), имеющий более высокую чувствительность, и оснащённый доочисткой газа циркониевым геттером, скорость нагрева составляла 20 К/мин. Для более точного определения энергии релаксации испытания проводились следующим образом: сначала проводилось нагревание до температуры немного выше T_g (420 °С), затем охлаждение до 80 °С; затем второй нагрев до температуры немного выше температуры завершения кристаллизации ($T_f = 500$ °С), охлаждение;

затем третий нагрев до максимальной температуры T_f . Схема определения энергии релаксации приведена на рисунке 2.6.

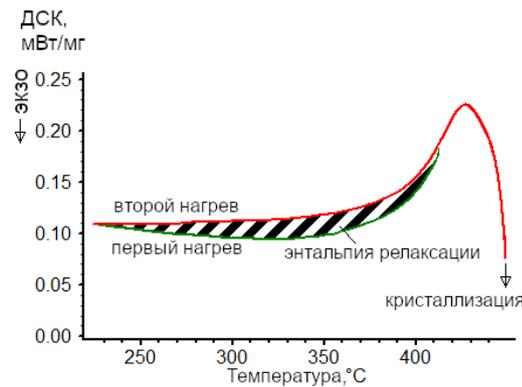


Рисунок 2.6 — Схема определения энергии релаксации при ДСК.

Энергия релаксации H_{relax} находилась по разности энтальпий первого и второго нагревов в области 80–420 °С. Энергия кристаллизации H_x определялась по разнице энтальпий второго и третьего нагревов в области кристаллизации. Характерные точки кривых определяли по методу, описанному в ISO 11357-1: 2009. Для обработки полученных результатов применялось программное обеспечение Netzsch Proteus (ver. 4.8.5).

Величина избыточного свободного объёма может быть рассчитана из энтальпии релаксации:

$$\Delta V_H = \frac{H_{rel}}{A},$$

где H_{rel} – энтальпия релаксации, A – постоянная. Величина этой постоянной также определяется из результатов ДСК и составляет, по литературным данным, $A = 9$ Дж/г для циркониевых ОМС [145].

2.4.3 Дилатометрия

Дилатометрия – метод, при котором измеряется изменение линейного размер образца в зависимости от температуры, и рассчитывается коэффициент линейного температурного расширения в точке или в интервале температур. Как правило, для измерений методом дилатометрии используются образцы длиной 20...25 мм и небольшие скорости нагрева, не более 5 К/мин.

В данной работе применялся горизонтальный дилатометр Netzsch DIL 402С (ЦКП «Нанотех», Уфимский университет, Уфа) с максимальной температурой нагрева 1450 °С. Скорость нагрева составила 5 К/мин. Для обработки полученных результатов применялось программное обеспечение Netzsch Proteus (ver. 4.8.5).

Данный метод в сочетании с ДСК позволил получить информацию об изменении свободного объёма.

2.4.4 Сканирующая электронная микроскопия

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) применялась для широкого спектра исследований, в частности, для визуализации рельефа, образованного полосами сдвига, рельефа вблизи отпечатков микротвердости, электронно-зондового микроанализа.

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проводились на микроскопах JEOL JSM-6490LV и JEOL JSM-6390 (ЦКП «Нанотех» и ИФПМ, ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»), а также на микроскопах Hitachi SU1510 и Zeiss Auriga (Herbert Gleiter Institute of Nanoscience, Nanjing University of Science and Technology, Нанкин, КНР). Образцы исследовались в режиме вторичных и отражённых электронов. Основными рабочими увеличениями были выбраны $\times 100$, $\times 500$, $\times 1000$ крат.

Для обеспечения чистоты поверхности от загрязнений образцы перед исследованием промывались в ацетоне хч или чда, с погружением в ультразвуковую ванну и выдержкой в течение 5 минут.

2.4.5 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) применялась для характеристики структуры материала на масштабе 5...20 нм. Структура образцов как в исходном состоянии, так и в образцах, обработанных КВД, исследовалась на просвечивающем электронном микроскопе Zeiss Libra 200FE

Е.В. Убийвовком (МРЦ-НТ, Научный парк СПбГУ, Санкт-Петербург) при ускоряющем напряжении 200 кВ, как в режиме ПЭМ высокого разрешения (ВРЭМ), так и в режиме ПЭМ тёмного поля. Образцы для ПЭМ были приготовлены также на базе МРЦ-НТ СПбГУ методом сфокусированного ионного пучка с использованием установки Zeiss Auriga Crossbeam SEM-FIB и обработаны с использованием системы ионной полировки Gatan PIPS. Для метода электронной дифракции (ЭД) данные собирались с области диаметром 80 нм.

2.4.6 Сканирующая зондовая микроскопия

Ключевое отличие зондовой микроскопии от оптической или электронной – использование твёрдого зонда вместо видимого света или пучка частиц. Зонд тем или иным образом взаимодействует с образцом, взаимодействие это фиксируется регистрирующей системой, а управляющая программа интерпретирует полученные данные, создавая изображение.

Сканирующая зондовая микроскопия включает в себя большое число методов, основными семействами которых являются атомно-силовая, туннельная и ближнепольная оптическая микроскопия.

В данной работе использовался метод контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ). Гибкий кремниевый зонд, называемый также кантилевер, при помощи шагового двигателя подводится к поверхности образца. На конце кантилевера имеется коническая кремниевая же иголка, имеющая номинальный радиус кривизны у острия 10 нм, и номинальный угол наклона образующей конуса не более 22° .

При приближении зонда к образцу на расстояние, сопоставимое с расстоянием действия сил Ван-дер-Ваальса, зонд отклоняется от своего нормального положения, и касается образца, при этом расстояние между атомами зонда и атомами образца соответствует минимуму энергии взаимодействия. Затем начинается перемещение образца относительно зонда при помощи пьезомеханической системы. Контакт зонда и образца при этом поддерживается при помощи системы обратной связи, при этом формируется сигнал, соответствующий топографии поверхности. Дополнительно записывался сигнал, позволяющий получить изображения в латеральных силах, связанный с продольным скру-

чиванием кантилевера под действием неравномерной силы трения зонда о неровности на поверхности; изображение в латеральных силах позволяет получить высокую детализацию мелких деталей рельефа поверхности.

Для исследования поверхности в данной работе применялся сканирующий зондовый микроскоп Integra Prima (ЦКП «Нанотех», Уфимский университет, Уфа) с широко распространёнными зондами типов NSG11, CSG01 и особо острыми зондами для прецизионных измерений HA_C, имеющими алмазное покрытие. Калибровка системы перемещения и измерения микроскопа проводилась при помощи эталонных решёток TGQ и TGZ.

2.4.7 Конфокальная оптическая микроскопия

Измерение крупномасштабных параметров рельефа, труднодоступных для АСМ, осуществлялось методом конфокальной оптической микроскопии (КОМ) на микроскопе Zeiss AXIO CSM 700 (Herbert Gleiter Institute of Nanoscience, Nanjing University of Science and Technology, Нанкин, КНР).

2.4.8 Механические испытания на растяжение

Прочностные и пластические характеристики материала устанавливаются в ходе механических испытаний на одноосное растяжение. Испытания проводились на электромеханической испытательной машине Instron-5982 (ЦКП «Нанотех», Уфимский университет, Уфа) с накидными захватами при комнатной температуре.

Для испытаний использовались плоские образцы с длиной рабочей части 3 мм, вырезка производилась со смещением от центра образца КВД; схема вырезки образцов приведена на рисунке 2.7. Начальная скорость деформации составляла 10^{-5} и 10^{-4} с^{-1} .

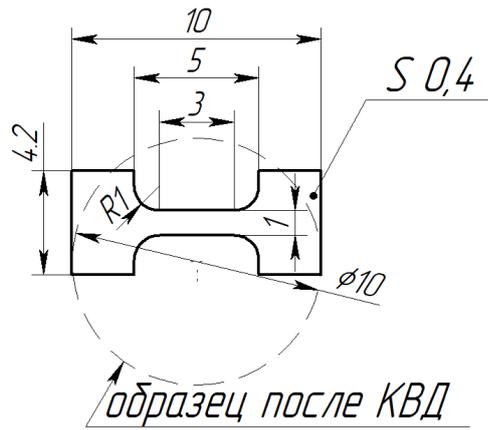


Рисунок 2.7 — Схема вырезки образца для испытаний на растяжение, размеры приведены в миллиметрах.

2.4.9 Испытания методом микроиндентирования

Микротвёрдость образцов измерялась на микротвердомере Emco-Test Durascan 50 (ЦКП «Нанотех», Уфимский университет, Уфа), с использованием индентора Виккерса. Использовалась статическая нагрузка 0,1 кгс, а время выдержки нагрузки составляло 10 с. Проверка показаний прибора проводилась перед каждой серией измерений на стандартных образцах типа МТВ-МЕТ, находящихся в лаборатории.

Также метод микроиндентирования использовался для выявления картины полос сдвига в различных состояниях материала. Для этого проводилось индентирование, и анализу подвергалась вытесненная индентором масса материала, так называемый «навал».

Высота навалов вблизи отпечатков позволяет оценить микропластичность материала. Для корректного сравнения пластичности необходимо ввести параметр микропластичности, то есть скорректировать значение высоты на значение микротвердости [91]:

$$\Delta_h = \delta_h \left[1 - \frac{\Delta HV}{HV_0} \right], \quad \Delta HV = HV_n - HV_0, \quad (2.8)$$

где Δ_h – параметр микропластичности, δ_h – высота навала, HV_n – микротвёрдость материала в исследуемом состоянии, HV_0 – микротвёрдость материала в исходном состоянии.

2.4.10 Люминесцентный метод неразрушающего контроля

Люминесцентный метод неразрушающего контроля основан на выявлении дефектов при помощи специального состава, проникающего в несплошности, и флуоресцирующего в лучах ультрафиолетовой лампы. Метод позволяет выявлять трещины, поры, раковины и другие дефекты. В данной работе применяется для оценки сплошности образцов после высоких степеней деформации. Для выявления дефектов применялся набор ЛЮМ-1ОВ.

Те участки, на которых выявляется флуоресцирующее свечение, содержат дефекты. Количество и интенсивность таких участков позволяют судить о сплошности материала как до, так и после обработки КВД.

2.5 Атомистическое моделирование

Отработку методики и иллюстрацию основных принципов атомного взаимодействия в аморфных материалах возможно провести на двумерной модели, при этом стоит принимать во внимание несоответствие двумерной модели действительному ближнему порядку в реальном сплаве. Для определения ролей и порядка взаимодействия атомов стехиометрический состав модели соответствует реальному сплаву Vit105 [146].

В данной работе моделирование выполнено методом молекулярной динамики с использованием потенциала Морзе и оригинального программного пакета, написанного на языке C++. Шаг интегрирования в расчётах составляет 1 фс. Периодические граничные условия применяются в обоих направлениях. Расчёты производятся в декартовой системе координат, образуя двумерную треугольную сетку с межатомным расстоянием a при нулевой температуре и нулевом давлении. Радиус отсечки был выбран равным $5a$. После размещения атомов в случайном порядке на двумерной сетке проводится минимизация энергии.

Среди всех вариантов размещения атомов в структуре материала реализуется тот, который при заданных внешних условиях отвечает минимуму свободной энергии, и ведущим принципом при нахождении устойчивого положе-

ния атома является минимизация его структурной энергии. Стоит отметить, что минимум свободной энергии может быть не абсолютный, а метастабильный, локальный минимум, и в металлических стёклах реализуется как раз этот случай.

Некоторые бинарные системы, такие как Cu — Ni, образуют непрерывный твёрдый раствор, другие, например, Zr — Cu, включают образование промежуточных фаз в средних концентрациях, вызывая отклонение от формы чистого аддитивного закона, искажая тем самым правило смеси. Для отражения образования промежуточных соединений вводится дополнительная поправка $D_f = \frac{T_{sol}}{T_{add}}$, численно равная отношению абсолютной температуры плавления T_{sol} (*solidus*) и абсолютной усреднённой температурой плавления чистых компонентов по правилу аддитивности при 50 % ат. T_{add} , условная расчётная схема приведена на рисунке 2.8. Расчёт численных параметров потенциала приведён в разделе 3.3.

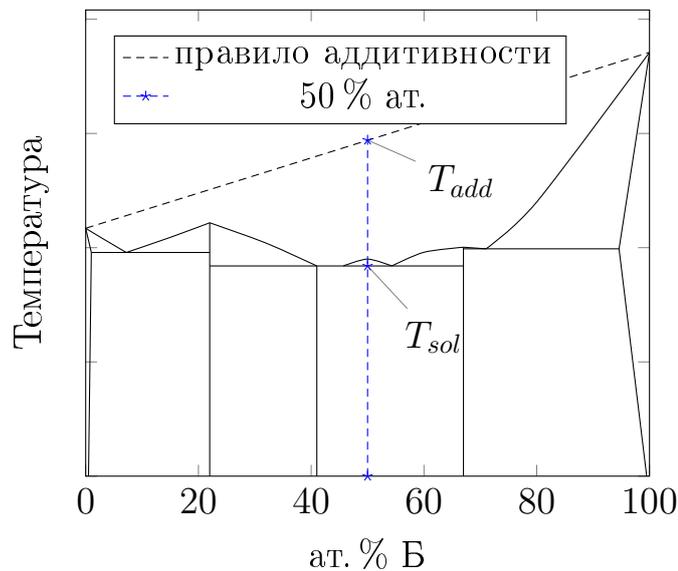


Рисунок 2.8 — Схематичная диаграмма состояния условной двойной системы АБ, на которой показана схема определения точек T_{sol} (*solidus*) and T_{add} (*additive*) [146].

На первом этапе формируется сетка, ячейки которой заполнены атомами случайного типа в соотношении, соответствующем стехиометрическому составу (см. таблицу 4), пример такой сетки показан на рисунке 2.9, а. После оптимизации энергии системы атомы занимают метастабильное положение, образуя стекловидную структуру; в полученной структуре отсутствует периодичность, а функция парного распределения принимает форму гало с несколькими максимумами (рисунок 2.10).

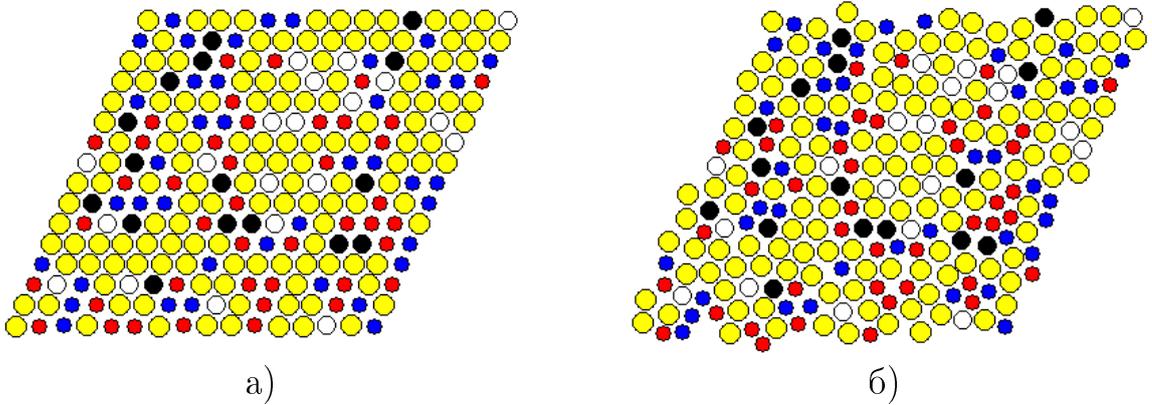


Рисунок 2.9 — Фрагмент модели в процессе аморфизации : а) исходное состояние; б) после оптимизации энергии [146].

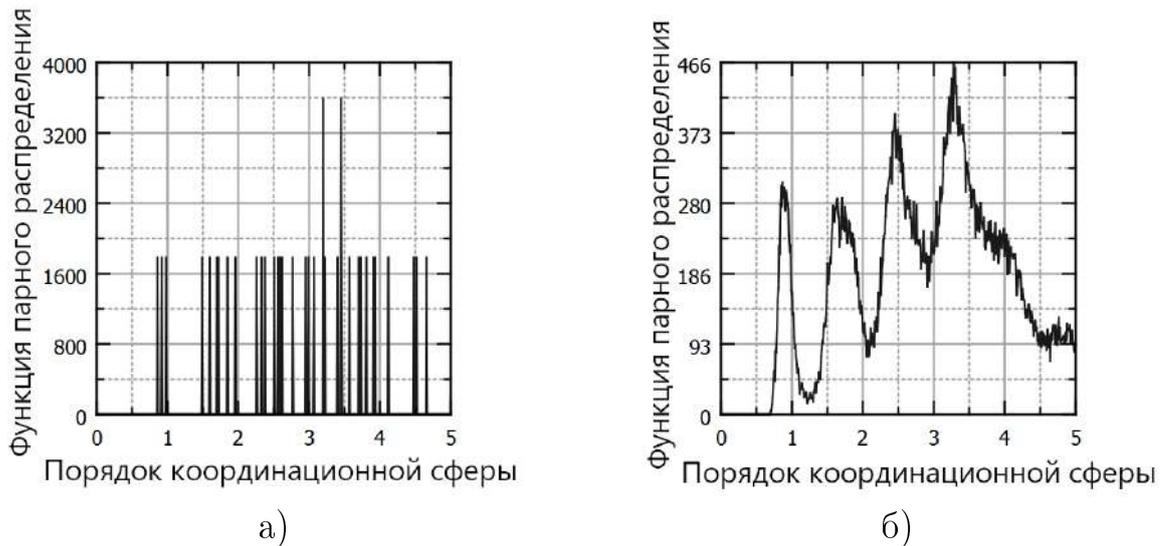


Рисунок 2.10 — Функция парного распределения: а) исходное состояние; б) после оптимизации энергии [146].

Глава 3. Построение физической модели аморфного сплава Vit105 и изучение механизма его деформации

В данной главе рассмотрена феноменология зарождения и развития полос сдвига, а также создана атомистическая модель на основе принципов молекулярной динамики, проведено моделирование деформации аморфного материала, и на базисе полученных результатов выдвинута модель продвижения полос сдвига с задействованием сдвиговой трансформации, являющаяся развитием предыдущей модели *K. A. Padmanabhan* и *H. Gleiter*, и отличающаяся тем, что элементарный сдвиг осуществляется за счёт ротационной моды — кооперированного вихревого перемещения атомов в пределах зоны сдвиговой трансформации, отдельные вихри в свою очередь складываются в полосу сдвига, обеспечивающую сдвиг одной части материала относительно другой.

3.1 Феноменология зарождения и развития деформационных полос

Задача исследования многообразия полос сдвига потребовала применения эффективного метода пластической деформации, позволяющего достичь высокой деформации на сложнодеформируемом и хрупком аморфном сплаве Vit105 – метода кручения под высоким давлением. В работе была использована оригинальная методика получения и исследования полос сдвига в процессе деформации, заключающаяся в совместной деформации методом КВД двух полукруговых сегментов с полированными торцами, преимущество которой состоит не только в обеспечении «мягкого» напряжённно-деформированного состояния, но и в получении отчётливого рельефа; схема этой методики приведена ранее, на рисунке 2.5.

Формирующиеся при деформации полосы выходят на полированную поверхность в виде ступенек микро- и нанометровой высоты, хорошо регистрируются в СЭМ и могут быть измерены при помощи АСМ или конфокальной микроскопии. Панорамное изображение ступенек, образовавшихся в результате прохождения полос сдвига при КВД $n = 5$ показано на рисунке 3.1. Поло-

сы сдвига выявляются на всей поверхности образца, как в центре, так и на краю его [143; 147].

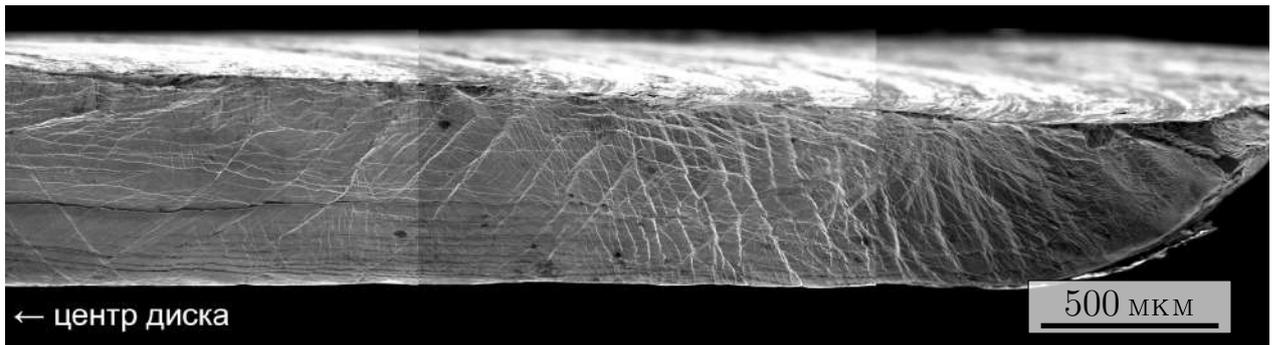


Рисунок 3.1 — Ступени, образованные полосами сдвига на полированной поверхности ОМС после КВД $n = 5$, панорамное изображение, СЭМ.

В центре образца, где деформация осуществляется преимущественно осадкой, сдвиг можно наблюдать только по смещению линий в плоскости шлифа (рисунок 3.2, а), на удалении от центра, при добавлении компоненты кручения, формируется объёмный рельеф поверхности (рисунок 3.2, б).

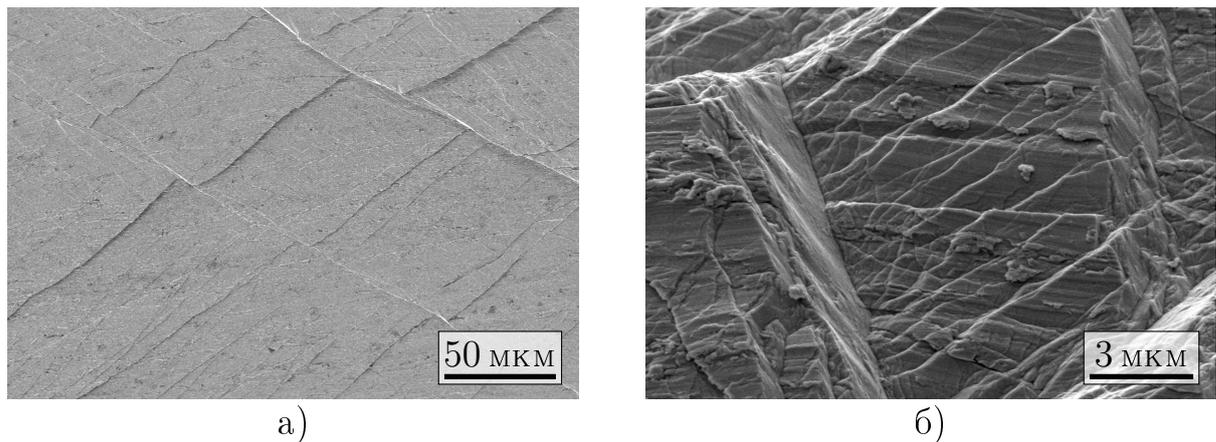


Рисунок 3.2 — Выход полос сдвига на поверхность образца, КВД $n = 0,25$: а) центральная часть образца, полосы сдвига формируются и продвигаются под действием деформации сжатия, б) краевая часть образца, полосы сдвига формируются и продвигаются под действием компоненты кручения; СЭМ [148].

Плотность полос сдвига, формирующих ступеньки на поверхности образца, их направление, картина распределения заметно изменяется в разных областях образца (рисунок 3.2), а также увеличивается с ростом числа оборотов n . Линии сдвига, не имея привязки к кристаллическим плоскостям, располагаются преимущественно в направлении максимальных касательных напряжений, под углом $55^\circ \pm 5^\circ$ к оси приложения сжимающей нагрузки (комбинированный сдвиг), но есть и горизонтальные линии, как результат действия только

напряжений кручения [148]. Поскольку полосы сдвига не привязаны к кристаллографическим плоскостям, и могут свободно менять направление движения, изгибаться, это приводит к весьма разнообразной картине их взаимодействия, а сама конфигурация полос сдвига принципиально отличается от вида деформационных полос в кристаллических материалах.

При более подробном рассмотрении (рисунок 3.3) выявляются несколько систем полос сдвига. Полосы возникают на различных этапах деформации, о чем говорят ступеньки на пересечениях полос. Видимо, как и для кристаллических тел, существуют более лёгкие и более трудные варианты зарождения полос.

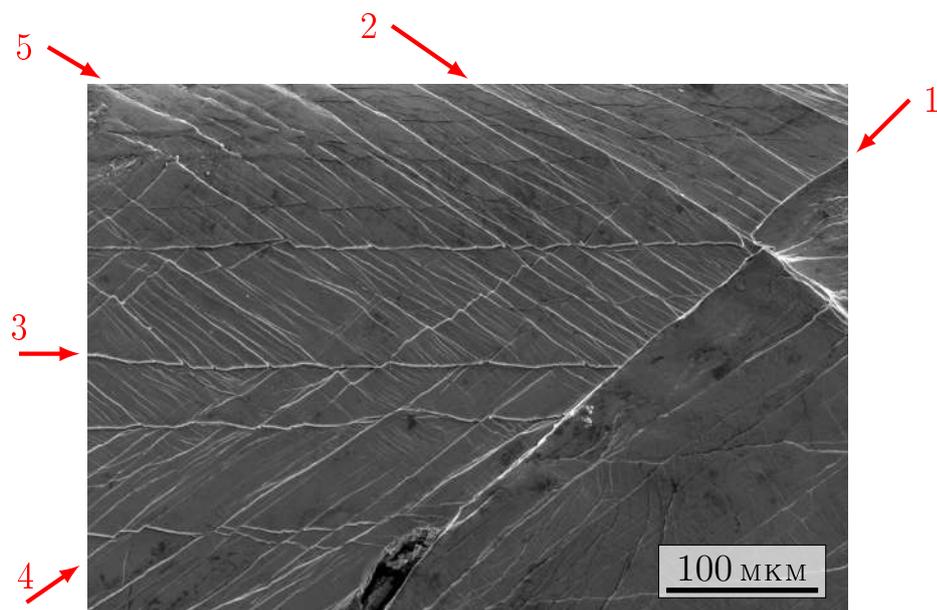


Рисунок 3.3 — Полосы сдвига на полированных поверхностях образцов после КВД $n = 1$, зона $2/3$ радиуса диска. Стрелками обозначена очерёдность прохождения систем полос сдвига.

По ступенькам на пересечении полос можно расшифровать последовательность их появления, что может быть связано с изменением локального напряжённо-деформированного состояния после прохождения тех или иных полос и связанной с ними релаксацией локальных напряжений. Полосы проходили в порядке, обозначенном на рисунке 3.3. Первыми полосами, прошедшими в указанной области, стали 1 и 2, обе они являются магистральными. Затем прошла полоса 3, вероятно, сформировавшаяся под действиями напряжений сдвига при кручении. Последней системой полос стали мелкие полосы 4 и 5.

Таким образом, причиной возникновения полос является либо увеличение давления при кручении, либо снижение напряжений за счёт релаксации, за счёт

чего в указанной области становится возможным возникновение вторичных полос другого направления.

Полоса сдвига на рисунке 3.4 представляет собой не единый сдвиг, а сплетение мелких полос, расположенных на расстоянии 50...200 нм, ширина его в этом случае может составлять около 2 мкм. По смещению характерных рисок на поверхности полированного металла, относительному смещению частей образца к ширине сплетения полос, возможно произвести расчёт деформации в ней, который равен $\gamma = 3,2$.

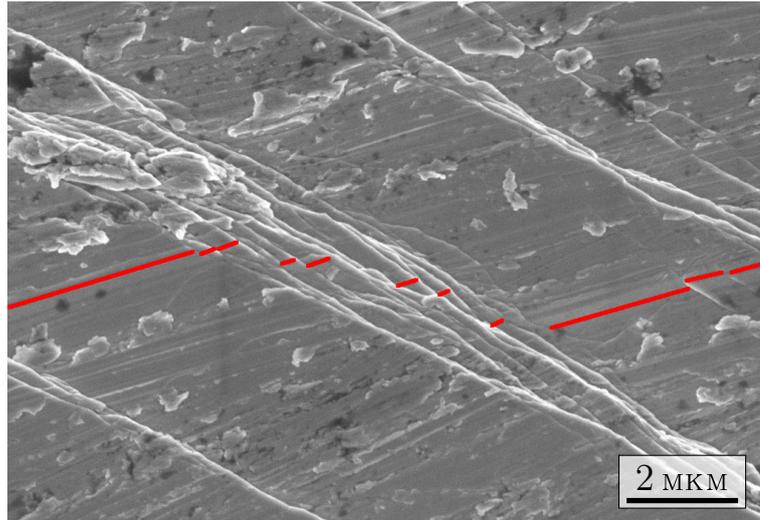


Рисунок 3.4 — Деформационный рельеф поверхности, КВД $n = 0,25$: расчёт деформации по относительному смещению частей образца к ширине сплетения полос позволяет оценить деформацию в ней $\gamma = 3,2$, СЭМ [148].

Несмотря на то, что полосы сдвига не образуют видимых следов в структуре материала, изменённое состояние материи в них обуславливает их взаимодействие. Основных сценариев взаимодействия полос усматривается три: слияние, остановка, преодоление.

Наблюдения за полосами сдвига выявили следующие закономерности. В одних областях, обозначенных зона I (рисунок 3.5, б), наблюдается большое число коротких полос, затухающих по мере удаления от поверхности в объёме материала. В соседних областях (зона II) полосы, способные к развитию, поэтапно сливаются в более крупные, а затем, в магистральные, на которые приходится наибольшая доля деформации (рисунок 3.5, а). Полосы сдвига могут сливаться и ветвиться, причём образуемые ими ступеньки суммируются (рисунок 3.5, а, г). Полосы склонны к слиянию, если угол встречи между ними менее 20° . При больших углах встречи наблюдаются варианты беспрепятственного пересечения полос либо торможение непроходимым препятствием. В последнем

случае затруднено образование крупной ступеньки, и полоса дробится, образуя дельту из мелких линий сдвига, пример такого взаимодействия показан на рисунке 3.5, д, а его схема на рисунке 3.5, е. Встречается вариант взаимодействия, когда одна полоса часть пути прошла по следу другой полосы – то есть, полоса после остановки своего движения сохраняет носители деформации, и может начать движение заново, облегчая прохождение другой полосы.

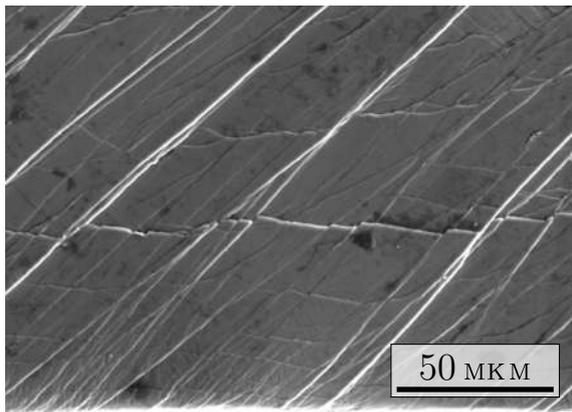
Остановка происходит при подходе к барьеру в виде другой полосы, продвигающаяся полоса дробится, образуя дельту из мелких вторичных полос, пример такого взаимодействия и его схема приведена на рисунке 3.5, д и е, соответственно. Торможение полос с образованием дельты перед непреодолимым препятствием может быть вызвано микротрещиной или участком сепарированной полосы.

В некоторых же случаях полосы сдвига являются препятствием для движения других полос сдвига, однако при достижении некоторой «мощности» оказываются способны преодолеть этот потенциальный барьер (рисунок 3.5, д, е).

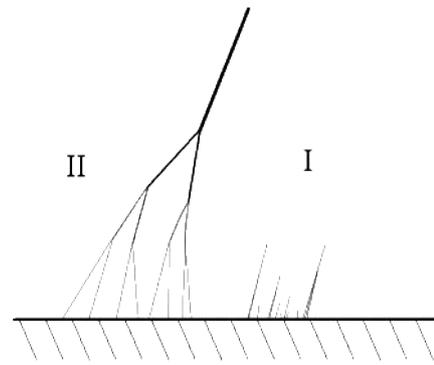
На характер взаимодействия полос сдвига влияет угол, под которым они встречаются; так, полосы являются препятствием друг другу только если встречаются под относительно большими углами, свыше 20° и склонны к слиянию – если угол между ними невелик, менее 20° .

При КВД ОМС разбивается пересекающимися полосами сдвига на участки-фрагменты нанометрового размера [149], подобно формированию нанокристаллической структуры при пластической деформации исходно крупнокристаллических материалов. Пересечение полос разной интенсивности приводит к тому, что материал разбивается на области – фрагменты различного масштаба. Причём фрагменты первого порядка размером до 10 мкм, ограничены первичными полосами большей интенсивности, и содержат в себе фрагменты 2 порядка размером до 1 мкм, ограниченные вторичными полосами. В краевой области образца реальная деформация достигает наибольших величин, и формируются полосы третьего порядка, которые разбивают структуру на фрагменты размером до 100 нм. Это определяет фрактальный характер формирующегося рисунка полос в ОМС Vit105 после деформации высокой степени.

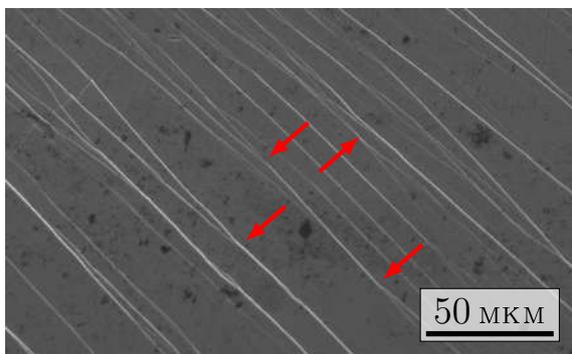
Как показали подсчёты, плотность полос сдвига нарастает при увеличении числа оборотов наковален n (таблица ??). Это свидетельствует о росте степени деформации образца с нарастанием количества n , несмотря на проскальзы-



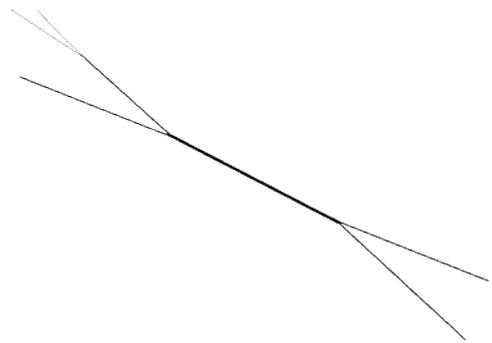
а)



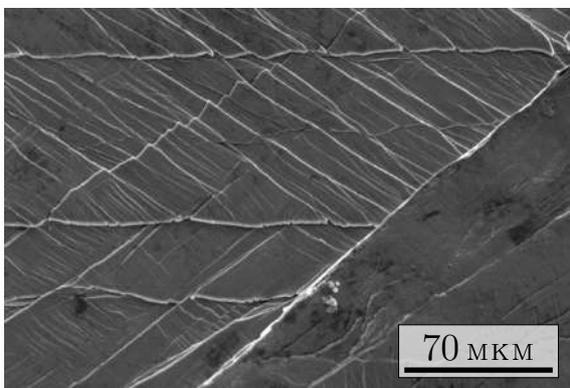
б)



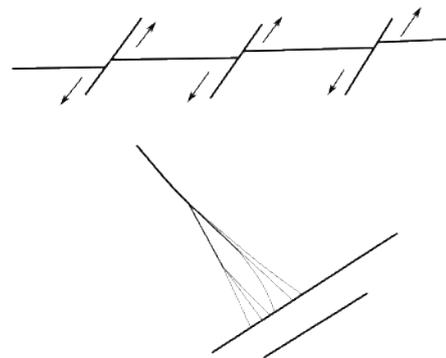
в)



г)



д)



е)

Рисунок 3.5 — Некоторые варианты конфигурации полос сдвига и их схемы: а,б) зарождение полос на поверхности материала, и их затухание в объёме; в,г), места слияния мелких полос в более крупные; д,е) преодоление препятствия в виде другой полосы или торможение полос с образованием «дельты» перед непреодолимым препятствием; а, в - КВД $n = 0,08$, д - КВД $n = 1$, СЭМ [148].

вание. При КВД $n = 5$ средний интервал между полосами на участке $0,5R$ составляет 1,0 мкм. Таким образом, с учётом области трансформации струк-

Таблица 2 — Среднее расстояние между полосами сдвига в различных областях ОМС Vit105 после КВД [143].

Состояние	Среднее расстояние, мкм		
	центр	зона 0,5R	край
Сжатие	20,6	8,1	7,0
КВД $n = 0,08$	7,0	5,5	4,5
КВД $n = 0,25$	4,9	3,5	2,5
КВД $n = 1$	2,5	1,3	1,2
КВД $n = 5$	1,7	1,0	0,5

туры вокруг полос (более 1 мкм), структурной трансформации подвергается весь объём образца [143].

В некоторых случаях в объёме материала встречаются интерметаллидные кристаллические включения, пример такого включения приведён на рисунке 3.6. В данном случае аморфная матрица, окружающая кристаллическое включение, деформируется с формированием полос сдвига, в тоже время в кристаллическом включении полос сдвига нет, а образуются трещины, что указывает на низкую пластичность интерметаллидной фазы по сравнению с аморфной. При этом локальная концентрация напряжений и деформации приводит к формированию картины пересечения нескольких систем полос сдвига [149].

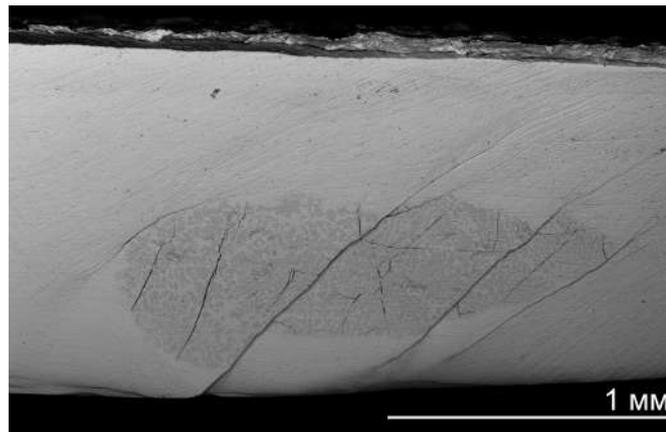


Рисунок 3.6 — Кристаллическое включение в плоскости сечения образца деформированного КВД $n = 0,25$, СЭМ, обратно-рассеянные электроны [149].

Материал показывает чувствительность к концентрации напряжений. На рисунке 3.7 показано, как незначительные риски, оставшиеся после шлифовки,

и видимые только в электронном микроскопе, при деформации приводят к локализации на них части полос сдвига. На риске длиной 129 мкм имеется три участка захвата полосы сдвига, 2,5, 5,7 и 1,9 мкм длиной, что в сумме даёт протяжённость захваченных участков 8 % от общей длины риска.

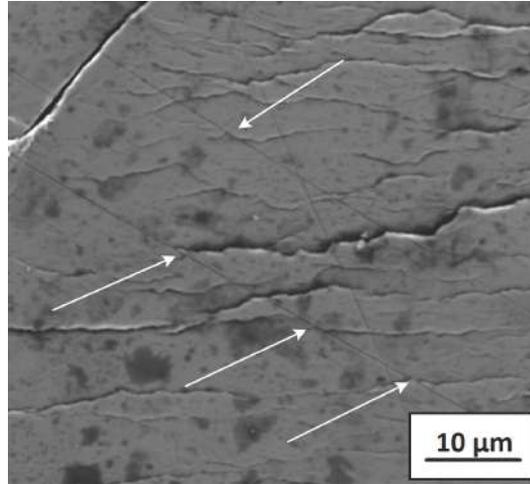


Рисунок 3.7 — Участки локализации полос сдвига вблизи рисок, осадка на 20 %, СЭМ.

Методом атомно-силовой микроскопии и конфокальной оптической микроскопии были получены высоты ступенек (рисунок 3.8) [147]. С увеличением n при КВД увеличивается высота ступенек. Можно отметить, что преимущественно растут ступени, образованные первичными полосами, которые расположены друг от друга с интервалом порядка 10 мкм, а мелкие ступеньки хоть и не растут так заметно в высоту, но общее их число становится больше (рисунок 3.8, д, е).

При малых степенях деформации ($R \approx 5$ мм; КВД $n = 0,08$), преимущественно возникают выявляемые атомно-силовой микроскопией тонкие микролинии сдвига с высотой ступенек, по данным зондовой микроскопии, в пределах 40 нм (рисунок 3.8, в, д). Эти микролинии, переплетаясь между собой, образуют рассредоточенную деформационную макрополосу, выявляемую сканирующей электронной микроскопией, пример такой полосы приведён на рисунке 3.4. Подобные особенности формирования полос сдвига отмечены также и в работах других авторов [35; 47]. Вместе с тем, возникают сосредоточенные сдвиги с высотой ступеней до 400 нм (рисунок 3.8, д). Последний вариант можно рассматривать, как полное слияние тонких линий в одну магистральную. Пример деформационного профиля приведён на рисунке 3.9, а, он соответствует

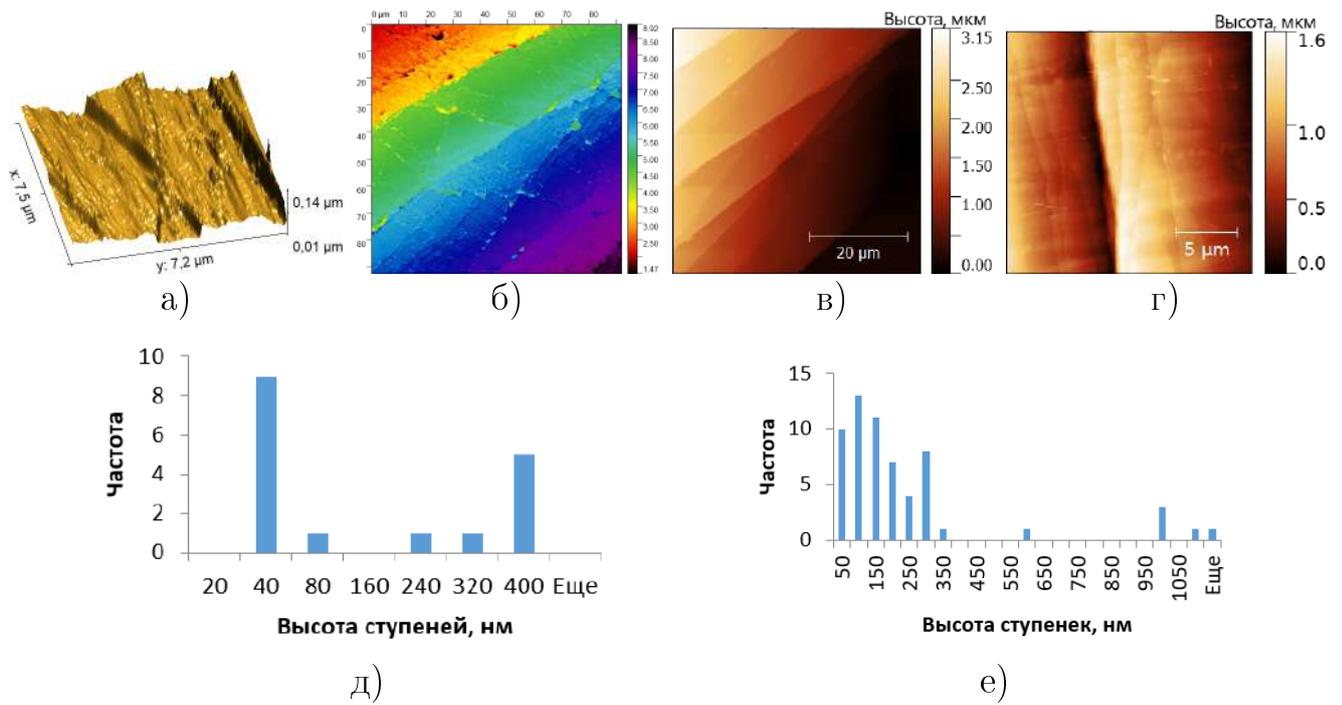


Рисунок 3.8 — Полосы сдвига на полированных поверхностях образцов после КВД: а) осадка в оснастке КВД, АСМ; б) КВД $n = 0,08$, КОМ; в) КВД $n = 0,08$, АСМ; г) КВД $n = 5$; высоты ступеней, образованных полосами сдвига после: д) КВД $n = 0,08$, е) КВД $n = 5$ [147].

изображению топографии на рисунке 3.8, в. Помимо крупных ступеней, на профиле различимы также мелкие. На долю крупных сдвигов, по данным зондовой микроскопии, приходится $\approx 60\%$ всей деформации (рисунок 3.9, б), остальное принадлежит тонким линиям сдвига и рассредоточенной деформации, следы которой не выявляются данными методами. Всего сдвиговая деформация на данном участке составляет $\gamma = 0,051$.

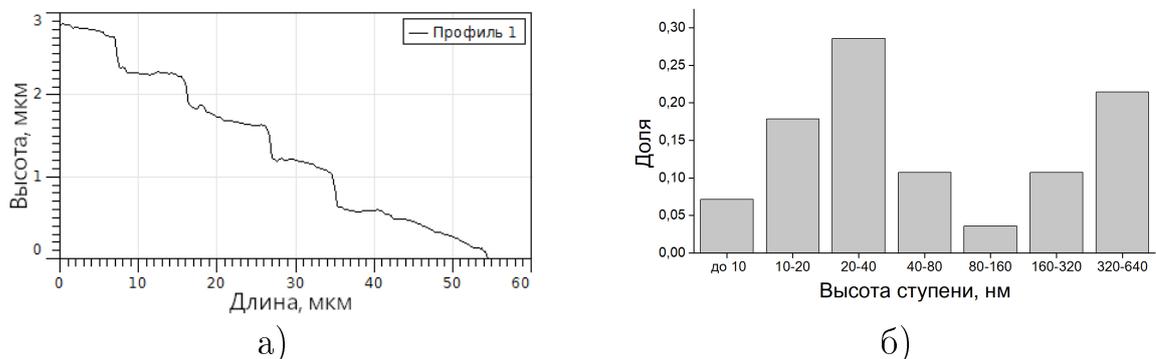


Рисунок 3.9 — Количественные характеристики полос сдвига, определённые методом АСМ, КВД $n = 0,08$: а) вариант профиля, соответствующий рельефу на рисунке 3.8, сдвиговая деформация на участке составляет $\gamma = 0,051$; б) распределение ступенек по высоте [148].

3.2 Степень деформации, достигаемая при КВД объёмных металлических стёкол

Вид полукруговых сегментов образцов (рисунок 3.10) после совместного кручения по данной схеме показывает, что относительный сдвиг верхней и нижней поверхностей полукруговых сегментов при КВД невелик, в сотни раз меньше, можно было бы ожидать. Это обусловлено проскальзыванием при КВД в связи с высоким пределом текучести ОМС, превосходящим напряжения, создаваемые силой трения при кручении [142]. Сама по себе эта проблема не является сколь-нибудь новой, с проскальзыванием инструмента по поверхности образцов сталкивался ещё Бриджмена в своих опытах, однако применение КВД для деформирования твёрдых материалов ставит другие вопросы: до какой предела осуществляется сдвиг и почему структура всё же трансформируется, несмотря на проскальзывание [138].

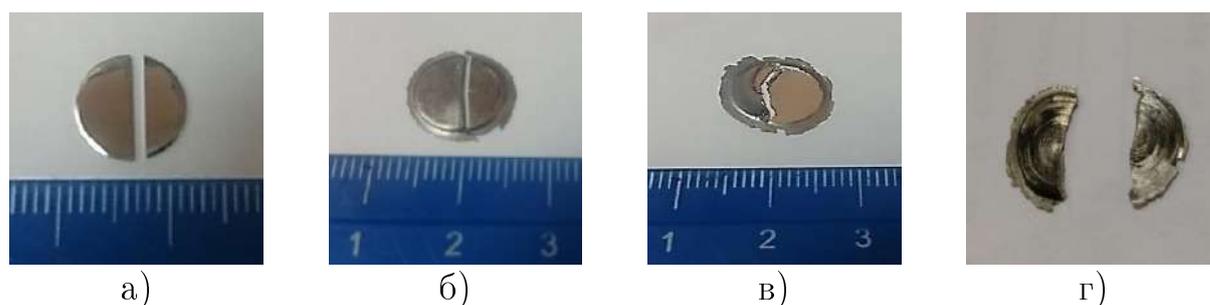


Рисунок 3.10 — Внешний вид образцов, подвергнутых КВД: а) исходные образцы Vit105; Vit105 после КВД: б) $n = 0,08$, в) $n = 1$, г) $n = 5$ [143].

На рисунке 3.10, б-г, показаны образцы Vit105, подвергнутые КВД на различное число оборотов. Для сравнения, ранее был приведён результат кручения двух полукруговых сегментов меди (см. рисунок 2.5, в) после КВД на $n = 0,25$, который имеет относительный сдвиг нижней и верхней частей образца друг относительно друга соответствующие тем, что предполагаются по соотношению (2.1) [139]. Совсем другая картина деформации наблюдается для металлического стекла.

Тем не менее, по величине сдвига возможно рассчитать реальную деформацию при кручении. Например, для образца, подвергнувшегося деформации до $n = 5$ расчётная степень деформации в точке $r = 2,5$ мм составила $\gamma_{calc} = 119$, в то время как реальная степень деформации составила $\gamma_{real} \approx 0,65$. Для расчётов используется соотношение 2.4, где задействован не угол поворота бойков

Таблица 3 — Степень деформации ОМС Vit105 после КВД в точке $r = 2,5$ мм: расчётная деформация сдвигом γ_{calc} , реальная деформация сдвигом γ_{real} , реальная общая деформация ϵ_{real} .

Состояние	γ_{calc}	γ_{real}	ϵ_{real}
КВД $n = 0,08$	2,0	0,17	0,238
КВД $n = 0,25$	4,3	0,21	0,244
КВД $n = 1$	22	0,31	0,270
КВД $n = 5$	119	0,65	0,400

относительно друг друга φ , а экспериментально определённая величина сдвига ψ . Величина расчётной сдвиговой, реальной сдвиговой и реальной общей деформации в точке $r = 2,5$ мм приведена в таблице 3.

Высокий предел текучести в ОМС приводит к тому, что сдвиговых напряжений, возникающих при КВД, недостаточно для деформации материала, и, несмотря на то, что видимые ступеньки от прохождения полос сдвига возникают, реальная степень деформации в образцах ОМС в сотни раз меньше, чем предсказанная известной формулой (2.1) [138], соотношение между реальной и расчётной степенью деформации приведено на рисунке 3.11.

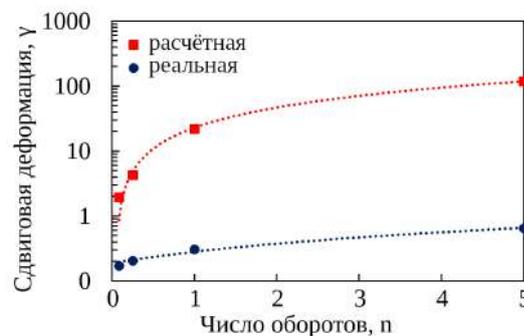


Рисунок 3.11 — Соотношение между сдвиговой деформацией γ и числом оборотов n при КВД.

Достижение более высоких степеней деформации возможно за счёт снижения эффекта проскальзывания [138; 141] и применения специальных методик пластической деформации, таких как аккумулирующее КВД [140; 150—153], однако такой подход выходит за рамки данной работы.

Перечисленные особенности заставляют задуматься о механизме деформации при КВД, так как сведения из литературы не объясняют всех полученных фактов.

3.3 Применение метода молекулярной динамики для моделирования ОМС Vit105

Из приведённых ранее наблюдений можно заключить, что элементарные носители деформации в металлических стёклах способны перемещаться в произвольных направлениях, взаимодействовать с внешними полями напряжений и между собой, формируя кооперированные сдвиги. Прояснить природу элементарных носителей деформации можно с помощью атомистического моделирования.

Для исследования атомной перестройки при деформации металлических стёкол и формировании полос сдвига широко применяется моделирование методом молекулярной динамики. Одним из основных преимуществ использования такого атомистического моделирования является то, что оно обеспечивает отслеживание движений отдельных атомов для правильного понимания микроскопических механизмов.

В данной работе для моделирования металлических стёкол в двумерной постановке задачи используется потенциальная функция Морзе, выбранная как разумный компромисс между сложностью реализации и достоверностью полученных результатов [146].

В данной работе рассматривается двумерный сплав, содержащий Zr, Cu, Ni, Al, Ti в пропорции, указанной в таблице 4, и соответствующий сплаву Vit105. Для реализации межатомного взаимодействия в данной работе выбран парный потенциал Морзе с нормированными параметрами. Ключевое отличие потенциала Морзе от более распространённого потенциала Леннарда-Джонса заключается в том, что в потенциале Морзе, помимо общих для обоих вариантов параметров глубины и равновесного расстояния между атомами, вводится понятие жёсткости связи, характеризующее ширину потенциальной ямы. Иллюстративно потенциал Морзе приведён на рисунке 3.12.

Обычно потенциальную функцию Морзе используют в виде:

$$\varphi(r) = D[(1 - e^{-\alpha(r-\xi)})^2 - 1], \quad (3.1)$$

где φ – потенциальная энергия взаимодействия двух атомов на расстоянии r , D – глубина ямы потенциала Морзе (энергия связи), ξ – равновесное расстояние между атомами, а параметр α определяет жёсткость связи.

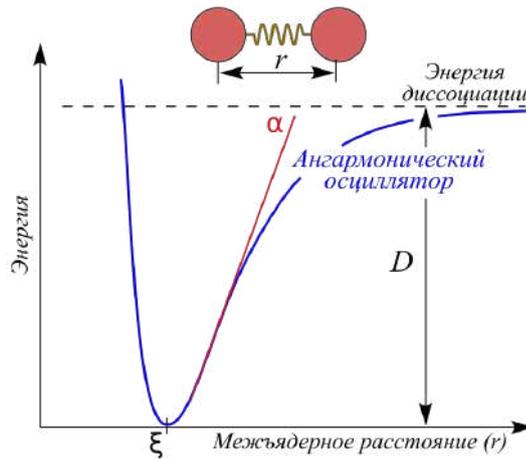


Рисунок 3.12 — Параметры потенциала Морзе: D – глубина ямы потенциала Морзе (энергия связи), ξ – равновесное расстояние между атомами, α – жёсткость связи [154].

Однако в этой работе будем использовать эквивалентную, но более удобную форму [155]:

$$\Phi(r) = \tilde{D}[e^{-2\tilde{\alpha}(r-\sigma)} - 2e^{-\tilde{\alpha}(r-\sigma)}] \quad (3.2)$$

где σ – расстояние, на котором Φ становится пренебрежимо малой величиной. Новые параметры \tilde{D} , $\tilde{\alpha}$, σ можно рассчитать следующим образом:

$$\tilde{D} = 4D, \quad \tilde{\alpha} = \alpha, \quad \sigma = \xi - \frac{\ln 2}{\alpha} \quad (3.3)$$

Каждый чистый компонент описывается тремя параметрами потенциального уравнения (3.1): ξ , D и α . Они выбираются в соответствии с нормированными атомными радиусами R , теплотой испарения ΔH_{vap} и модулем Юнга E трёхмерных поликристаллических металлов, соответственно, параметры приведены в таблице 4. Следует отметить, что в данном случае используется так называемый эмпирический, «брэгговский», атомный радиус R , определённый по периоду кристаллической решётки чистых металлов, и скорректированный с учётом межатомного взаимодействия в металлических стёклах [156].

Для использования в модели все параметры атомов нормируются, то есть приводятся к долям от максимального значения для данного параметра, и производится нормирование следующим образом. Без потери общности, в качестве единицы энергии используется теплота испарения Zr, заданная $D = 1$ для чистого циркония. Для всех других чистых металлов параметр D пропорционален теплоте испарения Zr, см. таблицу 5. Аналогично, в качестве единичного

Таблица 4 — Содержание компонента C , атомная масса M , атомный радиус R , теплота испарения ΔH_{vap} и модуль Юнга E [146].

	C , ат. %	M , г/моль [157]	R , пм [156]	ΔH_{vap} , кДж/моль [158]	E , ГПа [159]
Zr	52,5	91,224	158	591	94,5
Cu	17,9	63,546	126	305	110
Ni	14,6	58,693	126	379	207
Al	10	26,982	141	284	68,3
Ti	5	47,867	142	427	116

атомного радиуса используется атомный радиус Zr, задаём $\xi = 1$ для этого компонента. Остальные компоненты имеют ξ , пропорциональное цирконию. Параметр α находится из условия, что модули Юнга Y в таблице 5 двумерных кристаллов пропорциональны значениям в таблице 4 для поликристаллов. За единичную массу принята также масса атома Zr, а остальные атомные массы m устанавливаются пропорциональными массе атома Zr. По-другому происходит нормирование параметра α - в этом случае за базу принимается самый низкий модуль взаимодействия — Al — Al, он принимается равным 6, остальные рассчитываются пропорционально - это позволяет избежать чрезмерного искажения решётки при приложении нагрузок.

Таблица 5 — Нормализованные вводные параметры D , ξ , и α , относительная атомная масса m , безразмерный равновесный параметр решётки a и безразмерный модуль Юнга Y для чистых компонентов [146].

	D	ξ	α	m	a	Y
Zr	1,000	1,000	4,83	1,000	0,985872	58,4
Cu	0,516	0,797	7,43	0,697	0,793192	68,0
Ni	0,641	0,797	9,25	0,643	0,796014	128,0
Al	0,481	0,892	6,00	0,296	0,884566	42,2
Ti	0,723	0,899	6,43	0,525	0,894078	71,7

Нормированные параметры потенциалов Морзе для атомов одного сорта представлены в таблице 5, где также приведены нормированные атомные массы

m , безразмерное равновесное межатомное расстояние двумерной треугольной решётки a и безразмерный модуль Юнга Y . Отметим, что коэффициент Пуассона двумерной треугольной решётки равен $\nu = 1/3$ для потенциала Морзе с любыми параметрами. Тогда модуль сдвига равен:

$$G = \frac{Y}{2(1 + \nu)} = \frac{3Y}{8}. \quad (3.4)$$

Параметры взаимодействия разнородных атомов рассчитываются с использованием правила аддитивности. Если параметры потенциала для атомов сорта А заданы как D_A , α_A и σ_A , а для атомов сорта В — D_B , α_B и σ_B , то параметры для взаимодействия АВ определяются интерполяцией, однако, по сравнению с [155], вводится дополнительная поправка, учитывающая образование промежуточных фаз:

$$D_{AB} = \sqrt{D_A D_B} \frac{T_{sol}}{T_{add}} \quad \alpha_{AB} = \frac{1}{2}(\alpha_A + \alpha_B) \sigma_{AB} = \sqrt{\sigma_A \sigma_B} \quad \xi_{AB} = \sigma_{AB} + \frac{\ln 2}{\alpha_{AB}} \quad (3.5)$$

Некоторые бинарные системы, такие как Cu — Ni, образуют непрерывный твёрдый раствор, другие, например, Zr — Cu, включают образование промежуточных фаз в средних концентрациях, вызывая отклонение от формы чистого аддитивного закона, искажая тем самым правило смеси. Для отражения образования промежуточных соединений вводится дополнительная поправка $D_f = \frac{T_{sol}}{T_{add}}$, численно равная отношению абсолютной температуры плавления T_{sol} (*solidus*) и абсолютной усреднённой температурой плавления чистых компонентов по правилу аддитивности при 50 % ат. T_{add} , расчётная схема приведена на рисунке 2.8, а численные данные в таблице 6. Это предположение исходит из того, что предельно малым случаем взаимодействия разнородных атомов является система из двух атомов, как и рассматривается в потенциале, и в этом случае локальный участок материала образует состав 50 % ат.

Диаграммы состояния с расчётной схемой для всех пар взаимодействия приведены в приложении А, на рисунках А.1, А.2 и А.3. Рассчитанные параметры D_{AB} , α_{AB} и ξ_{AB} и энергия упорядочения приведены в таблицах 7, 8, 9 и 10, соответственно.

В результате была получена двумерная аморфная структура, соответствующая по своему составу сплаву Vit105, и состоящая из 30 тыс. атомов. Как видно из рисунка 3.13, а, в полученной структуре отсутствует периодичность, а

Таблица 6 — Средняя температура плавления $\bar{T}_m = \frac{T_1+T_2}{2}$, температура солидус T_s при 50 % ат., и фактор коррекции $D_f = \frac{T_{sol}}{T_{add}}$ для разноразных атомов [146].

Система	$\bar{T}_m, \text{ }^\circ\text{C}$	$T_s, \text{ }^\circ\text{C}$	$\frac{T_{sol}}{T_{add}}$
Zr-Cu	1470	935	0,693
Zr-Ni	1655	1280	0,806
Zr-Al	1258	1485	1,148
Zr-Ti	1763	1566	0,903
Cu-Ni	1270	1270	1,000
Cu-Al	873	625	0,784
Cu-Ti	1377	984	0,762
Ni-Al	1058	1638	1,436
Ni-Ti	1563	1310	0,862
Al-Ti	1165	1490	1,226

Таблица 7 — Нормализованный параметр D_{AB} , учитывающий образование промежуточных соединений, для всех атомных пар [146].

	Zr	Cu	Ni	Al	Ti
Zr	1,000	0,498	0,645	0,796	0,755
Cu		0,516	0,575	0,390	0,436
Ni			0,641	0,797	0,587
Al				0,481	0,722
Ti					0,723

Таблица 8 — Нормализованный параметр α_{AB} потенциала Морзе для всех атомных пар [146].

	Zr	Cu	Ni	Al	Ti
Zr	4,83	6,13	7,04	5,415	5,63
Cu		7,43	8,34	6,715	6,93
Ni			9,25	7,625	7,84
Al				6,00	6,215
Ti					6,43

функция парного распределения принимает форму гало с несколькими максимумами (рисунок 3.13, б), как и при исследовании металлических стёкол методом рентгеновской дифракции, см. рисунок 4.6.

Программный код позволяет осуществлять симуляцию данной структуры, в том числе, её поведение под нагрузкой, в качестве которой использовалось одноосное сжатие вдоль оси x с одновременным растяжением вдоль оси y с сохранением объёма материала, то есть при $-e_{xx} = e_{yy} = e, e_{xy} = 0$. В на-

Таблица 9 — Нормализованный параметр ξ_{AB} потенциала Морзе для всех атомных пар [146].

	Zr	Cu	Ni	Al	Ti
Zr	1,000	0,890	0,885	0,943	0,946
Cu		0,797	0,796	0,842	0,846
Ni			0,797	0,840	0,844
Al				0,892	0,895
Ti					0,899

Таблица 10 — Энергия упорядочения для всех атомных пар [146].

	Zr	Cu	Ni	Al	Ti
Zr	1,000	0,602	0,403	-0,157	0,213
Cu		0,516	0,007	0,283	0,365
Ni			0,641	-0,596	0,222
Al				0,481	-0,306
Ti					0,723

правления сжатия заданы жёсткие поверхности, в поперечном же направлении боковые поверхности свободные. В расчётах в данном случае не используются периодические граничные условия, однако и в случае их было получено аналогичное вихревое движение атомов. На рисунке 3.14, а, приведён фрагмент структуры для значения деформации $e = 14\%$, где показаны вектора перемещений атомов. Видны характерные признаки формирующихся деформационных полос, направления которых обозначены стрелками, наклонёнными по отношению к осям растяжения-сжатия под углом, близким к 45° . Направления полос совпадают с направлением площадок с максимальными касательными напряжениями. Размер вихря составляет $3,1 \pm 0,9$ нм.

В увеличенном виде, более подробно, картина центрального участка модели показана на рисунке 3.15, где каждая точка отображает атом с вектором смещения его со своего начального положения. Картина их общего кооперированного движения выглядит следующим образом — под действием приложенной нагрузки формируются вихри из групп атомов, и именно по ним происходит смещение одной части материала относительно другой. В

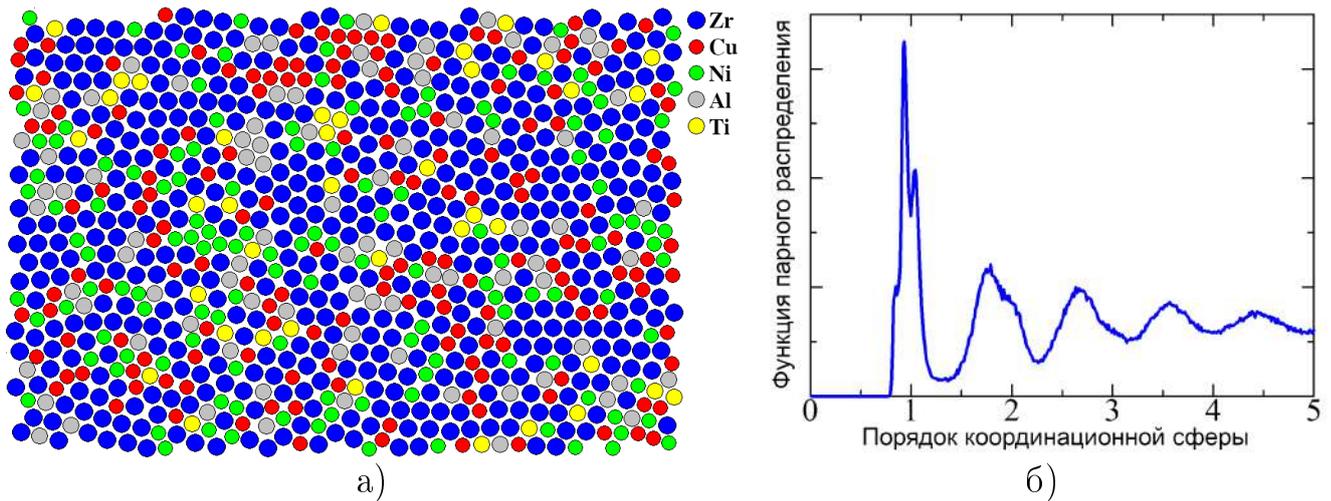


Рисунок 3.13 — Двумерная атомная структура сплава Vit105 после оптимизации энергии при аморфизации: а) схематическое изображение; б) функция парного распределения атомов в двумерном аморфном сплаве [148].

центре вихрей чаще всего просматриваются островки ближнего порядка. Большая часть вихрей кооперируется в полосы, но помимо полос формируются и турбулентные вихри, которые не складываются в полосу. При дальнейшей деформации выявленные закономерности повторяются, вихри развиваются и объединяются в полосу. Ширина полосы сдвига, образованная нановихрями (5 ± 1 нм), вполне соответствует экспериментально наблюдаемым данным. Деформационные вихри – явление известное, их принадлежность к деформации изотропного тела детально изучена в работах научной школы В.Е. Панина [160], но в обычных поликристаллических материалах эти вихри наблюдались в макроскопическом масштабе. С уменьшением масштаба изотропности до аморфного состояния, размер вихрей снижается до единиц нанометров. При этом сдвиг атома составляет несколько межатомных расстояний, и локальная деформация значительно превышает приложенную в эксперименте деформацию.

На основе атомистического моделирования была предложена феноменологическая модель (рисунок 3.16 и 3.17). Под действием касательных напряжений происходят локальные перескоки атомов с задействованием свободного объёма, которые складываются в кооперированный процесс, в результате действия которого возникает ротационный вихрь. Ротационные вихри, в свою очередь, способны транслировать две части образца в виде относительного сдвига. Далее модель будет рассмотрена более подробно.

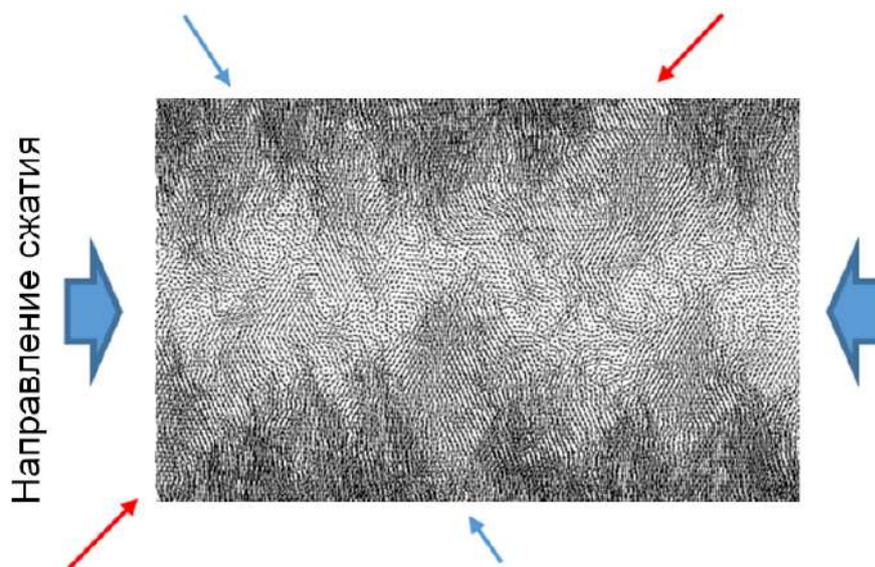


Рисунок 3.14 — Перемещения атомов при деформации $-e_{xx} = e_{yy} = e, e_{xy} = 0$, где $e = 14\%$: образование полос сдвига, показаны стрелками, наклонёнными под углом 45° [148].

3.4 Феноменологическая модель продвижения полосы сдвига

Среди множества моделей наноразмерных носителей холодной пластической деформации металлических стёкол наиболее распространена модель зон сдвиговой трансформации, развившаяся от ранней модели *Argon* [161] до развитой системы, включающей широкий спектр типов зон [39; 162]; одним из таких вариантов можно назвать модель, предложенную *К. А. Padmanabhan* и *Н. Gleiter* [29], и основанную на теоретической модели *Argon*. В качестве элементарного носителя деформации авторы предложили некий наноразмерный объём в виде приплюснутого сфероида, в центре которого находится ядро ближнего порядка, а по периферии аморфный материал, содержащий свободные объёмы. Деформацию такого объёма, как и во многих других случаях, авторы представили сдвигом в виде трансляционной моды по аналогии с образованием дислокационной петли, опоясывающей сфероид.

На основании проведённого моделирования предлагается заменить трансляционную моду деформации на ротационную в виде вихря, обтекающего ядро ближнего порядка (рисунок 3.16). Данная модель не противоречит исходной теоретической модели, представленной в обзоре литературы на рисунке 1.10, а конкретизирует и дополняет её [148].

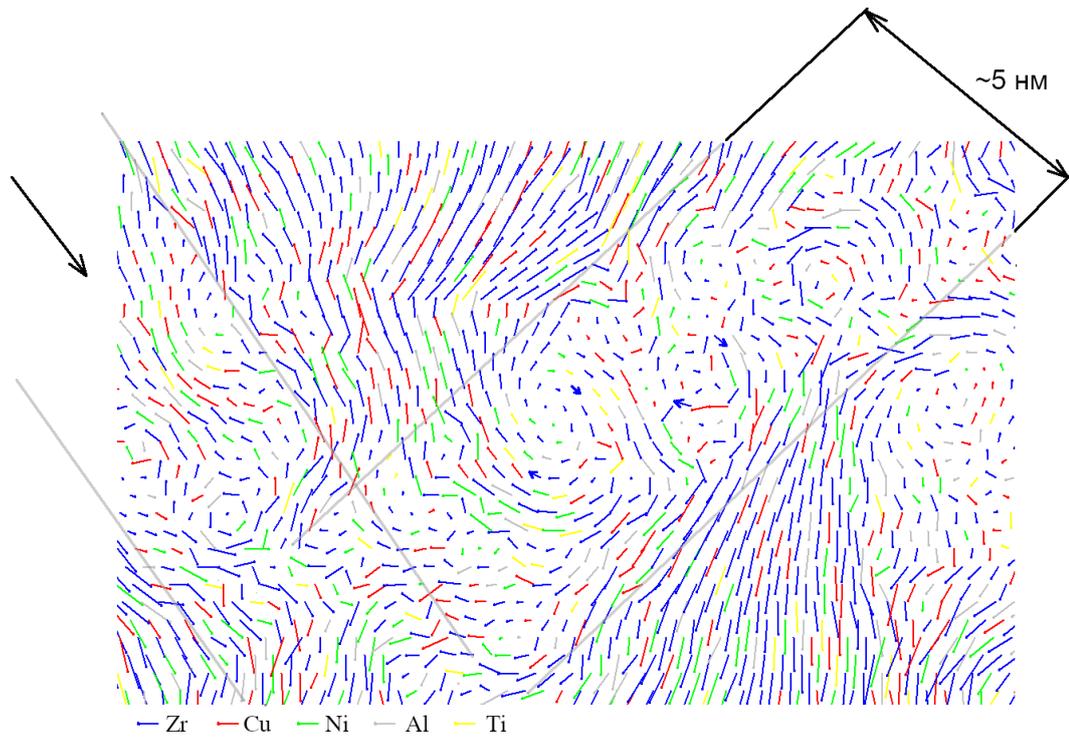


Рисунок 3.15 — Вектора перемещений атомов в ходе деформации показывают структуру образующихся вихрей, которые складываются в полосу сдвига шириной ~ 5 нм [148].

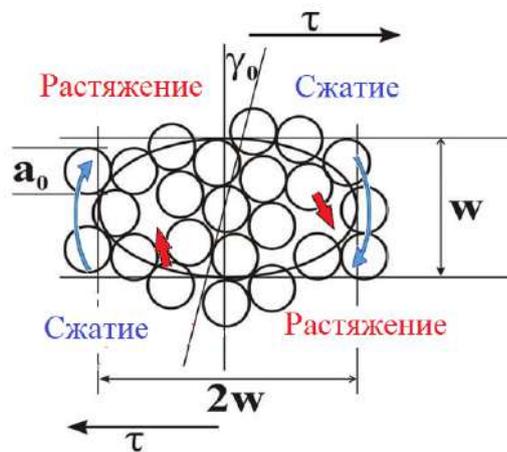


Рисунок 3.16 — Изменённая модель элементарного объёма деформации в виде сплюснутого сфероида, показано возникновение ротационных вихрей с использованием свободного объёма [148].

Поскольку такой сфероид связан с остальным материалом, то его поворот вызывает перераспределение полей напряжений, которые, складываясь с внешними напряжениями τ , способны активировать ротационный вихрь в соседней области материала (рисунок 3.17). По сути, эта схема напоминает квадруполь Эшелби, применённый *Hieronymus-Schmidt et al.* для анализа полосы сдвига в металлических стёклах, где с использованием просвечивающей

электронной микроскопии были показаны периодические изменения плотности в полосах сдвига [39; 163]. Периодические изменения плотности обычно связывают с изменением концентрации свободного объёма, но с тем же успехом это можно отнести к чередованию напряжений растяжения-сжатия. Согласно принципу непрерывности, с торцевых сторон вихря неизбежно возникают деформации сдвига и, соответствующие им, сдвиговые напряжения, способные возбуждать нановихри в соседних областях. В результате формируется нановихревая трубка, действующая по механизму торнадо. Сдвиг осуществляется движением трубки в направлении главных касательных напряжений, а след на поверхности образцов формируется либо выходом трубки, либо винтовой компонентой трубки, если последняя движется параллельно поверхности. Увеличение числа нановихревых трубок и их взаимодействие формирует полосу деформации.

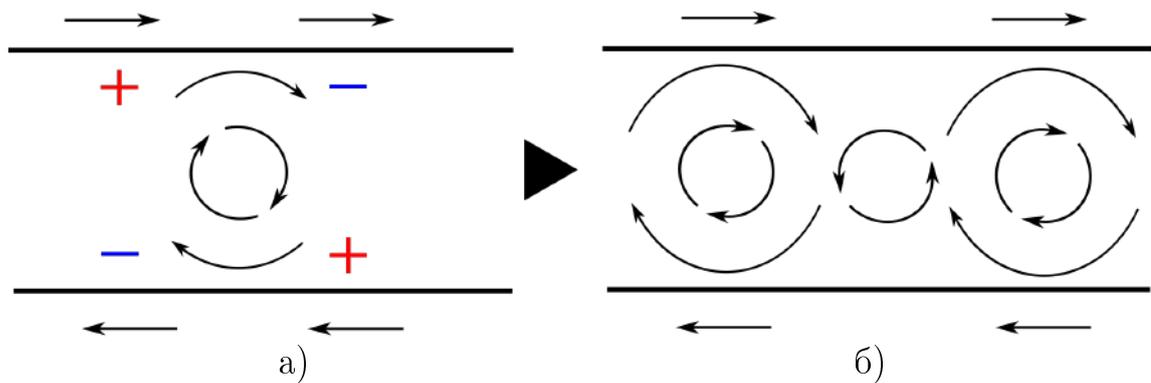


Рисунок 3.17 — Развитие деформации в полосе сдвига за счёт зарождения и распространения ротационных вихрей: а) зарождение вихря в области знакопеременных напряжений; б) распространение деформации по полосе и релаксация напряжений [148].

Специфика элементарных носителей деформации такого типа в том, что, выполняя функции дислокаций, они, в отличие от дислокаций, не привязаны к конкретным кристаллическим плоскостям, не связаны с инвариантом вектора Бюргера и способны перемещаться в произвольных направлениях, если это приводит к релаксации внешних напряжений. Этим вполне объясняется извилистость полос на разных масштабных уровнях (см. рисунок 3.18 и [35; 38; 44]), объединение мелких полос в магистральные, слияние и разветвление полос и другие экспериментально наблюдаемые особенности. Нет противоречий предлагаемой модели и с периодическим изменением плотности вдоль полосы [35; 38; 39; 163]. Представление о ротационных вихрях не противоречит понятию

формирования больших и маленьких кластеров вдоль деформационной полосы [39], если под кластерами понимать вихри большего и малого размера, которые видны на представленной модели на рисунке 3.15. Не исключено локальное сочетание ротационных мод с трансляционными в результате различных структурных комбинаций, но ведущими считаем ротационные моды.

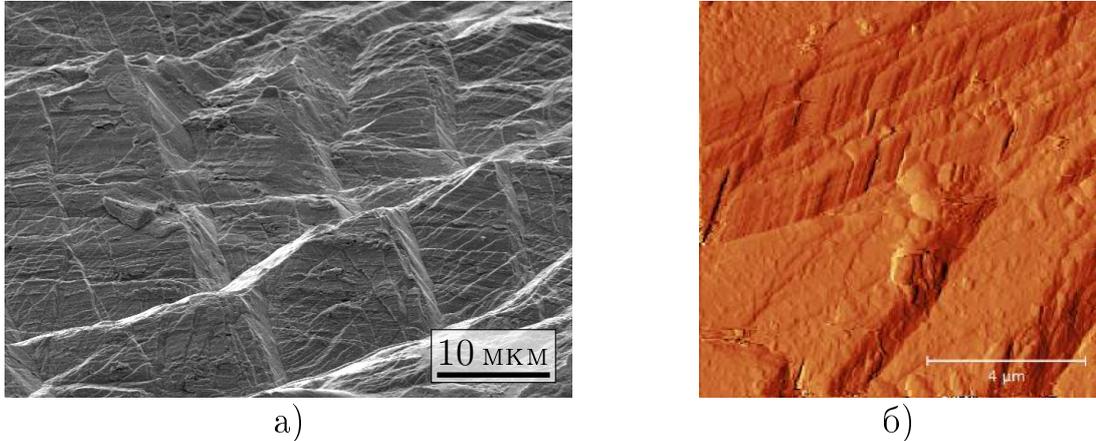


Рисунок 3.18 — Характерная извилистость (волнистость) полос сдвига на разных масштабных уровнях: а) сканирующая электронная микроскопия, КВД $n = 0,25$, б) атомно-силовая микроскопия, изображение в латеральных силах, КВД $n = 5$ [148].

Модель ротационных вихрей вполне адекватно объясняет эффект сепарации атомов меди и циркония вдоль полосы сдвига, обнаруженный методом атомного зонда (рисунок 3.19, а, б) [40]. Хаотично расположенные изначально атомы меди и циркония захватываются вихрем и, встречаясь с одноимёнными атомами по берегам полосы, образуют с ними связь с пониженным потенциалом (рисунок 3.19, в). Понижение потенциала следует, например, из разницы температур плавления чистых компонентов по сравнению температурами плавления сплавов, как это следует из фазовой диаграммы (см. рисунок А.1, а), а понижение энтропии компенсируется работой деформации. Трансляционная модель деформации вряд ли может объяснить этот эффект, поскольку для сепарации потребовалось бы участие диффузии, что маловероятно при низкой (комнатной) температуре и в условиях очень короткого времени формирования полосы. Этот эффект можно было бы связать с аномальным, на два порядка, ростом коэффициента диффузии в полосе сдвига [39], но логичнее объяснить поперечную сепарацию атомов действием ротационных вихрей (рисунок 3.19, в). Атомистическое моделирование показало, что нановихри способны формироваться на скоростях относительного сдвига по полосе порядка 10^6 с^{-1} , а диффузионную

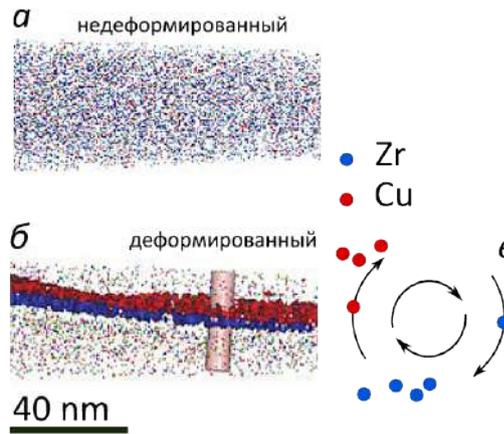


Рисунок 3.19 — Трёхмерная реконструкция: а) недеформированного металлического стекла; б) деформированного образца, где выявлена сепарация атомов меди и циркония вдоль полосы сдвига [40]; в) схема сепарации ротационным вихрем [148].

перестройку в многокомпонентном сплаве в этих условиях представить гораздо сложнее. Справедливость наших рассуждений доказывает конечная структура полосы, где поперечная сепарация атомов наблюдалась методом атомного зонда, а обогащённые слои были разделены прослойкой аморфной матрицы толщиной ≈ 5 нм [54].

Здесь и далее под сдвигом понимается относительное смещение объёмов образца относительно друг друга без привязки к трансляционной моде деформации.

3.5 Выводы по главе

Деформация при КВД осуществляется за счёт зарождения и продвижения нескольких систем полос сдвига, причём плотность полос растёт как в центре образца КВД, так и на удалении от него по мере накопления деформации; достижимый интервал между полосами, регистрируемый методом СЭМ, составляет 80 ± 15 нм.

Установлено, что реальная достигаемая при КВД металлического стекла Vit105 степень деформации многократно ниже ожидаемой.

Создана атомистическая модель на основе принципов молекулярной динамики, проведено моделирование деформации аморфного материала, и на

базисе полученных результатов выдвинута модель продвижения полос сдвига, осуществляющегося за счёт ротационной моды — кооперированного вихревого перемещения атомов в пределах зоны сдвиговой трансформации, отдельные вихри размером $3,1 \pm 0,9$ нм в свою очередь складываются в полосу сдвига шириной около 5 ± 1 нм, обеспечивающую сдвиг одной части материала относительно другой. Модель нановихревых трубок объясняет особенности полос, такие как их извилистость, их слияние и разделение, рассыпание в дельту и другие.

Глава 4. Влияние КВД на структуру металлического стекла Vit105

4.1 Характеризация материала в исходном состоянии

Особенностью аморфных сплавов является отсутствие дальнего порядка в структуре материала. Таким образом, целью аттестации структуры, как аморфной, является не выявление каких-то характерных её особенностей, таких как зерна и границы, а наоборот, подтверждение того, что эти особенности отсутствуют. Ключевым же численным параметром аморфной структуры является свободный объём и связанный с ним радиус первой координационной сферы.

Для аттестации аморфной структуры применяют различные способы и методы исследования. Наиболее простой и распространённый метод – рентгеноструктурный анализ (рисунок 4.1). Картина рентгеновской дифракции используемого в работе сплава Vit105 характерна для многих аморфных материалов, пики от кристаллических фаз отсутствуют во всём диапазоне углов, и главной особенностью, подлежащей анализу, является аморфное гало с максимумом около $2\theta = 38^\circ$. Если же в структуре аморфного сплава выявляются кристаллиты, такой материал считается бракованным, и в дальнейшем не используется. Недостатком метода рентгеновской дифракции является его низкая чувствительность к нанокристаллитам, и для более детального исследования структуры следует применять методы ПЭМ и ВРЭМ.

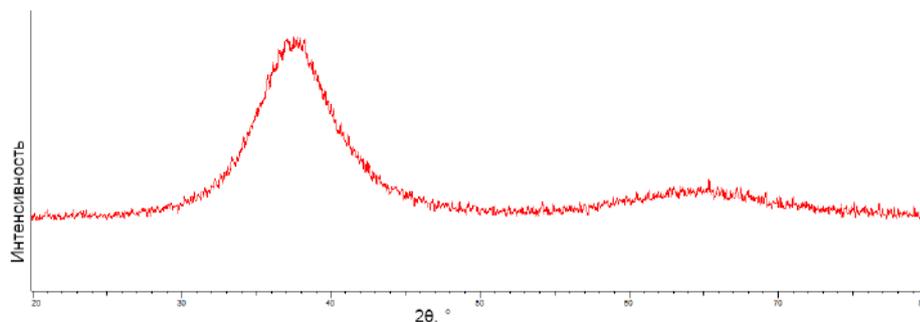


Рисунок 4.1 — Дифрактограмма сплава Vit105 в исходном состоянии.

На рисунке 4.2 показана микроструктура сплава Vit105 в исходном состоянии, ВРЭМ. Кристаллиты не наблюдаются ни на каком масштабе, имеется характерный для аморфного состояния контраст «соль-перец». На изображении

электронной микродифракции также присутствует характерная для аморфных материалов картина сильно размытого первого гало, и слабо заметные гало последующих порядков. Таким образом, микроструктуру исходного материала Vit105 можно описать как типичную аморфную.

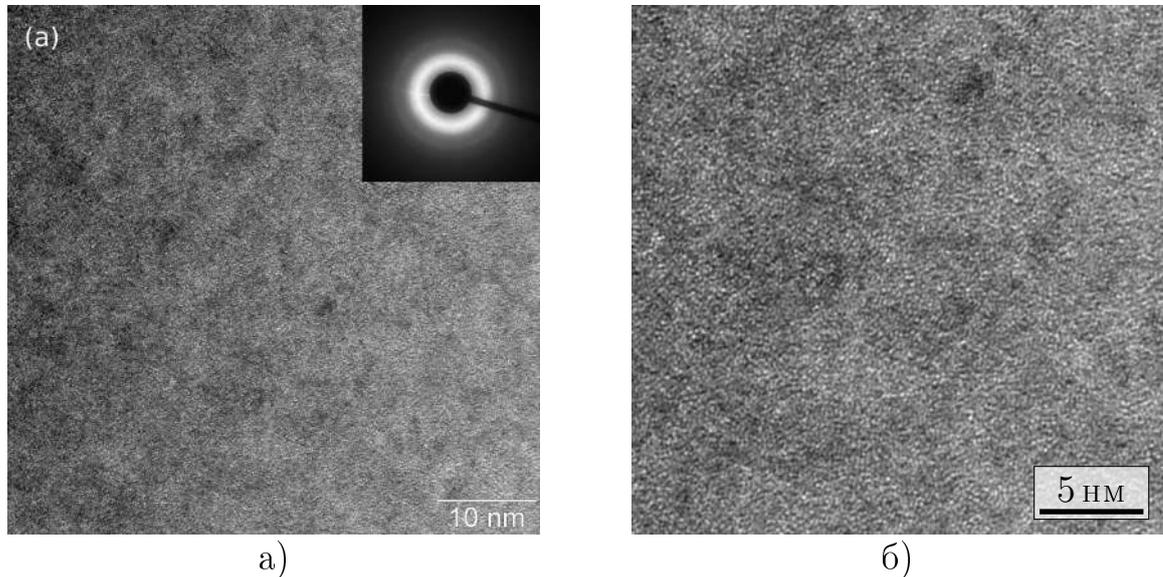


Рисунок 4.2 — Микроструктура ОМС в исходном состоянии: а) ВРЭМ, электронная микродифракция (врезка), б) фрагмент, увеличено [153].

При нагревании материал сначала испытывает релаксацию избыточного свободного объёма, а затем кристаллизуется, оба этих процесса сопровождаются уменьшением линейных размеров образца (рисунок 4.3). Уменьшение объёма образца при релаксации составляет 0,25 %, при кристаллизации же 0,42 %. Коэффициент теплового расширения на линейном участке дилатограммы (150...350 °С) кристаллического Vit105 составляет $13,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, в то время как аморфного несколько ниже, и составляет $11,4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, что хорошо согласуется с литературными данными [6, с. 276].

Аналогичным образом происходят превращения в материале и при анализе ДСК (рисунок 4.4). В исходном состоянии Vit105 на кривой нагрева от температуры 300 °С до температуры стеклования $T_g = 418 \text{ °C}$ происходит экзотермический процесс релаксации с уменьшением свободного объёма. Полностью же избыточный свободный объём устраняется при росте температуры выше T_g . При дальнейшем повышении температуры происходит выражающаяся экзотермическим пиком кристаллизация, начинающаяся при $T_x = 450 \text{ °C}$, и идущая в две стадии. Вид этих стадий может незначительно различаться для разных партий материала.

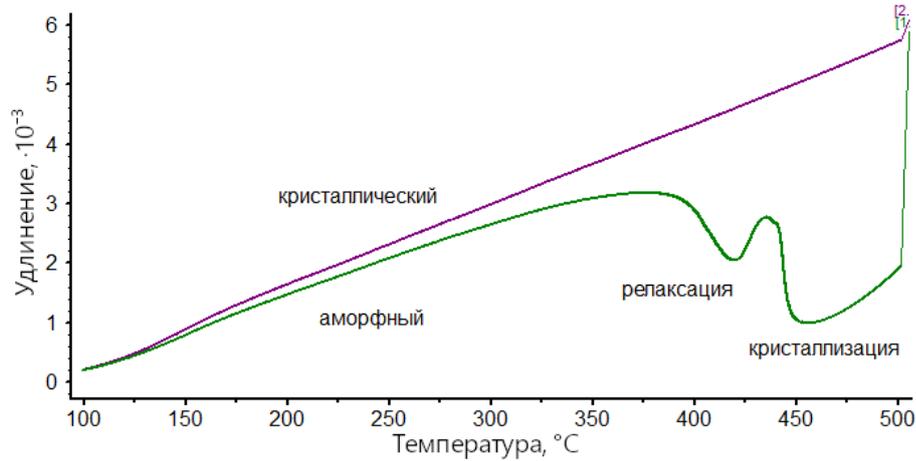


Рисунок 4.3 — Тепловое расширение сплава Vit105 в исходном аморфном и кристаллическом состоянии.

При переходе через точку стеклования T_g происходит изменение теплоёмкости материала, равное $\Delta c_p = 0,2$ Дж/г·К; при расстекловывании теплоёмкость увеличивается из-за активизации дополнительных степеней свободы атомов. Таким образом, температурный интервал, в зоне которого возможно вязкое течение, для сплава Vit105 составляет 418...450 °С.

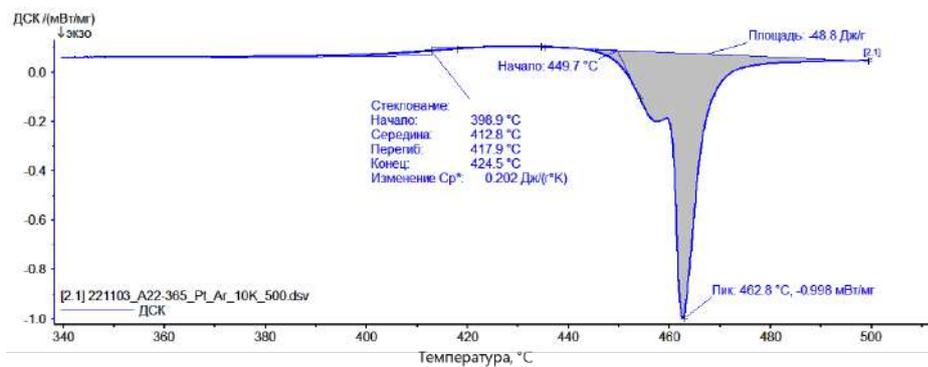


Рисунок 4.4 — ДСК сплава Vit105 в исходном состоянии до кристаллизации. Обозначены точки стеклования, начала кристаллизации, пика выделения энергии при кристаллизации, а также рассчитана энтальпия кристаллизации.

4.2 Изменение структурных параметров материала под действием КВД

Пластическая деформация приводит к изменению структуры материалов, в том числе, аморфных, однако оценить степень трансформации аморфной структуры несколько сложнее, чем кристаллической, и для этого применяются макроскопические методы - рентгеновской дифракции и дифференциальной сканирующей калориметрии. Влияние КВД на различные аморфные материалы, как в виде лент, так и в виде объёмных стёкол, приведено в обзоре [93].

Следует отметить, что численные параметры, получаемые при расчётах в этом разделе, могут различаться в зависимости от поставки исходного сплава, используемого оборудования и иных параметров, и сравниваются внутри одной серии образцов, полученных из одной поставки, по принципу «не статика, но динамика, не уровень, но тренд».

4.2.1 Оценка влияния КВД на параметры ОМС методом рентгеновской дифракции

Наиболее распространённым и доступным методом подтверждения аморфности структуры материала и определения его параметров является рентгеновская дифракция.

Как уже было сказано ранее, в исходном состоянии типичная дифрактограмма аморфного материала состоит из серии диффузных максимумов (галло), где наиболее пригодным для расчётов является первый, как наиболее интенсивный. Результаты анализа, включая положение центра тяжести аморфного галло, радиус первой координационной сферы, полная ширина на половине высоты максимума и рассчитанное изменение свободного объёма приведены в таблице ???. Значение радиуса первой координационной сферы R_1 определяется исходя из уравнения Эренфеста (2.5), а исходя из радиуса первой координационной сферы возможно рассчитать изменение свободного объёма по соотношению (2.6) [164].

В исходном состоянии в металлических стёклах имеется некоторое количество свободного объёма. Релаксационный отжиг, проводимый при температуре 430 °С в течение 10 минут, то есть выше температуры стеклования, но ниже температуры начала кристаллизации позволяет релаксировать избыточный свободный объём, который сохраняется в материале с момента закалки, и, таким образом, материал переходит в метастабильное состояние с более низкой энтропией, но не кристаллизуется.

Рассмотрим, как на структуру Vit105 влияет КВД до сравнительно небольшой степени деформации. КВД на $n = 1$ сохраняет аморфную структуру материала (Рисунок 4.5), однако позиция центра тяжести первого диффузного максимума смещается в область меньших углов, что означает увеличение радиуса первой координационной сферы R_1 [164]. На основании расчётов, проведённых по (2.6), КВД $n = 1$ ведёт к увеличению свободного объёма ΔV на $\approx 0,5\%$, и к росту FWHM аморфного гало на 14%. Увеличение FWHM также связано с увеличением свободного объёма [165] и увеличением неомогенности аморфной фазы [166; 167].

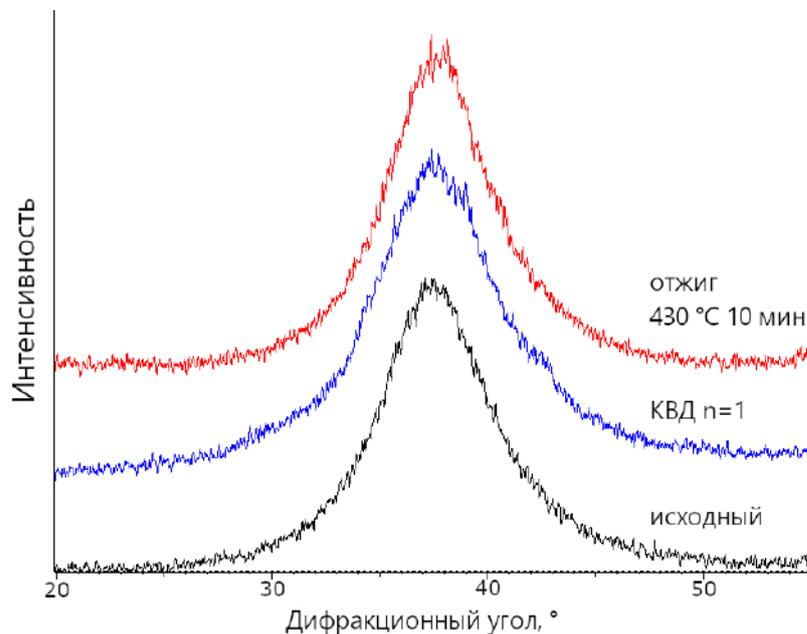


Рисунок 4.5 — Дифрактограммы сплава Vit105 в исходном состоянии, после КВД $n = 1$, и релаксирующего отжига [168].

По данным РСА (рисунок 4.6), структура ОМС после КВД даже на большое число оборотов наковален по-прежнему остаётся аморфной. КВД приводит к смещению положения первого аморфного гало в сторону меньших углов, данные приведены в таблице 13. Изменение структурных параметров при отжиге

Таблица 11 — Параметры аморфной структуры в ОМС Vit105 в исходном состоянии, после КВД $n = 1$, и релаксирующего отжига, определённые методом рентгеновской дифракции [168]. Изменение свободного объёма ΔV рассчитано относительно исходного состояния.

Состояние	Положение ц.т., °	R_1 , Å	FWHM, °	Δ FWHM, %	ΔV , %
Исходный	37,713	2,9315	5,577	—	—
КВД $n = 1$	37,647	2,9365	6,364	12	0,51
Отжиг	37,784	2,9262	5,084	−8,8	−0,54

материала позволяет установить величину избыточного свободного объёма в состоянии поставки, она составляет 0,54 % (таблица 4.5).

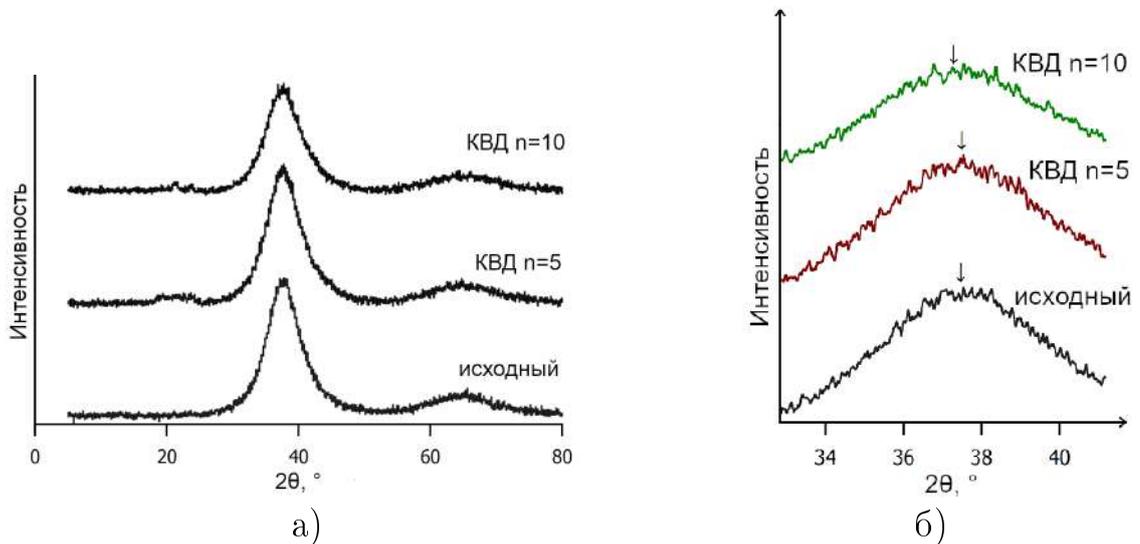


Рисунок 4.6 — Дифрактограммы сплава Vit105 в исходном состоянии, после КВД $n = 5$, и после КВД $n = 10$: а) общий вид; б) зона гало увеличено, стрелкой отмечено положение центра тяжести гало [153].

При дальнейшей деформации величина избыточного свободного объёма ΔV после КВД составляет растёт до 0,8 % для КВД $n = 5$, и далее несколько снижается. Увеличение величины полной ширины гало на половине высоты (Δ FWHM, таблица 13) также свидетельствует об увеличении свободного объёма и трансформации структуры [138; 153]. Таким образом, основная трансформация структуры происходит на начальном этапе деформации, до $n = 1$, и затем темп трансформации снижается.

4.2.2 Оценка влияния КВД на параметры ОМС методом ДСК

Об увеличении избыточного свободного объёма при КВД ΔV свидетельствуют также и данные ДСК (рисунок 4.7, таблица 12). После КВД вид кривых ДСК принципиально не меняется, но меняется ход кривой на участке нагрева ниже T_g , что свидетельствует об увеличении энтальпии релаксации H_{rel} [153].

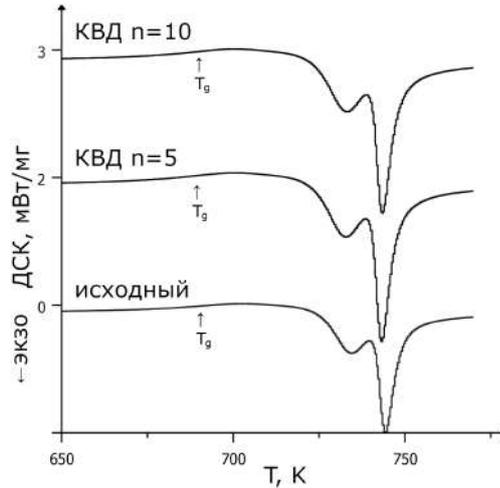


Рисунок 4.7 — Кривые ДСК для Vit105 в исходном состоянии и после КВД по различным режимам [153].

Таблица 12 — Энтальпия релаксации H_{rel} , рассчитанное из неё изменение свободного объёма ΔV_H , температура стеклования T_g и температура начала кристаллизации T_x для ОМС Vit105 в исходном состоянии, после КВД $n = 5$, $n = 10$, определённые методом ДСК [168].

Состояние	H_{rel} , Дж/г	ΔV_H , %	T_g , °C	T_x
Исходный	1,5	0,2	418	451
КВД $n = 5$	5	0,6	416	450
КВД $n = 10$	7	0,8	417	450

Исследования показали, что КВД приводит к росту энтальпии ОМС и, соответственно, ΔV_H (таблица 12). Сопоставимый результат, указывающий на увеличение энергии релаксации при КВД, был получен на сплаве $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ [169].

Величина прироста свободного объёма, определённая по ДСК, в целом согласуется с аналогичными данными полученными методом рентгеноструктурного анализа (таблица 13) [153]. Температура стеклования T_g и начала

Таблица 13 — Изменение параметров структуры, определённых из РСА и ДСК, и рассчитанное из них изменение свободного объёма ОМС Vit105.

Состояние	$\Delta FWHM, \%$	$\Delta V_X, \%$	$H_{rel}, \text{Дж/г}$	$\Delta V_H, \%$
Исходный	-	-	1,5	0,2
КВД $n = 1$	4	0,51		
КВД $n = 5$	4	0,83	5	0,6
КВД $n = 10$	5	0,69	7	0,8
релакс.отж.		-0,54		

кристаллизации T_x не изменяются, таким образом, дополнительный свободный объём, полученный в процессе пластической деформации не приводит к активации дополнительных механизмов перестройки структуры, и не меняет качественно её характер.

Следует отметить, что в принятой методике расчёта свободный объём ΔV_H на основании данных ДСК определяется относительно полностью релаксированного состояния, тогда как ΔV_X , определённый из данных РСА, является относительным к исходному состоянию материала.

Таким образом, при КВД нарастает свободный объём металлического стекла Vit105, что подтверждается как увеличением радиуса первой координационной сферы и ширины гало в методе рентгеновской дифракции, так и увеличением энтальпии релаксации при ДСК, но этот рост происходит немонотонно, бóльшая часть изменений происходит в течение первого оборота бойков, и дальнейший прирост избыточного свободного объёма незначителен.

4.2.3 Оценка влияния КВД на структуру ОМС методом ПЭМ

Исследования на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения показали, что в исходном состоянии ОМС является аморфным (рисунки 4.8, а), после КВД также остаётся аморфным (рисунок 4.8, б) [153].

Однако внешний вид микроструктуры несколько меняется. В высококонтрастном изображении в состоянии после КВД видны отдельные области другого контраста размером 10 ± 2 нм (рисунок 4.8, б). В темнопольном изображении в состоянии после КВД $n = 10$ видны отдельные области $6,3 \pm 1,3$ нм

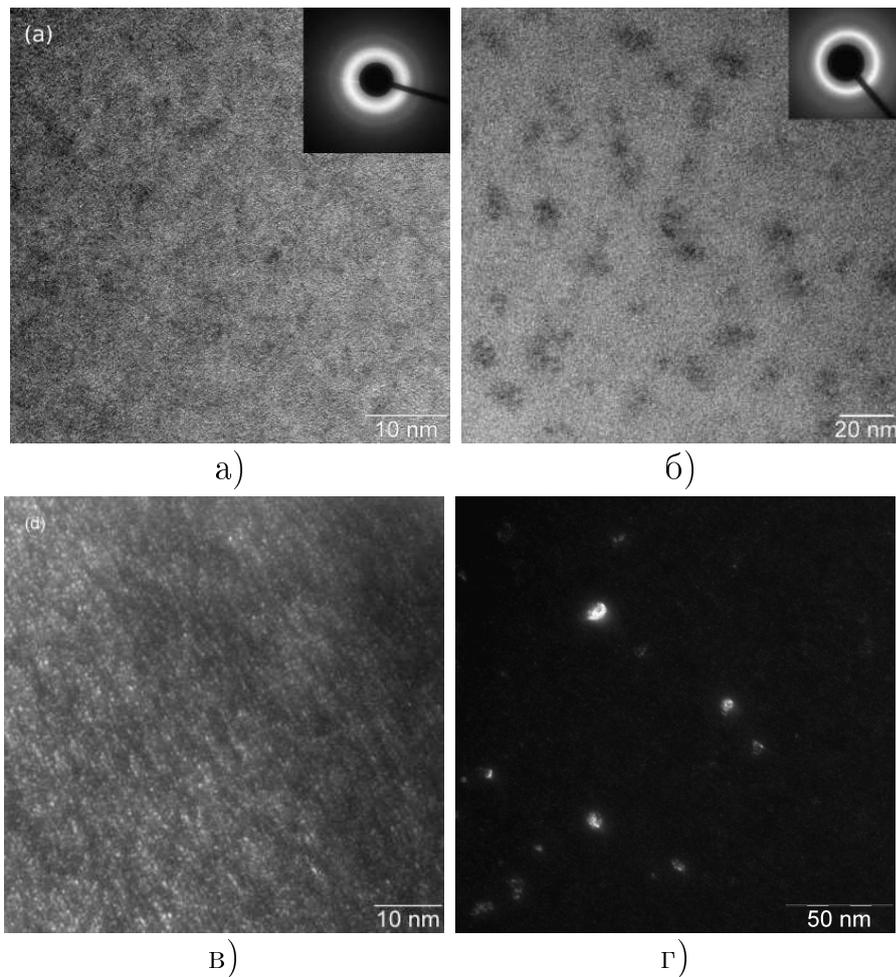


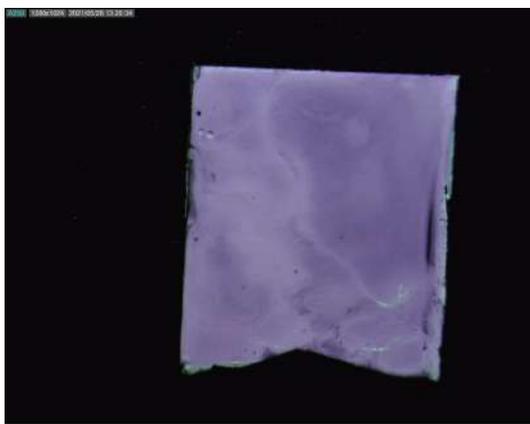
Рисунок 4.8 — Микроструктура сплава Vit105: а) исходное состояние (ВРЭМ, ЭД), б) подвергнутый КВД $n = 10$ (ВРЭМ), в) исходный (ПЭМ, тёмное поле), г) КВД $n = 10$ (ПЭМ, тёмное поле) [153].

размером (рисунок 4.8, г), которые не обнаруживаются в исходном материале или на меньших степенях деформации. Данные области очень малы, что не позволяет провести анализ их состава доступными методами, при этом они имеют внутреннюю структуру, поскольку состоят из множества светящихся точек, что не типично для равновесных нанокристаллов, а на микродифракции (рисунок 4.8, б, врезка) отсутствуют рефлексы, которые указывали бы на наличие нанокристаллов. Сходный результат показал эксперимент по малоугловому нейтронному рассеянию, выходящий за рамки данной работы; определённые в его ходе структурные неоднородности оценены в 6,3 нм для КВД $n = 10$ [153]. Указанные области, видимо, являются аморфными кластерами – результат химического расслоения металлического стекла при КВД на две фазы, одна из которых обогащена медью, другая же цирконием. Ранее возможность формирования аморфных кластеров при КВД наблюдалась и в других работах и на

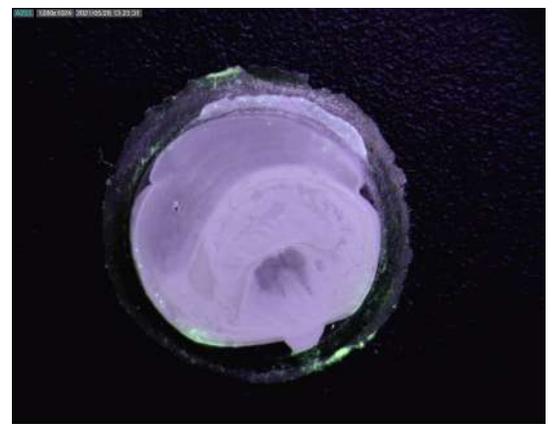
других сплавах [88], что вполне можно связать с ротационной модой деформации.

4.2.4 Оценка монолитности образцов люминесцентным методом

Исследование поверхностей исходного образца и образцов после КВД при различных оборотах бойков проводилось при помощи люминесцентного метода неразрушающего контроля, который основан на выявлении дефектов при помощи специального состава, проникающего в них, и флуоресцирующего в лучах ультрафиолетовой лампы. На исходном образце Vit105 присутствуют незначительные дефекты литья (рисунок 4.9, а). На рисунке 4.9 (б) после КВД $n = 5$ видны светящиеся точки вблизи края образца, в центральной же его части каких-либо дефектов не наблюдается. Таким образом, КВД не приводит к появлению и распространению макротрещин, выявляемых люм-контролем, однако вблизи края канавки возможно появление дефектной зоны, при этом могут заживать дефекты исходного материала.



а)



б)

Рисунок 4.9 — Люминесцентный контроль образцов сплава Vit105 в различном состоянии: а) исходный; б) КВД $n = 5$.

4.3 Выводы по главе

С применением разносторонних физических методов исследования, установлено, что при КВД сплава Vit105 сохраняется полностью аморфная структура, однако происходит выделение неупорядоченных кластеров, выявляемых методом ПЭМ, с характерным размером $6,3 \pm 1,3$ нм.

Установлено, что, несмотря на проскальзывание, в процессе КВД происходит увеличение свободного объёма, нарастающее по мере увеличения степени деформации, предельная величина избыточного свободного объёма составляет 0,8 %, причём бóльшая часть его прироста, 0,5 % обеспечивается начальным этапом деформации, до $n = 1$, соответствующей $\gamma = 0,3$.

Глава 5. Влияние КВД на свойства металлического стекла Vit105

В данной главе изложены результаты испытаний механических свойств металлического стекла Vit105 и влияние на него кручения под высоким давлением.

5.1 Механические испытания на растяжение

Испытания показали, что из-за склонности к локализации деформации при растяжении ОМС Vit105 в исходном состоянии разрушаются хрупко, кривые растяжения приведены на рисунке 5.1. При этом скорость деформации не влияет существенным образом ни на прочность, ни на пластичность материала, в отдельных случаях при напряжениях свыше 1400 МПа на кривой σ - δ может выявляться участок пластической деформации, степень которой не превышает 0,1 %. После воздействия КВД пластичность при растяжении не наблюдается, при этом прочность материала несколько снизилась, вероятно, из-за накопления микротрещин при деформации. Результаты испытаний механических свойств при растяжении приведены в таблице ??.

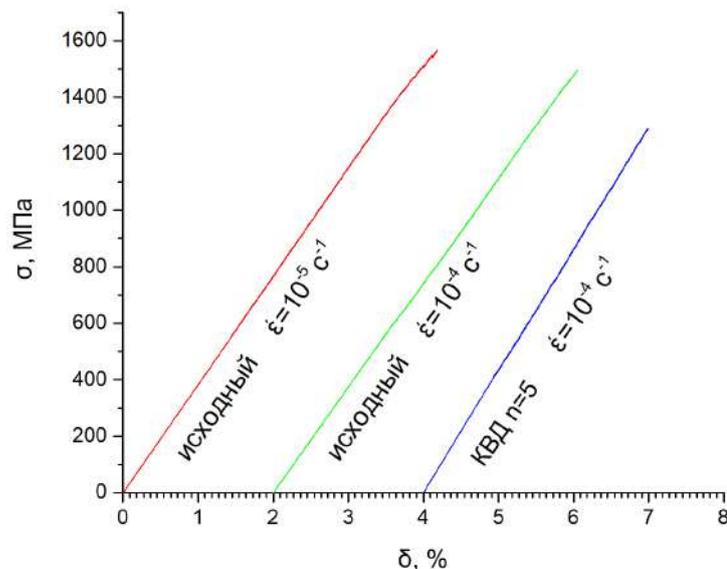


Рисунок 5.1 — Диаграммы растяжения для ОМС Vit105 в исходном состоянии, а также после КВД $n = 5$, скорость деформации 10^{-5} и 10^{-4} с^{-1} при 20°C .

Таблица 14 — Механические свойства при растяжении исходного ОМС Vit105 и после КВД.

Состояние	Скорость деформации, c^{-1}	Напряжение разрушения, МПа
исходный Vit105	$1 \cdot 10^{-5}$	1565
исходный Vit105	$1 \cdot 10^{-4}$	1480
КВД $n = 5$	$1 \cdot 10^{-4}$	1290

5.1.1 Вид излома при растяжении

Общий вид изломов металлических стёкол при испытаниях на одноосное растяжение приведён на рисунке 5.2.

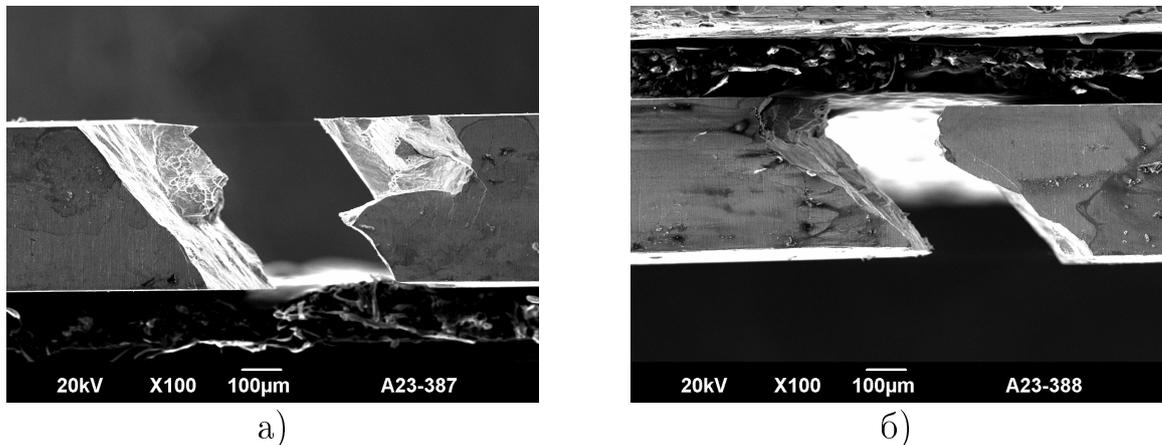


Рисунок 5.2 — Вид излома ОМС Vit105 в исходном состоянии (а) и после КВД $n = 5$ (б).

Важной характеристикой, указывающей на формирование и развитие полосы сдвига при разрушении ОМС, является угол излома. Как уже было сказано выше, он хотя и близок к 45° , но отличается в сторону больших углов, и лежит в интервале порядка $51...54^\circ$. То есть, полоса формируется не только под действием наибольших касательных напряжений, что соответствовало бы критерию Мизеса, а под действием как касательных, так и нормальных напряжений, соответствующих критерию Мора-Кулона [49]:

$$\tau_\theta + \alpha\sigma_\theta = \tau_0 \quad (5.1)$$

где τ_0 - критическое напряжение при чистом сдвиге, τ_θ и σ_θ - сдвиговые и нормальные напряжения на плоскости излома, соответственно, α - коэффициент

чувствительности к нормальным напряжениям, равный [170]:

$$\alpha = -\frac{\cos(2\theta)}{\sin(2\theta)} \quad (5.2)$$

Это обстоятельство свидетельствует в пользу ротационного механизма деформации по сравнению с простым сдвигом.

Картина поверхности излома типична для ОМС для всех образцов, как в исходном состоянии, так и подвергнутых КВД. На большей части поверхности излома формируется характерная для разрушения ОМС под действием растягивающих напряжений венозная картина (рисунок 5.3, а). Вблизи края излома расположена узкая полоса, имеющая чисто сдвиговую природу и не затронутая венозным рисунком (рисунок 5.3, а). Разрушение при этом происходит по поверхности, находящейся близко к направлению максимальных сдвиговых напряжений (45° к продольной оси образца), но не совпадающей с ней. Представление, что разрушение ОМС при растяжении происходит по первой же и единственной образовавшейся полосе сдвига, является несколько идеализированным, в действительности излом не плоский, и хотя основная, сравнительно гладкая поверхность занимает порядка 70 % его площади, на части материала трещина образует весьма развитую поверхность с большой энергией разрушения. Так как поверхность излома имеет пространственную форму, угол к продольной оси образца может быть определён только оценочно, приведён в таблице ??.

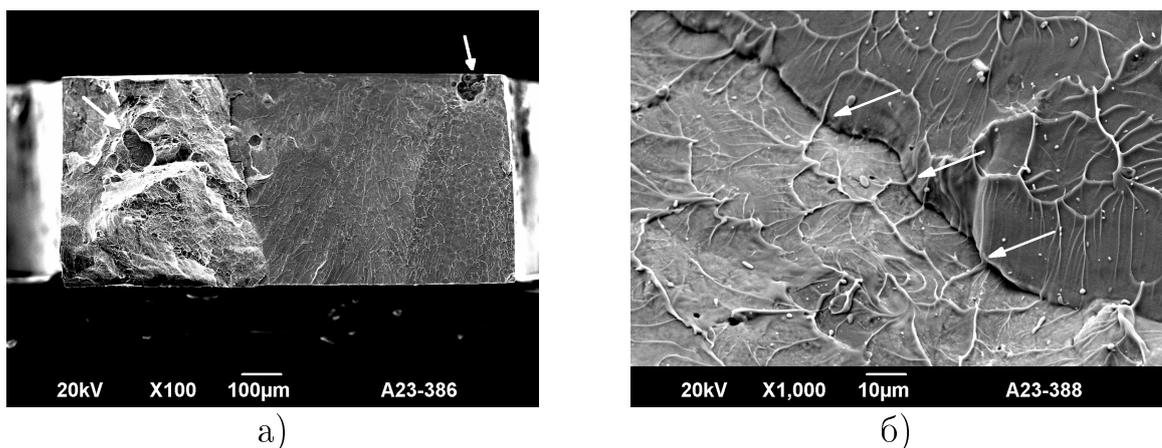


Рисунок 5.3 — Поверхность излома ОМС при растяжении: а) общий вид излома в исходном состоянии, б) застывший в виде вен и капель материал на поверхности излома, стрелками обозначены места перекрытия вторичных трещин, СЭМ.

Таблица 15 — Угол θ наклона плоскости излома к продольной оси образца.

Состояние	Угол излома θ , °	Величина сдвига, мкм
Исходный	51...54	12 ± 2
КВД $n = 5$	48	10 ± 4

Указанные особенности излома объясняются тем, что при растяжении ОМС разрушение происходит в два этапа, как показано на рисунке 5.4. На первом этапе происходит смещение одной части образца относительно другой по полосе сдвига, с образованием новой, относительно гладкой поверхности, и величина этого сдвига составляет 10...12 мкм [171]. На втором этапе происходит отрыв одной части образца от другой за счёт быстрого прохождения трещины разрушения и ведёт к образованию веноподобного паттерна. Одной из обсуждаемых причин этого считается то, пластическая деформация при разрушении сопровождается существенным повышением температуры и высвобождением внутренней энергии в зоне полосы сдвига, что приводит к резкому снижению вязкости материала вплоть до перехода его в жидкое состояние [48]. Высоково́збуждённое состояние вполне объясняется моделью вихревой деформации и внутренним трением, при этом возникающим. Затвердевание расстеклованной части материала происходит уже после разрушения, и венозный узор покрывает трещины (стрелки на рисунке 5.3, б). Возможно, непосредственно жидкое состояние не достигается, и для образования венозного узора достаточно поднятие локальной температуры выше температуры стеклования T_g .

Трещина разрушения зарождается на концентраторах напряжений, в основном, порах и несплошностях, в том числе образующихся на пересечении магистральных полос. На рисунке 5.3, а, стрелкой обозначен литейный дефект, ставший концентратором напряжений для полосы сдвига.

5.2 Микротвёрдость ОМС Vit105 и связь её со структурными параметрами материала

Методы индентирования и наноиндентирования широко применяются для исследования механического поведения аморфных материалов, благодаря тому,

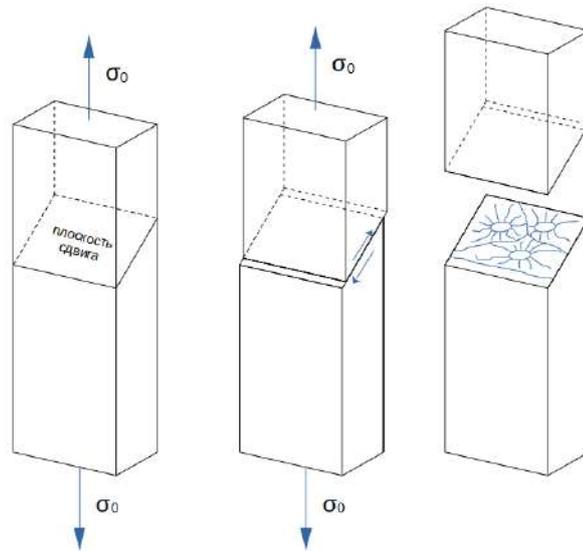


Рисунок 5.4 — Стадийность разрушения ОМС при растяжении: а) формирование плоскости сдвига; б) сдвиг по полосе; в) отрыв с образованием веноподобного паттерна.

что данные методы позволяют осуществить пластическую деформацию с высокой точностью и воспроизводимостью [172—174].

5.2.1 Распределение микротвёрдости по поверхности ОМС Vit105 в различных состояниях

Влияние пластической деформации на свойства материала в результате кручения под высоким давлением удобно рассматривать на данных о микротвёрдости образцов.

Карты распределения микротвёрдости для образцов металлического стекла, как в исходном состоянии, так и после термической или деформационной обработки, приведены на рисунках 5.5 и 5.6, шкала значений одинакова для всех рисунков [175]. Исходный ОМС Vit105 характеризуется небольшим разбросом значений микротвёрдости, меньше приборной погрешности, определённой по эталону ($\pm 11\text{HV}0,1$), что свидетельствует о высокой однородности материала (рисунок 5.5, а). Релаксирующий отжиг при $425\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут приводит к повышению микротвёрдости на 10...15 единиц, при этом разброс микротвёрдости по образцу по-прежнему невелик. Если тот же образец сломать пополам,

то можно отметить, что вблизи поверхности излома, отмеченной стрелкой, значение микротвёрдости ниже, чем в основной части образца, и сопоставимы со значениями микротвёрдости в исходном состоянии (рисунок 5.5, б). Происходит это, по-видимому, из-за быстрой регенерации свободного объёма при прохождении большого числа полос сдвига при изломе образца, аналогично тому, что получено на сплаве $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ [176].

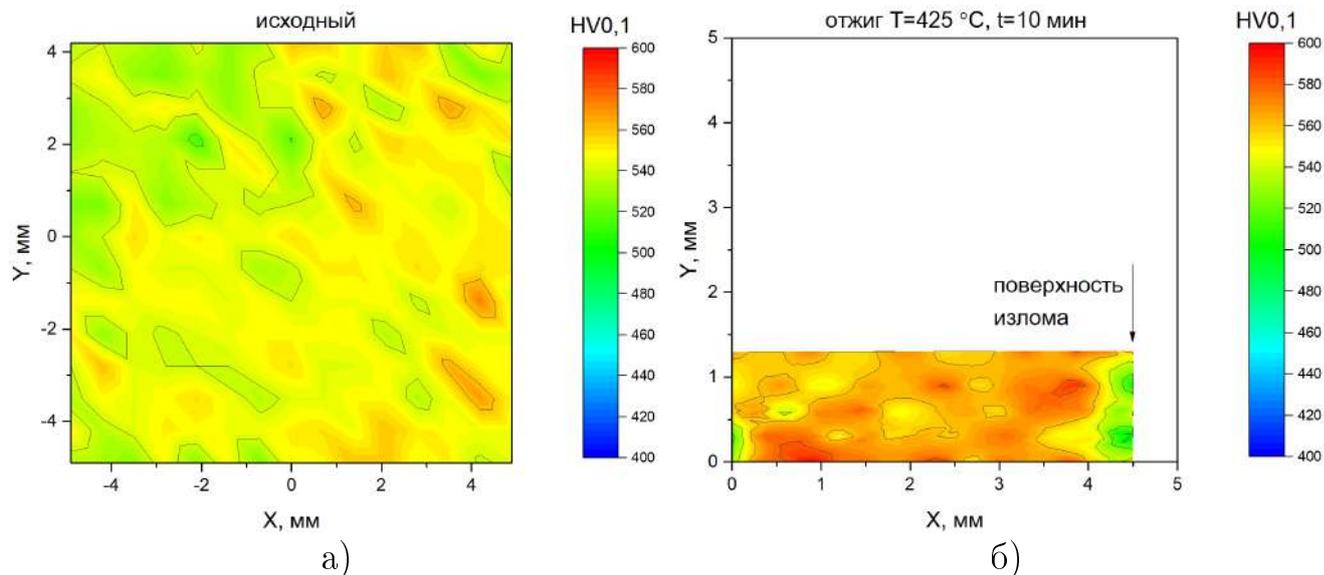


Рисунок 5.5 — Распределение микротвёрдости в ОМС в исходном состоянии и после релаксирующего отжига: а) исходный Vit105, б) после релаксирующего отжига и излома, стрелкой показано место излома [175].

КВД приводит, с одной стороны, к снижению средней величины микротвёрдости, причём наиболее заметное снижение происходит на ранней стадии деформирования, при достижении $n = 1$, а в дальнейшем эффект менее заметен (рисунок 5.7) [153]; с другой стороны, при этом распределение микротвёрдости по поверхности становится неоднородным, разброс величин - больше, за счёт появления участков с микротвёрдостью, значительно выше или ниже основной массы значений. Сторона канавки (рисунок 5.6, а) и сторона плоского бойка (рисунок 5.6, б) принципиально не отличаются, изменения сопоставимы. Такое распределение можно связать с чередованием областей растяжения и сжатия (см. рис. 3.16), и неоднородным распределением свободного объёма.

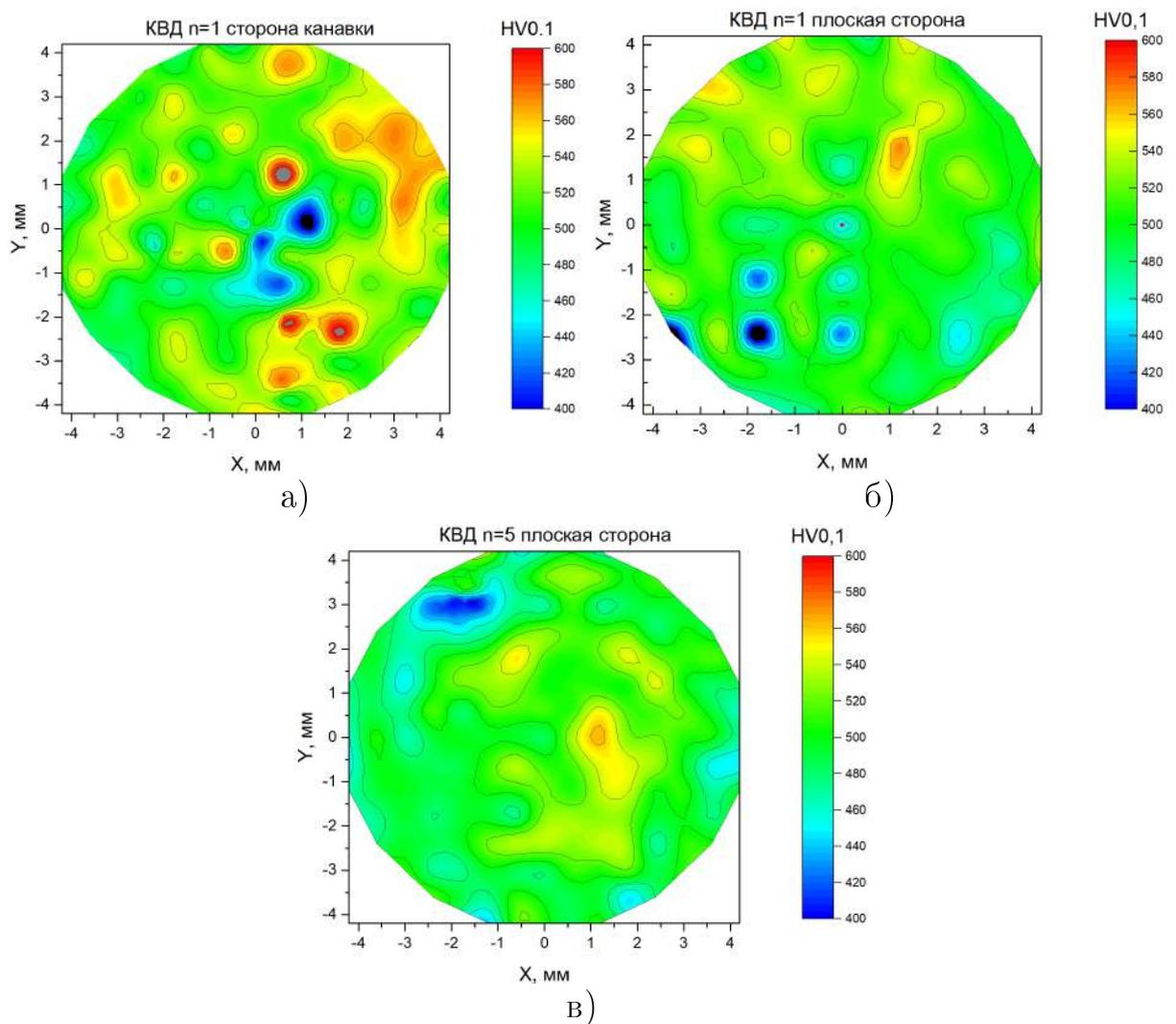


Рисунок 5.6 — Распределение микротвёрдости в ОМС после КВД: а) после КВД $n = 1$, сторона канавки и б) сторона плоского бойка; д) после КВД $n = 5$, сторона плоского бойка [175].

5.2.2 Анализ отпечатков микротвёрдости, оценка микропластичности по навалам

Вытесненный при индентировании объём материала должен расположиться над первоначальной плоскостью, и тем или иным способом её исказить. Характер этого искажения определяется способностью материала к пластическому деформированию. Известно, что чем меньше пластичность материала, тем острее волна вблизи отпечатка, и тем на меньшей площади будет наблюдаться поднятие материала. Это поднятие будет иметь характер волны (рисунок 5.8) [177], высота которой и положение гребня определяются относительной величиной пластически деформированного объёма. В случае, если пластическая

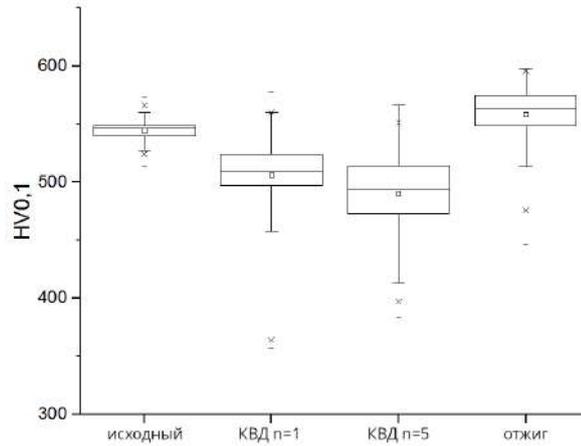


Рисунок 5.7 — Статистическое распределение результатов измерения микротвёрдости в различных состояниях: исходном, КВД $n = 1$, КВД $n = 5$, после релаксирующего отжига в течение 10 мин при $425\text{ }^{\circ}\text{C}$, — максимум и минимум, \times 1 и 99 перцентиль, \square перцентиль 25–75 [175].

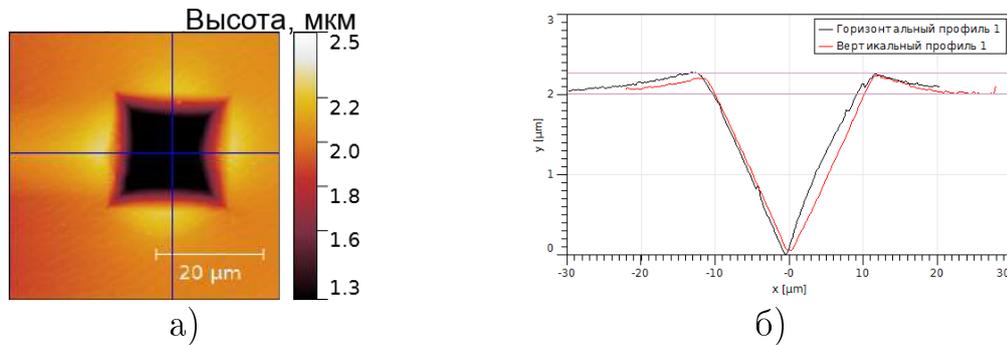


Рисунок 5.8 — Общий вид (а) и профиль (б) отпечатка и навала на ОМС Vit105 в исходном состоянии; линиями показаны проекции участков измерения профиля, АСМ.

деформация определяется сравнительно небольшим объёмом, то высота гребня будет большой, и он будет находиться в непосредственной близости от краёв отпечатка.

Высокое разрешение и пространственный характер данных, получаемых при помощи атомно-силовой микроскопии позволяет детально исследовать характер пластической деформации вблизи отпечатков (рисунок 5.9). Отпечатки микротвёрдости на всех образцах ОМС имеют правильную форму, не имеют выраженной вогнутости сторон. На отдельных отпечатках присутствует незначительная выпуклость граней. Гребень волны пластически деформированного материала располагается близко к отпечатку. На свободной поверхности образцов наблюдается микрорельеф, связанный, вероятно, с полировкой образца,

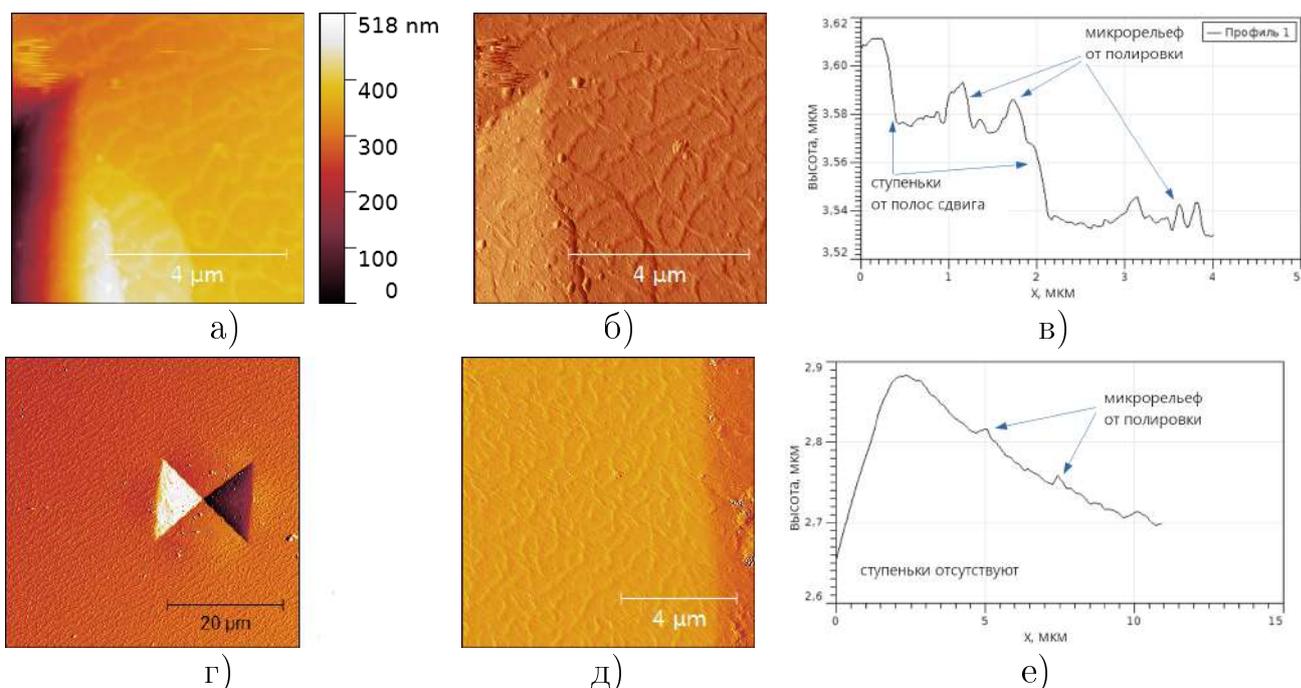


Рисунок 5.9 — Рельеф вблизи отпечатков микроиндентирования, на участках со ступенями: а, б) на участках со ступенями; в) профиль навала на участках со ступенями; г, д) рельеф на участках без ступеней, е) профиль навала на участках без ступеней. Атомно-силовая микроскопия, топография (а), изображения в латеральных силах (б, г, д) [178]

высота элементов которого составляет около 12 нм, ширина элементов микрорельефа 0,25 мкм.

Как показывает оптическая и АСМ микроскопия, навалы вблизи многих отпечатков формируются не только с образованием полос сдвига, но, вблизи многих отпечатков, без видимых следов полос сдвига [178]. Сравнение высоты навалов напрямую не позволяет судить об изменении пластичности. А.М. Глезер с соавторами [91] предложили ввести параметр микропластичности, то есть, скорректировать высоту навала на значение микротвёрдости отпечатка с использованием соотношения (2.8) (стр. 57). При таком способе нормирования вытесненный при индентировании объём можно считать постоянным. Авторы [91] считают, что увеличение высоты гребня свидетельствует в пользу большей пластичности, что, однако, входит в противоречие с принципами, высказанными В.К. Григоровичем [177], в соответствии с которыми большая пластичность должна проявиться в расширении зоны деформации, а не увеличении высоты поднятия.

Причина такого противоречия, вероятно, заключается в том, что Григорович рассматривал материал, обладающий макропластичностью, здесь же

деформация сосредоточена в микропластичности, проявляющей себя в малых объёмах.

Вблизи отпечатков микротвёрдости формируются навалы, форма и характер которых позволяет оценить микропластичность материала. Навалы вблизи многих отпечатков формируются не только с образованием полос сдвига, но, в некоторых случаях, без видимых следов полос сдвига, и представляют собой, скорее, однородное поднятие над поверхностью образца. Вероятным является предположение, что данная деформация осуществляется также за счёт формирования полос сдвига, но не выражающихся в виде ступеней на поверхности, связанных с прохождением магистральных полос, а наноразмерных, равномерно распределённых по объёму материала полос. Механизм образования полос сдвига неплохо изучен, но природа такой однородной (или почти однородной) деформации не ясна. Поскольку скорость диффузии при комнатной температуре очень мала, предполагается, что эта деформация происходит за счёт движения нановихрей, которые не образуют ступенек на поверхности, а равномерно распределяются по всему объёму материала.

При этом прослеживается тенденция к образованию полос сдвига при малых нагрузках, и одновременно – к их исчезновению при больших. Такие особенности поведения материала при различных нагрузках могут быть объяснены следующим. Цикл микроиндентирования состоит из следующих участков – приложение нагрузки, выдержка при нагрузке, снятие нагрузки нагружение. При этом при различной приложенной нагрузке фактически в материале реализуются разные скорости деформации. При этом известно, что параметр скоростной чувствительности для объёмных металлических стёкол может лежать в диапазоне от отрицательных значений $m = -0,0026$ [179] до положительных $0,036$ [90]. Скорость деформации $\dot{\epsilon}$ связана с напряжениями течения соотношением, где $\dot{\epsilon} \sim \sigma^n$, а n – экспонента напряжений, и равна $n = \frac{1}{m}$ [180]. Таким образом, металлические стёкла проявляют высокую чувствительность скорости деформации к напряжениям течения. Картина деформации при различных скоростях выглядит следующим образом. Зоны трансформации, в том числе за счёт нановихрей, имеют некоторую подвижность в материале, причём эта подвижность весьма ограничена. Если деформация происходит с малой скоростью, то нановихри способны объединяться, формируя интенсивную полосу сдвига, которая выходит на поверхность в виде хорошо заметной ступени. Ускоренному формированию зон сдвиговой деформации может способствовать рост температуры

вблизи области полосы [42]. В случае же, если деформация осуществляется с большими скоростями, интенсивная полоса сдвига не формируется, и деформация выглядит более однородной.

На рисунке 5.10 представлен параметр микропластичности для образцов при нагрузке индентирования 100 г. На начальных этапах КВД ($n = 0,8$ и $n = 1$), микропластичность сплава Vit105 повышается, параметр микропластичности увеличивается с 93 ± 14 до 157 ± 15 нм. При этом изменение параметра микропластичности с ростом степени деформации при КВД является нелинейным, растёт до $n = 1$, соответствующей $\gamma = 0,3$ и снижается при дальнейшем накоплении деформации, вплоть до уровней исходного сплава.

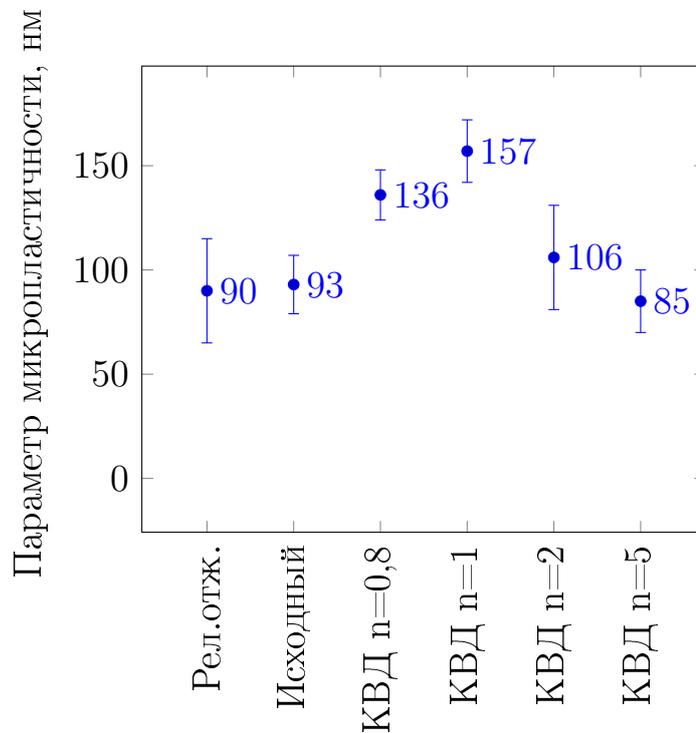


Рисунок 5.10 — Параметр микропластичности исходного материала, и подвергнутого КВД на $n = 0,8$, $n = 1$, $n = 2$ и $n = 5$ оборотов наковален, а также релаксирующему отжигу

Интенсивная пластическая деформация повышает неравновесность структуры, сообщая ей дополнительный свободный объём, предположительно, за счёт роста числа элементарных носителей деформации — зон трансформации сдвигом, что способно стимулировать деформацию. В пользу этого свидетельствует понижение микротвёрдости образцов, подвергнутых КВД (см. рисунок 5.7). Накопление свободного объема в материале приводит к образованию множества полос сдвига, которые становятся более многочисленными, но мельче,

достигая наноразмеров. Это способствует более равномерной деформации материала, даже при малых нагрузках и скоростях деформации.

Появление крупных полос увеличивает риск возникновения трещин, в то время как однородная деформация повышает пластичность материала. Микропластичность может снижаться из-за накопления дефектов, таких как сепарация атомов, микротрещины и другие неоднородности.

В кристаллических материалах прохождение деформационной полосы приводит к локальному упрочнению, так как вдоль полосы так или иначе скапливаются дислокации; в аморфных же тенденция обратная, и вдоль полосы скапливается свободный объём, локально разупрочняющий материал и упрощающий дальнейшую деформацию. Именно поэтому и возникает такая локализация, что полоса сдвига в аморфном материале не движется по принципу Людерса, и не расширяется по мере продвижения.

5.3 Выводы по главе

Установлено, что микротвердость сплава Vit105 в исходном состоянии имеет меньший разброс, чем микротвердость, определённая на стандартной мере твёрдости типа МТВ-МЕТ; таким образом, ОМС могут быть применимы для изготовления эталонных мер твёрдости.

Установлено, что КВД $n = 5$ не приводит к росту макропластичности при растяжении, но меняет характер разрушения и угол излома, при этом на начальных этапах КВД ($n = 0,8$ и $n = 1$), микропластичность сплава Vit105 повышается, параметр пластичности увеличивается с 94 ± 14 до 157 ± 15 нм. Изменение параметра микропластичности с ростом степени деформации при КВД является нелинейным, растёт до $n = 1$, соответствующей $\gamma = 0,3$ и снижается при дальнейшем накоплении деформации, вплоть до уровней исходного сплава. Таким образом, дальнейшее накопление деформации свыше степеней, достигаемых при кручении $n = 1$ является избыточным.

Заключение

1. Деформация при КВД осуществляется за счёт зарождения и продвижения нескольких систем полос сдвига, конфигурация которых принципиально отличается от деформационных полос в кристаллических материалах, полосы способны искривляться, ветвиться, сливаться; плотность полос растёт как в центре образца КВД, так и на удалении от него по мере накопления деформации; минимально достижимый интервал между полосами при КВД составляет 80 ± 15 нм; установлено, что реальная достигаемая при КВД металлического стекла Vit105 степень деформации ниже ожидаемой.
2. На базе результатов атомистического моделирования разработана феноменологическая модель пластической деформации металлических стёкол, осуществляющейся за счёт ротационной моды — кооперированного вихревого перемещения атомов в пределах зоны сдвиговой деформации, отдельные ротационные вихри размером $3,1 \pm 0,9$ нм, образовавшиеся с участием свободного объёма, в свою очередь складываются в полосу сдвига шириной 5 ± 1 нм, обеспечивающую сдвиг одной части материала относительно другой; модель нановихревых трубок объясняет особенности полос, такие как их извилистость, их слияние и разделение, рассыпание в дельту и другие.
3. При КВД сплава Vit105 сохраняется полностью аморфная структура, однако происходит выделение неупорядоченных кластеров, выявляемых методом ПЭМ, с характерным размером $6,3 \pm 1,3$ нм. В процессе КВД происходит увеличение свободного объёма, нарастающее по мере увеличения степени деформации, предельная величина избыточного свободного объёма составляет 0,8 %, причём большая часть его прироста, 0,5 % обеспечивается начальным этапом деформации, до $n = 1$, соответствующей $\gamma = 0,3$.
4. КВД не приводит к росту макропластичности при растяжении, однако на начальных этапах КВД ($n = 0,8$ и $n = 1$) микропластичность сплава Vit105 повышается, параметр микропластичности, измеренный методом микроиндентирования, увеличивается с 94 ± 14 до 157 ± 15 нм. Изменение параметра микропластичности с ростом степени деформации при КВД является нелинейным, он растёт до $n = 1$, соответствующей $\gamma = 0,3$ и снижается при дальнейшем накоплении деформации, вплоть до уровней исходного сплава. Таким образом, дальнейшее накопление деформации свыше степеней, достигаемых при кручении $n = 1$ является избыточным.

Благодарности

Я хочу выразить признательность моему научному руководителю Гундерову Дмитрию Валерьевичу за великолепную поддержку и руководство.

Я выражаю благодарность Валиеву Руслану Зуфаровичу, руководителю Института физики перспективных материалов, и профессору Jing Tao Wang за интереснейшую и продуктивную стажировку в институте наноматериалов Нанкинского университета науки и технологий, а также коллективу этого института, в особенности Zhi Qiang Ren.

Я благодарен моему отцу, Владимиру Васильевичу Астанину за многолетнюю неоценимую поддержку в процессе этой долгой работы.

Я благодарен Александрову Игорю Васильевичу, Еникееву Нариману Айратовичу, Корзниковой Галие Фердинандовне, коллективу кафедры материаловедения и физики металлов Уфимского университета и заведующему кафедрой Евгению Владимировичу Парфёнову за критические замечания и конструктивные предложения, которые безусловно улучшили идею и ясность работы; Ганееву Артуру Вилевичу и коллективу Центра коллективного пользования «Нанотех» Уфимского университета за поддержку в проведении исследований, Елене Владимировне Бобрук за поддержку и организацию работы с документами.

Я благодарю Андрея Базлова за предоставленный сплав Vit105 и продуктивную дискуссию, Михаила Числова за помощь в проведении экспериментов методом ДСК, Евгения Убийвовка за организацию и проведение исследований методом просвечивающей электронной микроскопии.

Благодарю Сергея Владимировича Дмитриева и Елену Александровну Корзникову, без которых не состоялось бы молекулярно-динамическое моделирование; Артура Юлдашева и кафедру ВВТиС за помощь в реализации параллельных вычислений.

Благодарю создателей системы \LaTeX и авторов шаблона Russian-Phd-LaTeX-Dissertation-Template.

Я выражаю благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований и Российскому научному фонду за финансовую поддержку, за счёт которой были проведены исследования, содержащиеся в этой диссертации.

Список сокращений и условных обозначений

T_g	точка стеклования
FWHM	полная ширина на половинной высоте (Full Width at Half Maximum)
ВРЭМ	просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
ДСК	дифференциальная сканирующая калориметрия
ЗСТ	зона сдвиговой трансформации
ИПД	интенсивная пластическая деформация
КБП	композиционный ближний порядок
КВД	кручение под высоким давлением
ОМС	объёмное металлическое стекло
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия
РКУП	равноканальное угловое прессование
РСА	рентгеноструктурный анализ
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ТВП	топологический ближний порядок
ЭД	электронная дифракция

Список литературы

1. *Duwez, P.* Metallic glasses-historical background [Текст] / P. Duwez // *Glas. Met. I* / под ред. Н.-J. Güntherodt, Н. Beck. — Berlin : Springer, 1981. — С. 19—23. — URL: http://link.springer.com/10.1007/3540104402%7B%5C_%7D2.
2. *Klement, W.* Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys [Текст] / W. Klement, R. H. Willens, P. Duwez // *Nature*. — 1960. — Сент. — Т. 187, № 4740. — С. 869—870. — URL: <http://www.nature.com/articles/187869b0>.
3. *Inoue, A.* Bulk Glassy Alloys: Historical Development and Current Research [Текст] / A. Inoue // *Engineering*. — 2015. — Июнь. — Т. 1, № 2. — С. 185—191. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2095809916300649>.
4. *Chen, M.* A brief overview of bulk metallic glasses [Текст] / M. Chen // *NPG Asia Mater.* — 2011. — Т. 3, № 9. — С. 82—90.
5. *Кекало, И. Б.* Процессы структурной релаксации и физические свойства аморфных сплавов [Текст] / И. Б. Кекало. — М. : Изд. дом МИСиС, 2014. — С. 436.
6. *Suryanarayana, C.* Bulk Metallic Glasses [Текст] / C. Suryanarayana, A. Inoue. — Boca Raton : CRC Press, 2011. — С. 523.
7. High packing density of Zr- and Pd-based bulk amorphous alloys [Текст] / A. Inoue [и др.]. — 1998.
8. *Telford, M.* The case for bulk metallic glass [Текст] / M. Telford // *Mater. Today*. — 2004. — Март. — Т. 7, № 3. — С. 36—43. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1369702104001245>.
9. Exceptional fracture toughness of CrCoNi-based medium- and high-entropy alloys at 20 kelvin [Текст] / D. Liu [и др.] // *Science (80-)*. — 2022. — Т. 378, № 6623. — С. 978—983.

10. Effect of strain rate on yielding strength of a Zr-based bulk metallic glass [Текст] / M. Li [и др.] // Mater. Sci. Eng. A. — 2017. — ЯНВ. — Т. 680, August 2016. — С. 21—26. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092150931631303X>.
11. *Frost, H. J.* Deformation-mechanism maps: the plasticity and creep of metals and ceramics [Текст] / H. J. Frost, M. F. Ashby. — Oxford [Oxfordshire]; New York : Pergamon Press, 1982. — С. 166.
12. *Schuh, C.* Mechanical behavior of amorphous alloys [Текст] / C. Schuh, T. Hufnagel, U. Ramamurty // Acta Mater. — 2007. — ИЮЛЬ. — Т. 55, № 12. — С. 4067—4109. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964540700122X>.
13. *Spaepen, F.* A microscopic mechanism for steady state inhomogeneous flow in metallic glasses [Текст] / F. Spaepen // Acta Metall. — 1977. — Апр. — Т. 25, № 4. — С. 407—415. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616077902322>.
14. Molecular Mechanics of Disordered Solids [Текст]. Т. 30 / F. Bamer [и др.]. — Springer Netherlands, 2023. — С. 2105—2180. — URL: <https://doi.org/10.1007/s11831-022-09861-1>.
15. *Cheng, Y. Q.* Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses [Текст] / Y. Q. Cheng, E. Ma // Prog. Mater. Sci. — 2011. — Май. — Т. 56, № 4. — С. 379—473. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642510000691>.
16. *Egami, T.* Structural defects in amorphous solids A computer simulation study [Текст] / T. Egami, K. Maeda, V. Vitek // Philos. Mag. A. — 1980. — ИЮНЬ. — Т. 41, № 6. — С. 883—901. — URL: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01418618008243894>.
17. *Egami, T.* Local structural fluctuations and defects in metallic glasses [Текст] / T. Egami, V. Vitek // J. Non. Cryst. Solids. — 1984. — ЯНВ. — Т. 61/62. — С. 499—510. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0022309384905969>.

18. *Wang, T.* Chemical and structural heterogeneity improve the plasticity of a Zr-based bulk metallic glass at low-temperature annealing [Текст] / T. Wang, Y. Zhou, L. Zhang // J. Non. Cryst. Solids. — 2023. — Т. 603, August 2022. — С. 122115. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122115>.
19. *Axinte, E.* Metallic glasses from “alchemy” to pure science: Present and future of design, processing and applications of glassy metals [Текст] / E. Axinte // Mater. Des. — 2012. — Март. — Т. 35. — С. 518–556. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306911006510>.
20. *Френкель, Я. И.* Кинетическая теория жидкостей [Текст] / Я. И. Френкель. — Л. : Наука, 1975. — С. 592.
21. *Park, E. S.* Understanding of the Shear Bands in Amorphous Metals [Текст] / E. S. Park // Appl. Microsc. — 2015. — Т. 45, № 2. — С. 63–73.
22. *Doolittle, A. K.* Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space [Текст] / A. K. Doolittle // J. Appl. Phys. — 1951. — Дек. — Т. 22, № 12. — С. 1471–1475. — URL: <https://pubs.aip.org/jap/article/22/12/1471/159909/Studies-in-Newtonian-Flow-II-The-Dependence-of-the>.
23. *Turnbull, D.* Free-volume model of the amorphous phase: Glass transition [Текст] / D. Turnbull, M. H. Cohen // J. Chem. Phys. — 1961. — Т. 34, № 1. — С. 120–125.
24. *Судзуки, К.* Аморфные металлы [Текст]. Т. 53 / К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото ; под ред. Ц. Масумото. — М. : Metallurgia, 1987. — С. 328.
25. Excess free volume in metallic glasses measured by X-ray diffraction [Текст] / A. R. Yavari [и др.] // Acta Mater. — 2005. — Апр. — Т. 53, № 6. — С. 1611–1619.
26. Reversible transition of deformation mode by structural rejuvenation and relaxation in bulk metallic glass [Текст] / F. Meng [и др.] // Appl. Phys. Lett. — 2012. — Сент. — Т. 101, № 12. — С. 121914. — URL: <https://doi.org/10.1063/1.4753998> <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4753998>.

27. Free-volume dependent pressure sensitivity of Zr-based bulk metallic glass [Текст] / А. Dubach [и др.] // J. Mater. Res. — 2009. — Август. — Т. 24, № 8. — С. 2697—2704. — URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0884291400034269/type/journal%7B%5C_%7Darticle.
28. *Argon, A.* Plastic deformation in metallic glasses [Текст] / А. Argon // Acta Metall. — 1979. — Январь. — Т. 27, № 1. — С. 47—58. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616079900555>.
29. *Padmanabhan, K. A.* A mechanism for the deformation of disordered states of matter [Текст] / К. А. Padmanabhan, Н. Gleiter // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. — 2012. — Т. 16, № 5. — С. 243—253. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cossms.2012.05.001>.
30. Plastic Deformation of Pressured Metallic Glass [Текст] / С. Peng [и др.] // Materials (Basel). — 2017. — Ноябрь. — Т. 10, № 12. — С. 1361. — URL: <http://www.mdpi.com/1996-1944/10/12/1361>.
31. Understanding of micro-alloying on plasticity in Cu 46 Zr 47-x Al 7 Dy x ($0 < x < 8$) bulk metallic glasses under compression: Based on mechanical relaxations and theoretical analysis [Текст] / J. Qiao [и др.] // Int. J. Plast. — 2016. — Июль. — Т. 82. — С. 62—75. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0749641916300122>.
32. *Chen, T. H.* The microstructural evolution and mechanical properties of Zr-based metallic glass under different strain rate compressions [Текст] / Т. Н. Chen, С. К. Tsai // Materials (Basel). — 2015. — Т. 8, № 4. — С. 1831—1840.
33. Density changes in shear bands of a metallic glass determined by correlative analytical transmission electron microscopy [Текст] / Н. Rösner [и др.] // Ultramicroscopy. — 2014. — Июль. — Т. 142. — С. 1—9. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2014.03.006> <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304399114000515>.
34. Shear-band thickness and shear-band cavities in a Zr-based metallic glass [Текст] / С. Liu [и др.] // Acta Mater. — 2017.
35. On the formation of steps on the surface under the rolling of an amorphous Al₈₇Ni₈La₅ alloy [Текст] / А. S. Aronin [и др.] // Mater. Lett. — 2023. — Т. 344. — С. 134478. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134478>.

36. The Change in the Radius of a First Coordination Sphere in Amorphous Alloys under Deformation [Текст] / G. E. Abrosimova [и др.] // Phys. Met. Metallogr. — 2023. — Т. 124, № 7. — С. 698—709.
37. *Sun, B.* The fracture of bulk metallic glasses [Текст] / B. Sun, W. Wang // Prog. Mater. Sci. — 2015. — Октябрь. — Т. 74. — С. 211—307. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.05.002><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642515000584>.
38. Quantitative Measurement of Density in a Shear Band of Metallic Glass Monitored Along its Propagation Direction. [Текст] / V. Schmidt [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2015. — Июль. — Т. 115, № 3. — С. 035501.
39. Shear Bands in Monolithic Metallic Glasses: Experiment, Theory, and Modeling [Текст] / R. Hubek [и др.] // Front. Mater. — 2020. — Т. 7, May. — С. 1—13.
40. Unveiling the Local Atomic Arrangements in the Shear Band Regions of Metallic Glass [Текст] / X. Mu [и др.] // Adv. Mater. — 2021. — Март. — Т. 33, № 12. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202007267>.
41. Extraordinary Plasticity of Ductile Bulk Metallic Glasses [Текст] / M. Chen [и др.] // Phys. Rev. Lett. — 2006. — Июнь. — Т. 96, № 24. — С. 245502. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.96.245502>.
42. *Lewandowski, J. J.* Temperature rise at shear bands in metallic glasses [Текст] / J. J. Lewandowski, A. L. Greer // Nat. Mater. — 2006. — Янв. — Т. 5, № 1. — С. 15—18. — URL: <http://www.nature.com/articles/nmat1536>.
43. *Maaß, R.* Shear-Band Dynamics in Metallic Glasses [Текст] / R. Maaß, J. F. Löffler // Adv. Funct. Mater. — 2015. — Апрель. — Т. 25, № 16. — С. 2353—2368. — URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/adfm.201404223>.
44. Experimental studies of shear bands in Zr-Cu metallic glass [Текст] / V. Nekouie [и др.] // J. Non. Cryst. Solids. — 2018. — Март. — Т. 484, January. — С. 40—48. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2018.01.009><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309318300085>.

45. *Cao, A.* Structural processes that initiate shear localization in metallic glass [Текст] / A. Cao, Y. Cheng, E. Ma // *Acta Mater.* — 2009. — Окт. — Т. 57, № 17. — С. 5146—5155. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964540900439X>.
46. *Li, L.* Shear transformation zone dynamics model for metallic glasses incorporating free volume as a state variable [Текст] / L. Li, E. Homer, C. Schuh // *Acta Mater.* — 2013. — Май. — Т. 61, № 9. — С. 3347—3359. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645413001468>.
47. Quantitative characteristics of shear bands formed upon deformation in bulk amorphous Zr-based alloy [Текст] / A. M. Glezer [и др.] // *Mater. Lett.* — 2020. — Т. 281. — С. 128659. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128659>.
48. *Zhang, Z. F.* Difference in compressive and tensile fracture mechanisms of Zr₅₉Cu₂₀Al₁₀Ni₈Ti₃ bulk metallic glass [Текст] / Z. F. Zhang, J. Eckert, L. Schultz // *Acta Mater.* — 2003. — Т. 51, № 4. — С. 1167—1179.
49. Test environments and mechanical properties of Zr-base bulk amorphous alloys [Текст] / C. T. Liu [и др.] // *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.* — 1998.
50. Controlling the distribution of structural heterogeneities in severely deformed metallic glass [Текст] / X. Bian [и др.] // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2019. — Апр. — Т. 752, January. — С. 36—42. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509319302606>.
51. On the critical thickness for non-localized to localized plastic flow transition in metallic glasses: A molecular dynamics study [Текст] / C. Zhong [и др.] // *Scr. Mater.* — 2016. — Март. — Т. 114. — С. 93—97. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.12.012> <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964621530083X>.
52. Effect of temperature on the yield strength of a binary CuZr metallic glass: Stress-induced glass transition [Текст] / L. Wang [и др.] // *Intermetallics.* — 2012. — Июль. — Т. 26. — С. 162—165. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966979512000647>.

53. On the shear-affected zone of shear bands in bulk metallic glasses [Текст] / F. A. Davani [и др.] // J. Alloys Compd. — 2020. — Т. 837. — arXiv: 2003.02565.
54. Elemental re-distribution inside shear bands revealed by correlative atom-probe tomography and electron microscopy in a deformed metallic glass [Текст] / S. Balachandran [и др.] // Scr. Mater. — 2019. — Июль. — Т. 168. — С. 14—18. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646219302143>.
55. Greer, A. L. Shear bands in metallic glasses [Текст] / A. L. Greer, Y. Q. Cheng, E. Ma // Mater. Sci. Eng. R Reports. — 2013. — Т. 74, № 4. — С. 71—132. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X13000259>.
56. Work-Hardening Induced Tensile Ductility of Bulk Metallic Glasses via High-Pressure Torsion [Текст] / S.-H. Joo [и др.] // Sci. Rep. — 2015. — Сент. — Т. 5, № 1. — С. 9660. — URL: <http://www.nature.com/articles/srep09660>.
57. Valiev, R. Nanostructured Materials Produced by Severe Plastic Deformation [Текст] / R. Valiev, I. Alexandrov. — Moscow : Logos, 2000. — С. 272.
58. Severe plastic deformation for producing Superfunctional ultrafine-grained and heterostructured materials: An interdisciplinary review [Текст] / K. Edalati [и др.] // J. Alloys Compd. — 2024. — С. 174667.
59. Nanomaterials by severe plastic deformation: review of historical developments and recent advances [Текст] / K. Edalati [и др.] // Mater. Res. Lett. — 2022. — Апр. — Т. 10, № 4. — С. 163—256. — URL: <https://doi.org/10.1080/21663831.2022.2029779> <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/21663831.2022.2029779>.
60. Segal, V. M. Materials preparation for following processing [Текст] / V. M. Segal // Invent. Certif. USSR. — 1977. — № 575892.
61. Valiev, R. Z. Developments in the use of ECAP processing for grain refinement [Текст] / R. Z. Valiev, T. G. Langdon // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2006. — Т. 13, № 1. — С. 15—26.

62. Novel ultra-high straining process for bulk materials—development of the accumulative roll-bonding (ARB) process [Текст] / Y. Saito [и др.] // Acta Mater. — 1999. — Янв. — Т. 47, № 2. — С. 579—583. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645498003656>.
63. *Biryukova, O.* Experience in obtaining laminated aluminum composites by asymmetric accumulative roll bonding [Текст] / O. Biryukova, A. Pesin, D. Pustovoitov // Lett. Mater. — 2022. — Дек. — Т. 12, № 4. — С. 373—378. — URL: <https://lettersonmaterials.com/en/Readers/Article.aspx?aid=42008>.
64. *Bridgman, P. W.* Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure [Текст] / P. W. Bridgman // Phys. Rev. — 1935. — Нояб. — Т. 48, № 10. — С. 825—847. — URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.48.825>.
65. *Valiev, R.* Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation [Текст] / R. Valiev, R. Islamgaliev, I. Alexandrov // Prog. Mater. Sci. — 2000. — Март. — Т. 45, № 2. — С. 103—189. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642599000079>.
66. *Valiev, R. Z.* Bulk Nanostructured Materials [Текст] / R. Z. Valiev, A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon. — Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, Inc, 10.2013. — URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/9781118742679>.
67. *Zhilyaev, A. P.* Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications [Текст] / A. P. Zhilyaev, T. G. Langdon // Prog. Mater. Sci. — 2008. — Авг. — Т. 53, № 6. — С. 893—979. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007964250800025X>.
68. Amorphization of crystalline phases in the Nd–Fe–B alloy driven by the high-pressure torsion [Текст] / B. Straumal [и др.] // Mater. Lett. — 2015. — Дек. — Т. 161. — С. 735—739. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X15305875>.
69. Deformation induced primary crystallization in a thermally non-primary crystallizing amorphous Al₈₅Ce₈Ni₅Co₂ alloy [Текст] / Z. Kovács [и др.] // Scr. Mater. — 2006. — Май. — Т. 54, № 10. — С. 1733—1737. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646206001217>.

70. Microstructural Characterization of the Crystallization Sequence of a Severe Plastically Deformed Al-Ce-Ni-Co Amorphous Alloy [Текст] / Z. Kovács [и др.] // Mater. Sci. Forum. — 2006. — Июль. — Т. 519—521. — С. 1329—1334. — URL: <https://www.scientific.net/MSF.519-521.1329>.
71. Correlation between microstructural evolution during high-pressure torsion and isothermal heat treatment of amorphous Al 85 Gd 8 Ni 5 Co 2 alloy [Текст] / P. Henits [и др.] // J. Mater. Res. — 2010. — Июль. — Т. 25, № 7. — С. 1388—1397. — URL: https://www.cambridge.org/core/product/identifier/S0884291400007445/type/journal%7B%5C_%7Darticle.
72. Deformation-Induced Nanocrystallization in Al-Rich Metallic Glasses [Текст] / N. Boucharat [и др.] // Solid State Phenom. — 2006. — Июль. — Т. 114. — С. 123—132. — URL: <https://www.scientific.net/SSP.114.123>.
73. Annealing-assisted high-pressure torsion in Zr55Cu30Al10Ni5 metallic glass [Текст] / B. Sarac [и др.] // J. Alloys Compd. — 2019. — Май. — Т. 784. — С. 1323—1333. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838819300714>.
74. Amorphization of TiNi induced by high-pressure torsion [Текст] / J. Y. Huang [и др.] // Philos. Mag. Lett. — 2004. — Март. — Т. 84, № 3. — С. 183—190. — URL: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09500830310001657353>.
75. Glezer, A. M. The cyclic character of phase transformations of the crystal \rightleftharpoons amorphous state type during severe plastic deformation of the Ti50Ni25Cu25 alloy [Текст] / A. M. Glezer, R. V. Sundeev, A. V. Shalimova // Dokl. Phys. — 2011. — Сент. — Т. 56, № 9. — С. 476—478. — URL: <http://link.springer.com/10.1134/S1028335811090035>.
76. Sundeev, R. Are the abilities of crystalline alloys to amorphization upon melt quenching and severe plastic deformation identical or different? [Текст] / R. Sundeev, A. Glezer, A. Shalimova // Mater. Lett. — 2016. — Июль. — Т. 175. — С. 72—74. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X16304773>.
77. In situ observation of the “crystalline \Rightarrow amorphous state” phase transformation in Ti 2 NiCu upon high-pressure torsion [Текст] / R. Sundeev [и др.] // Mater. Sci. Eng. A. — 2017. — Янв. — Т. 679. — С. 1—6. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509316312369>.

78. Amorphous-Alloy-Based Composites Prepared by High-Pressure Torsion [Текст] / I. E. Permyakova [и др.] // Russ. Metall. — 2019. — Т. 2019, № 10. — С. 994—1001.
79. Three-Stage Evolution of the Structure and the Effect of Nonadditive Hardening of Layered Composites of Amorphous Alloys under High-Pressure Torsion [Текст] / I. E. Permyakova [и др.] // JETP Lett. — 2021. — Т. 113, № 7. — С. 471—476.
80. *Edalati, K.* High-pressure torsion of machining chips and bulk discs of amorphous Zr50Cu30Al10Ni10 [Текст] / K. Edalati, Y. Yokoyama, Z. Horita // Mater. Trans. — 2010. — Т. 51, № 1. — С. 23—26.
81. *Edalati, K.* A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988 [Текст] / K. Edalati, Z. Horita // Mater. Sci. Eng. A. — 2016. — ЯНВ. — Т. 652. — С. 325—352. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.074>
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509315306699>.
82. Nanocrystal formation, structure and magnetic properties of Fe–Si–B amorphous alloy after deformation [Текст] / G. Abrosimova [и др.] // Mater. Lett. — 2013. — Апр. — Т. 97. — С. 15—17. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X13001249>.
83. The formation of nanocrystalline structure in amorphous Fe–Si–B alloy by severe plastic deformation [Текст] / G. E. Abrosimova [и др.] // J. Metastable Nanocrystalline Mater. — 2005. — СЕНТ. — Т. 24/25. — С. 69—72. — URL: <https://www.scientific.net/JMNM.24-25.69>.
84. *Abrosimova, G.* Nanocrystal formation in Al- and Ti-based amorphous alloys at deformation [Текст] / G. Abrosimova, A. Aronin // J. Alloys Compd. — 2018. — Май. — Т. 747. — С. 26—30. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092583881830865X>.
85. Microstructure and properties of cold consolidated amorphous ribbons from (NiCu)ZrTiAlSi alloys [Текст] / T. Czeppe [и др.] // J. Alloys Compd. — 2009. — АВГ. — Т. 483, № 1/2. — С. 74—77. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838808018653>.

86. *Korzniikova, G. F.* Production of bulk samples from Ni based melt-spun ribbons by consolidation on Bridgman anvils [Текст] / G. F. Korznikova, E. A. Korznikova // Lett. Mater. — 2012. — Т. 2, № 1. — С. 25—28. — URL: <http://lettersonmaterials.com/en/Readers/Article.aspx?aid=230>.
87. *Korzniikova, G. F.* On plastic deformation of bulk metallic glasses in Bridgman anvils [Текст] / G. F. Korznikova, T. H. Czeppe, A. V. Korznikov // Lett. Mater. — 2014. — Т. 4, № 2. — С. 117—120. — URL: <http://lettersonmaterials.com/en/Readers/Article.aspx?aid=612>.
88. Severe plastic deformation influence on the structure transformation of the amorphous Zr_{62.5}Cu_{22.5}Al₁₀Fe₅ alloy [Текст] / A. I. Bazlov [и др.] // Intermetallics. — 2023. — ЯНВ. — Т. 152, September 2022. — С. 107777. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2022.107777><https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966979522003181>.
89. Evolution of the Zr_{42.5}Cu_{42.5}Al₁₀Fe₅ amorphous alloy structure during the HPT process [Текст] / A. Bazlov [и др.] // J. Non. Cryst. Solids. — 2022. — ЯНВ. — Т. 576. — С. 121220. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309321005810>.
90. Enhanced strain rate sensitivity of Zr-based bulk metallic glasses subjected to high pressure torsion [Текст] / E. V. Boltynjuk [и др.] // J. Alloys Compd. — 2018. — Май. — Т. 747. — С. 595—602. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838818308697>.
91. Effect of high-pressure torsion on the tendency to plastic flow in bulk amorphous alloys based on Zr [Текст] / A. M. Glezer [и др.] // Mater. Lett. — 2019. — Дек. — Т. 256. — С. 126631. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X19312558><https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126631>.
92. *Révész, Á.* Severe Plastic Deformation of Amorphous Alloys [Текст] / Á. Révész, Z. Kovács // Mater. Trans. — 2019. — ИЮЛЬ. — Т. 60, № 7. — С. 1283—1293. — URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/60/7/60%7B%5C_%7DMF201917/%7B%5C_%7Darticle.
93. *Gunderov, D.* Influence of HPT Deformation on the Structure and Properties of Amorphous Alloys [Текст] / D. Gunderov, V. Astanin // Metals (Basel). —

2020. — Март. — Т. 10, № 3. — С. 415. — URL: <https://www.mdpi.com/2075-4701/10/3/415>.
94. Nanocrystallization Induced by Severe Plastic Deformation of Amorphous Alloys [Текст] / R. Valiev [и др.] // J. Metastable Nanocrystalline Mater. — 2004. — Август. — Т. 22. — С. 21–26. — URL: <https://www.scientific.net/JMNM.22.21>.
95. On the structural and phase transformations in solids induced by severe plastic deformation [Текст] / E. I. Teitel' [и др.] // Phys. Met. Metallogr. — 2012. — Дек. — Т. 113, № 12. — С. 1162–1168. — URL: <http://link.springer.com/10.1134/S0031918X12120095>.
96. Evolution of the amorphous structure in melt-spun Ti50Ni25Cu25 alloy subjected to high pressure torsion deformation [Текст] / D. V. Gunderov [и др.] // Intermetallics. — 2015. — Т. 66. — С. 77–81. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2015.06.013>.
97. Structural rejuvenation in a bulk metallic glass induced by severe plastic deformation [Текст] / W. Dmowski [и др.] // Acta Mater. — 2010. — Январ. — Т. 58, № 2. — С. 429–438. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964540900617X>.
98. Cause of hardening and softening in the bulk glassy alloy Zr50Cu40Al10 after high-pressure torsion [Текст] / N. Adachi [и др.] // Mater. Sci. Eng. A. — 2015. — Т. 627. — С. 171–181. — URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509314016128>.
99. Improved Tensile Ductility by Severe Plastic Deformation for Nano-Structured Metallic Glass [Текст] / Y. Dong [и др.] // Materials (Basel). — 2019. — Май. — Т. 12, № 10. — С. 1611. — URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/10/1611>.
100. Enhanced tensile strength and ductility of bulk metallic glasses Zr52.5Cu17.9Al10Ni14.6Ti5 via high-pressure torsion [Текст] / Z. Q. Ren [и др.] // Mater. Sci. Eng. A. — 2021. — Январ. — Т. 803, August 2020. — С. 140485. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509320315483>
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140485>.

101. Tensile fracture behavior of a Zr-based bulk metallic glass subjected to HPT [Текст] / D. V. Gunderov [и др.] // Lett. Mater. — 2016. — Т. 6, № 4. — С. 322—326.
102. Atomic-level structural modifications induced by severe plastic shear deformation in bulk metallic glasses [Текст] / X. Wang [и др.] // Scr. Mater. — 2011. — Янв. — Т. 64, № 1. — С. 81—84. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646210006330> % 20<http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.09.015>.
103. Free volume measurement of severely deformed Zr 62 Cu 22 Al 10 Fe 5 Dy 1 bulk metallic glass [Текст] / D. V. Gunderov [и др.] // J. Phys. Conf. Ser. — 2018. — Ноябрь. — Т. 1134. — С. 012010. — URL: <http://stacks.iop.org/1742-6596/1134/i=1/a=012010?key=crossref.063a40b8e99539e3e3ee9e255ce8b698>.
104. Softening and dilatation in a single shear band [Текст] / J. Pan [и др.] // Acta Mater. — 2011. — Август. — Т. 59, № 13. — С. 5146—5158. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964541100303X>.
105. Development of a semi-empirical potential suitable for molecular dynamics simulation of vitrification in Cu-Zr alloys [Текст] / M. I. Mendeleev [и др.] // J. Chem. Phys. — 2019. — Дек. — Т. 151, № 21. — С. 214502. — URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.5131500>.
106. *Delogu, F.* Molecular dynamics of shear transformation zones in metallic glasses [Текст] / F. Delogu // Intermetallics. — 2008. — Май. — Т. 16, № 5. — С. 658—661. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0966979508000277>.
107. Atomic-scale origin of shear band multiplication in heterogeneous metallic glasses [Текст] / D. Şoru [и др.] // Scr. Mater. — 2020. — Т. 178. — С. 57—61.
108. Development of suitable interatomic potentials for simulation of liquid and amorphous Cu-Zr alloys [Текст] / M. I. Mendeleev [и др.] // Philos. Mag. — 2009. — Т. 89, № 11. — С. 967—987.
109. Shear band relaxation in a deformed bulk metallic glass [Текст] / I. Binkowski [и др.] // Acta Mater. — 2016. — Т. 109. — С. 330—340. — arXiv: 1506.03031.

110. *Abrosimova, G. E.* Structure evolution of amorphous alloys [Текст] / G. E. Abrosimova // Uspekhi Fiz. Nauk. — 2011. — Т. 181, № 12. — С. 1265. — URL: <http://ufn.ru/ru/articles/2011/12/b/>.
111. *Wang, W.* Bulk metallic glasses [Текст] / W. Wang, C. Dong, C. Shek // Mater. Sci. Eng. R Reports. — 2004. — ИЮНЬ. — Т. 44, № 2/3. — С. 45—89. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0927796X04000300>.
112. *Masumoto, T.* The mechanical properties of palladium 20 at/o silicon alloy quenched from the liquid state [Текст] / T. Masumoto, R. Maddin // Acta Metall. — 1971. — ИЮЛЬ. — Т. 19, № 7. — С. 725—741. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616071900289>.
113. *Chen, H.* Thermodynamic considerations on the formation and stability of metallic glasses [Текст] / H. Chen // Acta Metall. — 1974. — ДЕК. — Т. 22, № 12. — С. 1505—1511. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0001616074901126>.
114. *Inoue, A.* Bulk nanocrystalline and nanocomposite alloys produced from amorphous phase [Текст] / A. Inoue, D. Louzguine // Nanostructured Met. Alloy. — Elsevier, 2011. — С. 152—177. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978184569670250006X>.
115. *Peker, A.* A highly processable metallic glass: Zr 41.2 Ti 13.8 Cu 12.5 Ni 10.0 Be 22.5 [Текст] / A. Peker, W. L. Johnson // Appl. Phys. Lett. — 1993. — ОКТ. — Т. 63, № 17. — С. 2342—2344. — URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.110520>.
116. *Inoue, A.* Recent Progress in Bulk Glassy Alloys [Текст] / A. Inoue, A. Takeuchi // Mater. Trans. — 2002. — Т. 43, № 8. — С. 1892—1906. — URL: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/43/8/43%7B%5C_%7D8%7B%5C_%7D1892/%7B%5C_%7Darticle.
117. Pressure-induced amorphization of ZrTiCuNiBe bulk glass-forming alloy [Текст] / W. H. Wang [и др.] // Appl. Phys. Lett. — 2001. — АВГ. — Т. 79, № 8. — С. 1106—1108. — URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1396321>.

118. Microstructure studies of Zr₄₁Ti₁₄Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5} bulk amorphous alloy by electron diffraction intensity analysis [Текст] / W.-H. Wang [и др.] // Appl. Phys. Lett. — 1997. — Август. — Т. 71, № 8. — С. 1053—1055. — URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.119725>.
119. The novel toxic free titanium-based amorphous alloy for biomedical application [Текст] / S. Tantavisut [и др.] // J. Mater. Res. Technol. — 2018. — Июль. — Т. 7, № 3. — С. 248—253. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2238785417300923>.
120. Паль, А. Влияние условий магнетронного распыления на структуру Zr-Pd покрытий [Текст] / А. Паль, А. Рябинкин, А. Серов // Письма В Журнал Технической Физики. — 2020. — Т. 46, № 14. — С. 51.
121. Carpenter, J. K. Planar-flow spin-casting of molten metals: process behaviour [Текст] / J. K. Carpenter, P. H. Steen // J. Mater. Sci. — 1992.
122. Wright, R. N. A containerless-melting twin-roller melt-spinning system [Текст] / R. N. Wright, G. E. Korth, C. H. Sellers // Rev. Sci. Instrum. — 1990. — Дек. — Т. 61, № 12. — С. 3924—3926. — URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1141529>.
123. Development of Auto Ejection Melt Spinning (AEMS) and its application in fabrication of cobalt-based ribbons [Текст] / A. Shirzadi [и др.] // J. Mater. Process. Technol. — 2019. — Февр. — Т. 264. — С. 377—381. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0924013618304254>.
124. Глезер, А. М. Аморфно-нанокристаллические сплавы [Текст] / А. М. Глезер, Н. А. Шурыгина. — М. : ФИЗМАТЛИТ, 2013. — С. 452.
125. Frumar, M. Amorphous and Glassy Semiconducting Chalcogenides [Текст] / M. Frumar, B. Frumarova, T. Wagner // Compr. Semicond. Sci. Technol. — Elsevier, 2011. — С. 206—261. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B978044453153700122X>.
126. Варламова, А. Применение метода ионной имплантации для покрытия режущего инструмента [Текст] / А. Варламова, Е. Мироненко // Парадигма. — 2019. — Т. 2. — URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primenenie-metoda-ionnoy-implantatsii-dlya-pokrytiya-rezhushchego-instrumenta>.

127. Nonequilibrium phase transformations in alloys under severe plastic deformation [Текст] / I. K. Razumov [и др.] // *Physics-Uspekhi*. — 2020. — Т. 63, № 8. — С. 733. — URL: <https://dx.doi.org/10.3367/UFNe.2019.10.038671>.
128. Amorphization of Nd-Fe-B alloy under the action of high-pressure torsion [Текст] / B. B. Straumal [и др.] // *Mater. Lett.* — 2015. — Т. 145. — С. 63–66. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2015.01.041>.
129. *Huang, J. C.* Recent progress in metallic glasses in Taiwan [Текст] / J. C. Huang, J. P. Chu, J. S. Jang // *Intermetallics*. — 2009. — Т. 17, № 12. — С. 973–987. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2009.05.004>.
130. *Imai, K.* Application of zr and ti-based bulk metallic glasses for orthopaedic and dental device materials [Текст] / K. Imai, X. Zhou, X. Liu // *Metals (Basel)*. — 2020. — Т. 10, № 2.
131. Liquidmetal Technologies, Inc. [Текст]. — URL: <https://www.liquidmetal.com/medical>.
132. Castable bulk metallic glass strain wave gears: Towards decreasing the cost of high-performance robotics [Текст] / D. C. Hofmann [и др.] // *Sci. Rep.* — 2016. — Т. 6, August. — С. 1–11. — URL: <http://dx.doi.org/10.1038/srep37773>.
133. Production of Amorphous Alloy Balloons by Utilizing Viscous Flowability [Текст] / T. Zhang [и др.] // *Sci. Reports Res. Institutes Tohoku Univ. Ser. a-Physics Chem. Metall.* — 1992. — Т. 36, № 2. — С. 261–271.
134. Blow molding of bulk metallic glass [Текст] / J. Schroers [и др.] // *Scr. Mater.* — 2007. — Август. — Т. 57, № 4. — С. 341–344. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359646207003132>.
135. 3D printing of large, complex metallic glass structures [Текст] / Y. Shen [и др.] // *Mater. Des.* — 2017. — Т. 117. — С. 213–222. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.087>.
136. Mechanical properties of copper after compression stage of high-pressure torsion [Текст] / Y. Song [и др.] // *Mater. Sci. Eng. A*. — 2011. — Май. — Т. 528, № 13/14. — С. 4840–4844. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509311001717>.

137. Effect of anvil roughness on the flow patterns and hardness development in high-pressure torsion [Текст] / Y. Huang [и др.] // J. Mater. Sci. — 2014. — Окт. — Т. 49, № 19. — С. 6517–6528. — URL: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-014-8203-6>.
138. Slippage during high-pressure torsion processing of Vitreloy 105 bulk metallic glass [Текст] / D. V. Gunderov [и др.] // J. Phys. Conf. Ser. — 2021. — Июль. — Т. 1967, № 1. — С. 012062. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1967/1/012062>.
139. Slippage during High-Pressure Torsion: Accumulative High-Pressure Torsion—Overview of the Latest Results [Текст] / D. V. Gunderov [и др.] // Metals (Basel). — 2023. — Июль. — Т. 13, № 8. — С. 1340. — URL: <https://www.mdpi.com/2075-4701/13/8/1340>.
140. Slippage during high-pressure torsion of commercially pure titanium and application of accumulative HPT to it [Текст] / D. V. Gunderov [и др.] // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. — 2022. — Янв. — Т. 1213, № 1. — С. 012003. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/1213/1/012003>.
141. Method for slippage evaluation at various stages of high-pressure torsion and its application to Fe-0.1 % C [Текст] / D. V. Gunderov [и др.] // Lett. Mater. — 2021. — Дек. — Т. 11, № 4. — С. 416–421. — URL: <https://lettersonmaterials.com/en/Readers/Article.aspx?aid=41414>.
142. Some Slippage Issues in High-Pressure Torsion Using Cu and Ti Samples as an Example [Текст] / D. Gunderov [и др.] // Materials (Basel). — 2022. — Дек. — Т. 16, № 1. — С. 162. — URL: <https://www.mdpi.com/1996-1944/16/1/162>.
143. Observation of shear bands in the Vitreloy metallic glass subjected to HPT processing [Текст] / D. V. Gunderov [и др.] // J. Alloys Compd. — 2019. — Сент. — Т. 800. — С. 58–63. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.043>
<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838819321085>.
144. Consolidation of the Amorphous Zr 50 Cu 50 Ribbons by High-Pressure Torsion [Текст] / D. Gunderov [и др.] // Adv. Eng. Mater. — 2019. — Сент. — Т. n/a, n/a. — С. 1900694. — URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.201900694>.

145. High density of shear bands and enhanced free volume induced in Zr₇₀Cu₂₀Ni₁₀ metallic glass by high-energy ball milling [Текст] / H. Shao [и др.] // J. Alloys Compd. — 2013. — Янв. — Т. 548. — С. 77–81. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.132> %20https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838812015563.
146. Application of Morse potential function to 2D metallic glass simulation [Текст] / V. Astanin [и др.] // Laser Physics, Photonic Technol. Mol. Model. / под ред. V. L. Derbov. — SPIE, 04.2022. — С. 24. — URL: <https://www.spiedigitallibrary.org/conference-proceedings-of-spie/12193/2626366/Application-of-Morse-potential-function-to-2D-metallic-glass-simulation/10.1117/12.2626366.full>.
147. SEM and AFM analysis of the shear bands in Zr-based BMG after HPT [Текст] / V. Astanin [и др.] // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. — 2019. — Ноябрь. — Т. 672. — С. 012019. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/672/1/012019>.
148. Роль наноразмерных ротационных вихрей в холодной деформации металлических стёкол на примере сплава Vit105 [Текст] / В. Астанин [и др.] // Физическая мезомеханика. — 2024. — Т. 27, № 4. — С. 34–46.
149. High density of shear bands in the Vitreloy bulk metallic glass subjected to high-pressure torsion [Текст] / V. Astanin [и др.] // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. — 2021. — Янв. — Т. 1008, № 1. — С. 012031. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/1008/1/012031>.
150. Accumulative HPT of Zr-based bulk metallic glasses [Текст] / D. Gunderov [и др.] // Mater. Lett. — 2020. — Февр. — Т. 261, № xxxx. — С. 127000. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127000> %20https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X19316325.
151. Accumulative high-pressure torsion of steel 316 and β -Ti alloy [Текст] / D. V. Gunderov [и др.] // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. — 2020. — Янв. — Т. 1008, № 1. — С. 012013. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/1008/1/012013>.
152. Effect of accumulative high-pressure torsion on the structure of steel 10 [Текст] / I. A. Ramazanov [и др.] // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. —

2020. — ЯНВ. — Т. 1008, № 1. — С. 012027. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/1008/1/012027>.
153. Influence of High-Pressure Torsion and Accumulative High-Pressure Torsion on Microstructure and Properties of Zr-Based Bulk Metallic Glass Vit105 [Текст] / D. Gunderov [и др.] // Metals (Basel). — 2020. — Окт. — Т. 10, № 11. — С. 1433. — URL: <https://www.mdpi.com/2075-4701/10/11/1433>.
154. Потенциал Морзе [Текст]. — URL: https://en.wikipedia.org/wiki/Morse%7B%5C_%7Dpotential.
155. *Das, S. K.* Volume change in some substitutional alloys using Morse potential function [Текст] / S. K. Das, D. Roy, S. Sengupta // J. Phys. F Met. Phys. — 1977. — ЯНВ. — Т. 7, № 1. — С. 5—13. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0305-4608/7/1/011>.
156. An assessment of binary metallic glasses: Correlations between structure, glass forming ability and stability [Текст] / D. B. Miracle [и др.] // Int. Mater. Rev. — 2010. — Т. 55, № 4. — С. 218—256.
157. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) [Текст] / J. Meija [и др.] // Pure Appl. Chem. — 2016. — Март. — Т. 88, № 3. — С. 265—291. — URL: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/pac-2015-0305/html>.
158. *Zhang, P.* General relationship between strength and hardness [Текст] / P. Zhang, S. X. Li, Z. F. Zhang // Mater. Sci. Eng. A. — 2011. — Т. 529, № 1. — С. 62—73.
159. *Ross, R. B.* Metallic Materials Specification Handbook [Текст] / R. B. Ross. — 4th editio. — Boston, MA : Springer US, 1992. — С. 842. — URL: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-3482-2>.
160. *Панин, В.* Структурные уровни пластической деформации и разрушения [Текст] / В. Панин, Ю. Гриняев, В. Данилов ; под ред. В. Панин. — Новосибирск : Наука СО, 1990. — С. 255.
161. *Argon, A.* Plastic flow in a disordered bubble raft (an analog of a metallic glass) [Текст] / A. Argon, H. Kuo // Mater. Sci. Eng. — 1979. — Июль. — Т. 39, № 1. — С. 101—109. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0025541679901745>.

162. A single shear band in a metallic glass: Local core and wide soft zone [Текст] / R. Maaß [и др.] // *Appl. Phys. Lett.* — 2014. — Т. 105, № 17. — URL: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4900791>.
163. Shear banding in metallic glasses described by alignments of Eshelby quadrupoles [Текст] / V. Hieronymus-Schmidt [и др.] // *Phys. Rev. B.* — 2017. — Апр. — Т. 95, № 13. — С. 134111. — arXiv: 1701.04864. — URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.95.134111>.
164. Изменение радиуса первой координационной сферы в аморфных сплавах при деформировании [Текст] / Г. Абросимова [и др.] // *Физика металлов и металловедение.* — 2023. — Т. 124, № 7. — С. 622—634.
165. Effect of rolling deformation on the microstructure of bulk Cu₆₀Zr₂₀Ti₂₀ metallic glass and its crystallization [Текст] / Q. Cao [и др.] // *Acta Mater.* — 2006. — Сент. — Т. 54, № 16. — С. 4373—4383. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645406003867>.
166. *Abrosimova, G.* On decomposition of amorphous phase in metallic glasses [Текст] / G. Abrosimova, A. Aronin // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2017.
167. *Abrosimova, G. E.* Evolution of the structure of amorphous alloys [Текст] / G. E. Abrosimova // *Physics-Uspekhi.* — 2011. — Дек. — Т. 54, № 12. — С. 1227—1242. — URL: <http://stacks.iop.org/1063-7869/54/i=12/a=R02?key=crossref.668393c64111922b10a644d6c956f72e>.
168. The Influence of High-Pressure Torsion on the Free Volume and Shear-Band Formation during the Indentation of Vit105 Metallic Glass [Текст] / V. Astanin [и др.] // *Metals (Basel).* — 2022. — Июль. — Т. 12, № 8. — С. 1278. — URL: <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/8/1278>.
169. High-pressure torsion of Zr-based bulk metallic glasses and amorphous melt-spun ribbons [Текст] / D. A. Khasanova [и др.] // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* — 2021. — Янв. — Т. 1008, № 1. — С. 012029. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/1008/1/012029>.
170. Cryogenic-temperature-induced transition from shear to dilatational failure in metallic glasses [Текст] / M. Jiang [и др.] // *Acta Mater.* — 2014. — Сент. — Т. 77. — С. 248—257. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135964541400408X>.

171. *Габбясова, Р. И.* Влияние интенсивной пластической деформации и термоциклирования на картину излома металлических стекол на основе циркония [Текст] / Р. И. Габбясова, В. В. Астанин // Мавлютовские чтения. XIV Всероссийская молодежная научная конференция. Т. 2. — Уфа : РИК УГАТУ, 2020. — С. 13—18.
172. *Patnaik, M.* Spherical indentation response of metallic glasses [Текст] / M. Patnaik, R. Narasimhan, U. Ramamurty // Acta Mater. — 2004. — Июнь. — Т. 52, № 11. — С. 3335—3345. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645404001788>.
173. Indentation size effect and shear transformation zone size in a bulk metallic glass in two different structural states [Текст] / I. C. Choi [и др.] // Acta Mater. — 2012. — Т. 60, № 19. — С. 6862—6868. — URL: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2012.08.061>.
174. *Rouxel, T.* Indentation of glasses [Текст] / T. Rouxel, J.-i. Jang, U. Ramamurty // Prog. Mater. Sci. — 2021. — Август. — Т. 121, March 2020. — С. 100834. — URL: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100834>²⁰<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007964252100058X>.
175. *Astanin, V. V.* Microhardness distribution over the surface of Zr-based metallic glass exposed to high-pressure torsion [Текст] / V. V. Astanin, D. V. Gunderov, V. V. Titov // Front. Mater. Technol. — 2022. — № 3. — С. 33—40. — URL: <https://www.vektornaukitech.ru/jour/article/view/552>.
176. Shear bands distribution on the surface of deformed Zr-based BMG samples [Текст] / V. V. Titov [и др.] // Mater. Technol. Des. — 2022. — Т. 4, № 1. — С. 64—72. — URL: https://elibrary.ru/doi%7B%5C_%7Dresolution.asp?doi=10.54708%7B%5C%%7D2F26587572%7B%5C_%7D2022%7B%5C_%7D41764.
177. *Григорович, В.* Твердость и микротвердость металлов [Текст] / В. Григорович. — М. : Наука, 1976. — С. 230.
178. *Astanin, V.* Influence of high-pressure torsion on the deformation nature of Vit105 metallic glasses during microhardness tests [Текст] / V. Astanin, R. Gabbyasova, V. Astanin // J. Phys. Conf. Ser. — 2021. — Июль. — Т. 1967, № 1. — С. 012024. — URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1742-6596/1967/1/012024>.

179. Strain-rate dependence of hardening and softening in compression of a bulk-metallic glass [Текст] / W. Jiang [и др.] // J. Mater. Res. — 2007. — Окт. — Т. 22, № 10. — С. 2655—2658. — URL: <http://link.springer.com/10.1557/JMR.2007.0351>.
180. *Ridley, N.* Metals for superplastic forming [Текст] / N. Ridley // Superplast. Form. Adv. Met. Mater. — Elsevier, 2011. — С. 3—33. — URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781845697532500017>.
181. *Okamoto, H.* Supplemental literature review of binary phase diagrams: Ag-Ni, Al-Cu, Al-Sc, C-Cr, Cr-Ir, Cu-Sc, Eu-Pb, H-V, Hf-Sn, Lu-Pb, Sb-Yb, and Sn-Y [Текст] / H. Okamoto // J. Phase Equilibria Diffus. — 2013. — Т. 34, № 6. — С. 493—505.
182. *Okamoto, H.* Al-Ni (Aluminum-Nickel) [Текст] / H. Okamoto // J. Phase Equilibria Diffus. — 2004. — Т. 25, № 4. — С. 394—394.
183. *Okamoto, H.* Supplemental Literature Review of Binary Phase Diagrams: Au-Ce, B-Pr, Bi-Gd, Bi-Ho, Cd-Sr, Ga-Ti, Gd-Pb, Gd-Ti, Mg-Mn, Mn-Nd, Nd-Ni, and Ni-Ti [Текст] / H. Okamoto // J. Phase Equilibria Diffus. — 2015. — Т. 36, № 4. — С. 390—401.
184. *Лякишев, Н.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. [Текст] / Н. Лякишев ; под ред. Н. Лякишев. — М. : Машиностроение, 1996. — С. 1024.
185. *Okamoto, H.* Comment on Ti-Zr (titanium-zirconium) [Текст] / H. Okamoto // J. Phase Equilibria. — 1995. — Авг. — Т. 16, № 4. — С. 371—371. — URL: <http://link.springer.com/10.1007/BF02645305>.

Список рисунков

1.1	Положение объёмных металлических стёкол среди других материалов	15
1.2	Типичные кривые напряжение-деформация при растяжении с различными скоростями деформации для сплава Vit105	15
1.3	Карта деформации металлического стекла в координатах напряжение-температура	16
1.4	Схема композиционного ближнего порядка и его перестройка при отжиге сплава $(\text{Zr}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_5\text{Al}_{10})_{94}\text{Nb}_6$, а также сопутствующее изменение пластичности при сжатии	18
1.5	Топологический ближний порядок в аморфном сплаве	19
1.6	Плотноупакованная кристаллическая структура и аморфная структура со свободным объёмом в виде наноразмерных межатомных пор	20
1.7	Изменение объёма при нагреве аморфной фазы	21
1.8	Двумерные схематические диаграммы механизмов атомистической деформации	22
1.9	Схема миграции свободного объёма вдоль полосы сдвига	22
1.10	Единичный носитель скольжения/сдвига в двумерной схеме и его представление в пространстве	23
1.11	СЭМ-микротографии, показывающие ступеньки скольжения на поверхности, связанные с полосами сдвига в ОМС	24
1.12	Микротографии полос сдвига в ПЭМ и СЭМ	24
1.13	Трёхмерная реконструкция деформированного и недеформированного образца металлического стекла	27
1.14	Схематическое изображение основных методов ИПД	28
1.15	Значения модуля упругости и твёрдости как функции числа оборотов вращения	29
1.16	Кривые напряжение-деформация при растяжении для металлических стёкол в исходном состоянии и после КВД	30
1.17	Основные методы получения металлических стёкол	36
1.18	Схемы получения аморфных материалов	37
1.19	Изменение удельной теплоёмкости и вязкости в зависимости от температуры при образовании кристаллической и аморфной структуры	38

1.20	Применение металлических стёкол на основе циркония	40
1.21	Медицинский зажим–клипаппликатор	41
1.22	Высокоточные отливки гибких шестерён для волновых передач . . .	41
1.23	Вязкое течение металлических стёкол	42
1.24	Примеры конструкций из аморфного сплава, полученных методом 3D-печати	42
2.1	Элементный состав сплава Vit105, в ат. %.	44
2.2	Общий вид исходных образцов объёмного металлического стекла . .	45
2.3	Схема кручения под высоким давлением	46
2.4	Установка кручения под высоким давлением, установленная на четырёхколонном гидравлическом прессе 250 тс	46
2.5	Экспериментальный метод выявления полос сдвига при КВД полукруговых сегментов	48
2.6	Схема определения энергии релаксации при ДСК	53
2.7	Схема вырезки образца для испытаний на растяжение	57
2.8	Схематичная диаграмма состояния условной двойной системы АБ, на которой показана схема определения точек T_{sol} (<i>solidus</i>) and T_{add} (<i>additive</i>)	59
2.9	Фрагмент модели в процессе аморфизации	60
2.10	Функция парного распределения	60
3.1	Ступени, образованные полосами сдвига на полированной поверхности ОМС после КВД $n = 5$, панорамное изображение, СЭМ	62
3.2	Выход полос сдвига на поверхность образца, КВД $n = 0,25$	62
3.3	Полосы сдвига на полированных поверхностях образцов после КВД $n = 1$, зона 2/3 радиуса диска	63
3.4	Деформационный рельеф поверхности, КВД $n = 0,25$	64
3.5	Некоторые варианты конфигурации полос сдвига и их схемы	66
3.6	Кристаллическое включение в плоскости сечения образца деформированного КВД $n = 0,25$	67
3.7	Участки локализации полос сдвига вблизи рисок, осадка на 20 %, СЭМ.	68
3.8	Полосы сдвига на полированных поверхностях образцов после КВД .	69
3.9	Количественные характеристики полос сдвига, определённые методом АСМ	69

3.10	Внешний вид образцов, подвергнутых КВД	70
3.11	Соотношение между сдвиговой деформацией γ и числом оборотов n при КВД.	71
3.12	Параметры потенциала Морзе	73
3.13	Двумерная атомная структура сплава Vit105 после оптимизации энергии при аморфизации	78
3.14	Перемещения атомов при деформации $-e_{xx} = e_{yy} = e, e_{xy} = 0$, где $e = 14\%$	79
3.15	Вектора перемещений атомов в ходе деформации показывают структуру образующихся вихрей, которые складываются в полосу сдвига шириной ~ 5 нм	80
3.16	Изменённая модель элементарного объёма деформации в виде сплюснутого сфероида, показано возникновение ротационных вихрей с использованием свободного объёма	80
3.17	Развитие деформации в полосе сдвига за счёт зарождения и распространения ротационных вихрей	81
3.18	Характерная извилистость (волнистость) полос сдвига на разных масштабных уровнях	82
3.19	Трёхмерная реконструкция: недеформированного металлического стекла; деформированного образца, где выявлена сепарация атомов меди и циркония вдоль полосы сдвига, схема сепарации ротационным вихрем	83
4.1	Дифрактограмма сплава Vit105 в исходном состоянии.	85
4.2	Микроструктура ОМС в исходном состоянии, ВРЭМ, электронная микродифракция	86
4.3	Тепловое расширение сплава Vit105 в исходном аморфном и кристаллическом состоянии.	87
4.4	ДСК сплава Vit105 в исходном состоянии до кристаллизации	87
4.5	Дифрактограммы сплава Vit105 в исходном состоянии, после КВД $n = 1$, и релаксирующего отжига	89
4.6	Дифрактограммы сплава Vit105 в исходном состоянии, после КВД $n = 5$, и после КВД $n = 10$	90
4.7	Кривые ДСК для Vit105 в исходном состоянии и после КВД по различным режимам	91

4.8	Микроструктура сплава Vit105 в ПЭМ	93
4.9	Люминесцентный контроль образцов сплава Vit105 в различном состоянии	94
5.1	Диаграммы растяжения для ОМС Vit105 в исходном состоянии и после КВД $n = 5$	96
5.2	Вид излома при растяжении ОМС Vit105 в исходном состоянии и после КВД $n = 5$	97
5.3	Поверхность излома ОМС при растяжении	98
5.4	Стадийность разрушения ОМС при растяжении	100
5.5	Распределение микротвёрдости в ОМС в исходном состоянии и после релаксирующего отжига	101
5.6	Распределение микротвёрдости в ОМС после КВД	102
5.7	Статистическое распределение результатов измерения микротвёрдости в различных состояниях	103
5.8	Общий вид и профиль отпечатка и навала на ОМС Vit105	103
5.9	Рельеф вблизи отпечатков микроиндентирования	104
5.10	Параметр микропластичности исходного материала, подвергнутого КВД на $n = 0,8$, $n = 1$, $n = 2$ и $n = 5$ оборотов наковален, а также релаксирующему отжигу	106
A.1	Диаграммы состояния двойных систем, с указанием схемы расчёта поправочного фактора D_f	139
A.2	Диаграммы состояния двойных систем, с указанием схемы расчёта поправочного фактора D_f	140
A.3	Диаграммы состояния двойных систем, с указанием схемы расчёта поправочного фактора D_f	140

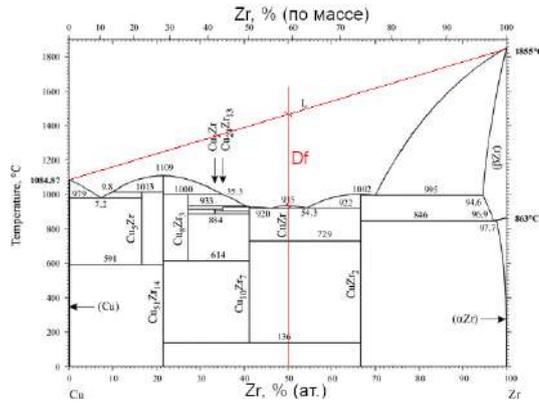
Список таблиц

1	Общая и пластическая деформация исходных и обработанных КВД на различное число оборотов металлических стёкол на основе циркония.	31
2	Среднее расстояние между полосами сдвига в различных областях ОМС Vit105 после КВД [143].	67
3	Степень деформации ОМС Vit105 после КВД в точке $r = 2,5$ мм: расчётная деформация сдвигом γ_{calc} , реальная деформация сдвигом γ_{real} , реальная общая деформация ϵ_{real}	71
4	Содержание компонента C , атомная масса M , атомный радиус R , теплота испарения ΔH_{vap} и модуль Юнга E [146].	74
5	Нормализованные вводные параметры D , ξ , и α , относительная атомная масса m , безразмерный равновесный параметр решётки a и безразмерный модуль Юнга Y для чистых компонентов [146].	74
6	Средняя температура плавления $\bar{T}_m = \frac{T_1+T_2}{2}$, температура солидус T_s при 50 % ат., и фактор коррекции $D_f = \frac{T_{sol}}{T_{add}}$ для разносортных атомов [146].	76
7	Нормализованный параметр D_{AB} , учитывающий образование промежуточных соединений, для всех атомных пар [146].	76
8	Нормализованный параметр α_{AB} потенциала Морзе для всех атомных пар [146].	76
9	Нормализованный параметр ξ_{AB} потенциала Морзе для всех атомных пар [146].	77
10	Энергия упорядочения для всех атомных пар [146].	77
11	Параметры аморфной структуры в ОМС Vit105 в исходном состоянии, после КВД $n = 1$, и релаксирующего отжига, определённые методом рентгеновской дифракции [168]. Изменение свободного объёма ΔV рассчитано относительно исходного состояния.	90
12	Энтальпия релаксации H_{rel} , рассчитанное из неё изменение свободного объёма ΔV_H , температура стеклования T_g и температура начала кристаллизации T_x для ОМС Vit105 в исходном состоянии, после КВД $n = 5$, $n = 10$, определённые методом ДСК [168].	91

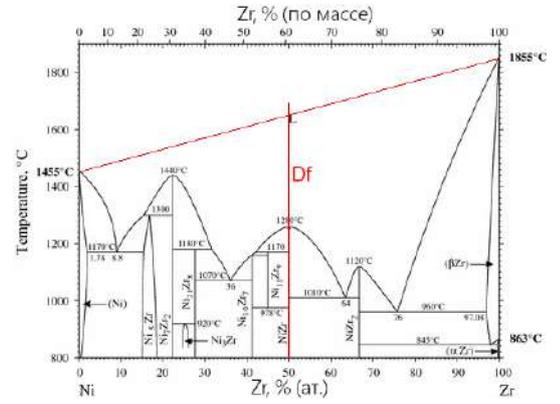
13	Изменение параметров структуры, определённых из РСА и ДСК, и рассчитанное из них изменение свободного объёма ОМС Vit105. . . .	92
14	Механические свойства при растяжении исходного ОМС Vit105 и после КВД.	97
15	Угол θ наклона плоскости излома к продольной оси образца. . . .	99

Приложение А

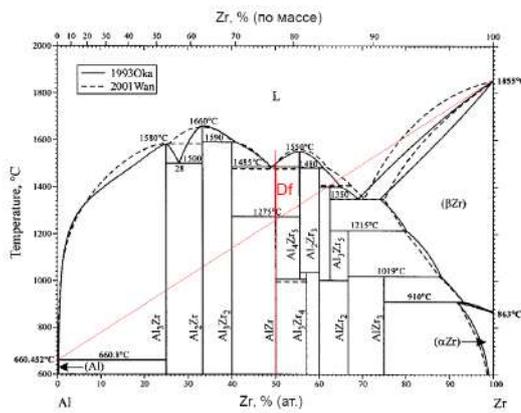
Диаграммы состояния двойных систем, использованных в главе 3



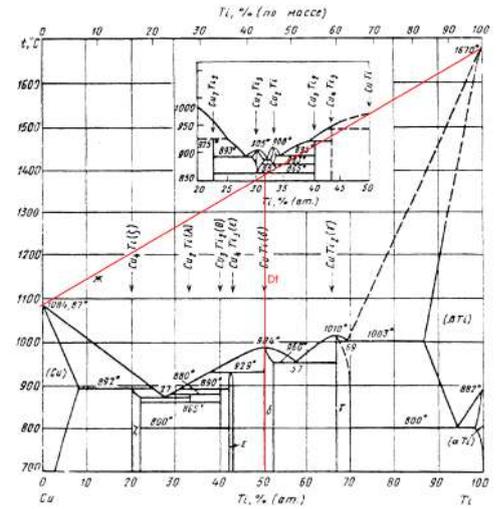
а) Cu-Zr [181]



б) Ni-Zr [182]

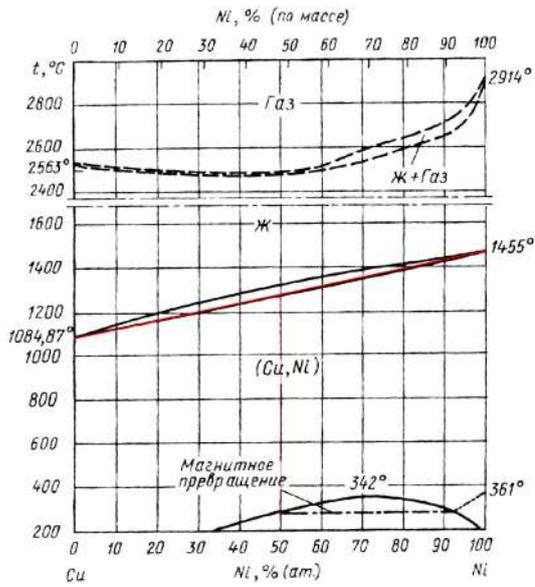


в) Al-Zr [183]

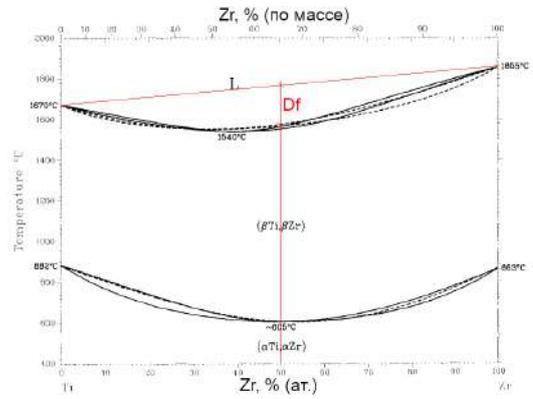


г) Cu-Ti [183]

Рисунок А.1 — Диаграммы состояния двойных систем, с указанием схемы расчёта поправочного фактора D_f

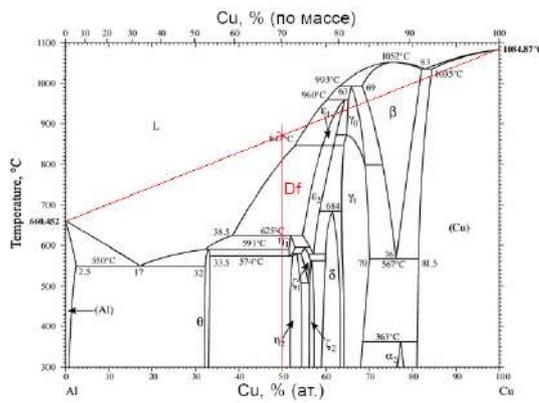


а) Cu-Ni [184]

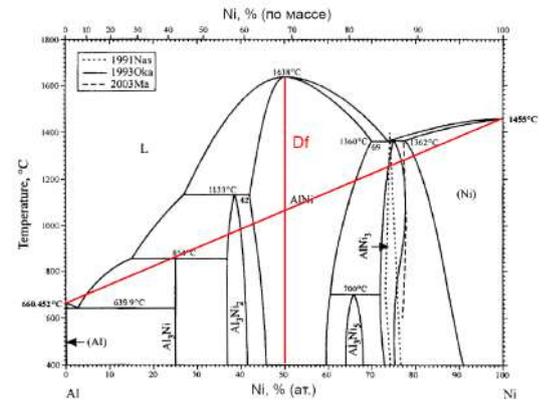


б) Ti-Zr [185]

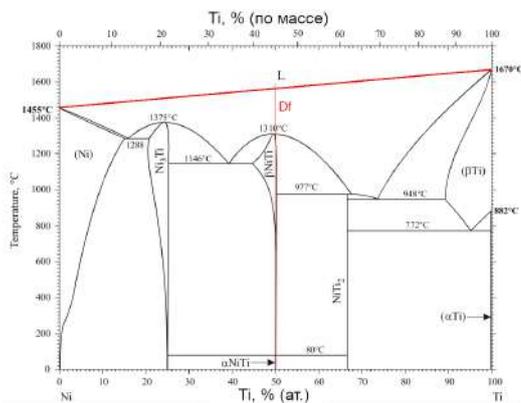
Рисунок А.2 — Диаграммы состояния двойных систем, с указанием схемы расчёта поправочного фактора D_f



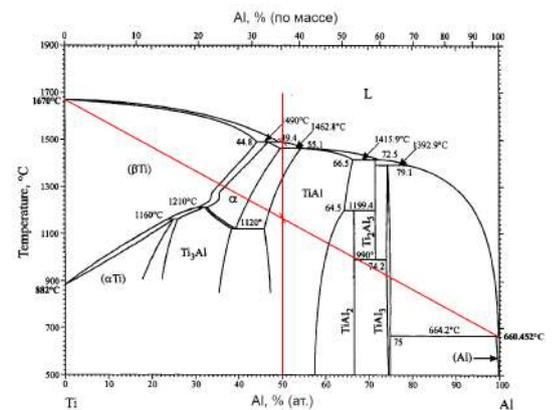
а) Al-Cu [181]



б) Al-Ni [182]



в) Ni-Ti [183]



г) Al-Ti [183]

Рисунок А.3 — Диаграммы состояния двойных систем, с указанием схемы расчёта поправочного фактора D_f