

На правах рукописи

БОЛТЫНЮК Евгений Вадимович

**МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АМОРФНЫХ
СПЛАВОВ СО СТРУКТУРОЙ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ**

01.02.04 – Механика деформируемого твердого
тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2018

Работа выполнена в Санкт-Петербургском государственном университете.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник исследовательской лаборатории механики перспективных массивных наноматериалов для инновационных инженерных приложений СПбГУ
Валиев Руслан Зуфарович

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Аронин Александр Семенович (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела Российской академии наук, заведующий лабораторией структурных исследований)

доктор физико-математических наук,
Гуткин Михаил Юрьевич (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем машиноведения Российской академии наук, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией механики наноматериалов и теории дефектов)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Защита состоится “___” _____ 2018 г. в ___ часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.30 на базе Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр. 28, математико-механический факультет, ауд. 405.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке им. М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета по адресу: 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9 и на сайте <https://dissser.spbu.ru/dissser/soiskatelyu-uchjonoj-stepeni/dis-list/details/14/1688.html>

Автореферат разослан “___” _____ 2018 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физ.-мат. наук

Е.В. Кустова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

С момента открытия аморфные сплавы являются объектом повышенного научного интереса из-за своих уникальных механических свойств (высокая прочность, большое упругое удлинение, меньший упругий модуль в сравнении с кристаллическими аналогами), а также магнитных свойств, повышенной биосовместимости, высокой коррозионной стойкости, формуемости в состоянии переохлаждённой жидкости. Указанные свойства определяют применения аморфных сплавов на сегодняшний день в следующих областях: медицина – хирургическое оборудование, биосовместимые импланты; спорт – спортивный инвентарь; микроэлектроника – микроэлектромеханические системы; военная промышленность – бронебойный снаряды, детали брони. Однако широкое применение аморфных сплавов существенно ограничено их хрупкостью, т.к. в аморфных сплавах отсутствует механизм деформационного упрочнения. Механизмом деформации аморфных сплавов при комнатной температуре является формирование и распространение полос сдвига. При деформировании аморфных сплавов происходит понижение вязкости материала в полосах сдвига, приводящее к прохождению полосы сдвига через весь материал и хрупкому разрушению образца. Поэтому в последние годы были предприняты многочисленные попытки повышения пластичности аморфных сплавов. Одним из перспективных подходов является предварительное пластическое деформирование (прокатка, предварительное сжатие и др.) [Сао Q.P. et al. // Acta Mater. 2006]. Было показано, что предварительное деформирование может приводить к повышению пластичности аморфных сплавов при последующем их нагружении за счёт формирования в образце множественных полос сдвига. Каждая из предварительно сформированных полос сдвига является источником зарождения новых многочисленных полос сдвига при нагружении в другом направлении. Эти новые полосы вносят свой вклад в общую деформацию образца, но не приводят к разрушению. Также предварительно сформированные полосы препятствуют прохождению полос сдвига, возникающих при нагружении. Однако традиционные возможные схемы деформации – прокатка, осадка не позволяют внести большую степень деформации в хрупкие и твердые аморфные сплавы.

Для контролируемой модификации аморфной структуры, создания аморфных структур с наноразмерными неоднородностями с целью получения необычных свойств оказалась эффективной идея создания наностёкол – нового класса аморфных сплавов [Gleiter H. // Prog.Mater.Sci. 1989]. Благодаря своему уникальному строению наностёкла могут демонстрировать повышенные механические свойства в сравнении с аморфными сплавами того же химического состава, деформироваться пластично на растяжение и сжатие. Тем не менее, существенным недостатком как наностёкол, так и других материалов, получаемых методиками конденсации паров в атмосфере инертного газа или магнетронного распыления с последующим компактированием, являются остаточная пористость при компактировании, загрязнение примесями при изготовлении порошков и их компактировании, малые размеры получаемых образцов.

Перспективным методом модификации структуры и свойств аморфных сплавов является интенсивная пластическая деформация (ИПД), которая основана на проведении деформации при высоких давлениях [Валиев Р.З., Александров И.В. 2000]. ИПД позволяет внести большие степени деформации в обрабатываемый материал без его разрушения. Согласно работам последних лет, при определённых режимах интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) аморфных сплавов можно добиться формирования большого числа полос сдвига, неоднородностей, и, возможно, кластерной структуры наподобие структуры наностёкол. Таким образом, контролируемое воздействие ИПД по специальным режимам представляется возможным для получения аморфных состояний, которые, в силу особенностей структуры, могут демонстрировать как более пластичное поведение, так и изменение других важных свойств. Однако влияние ИПД на структуру аморфных материалов, их механическое поведение в целом исследовано еще недостаточно, и многие вопросы остаются открытыми. В частности, важную информацию о процессах пластического течения материалах дает скоростная чувствительность деформации (m). При этом в связи с хрупкостью аморфных материалов, малыми размерами образцов после ИПД, исследование влияния ИПД на значения m в аморфных материалах до настоящего времени не исследовалось.

Целью работы являлось изучение возможности повышения пластичности аморфных сплавов через систематическое изучение механизмов деформирования и механических свойств $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ объёмного металлического стекла со структурой, модифицированной интенсивной пластической деформацией.

Для достижения указанной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить влияние ИПДК при различных режимах на структурные параметры аморфного сплава.
2. Изучить влияние ИПДК при различных режимах на механические свойства аморфного сплава.
3. Провести расчёт размеров зон сдвиговой трансформации (ЗСТ) аморфного сплава после ИПДК при различных режимах.
4. Установить взаимосвязь между изменением структуры и механических свойств аморфных сплавов, подвергнутых ИПДК при различных режимах.

Научная новизна работы заключается в следующем. Методами РСА и прямого измерения плотности обнаружено повышение свободного объёма в аморфном сплаве $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ в результате ИПДК при температурах 20 и 150°C. Показано формирование высокой плотности полос сдвига. Сформированные полосы сдвига могут быть разделены на два типа: первичные и вторичные полосы, морфология полос сдвига зависит от температуры ИПДК-обработки. Показано, что воздействие ИПДК приводит к изменению характера поверхности разрушения аморфного сплава при последующих механических испытаниях на растяжение. Обнаружено, что воздействие ИПДК приводит к изменению кривой деформирования при наноиндентировании – исчезновению регистрируемых скачков на кривой деформирования и к значительному повышению скоростной

чувствительности. Показано, что ИПДК приводит к уменьшению размеров ЗСТ при нагружении, что наряду с уменьшением значений барьера энергии активации приводит к более однородному деформированию аморфного сплава.

Теоретическая и практическая значимость работы заключается в следующем. Выявлены основные закономерности влияния ИПДК на структуру и механические свойства объёмных металлических стекол на основе Zr. Продемонстрирована тенденция повышения пластичности аморфных сплавов путём контролируемой модификации их структуры методом ИПД, что позволяет в дальнейшем расширить применения аморфных сплавов как конструкционных материалов.

Степень достоверности результатов работы обеспечена использованием современных методов решения поставленных задач, воспроизводимостью результатов экспериментов, согласием экспериментальных и расчетных данных и соответствием обнаруженных закономерностей и их интерпретации известным представлениями о механизмах деформирования аморфных сплавов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Показано, что ИПДК приводит к формированию высокой плотности полос сдвига и увеличению свободного объёма аморфных сплавов. Установлено влияние температуры ИПДК (20 и 150°C) на указанные параметры.
2. По данным наноиндентирования экспериментально установлено, что предварительная ИПДК по выбранным режимам приводит к понижению упругого модуля аморфного сплава, а пластическое течение при деформировании приобретает более однородный характер.
3. По данным расчёта на основе модели совместного сдвига, установлено понижение размеров ЗСТ аморфного сплава после ИПДК при температурах 20 и 150°C в 2.36 и 1.52 раза, соответственно. Понижение размеров ЗСТ наряду с понижением значений барьера потенциальной энергии активации свидетельствует об изменении характера деформирования на более однородное.
4. Экспериментально установлено повышение микропластичности аморфного сплава, модифицированного ИПД, выражающееся в изменении характера поверхности разрушения при механических испытаниях, изменении размеров ЗСТ и отсутствии регистрируемых полос сдвига вблизи отпечатков индентора.
5. Полученные результаты демонстрируют потенциал повышения пластичности аморфных сплавов за счёт модификации их структуры методом ИПД. Для этого требуется оптимизация режимов обработки и схем деформирования для специальным образом выбранных аморфных сплавов.

Апробация диссертации

Результаты работы прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях, семинарах Лаборатории механики перспективных массивных наноматериалов для инновационных инженерных приложений: 5-й Международный симпозиум Объемные наноструктурные материалы: от науки к инновациям BNM-2015 (Уфа, август 2015); XXII Петербургские чтения по

проблемам прочности (Санкт-Петербург, апрель 2016); Международная конференция STRANN 2016: State-of-the-art Trends of Scientific Research of Artificial and Natural Nanoobjects (Санкт-Петербург, апрель 2016); Международный семинар "New trends in producing UFG materials by SPD processing" (Санкт-Петербург, июнь 2016); II Международная научная конференция «Наука будущего» (Казань, сентябрь 2016); VI-ая Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи НАНО 2016 (Москва, ноябрь 2016); Международный семинар "New trends in research of UFG materials produced by SPD" (Санкт-Петербург, июнь 2017).

Достижения соискателя:

Победитель конкурса грантов (стипендий) для проведения научно-исследовательской стажировки в рамках совместной программы Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ) и Германской службы академических обменов (DAAD) «Дмитрий Менделеев» с проектом «Study of the evolution of the structure and properties of a CuZr amorphous alloy subjected to high pressure torsion».

Публикации

По теме диссертационной работы опубликовано 11 работ. 7 работ опубликовано в изданиях, рекомендованных ВАК, 6 из них в рецензируемых изданиях, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора

Результаты исследований отражены в работах 1-11. Автор выполнил анализ имеющихся данных по теме исследования, выполнил основную часть экспериментов, осуществил обработку и анализ полученных данных, выполнил расчёт изменения механизмов деформирования аморфных сплавов, подвергнутых ИПДК, участвовал в обсуждении полученных данных и подготовке публикаций. Автором осуществлены подготовка образцов для структурных исследований и механических испытаний, проведены механические испытания и их обработка. Постановка задачи исследования и обсуждение результатов выполнены совместно с проф. Валиевым Р.З. и д.ф.-м.н. Гундеровым Д.В. Чурюмовым А.Ю. (МИСиС, Москва) были предоставлены образцы исходного объёмного металлического стекла $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$. Данные наноиндентирования получены совместно с Dr. M.A. Monclús, L.W. Yang, J.M. Molina-Aldareguia (IMDEA Materials Institute, Мадрид, Испания), к.ф.-м.н. Тюриным А.И (НИИ НТНМ ТГУ, Тамбов). Анализ данных наноиндентирования и расчёт изменения механизмов деформирования осуществлён автором. Данные структурных исследований (ПЭМ, РСА, ДСК) были получены в ресурсном центре Рентгенодифракционные методы исследования, междисциплинарном ресурсном центре по направлению «Нанотехнологии», ресурсном центре Термогравиметрические и калориметрические методы исследования научного парка Санкт-Петербургского государственного университета (СПбГУ). ПЭМ исследования выполнены совместно с к.ф.-м.н. Убийвовком Е.В. Измерения плотности выполнены совместно с к.ф.-м.н. Кильмаметовым А.Р. (Institute of Nanotechnology, Карлсруэ, Германия).

Работа выполнена в Лаборатории механики перспективных массивных наноматериалов для инновационных инженерных приложений (при финансовой поддержке Правительства РФ, программа мегагрантов дог. № 14.B25.31.0017 от 28.06.2013) Санкт-Петербургского государственного университета при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 14-12-00138), грантов Санкт-Петербургского государственного университета (№ 6.65.43.2017, 6.37.204.2016).

Структура и объем работы:

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, приложения и списка использованной литературы из 179 наименований. Работа изложена на 133 страницах, иллюстрирована 60 рисунками и содержит 6 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

Во введении раскрыта актуальность работы, кратко изложено ее содержание; сформулированы цель и задачи, отмечена научная значимость и представлены основные положения, выносимые на защиту.

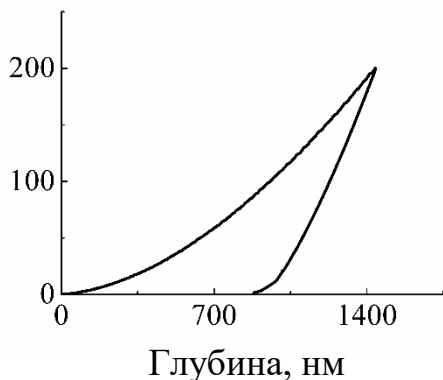
В главе 1 представлен аналитический обзор, в котором изложены концепция стеклообразования, способы получения, механизмы деформирования и механические свойства аморфных сплавов. Описано новое структурное состояние аморфных сплавов – наностекло, особенности его структуры и повышенных механических свойств. Проанализированы методы модификации аморфной структуры и свойств путём предварительного пластического деформирования. Показана обоснованность применения подхода модификации структуры и свойств методом интенсивной пластической деформации. Сформулированы преимущества данного метода над применяемыми ранее методами термомеханической обработки. Рассмотрены некоторые экспериментальные примеры применения интенсивной пластической деформации к модификации структуры и свойств аморфных сплавов. Сделан вывод о недостаточной изученности и существовании ряда вопросов о влиянии интенсивной пластической деформации на аморфные сплавы. Сделано предположение о возможности получения структурного состояния наностекло из исходных аморфных сплавов путём предварительного пластического деформирования.

В главе 2 на основе выполненного ранее в главе 1 аналитического обзора сформулированы цель и задачи исследования. Дано описание использованных материалов и методик исследования. В качестве объекта исследования было выбрано объёмное металлическое стекло $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ (исходное ОМС) полученное в виде прутков диаметром 5 мм и длиной 50 мм методом вакуумного литья расплава в массивный медный тигель. ИПД осуществлялось методом ИПДК образцов высотой в 2 мм, диаметром 5 мм, вырезанных из исходного стержня. ИПДК проводилось под давлением в 6 ГПа на 5 оборотов наковален при температурах 20 и 150°C. Образцы после ИПДК имели диаметр 10 мм и толщину 0.2-03 мм. Также ряд образцов исходного сплава был подвергнут отжигу при температуре 500°C в течение 10 мин. Исследование аморфной структуры осуществлялось методом рентгеноструктурного анализа на медном излучении на дифрактометре Bruker Phaser D2. Для определения плотности использовался

методика, позволяющая с большой точностью определять плотность образцов весом 1-3 мг, разработанная Кильмаматовым А.Р. и соавторами в Институте Нанотехнологий в Карлсруэ (Германия) [Kilmametov A. et al. // Adv.Mater.Technol. 2016]. Структурные исследования проводились методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопах Libra 200 FE и Zeiss Merlin, соответственно. Для просвечивающей электронной микроскопии были изготовлены как традиционные образцы, так и образцы ламелей на рабочей станции Auriga Laser с пересекающимися ионным и электронным пучками. Термостабильность и температуры переходов определялись дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) на калориметре Netzsch DSC 204 F1 Phoenix со скоростью нагрева в 20°C/мин. Исследование механических свойств осуществлялось методами испытаний на растяжение и наноиндентирования. Растяжение проводилось на испытательной машине Shimadzu AG-50 kNX при комнатной температуре со скоростью деформирования $1 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$, рабочая часть образцов составляла $0.18 \times 1 \times 2 \text{ мм}^3$. Поверхность образцов после разрушения исследовалась методом СЭМ на микроскопе Zeiss Merlin. Наноиндентирование проводилось на нанотвердомерах Micro Materials Nanotest platform 3 и Hysitron TI 950 TriboIndenter при скоростях деформирования 0.0025, 0.01 и 0.05 с^{-1} до пиковой нагрузки в 200 мН, выдержке в 5 с и полной разгрузки за 5 с (Рисунок 1). По значениям глубины индентирования и наклона разгрузочной ветви были определены значения твёрдости и приведённого упругого модуля. Твёрдость определяется как:

Нагрузка, мН

$$H = \frac{P}{A(h)},$$



где H – твёрдость, P – нагрузка, $A(h)$ – площадь поверхности отпечатка, h – глубина индентирования.

Приведённый упругий модуль определяется по формуле:

$$E_r = \frac{1}{\beta} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A(h)}},$$

где E_r – приведённый модуль упругости, β – геометрическая константа порядка 1, $S = dP/dh$ – контактная жёсткость (угол наклона разгрузочной ветви на начальном участке). Значение скоростной чувствительности твёрдости определялось

Рисунок 1. Кривая нагрузка-глубина индентирования $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{22}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5\text{Dy}_1$ ОМС со скоростью деформирования в 0.0025 с^{-1} .

как $m = d(\ln H)/d(\ln \dot{\epsilon}_{ind})$, т.е. угол наклона аппроксимирующей прямой в логарифмических осях скорости деформирования и твёрдости. Значения размеров ЗСТ определялись по модели совместного сдвига.

В главе 3, состоящей из трёх разделов и выводов, изложены результаты структурных исследований циркониевого аморфного сплава, подвергнутого ИПДК. **В разделе 3.1** представлены результаты изучения аморфной структуры циркониевого сплава, подвергнутого ИПД, методом рентгеноструктурного анализа и путём измерения плотности. Состояния после ИПДК при температурах 20 и

150°C сохраняют аморфную структуру, отжиг при 500°C приводит к кристаллизации аморфного сплава (Рисунок 2). Аморфные гало в исходном состоянии расположены на углах 37.11 и 64.40°. ИПДК при 20 и 150°C приводит к

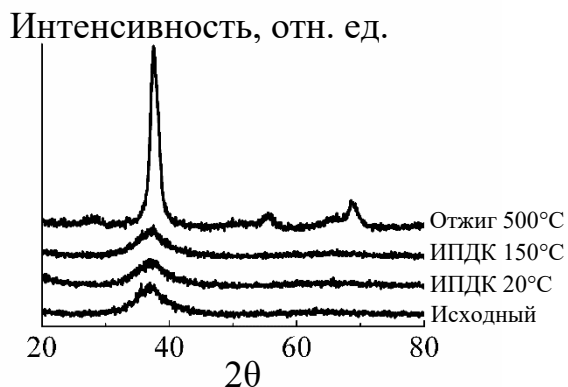


Рисунок 2. Картины рентгеновской дифракции $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС в исходном состоянии, состояниях после ИПДК при различных температурах, после отжига.

составляет $\approx 2.13\%$. Согласно прямым измерениям плотности, ИПДК при 20 и 150°C приводит к росту свободного объёма на 2.15 и 1%, соответственно, что согласуется с данными РСА. Таким образом, наблюдается увеличение средних межатомных расстояний и рост величины свободного объёма. Подобное понижение плотности говорит о формировании в исходном состоянии при ИПДК областей с повышенным содержанием свободного объёма.

В разделе 3.2 представлены результаты электронной микроскопии. Согласно исследованиям ПЭМ на планарных образцах, в исходном состоянии основной объем материала характеризуется аморфной структурой. В аморфной фазе содержатся отдельные кристаллы Dy_2O_3 со средним размером в 0.5 мкм. Однако объёмная доля кристаллов невелика (менее 2%) и неразличима при РСА, поэтому исходное состояние можно считать преимущественно аморфным. При ПЭМ исследованиях на «планарных фольгах» видимых изменений структуры после ИПДК обнаружено не было. По-видимому, существующие в ИПДК образцах полосы сдвига «вытравливаются» в процессе подготовки планарных фольг. В связи с этим, были изготовлены ламели в направлении перпендикулярном плоскости ИПДК образца. Исходное состояние по данным ламели так же характеризуется аморфным контрастом соль-перец (Рисунок 3а). Для состояния же ИПДК 20°C наблюдаются множественные полосы сдвига (Рисунок 3б). Полосы сдвига могут быть разделены на два типа: первичные – отдельные, хорошо различимые, и вторичные, меньшей толщины и объединяющиеся в группы. Первичные полосы имеют толщину 5-10 нм, образуют угол в 40-45° с плоскостью ИПДК образца, расстояние между ними составляет 40-200 нм. Вторичные полосы имеют толщину 1-2 нм, расстояние между ними составляет порядка 10 нм. Полученные результаты показывают, что ИПДК при 20°C приводит к формированию первичных полос сдвига с последующим развитием вторичных полос сдвига. ИПДК при 150°C также приводит к

смещению положения первого аморфного гало в сторону меньших углов до 36.85°. Значение уширений гало в исходном состоянии составляют 4.00 и 8.1°. ИПДК при 20 и 150°C приводит к росту уширений первого и второго гало до значений 6.20 и 9.9, 6.44 и 10.1 соответственно.

Согласно уравнению Эренфеста, значение радиуса первой координационной сферы для исходного состояния и состояний после ИПДК при 20 и 150°C составляет 2.979, 3.000 и 3.000 Å. Увеличение свободного объёма, определённое по формуле $\Delta V = (R_{ИПД}^3 - R_{исх}^3) / R_{ИПД}^3 * 100\%$,

формированию множественных полос сдвига, однако, картина их распределения отличается от распределения полос сдвига, сформированных в состоянии ИПДК при 20°C: регионы, содержащие полосы сдвига, чередуются регионами однородной аморфной структуры (Рисунок 3в).

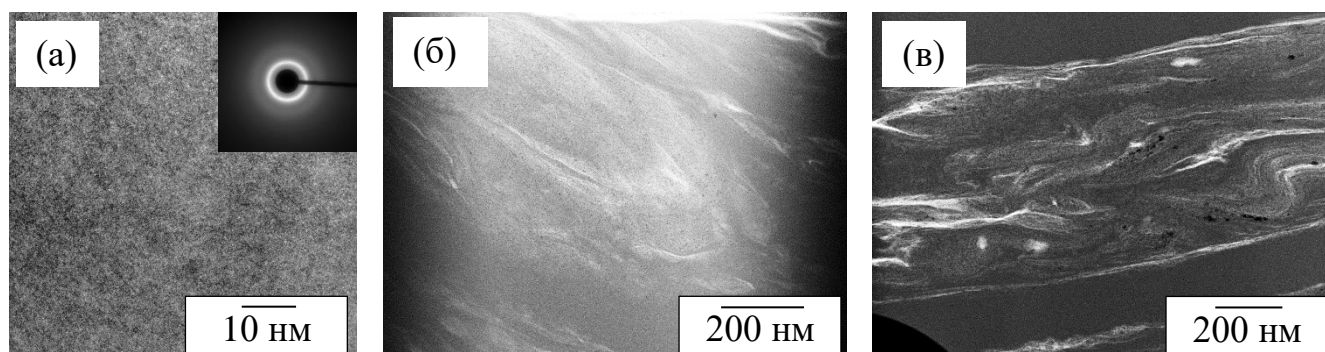


Рисунок 3. ПЭМ высокого разрешения и микродифракция исходного $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС (а). Светлопольный СПЭМ-снимок $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС, подвергнутого ИПДК при 20°C (б), 150°C (в).

Ширина регионов однородной аморфной структуры составляет от 100 нм до нескольких микрометров. Ширина регионов, содержащих полосы сдвига, составляет 50-600 нм. Полосы сдвига также, как и для состояния ИПДК 20°C, могут быть разделены на два типа: первичные, хорошо различимые, и вторичные, меньшей толщины и объединяющиеся в группы. Первичные полосы сдвига имеют толщину в 20-25 нм, образуют угол в 0-10° с плоскостью ИПДК образца, расстояние между ними составляет 40-250 нм. Вторичные полосы имеют толщину 1-2 нм, расстояние между ними составляет порядка 5 нм. Полосы разного типа расположены преимущественно параллельно друг другу, среднее расстояние между ними составляет 20-50 нм.

В разделе 3.3 приведены результаты исследования аморфной структуры при нагреве методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В исходном состоянии аморфный сплав демонстрирует эндотермический пик, начинающийся от температуры стеклования $T_g = 395^\circ C$, с последующим экзотермическим пиком кристаллизации, начинающимся при температуре начала кристаллизации $T_x = 474^\circ C$. $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС, подвергнутый ИПДК при 20°C, показывает эндотермический пик, начинающийся от температуры стеклования $T_g = 390^\circ C$, с последующим экзотермическим пиком кристаллизации, начинающимся при температуре начала кристаллизации $T_x = 467^\circ C$. ОМС, подвергнутый ИПДК при 150°C, демонстрирует эндотермический пик, начинающийся от температуры стеклования $T_g = 390^\circ C$, с последующим экзотермическим пиком кристаллизации, начинающимся при температуре начала кристаллизации $T_x = 457^\circ C$. Таким образом, ИПДК приводит к некоторому понижению температур T_g и T_x исходного ОМС, что может свидетельствовать о росте внутренней энергии системы.

В главе 4, состоящей из трёх разделов и выводов, изложены результаты исследования влияния ИПДК на механические свойства циркониевого ОМС. **В разделе 4.1** представлены результаты исследования механических свойств

аморфного сплава, полученные методом наноиндентирования. Установлено, что ИПДК при комнатной температуре приводит к понижению значений упругого модуля и твёрдости, что объясняется ростом свободного объема ОМС в результате ИПДК. ИПДК при температуре в 150°C приводит к повышению значений упругого модуля и твёрдости в сравнении с исходным состоянием. Можно предположить, что в $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС в результате ИПДК при 150°C формируется гетерогенное аморфное состояние, при котором наблюдается рост твердости и модуля упругости одновременно с ростом свободного объема. Этот результат требует дополнительных исследований. При скорости деформирования в 0.0025 с^{-1} значение твёрдости составляет 5.18, 4.60 и 5.44 ГПа для исходного состояния, состояния ИПДК при 20°C и ИПДК 150°C, соответственно. При скорости деформирования в 0.0025 с^{-1} значение упругого модуля составляет 90, 85 и 95 ГПа для исходного состояния, состояния ИПДК при 20°C и ИПДК 150°C, соответственно (Таблица 1).

Таблица 1. Значения упругого модуля, твёрдости при скорости индентирования в 0.0025 с^{-1} исходного $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС, состояний после ИПДК, и отжига.

Материал	Модуль упругости, ГПа	Твёрдость, ГПа
Исходное ОМС	90	5.18
ИПДК при 20°C	85	4.60
ИПДК при 150°C	95	5.44
ОМС отжиг при 500°C на 10 мин	111	6.81

На кривых наноиндентирования исходного ОМС и состояния ИПДК при температуре в 150°C при низких скоростях деформирования наблюдается зубчатое течение, подавляющееся с ростом скорости деформирования. Подобное поведение типично для аморфных сплавов. ИПДК же при температуре 20°C приводит к изменению характера кривой индентирования $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС при низких скоростях деформирования с зубчатого на гладкий. Как показывают СЭМ исследования, на исходном ОМС рядом с отпечатком наноиндентирования наблюдается система хорошо видимых полос сдвига. В тоже время на ОМС после ИПДК рядом с отпечатком после наноиндентирования полосы сдвига не наблюдаются при том же увеличении (Рисунок 4). Поскольку в состоянии после ИПДК присутствуют полосы сдвига высокой плотности, то при последующем нагружении при наноиндентировании они являются источником формирования множества мелких полос сдвига. И данные мелкие полосы сдвига не фиксируются при СЭМ исследованиях с выбранным увеличением. Таким образом, ИПДК подавляет или значительно понижает локализацию деформации в магистральных полосах сдвига при деформировании, что приводит к более однородному деформированию при индентировании. После кристаллизационного отжига ОМС при температуре 500°C на кривых индентирования перестает

наблюдаться зубчатое течение, что связано со сменой при кристаллизации механизма деформирования с формирования полос на течение дислокаций.

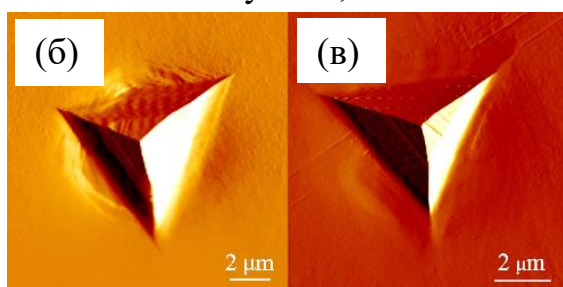
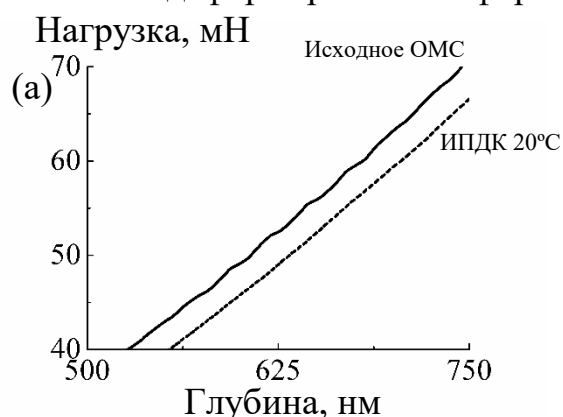


Рисунок 4. (а) Увеличенные фрагменты кривых наноиндентирования со скоростью в 0.05 с^{-1} для исходного $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{22}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5\text{Dy}_1$ ОМС и состояния, подвергнутого ИПДК при 20°C . Снимки сканирования поверхности отпечатков исходного ОМС (б) и ОМС, подвергнутого ИПДК при 20°C (в).

Кристаллическое состояние также характеризуется повышенными значениями твёрдости и упругого модуля – 6.81 и 111 ГПа (Таблица 1), соответственно, ввиду аннигиляции свободного объёма.

Значения коэффициента скоростной чувствительности, представляющего важную информацию о процессах пластического течения, для исходного и ИПДК состояний были определены **в разделе 4.2**. В логарифмических осях были построены значения твёрдости при разных скоростях деформирования и аппроксимированы линейной функцией. Значение скоростной чувствительности твёрдости определялось как $m = d(\ln H)/d(\ln \dot{\epsilon}_{ind})$, т.е. угол наклона этой аппроксимирующей прямой. Значение скоростной чувствительности для исходного $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{22}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5\text{Dy}_1$ ОМС составляет 0.014, что близко к литературным значениям для циркониевых ОМС близкого химического состава, полученных методом наноиндентирования (Таблица 2). ИПДК при

температурах 20 и 150°C приводит к повышению значений скоростной чувствительности до значений 0.036 и 0.020, соответственно. Рост значений m в ОМС после ИПДК может быть объяснён большим вкладом термоактивированных процессов формирования и прохождения множества полос сдвига меньшего размера по сравнению с исходным состоянием. Это связано с большей неоднородностью структуры и большим свободным объёмом в ИПДК состоянии.

В разделе 4.3 на основе данных наноиндентирования были определены размеры зон сдвиговой трансформации циркониевого ОМС в исходном состоянии и после ИПДК. Согласно модели совместного сдвига [Johnson W. L. and Samwer K. // Phys.Rev.Lett. 2005], размер ЗСТ может быть определён по следующим формулам:

$$\Omega = \frac{kT}{C'mH},$$

$$C' = \frac{2R\zeta}{\sqrt{3}} \frac{G_0\gamma_C^2}{\tau_C} \left(1 - \frac{\tau_{CT}}{\tau_C}\right)^{1/2},$$

$$\frac{\tau_{CT}}{\tau_C} = 1 - \frac{0.016 T^{2/3}}{0.036 T_g}$$

В указанных формулах Ω – размер зоны сдвиговой трансформации, k – постоянная Больцмана, T – температура испытания, m – значение скоростной чувствительности, H – твёрдость, $R = 0.25$ и $\zeta = 3$ – константы, G_0 – модуль сдвига при температуре 0 К, γ_c^2 – среднее значение упругой деформации, τ_c – пороговое напряжение сдвига при температуре 0 К, τ_{CT} – пороговое напряжение сдвига при температуре испытаний T , T_g – температура стеклования. Таким образом, зная значения скоростной чувствительности и твёрдости, определённые методом наноиндентирования, и значение температуры стеклования можно определить размеры зон сдвиговой трансформации. Оценка размеров ЗСТ – минимальных молекулярных объёмов неупругих перестановок металлических стёкол, подвергнутых деформированию, имеет важное значение для понимания процессов пластического деформирования аморфных сплавов. Размер ЗСТ для исходного $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС составил 4.22 нм^3 , после ИПДК при температурах 20 и 150°C – 1.79 и 2.77 нм^3 , соответственно (Таблица 2). Таким образом, ИПДК приводит к уменьшению размеров ЗСТ, также понижается значение барьера потенциальной энергии активации ЗСТ, определяемое по формуле $W_0(T_g) = 4RG_{0Tg}\gamma_c^2\zeta\Omega$. Понижение значения барьера потенциальной энергии активации наряду с уменьшением размеров ЗСТ после ИПДК облегчает формирование и распространение множественных полос сдвига при наноиндентировании ОМС, подвергнутого ИПДК. Таким образом, происходит смена характера деформирования от неоднородного к более однородному. Это подтверждается отсутствием зубчатого течения на кривой наноиндентирования, и отсутствием, согласно СЭМ исследованиям, полос сдвига вблизи отпечатков индентора для ИПДК состояний.

Таблица 2. Значения скоростной чувствительности (m) и размеров ЗСТ для исходного $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС и состояний после ИПДК.

Материал	m	Размер ЗСТ, нм^3
Исходное ОМС	0.014	4.22
ИПДК при 20°C	0.036	1.79
ИПДК при 150°C	0.020	2.77

В главе 5, состоящей из трёх разделов и выводов, изложены результаты механических испытаний на растяжение и предлагаемого наноструктурного дизайна аморфных сплавов для повышения их механических свойств. **В разделе 5.1** представлены данные механических испытаний на растяжение исходного $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС и состояний после ИПДК (Рисунок 5). Напряжение разрушения составляет 1410, 250 и 1240 МПа для исходного состояния, и после ИПДК при 20 и 150°C , соответственно.

Образцы ОМС во всех состояниях при растяжении разрушились хрупко. Хотя при испытаниях на растяжение повышения пластичности в результате ИПДК обнаружено не было, фрактографический анализ, описанный **в разделе 5.2**, позволил установить изменения в характере поверхностей разрушения. На

поверхности разрушения исходного $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС наблюдается излом, близкий к ямочному с крупными глубокими гребнями отрыва (Рисунок 6а). Среднее расстояние между такими гребнями отрыва составляет около 5 мкм. Область между гребнями отрыва преимущественно не имеет заметного рельефа, скругленная, в форме чаши. Еще одной характерной особенностью поверхности разрушения исходного ОМС после растяжения является то, что на снимках СЭМ наблюдаются капли в вершинах гребней отрыва, которые сформировались в процессе локального нагрева и оплавления при растяжении. Несколько иная картина разрушения наблюдается для состояния $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС, подвергнутого ИПДК при температуре 20°C (Рисунок 6б).

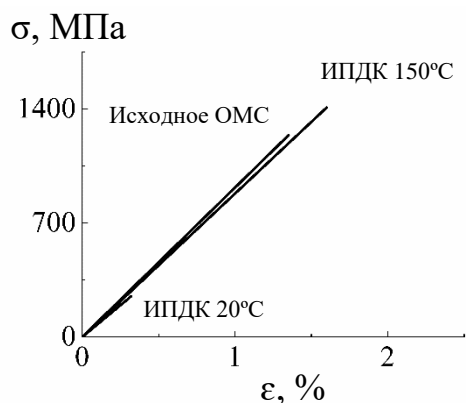


Рисунок 5. Диаграммы растяжения образцов $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС в исходном состоянии и после ИПДК при температуре 20 и 150°C.

разрушения образца $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС, подвергнутого ИПДК при температуре 20°C, стали более дисперсными. Можно предположить, что это свидетельствует о распределении локальной пластической деформации в области разрушения. Вид излома образцов ОМС, подвергнутого ИПДК температуре 150°C, отличается от вида изломов образцов ОМС, после ИПДК при температуре 20°C. Для образцов ОМС ИПДК 150°C можно выделить две характерные зоны разрушения. В первой области наблюдается венозный узор с крупными гребнями отрыва. Расстояние между гребнями отрыва составило от 10 до 15 мкм. В центральной части излома наблюдаются скорее ямочный излом. Так же наблюдаются характерные ямки правильной округлой формы (Рисунок 6в).

В разделе 5.3 описан предлагаемый наноструктурный дизайн аморфных сплавов для повышения их механических свойств. Типичные значения понижения плотности аморфных сплавов после предварительного деформирования методами прокатки, осадки составляют десятые доли процента. ИПДК же, как показали наши результаты, а также результаты зарубежных авторов [Xu Y. et al. Mater.Sci.Eng.A 2015], приводит к понижению плотности на несколько процентов. Это связано с формированием в аморфном сплаве повышенного свободного объема и полос сдвига. В $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС, подвергнутом ИПДК при 20 и 150°C, расстояние между полосами сдвига составило 20-50 нм. Такая высокая

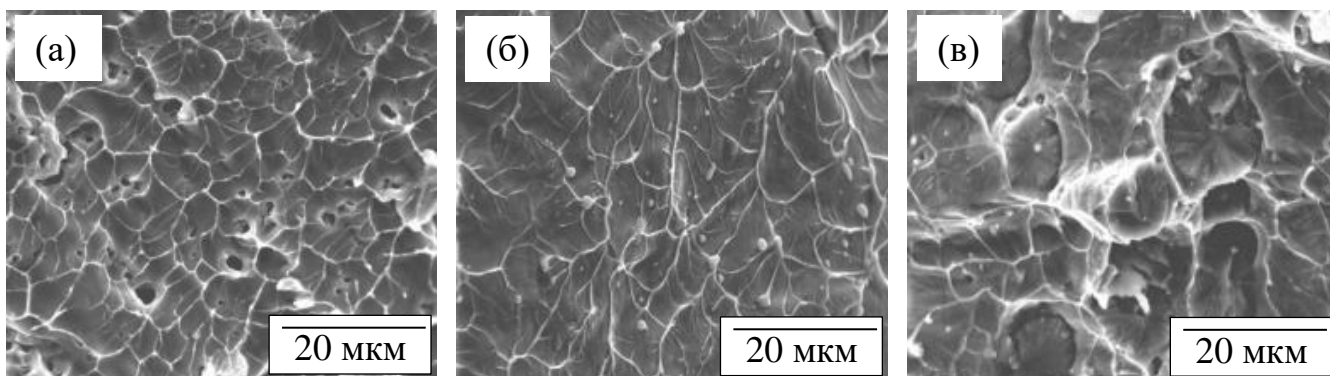


Рисунок 6. СЭМ снимки поверхности излома образца после растяжения: (а) исходного ОМС $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$, (б) ОМС $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$, подвергнутого ИПДК при температуре $20^{\circ}C$, (в) ОМС $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$, подвергнутого ИПДК при температуре $150^{\circ}C$.

плотность полос сдвига и повышенный свободный объем приближает аморфные сплавы, подвергнутые ИПДК, к структурному состоянию наностекло. Как говорилось ранее, наностёкла представляют собой класс некристаллических сплавов, в которых наноразмерные аморфные кластеры разделены границами повышенного свободного объёма. Плотность наностёкол на 10% ниже плотности аморфных сплавов того же химического состава. Для наностёкол уже наблюдали пластичность при растяжении на микрообразцах. Возможно, что путём подбора параметром ИПДК (пониженные температуры обработки, увеличенные степень деформации и давление), удастся получить аморфные структуры, приближающиеся по своим характеристикам пластичности к наностеклам.

ВЫВОДЫ

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. ИПДК приводит к формированию высокой плотности полос сдвига в объёмном металлическом стекле $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$.
2. Согласно прямым измерениям плотности, ИПДК при комнатной температуре и температуре $150^{\circ}C$ приводит к понижению плотности на 2.15 и 1%, соответственно, в сравнении с исходным состоянием, что свидетельствует об увеличении свободного объёма в ОМС.
3. Смещение положения аморфных гало рентгенограмм состояний ИПДК при комнатной температуре и температуре $150^{\circ}C$, увеличение значений уширений, понижение значений упругого модуля по данным наноиндентирования также свидетельствует об увеличении свободного объёма в $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС. Изменение величины свободного объёма, определённое по смещению положения первого аморфного гало, составляет порядка 2.13%, что согласуется с прямыми измерениями плотности.
4. ИПДК приводит к изменению характера кривой деформирования, полученной методом наноиндентирования – отсутствуют видимые в исходном состоянии скачки напряжения-деформации, что свидетельствует о смене характера деформирования: с локализованного на более однородное деформирование.

5. ИПДК при температурах 20 и 150°C приводит к росту значений скоростной чувствительности в 2.5 и 1.4 раза, соответственно, в сравнении со значением для исходного $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС.
6. Расчёты на основе модели совместного сдвига с использованием полученных значений скоростной чувствительности показывают, ИПДК при температурах 20 и 150°C приводит к понижению размеров ЗСТ от 4.2 нм³ в исходном состоянии до 1.8 и 2.8 нм³, соответственно. Понижение размеров ЗСТ наряду с понижением значений барьера потенциальной энергии активации также свидетельствует о смене характера деформирования на более однородное.
7. ИПДК $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ ОМС приводит к изменению вида поверхностей разрушения образцов при последующих механических испытаниях на растяжение. Наблюдаемое изменение говорит об изменении характера деформирования, об увеличении микропластичности в зоне разрушения при растяжении в образцах, подвергнутых предварительному ИПДК.
8. Полученные результаты указывают на перспективность работ по повышению вязкости аморфных сплавов путём применения метода ИПД, но требуются дальнейшие исследования влияния режимов ИПД-обработки и подбора исходного состояния аморфных сплавов на модификацию их структуры и свойств.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Список публикаций в журналах из перечня ВАК и в рецензируемых изданиях, входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science:

1. Gunderov D., Slesarenko V., Lukyanov A., Churakova A., Boltynjuk E., Pushin V., Ubyivovk E., Shelyakov A., Valiev R. Stability of an Amorphous TiCuNi Alloy Subjected to High-Pressure Torsion at Different temperatures // *Advanced Engineering Materials*, 2015. Vol. 17. №. 12. P. 1728-1732.
2. Boltynjuk E.V., Gunderov D.V., Ubyivovk E.V., Lukianov A.V., Kshumanev A.M., Bednarz A., Valiev R.Z. The structural properties of Zr-based bulk metallic glasses subjected to high pressure torsion at different temperatures // *AIP Conference Proceedings*, 2016. Vol. 1748.
3. Gunderov D.V., Boltynjuk E.V., Ubyivovk E.V., Churakova A.A., Lukyanov A.V., Raab A.G., Khasanova D.A., Churyumov, A.Y. Tensile fracture behavior of a Zr-based bulk metallic glass subjected to HPT // *Letters on Materials*, 2016. Vol. 6. №. 4. P. 322-326.
4. Korolev A.V., Kourov N.I., Pushin V.G., Gunderov D.V., Boltynjuk E.V., Ubyivovk E.V., Valiev R.Z. Paramagnetic susceptibility of the $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ metallic glass subjected to high-pressure torsion deformation // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017. Vol. 437. P. 67-71.
5. Ubyivovk E.V., Boltynjuk E.V., Gunderov D.V., Churakova A.A., Kilmametov A.R., Valiev R.Z. HPT-induced shear banding and nanoclustering in a TiNiCu amorphous alloy // *Materials Letters*, 2017. Vol. 209. P. 327-329.
6. Гундеров Д.В., Чуракова А.А., Лукьянов А.В., Болтынюк Е.В., Убыйвовк Е.В., Замула Ю.С., Батыршин Э.С., Хасанова Д.А., Заманова Г.И. Микроструктура и

нанорельеф аморфного сплава Ti-Ni-Cu, подвергнутого интенсивной пластической деформации // Вестник Башкирского университета. 2017. Т. 22. № 4. С. 940-945.

7. Boltynjuk E.V., Gunderov D.V., Ubyivovk E.V., Monclús M.A., Yang L.W., Molina-Aldareguia J.M., Tyurin A.I., Kilmametov A.R., Churakova A.A., Churyumov A.Y., Valiev R.Z. Enhanced strain rate sensitivity of Zr-based bulk metallic glasses subjected to high pressure torsion // Journal of Alloys and Compounds, 2018. Vol. 747. P. 595-602.

Список публикаций в других изданиях и тезисах конференций:

8. Гундеров Д.В., Чуракова А.А., Лукьянов А.В., Прокофьев Е.А., Болтынюк Е.В., Кшуманев А.М., Пономарёва В.В., Шайхутдинова Л.Н., Хасанова Д.А. Особенности трансформации аморфной структуры в сплаве Ti50Ni25Cu25 при воздействии интенсивной пластической деформации кручением при температуре 20 и 150°C // «Нефтегазовые технологии и новые материалы. Проблемы и решения» Сборник научных трудов. Уфа, 2015. С. 371-380.

9. Болтынюк Е.В., Гундеров Д.В., Убыйвовк Е.В., Чуракова А.А., Чурюмов А.Ю., Валиев Р.З. Эволюция структуры и свойств объёмных аморфных сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации кручением // «Многофункциональные конструкционные материалы нового поколения» Сборник статей. Сер. "Фундаментальные проблемы современного материаловедения". Под общей редакцией В.Е. Громова. Новокузнецк, 2015. С. 249-257.

10. Гундеров Д.В., Болтынюк Е.В., Убыйвовк Е.В., Чуракова А.А., Лукьянов А.В., Прокофьев Е.А., Кшуманев А.М., Рерих С.И., Пономарева В.В., Мулюков В.Ф., Хасанова Д.А. Структура и микротвердость аморфного сплава на основе Zr, подвергнутого ИПД и отжигу // «Нефтегазовые технологии и новые материалы. Проблемы и решения» Сборник научных трудов. Уфа, 2016. С. 382-389.

11. Болтынюк Е.В., Гундеров Д.В., Убыйвовк Е.В., Monclús M.A., Чурюмов А.Ю., Валиев Р.З. Исследование методом наноиндентирования механического поведения подвергнутого ИПДК аморфного сплава Zr62Cu22Al10Fe5Dy1 // «VI всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи» Сборник материалов. 2016. С. 310-311.