

*На правах рукописи*



**Бабичева Рита Исмагиловна**

**ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛАХ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Специальность 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

**АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук**

Уфа - 2025

Работа выполнена в ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий»

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор,  
**Дмитриев Сергей Владимирович**

Официальные оппоненты: **Маслов Михаил Михайлович**,  
 доктор физико-математических наук, доцент,  
 «Институт лазерных и плазменных технологий»  
 ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский  
 ядерный университет «МИФИ», заведующий ка-  
 федрой

**Полетаев Геннадий Михайлович**,  
 доктор физико-математических наук, профессор,  
 ФГБОУ ВО «Алтайский государственный техни-  
 ческий университет им. И.И. Ползунова», веду-  
 щий научный сотрудник

**Маркидонов Артем Владимирович**,  
 доктор физико-математических наук, доцент,  
 «Кузбасский гуманитарно-педагогический инсти-  
 тут» ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный  
 университет», заведующий кафедрой

Ведущая организация:  
 ФГБУН «Федеральный исследовательский центр  
 химической физики им. Н.Н. Семенова» РАН

Защита состоится « 26 » декабря 2025 г. в 10:00 часов на заседании дис-  
 сертационного совета 24.2.479.14 на базе Федерального бюджетного образова-  
 тельного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и  
 технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфим-  
 ский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан « » 2025 г.

Ученый секретарь  
 диссертационного совета

Бобрук Е.В.

## Введение

**Актуальность диссертационной работы.** Наноматериалы вызывают все больший интерес в научном сообществе благодаря их специфическим, уникальным свойствам, которые обусловлены размерным фактором. Усилия исследователей в последние десятилетия направлены на раскрытие потенциала новых видов наноматериалов для их применения в нанотехнологиях. Размер металлических объемных нанокристаллических (НК) материалов может быть макроскопическим во всех трёх измерениях, однако они включают в себя наноразмерные структурные элементы, например, нанозерна или наночастицы. Присутствие таких элементов может существенно менять свойства материала, что показано во многих научных трудах, например, в работах Валиева, Александрова и др.

Дефекты кристаллической решётки оказывают непосредственное влияние на деформационные процессы, протекающие в материалах. Большое влияние на свойства материалов оказывают планарные дефекты – границы раздела фаз или границы зерен (ГЗ). В металлических материалах с НК структурой в отличие от крупнокристаллических аналогов, существует плотная сетка ГЗ. Еще в 1984 году японский исследователь Ватанабэ ввел понятие инженерии ГЗ, которая подразумевает поиск путей повышения комплекса свойств материалов путем управления структурой границ. Помимо геометрических характеристик границ (малоугловые, большеугловые, специальные, неравновесные и т.д.) можно варьировать их химический состав посредством введения или устраниния сегрегаций различных элементов, что было предложено Раабе с соавторами в 2013 году. Было показано, что различные методы термомеханической обработки металлов позволяют воздействовать на свойства ГЗ, в том числе, контролировать появление зернограничных (ЗГ) сегрегаций, которые, однако, могут оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на такие свойства материала, как прочность, пластичность, устойчивость к коррозии, температуры фазовых переходов и др.

В металлических материалах помимо ГЗ могут возникать межфазные границы, например, при наличии наночастиц в матрице, которые могут существенно влиять на прочностные и функциональные свойства сплавов. В микроэлектронике широко применяются слоистые структуры, где могут контактировать материалы с различным типом химической связи. Возникает необходимость

определения прочностных и других свойств межфазных границ с учетом влияния различных факторов – температуры, механических напряжений, наличия пор и т. п..

Существенную помощь в изучении границ раздела и их влияния на свойства сплавов и гетероструктур, оказывают методы атомистического моделирования. Наиболее точный метод первопринципного моделирования дает исключительно полезную информацию, но рассматривает лишь статические задачи для небольшого числа атомов. Молекулярная динамика (МД) является мощным вычислительным методом, применяемым для моделирования веществ на атомарном уровне и позволяющим получать подробную информацию о взаимодействии и движении атомов системы. МД помогает понять и предсказать макроскопические свойства, тем самым дополняя знания, полученные из экспериментов. В настоящее время МД моделирование используется для решения сложных задач в таких областях передовых исследований, как разработка конструкционных и функциональных наноматериалов, материалов для медицинского применения, слоистых материалов, используемых в наноэлектронике, и во многих других направлениях.

По сочетанию таких параметров как рассматриваемые объем вещества и временной интервал, метод МД, возможно, является наиболее эффективным среди методов атомистического моделирования при изучении структуры и свойств наноматериалов, а также для оценки их применимости в нанотехнологиях. В связи с этим, исследование методом МД структуры и свойств НК материалов **является актуальной и важной задачей**, решение которой позволяет сократить финансовые и временные затраты на разработку новых перспективных материалов.

**Цель работы:** Методом молекулярной динамики изучить влияние границ зерен и межфазных границ на деформацию и механические свойства НК сплавов Al и высокоэнтропийных сплавов (ВЭСов), на особенности мартенситных превращений (МП) в НК сплавах NiTi, а также на прочностные свойства неметаллических слоистых гетероструктур.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи:**

1. Исследовать деформационное поведение и механические свойства НК сплавов Al с ЗГ сегрегациями различных элементов. Дать рекоменда-

- ции по выбору примесных элементов, ЗГ сегрегации которых оказывают положительное влияние на свойства НК сплавов Al.
2. Оценить вклад дислокационного скольжения и зернограничного проскальзывания (ЗГП) в механическое растворение ЗГ сегрегаций Zr в процессе интенсивной пластической деформации (ИПД) НК сплава Al-Zr.
  3. С помощью комбинированного моделирования методами МД и Монте-Карло (МК) исследовать влияние ближнего порядка и ЗГ сегрегаций на прочность НК ВЭСа Кантора с добавкой Al.
  4. Объяснить эволюцию дефектной структуры и прочностные свойства различных ВЭСов Кантора системы Co-Cr-Fe-Ni путем расчета энергии дефекта упаковки (ЭДУ).

5. Изучить вопрос влияния химического состава на процесс атомного упорядочения в НК ВЭСах TiNbVZr, TaTiNbZr, HfNbTiZr, а также в ВЭСах системы Nb-Ta-Hf-Zr и Cr-Co-Ni.
6. Рассмотреть вопрос влияния сетки Г3 в НК ВЭСах системы Nb-Ta-Hf-Zr на возможность формирования ЗГ сегрегаций и нанокластеров, а также повышать прочность сплавов.
7. Оценить вклад нанокогерентных частиц в упрочнение НК эквиатомных ВЭСов TiNbVZr, TaTiNbZr и HfNbTiZr, а также НК ВЭСов системы Nb-Ta-Hf-Zr.
8. Определить влияние типа Г3, а также ЗГ сегрегаций атомов Ni или Ti на температуры МП в НК сплавах с памятью формы на основе NiTi.
9. Исследовать влияние Г3 и межфазных границ на механизмы деформации и разрушения слоистых наноструктур на основе Si.

**Научная и практическая ценность** работы состоит в систематическом исследовании влияния структурных особенностей некоторых типичных представителей объемных НК материалов на их механические и физические свойства. Например, закономерности, полученные при исследовании связи между структурой Г3 и свойствами НК металлов и сплавов дают возможность раскрыть потенциал инженерии Г3 для повышения свойств таких материалов. Помимо этого, в работе затрагиваются вопросы влияния дислокационной структуры, фазовых превращений и упорядочения на свойства металлов и сплавов. Например, была показана возможность упрочнения НК ВЭСов путем модификации

их химического состава и, как следствие, формирования упорядоченных кластеров, тормозящих дислокационное скольжение. Показано влияние температуры и наличия пор на механизмы деформации и разрушения слоистыхnanoструктур на основе кремния и аморфного нитрида кремния. Полученные методом МД результаты представляют не только научный интерес, но обладают и практической ценностью, поскольку они могут быть полезны при разработке новых перспективных НК материалов, используемых в различных отраслях, например, в авиационной и автомобильной промышленностях, медицине и наноэлектронике.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Установлена связь геометрии ГЗ и типа ЗГ сегрегаций с механизмами деформации и механическими свойствами НК Al. Как правило, примеси с меньшим или почти таким же атомным радиусом, как у матричного элемента, упрочняют, а примеси большего размера охрупчивают ГЗ.
2. По сравнению с ЗГП, дислокационный механизм деформации вносит больший вклад в механическое растворение труднорастворимых компонент при ИПД.
3. Ближний порядок в НК многокомпонентных сплавах способствует стабилизации мелкозернистой структуры за счет торможения дислокационного скольжения на упорядоченных кластерах.
4. Структура ГЗ, размер примесей, а также энталпия смешения компонент сплава определяют возможность формирования ЗГ сегрегаций и интерметаллидных частиц, существенно повышающих механические свойства НК ВЭСов.
5. При исследовании мартенситных превращений в НК сплавах NiTi доказано, что геометрия ГЗ и их химический состав сильно влияют на температуры фазовых переходов.
6. При комнатной температуре наблюдается хрупкое разрушение бислойной нанопленки «кремний/аморфный нитрид кремния» по межфазной границе, а при 600 К вязкое разрушение в аморфной фазе.

**Научная новизна работы состоит в следующем:**

1. На основе вычисления потенциалов охрупчивания для атомов замещения (Fe, Co, Ti, Mg или Pb) в ГЗ Al, впервые показано, что примеси с меньшим или почти таким же атомным радиусом, как у матричного

элемента, упрочняют, а примеси большего размера охрупчивают ГЗ. Определено, что среди рассмотренных элементов, Со является лучшим для упрочнения ГЗ НК бинарных Al сплавов.

2. Впервые, с использованием МД, проведен систематический анализ влияния ЗГ сегрегаций различных элементов (Fe, Со, Ti, Mg или Pb) на деформационное поведение НК Al сплавов. Обнаружено, что сегрегации тормозят миграцию ГЗ и ЗГП, способствуя упрочнению Al. Среди рассмотренных элементов Со является наиболее перспективным для упрочнения НК структуры.
3. Методом МД впервые доказано, что дислокационное скольжение при ИПД вносит больший вклад в механическое растворение атомов ЗГ сегрегаций, чем ЗГП.
4. МД моделирование впервые использовано для выявления элементов, формирующих ЗГ сегрегации и кластеры с упорядоченной структурой в ВЭСах CoCrFeNi и Al(8ат.%)–CoCrFeNi, а также для изучения влияния этих структурных элементов на прочность сплавов. Показано, что сегрегация атомов Al и Cr в ГЗ и присутствие кластеров Fe<sub>3</sub>Al способствует увеличению предела текучести.
5. Впервые с использованием МД показано, что снижение содержания Fe и Cr в НК сплавах системы Cr–Fe–Co–Ni приводит к увеличению ЭДУ и, как следствие, предела текучести. Кроме того доказано, что стабильность дислокационной структуры, в частности дефектов упаковки (ДУ), определяется энергией их образования.
6. С использованием сочетания методов МД и МК впервые удалось установить корреляцию между химическим составом и упорядочением в НК сплавах системы Cr–Co–Ni; увеличение содержания атомов, участвующих в кластеризации, в частности атомов Cr и Со для пары Cr–Co и атомов Ni для пары Ni–Ni, подавляет тенденцию к формированию соответствующих упорядоченных кластеров.
7. Анализ влияния упорядочения в бикристаллах ВЭСов TiNbVZr, TaTiNbZr и HfNbTiZr на их деформационное поведение выявил упрочняющее действие кластеров, обогащённых атомами Nb, которые тормозят дислокационное скольжение. В отличие от двух других сплавов, в

- TaTiNbZr такие кластеры не формируются; в данном случае, атомы Nb сегрегируют вдоль границ крупных кластеров атомов Ta.
8. Методом МД установлено, что температуры мартенситных превращений в НК сплавах на основе NiTi сильно зависят от химического состава и геометрии Г3; впервые обнаружено, что присутствие в структуре ЗГ сегрегаций атомов Ti, и особенно Ni, существенно подавляют мартенситное превращение, при этом в отсутствии сегрегаций, фазовый переход в NiTi с Г3 кручения наступает значительно позднее, чем в образце с Г3 наклона.
  9. Показано, что деформация бислойной нанопленки «кремний/аморфный нитрид кремния» при растяжении перпендикулярно границе раздела фаз зависит от температуры; при температуре 300 К наблюдается хрупкое разрушение вдоль межфазной границы, а при повышении температуры до 600 К прочность на разрыв снижается на 20%, при этом происходит вязкое разрушение в аморфном слое.
  10. При сдвиговом нагружении бислойной нанопленки «кремний/аморфный нитрид кремния» пластическое течение осуществляется за счет перестроения атомов в аморфном слое нитрида кремния и межфазного проскальзывания. Наличие пор в границе и повышение температуры снижают критические напряжения, необходимые для межфазного проскальзывания.
- Апробация работы.** Результаты исследований представлены на следующих российских и международных конференциях: International Congress «The 9th Ultra-Steel Workshop», 20-21 июля 2005, Tsukuba, Japan; Всероссийская молодежная научная конференция «Мавлютовские чтения», 30-31 октября 2007 г., УГАТУ, г. Уфа; Всероссийская школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании», 30 октября – 3 ноября 2007 г., БГУ, г. Уфа; Открытая школа-конференция стран СНГ «УМЗНМ-2008» (4-9 августа 2008); X Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах», Барнаул, 8-11 сентября 2008; Третья всероссийская конференция по наноматериалам НАНО 2009, Екатеринбург, 20-24 апреля 2009; Третья международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (DFMN-2009), 12-15 октября 2009, г. Москва; 13-й международный симпозиум

ум «Упорядочение в минералах и сплавах» 9-15 сентября 2010 г., Ростов-на-Дону - пос. Лоо, Россия; XIX Петербургские чтения по проблемам прочности, 13-15 апреля 2010, г. Санкт-Петербург; Шестнадцатая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-16, г. Волгоград, 22-29 апреля 2010 г; Открытая школа-конференция стран СНГ «УМЗНМ-2010», 11-15 октября, г. Уфа; 6-ая международная конференция «Фазовые превращения и прочность кристаллов», г Черноголовка, 16-19 ноября 2010 г; Всероссийская конференция с элементами научной школы для студентов, аспирантов и молодых ученых «Приборное и научно-методическое обеспечение исследований и разработок в области микро- и наноэлектроники», 22-24 ноября 2010 года, г. Уфа; The 5th International Conference on Nanomaterials by Severe Plastic Deformation (NanoSPD5), March 21 - 25, 2011, Nanjing, China; Семнадцатая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-17), 25 марта-1 апреля 2011 г., г. Екатеринбург; Студенческая научно-практическая конференция по физике, 21 апреля 2011, БГУ, г. Уфа; II Международная научная конференция «Инновационная деятельность предприятий по исследованию, обработке и получению современных материалов и сплавов», 24-25 ноября 2011, г. Орск; 52 Международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности 4-8 июня 2012, г. Уфа; Открытая школа-конференция стран СНГ «УМЗНМ-2012», 8-12 октября, г. Уфа; Открытая школа-конференция стран СНГ «УМЗНМ-2014», 6-10 октября, г. Уфа; The 12th International Conference on Superplasticity in Advanced Materials (ICSAM-2015), Tokyo (Япония); Открытая школа-конференция стран СНГ «УМЗНМ-2016», 3-7 октября, г. Уфа; International Conference on Fatigue Damage of Structural Materials XI, 18-24 September 2016, Hyannis, MS (США); Открытая школа-конференция стран СНГ «УМЗНМ-2018», 1-5 октября, г. Уфа; Открытая школа-конференция стран СНГ «УМЗНМ-2022», 3-7 октября, г. Уфа; International Conference on Advances in Structural Alloys and Their Manufacturing (ASATM), 10-13 January 2023, Nanyang Technological University (Сингапур).

**Личный вклад автора работы.** Постановка задач и целей диссертационного исследования, определение подходов к их решению, проведение исследований методом атомистического моделирования, интерпретация и анализ полученных результатов и формулировка выводов были выполнены лично автором, либо при ее непосредственном участии. Автор принимала активное уча-

стие в подготовке всех научных публикаций и докладов конференций по теме диссертации.

**Достоверность результатов** диссертационной работы основана на использовании апробированных методик атомистического моделирования, аттестованных методов анализа численных данных, а также обеспечивается внутренней непротиворечивостью полученных результатов моделирования и их согласием с имеющимися в литературе теоретическими и экспериментальными данными. При моделировании уделялось внимание важным техническим аспектам, таким как выбор временного шага интегрирования уравнений движения, постановке начальных и граничных условий, достижению равновесия в процессе релаксации и т. п.

**Публикации.** По теме диссертационной работы опубликовано 47 статей в журналах из перечня изданий ВАК РФ (в том числе 9 по специальности 2.6.6 – Нанотехнологии и наноматериалы) и/или входящих в базы данных Web of Science и/или Scopus (из них 35 в журналах первого и второго квартиля) и 14 в российских журналах, переводные версии которых индексируются в Web of Science.

**Объем и структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав и заключения. Диссертационная работа изложена на 286 страницах машинописного текста, включает 132 рисунка и 9 таблиц. Список литературы содержит 289 наименования.

## Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность исследуемой проблемы, сформулированы цель и задачи диссертационной работы, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проводится литературный обзор, посвященный моделированию методом МД, как методу исследования наноматериалов, включая объемные и двумерные НК материалы. Читателя знакомят с основными принципами метода, его преимуществами и недостатками в сравнении с другими подходами атомистического моделирования. Дается классификация и краткое описание свойств наноматериалов. Очерчен передовой край исследований, посвященных МД моделированию бездефектных и дефектных структур различных металлических НК материалов, таких как Al сплавы, ВЭСы, сплавы с эффектом памяти формы и др. Уделено внимание инженерии Г3 как методу повышения свойств объемных НК материалов. Также кратко рассмотрено использование МД для изучения металлических и неметаллических двумерных графеноподобных структур, в частности, в решении вопросов применимости таких структур в качестве мембран для очистки воды от загрязнений и растворенных солей. На основе литературного обзора делается вывод о необходимости изучения современных наноматериалов с помощью метода МД и существовании открытых проблем, решение которых важно для развития нанотехнологий.

Вторая глава является самой большой в диссертации и посвящена МД исследованию НК чистого Al и его сплавов. Прежде всего акцент делается на изучении влияния ЗГ сегрегаций на деформационное поведение, в частности, развитие дислокационной структуры, прочностные характеристики, механизмы деформации. Также затрагиваются вопросы усталостного поведения таких материалов и механического растворения сегрегирующего компонента при интенсивной пластической деформации (ИПД). Моделирование здесь и далее проводится с использованием свободно распространяемого программного пакета классической молекулярной динамики LAMMPS.

В первом разделе главы представлены результаты моделирования малой сдвиговой пластической деформации (до  $\gamma_{xy}=0,06$ ) НК Al сплавов с примесными атомами X (где X может быть Fe, Co, Ti, Mg или Pb), а также расчет энергии ЗГ сегрегаций  $\Delta E_b$  и потенциала охрупчивания  $\Delta E$  для каждого из рассмат-

риемых сегрегирующих элементов. Первый параметр определяет тенденцию элемента к формированию сегрегаций по Г3, в то время как второй параметр, согласно термодинамической теории Райса и Ванга, демонстрирует способность примесного компонента упрочнять Г3.

Сдвиговая деформация при 300 К проводится на кубической МД модели, содержащей около 100 наноразмерных зерен. Расчет энергий осуществляется на бикристаллических моделях, включающих Г3 кручения или наклона с различными значениями  $\Sigma$ . При этом энергии вычислялись для примесных атомов в различных атомных позициях рассматриваемой Г3 (рис. 1).

Потенциал охрупчивания  $\Delta E$  определяется как разность между энергией ЗГ сегрегации  $\Delta E_b$  и соответствующей энергией поверхностной сегрегации  $\Delta E_s$ , т. е.  $\Delta E = \Delta E_b - \Delta E_s$ . Энергия ЗГ сегрегации  $\Delta E_b$  для системы Al с примесным атомом  $X$  в Г3 определяется как

$$\Delta E_b = (E^{Al} - E^{X+Al}) - (E_G^{Al} - E_G^{X+Al}), \quad (1)$$

где  $E^{Al}$  и  $E^{X+Al}$  обозначают полную энергию монокристаллической системы Al, не содержащей дефектов, и той же системы, но с примесным атомом  $X$ , соответственно; в то время как  $E_G^{Al}$  и  $E_G^{X+Al}$  это полные энергии поликристаллической системы Al без примеси и с примесным атомом  $X$  в Г3, соответственно. Отрицательное (положительное) значение  $\Delta E_b$  указывает на то, что атом примеси предпочитает находиться в Г3 (внутри зерна).

Энергия поверхностной сегрегации определяется как

$$\Delta E_s = (E^{Al} - E^{X+Al}) - (E_F^{Al} - E_F^{X+Al}), \quad (2)$$

где  $E_F^{Al}$  – полная энергия системы Al (моно- или поликристаллической) со свободной поверхностью, а  $E_F^{X+Al}$  – полная энергия системы с одним атомом матрицы на поверхности, замещенным примесным атомом  $X$ .

Для бикристаллов Al с примесными атомами Fe, Co и Ti в границах кручения потенциал охрупчивания  $\Delta E$  отрицателен для всех атомных позиций в Г3. Однако для бикристаллов Al с атомами Mg в большинстве позиций и атомами Pb во всех позициях  $\Delta E$  положителен. С учетом атомных размеров рассмотренных примесных элементов, делается вывод, что для Г3 кручения примесные атомы с меньшим или почти таким же радиусом, как у матричного

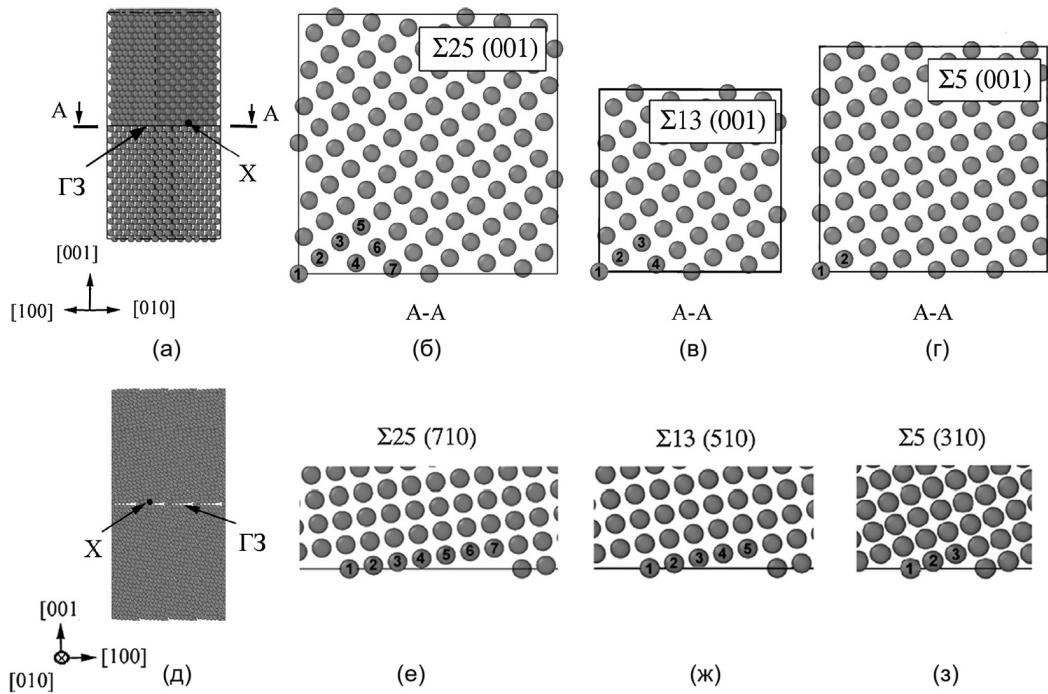


Рис. 1 — (а) Бикристалл Al с примесным атомом  $X$  в границе кручения (б)  $\Sigma 25$ , (в)  $\Sigma 13$  и (г)  $\Sigma 5$  с нумерацией положений атомов замещения. (д) Бикристалл Al с примесным атомом  $X$  в Г3 наклона. Позиции атомов замещения в Г3 наклона (е)  $\Sigma 25$ , (ж)  $\Sigma 13$  и (з)  $\Sigma 5$ .

элемента Al, упрочняют Г3, а с большим атомным радиусом уменьшают силу сцепления зерен по границе.

Таким образом, примесные атомы Fe или Co в границах кручения оказывают положительное влияние на прочность Г3, так как обе энергии  $\Delta E$  и  $\Delta E_b$  в большинстве положений в Г3 отрицательны. Напротив, примесные атомы Pb в таких границах оказывают сильное отрицательное влияние на прочность Г3, поскольку  $\Delta E$  всегда положителен, хотя значение  $\Delta E_b$  остается отрицательным.

Для примесных атомов в Г3 наклона выявлено, что, в отличие от остальных рассмотренных элементов, атомы Co могут оказывать положительное воздействие на прочность Г3, т.к. эти атомы имеют тенденцию находиться в Г3 наклона и упрочнять их, поскольку обе энергии  $\Delta E$  и  $\Delta E_b$  отрицательны.

Результаты расчетов энергий  $\Delta E$  и  $\Delta E_b$  и моделирования малой деформации находятся в согласии. Оба подхода показали, что сегрегации атомов Co в Г3 оказывают заметное положительное влияние на прочность Г3 Al, а атомы Pb - отрицательное. Анализ деформированной структуры показал, что атомы

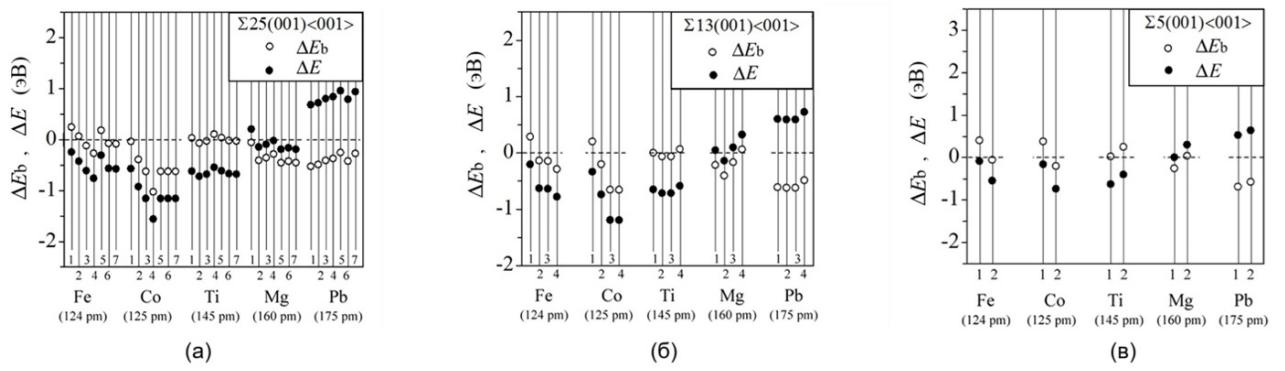


Рис. 2 — Энергия ЗГ сегрегаций  $\Delta E_b$  и потенциал охрупчивания  $\Delta E$  для рассматриваемых примесей замещения в различных положениях следующих ГЗ кручения: (а)  $\Sigma 25$ , (б)  $\Sigma 13$  и (в)  $\Sigma 5$ . По оси абсцисс указано положение каждого примесного атома в ГЗ согласно рис. 1 (б-г), а также его атомный радиус.

Co, Mg и Pb остаются в ГЗ НК сплавов Al, а атомы Ti и Fe — нет. Это также следует из расчетов энергии ЗГ сегрегаций.

Вторая часть главы посвящена изучению влияния ЗГ сегрегаций на механизмы деформации НК Al сплавов в процессе сдвиговой деформации при комнатной температуре. Рассматриваются две бинарные системы (Al-10,2 ат.%Co и Al-10,2 ат.%Mg) с легирующим элементом, распределенным либо вдоль ГЗ, либо случайным образом в виде растворенного элемента, в сравнении с чистым Al. Для сопоставления результатов, деформация сплавов проводится на двух различных МД моделях, кубической расчетной ячейке, содержащей около 100 нанозерен, и бикристаллах с ГЗ наклона.

В целом механизмы деформации, выявленные для бикристаллов, хорошо согласуются с результатами, полученными для НК материалов. Было обнаружено, что дислокационное скольжение вносит незначительный вклад в деформацию всех пяти исследованных материалов. Добавка Mg в ГЗ приводит к полному подавлению миграции ГЗ, и деформация осуществляется преимущественно за счет ЗГП, в то время как в остальных рассмотренных материалах наряду с ЗГП наблюдается миграция ГЗ. Отмечено при этом, что в системе Al со случаем распределением Co деформация структуры происходит в том числе за счет существенной аморфизации структуры вблизи ГЗ.

Независимо от типа распределения в сплаве, влияние добавки Mg на деформационную кривую Al незначительно. С другой стороны, легирование Co оказывает существенное воздействие, причем этот эффект зависит от типа рас-

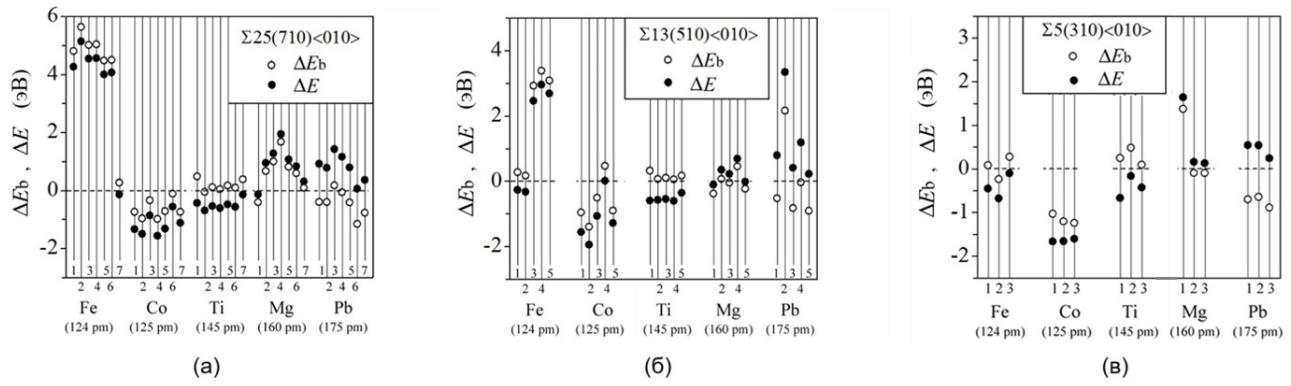


Рис. 3 – Энергия ЗГ сегрегаций  $\Delta E_b$  и потенциал охрупчивания  $\Delta E$  для рассматриваемых примесей замещения в различных положениях следующих ГЗ наклона: (а)  $\Sigma 25(710)$ , (б)  $\Sigma 13(510)$  и (в)  $\Sigma 5(310)$ . По оси абсцисс указаны положения примесного атома в ГЗ согласно рис. 1 (е-з), а также его атомный радиус.

пределения атомов Со в сплаве; Со в ГЗ приводит к упрочнению материала, в то время как в случае случайного распределения, кривая деформации лежит значительно ниже, чем для чистого Al.

В третьей части главы анализируется влияние ЗГ сегрегаций на модули упругости НК бинарных сплавов Al. Для сравнения приводятся результаты для случая, когда атомы примесных элементов распределены случайным образом, т. е. для твердых растворов.

Обнаружено, что существует четкая тенденция, когда  $E$  и  $\mu$  (модули Юнга и сдвига) уменьшаются с увеличением атомных радиусов легирующих элементов. Этот принцип работает как для ЗГ сегрегаций, так и для твердых растворов. Однако распределение легирующего элемента в сплавах оказывает заметное влияние на их модули упругости (рис. 4). Расчет функций радиального распределения для пар Al-X, где X может быть Fe, Co, Ti, Mg или Pb, подтвердил, что результаты, представленные на рис. 4, отражают корреляцию между атомным радиусом легирующего элемента и жесткостью материала.

Вклад ГЗ в модули упругости был оценен путем измерения модулей для поликристаллических агрегатов по приближению Войта-Реусса-Хилла, которое не учитывает наличие ГЗ. Полученные результаты выявили значительное влияние ГЗ на упругое поведение сплавов и объяснили эффект снижения модуля упругости большой объемной долей ГЗ в НК структурах.

Далее в работе показано, что модуль сдвига  $\mu$  уменьшается с ростом температуры, при этом  $\mu$  сплава Al-Pb демонстрирует наибольшую температурную чувствительность среди рассмотренных систем.

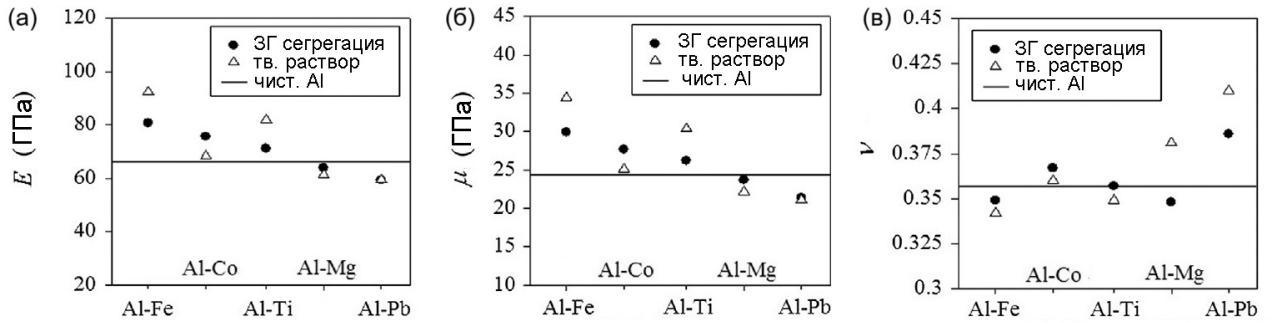


Рис. 4 — Константы упругости при 0 К для НК Al сплавов (символы) с легирующими элементами в ГЗ (точки) или в виде твердого раствора (треугольники) в сравнении с соответствующими значениями для чистого Al (горизонтальные линии): (а) модуль Юнга  $E$ , (б) модуль сдвига  $\mu$  и (в) коэффициент Пуассона  $\nu$ . На (а-в) сплавы упорядочены по возрастанию атомных радиусов легирующих элементов. Здесь Ti имеет радиус, близкий к радиусу Al.

В четвертой части главы описаны результаты моделирования циклической деформации бикристаллов чистого Al и Al с ЗГ сегрегацией Со или Ti и нанотрещиной (рис. 5 а,б). Для ускорения развития разрушения в процессе моделирования максимальное напряжение  $\sigma_{max}$  при каждом последующем цикле увеличивали на 20 МПа (рис. 5 в).

В чистом Al скорость роста трещины при циклировании бикристаллов выше, чем в бикристаллах Al-Co и Al-Ti (рис. 6 а). В случае бикристалла Al-Co длина трещины практически не меняется при циклировании. В отличие от чистого Al, бикристаллы с ЗГ сегрегацией не демонстрируют резкого изменения размера трещины в процессе циклирования. Аналогично ведут себя и кривые максимального раскрытия трещин (рис. 6 б). В случае бикристалла Al-Co, как и для длины трещины, образец не демонстрирует существенных изменений в величине раскрытия трещины. Что касается бикристалла Al-Ti, то максимальная величина раскрытия трещины постепенно увеличивается, но наклон кривой значительно меньше, чем для чистого Al.

Было обнаружено, что число дислокаций Шокли в бикристаллах Al-Co и Al-Ti практически не меняется с увеличением числа циклов, в отличие от чисто-

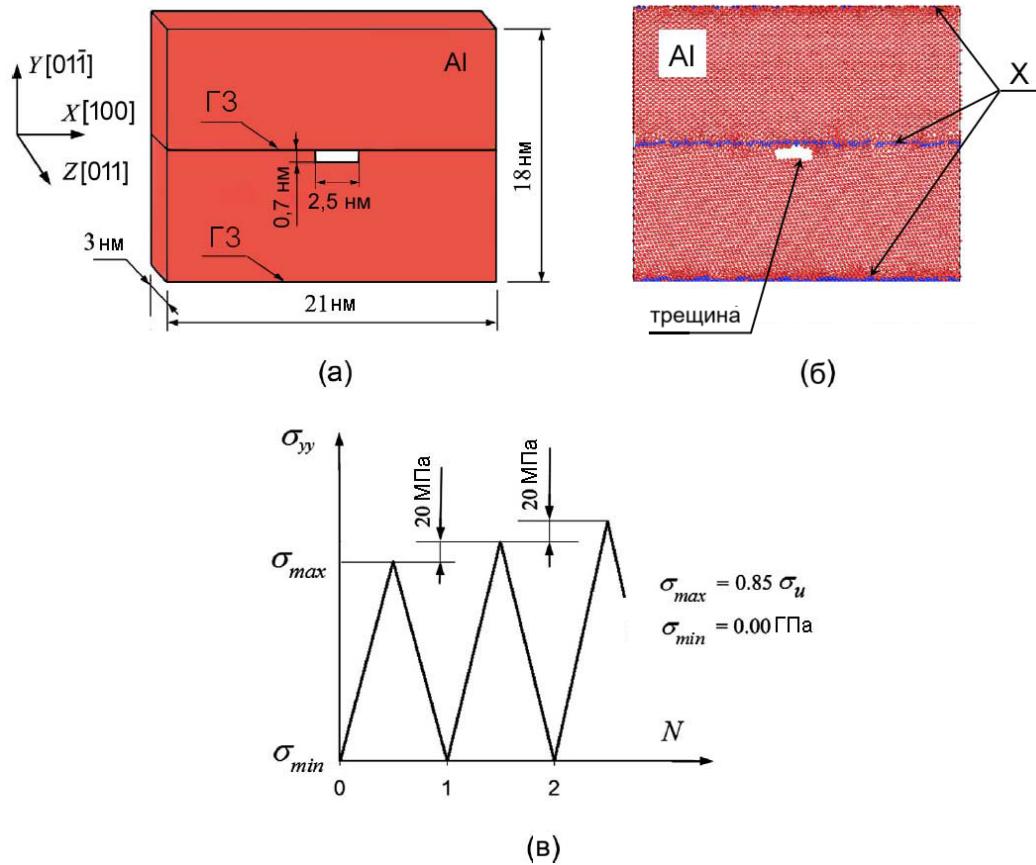


Рис. 5 — (а) МД-модель. На (б) приведена соответствующая вычислительная ячейка бикристалла Al-X (X может быть Со или Ti) после релаксации при 300 К в течение 10 пс. Атомы Al показаны красным цветом, атомы X, сегрегированные в ГЗ наклона — синим. На (в) показана схема циклического нагружения бикристаллов с постепенно возрастающей амплитудой нагрузки.

го Al, где их число резко уменьшается. Однако поликристаллические материалы, устойчивые к циклическому нагружению, должны обеспечивать постоянно высокую дислокационную активность в процессе циклирования. Снижение дислокационной активности должно компенсироваться увеличением роли аккомодационных процессов, таких как ЗГП, миграция ГЗ, вращение зерен и т.д., аналогичных тем, которые наблюдаются в НК материалах.

В последней части главы рассматривается вопрос возможности механического растворения ЗГ сегрегаций Zr при ИПД НК Al. Исследовались чистый Al и сплав Al-3 ат.%Zr с атомами Zr, расположенными вдоль ГЗ. Были построены два вида расчетных ячеек в виде параллелепипедов. Они отличаются ориентацией ГЗ наклонна по отношению к направлению сдвига. В одной из моделей плоскости ГЗ перпендикулярны направлению сдвига, то есть вертикальны

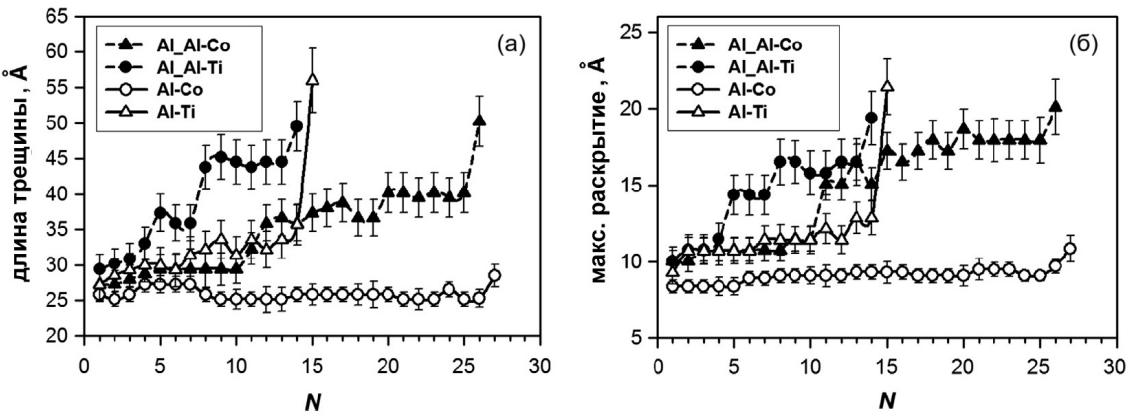


Рис. 6 — Длина трещины (а) и максимальное раскрытие трещины (б) в зависимости от числа циклов  $N$ .

(ВГЗ), а во второй параллельны, то есть горизонтальны (ГГЗ). Рассмотрено влияние не только ориентации ГЗ относительно приложенной нагрузки, но также размерный эффект и влияние скорости деформации.

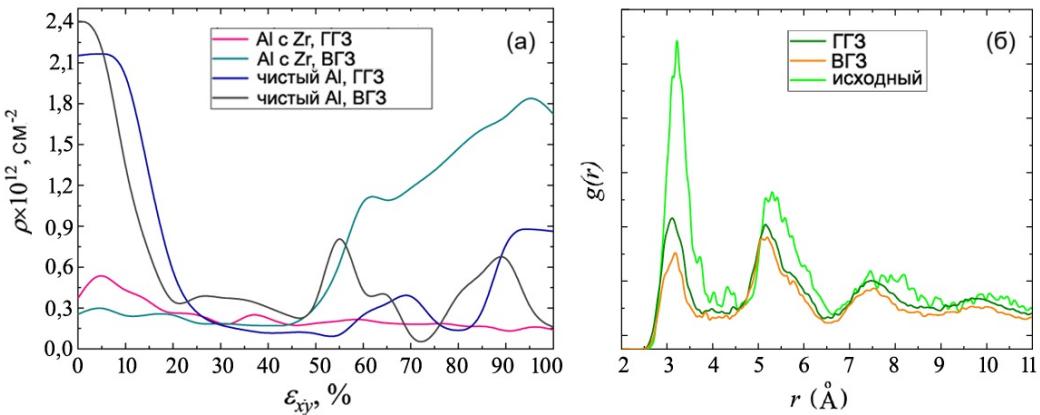


Рис. 7 — (а) Эволюция плотности дислокаций в образцах ВГЗ и ГГЗ чистого Al и сплава Al-3ат.%Zr при  $\dot{\varepsilon}_{xy} = 10^8$  с<sup>-1</sup>. (б) ФПР для атомов Zr в моделях ВГЗ и ГГЗ сплава Al до и после сдвиговой деформации.

Анализ эволюции структуры в процессе деформации показал существенное различие в механизмах деформации. В случае образца ГГЗ, основным механизмом деформации выступает ЗГП, в то время как в образце ВГЗ аккомодация деформации происходит путем активного дислокационного скольжения. Поэтому в образце ВГЗ, в отличие от ГГЗ, в процессе деформации наблюдается увеличение плотности дислокаций, что связано с образованием дефектов упаковки и генерацией дислокаций несоответствия на их границах (рис. 7 а). Сравнение функций радиального распределения (ФРР) для атомов Zr сплава в начале и конце деформации выявило признаки механического растворения Zr.

При этом такое поведение более выражено для случая ВГЗ (рис. 7 б). Такое различие было объяснено тем, что основным механизмом деформации в ГГЗ является ЗГП, когда атомы Zr преимущественно остаются в ГЗ. В случае же ВГЗ существенный вклад в деформацию вносят дислокации, что приводит к лучшему растворению Zr в матрице Al.

В третьей главе приводятся результаты исследования влияния ближнего порядка и формирования ЗГ сегрегаций в ВЭСе Кантора CoCrFeNi с добавлением Al на его деформационное поведение и прочностные характеристики при сдвиговой деформации. Используются методы Монте-Карло (МК) и МД. Во второй части главы методом МД выявляются механизмы упрочнения ВЭСов Cr-Fe-Co-Ni на основе вычисления энергии дефекта упаковки (ЭДУ).

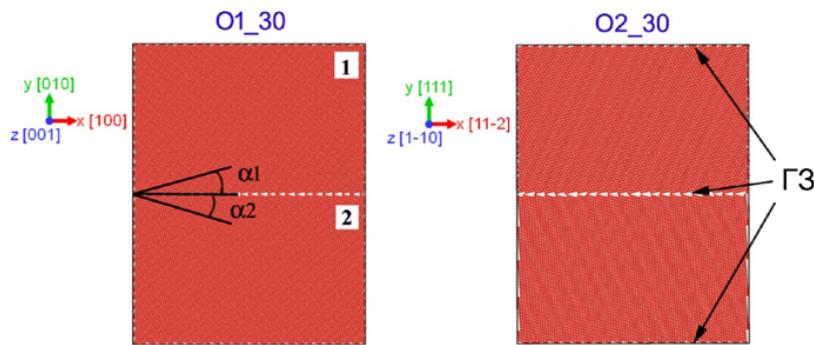


Рис. 8 — Вычислительные ячейки O1\_30 и O2\_30, использованные для МК/МД моделирования ВЭСов Cr-Fe-Co-Ni .

Для получения стабильных структур с локальным упорядочением и возможной ЗГ сегрегацией, проводится гибридное МК/МД моделирование при 300 К для ВЭСов двух различных составов, а именно, четырехкомпонентного эквиатомного CoCrFeNi и Al(8ат.%)–CoCrFeNi, обозначаемых в работе как M1r и M2r, соответственно. Для этого осуществляется термализация методом МД с одновременной перетасовкой атомов путем применения подхода МК для минимизации энергии системы. Сплавы, полученные в результате такой релаксации, обозначены, соответственно, как M1 и M2. В последующем выполняется МД моделирование процесса сдвиговой деформации при 300 К на моделях сплавов, полученных в результате МК/МД релаксации.

Для изучения влияния геометрии ГЗ моделирование проводятся на бикристаллах с симметричными и несимметричными ГЗ наклона, обозначаемыми как O1 и O2 (рис. 8), соответственно. Для каждой из этих моделей рассматриваются два различных угла разориентации  $\theta$  между зернами 1 и 2,  $\theta=30^\circ$  ( $\alpha_1=+15^\circ$ ,

$\alpha_2=-15^\circ$ ) и  $\theta=70^\circ$  ( $\alpha_1=+35^\circ$ ,  $\alpha_2=-35^\circ$ ). Всего получается четыре различных бикристалла, обозначаемых как O1\_30, O2\_30, O1\_70 и O2\_70.

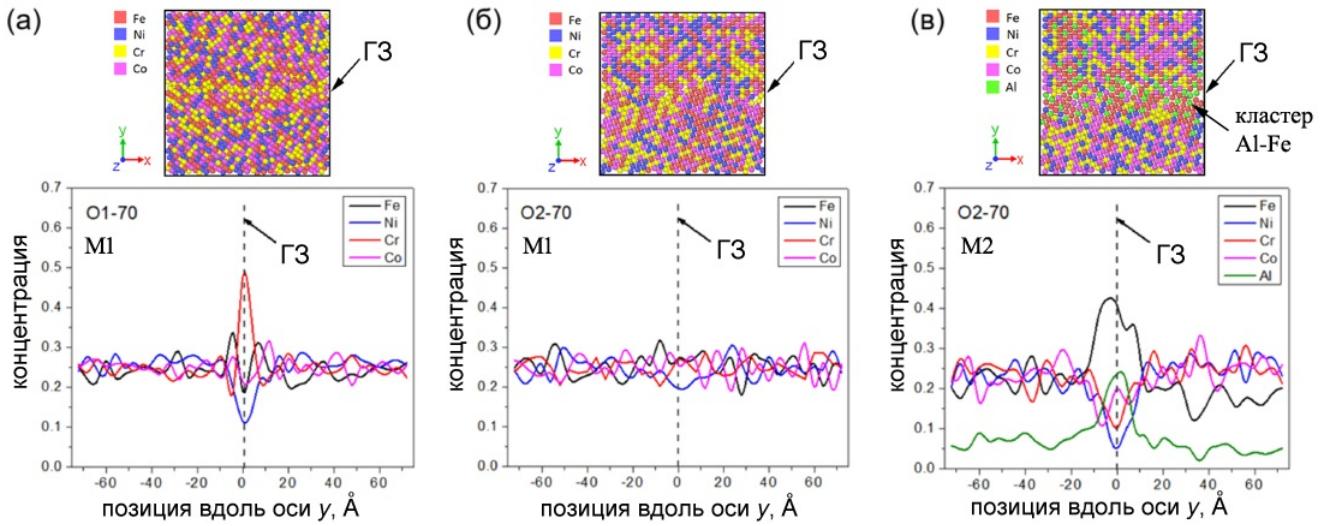


Рис. 9 — Профили состава M1 для (а) O1\_70, (б) O2\_70 и M2 для (в) O2\_70 вдоль оси  $y$  после МК/МД релаксации. Результаты приведены только для трех из восьми исследованных образцов. Положение центральной ГЗ (при  $y = 0\text{ \AA}$ ) показано вертикальной пунктирной линией. Над каждым профилем состава приведена соответствующая атомная структура возле центральной ГЗ.

Анализ структуры, полученной после релаксации материалов M1r и M2r, показал, что ВЭС без Al демонстрирует сегрегацию атомов Cr в ГЗ, при этом происходит заметное обеднение ГЗ атомами Ni для обоих бикристаллов O1 (рис. 9 а). Однако эта тенденция не наблюдается для бикристаллов O2, особенно при  $\theta=70^\circ$  (рис. 9 б). В случае ВЭСа с Al сегрегация атомов Cr в ГЗ полностью подавлена, в то время как атомы Al активно сегрегируют в ГЗ. Это явление характерно для всех бикристаллов, включая O2\_70 (рис. 9 в). Также обнаружено, что в сплаве с добавкой Al в процессе релаксации формируются кластеры с упорядоченной структурой Al-Fe. Степень упорядочения различных пар элементов после МК/МД процедуры оценивается с помощью вычисления параметров Уоррена-Каули (WCP).

Далее в работе обсуждаются движущие силы, формирующей ЗГ сегрегации. Одна из движущих сил формирования ЗГ сегрегаций связана с тем, что радиус атомов Al имеет наибольший атомный радиус среди составляющих элементов сплава, что создает значительные искажения решетки, стимулируя атомы Al к сегрегации в ГЗ. При этом в ВЭСе без Al происходит сегрегация второго по величине элемента, а именно Cr. Вторым важнейшим параметром,

Таблица 1 — Предельные значения сдвигового напряжения и сдвиговой деформации для рассматриваемых материалов

Материал	O1_30		O2_30		O1_70		O2_70	
	$\tau_0$ , ГПа	$\gamma_0$						
M1	2,753	0,034	1,961	0,034	2,267	0,048	4,827	0,048
M2	3,739	0,050	1,805	0,040	3,953	0,108	5,349	0,062
M3	2,236	0,036	0,957	0,026	2,839	0,076	2,132	0,034

определяющим способность элемента к образованию кластеров и сегрегаций в ГЗ, является энталпия смешения элементов сплава. Так, в отличие от соединений Al-Co, Al-Ni и Al-Cr, для которых энталпия смешения положительна, Al-Fe имеет отрицательное значение энталпии смешения (-4,824 кДж/моль), что отмечается в работе Фаркаса и Каро (2020 г.). Этим объясняется сильная тенденция к упорядочению атомов Al и Fe как внутри зерен, так и вблизи ГЗ. Наряду с этими факторами, свободный объем ГЗ после релаксации бикристаллов также определяет способность к формированию сегрегаций в ГЗ. Было обнаружено, что свободный объем ГЗ в O2\_70 самый невысокий, что объясняет низкую тенденцию к образованию ЗГ сегрегаций.

Сравнение кривых сдвиговой деформации для материалов M1 (M2) и M1r (M2r) показало, что локальное упорядочение и формирование сегрегаций в ГЗ приводит к увеличению предела текучести. Эта разница менее очевидна, когда релаксация не приводит к образованию ЗГ сегрегаций, что характерно для образца O2\_70 сплава M1. При этом для трех из четырех различных бикристаллических конфигураций, а именно O1\_30 (a), O1\_70 (c) и O2\_70 (d), после релаксации M2 демонстрирует самый высокий предел текучести среди трех рассмотренных сплавов (табл. 1).

Расчет энергии ГЗ до и после релаксации сплавов показал, что формирование ЗГ сегрегаций приводит к уменьшению энергии и стабилизации ГЗ. Поэтому в образцах без ЗГ сегрегаций пластическая деформация начинается раньше, а критическое напряжение, необходимое для начала пластического течения, в таких материалах ниже.

Далее для выяснения влияния упорядоченных кластеров Fe<sub>3</sub>Al на прочность сплава была рассчитана энергия обобщенного дефекта упаковки  $\gamma_{GSF}$  для ВЭСов со случайным распределением атомов (M1r и M2r) и для соединения Fe<sub>3</sub>Al, имеющего две различные конфигурации, а именно L1<sub>2</sub> и D0<sub>22</sub> (рис. 10).

Полученные значения ЭДУ  $\gamma_{\text{ISF}}$  для Fe<sub>3</sub>Al и ВЭСов указывают на то, что формирование упорядоченных кластеров увеличивает ЭДУ ВЭСа.

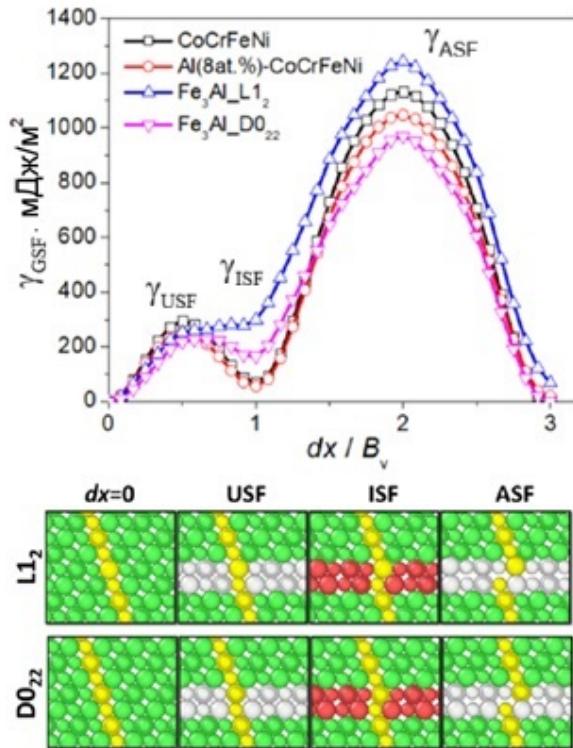


Рис. 10 — На нижней панели показаны структуры кластеров Fe<sub>3</sub>Al L1<sub>2</sub>- и D0<sub>22</sub>-типа для расчета энергии образования дефекта упаковки  $\gamma_{\text{USF}}$ , энергии стабильного дефекта упаковки  $\gamma_{\text{ISF}}$  и энергии выровненного дефекта упаковки  $\gamma_{\text{ASF}}$ . На верхней панели приведены зависимости энергии обобщенного дефекта упаковки  $\gamma_{\text{GSF}}$  для Fe<sub>3</sub>Al L1<sub>2</sub>- и D0<sub>22</sub>-типа, а также ВЭСов CoCrFeNi и Al(8 ат.%) -CoCrFeNi со случайным распределением атомов от смещения  $dx$ , нормированного на соответствующий вектор Бюргерса  $B_v$  частичной дислокации Шокли.

Таким образом делается заключение, что благодаря эффекту стабилизации ГЗ за счет формирования ЗГ сегрегаций как атомов Al, так и атомов Cr, ЗГП тормозится, приводя к увеличению предела текучести при сдвиговой деформации. Этому также способствует увеличение ЭДУ сплава за счет формирования кластеров Fe<sub>3</sub>Al.

Во второй части главы на основе расчета ЭДУ даются рекомендации по выбору оптимального состава сплава системы Cr-Fe-Co-Ni для достижения высокого предела текучести  $\sigma_y$ . Было показано, что увеличение содержания Cr и Fe, по сравнению с эквиатомным составом, уменьшает  $\gamma_{\text{GSF}}$ , в то время как в случае Co и Ni наблюдается противоположная тенденция. Выявлена линейная кор-

реляция между энергией образования дефекта упаковки  $\gamma_{\text{USF}}$  и  $\sigma_y$  (рис. 11 а). Показано, что вычисление ЭДУ методом МД помогает предсказывать эволюцию структуры в процессе деформации и выбирать оптимальный состав НК ВЭСов

Далее приводятся результаты комбинированного моделирование методами МД и МК по нахождению корреляции между химическим составом и упорядочением в сплавах системы Cr-Co-Ni. Путем расчета параметров WCP обнаружено, что увеличение содержания атомов, участвующих в кластеризации, в частности атомов Ni, подавляет тенденцию к образованию упорядоченных кластеров (рис. 11 б).

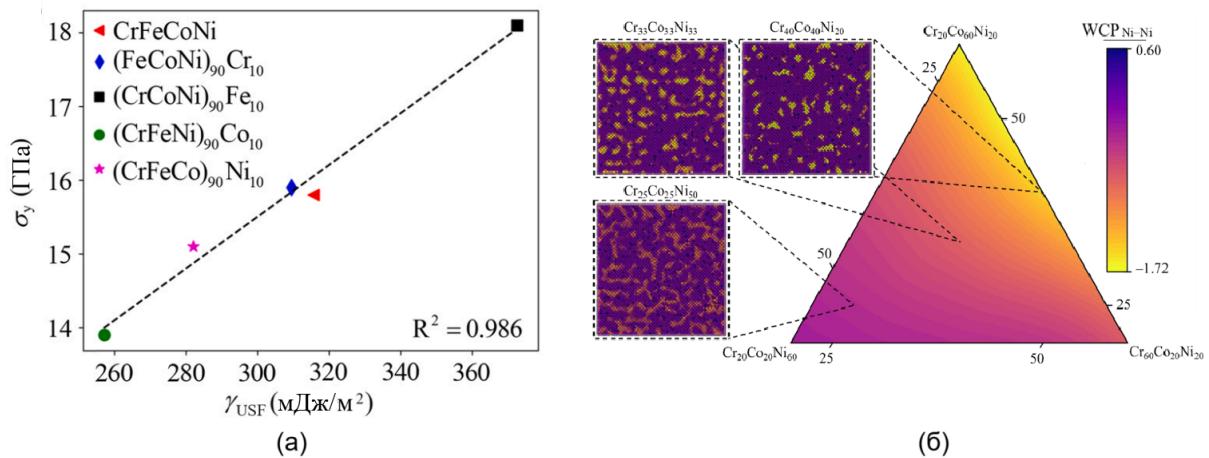


Рис. 11 — (а) Взаимосвязь между  $\sigma_y$  и энергией, необходимой для введения внутреннего дефекта упаковки,  $\gamma_{\text{USF}}$  и (б) влияние химического состава на степень упорядочения в сплавах системы Cr-Co-Ni.

В четвертой главе описаны результаты исследования влияния ГЭ и химического состава на атомное упорядочение и прочность жаропрочных НК ВЭСов.

В первой части главы изучается упорядочение в эквиатомных ВЭСах TiNbVZr, TaTiNbZr и HfNbTiZr, а также их деформационное поведение при растяжении. Расчетные ячейки моделирования представляют собой бикристаллы с ГЭ наклона  $\Sigma 3(1\bar{1}2)[110]$  (рис. 12 а). Результаты, полученные для структур, релаксированных комбинированным методом МК и МД, сравниваются с нерелаксированными аналогами, имеющими случайное распределение атомов.

Обнаружено, что упорядоченные кластеры Nb в ВЭСах TiNbVZr и HfNbTiZr (рис. 12 б) задерживают скольжение дислокаций и формирование деформационных двойников, тем самым способствуя повышению предела теку-

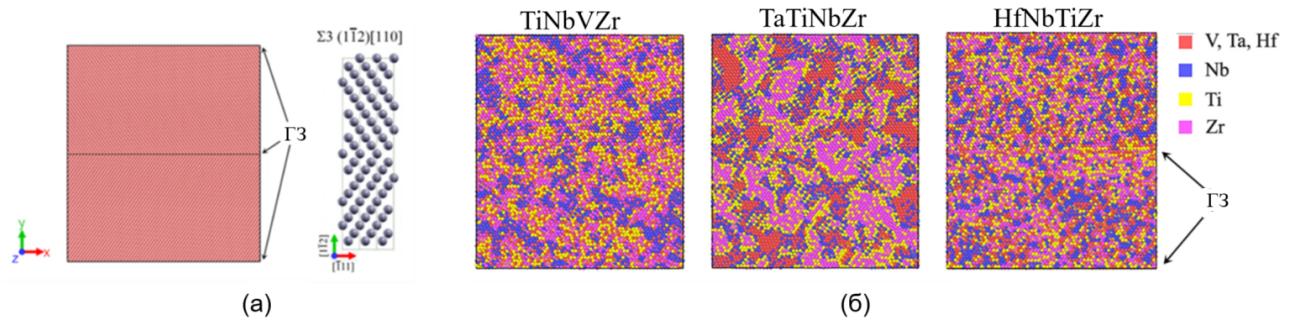


Рис. 12 — (а) МД расчетная ячейка; (б) распределение атомов в структурах ВЭСов после релаксации методами МК и МД.

части. В то же время их отсутствие вблизи ГЗ ZrTiNbHf облегчает зарождение дефектов у границ. В ВЭСе ZrTiNbTa кластеры Nb не формируются, а области, обогащенные атомами Zr, облегчают пластическое течение.

Вторая часть главы посвящена ВЭСам системы Nb-Ta-Hf-Zr. С помощью моделирования методами МД и МК изучается влияние химического состава и сетки ГЗ на ближний порядок. Сравниваются результаты, полученные для монокристаллических и НК расчетных моделей. Кроме того, в разделе проводится анализ влияния атомного упорядочения на деформацию НК ВЭСов  $(NbTa)_{50}$ -Hf<sub>25</sub>-Zr<sub>25</sub>,  $(NbTa)_{90}$ -Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>5</sub>,  $(NbTa)_{50}$ -Hf<sub>45</sub>-Zr<sub>5</sub> и  $(NbTa)_{50}$ -Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>45</sub>, подвергнутых высокотемпературному (1000 К) одноосному растяжению.

Как и в предыдущей главе показано, что степень упорядочения двух элементов сплава зависит от их содержания в материале; с уменьшением их концентрации, склонность к образованию межатомных связей между ними возрастает. Наряду с некоторыми конгломератами, образованными исключительно атомами Nb, Ta, Hf или Zr, в результате релаксации структуры сплавов происходит формирование когерентных нанокластеров ZrHf и NbTa с решеткой B2.

Наличие плотной сетки ГЗ может существенно влиять на процесс упорядочения. Показано, что в результате релаксации структуры сплавов, атомы Hf и Zr сегрегируют в ГЗ, что ведет к росту концентрации Ta внутри зерен. Типы элементов, сегрегирующих в ГЗ, определяются различием в атомных размерах и химическим сродством.

Далее описываются результаты МД-моделирования растяжения упорядоченных и неупорядоченных НК ВЭСов. Показано, что ближний порядок упрочняет сплавы, повышая предел текучести, что особенно ярко выражено для эквиватомного состава и сплава  $(NbTa)_{50}$ -Hf<sub>45</sub>-Zr<sub>5</sub>. Последнее объясняется образо-

ванием ЗГ сегрегаций и обогащением зерен атомами Та, выступающим стабилизатором ОЦК структуры. Это тормозит фазовое превращение ОЦК в ГПУ и зарождение дислокаций, приводя к повышению прочности.

В разделе также изучается вопрос влияния когерентных наночастиц NbTa на прочность ВЭСов. Обнаружено, что такие частицы могут приводить к дополнительному упрочнению сплавов. Механизм упрочнения объясняется тем, что при растяжении материал нагружается неоднородно; частицы испытывают более высокие напряжения, чем окружающая их матрица (рис. 13), т. е. происходит частичное снятие нагрузки с последней.

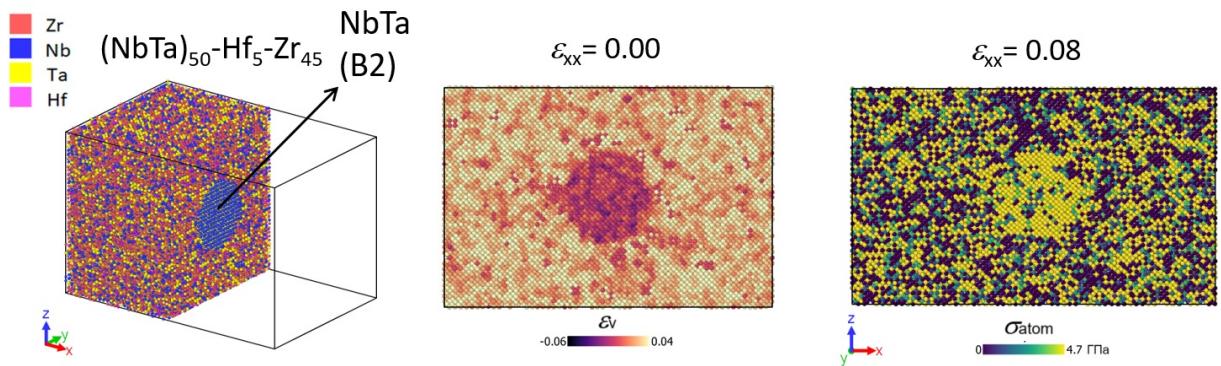


Рис. 13 — МД-модель монокристаллического сплава  $(\text{NbTa})_{50}-\text{Hf}_5-\text{Zr}_{45}$  со сферической частицей NbTa в центре (слева). Для визуализации частицы образец показан в разрезе. Далее слева направо приведены распределения объемной деформации и напряжений на атом до растяжения образца и при

$$\varepsilon_{xx} = 0,08, \text{ соответственно.}$$

В пятой главе установлена связь между структурой ГЗ в НК материалах с памятью формы и особенностями МП.

В первой части главы исследуется влияние химического состава симметричной ГЗ наклона  $\Sigma 25(710)<010>$  бикристалла NiTi на температуры фазовых переходов при МП в процессе охлаждения и нагрева. Рассматриваются три различных материала, а именно NiTi без примесей и бикристаллы NiTi с включением атомов Ni или Ti, введенных путем замещения атомов в области ГЗ.

Было выявлено, что в рассмотренном интервале температур энергия систем с сегрегациями выше, чем у бикристалла без включений, при этом для материала с ЗГ сегрегацией Ni петля гистерезиса, связанная с МП, гораздо более узкая и находится при более низких температурах (рис. 14 а). Полученные результаты свидетельствуют о том, что ЗГ сегрегации, особенно атомов

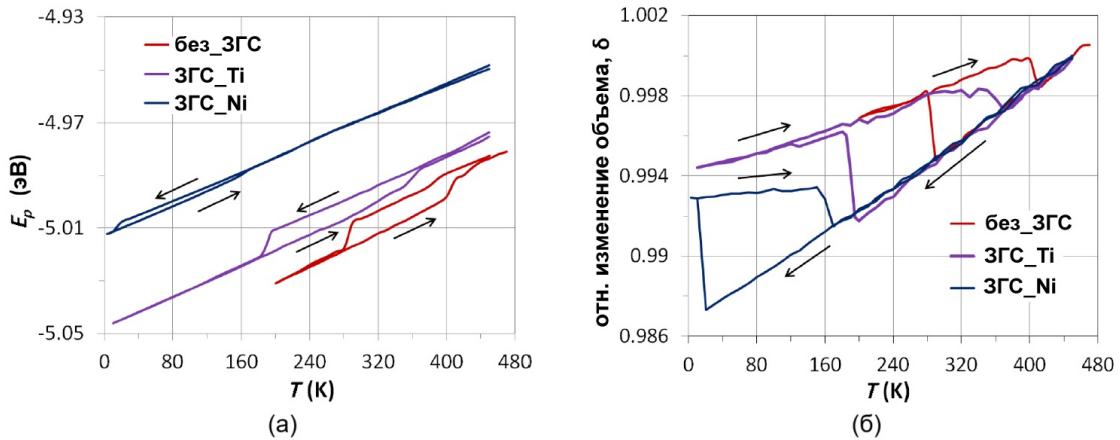


Рис. 14 — (а) Потенциальная энергия на атом и (б) относительное изменение объема в зависимости от температуры для трех рассмотренных моделей. Модели без сегрегаций, с ЗГ сегрегацией Ni и Ti обозначены, соответственно, как без\_ЗГС, ЗГС\_Ni или ЗГС\_Ti. Стрелками показано направление изменения температуры.

Ni, сильно подавляют МП. Показано, что изменение объема при МП  $\delta$  для эквиватомного материала составляет  $\sim 0,03\%$ , что согласуется с литературными данными, а для структур с ЗГ сегрегацией Ti и Ni  $\sim 0,04\%$  и  $\sim 0,06\%$ , соответственно. Для бикристалла с сегрегацией Ni ожидаемое значение дилатации в  $\sim 0,08\%$  не достигнуто, т.к. материал не переходит полностью в мартенсит B19' даже при  $T=10$  К.

Анализ структуры показал, что перераспределение атомов Ti в процессе предварительной релаксации создает в ГЗ тонкую пленку, в то время как атомы Ni в ГЗ формируют аморфный слой. Делается вывод, что сегрегации Ti и Ni сильно тормозят МП (переход фазы B2 в B19') из-за пластической аккомодации и уменьшения упругих напряжений вблизи ГЗ, что особенно выражено при формировании аморфного слоя. Это приводит к отсутствию мест зарождения мартенсита вблизи ГЗ.

Во второй части главы исследуется влияние геометрии ГЗ на особенности МП в бикристаллах NiTi. Для этого сравниваются эффекты от введения ГЗ наклона  $\Sigma 25(710)<010>$  и кручения  $\Sigma 25(001)<001>$ .

Из зависимостей потенциальной энергии бикристаллов от температуры было обнаружено, что в случае образца с ГЗ кручения оба превращения, прямое (ПМП) с образованием фазы B19' и обратное (ОМП) в фазу B2, протекают при значительно более низких температурах.

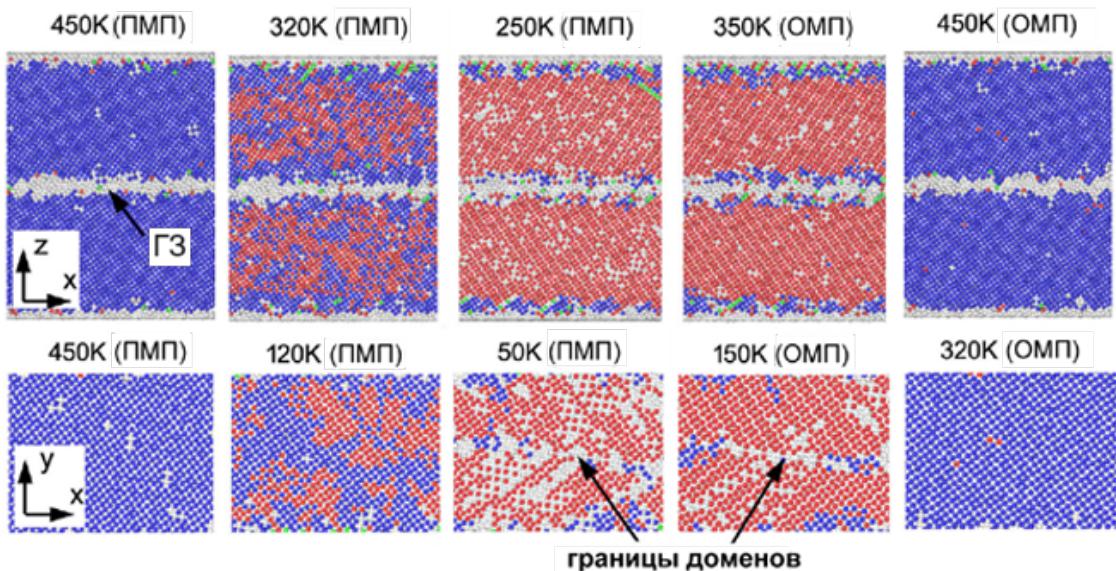


Рис. 15 — Фрагменты структуры бикристаллов. Синие атомы представляют аустенитную фазу B2, в то время как красные атомы могут принадлежать либо к промежуточной фазе, либо к фазе B19'. Области, выделенные серым цветом, соответствуют неупорядоченной структуре. Верхний ряд относится к срезу ячейки с Г3 наклона, а нижний ряд - к срезу бикристалла с Г3 кручения.

Далее в работе проводится анализ изменения фазового состава и линейных размеров бикристаллов в процессе их охлаждения и нагрева. Анизотропное расширение бикристаллов при МП было объяснено образованием предпочтительных мартенситных вариантов, формирование которых определяется внутренними напряжениями в аустенитном состоянии. Анализ структуры выявил, что, в отличие от случая Г3 наклона, образование фазы B19' в бикристалле с Г3 кручения сопровождается формированием в пределах одного зерна различных вариантов мартенсита, разделенных доменными границами (рис. 15).

Делается заключение, что МП в бикристаллах с Г3 кручения подавлено из-за низких напряжений, создаваемых винтовыми дислокациями границ, в то время как поля напряжений от дефектов в Г3 наклона облегчают зарождение мартенсита.

В заключительной шестой главе анализируется влияние границ раздела и температуры на деформационные механизмы и характер разрушения бикристаллической пленки Si и нанопленки, образованной слоями кристаллического Si и аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (a- $\text{Si}_3\text{N}_4$ ).

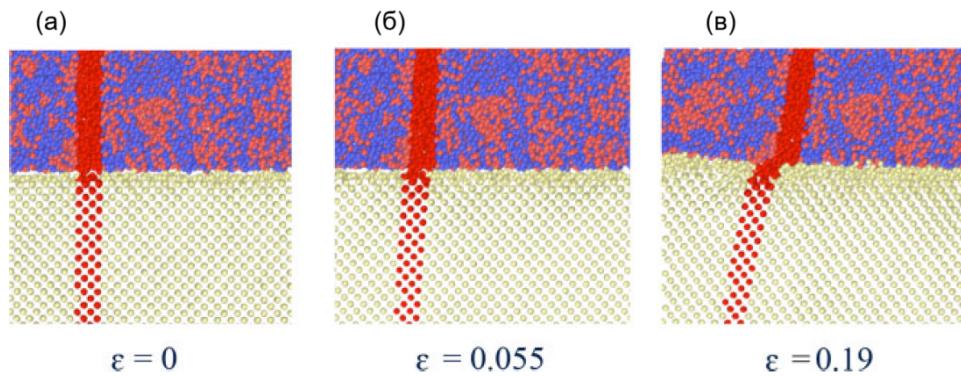


Рис. 16 — Атомная структура Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при деформации сдвига (а)  $\varepsilon = 0,000$ , (б)  $\varepsilon = 0,055$  и (в)  $\varepsilon = 0,190$  в процессе сдвигового нагружения образца в плоскости  $xy$  при 300 К. Вертикальная полоса атомов мечены красным цветом введена для иллюстрации процесса деформации.

В первой части сравнивается деформационное поведение при растяжении бикристаллов Si с ГЗ наклона  $\Sigma 25(710)[010]$  или ГЗ кручения  $\Sigma 25(001)[001]$ . Показано, что при комнатной температуре (300 К) оба образца деформируются упруго, и разрушаются вязким образом путем испускания полосы сдвига с ГЗ. Повышение температуры до 600 К снижает как жесткость, так и прочность нанопленок, но не влияет на механизм разрушения.

Далее описаны результаты исследования бислойной нанопленки Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Показано, что при растяжении образцов перпендикулярно плоскости межфазной границы повышение температуры до 600 К меняет механизм разрушения от хрупкого к вязкому. В первом случае разрушение происходит вдоль границы раздела, а во втором внутри аморфной фазы.

Далее описаны соответствующие результаты для случая, когда к образцам прикладывается сдвиговая нагрузка. Сообщается, что деформация образцов осуществляется в три этапа. Вслед за упругой деформацией наступает стадия пластического течения аморфной фазы a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, после которой снятие напряжений происходит за счет межфазного проскальзывания (рис. 16). Повышение температуры деформирования с 300 К до 600 К уменьшает критическое напряжение, необходимое для проскальзывания.

### Выводы по диссертационной работе

1. Вычислены потенциал охрупчивания  $\Delta E$  и энергия ЗГ сегрегаций для различных элементов (Fe, Co, Ti, Mg или Pb) в ГЗ кручения и наклона Al. Обнаружено, что существует зависимость  $\Delta E$  от размера примесно-

го атома; атомы с меньшим или почти таким же радиусом, как у матричного элемента, упрочняют ГЗ, а с большим – охрупчивают. Например, Со оказывает заметное упрочняющее действие, в то время как Pb охрупчивает ГЗ. С учетом влияния ЗГ сегрегаций различных элементов рассчитаны упругие константы, описаны механизмы деформации, а также усталостное поведение НК сплавов Al. Показано, что химический состав ГЗ может существенно влиять на механические свойства сплавов, например, Со, Fe и Ti в ГЗ оказывают заметный положительный эффект. Полученные результаты позволили раскрыть потенциал инженерии ГЗ в повышении свойств НК сплавов Al.

2. При МД моделировании ИПД выявлено механическое растворение атомов Zr, сегрегированных по ГЗ в НК сплаве Al-3ат.%Zr; тем самым доказана возможность механического растворения ЗГ сегрегаций труднорастворимых элементов при ИПД и показано, что дислокационное скольжение вносит больший вклад в данный процесс, чем ЗГП.
3. В процессе моделирования диффузии в НК ВЭСах Кантора CoCrFeNi и Al(8ат.%)–CoCrFeNi установлено формирование ЗГ сегрегаций атомов Cr и Al, соответственно. В сплаве с добавкой Al также наблюдается образование нанокластеров Fe<sub>3</sub>Al. Показано, что стабилизация ГЗ сегрегациями, особенно атомами Al, и присутствие нанокластеров повышают предел текучести.
4. Установлена взаимосвязь между ЭДУ и эволюцией структуры НК ВЭСов системы Cr-Fe-Co-Ni при деформации. В сплаве Al(8ат.%)–CoCrFeNi нанокластеры Fe<sub>3</sub>Al увеличивают ЭДУ и, соответственно, его прочность. Показано, что повышение стабильной ГЦК структуры путем снижения содержания Fe и Cr в сплавах Cr-Fe-Co-Ni также способствует росту ЭДУ и более высоким значением предела текучести. Таким образом, вычисление ЭДУ помогает объяснить эволюцию структуры в ходе деформации и выбрать оптимальный состав сплава.
5. В результате достижения низкоэнергетической атомной конфигурации жаропрочных НК ВЭСов Nb-Ti-Hf-Zr и ВЭСов Кантора Cr-Co-Ni установлена корреляция между химическим составом сплавов и атомным упорядочением. Показано, что увеличение содержания атомов, участ-

вующих в упорядочении с образованием нанокластеров, подавляет тенденцию к кластеризации. Таким образом, степень упорядочения можно контролировать модификацией химического состава, что важно при разработке новых ВЭСов.

6. Наличие в Г3 свободного объема может способствовать формированию в НК ВЭСах ЗГ сегрегаций более крупных атомов, что, в свою очередь, меняет состав сплава внутри зерен. Так, обогащение Г3 атомами Hf и Zr в НК ВЭСах системы Nb-Ta-Hf-Zr приводит к повышению в зернах концентрации Ta, являющегося стабилизатором ОЦК структуры, и, как следствие, способствует повышению предела текучести сплава.
7. Обнаружено, что нанокластеры Nb, имеющие когерентные с матрицей границы раздела, в НК ВЭСах ZrTiNbV и ZrTiNbHf тормозят скольжение дислокаций и двойникование, способствуя, таким образом, повышению предела текучести. Выявлено, что нанокогерентные частицы NbTa со структурой B2 могут упрочнить НК ВЭСы системы Nb-Ta-Hf-Zr. Положительный эффект достигается за счет релаксации матрицы, окружающей частицы, в то время как когерентная межфазная граница не выступает предпочтительным местом зарождения дислокаций.
8. Установлена связь между структурой Г3 НК сплава NiTi и температурой МП. Избыточная концентрация атомов Ni или Ti в Г3 сильно подавляет МП, что особенно заметно в случае ЗГ сегрегации атомов Ni, которая приводит к формированию аморфного слоя и отсутствию мест зарождения мартенсита вблизи Г3. Также обнаружено, что, по сравнению с Г3 наклона, Г3 кручения значительно смещают фазовый переход в область низких температур, что обусловлено низким уровнем упругих напряжений вблизи границ с винтовыми дислокациями.
9. Структура Г3 определяет прочность слоистыхnanoструктур из Si. Высокие локальные напряжения в плоскости Г3 наклона облегчают зарождение дислокаций, что понижает прочность таких пленок, при этом Г3 кручения, наоборот, не создают значительных напряжений. Влияние межфазной границы на механизмы деформации и разрушения изучены на примере нанопленок со слоями кристаллического Si и аморфного  $Si_3N_4$  при их растяжении перпендикулярно плоскости границы или при сдвиге параллельно ей. Было выявлено, что в случае растяжения, на-

личие границы раздела фаз приводит к хрупкому разрушению пленки вдоль нее, но только при невысоких температурах (300 К). При этом в случае сдвига, граница раздела способствует повышению деформируемости материала за счет межфазного проскальзывание, когда достигается необходимое критическое напряжение.

## Публикации автора

### Публикации в журналах из перечня изданий ВАК по специальности 2.6.6 — Нанотехнологии и наноматериалы

1. *Бабичева, Р.И., Мулюков, Х.Я.* Влияние термоциклирования на электрические свойства деформированного сплава Ti-49,8%Ni // Письма о материалах. — 2011. — Т. 1, № 1. — С. 55–58.
2. *Бабичева, Р.И., Шарипов, И.З., Мулюков, Х.Я.* Анизотропия дилатации при фазовом переходе в прокатанном сплаве Ti-49.8% Ni // Физика твердого тела. — 2011. — Т. 53, № 9. — С. 1845–1849.
3. *Бабичева, Р.И., Мулюков, Х.Я., Шарипов, И.З., Сафаров, И.М.* Влияние структуры сплава Ti-49.8 at.% Ni на его термическое расширение при фазовом превращении мартенситного типа // Физика твердого тела. — 2012. — Т. 54, № 7. — С. 1392–1397.
4. *Мулюков, Х.Я., Бабичева, Р.И.* Стабильность дилатации сплава Ti-49,8ат.% Ni при термоциклировании после его прокатки при различных температурах // Письма о материалах. — 2012. — Т. 2, № 4. — С. 186–190.
5. *Babicheva, R.I., Dmitriev, S.V., Stolyarov, V.V., Zhou, K.* Plastic and fracture behaviour of nanocrystalline binary Al alloys with grain boundary segregation // Letters on Materials. — 2017. — Т. 7, № 4. — С. 428–432.
6. *Dmitriev, S.V., Kashchenko, M.P., Baimova, J.A., Babicheva, R.I., Gunderov, D.V., Pushin, V.G.* Molecular dynamics simulation of the effect of dislocations on the martensitic transformations in a two-dimensional model // Letters on Materials. — 2017. — Т. 7, № 4. — С. 442–446.
7. *Dmitriev, S.V., Babicheva, R.I., Gunderov, D.V., Stolyarov, V.V., Zhou, K.* Martensitic phase transformation in NiTi bi-crystals with symmetric  $\Sigma 25$  twist and tilt grain boundaries // Letters on Materials. — 2018. — Т. 8, № 2. — С. 225–230.
8. *Бабичева, Р.И., Семенов, А.С., Дмитриев, С.В., Жоу, К.* Влияние зернограничных сегрегаций на температуры мартенситного превращения в бикристаллах NiTi // Письма о материалах. — 2019. — Т. 9, № 2. — С. 162–167.
9. *Сугоняко, И.С., Бабичева, Р.И., Моркина, А.Ю., Таров, Д.В., Дмитриев, С.В.* Моделирование движения краевых дислокаций в алюминии при высоких сдвигающих напряжениях методом молекулярной динамики // Физика твердого тела. — 2025. — Т. 67, № 8. — С. 1411–1418.

**Публикации в других журналах из перечня изданий ВАК,  
включенных в базу RSCI**

10. Ситдиков, О.Ш., Автократова, Е.В., Бабичева, Р.И. Влияние температуры на формирование микроструктуры в процессе равноканального углового прессования Al-Mg-Sc сплава 1570 // Физика металлов и металловедение. — 2010. — Т. 110, № 2. — С. 161–170.
11. Зиноевъев, А.В., Бапанина, М.Г., Бабичева, Р.И., Еникеев, Н.А., Дмитриев, С.В. Деформация нанокристаллических алюминиевых бинарных сплавов с сегрегацией Mg, Со и Ti по границам зерен // Физика металлов и металловедение. — 2017. — Т. 118, № 1. — С. 69–78.
12. Бабичева, Р.И., Дмитриев, С.В., Корзникова, Е.А., Жоу, К. Механические свойства двумерных  $sp^2$ -углеродных наноматериалов // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2019. — Т. 156, Вып. 1, № 7. — С. 79–86.

**Публикации в журналах из перечня изданий ВАК, включенных в международные базы Web of Science и/или Scopus**

13. Baimova, J.A., Babicheva, R.I., Lukyanov, A.V., Pushin, V.G., Gunderov, D.V., Dmitriev, S.V. Molecular dynamics for investigation of martensitic transformations // Reviews on Advanced Materials Science. — 2016. — Т. 47, № 1-2. — с. 86–94.
14. Krylova, K.A., Babicheva, R.I., Zhou, K., Bubenchikov, A.M., Ekomasov, E.G., Dmitriev, S.V. The effect of crystallographic orientation on the deformation mechanisms of NiAl nanofilms under tension // Reviews on Advanced Materials Science. — 2018. — Т. 57, № 1. — С. 26–34.
15. Казаков, А.М., Шарапова, Ю.Р., Бабичева, Р.И., Зиноевъев, А.В., Терентьев, Д.А., Семенов, А.С. Моделирование преодоления препятствий в виде пор дислокациями в вольфраме // Frontier Materials and Technologies. — 2022. — Т. 3–1. — С. 76–84.

**Публикации в зарубежных изданиях, включенных в  
международные базы Web of Science и/или Scopus**

16. *Babicheva, R.I., Sharipov, I.Z., Mulyukov, Kh.Ja.* Influence of thermal cycling on dilatation and electrical resistance of Ti-49.8at.%Ni alloy after hot rolling // Materials Science Forum. — 2011. — Т. 667–669. — С. 985–990.
17. *Sitdikov, O., Avtokratova, E., Babicheva, R., Sakai, T., Tsuzaki, K., Watanabe, Y.* Influence of processing regimes on fine-grained microstructure development in an AlMgSc alloy by hot equal-channel angular pressing // Materials Transactions. — 2012. — Т. 53, № 1. — С. 56–62.
18. *Babicheva, R.I., Bukreeva, K.A., Dmitriev, S.V., Zhou, K.* Discontinuous elastic strain observed during stretching of NiAl single crystal nanofilms // Computational Materials Science. — 2013. — Т. 79. — С. 52–55.
19. *Babicheva, R.I., Bukreeva, K.A., Dmitriev, S.V., Mulyukov, R.R., Zhou, K.* Strengthening of NiAl nanofilms by introducing internal stresses // Intermetallics. — 2013. — Т. 43. — С. 171–176.
20. *Babicheva, R.I., Mulyukov, K.Y.* Thermomechanical treatment to achieve stable two-way shape memory strain without training in Ti-49.8 at.% Ni alloy // Applied Physics A. — 2014. — Т. 116, № 4. — С. 1857–1865.
21. *Babicheva, R.I., Dmitriev, S.V., Zhang, Y., Kok, S.W., Zhou, K.* Effect of Co distribution on plastic deformation of nanocrystalline Al-10.2 at.% Co alloy // Journal of Nanomaterials. — 2015. — Т. 2015. — С. 231848.
22. *Lin, P., Babicheva, R.I., Xue, M., Zhang, H.S., Xu, H., Liu, B., Zhou, K.* Tensile response of bi-crystalline Si nanofilms with twist and tilt grain boundaries // Computational Materials Science. — 2015. — Т. 96 (PA). — С. 295–299.
23. *Babicheva, R.I., Dmitriev, S.V., Zhang, Y., Kok, S.W., Srikanth, N., Liu, B., Zhou, K.* Effect of grain boundary segregations of Fe, Co, Cu, Ti, Mg and Pb on small plastic deformation of nanocrystalline Al // Computational Materials Science. — 2015. — Т. 98. — С. 410–416.
24. *Lin, P., Babicheva, R.I., Xue, M., Zhang, H.S., Xu, H., Liu, B., Zhou, K.* Effects of temperature and voids on the interfacial fracture of Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bilayer systems // Physica Status Solidi B. — 2015. — Т. 252, № 9. — С. 2013–2019.
25. *Babicheva, R., Dmitriev, S., Zhang, Y., Kok, S.W., Zhou, K.* Effect of grain boundary segregation on shear deformation of nanocrystalline binary

aluminum alloys at room temperature // Materials Science Forum. — 2016. — Т. 838–839. — С. 89–94.

26. *Babicheva, R.I., Dmitriev, S.V., Bai, L., Zhang, Y., Kok, S.W., Kang, G., Zhou, K.* Effect of grain boundary segregation on the deformation mechanisms and mechanical properties of nanocrystalline binary aluminum alloys // Computational Materials Science. — 2016. — Т. 117. — С. 445–454.

27. *Babicheva, R.I., Bachurin, D.V., Dmitriev, S.V., Zhang, Y., Kok, S.W., Bai, L., Zhou, K.* Elastic moduli of nanocrystalline binary Al alloys with Fe, Co, Ti, Mg and Pb alloying elements // Philosophical Magazine. — 2016. — Т. 96, № 15. — С. 1598–1612.

28. *Murzaev, R.T., Babicheva, R.I., Zhou, K., Korznikova, E.A., Fomin, S.Y., Dubinko, V.I., Dmitriev, S.V.* Discrete breathers in alpha-uranium // European Physical Journal B. — 2016. — Т. 89, № 7. — С. 168.1–168.6.

29. *Babicheva, R.I., Dmitriev, S.V., Bachurin, D.V., Srikanth, N., Zhang, Y., Kok, S.W., Zhou, K.* Effect of grain boundary segregation of Co or Ti on cyclic deformation of aluminium bi-crystals // International Journal of Fatigue. — 2017. — Т. 102. — С. 270–281.

30. *Moradi, M.A., Saadatmand, D., Evazzade, I., Babicheva, R.I., Soboleva, E.G., Srikanth, N., Zhou, K., Korznikova, E.A., Dmitriev, S.V.* Mass transfer in the Frenkel-Kontorova chain initiated by molecule impact // Physical Review E. — 2018. — Т. 98, № 2. — С. 023003.

31. *Babicheva, R.I., Evazzade, I., Korznikova, E.A., Shepelev, I.A., Zhou, K., Dmitriev, S.V.* Low-energy channel for mass transfer in Pt crystal initiated by molecule impact // Computational Materials Science. — 2019. — Т. 163. — С. 248–255.

32. *Dahanayaka, M., Babicheva, R., Chen, Z., Law, A.W.-K., Wu, M.S., Zhou, K.* Atomistic simulation study of GO/HKUST-1 MOF membranes for seawater desalination via pervaporation // Applied Surface Science. — 2020. — Т. 503. — С. 144198.

33. *Babicheva, R.I., Dahanayaka, M., Liu, B., Korznikova, E.A., Dmitriev, S.V., Wu, M.S., Zhou, K.* Characterization of two carbon allotropes, cyclicgraphene and graphenylene, as semi-permeable materials for membranes // Materials Science and Engineering B. — 2020. — Т. 259. — С. 114569.

34. *Han, C., Babicheva, R., Chua, J.D.Q., Ramamurty, U., Tor, S.B., Sun, C.-N., Zhou, K.* Microstructure and mechanical properties of (TiB+TiC)/Ti composites fabricated in situ via selective laser melting of Ti and B<sub>4</sub>C powders // Additive Manufacturing. — 2020. — Т. 36. — С. 101466.
35. *Babicheva, R.I., Semenov, A.S., Soboleva, E.G., Kudreyko, A.A., Zhou, K., Dmitriev, S.V.* Discrete breathers in a triangular  $\beta$ -Fermi-Pasta-Ulam-Tsingou lattice // Physical Review E. — 2021. — Т. 103, № 5. — С. 052202.
36. *Tian, L., Narayan, R.L., Zhou, K., Babicheva, R., Ramamurty, U., Shan, Z.-W.* A real-time TEM study of the deformation mechanisms in  $\beta$ -Ti reinforced bulk metallic glass composites // Materials Science and Engineering A. — 2021. — Т. 818. — С. 141427.
37. *Babicheva, R.I., Semenov, A.S., Shcherbinin, S.A., Korznikova, E.A., Kudreyko, A.A., Viveganathan, P., Zhou, K., Dmitriev, S.V.* Effect of the stiffness of interparticle bonds on properties of delocalized nonlinear vibrational modes in an fcc lattice // Physical Review E. — 2022. — Т. 105, № 5. — С. 064204.
38. *Jarlöv, A., Ji, W., Zhu, Z., Tian, Y., Babicheva, R., An, R., Seet, H.L., Nai, M.L.S., Zhou, K.* Molecular dynamics study on the strengthening mechanisms of CrFeCoNi high-entropy alloys based on the generalized stacking fault energy // Journal of Alloys and Compounds. — 2022. — Т. 905. — С. 164137.
39. *Babicheva, R., Jarlöv, A., Zheng, H., Dmitriev, S., Korznikova, E., Ling Sharon Nai, M., Ramamurty, U., Zhou, K.* Effect of short-range ordering and grain boundary segregation on shear deformation of CoCrFeNi high-entropy alloys with Al addition // Computational Materials Science. — 2022. — Т. 215. — С. 111762.
40. *Kazakov, A., Babicheva, R.I., Zinovev, A., Terentyev, D., Zhou, K., Korznikova, E.A., Dmitriev, S.V.* Interaction of edge dislocations with voids in tungsten // Tungsten. — 2023. — doi:10.1007/s42864-023-00250-0.
41. *Kosarev, I.V., Kistanov, A.A., Babicheva, R.I., Korznikova, E.A., Baimova, J.A., Dmitriev, S.V.* Topological defects in silicene // Europhysics Letters. — 2023. — Т. 141, № 6. — С. 66001.
42. *Kazakov, A.M., Yakhin, A. V., Karimov, E.Z., Babicheva, R.I., Kistanov, A.A., Korznikova, E.A.* Effect of segregation on deformation behaviour of nanoscale CoCrCuFeNi high-entropy alloy // Applied Sciences (Switzerland). — 2023. — Т. 13, № 6. — С. 4013.

43. *Morkina, A.Y., Babicheva, R.I., Korznikova, E.A., Enikeev, N.A., Edalati, K., Dmitriev, S.V.* A molecular dynamics simulation to shed light on the mechanical alloying of an Al-Zr alloy induced by severe plastic deformation // *Metals.* — 2023. — Т. 13, № 9. — С. 1595.
44. *Kosarev, I.V., Shcherbinin, S.A., Kistanov, A.A., Babicheva, R.I., Korznikova, E.A., Dmitriev, S.V.* An approach to evaluate the accuracy of interatomic potentials as applied to tungsten // *Computational Materials Science.* — 2024. — Т. 231. — С. 112597.
45. *Jarlöv, A., Ji, W., Babicheva, R., Tian, Y., Hu, Z., Seet, H.L., Tan, L., Liu, F., Liu, Y., Nai, M.L.S., Ramamurty, U., Zhou, K.* Tailoring short-range order and dislocation evolution in Cr–Co–Ni medium-entropy alloys: A molecular dynamics study // *Materials & Design.* — 2024. — Т. 240. — С. 112840.
46. *Sharapova, Y.R., Kazakov, A.M., Babicheva, R.I., Semenov, A.S., Izosimov, A.A., Korznikova, E.A.* Dislocation interactions with hcp-and  $\chi$ -phase particles in tungsten: molecular dynamics insights into mechanical strengthening mechanisms // *Computation.* — 2024. — Т. 12, № 8. — С. 168.
47. *Babicheva, R.I., Semenov, A.S., Izosimov, A.A., Korznikova, E.A.* Analysis of short-range ordering effect on tensile deformation behavior of equiatomic high-entropy alloys TiNbZrV, TiNbZrTa and TiNbZrHf based on atomistic simulations // *Modelling.* — 2024. — Т. 5, № 4. — С. 1853–1864.

Соискатель



Р.И. Бабичева

Бабичева Рита Исмагиловна

**ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
МАТЕРИАЛАХ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ  
МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Специальность:

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

Автореферат  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук