

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«УФИМСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ НАУКИ И ТЕХНОЛОГИЙ»

На правах рукописи



Бабичева Рита Исмагиловна

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

Специальность 2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

Диссертация на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант:  
д.ф.-м.н., профессор  
Дмитриев Сергей Владимирович

Уфа - 2025

## Оглавление

|   | Стр.     |
|---|----------|
| <b>Введение</b> . . . . .   | <b>7</b> |
| <br><b>Глава 1. Структура и уникальные свойства НК материалов и метод молекулярной динамики для их изучения</b> . . . . . |          |
| 1.1 Объемные металлические НК материалы . . . . .   | 15       |
| 1.1.1 Методы интенсивной пластической деформации . . . . .  | 16       |
| 1.1.2 Механические свойства . . . . .   | 17       |
| 1.1.3 ЗГ сегрегации в НК материалах . . . . .   | 21       |
| 1.2 Роль границ раздела в двумерных НК материалах . . . . .   | 23       |
| 1.2.1 Основные представители и методы получения нанопленок . . . . .  | 24       |
| 1.2.2 Свойства некоторых двумерных наноматериалов . . . . .   | 25       |
| 1.2.3 Границы раздела в нанопленках . . . . .   | 28       |
| 1.3 Применение МД в исследовании объемных и двумерных наноматериалов . . . . .  | 29       |
| 1.3.1 Общее представление о методе МД . . . . .   | 29       |
| 1.3.2 Достоинства и недостатки метода . . . . .   | 31       |
| 1.3.3 Исследование ЗГ сегрегаций и механизмов деформаций . . . . .  | 33       |
| 1.3.4 Изучение мартенситных превращений . . . . .   | 35       |
| 1.3.5 Межфазные границы в НК материалах . . . . .   | 39       |
| 1.4 Выводы по главе . . . . .   | 41       |
| <br><b>Глава 2. Влияние типа и химического состава ГЗ на деформацию НК бинарных сплавов Al</b> . . . . .                  |          |
| 2.1 Влияние ЗГ сегрегаций на свойства ГЗ НК Al . . . . .  | 43       |
| 2.1.1 МД модели для изучения ЗГ сегрегаций . . . . .  | 43       |
| 2.1.2 Расчет энергии ЗГ сегрегации и потенциала охрупчивания . . . . .  | 46       |
| 2.1.3 Прочность и стабильность ГЗ с сегрегацией в НК модели . . . . .   | 49       |
| 2.1.4 Потенциал охрупчивания примесей в ГЗ кручения и наклона . . . . .   | 52       |
| 2.2 Упругое поведение НК бинарных сплавов Al с ЗГ сегрегациями . . . . .  | 57       |



|       |  |     |
|-------|--|-----|
| 2.2.1 | МД модели и расчет констант упругости НК структур . . .                              | 57  |
| 2.2.2 | Модули упругости при нулевой температуре . . . . .                                   | 59  |
| 2.2.3 | Влияние ГЗ на эффективные упругие константы . . . . .                                | 61  |
| 2.2.4 | Температурная зависимость жесткости НК сплавов Al . . .                              | 65  |
| 2.2.5 | Анализ функций радиального распределения . . . . .                                   | 67  |
| 2.3   | Пластическая деформация НК Al с ЗГ сегрегациями . . . . .                            | 69  |
| 2.3.1 | Кривые деформации при растяжении и сдвиге . . . . .                                  | 69  |
| 2.3.2 | МД модели для анализа механизмов деформации при<br>сдвиге . . . . .                  | 70  |
| 2.3.3 | Анализ механизмов деформации НК Al сплавов с ЗГ<br>сегрегациями . . . . .            | 74  |
| 2.3.4 | Влияние ориентации бикристалла на миграцию ГЗ при<br>сдвиге . . . . .                | 78  |
| 2.3.5 | Анализ механизмов деформации в бикристаллах . . . . .                                | 80  |
| 2.4   | Циклическая деформация бикристаллов Al с ЗГ сегрегациями . .                         | 86  |
| 2.4.1 | Процедура МД моделирования циклической деформации . .                                | 86  |
| 2.4.2 | Деформационное поведение при циклическом нагружении . .                              | 89  |
| 2.4.3 | Влияние ЗГ сегрегаций на рост трещины при циклировании .                             | 92  |
| 2.4.4 | Эволюция структуры при циклировании образцов . . . . .                               | 93  |
| 2.5   | Механическое растворение ЗГ сегрегаций при ИПД . . . . .                             | 100 |
| 2.5.1 | Процедура моделирования ИПД образцов с ЗГ<br>сегрегациями . . . . .                  | 100 |
| 2.5.2 | Влияние ориентации ГЗ на деформационные кривые при<br>сдвиге . . . . .               | 103 |
| 2.5.3 | Влияние скорости деформации и размера образцов на<br>деформационные кривые . . . . . | 105 |
| 2.5.4 | Эволюция структуры при сдвиговой деформации . . . . .                                | 107 |
| 2.6   | Выводы по главе 2 . . . . .  | 117 |

### Глава 3. Влияние ГЗ и атомного упорядочения на деформацию

|       |   |            |
|-------|---|------------|
|       | <b>НК ВЭСов Кантора . . . . .</b>                                       | <b>119</b> |
| 3.1   | Деформационное поведение НК ВЭСов CoCrFeNi с добавлением Al             | 119        |
| 3.1.1 | Описание процесса моделирования, сочетающего МД и<br>метод МК . . . . . | 119        |
| 3.1.2 | Ближний порядок и ЗГ сегрегация в ВЭСах . . . . .                       | 124        |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 3.1.3 | Деформационные кривые ВЭСов после упорядочения . . .  | 129 |
| 3.1.4 | Анализ эволюции структуры ВЭСов в ходе сдвиговой деформации . . . . .                                   | 133 |
| 3.1.5 | Движущие силы локального упорядочения и сегрегации в ГЗ . . . . .                                       | 135 |
| 3.1.6 | Влияние кластеров $\text{Fe}_3\text{Al}$ на деформацию ВЭСа . . . . .                                   | 143 |
| 3.2   | Контроль дефектной структуры и упорядочения НК ВЭСов путем их химической модификации . . . . .          | 147 |
| 3.2.1 | Описание МД моделей для многокомпонентных сплавов Cr-Fe-Co-Ni и Cr-Co-Ni . . . . .                      | 147 |
| 3.2.2 | Влияние энергии обобщенного дефекта упаковки $\gamma_{GST}$ на деформационное поведение ВЭСов . . . . . | 150 |
| 3.2.3 | Влияние ближнего порядка на прочность сплавов Cr-Co-Ni  | 153 |
| 3.3   | Выводы по главе 3 . . . . .   | 156 |

## Глава 4. Вклад ГЗ и наночастиц в прочностные свойства

|       |   |            |
|-------|---|------------|
|       | <b>жаропрочных НК ВЭСов . . . . .</b>   | <b>158</b> |
| 4.1   | Ближний порядок в бикристаллах ВЭСов TiNbZrV, TiNbZrTa и TiNbZrHf . . . . .   | 158        |
| 4.1.1 | Материал исследования и процесс моделирования . . . . .   | 158        |
| 4.1.2 | Упорядочение в ВЭСах ZrTiNbV, ZrTiNbTa и ZrTiNbHf . .   | 160        |
| 4.1.3 | Влияние упорядочения на прочность . . . . .   | 162        |
| 4.2   | Ближний порядок в НК ВЭСах системы Nb-Ta-Hf-Zr . . . . .  | 168        |
| 4.2.1 | Описание модели . . . . .   | 168        |
| 4.2.2 | Ближний порядок в монокристаллических и НК образцах   | 171        |
| 4.2.3 | Деформационное поведение рассматриваемых НК сплавов   | 177        |
| 4.2.4 | Влияние ГЗ на упорядочение в ВЭСах . . . . .  | 180        |
| 4.2.5 | Механизмы деформации НК ВЭСов . . . . .   | 181        |
| 4.2.6 | Влияние когерентных наночастиц на деформационное поведение ВЭСов $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$ и $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$ . . . | 185        |
| 4.3   | Выводы по главе 4 . . . . .   | 188        |

## Глава 5. Влияние структуры ГЗ на мартенситное превращение

|  |  |            |
|--|--|------------|
|  | <b>в НК сплавах на основе NiTi . . . . .</b> | <b>191</b> |
|--|--|------------|

|   |  |            |
|---|--|------------|
| 5.1   | Влияние 3Г сегрегаций на мартенситное превращение в бикристаллах NiTi . . . . .                                      | 191        |
| 5.1.1   | Расчетная модель и процесс моделирования . . . . .   | 191        |
| 5.1.2   | Влияние 3Г сегрегаций на температуры мартенситных превращений . . . . .  | 194        |
| 5.1.3   | Особенности структуры ГЗ с сегрегациями . . . . .  | 195        |
| 5.2   | Особенности мартенситных превращений в бикристаллах NiTi с ГЗ кручения и наклона . . . . .                           | 198        |
| 5.2.1   | МД модели для исследования влияния ГЗ на мартенситные превращения . . . . .  | 198        |
| 5.2.2   | Влияние типа ГЗ на фазовый состав и структуру мартенсита . . . . .   | 200        |
| 5.2.3   | Дилатация образцов при мартенситных превращениях . . . . .   | 203        |
| 5.3   | Выводы по главе 6 . . . . .  | 206        |
| <b>Глава 6. ГЗ и межфазные границы в неметаллических наноматериалах . . . . .</b> |  | <b>208</b> |
| 6.1   | Деформация бикристаллов Si с ГЗ наклона и кручения . . . . .   | 208        |
| 6.1.1   | Моделирование деформации бикристаллов Si . . . . .   | 208        |
| 6.1.2   | Кривые деформации и модуль Юнга бикристаллов Si . . . . .  | 210        |
| 6.1.3   | Особенности разрушения образцов с ГЗ и концентратором напряжений . . . . .   | 213        |
| 6.1.4   | Влияние температуры на деформацию бикристаллов Si . . . . .  | 218        |
| 6.2   | Влияние температуры и микропористости на межфазное разрушение Si/ $\alpha$ -Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> . . . . . | 220        |
| 6.2.1   | Моделирование бислойных структур . . . . .   | 220        |
| 6.2.2   | Энергия межфазной границы и влияние температуры на механизм разрушения . . . . .                                     | 222        |
| 6.2.3   | Особенность разрушения при одноосном растяжении перпендикулярно межфазной границе . . . . .                          | 224        |
| 6.2.4   | Сдвиговая деформация НК пленки с межфазной границей . . . . .  | 230        |
| 6.3   | Выводы по главе 6 . . . . .  | 232        |
| <b>Заключение . . . . .</b>   |  | <b>233</b> |

|  |     |
|--|-----|
| Благодарности . . . . .                            | 236 |
| Список сокращений и условных обозначений . . . . . | 237 |
| Список литературы . . . . .                        | 238 |
| Список рисунков . . . . .                          | 265 |
| Список таблиц . . . . .                            | 280 |
| Публикации автора по теме диссертации . . . . .    | 281 |

## 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, которые существенно влияют на свойства материала [1–4].

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) [5]. 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 [6], 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 устранения сегрегаций различных элементов, что было предложено Раабе с соавторами в 2013 году [7]. Было показано, что различные методы термомеханической обработки металлов позволяют воздействовать на свойства ГЗ, в том числе, контролировать появление зернограницных (ЗГ) сегрегаций [8], 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 [9]. В микроэлектронике широко применяются слоистые структуры, где могут контактировать материалы с различным типом химической связи. Возникает необходи-

мость определения прочностных и других свойств межфазных границ с учетом влияния различных факторов – температуры, механических напряжений, наличия пор и т. п. [10].

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 [11]. 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 нанoeлектронике, 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 ГЗ 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 ГЗ, а также ЗГ сегрегаций атомов Ni или Ti на температуры МП в НК сплавах с памятью формы на основе NiTi.
  9. Исследовать влияние ГЗ 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 ГЗ и свойствами НК металлов и сплавов дают возможность раскрыть потенциал инженерии ГЗ 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 слоистых наноструктур 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 промышленности, медицине и нанoeлектронике.

### **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 энтальпия 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 СоCrFeNi и Al(8ат.%)–СоCrFeNi, 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–Со–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–Со–Ni; увеличение содержания атомов, участвующих в кластеризации, в частности атомов Cr и Со для пары Cr–Со 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 ГЗ; 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 ГЗ кручения наступает значительно позднее, чем в образце с ГЗ 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 симпози-

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 нанoeлектроники», 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-

ствие 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. Полный объём диссертации составляет 286 страниц с 132 рисунками и 9 таблицами. Список литературы содержит 289 наименований.

## **Глава 1. Структура и уникальные свойства НК материалов и метод молекулярной динамики для их изучения**

В данной главе будет очерчен передовой край исследований и применений НК материалов, в частности, будут выделены основные структурные особенности и свойства таких материалов в сравнении с традиционными материалами; будут перечислены основные методы получения объемных НК металлов и сплавов. После этого будут раскрыты современные тенденции и проблемы в использовании МД для изучения дефектных структур и свойств НК материалов, рассматриваемых в данной работе, к которым относятся объемные НК сплавы на основе Al, различные ВЭСы, сплавы на основе NiTi и неметаллические двумерные НК материалы. Акцент исследований будет сделан на влиянии границ раздела (границ зерен и межфазных границ) на свойства НК материалов.

### **1.1 Объемные металлические НК материалы**

Так как словом "объемный" обычно характеризуют материалы в больших количествах или размерах, то термин "объемные наноматериалы" может выглядеть противоречивым. В материаловедении "объемные наноматериалы" относятся к трехмерным объемным структурам, т.е. материалам, которые имеют макроскопические объемы или размеры, но в то же время обладают наноразмерными структурными элементами, существенно влияющими на их свойства. В случае металлических объемных НК материалов такой характеристикой является размер составляющих их зерен. Другими словами, эти материалы могут занимать макроскопические объемы, но их поликристаллическая структура, состоящая из наноразмерных зерен, может иметь существенно большую прочность по сравнению с крупнокристаллическим аналогом.

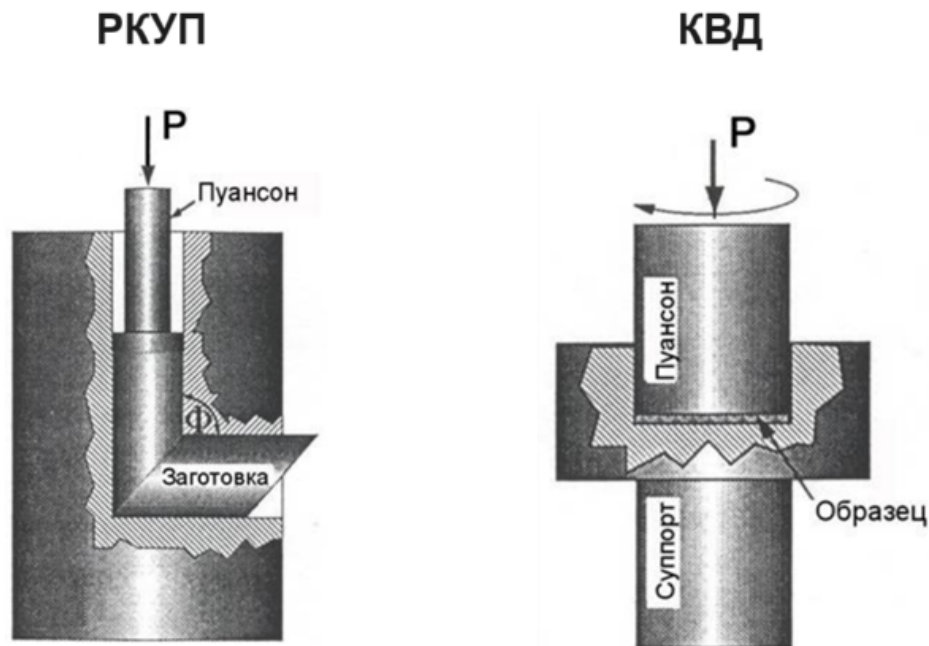


Рисунок 1.1 — Примеры ИПД: слева РКУП, справа КВД [3; 12].

### 1.1.1 Методы интенсивной пластической деформации

Одним из основных методов получения мелкозернистой структуры объемных НК материалов является ИПД образцов КК материала. Такая обработка может привести к уменьшению среднего размера зерен металлов и сплавов до нанометровых значений, формируя НК структуру. Наряду с улучшением различных функциональных свойств, такое измельчение структуры приводит к значительному росту предела текучести материалов.

Валиевым Р.З. были сформулированы основные требования к режимам ИПД и природе КК материала, подвергаемого ИПД. Например, материал должен быть однородным по структуре и иметь преимущественно высокоугловые границы, сама ИПД не должна приводить к разрушению образцов, а температура деформации обычно не должна превышать 0,4 температуры плавления материала. Наличие высокого гидростатического давления и больших деформаций сдвига при ИПД является ключевым условием для измельчения зерен в поликристаллических металлических материалах до ультрамелкозернистого ( $d < 500$  нм) или наноуровня ( $d < 100$  нм).

Классическими примерами методов ИПД являются, например, равноканальное угловое прессование (РКУП) и кручение под высоким давлением



(КВД) (Рис. 1.1). Как правило КВД позволяет получать более мелкие зерна по сравнению с материалами, подвергнутыми РКУП. Однако среди недостатков КВД можно выделить малый размер обрабатываемого образца и, в связи с этим, его ограниченное промышленное применение.

### 1.1.2 Механические свойства

#### Упруго-пластическая деформация

Сила взаимодействия между атомами материала определяет его модули упругости. Помимо этого, дефекты решетки, такие как ГЗ, трещины и поры, а также кристаллографическая ориентация тоже существенно могут влиять на жесткость рассматриваемого материала. Как правило, в поликристаллических металлах и сплавах, свободный объем, присущий ГЗ, и неоднородность структуры из-за наличия дефектов уменьшают жесткость. Упругие константы таких структур ниже, чем для соответствующих монокристаллов [13; 14].

Закон Холла-Петча демонстрирует зависимость предела текучести,  $\sigma_y$ , поликристаллического материала от среднего размера зерен структуры. Он может быть найден из следующего соотношения [15; 16]:

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}, \quad (1.1)$$

в котором  $d$  и  $\sigma_0$  — это средний размер зерна и напряжение Пайерлса, соответственно, а  $K$  — это коэффициент материала. Согласно этому уравнению, предел текучести увеличивается с уменьшением среднего размера зерна. Существенное повышение прочности НК металлов и сплавов, по сравнению с КК аналогами, [17—24] происходит из-за ЗГ упрочнения, обусловленного присутствием плотной сетки ГЗ. Границы служат барьером для движения дислокаций, и кроме того образование последних подавлено в структурах с нанозернами.

Важно отметить, что уравнение, приведенное выше, перестает работать при очень малом размере зерен [25; 26], так как закон Холла-Петча не учитывает смену механизмов деформации, когда вклад от дислокационного скольжения

снижается и включается механизм, обусловленный присутствием плотной сетки границ, а именно ЗГП. Последний снижает упрочнение, вызванное уменьшением размера зерен структуры. Поэтому прочность НК материалов не всегда может быть описана законом Холла-Петча (1.1), может наблюдаться обратная зависимость.

Считается, что в объемных НК материалах, несмотря на очень малый размер зерен, может наблюдаться и положительное отклонение от зависимости Холла-Петча. Дополнительное упрочнение может быть связано с особенностью структуры ГЗ и дислокационным, дисперсионным или твердорастворным механизмами упрочнения [27—30]. Однако НК материалы часто имеют низкую скорость деформационного упрочнения и, следовательно, малый вклад дислокационного механизма упрочнения.

Недостатком объемных НК металлов является низкая термостабильность, обусловленная, прежде всего, присутствием высокой плотности неравновесных ГЗ. При высокотемпературной деформации или даже выдержке при невысоких температурах неравновесная структура стремится перейти в более стабильную, с меньшей плотностью ГЗ [15; 31]. В связи с этим прочность получаемых равновесных материалов значительно снижается [16; 28]. В настоящее время уделяется большое внимание изучению неравновесных ГЗ и анализу их влияния на свойства НК сплавов. В частности, делается акцент на важности контроля размера зерен НК материалов, ведется поиск путей повышения стабильности неравновесной структуры, например, путем формирования радиационно-индуцированных ЗГ сегрегаций [8]. Стоит также отметить, что из-за множества участков вблизи ГЗ с высокими локальными напряжениями, которые облегчают зарождение микротрещин [32; 33], пластичность материалов с очень малым размером зерен обычно существенно ограничена при невысоких температурах; предельное удлинение при растяжении таких образцов обычно не превышает пяти процентов.

Несмотря на обычно низкую пластичность, объемные НК металлы и сплавы имеют большой потенциал во многих областях применения благодаря высокой предельной прочности. В связи с чем, поиск путей повышения пластичности и термостабильности объемных НК металлов в нормальных условиях имеет большое значение для практики.

## Механизмы разрушения и усталость

Одним из основных параметров, определяющих характер разрушения в металлах, является температура. При умеренных температурах разрушение может происходить в результате зарождения, роста и коалесценции микропустот, которые обычно образуются на границе раздела двух фаз [34]. При низких температурах подвижность дислокаций уменьшается, и в этом случае наблюдается хрупкое разрушение. Применение высокого гидростатического давления может уменьшить рост микропустот и подавить образование трещин даже при низких температурах деформирования. Именно поэтому высокое гидростатическое давление является важным компонентом ИПД для получения материалов с НК структурой. Пластическое течение становится доминирующим процессом при температурах выше  $0,3 T_m$  ( $T_m$  - температура плавления) [35], и в этих условиях материалы обычно подвергаются вязкому разрушению. Такое разрушение при растяжении образцов обычно сопровождается образованием шейки.

Другим параметром выступает средний размер зерна. Распространение трещин внутри зерен, транскристаллитное разрушение, обычно наблюдается в КК структурах [36], в то время как механизм межкристаллитного разрушения вносит основной вклад в разрушение НК структур [37] (Рис. 1.2). Наблюдения группы Глюдоватц [38] выявили, что при увеличении размера зерен структуры доля межзеренного разрушения сокращается. Важно отметить, что частицы, расположенные в ГЗ, могут приводить к смене механизма разрушения. В ряде случаев, распространение трещин вдоль ГЗ может стать превалирующим механизмом [39; 40], а иногда наблюдается противоположный эффект, то есть транскристаллитное разрушение доминирует [41].

Еще одним важным фактором, определяющим тип разрушения металлов, является плотность дислокаций. Как правило, хрупкое разрушение характерно для материалов с высокой плотностью дислокаций из-за затруднения пластической деформации, вызванного их накоплением. Схожий эффект может быть вызван наличием препятствий для движения дислокаций, например, в связи с присутствием кластеров вторичных фаз и интерметаллидов.

Усталостью называют прогрессирующее структурное повреждение материала, возникающее при многократном нагружении с последующей разгрузкой.

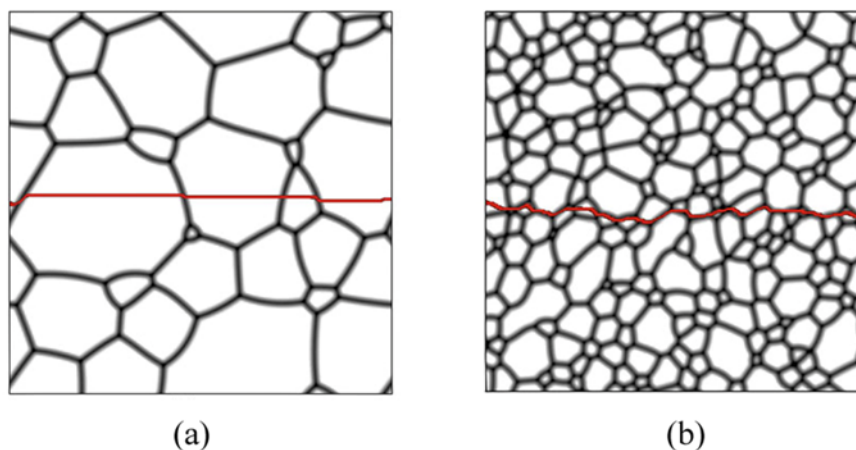


Рисунок 1.2 — Траектория распространения трещины в КК (a) и мелкозернистой (b) поликристаллических структурах [37].

Понимание усталостного поведения, в частности, эволюции структуры и роста трещин металлических материалов является актуальной задачей материаловедения.

Благодаря ограниченной активности дислокаций НК материалы могут обладать превосходной усталостной прочностью [36; 42—44]. Однако вследствие низкой стабильности при циклической деформации в таких материалах часто наблюдается рост зерна [45]. Бойс и др. [36] предложили модель зарождения и роста трещин при циклическом нагружении НК сплавов Ni (Рис. 1.3). Согласно этой модели, первые микротрещины зарождаются внутри крупных зерен, а не по границам НК структуры. Существуют и другие факторы, контролирующие вязкость разрушения и сопротивление росту усталостных трещин в НК материалах, такие как толщина образца, текстура и морфология зерна [46].

Несмотря на то, что механизмы роста трещин в материалах при циклическом нагружении достаточно хорошо изучены [47—51], большинство работ было посвящено одноэлементным материалам. В таких материалах движение дислокаций и разрушение связей между атомами со временем приводит к коалесценции образовавшихся в структуре пустот. Из-за активности дислокаций вершина трещины обычно затупляется при нагружении образца и вновь заостряется при снятии напряжений [48]. В работе [48] было показано, что наличие наноразмерных двойников в НК металлах может повысить сопротивление росту усталостных трещин. При этом утончение двойников и уменьшение расстояния между вершиной трещины и двойниками приводит к улучшению сопротивления росту усталостной трещины [52]. Нисимура и Миядзаки обнаружили, что

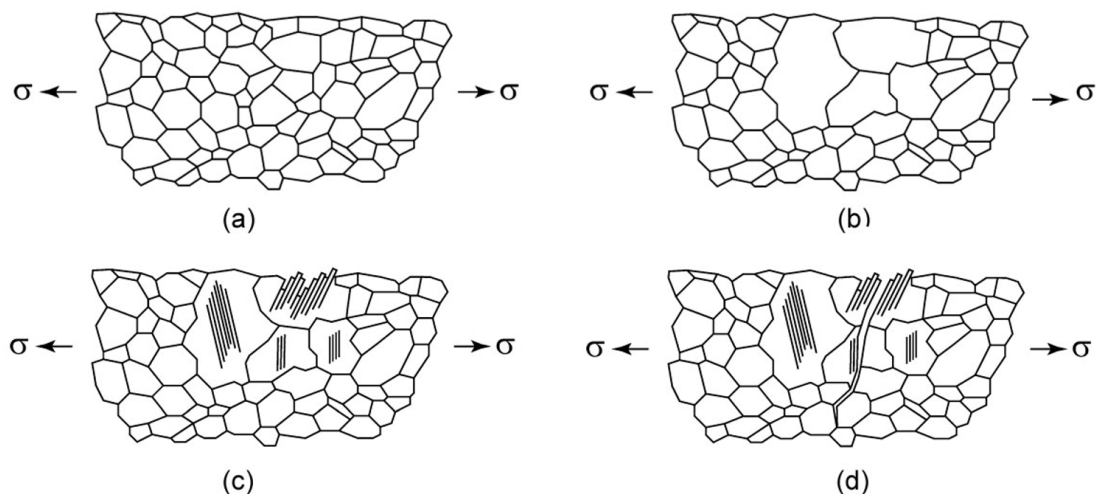


Рисунок 1.3 — Схема, иллюстрирующая механизм зарождения усталостной трещины в НК сплавах на основе Ni [36]: (a) однородная НК структура, (b) локализованные области крупных зерен, сформированные вблизи поверхности с максимальным напряжением, (c) процессы скольжения в крупных зернах, (d) зарождение усталостной трещины в крупных зернах и ее распространение в НК структуру.

циклическое нагружение  $\alpha$ -Fe может сопровождаться не только испусканием и поглощением краевых дислокаций и образованием вакансий, но и фазовым переходом, приводящим к ослаблению концентрации напряжений вокруг вершины трещины [51]. Аналогичные структурные изменения вблизи вершины трещины при циклическом нагружении ОЦК Fe наблюдались в работе [53]. Руперт и Шух также обнаружили, что циклическое нагружение НК Ni приводит к релаксации неравновесной структуры ГЗ за счет диссипации энергии и снижения средней атомной энергии и дополнительного упрочнения материала [54].

### 1.1.3 ЗГ сегрегации в НК материалах

В своих ранних работах Ватанабе под термином "инженерия ГЗ" подразумевался контроль механических характеристик поликристаллических материалов путем воздействия на структуру ГЗ [6]. Основным принципом инженерии ГЗ является управление следующими характеристиками материалов: плотность ГЗ, текстура, процентное содержание специальных и малоугловых ГЗ. К насто-



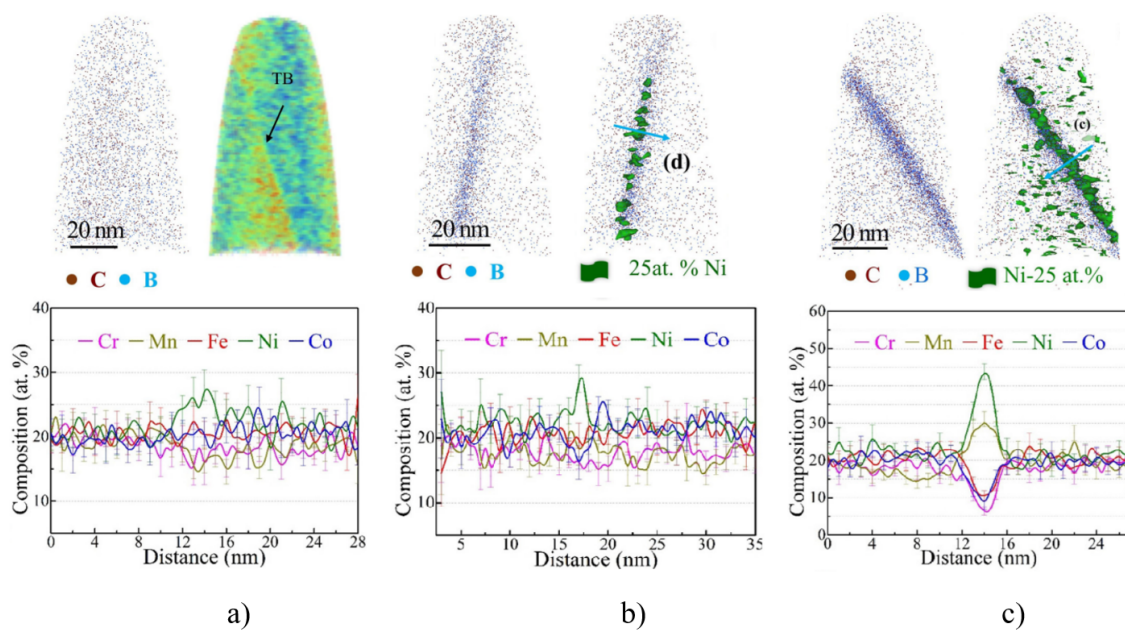


Рисунок 1.4 — Распределение атомов различных элементов вблизи когерентной двойниковой (а), малоугловой (b) и высокоугловой (с) границы для эквиатомного сплава FeMnNiCoCr с межузельными примесями С и В [61].

ящему времени существует немало обзорных статей, посвященных инженерии ГЗ, включая ее исторические предпосылки и перспективы [55–58].

В поликристаллических материалах могут наблюдаться равновесные и неравновесные ЗГ сегрегации. Если в первом случае атомы примесного элемента сами сегрегируют в ГЗ для минимизации энергии системы, то во втором такая сегрегация является результатом внешнего воздействия, например ИПД [59; 60]. Сегрегация легирующих элементов и примесей в ГЗ может существенно изменить механические, химические, физические и функциональные свойства объемных НК материалов. Эффект может быть как отрицательным, так и положительным. В связи с этим, развивается новое направление – инженерия ЗГ сегрегаций, основной идеей которого является модификация химического состава ГЗ для оптимизации микроструктуры и улучшения характеристик материала, что часто подразумевает введение ”хороших” ЗГ сегрегаций, оказывающих положительное влияние на свойства, и устранения ”вредных”.

Способность примесного атома сегрегировать в границе и упрочнять ее варьируется для различных типов элементов и типов ГЗ, а также зависит от таких параметров, как, например, размер сегрегационного элемента, энтальпия смешения, свободный объем ГЗ [61]. Высокоугловые границы, обладающие от-

носителем высокой энергией, притягивают атомы примесей с большей готовностью, чем специальные или малоугловые ГЗ (Рис. 1.4).

В крупнозернистых материалах образование ЗГ сегрегаций оказывает преимущественно негативное влияние, поскольку трещины или очаги коррозии преимущественно зарождаются в слабых ГЗ и легко распространяются дальше. Однако считается, что повышение прочности за счет образования ЗГ сегрегаций можно ожидать только для материалов с очень плотной сеткой неравновесных границ, получаемой, например, в процессе ИПД [4; 62]. Так, например, существует ряд экспериментальных работ, демонстрирующих положительное влияние ЗГ сегрегаций на свойства НК сплавов. В работе Ву [63] и в исследовании Валиева [64] экспериментально было показано, что такие сегрегации могут приводить к сверхпрочности, когда напряжения не подчиняются обычной зависимости Холла Петча. Считается, что упрочнение наблюдается благодаря стабилизации ГЗ [65], повышению когезии ГЗ [66] и затруднению зарождения дислокаций на границах [63; 67; 68]. В другой работе было показано, что фазовые превращения, вызванные ЗГ сегрегацией, могут приводить к повышению пластичности [7; 69]. Поэтому хорошо продуманное легирование металлов является одним из основных способов повышения пластичности и термической стабильности при сохранении или даже дальнейшем повышении прочности НК сплавов [31; 70].

## 1.2 Роль границ раздела в двумерных НК материалах

Двумерные наноматериалы характеризуются наномасштабным размером только в одном измерении. Часто это структуры наподобие листов, толщиной всего в один или несколько атомов (обычно менее 5 нм толщиной), либо в виде нанопленок, в том числе и многослойных, с толщиной слоев от 10 до 200 нм. В слоистых двумерных наноматериалах атомы в одном слое могут соединяться друг с другом сильными химическими связями, в то время как сами слои объединяются вместе благодаря слабому Ван-дер-Ваальсовому взаимодействию, образуя объемные кристаллы. Такие листы могут быть образованы также наслоением нескольких различных материалов металлической и/или неметаллической



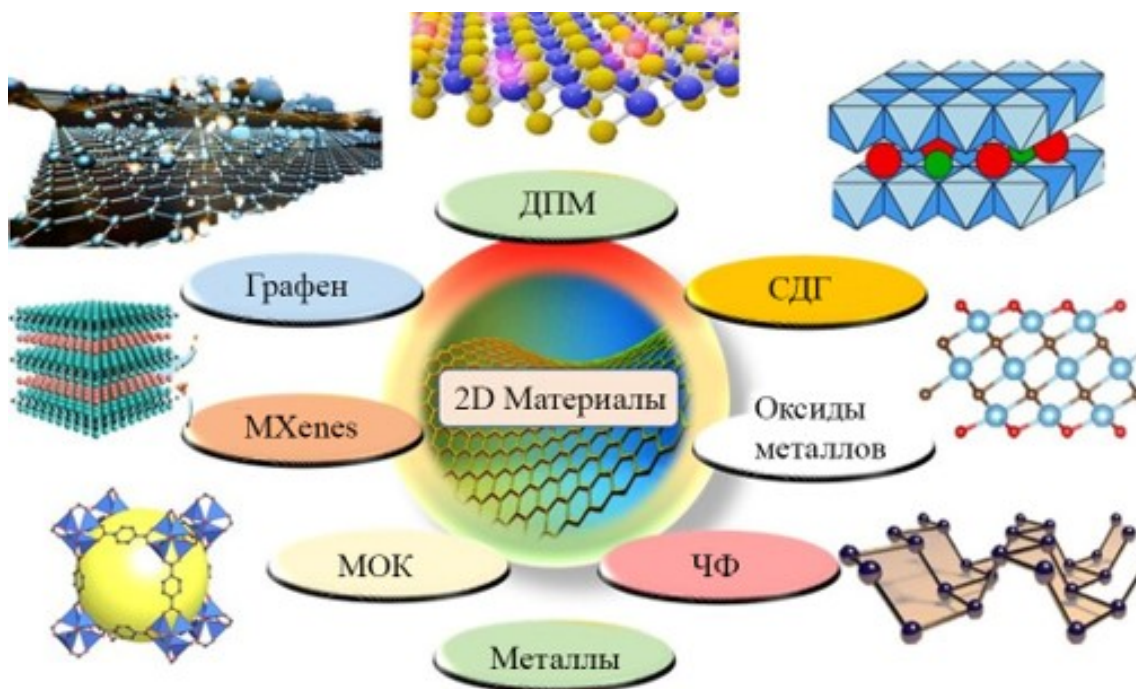


Рисунок 1.5 — Основные представители двумерных наноматериалов.

природы с образованием межфазных границ или состоять из нанозерен одного состава, разделенных друг от друга ГЗ. Очевидно, что эти границы могут существенно влиять на механические, физические и функциональные свойства двумерных наноматериалов.

### 1.2.1 Основные представители и методы получение нанопленок

Наверное, наиболее ярким представителем двумерных наноматериалов является графен. После успешного получения графена из графита в 2004 году [71], двумерным наноматериалам в последние десятилетия уделяется все большее внимание. Помимо графена также были открыты и синтезированы другие перспективные для применения в нанотехнологиях наноматериалы, такие как силицен [72] и  $\text{MoS}_2$  [73]. Среди таких материалов также можно выделить дихалькогениды переходных металлов (ДПМ), карбиды и нитриды металлов (MXenes), металл-органические каркасы (МОКи), черный фосфор (ЧФ), слоистые двойные гидроксиды (СДГ), металлические нанопленки и т. д. [74; 75] (Рис. 1.5).

Эти материалы вызывают огромный интерес у исследователей прежде всего благодаря их уникальным физико-химическим свойствам, в частности,

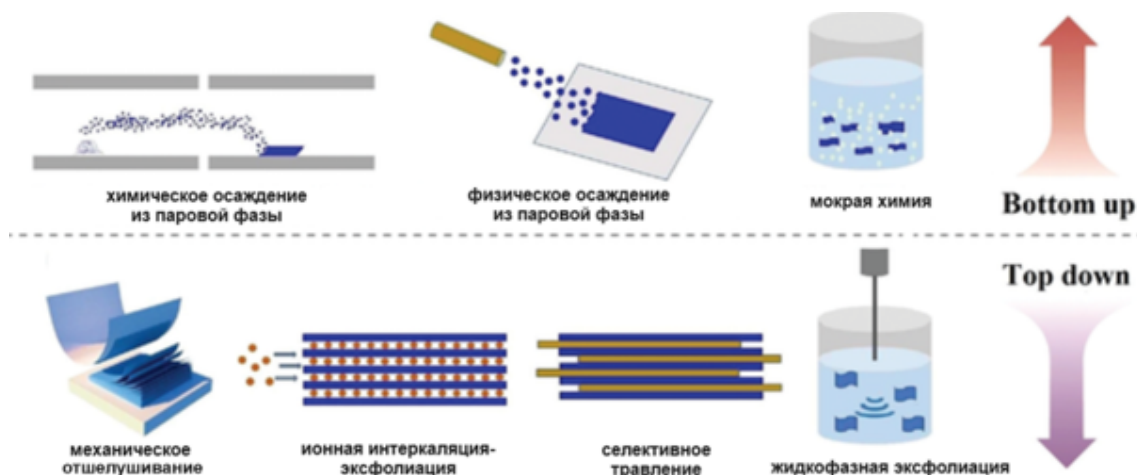


Рисунок 1.6 — Методы получения двумерных наноматериалов [77].

тепловым, электрическим и оптическим характеристикам, что находит применение в различных областях науки и техники. Они часто используются для катализа, хранения энергии, очищения воды и в электронике [76]. Так например, многослойная укладка нанопленок на основе кремния широко используется для создания современных микросхем с улучшенными электрическими характеристиками.

Методы получения двумерных наноматериалов обычно делятся на две категории: так называемые ”снизу вверх” (bottom up) и ”сверху вниз” (top down) (Рис. 1.6). К первой категории можно отнести, например, химическое и физическое осаждение и методы мокрой химии, а ко второй – механическое отшелушивание и селективное травление [77; 78]. Графен, например, был впервые получен из графита именно путем механического отшелушивания [71], в то время как металлические нанопленки преимущественно получают путем осаждения. Для создания многослойных микросхем также используется осаждение, например, нитрид кремния наносят на подложку из кремния путем химического осаждения из паровой фазы.

### 1.2.2 Свойства некоторых двумерных наноматериалов

Наноматериалы находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе, в производстве электроники, в медицине, в энергетическом секторе, поэтому они активно изучаются материаловедом. Они явля-



Рисунок 1.7 — Свойства графена – монослоя атомов углерода [84].

ются перспективными для создания устройств хранения газа и энергии и могут находить применение, например, в создании солнечных элементов [79], в катализе [80], получении газовых сенсоров [81] и так далее. Это объясняется тем, что благодаря большой удельной поверхности и малой толщине двумерные наноматериалы демонстрируют множество уникальных физических, электронных, химических и оптических свойств, которые недостижимы в объемных материалах. Так, ограничение подвижности электронов в ультратонком слое, особенно в моноатомных по толщине наноматериалах способствует появлению интересных электронных свойств, которые могут идеально подходить для создания электронных и оптоэлектронных устройств [82; 83]. Кроме того, некоторые из представителей двумерных наноматериалов, такие как графен, благодаря прочным ковалентным связям в моноатомном слое демонстрируют высокую механическую прочность, гибкость и оптическую прозрачность (Рис. 1.7).

Очевидно, что свойства нанопленок других, не углеродных материалов могут существенно отличаться от характеристик, демонстрируемых графеном. Это обусловлено природой самого материала и химическими связями.

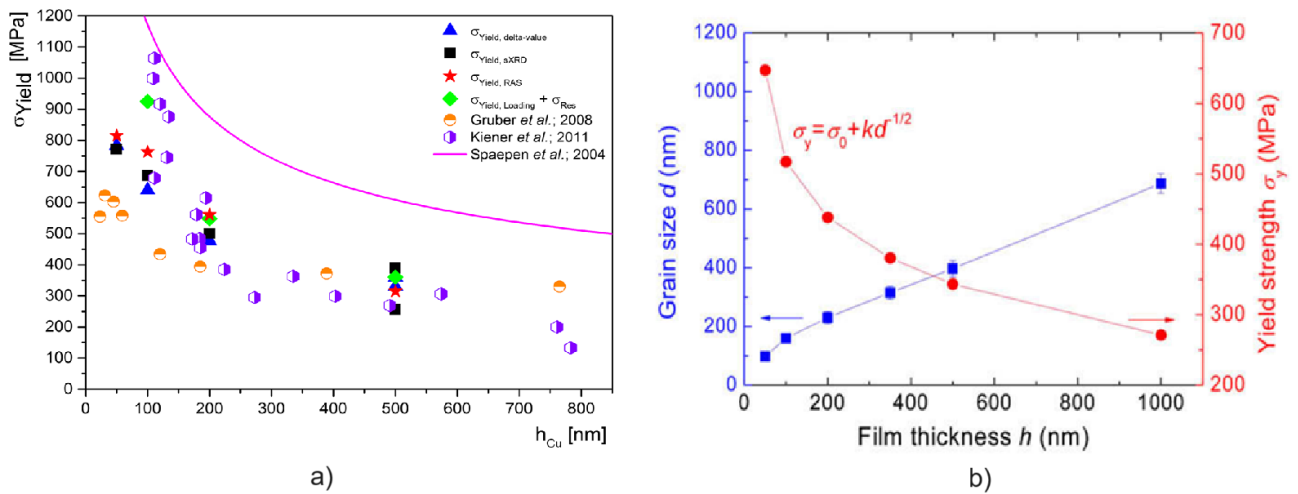


Рисунок 1.8 — (а) Предел текучести нанопленок меди, полученный в различных экспериментальных работах [85], и (б) размер зерен как функция толщины пленки [86].

Если говорить о металлических нанопленках, то, как правило, их прочность существенно ниже. Однако, существует ряд экспериментальных работ, где показано, что удельная прочность металлических пленок растет с уменьшением толщины пленки (Рис. 1.8). Есть мнение, что это связано с формированием зерен меньшего размера в более тонких пленках, получаемых путем осаждения. Так, авторы работы [85] обнаружили, что предел текучести пленок Cu увеличивается с уменьшением толщины пленки: от 352 МПа для пленки толщиной 500 нм до 793 МПа для пленки толщиной 50 нм. Анализ микроструктуры пленок методом электронной микроскопии помог обнаружить, что наименьший размер зерен (около 40 нм) наблюдается для пленок толщиной 50 нм. Уменьшение размера зерен с утонением пленки также было показано Лю с соавторами [86]. Стоит отметить, однако, что нет полного согласия касательно причины такого резкого изменения механических свойств пленок с уменьшением их толщин.

Очевидно, что электрические свойства тонких пленок зависят от материала пленки (металл, полупроводник или изолятор) и подложки. Почти для всех металлических пленок ниже определенной толщины удельное электрическое сопротивление резко возрастает. Диэлектрическая проницаемость при этом наоборот уменьшается с утонением пленки (Рис. 1.9(а)). Что касается оптических свойств, то с увеличением толщины пленки пропускание волн уменьшается, и таким образом, это указывает на увеличение поглощения света (Рис. 1.9(б)).

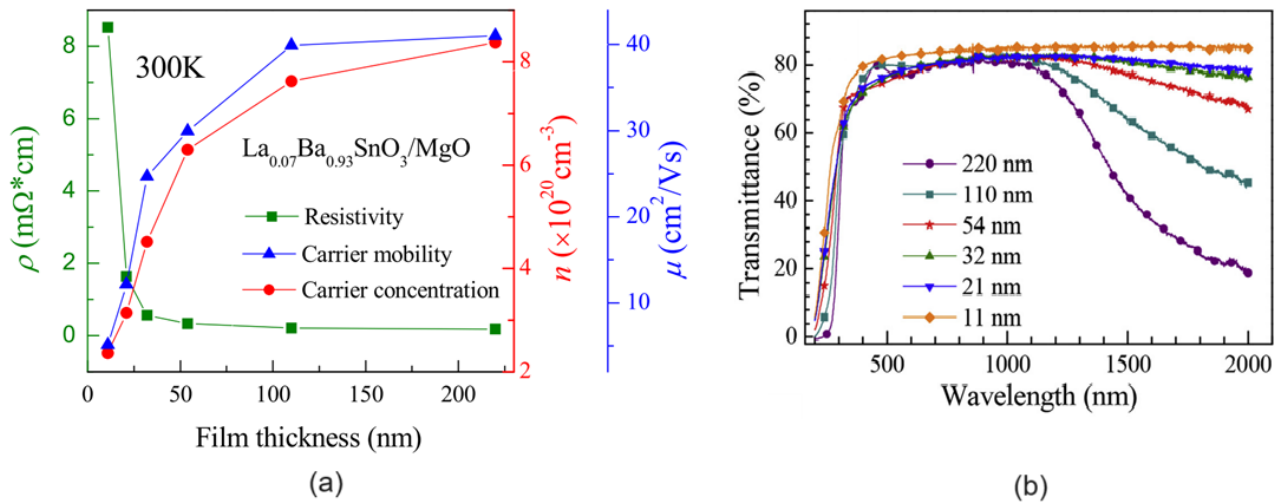


Рисунок 1.9 — Электрические (a) и оптические (b) свойства нанопленок  $(\text{La}_{0.07}\text{Ba}_{0.93})\text{SnO}_3$  в зависимости от их толщины [87].

### 1.2.3 Границы раздела в нанопленках

Как и в случае объемных НК материалов, в двумерных наноматериалах существуют планарные дефекты. Они представляют собой либо ГЗ, либо межфазные границы, разделяющие однородные материалы в различных фазовых состояниях или материалы с различным химическим составом. Такие границы могут существенно влиять на свойства материала.

В двумерных наноматериалах границы раздела играют ключевую роль, так как доля поверхности и границ очень велика, что может определять механические, электронные и оптические свойства материала в целом. Например, в полупроводниковых гетероструктурах граница раздела между разными по составу полупроводниками выполняет функцию электронного устройства, где важны квантовые эффекты [88].

ГЗ могут выступать в качестве барьера при движении носителей заряда, что приводит к снижению электропроводности и образованию электростатических барьеров. В таких материалах, как  $\text{MoS}_2$ , электрические эффекты, вызванные ГЗ, могут простираются на несколько нанометров вглубь бездефектного материала, влияя на производительность устройств [89].

ГЗ могут являться барьерами для движения дислокаций, приводя к упрочнению, либо, при очень малых размерах зерен, могут способствовать повышению пластичности за счет таких механизмов, как ЗГП.



Из-за несоответствия тепловых свойств, атомных структур и параметров решетки различных материалов возникают высокие локальные напряжения на границе раздела, что ставит под угрозу функциональность многослойной системы. Если напряжения превысят прочность сцепления атомов на границе раздела фаз, может образоваться трещина и произойти межфазное расслоение.

Кроме того, границы раздела могут содержать различные дефекты — отдельные вакансии, вакансионные агломераты, поры, особенно в тройных стыках кристаллитов. Эти дефекты влияют на локальные упругие напряжения и искажения кристаллической решетки вблизи границ. Помимо вакансий и пор, в результате термической обработки и диффузионных процессов в наноматериалах может также наблюдаться сегрегация атомов в ГЗ, что ведет к изменению химического состава не только границ, но и зерен [90].

Неупорядоченная структура ГЗ ускоряет диффузию атомов и ионов, что может способствовать таким процессам, как спекание или ионная проводимость.

### **1.3 Применение МД в исследовании объемных и двумерных наноматериалов**

В этом разделе описывается метод МД и рассматривается его применение для решения ряда задач в исследовании НК материалов.

#### **1.3.1 Общее представление о методе МД**

МД — метод вычислительного моделирования, используемый для изучения движения атомов и молекул, а также дефектов кристаллической структуры. Этот метод позволяет получить детальное представление о движении, взаимодействии и свойствах частиц в системе. Атомы и молекулы взаимодействуют друг с другом согласно законам классической механики. Полная энергия системы выражается гамильтонианом из которого по известным правилам выводятся уравнения движения. Для заданных начальных условий уравнения движения

интегрируются численно, что позволяет определить траектории атомов в течение определенного времени. МД моделирование широко используется в различных научных дисциплинах, включая химию, физику, биологию и материаловедение. GROMACS, NAMD и используемый в данной диссертационной работе LAMMPS (англ. Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [91] являются наиболее распространенными пакетами для моделирования методом МД.

МД часто применяется для исследования структуры, динамики и термодинамики различных металлических и неметаллических материалов, и поэтому он достаточно хорошо описан в литературе. Благодаря возможности детального изучения атомной структуры в динамике МД, в отличие от экспериментальных подходов, может дать лучшее понимание деформационного поведения наноматериалов.

При использовании этого метода моделирования сила  $\mathbf{f}_i$ , действующая на конкретный атом  $i$  в рассматриваемой системе из  $N$  атомов, определяется из потенциальной энергии  $U(\mathbf{r}^N)$  с помощью следующего выражения

$$\mathbf{f}_i = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}^N). \quad (1.2)$$

В этом уравнении  $\mathbf{r}^N = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$  представляет собой полный набор атомных координат для всех частиц системы.

Таким образом, основа метода МД — это численное пошаговое интегрирование  $3N$  связанных уравнений движения Ньютона:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i. \quad (1.3)$$

В этом выражении  $m_i$  и  $\mathbf{r}_i$  — это масса и положение  $i$ -го атома в определенный момент времени, соответственно. При этом, дифференцирование  $\mathbf{r}_i$  по времени показано в уравнении двумя точками над соответствующим символом.

В настоящее время, при решении системы уравнений 1.3 наиболее популярным методом прогнозирования положения атома в момент времени  $(t_0 + \Delta t)$  является алгоритм Верле. С применением метода разложения в ряд Тейлора этот алгоритм позволяет находить координаты атома в момент времени  $(t_0 + \Delta t)$  с учетом уже известных текущего  $\mathbf{r}_i(t_0)$  и предыдущего  $\mathbf{r}_i(t_0 - \Delta t)$  положений



атома с локальной ошибкой усечения  $O(\Delta t^4)$ :

$$r_i(t_0 + \Delta t) = -r_i(t_0 - \Delta t) + 2r_i(t_0) + a_i(t_0)\Delta t^2 + O(\Delta t^4). \quad (1.4)$$

Скорости атомов вычисляются из соотношения

$$v_i(t_0) = \frac{1}{2\Delta t}[r_i(t_0 + \Delta t) - r_i(t_0 - \Delta t)]. \quad (1.5)$$

Для наглядности, на Рис. 1.10 представлена блок-схема процесса моделирования с использованием МД.

### 1.3.2 Достоинства и недостатки метода

Атомистическое моделирование с использованием первопринципных, или *ab initio*, расчетов, основанных на квантовой механике, обеспечивает высокую степень точности, однако применимо лишь для систем с числом атомов обычно не превышающим 100. Поэтому первопринципные расчеты применимы лишь для изучения простых молекул и систем с небольшим числом электронов и не могут предоставить подробную информацию о структуре и динамике более крупных объектов.

В то же время такие методы атомистического моделирования как метод МК и метод МД позволяют рассматривать значительно более крупные и сложные системы. Однако метод МК, основанный на принципах статистической механики, позволяет описывать только равновесные свойства материалов, но не затрагивает динамические свойства. В то же время МД может одновременно изучать как статистические, так и динамические свойства системы и этот метод применим к широкому кругу материалов. Метод МД является относительно простым, но в то же время достаточно эффективным. Очень часто МД результаты демонстрируют хорошее согласие с результатами высокоточных первопринципных расчетов, при условии использования качественных межатомных потенциалов.

Однако МД имеет свои ограничения. Наиболее существенным ограничением является то, что результаты напрямую зависят от точности межатомных



Рисунок 1.10 — Блок-схема процесса моделирования с использованием метода МД [92].

потенциалов, описывающих силы взаимодействия частиц системы. Новые потенциалы обычно получают путем математической подгонки параметров потенциала по известным экспериментальным данным и результатам *ab initio* расчетов. Поэтому надежность потенциалов напрямую зависит не только от знаний разработчика рассматриваемой системы и материаловедения в целом, а также от его математических навыков и компетентности в области *ab initio* моделирования. В связи с этим применение МД моделирования при исследовании новых материалов часто бывает ограничено или невозможно из-за отсутствия подходящих потенциалов.

К другим недостаткам МД моделирования можно отнести его временные (обычно не более 50 нс) и пространственные (обычно менее 100 нм) масштабы, хотя они существенно больше чем для методов основанных на квантовой механике. Поэтому, например, такой медленный процесс как диффузия не может быть изучен с использованием МД, а при моделировании пластической деформации ограничение по времени вынуждает использовать очень высокие скорости деформации, не реализуемые на практике. Несмотря на это МД прекрасно справляется с анализом таких быстрых явлений как, например, ЗГП, скольжение дислокаций и миграция ГЗ. Для устранения ограничения по размеру обычно при моделировании вводятся периодические граничные условия, а что касается диффузии, получение равновесного состояния при определенной температуре обычно достигается путем использования комбинированного подхода с использованием методов МК и МД.

### 1.3.3 Исследование ЗГ сегрегаций и механизмов деформаций

Механизмы пластической деформации с участием ГЗ в НК металлических системах активно изучаются с помощью теоретических подходов, в частности атомистического моделирования методом МД.

Например, МД моделирование было проведено для изучения ГЗ с  $\Sigma 5$  в бикристаллах Au, подвергнутых сдвиговой деформации параллельно плоскости границы. Было обнаружено, что ГЗ мигрирует перпендикулярно плоскости совместно с ЗГП при температурах ниже 700 К, а выше 1000 К происходит только

ЗГП [93]. Подвижность малоугловой ГЗ наклона [112] в чистом Al изучалась ранее методом МД в [94]. В [95] было рассмотрено влияние свободной поверхности на миграцию и скольжение ГЗ в тонких пленках НК Al, а в работе [96] исследовалось движение атомов в ГЗ НК Al. Поведение ГЗ в ГЦК Ni при постоянных растягивающих нагрузках изучалось в рамках МД в работе [97]. Было продемонстрировано, что движение ГЗ происходит за счет перестановки отдельных или группы атомов.

Влияние плотной сетки ГЗ на пластическую деформацию НК металлов при высоких температурах и ударном нагружении исследовалось также в работах [98; 99]. Шафер и Альбе подробно рассмотрели вклад в пластичность от миграции ГЗ и ЗГП в НК Cu с сегрегацией Nb или Fe [100]. Был сделан вывод, что распределение сегрегирующих атомов в ГЗ изменяет баланс между этими механизмами. А в более ранней работе [101] они обнаружили, что ЗГ сегрегация Nb эффективно подавляет миграцию ГЗ, и проявляется только ЗГП.

В последнее время, МД достаточно широко применяется для анализа эволюции структуры и механизмов деформации в многокомпонентных ВЭСах, которые привлекают к себе огромное внимание благодаря превосходным механическим и физическим свойствам [102–106]. Часто полагают, что распределение элементов внутри ВЭСов является случайным, чтобы максимизировать энтропию [107]. Однако последние исследования дают убедительные доказательства того, что это предположение не совсем верно. ВЭСы могут демонстрировать как ближний порядок с образованием различных интерметаллидов и кластеров, так и сегрегацию элементов в дефекты решетки, что сильно влияет на их свойства.

Наряду с экспериментальными исследованиями, существуют теоретические работы, посвященных этим процессам в ВЭСах. Поскольку формирование кластеров и сегрегаций важно изучать на атомарном уровне, исследование ближнего порядка с помощью комбинированного метода с использованием МД и метода МК в последнее время является достаточно популярным. Так, с использованием этого метода в работе [108] изучалось взаимодействие атомов внедрения с дефектами решетки ВЭСа CoCuFeNi со случайным распределением атомов и равновесного сплава CoCuFeNi с упорядоченной атомной структурой. Было показано, что релаксация сплава приводит к сегрегации атомов Cu в ГЗ и образованию кластеров, имеющих решетку отличную от ГЦК структуры мат-

рицы. Накопление атомов Cu в ГЗ ВЭСа CoCuNiFe также было обнаружено в работе [109]. При этом ЗГ сегрегация подавляла миграцию ГЗ и препятствовала росту зерен. Используя комбинированный подход, авторы работы [110] исследовали образование поверхностной и ЗГ сегрегации в эквиатомном сплаве CoCrFeMnNi. Они обнаружили, что атомы Cr являются доминирующим сегрегантом в ГЗ, в то время как поверхностная сегрегация сильнее для атомов Mn. В другой работе этот комбинированный метод позволил выявить сильное упорядочение атомов Al и Fe в ВЭСе  $Al_xCoCrFeNi$  [111].

### 1.3.4 Изучение мартенситных превращений

Применение парных потенциалов в МД основано на предположении что взаимодействие двух рассматриваемых атомов не зависит от присутствия других атомов. Поэтому изучение многих сложных систем и вопросов требует применения многочастичных межатомных потенциалов, например, потенциалов, полученных методом внедренного атома. Однако несмотря на то, что реальные кристаллы являются трехмерными, из-за ограниченных возможностей вычислительных методов многие важные свойства материалов, в том числе фазовые переходы, могут быть изучены также в рамках двумерных моделей, где атомные взаимодействия описываются простыми парными межатомными потенциалами Леннард-Джонса и Морзе.

Например, из сравнения изображений структуры мартенсита на Рис. 1.11, полученных экспериментально и путем моделирования, видно, что МД модель дает вполне реалистичные результаты [112]. Модель демонстрирует разнообразие мартенситных вариантов и двойников, как это наблюдается на практике.

Метод МД для исследования МП в двумерной постановке с использованием простых межатомных потенциалов также был использован, например, в работе [114]. Полученные результаты продемонстрировали хорошее качественное согласие с экспериментом.

Потенциал Морзе также может быть использован для исследования МП. Например, недавно было установлено, что, с одной стороны, дислокации влияют на прямое мартенситное превращение (ПМП), выступая центрами зарождения

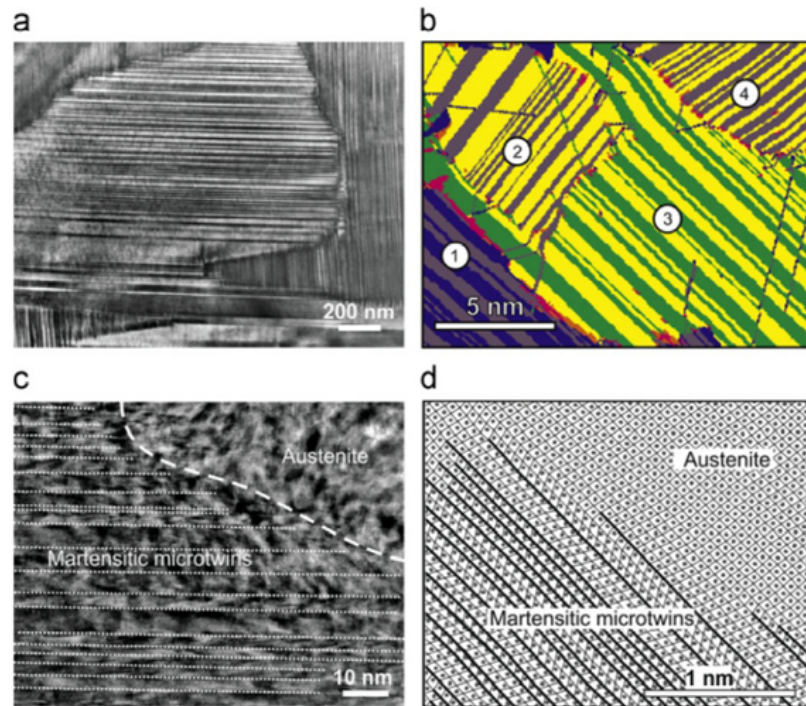


Рисунок 1.11 — Изображения мартенсита, полученные в работе [112] с помощью туннельной электронной микроскопии высокого разрешения (a,c), и путем моделирования с использованием потенциала Леннарда-Джонса [112] (b,d).

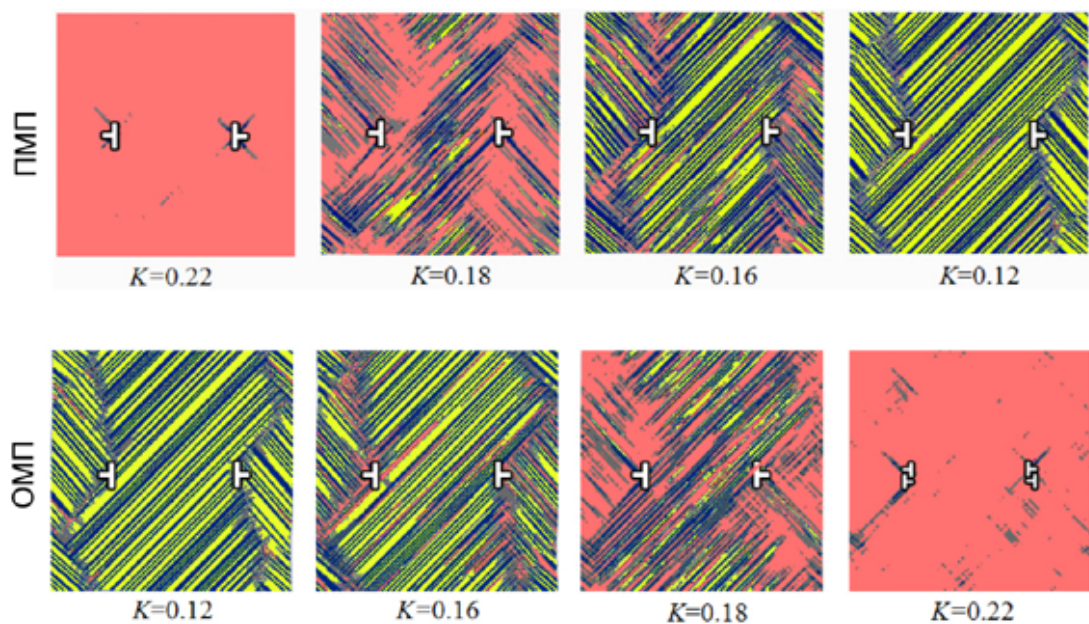


Рисунок 1.12 — Процессы ПМП и ОМП при наличии дислокационных центров зарождения, описанные с использованием потенциала Морзе в работе [113].

Здесь кинетическая энергия,  $K$ , считается мерой температуры.



мартенсита, а с другой стороны, обратное мартенситное превращение (ОМП) изменяет дислокационную структуру сплава (Рис. 1.12).

Уникальные функциональные свойства сплавов на основе NiTi, связанные с эффектом памяти формы (ЭПФ), реализуемым при МП, а также отличные механические свойства и высокая коррозионная стойкость делают их популярными для многочисленных применений [115—119]. Одной из основных причин широкого применения этих сплавов является их способность претерпевать фазовые превращения при температурах близких к комнатной. Поэтому важно понимать влияние различных факторов, в том числе структуры и химического состава, на температурный интервал МП.

Известно, что уменьшение среднего размера зерна тормозит образование мартенсита и приводит к смещению критической температуры ПМП, реализуемого при охлаждении, в сторону более низких температур, а увеличение размера зерна смещает ПМП к более высоким температурам [120]. В сплавах с НК и аморфной структурами превращение существенно тормозится или полностью подавлено [121—123], что также обнаруживается при МД моделировании [124].

Считается, что тип ГЗ также может влиять на МП, и не все ГЗ могут способствовать образованию мартенсита. В работе [125] было проведено МД моделирование с целью изучения влияния ГЗ на МП в бикристаллах Fe при ударных нагрузках. Авторы показали, что все три типа изученных ГЗ обеспечивают места зарождения новой фазы, но не все варианты мартенсита, зарождающиеся вблизи ГЗ кручения и наклона с  $\Sigma 5$  и с  $\Sigma 3$ , соответственно, могут образоваться в ГЗ кручения с  $\Sigma 3$ . Это было объяснено тем, что решетка по обе стороны от ГЗ влияет на процесс скольжения и на выбор вариантов мартенсита. Цинь и др. [126] изучили роль различных ГЗ наклона на МП в сплаве NiTi при термоциклировании и пришли к выводу, что некоторые ГЗ замедляют МП, а другие способствуют образованию мартенсита.

Авторы серии работ, посвященных деформации нановолокон NiAl и CuZr, описали ряд интересных эффектов, таких как асимметрия деформации при растяжении/сжатии, псевдоэластопластическое/псевдопластическое поведение и т.д. [127—130]. Структурные изменения в нановолокнах авторы объяснили фазовыми превращениями. Однако существует другая интерпретация полученных ими результатов, не связанная с фазовым переходом.

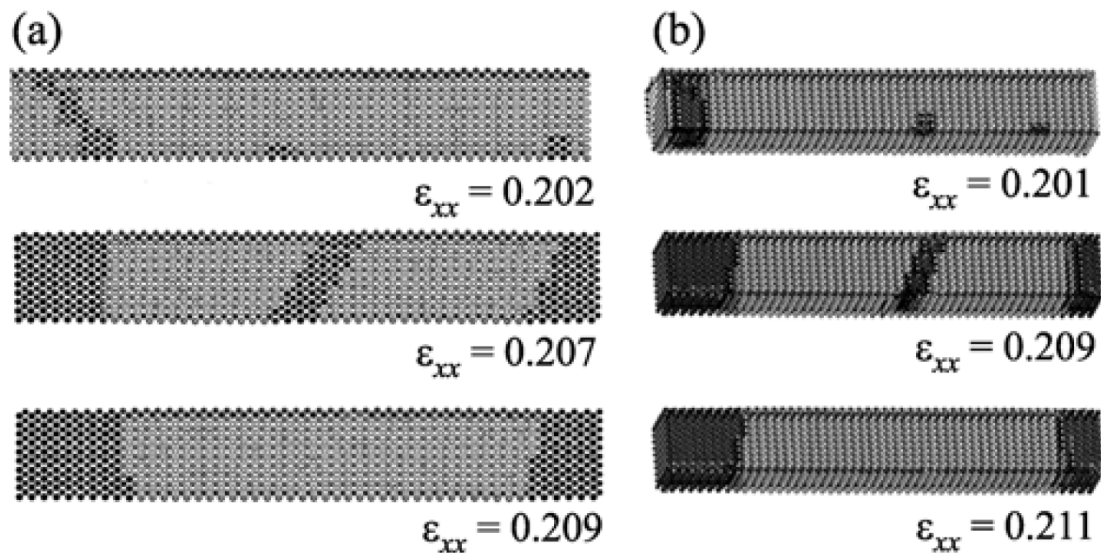


Рисунок 1.13 — (а) Нанопленка и (б) нанопроволока из сплава NiAl при различных степенях деформации  $\varepsilon_{xx}$  в области неоднородной деформации [131].

Так, в работах [131; 132] было проведено МД исследование одноосного растяжения нанопленок и нанопроволок интерметаллидных сплавов NiAl и FeAl. Было показано что для таких систем существует область на кривой растяжения, где деформация увеличивается с уменьшением напряжения, что указывает на отрицательную жесткость таких наноматериалов [133]. Обнаружено также, что такие материалы деформируются неоднородно и упруго вплоть до разрушения. При растяжении в термодинамически неустойчивой области образуются домены одной и той же фазы с различными степенями упругой деформации (Рис. 1.13). Поэтому для однозначного объяснения деформационного поведения наноматериалов важен тщательный анализ эволюции атомной структуры при их деформации.

Таким образом, МД подход очень полезен в изучении эволюции атомной структуры наноматериалов, однако влияние дефектной структуры на фазовые превращения, в частности МП, пока не до конца выяснено и требует дополнительных исследований.



### 1.3.5 Межфазные границы в НК материалах

Межфазные границы в НК материалах - это планарные дефекты решетки, разделяющие области (фазы) с различной кристаллической структурой или химическим составом внутри материала. Эти границы отличаются от ГЗ, которые разделяют области одной и той же фазы, но с разными кристаллографическими ориентациями. В НК материалах плотность границ чрезвычайно высока, и значительная часть атомов находится в этих граничных областях, что существенно влияет на общие свойства материала.

МД является мощным инструментом изучения не только ГЗ, но также широко используется для анализа влияния когерентных и некогерентных наночастиц и межфазных границ на свойства наноматериалов.

Так например, в работе [134] с использованием МД было показано, что прочные некогерентные наночастицы TiC способствуют упрочнению титановой матрицы. Во время деформации они выдерживают более высокие напряжения, чем окружающая матрица, что снижает внутренние напряжения в последней. Чтобы показать это, авторы использовали бикристаллическую модель Ti со сферическими наночастицами TiC, введенными в ГЗ (Рис. 1.14). Результаты сравнивались с соответствующим образцом без частиц. Моделирование показало, что атомные напряжения в области ГЗ в модели Ti с частицами ниже, чем в чистом Ti (Рис. 1.15).

В другой работе [135] методом МД было выявлено, что граница раздела аморфной и кристаллической фаз в нанопленке Ti-45ат. %V приводит к более однородному распределению дислокаций в материале при деформации из-за запуска одновременно нескольких систем скольжения, в то время как в случае монокристалла работает лишь одна система (Рис. 1.16). Последнее приводит к быстрому разрушению образца в результате выброса полосы сдвига от одной поверхности нанопленки к другой.

Межфазные границы в НК структурах, включая двумерные, могут быть классифицированы как когерентные или некогерентные, в зависимости от степени соответствия решетки и совпадения атомов на границе раздела. Атомистическое моделирование таких границ методом МД имеет решающее значение для

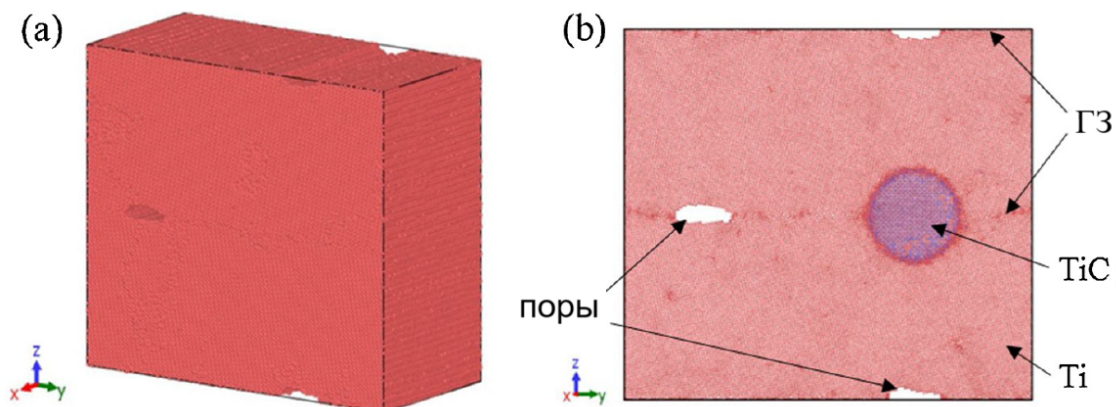


Рисунок 1.14 — (a) Трехмерный вид бикристалла Ti с порами в ГЗ наклоне и (b) срез бикристалла титана со сферической частицей TiC в ГЗ после релаксации материала. Атомы Ti и C показаны красным и синим цветами, соответственно.

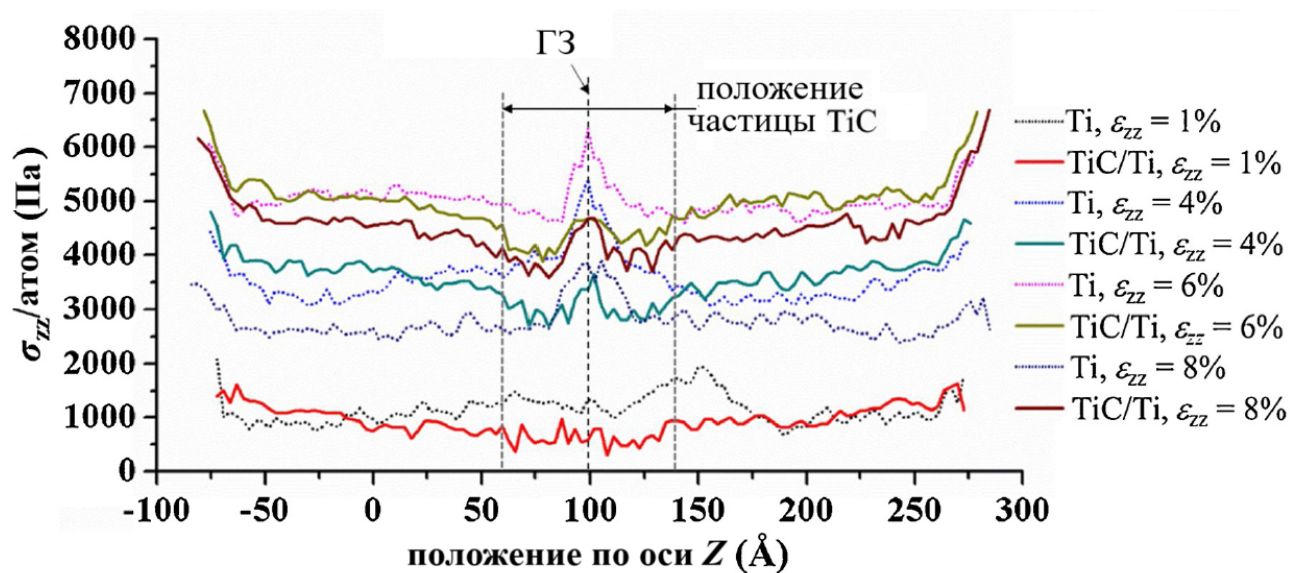


Рисунок 1.15 — Зависимость усредненных растягивающих напряжений  $\sigma_{zz}$  на атом, рассчитанных для горизонтальных срезов бикристаллов Ti и TiC/Ti толщиной в 3 Å, от положения вдоль оси  $z$ .

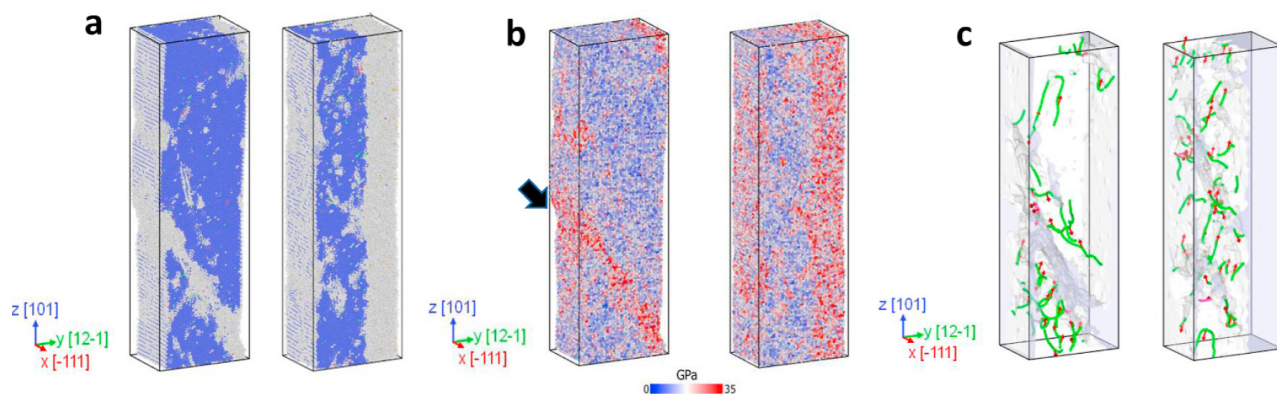


Рисунок 1.16 — (а) Монокристаллическая и аморфно-кристаллическая нанопленки Ti-45ат.%V при 9% растягивающей деформации, (b) распределение напряжений Фон Мизеса и (с) распределение дислокаций в структурах, представленных на (а).

понимания свойств нанокристаллов, включая механическую прочность, электронные свойства и термическую стабильность.

#### 1.4 Выводы по главе

На основании литературного обзора, представленного в данной главе, можно резюмировать следующее.

Несмотря на высокую прочность объемных НК материалов по сравнению с их КК аналогами, они имеют ряд недостатков, включающих низкую пластичность и низкую термостабильность, а ЗГ упрочнение при уменьшении среднего размера зерен структуры имеет предел. Для устранения этих недостатков развивается инженерия ГЗ, основным принципом которой является модификация структуры ГЗ.

ЗГ сегрегации в объемных НК материалах могут существенно влиять на их свойства. Эффект может быть как положительным, так и отрицательным. В связи с чем необходим строгий учет их влияния на свойства и, по возможности, модификация химического состава ГЗ для улучшения характеристик таких материалов.

Благодаря большой удельной поверхности и очень малой толщине двумерные наноматериалы обладают необычными физико-химическими свойствами,

что находит применение на практике. Среди них, металлические нанопленки представляют большой интерес благодаря своим тепловым, электрическим и оптическим характеристикам.

Метод МД моделирования широко используется для исследования объемных НК материалов и нанопленок на атомарном уровне. Он часто используется для анализа дефектной структуры, механизмов деформации и фазовых превращений, а также для дизайна новых перспективных материалов. Метод применяется для изучения физических, механических и функциональных свойств наноматериалов интересных для приложений. Однако несмотря на большое количество работ, посвященных их исследованию, остается много открытых вопросов, что обусловлено большим разнообразием наноматериалов и факторов, влияющих на возможность их применения.

Таким образом, представляется важным исследовать методом МД границы зерен и межфазных границ в объемных и двумерных наноматериалах, поскольку они оказывают существенное влияние на их свойства. При изучении вклада ГЗ в механические свойства объемных НК материалов следует уделить особое внимание на то, как влияет температура, тип границы, наличие зернограницных (ЗГ) сегрегаций, пор и других структурных особенностей на механизмы их деформации и разрушения. При изучении двумерных наноразмерных гетероструктур из неметаллических материалов необходимо изучить механизмы деформации и разрушения и влияние на них таких факторов как температура, схема нагружения, наличие пор.

## Глава 2. Влияние типа и химического состава ГЗ на деформацию НК бинарных сплавов Al

В данной главе исследуется деформационное поведение НК Al с ЗГ сегрегациями. В частности, проводится анализ влияния различных элементов в ГЗ Al на прочность границ. Изучаются деформационные механизмы, упругие и пластические свойства НК бинарных Al сплавов с ЗГ сегрегациями. Также рассматривается вопрос механического растворения ЗГ сегрегаций путем ИПД.

### 2.1 Влияние ЗГ сегрегаций на свойства ГЗ НК Al

#### 2.1.1 МД модели для изучения ЗГ сегрегаций

В данной главе и последующих моделирование проводится с использованием программного пакета LAMMPS. Для визуализации полученных результатов используется программа OVITO [136].

В данной главе МД и молекулярная статика осуществляется для НК и бикристаллической моделей чистого Al и сплавов Al с ЗГ сегрегациями. Рассматриваемые сегреганты Ti, Fe, Co, Mg и Pb, для обобщения, также могут обозначаться далее в тексте как  $X$ .

Межатомные силы описываются многочастичными потенциалами, полученными по методу погруженного атома [137]. Потенциал для чистого Al хорошо описывает свойства твердого Al и характеристики плавления [138]. Для всех бинарных сплавов используется один и тот же тип потенциалов, а именно потенциалы Финниса-Синклера. В целом, используемые в работе потенциалы позволяют правильно воспроизвести упругие свойства, а также энергию образования вакансий и энергию связи, что невозможно при использовании парных потенциалов [139].

Согласно [140], Ti, Fe, Co, Mg и Pb имеют следующие атомные радиусы, соответственно, 145, 124, 125, 160 и 175 пм, в то время как размер матричного



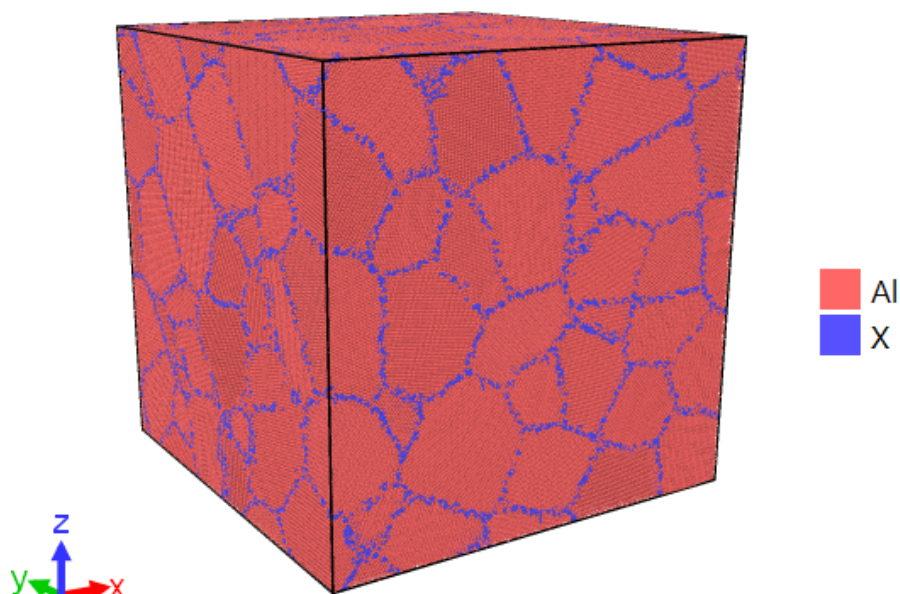


Рисунок 2.1 — МД модель НК сплава Al-X.

элемента (Al) составляет 143 пм. Таким образом, можно отметить, что Fe и Co меньше матричного элемента, в то время как Pb и Mg — больше. Размер атомов Ti и Al очень близок. Для системы Al-Mg потенциал правильно воспроизводит как свойства твердого тела при нулевой температуре, так и линии солидуса и ликвидуса в обогащенной Al части фазовой диаграммы Al-Mg [139]. Межатомные силы для Mg, взятые в данном случае из [141], хорошо воспроизводят упругие свойства металла при 0 К. Взаимодействие атомов Al описывается с помощью потенциала Менделеева [138].

Согласие с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными [142], в частности упругими характеристиками, для чистого Co и бинарных сплавов Al-Co говорит о надежности потенциала, используемого для описания межатомного взаимодействия в системе Al-Co [143].

О надежности используемого в работе потенциала для Fe системы Al-Fe [144; 145] говорят близкие с экспериментальными значения упругих констант, а также температуры плавления и полиморфного превращения от объемноцентрированной кубической (ОЦК) структуры в ГЦК конфигурацию. Межатомные потенциалы для сплавов Al-Fe были подогнаны как к объемным свойствам Al, полученным из эксперимента и из первопринципных расчетов, так и к объемным и дефектным свойствам Al, Fe и ряда соединений Al-Fe. Этот потенциал хорошо описывает структуру сплавов Al-Fe и коэффициент диффузии Fe в Al [144].

Потенциал для системы Al-Pb хорошо воспроизводит низкотемпературные экспериментальные данные, в частности, параметр решетки и объемный модуль упругости Al и Pb. Используемый потенциал был подогнан под экспериментальные данные и физические величины, полученные методами *ab initio* [146] для системы Al-Pb.

Для системы Al-Ti рассчитанные упругие константы  $\gamma$ -TiAl и Ti<sub>3</sub>Al приводятся в сравнении с экспериментом в [147]. Данные подтверждают надежность потенциала, разработанного для системы Al-Ti. Потенциал хорошо описывает упругие константы, коэффициент теплового расширения и энергию образования вакансий. Он точен также в описании свойств как чистого Al, так и Ti.

В целом, можно утверждать, что используемые межатомные потенциалы достаточно хорошо воспроизводят механические и физические свойства рассматриваемых в работе чистых металлов и соответствующих бинарных сплавов Al.

МД моделирование НК Al проводится с использованием вычислительной ячейки кубической формы, созданной с помощью процедуры Вороного [148; 149]. Она содержит около 5 млн. атомов Al, образующих 100 кристаллов, средний размер которых 90 Å (Рис. 2.1). По всем ортогональным направлениям длина рассматриваемой кубической модели составляет 420 Å.

Структуры с сегрегациями в ГЗ создавались путем замены атомов Al с координационным числом отличным от 12, характерным для идеальной решетки, на один из пяти элементов сегрегантов  $X$ . В результате этой процедуры концентрация примесей получается равной 10,2%. Для моделирования НК структур на расчетные ячейки вдоль трех ортогональных направлений  $x$ ,  $y$  и  $z$  накладываются периодические граничные условия.

Ячейки релаксируются в течение 50 пс при температуре  $T = 300$  К. Затем к ним прикладывается сдвиговая деформация с постоянной скоростью деформации  $\dot{\epsilon}_{xy} = 5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$  и воздействием гидростатического давления  $p=6$  ГПа. В процессе деформации компоненты сдвиговых напряжений  $\tau_{xz}$  и  $\tau_{yz}$  контролируются равными нулю. Для моделирования применяется изотермическо-изобарический ансамбль, при котором температура, давление и число атомов в системе поддерживаются постоянными.

### 2.1.2 Расчет энергии ЗГ сегрегации и потенциала охрупчивания

Согласно термодинамической теории Райса и Ванга [150], способность ГЗ с атомом  $X$  сопротивляться хрупкому разделению может быть оценена потенциалом охрупчивания  $\Delta E$  для этого атома. Потенциал определяет силу сцепления атомов в ГЗ и характеризуется изменением энергии когезии ГЗ, вызванным сегрегацией атома  $X$  [150]. Если значение  $\Delta E$  положительно, то атом примеси приводит к охрупчиванию ГЗ; в противном случае он оказывает упрочняющее действие [150–152]. Расчет  $\Delta E$  также позволяет исследовать влияние расположения примесных атомов в ГЗ. Потенциал охрупчивания  $\Delta E$  определяется как разность между энергией ЗГ сегрегации  $\Delta E_b$  и соответствующей энергией поверхностной сегрегации  $\Delta E_s$ , т.е.  $\Delta E = \Delta E_b - \Delta E_s$  [150]. В последнем выражении энергию ЗГ сегрегации  $\Delta E_b$  для Al с примесным атомом  $X$  в ГЗ обычно находят с использованием следующего выражения

$$\Delta E_b = (E^{Al} - E^{X+Al}) - (E_G^{Al} - E_G^{X+Al}). \quad (2.1)$$

В этом уравнении  $E^{Al}$  — это энергия бездефектного Al не имеющего поверхности, а  $E^{X+Al}$  — энергия соответствующего кристалла, но с атомом замещения  $X$ . По аналогии,  $E_G^{Al}$  и  $E_G^{X+Al}$  — это полные энергии Al без поверхностей, но с ГЗ без примесного атома в ней и с атомом замещения  $X$  в рассматриваемой ГЗ, соответственно. Отрицательное (положительное) значение  $\Delta E_b$  указывает на то, что атом примеси предпочитает находиться в ГЗ (внутри зерен) [153; 154].

По аналогии с уравнением 2.1, энергия поверхностной сегрегации  $\Delta E_s$  определяется как

$$\Delta E_s = (E^{Al} - E^{X+Al}) - (E_F^{Al} - E_F^{X+Al}). \quad (2.2)$$

Выражения внутри первых скобок уравнений 2.1 и 2.2 одинаковы, в то время как вторая половина различается. Разница обусловлена лишь тем, что в первом случае рассматривается модель с ГЗ но без поверхности, а во втором, — модель с поверхностью, но без ГЗ. Таким образом, в последнем выражении  $E_F^{Al}$  — это



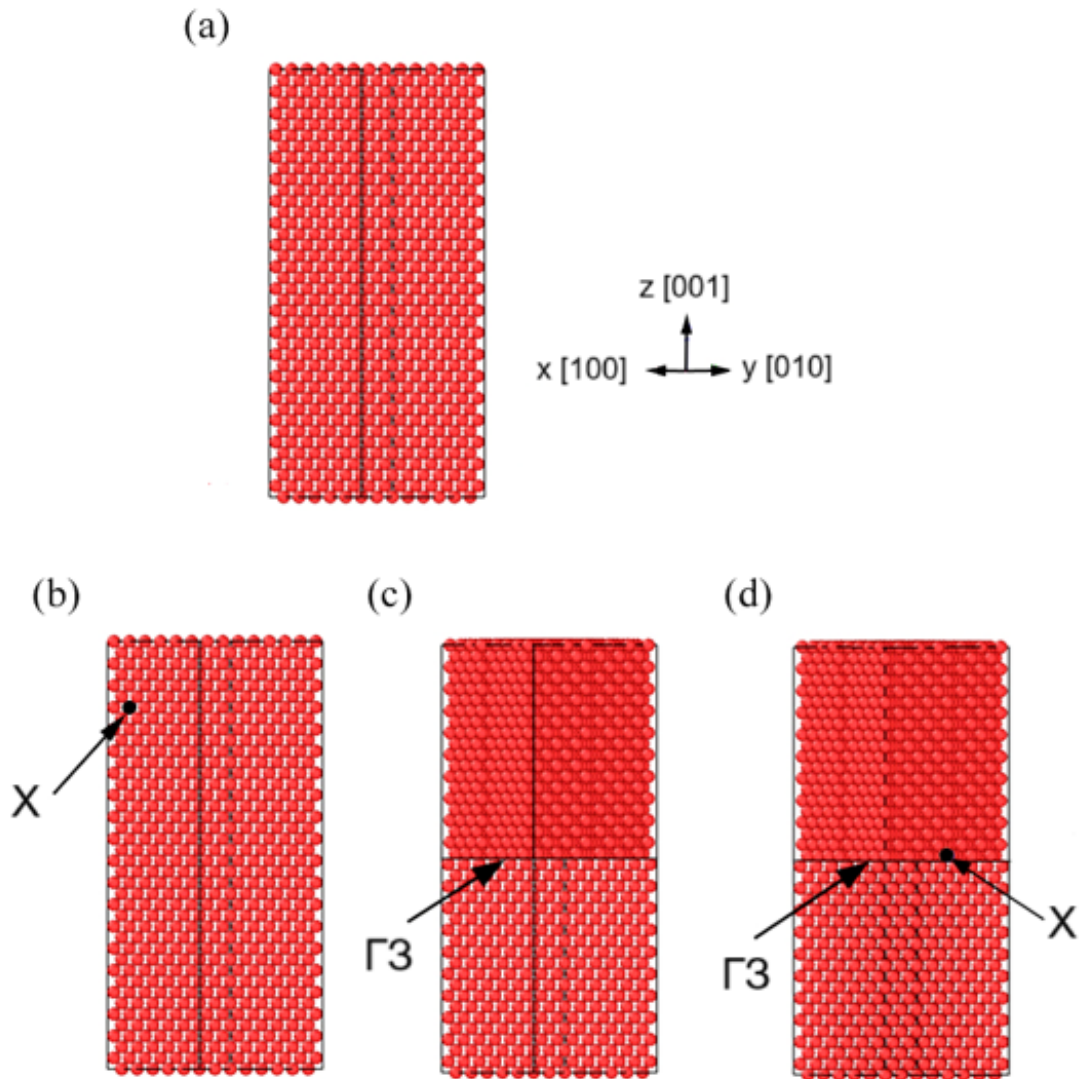


Рисунок 2.2 — Пример структур для расчета энергий, входящих в уравнения 2.1 и 2.2: (a) монокристалл чистого Al, (b) бездефектный Al с одним атомом замещения  $X$ , (c) чистый Al с ГЗ кручения  $\Sigma 25(001)$  и (d) то же что на (c), но с одним примесным атомом  $X$  в рассматриваемой ГЗ.

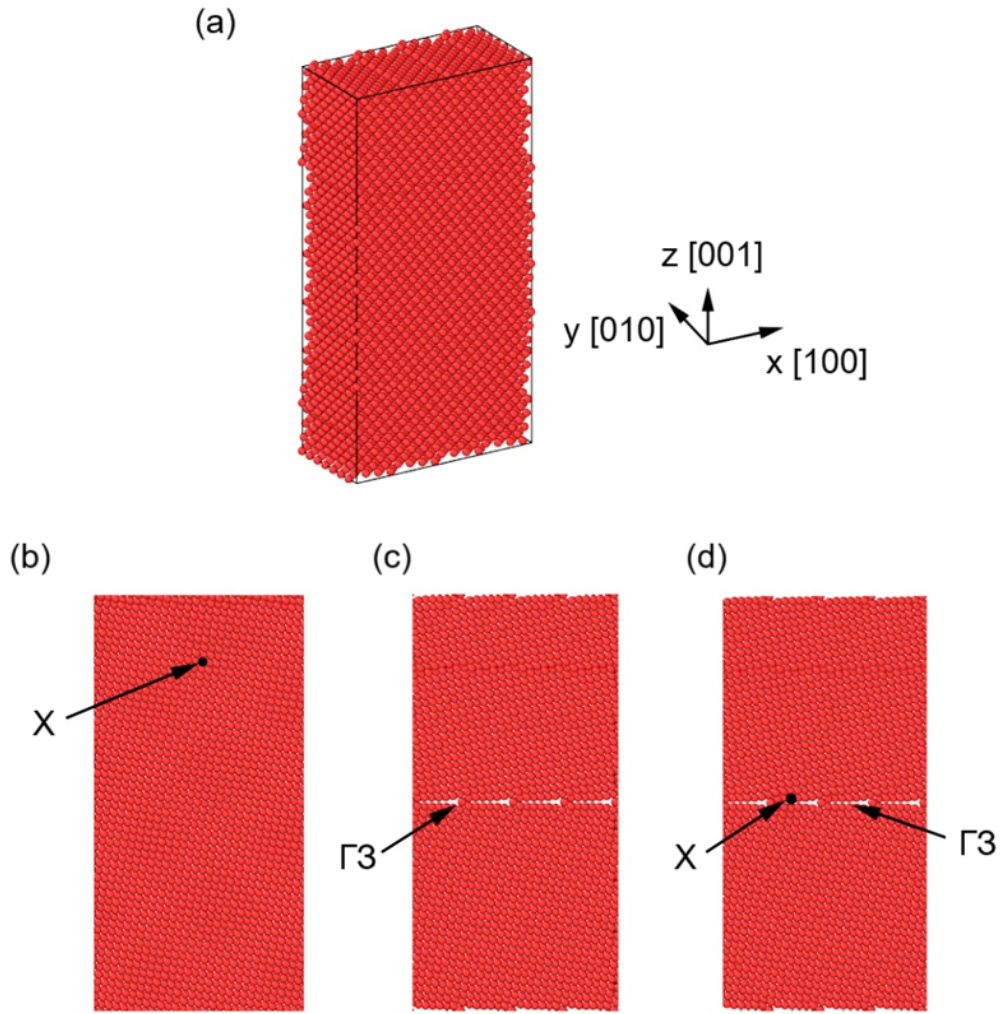


Рисунок 2.3 — Расчетные ячейки, аналогичные приведенным на Рис. 2.2, но для ГЗ наклона  $\Sigma 25(710)\langle 010 \rangle$ .

полная энергия Al со свободной поверхностью, а  $E_F^{X+Al}$  — энергия соответствующей структуры с примесным атомом замещения  $X$  на этой поверхности.

В данном случае для расчета перечисленных выше энергий используется молекулярная статика. При этом, для нахождения энергий бездефектного Al с атомом  $X$  или без используется монокристалл, в то время как для вычисления энергий, входящих во вторую часть уравнений 2.1 и 2.2, создаются бикристаллы Al с определенным типом ГЗ. Рассматриваются шесть различных типов ГЗ: ГЗ кручения  $\Sigma 25(001)$ ,  $\Sigma 13(001)$  и  $\Sigma 5(001)$  с осью  $\langle 001 \rangle$  и ГЗ наклона  $\Sigma 25(710)$ ,  $\Sigma 13(510)$  и  $\Sigma 5(310)$  с осью  $\langle 010 \rangle$ . Для построения ГЗ используется модель решетки совпадающих узлов.

На Рис. 2.2 и Рис. 2.3 представлены ячейки для расчета энергий бикристаллов Al с ГЗ кручения и наклона, соответственно. Бездефектный монокри-

сталл Al, а также тот же самый образец, но с одним атомом замещения  $X$  используются для нахождения энергий  $E^{Al}$  и  $E^{X+Al}$ , соответственно. При этом для вычисления энергий во второй части уравнения 2.1 рассматриваются образцы Al с ГЗ в виде бикристаллов без примеси или с атомом примеси  $X$  в ГЗ. Для получения энергии поверхностной сегрегации с помощью уравнения 2.2, рассматриваются также соответствующие бикристаллы со свободной поверхностью (001) без примеси или с примесью на этой поверхности.

Для расчета  $\Delta E_b$  на модели накладываются периодические граничные условия вдоль трех ортогональных направлений, в то время как для расчета  $\Delta E_s$  перпендикулярно направлению [001] создаются свободные поверхности, а вдоль двух других ортогональных направлений используются периодические граничные условия. Перед проведением расчетов все расчетные ячейки хорошо релаксируются для получения состояния с минимальной потенциальной энергией. Энергия ЗГ сегрегации и соответствующая энергия поверхностной сегрегации получены при расположении примесного атома  $X$  в различных атомных позициях в ГЗ. Эти позиции в ГЗ кручения пронумерованы как на Рис. 2.4. Для ГЗ кручения  $\Sigma 25$ ,  $\Sigma 13$  и  $\Sigma 5$  таких атомных позиций существует 7, 4 и 2, соответственно. Учитывая симметрию атомной структуры, все остальные позиции в границе энергетически эквивалентны одной из пронумерованных позиций. На Рис. 2.5 показаны соответствующие позиции атома  $X$  в ГЗ наклона. В этом случае для  $\Sigma 25$ ,  $\Sigma 13$  и  $\Sigma 5$  таких атомных позиций существует 7, 5 и 3, соответственно.

### 2.1.3 Прочность и стабильность ГЗ с сегрегацией в НК модели

Для проверки результатов, полученных путем вычисления энергий с использованием молекулярной статики, в работе также проводится МД моделирование малой сдвиговой деформации ( $\gamma_{xy} = 0,06$ ) НК Al сплавов с ЗГ сегрегацией атомов  $X$ . Из построенных зависимостей "напряжение-деформация" (Рис. 2.6) видно, что атомы Со или Fe в границах заметно упрочняют Al, в то время как сегрегация Pb, наоборот, существенно ее снижает, а Ti практически не влияет. Так, при  $\gamma_{xy} = 0,06$ , значение  $\sigma_{xy}$  для чистого Al составляет 1,28 ГПа, тогда как

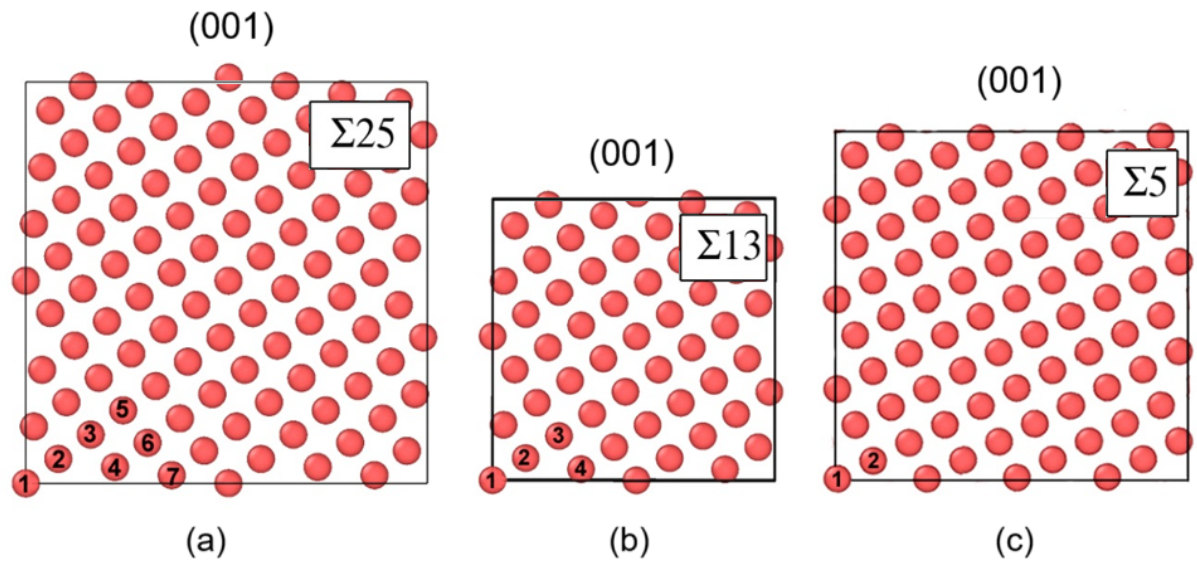


Рисунок 2.4 — Пронумерованные позиции атомов Al в плоскостях ГЗ кручения (001), замещаемых примесным элементом X в случае (a)  $\Sigma 25$ , (b)  $\Sigma 13$  и (c)  $\Sigma 5$ .

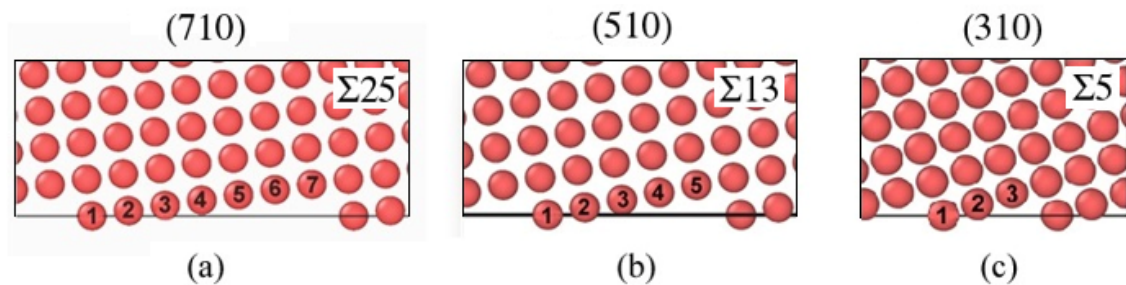


Рисунок 2.5 — Позиции атомов X в ГЗ наклона (a)  $\Sigma 25$ , (b)  $\Sigma 13$  и (c)  $\Sigma 5$ .

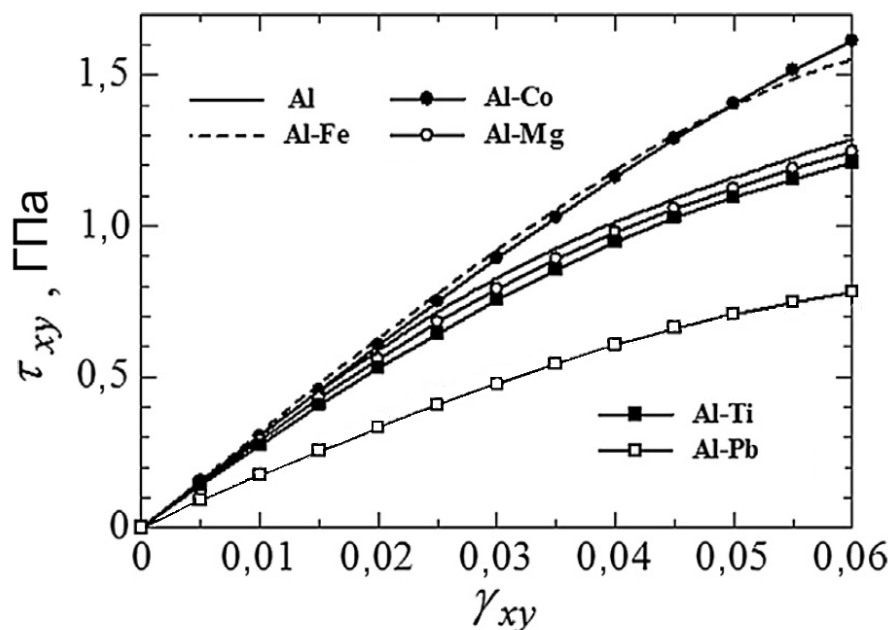


Рисунок 2.6 — Кривые сдвиговой деформации чистого НК Al и его бинарных сплавов с 3Γ сегрегацией.

для НК сплавов Al-Fe, Al-Co, Al-Ti, Al-Mg и Al-Pb они равны 1,54, 1,60, 1,22, 1,25 и 0,78 ГПа, соответственно.

Кроме того, необходимо отметить, что при степени деформации больше 5% кривая сплава Al-Co находится выше кривой Al-Fe, а при меньших деформациях наблюдается обратная картина, т. е. сплав Al с атомами Co становится более прочным.

Структуры рассматриваемых НК сплавов Al после сдвига на  $\gamma_{xy} = 0,06$  приведены на Рис. 2.7. Видно, что после деформации не все примесные элементы остаются в ГЗ: границы в Al сплавах с Ti и Fe смещаются относительно сегрегаций этих примесных компонентов. Изменение положения примесных атомов относительно ГЗ не может быть вызвано их диффузией, поскольку МД не позволяет изучать столь медленные процессы. В данном случае работает другой механизм, а именно, миграция ГЗ. Изменение положения ГЗ относительно таких элементов обусловлено их слабой силой сопротивления движению границ.



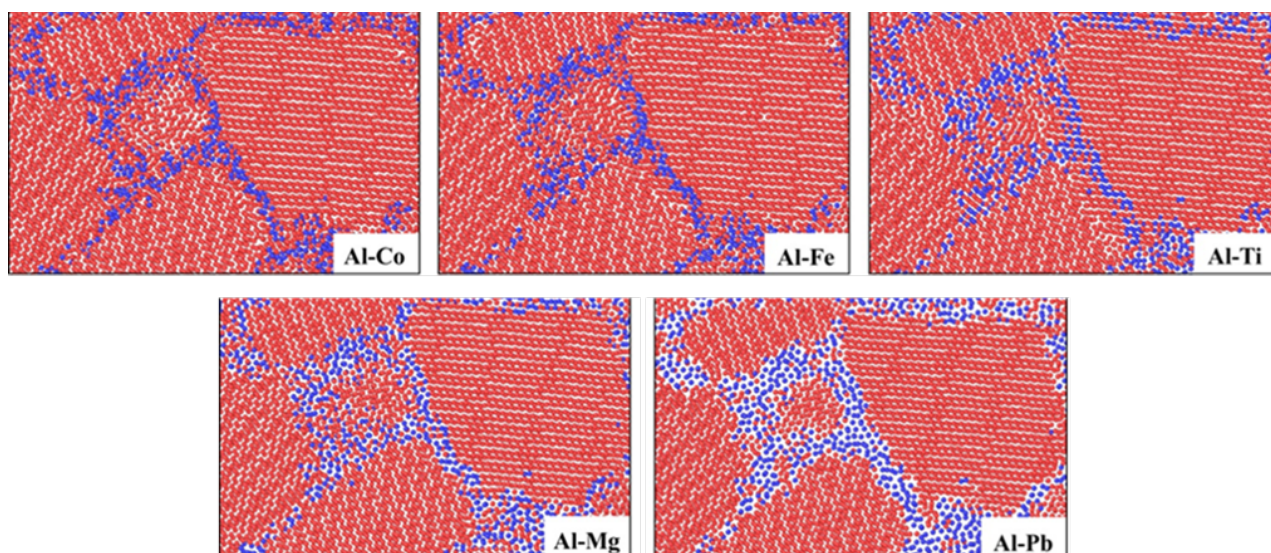


Рисунок 2.7 — Атомные структуры рассматриваемых НК сплавов Al с примесными атомами в ГЗ (показаны синим цветом) при  $\gamma_{xy} = 0,06$

#### 2.1.4 Потенциал охрупчивания примесей в ГЗ кручения и наклона

На Рис. 2.8 приведены энергии ЗГ сегрегации  $\Delta E_b$  и потенциалы охрупчивания  $\Delta E$  для примесей  $X$  в границах кручения  $\Sigma 25$ ,  $\Sigma 13$  и  $\Sigma 5$  бикристаллов Al. Пять примесных элементов  $X$  расположены по оси  $x$  в порядке увеличения их атомных радиусов. Ранее уже упоминалось, что среди перечисленных примесных размер элементов Fe и Co, в отличие от Mg и Pb, меньше чем размер Al. Помимо атомного размера, на оси абсцисс пронумерованы атомные позиции в ГЗ, которые замещаются сегрегантом  $X$ .

Установлено, что для Al с атомами Fe, Co или Ti в ГЗ кручения потенциалы охрупчивания всегда отрицательны. При этом для бикристаллов с атомами Mg и Pb границах в большинстве случаев он положителен. Следовательно, примесные элементы с меньшим или почти таким же радиусом, как у Al, упрочняют ГЗ кручения, а с большим ослабляют.

Для атомов Fe, Co, Mg и Pb в рассматриваемых ГЗ значение  $\Delta E_b$  отрицательно для большинства позиций. В то время как для примесных атомов Cu и Ti с атомными радиусами, близкими к радиусу Al,  $\Delta E_b$  положительна или почти равна нулю.

Сегрегации примесных атомов Fe или Co в границах кручения оказывают положительное влияние на прочность ГЗ, так как значения  $\Delta E_b$  и  $\Delta E$  для

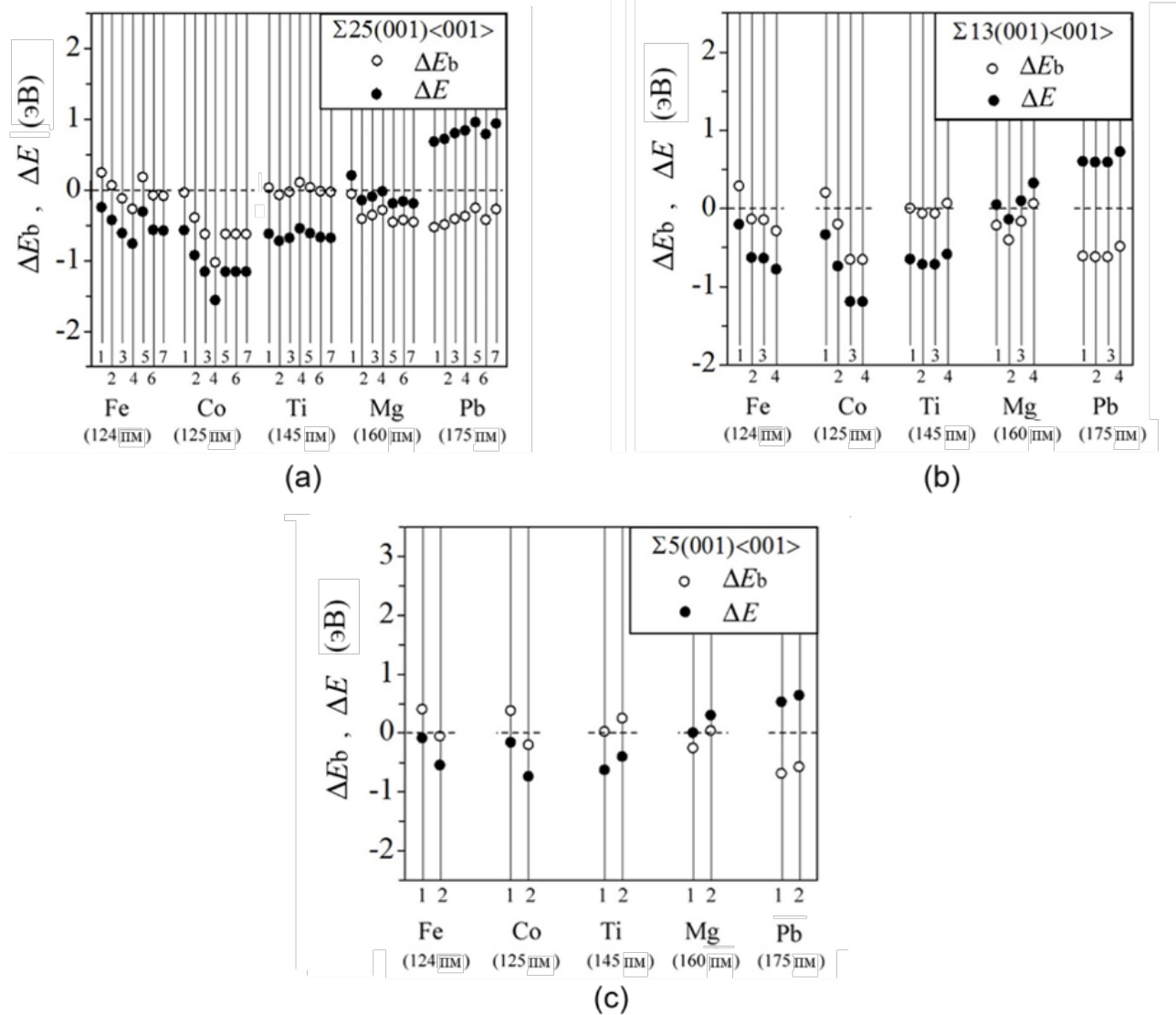


Рисунок 2.8 — Энергии 3Г сегрегации  $\Delta E_b$  и потенциалы охрупчивания  $\Delta E$  для рассматриваемых примесей замещения X в различных положениях ГЗ кручения: (a)  $\Sigma 25$ , (b)  $\Sigma 13$  и (c)  $\Sigma 5$ . По оси абсцисс указано положение каждого примесного атома в ГЗ согласно Рис. 2.4, а также его атомный радиус.

большинства атомных положений отрицательны. Напротив, примесные атомы Pb в таких границах оказывают сильное отрицательное влияние на прочность ГЗ, поскольку  $\Delta E$  всегда положителен, хотя  $\Delta E_b$  остается отрицательной. Примесные атомы Mg могут упрочнить только ГЗ  $\Sigma 25$ , в то время как примесные атомы Ti оказывают незначительное влияние на прочность ГЗ, поскольку  $\Delta E_b$  практически нулевая или положительна.

На Рис. 2.9 приведены соответствующие энергии ЗГ сегрегации  $\Delta E_b$  и потенциалы охрупчивания  $\Delta E$  для примесей замещения в ГЗ наклона  $\Sigma 25$ ,  $\Sigma 13$  и  $\Sigma 5$ . Все примесные атомы, кроме случая когда атомы в позиции 1, демонстрируют заметные смещения в процессе релаксации бикристаллов. Поэтому для примесных атомов в ГЗ наклона наблюдаются большие флуктуации  $\Delta E_b$  и  $\Delta E$ , чем для границ кручения. В случае нахождения примеси Fe в любой из атомных позиций границы  $\Sigma 5$ , кроме позиции 2,  $\Delta E_b$  положительна, что указывает на нежелание атома находиться в ГЗ и, как правило, слабую силу сопротивления миграции ГЗ при деформации. Только когда атом Fe занимает позицию 7 в ГЗ  $\Sigma 25$ , позиции 1 и 2 в ГЗ  $\Sigma 13$  или позиции с 1 по 3 в ГЗ  $\Sigma 5$  значение  $\Delta E$  отрицательно.

Атомы Co имеют тенденцию сегрегировать в ГЗ наклона и тем самым упрочняют их, поскольку как  $\Delta E_b$ , так и  $\Delta E$  отрицательны. Для атомов Cu и Ti в ГЗ наклона,  $\Delta E_b$  положительна, что указывает на то, что эти атомы предпочитают оставаться внутри зерен, а не формировать ЗГ сегрегации. Поэтому можно ожидать, что сегрегации этих примесных атомов в ГЗ наклона будут оказывать незначительное влияние на упрочнение границ, несмотря на то, что эти атомы характеризуются отрицательным  $\Delta E$  для большинства атомных позиций.

Примесные атомы Mg в ГЗ наклона могут оказывать упрочняющее действие только тогда, когда они находятся в позиции 1 в ГЗ  $\Sigma 25$  и в позициях 1 и 5 в ГЗ  $\Sigma 13$ . Примесные атомы Pb оказывают сильное отрицательное влияние на прочность ГЗ, поскольку такие атомы обладают сильной тенденцией сегрегировать в ГЗ ( $\Delta E_b < 0$ ) и при этом охрупчивают их ( $\Delta E > 0$ ), аналогично тому, как это наблюдалось для ГЗ кручения.

Как показало МД моделирование, ЗГ сегрегации атомов Fe или Co повышают прочность НК Al. При  $\gamma_{xy} = 0,06$ , напряжения в сплавах Al-Fe и Al-Co на 20% и 25% больше чем для чистого Al, соответственно (Рис. 2.6). ЗГ сегrega-



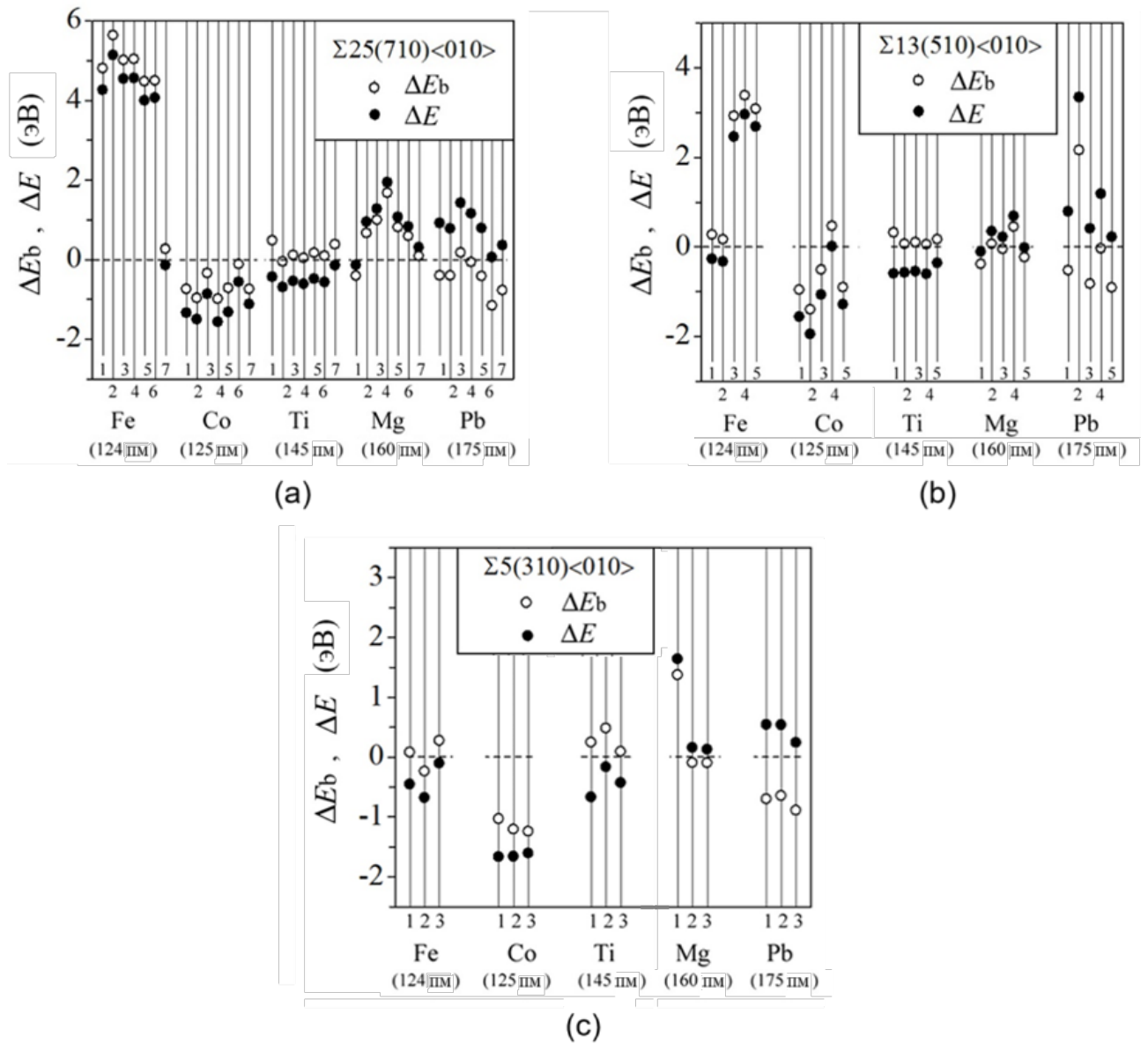


Рисунок 2.9 — Энергии 3Г сегрегации  $\Delta E_b$  и потенциалы охрупчивания  $\Delta E$  для примесей замещения в различных положениях следующих ГЗ наклона: (a)  $\Sigma 25(710)$ , (b)  $\Sigma 13(510)$  и (c)  $\Sigma 5(310)$ . На оси абсцисс указаны положения каждого примесного атома в ГЗ согласно Рис. 2.5, а также его атомный радиус.

ция Pb, напротив, значительно уменьшают прочность НК Al, а Ti или Mg в ГЗ практически не влияют. Напряжения НК сплава Al-Co превышают напряжения сплава Al-Fe при  $\gamma_{xy} > 0,05$ , поскольку ГЗ мигрируют от атомов Fe, уменьшая долю ЗГ сегрегаций и эффект упрочнения от них, в то время как в сплаве Al-Co такой миграции ГЗ не наблюдается (Рис. 2.7).

Миграция ГЗ от сегрегаций примесных атомов связана с их силой сопротивления; тенденция к движению ГЗ возрастает по мере уменьшения сопротивления этому атомов примеси. Сила сопротивления зависит как от относительных размеров примесных атомов, так и от прочности межатомных связей между атомами матрицы и примеси. На основе теории сопротивления примесного атома Кана [155] было показано, что сила сопротивления возрастает с увеличением несоответствия размера атомов матрицы и примесных атомов [156]. В данной работе показано, что в сплаве Al с ЗГ сегрегацией атомов Ti, имеющими радиус близкий к радиусу Al, наблюдается значительная миграция ГЗ из-за слабой силы сопротивления атомов Ti. Для сплава Al-Fe, несмотря на большое несоответствие атомных радиусов, сила сопротивления остается небольшой, вероятно, из-за большего вклада прочности межатомных связей.

В целом, молекулярная статика с использованием бикристаллов показала, что такие примеси как Ti, атомные радиусы которых близки к атомному радиусу Al не остаются в ГЗ, в то время как атомы Co, имеющие малый атомный радиус по сравнению с Al, предпочитают оставаться в ГЗ. Атомы Co оказывают положительное влияние на прочность ГЗ, Fe и Mg демонстрируют умеренное упрочняющее действие, а Pb обладает сильным охрупчивающим действием на ГЗ.

Результаты МД и молекулярной статистики согласуются с тем, что сегрегации атомов Co в ГЗ оказывают заметное положительное влияние на прочность ГЗ Al, а атомы Pb — отрицательное. МД показала, что при деформации атомы Co, Mg и Pb сидят в ГЗ НК Al сплавов, а атомы Ti и Fe — нет. Молекулярная статика демонстрирует то же с точки зрения рассчитанных энергий ЗГ сегрегации.

## 2.2 Упругое поведение НК бинарных сплавов Al с ЗГ сегрегациями

### 2.2.1 МД модели и расчет констант упругости НК структур

Для НК чистого Al и его бинарных сплавов Al- $X$  ( $X$  может быть Fe, Co, Ti, Mg или Pb) с ЗГ сегрегацией рассматривается трехмерная кубовидная модель, описанная ранее в Разделе 2.1.1. Напомним, согласно [140] атом Al имеет радиус 143 пм, в то время как для Fe, Co, Ti, Mg и Pb атомные радиусы составляют 124, 125, 145, 160 и 175 пм, соответственно. В данном случае рассматриваются два различных типа распределения атомов  $X$  в сплавах НК Al- $X$ : сегрегация в ГЗ (Рис. 2.10(а)) и их случайное распределение (Рис. 2.10(б)). Для создания сплавов Al- $X$  с сегрегацией атомов элемента  $X$  в ГЗ используется процедура описанная ранее в Разделе 2.1.1. Сплавы Al- $X$  со случайным распределением легирующего элемента  $X$  в материале, то есть твердые растворы  $X$  в Al, получают путем замещения случайно выбранных атомов матричного элемента на примесные атомы. Концентрация элемента  $X$  для твердых растворов Al- $X$  была задана как 10,2 ат.%, что соответствует концентрации примесных атомов в случае их распределения только вблизи ГЗ. При такой значительной доле  $X$  в Al можно ожидать его выраженного влияния на упругие характеристики бинарных сплавов. Межатомные взаимодействия описываются с помощью многочастичных потенциалов, использованных ранее в Разделе 2.1. Как было отмечено выше, эти потенциалы позволяют достаточно точно воспроизводить упругие свойства чистых металлов и соответствующих бинарных сплавов Al.

Для получения объемной НК структуры и устранения поверхностного эффекта вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  рассматриваемых МД моделей применяются периодические граничные условия. До деформирования образцов, энергия НК структур минимизируется с использованием метода сопряженных градиентов. Далее к полученным образцам прикладывается одноосное растяжение (при 0 К) либо сдвиговая нагрузка при различных температурах в интервале от 0 К до 600 К с шагом в 150 К. Как оказалось, результаты несущественно зависят от скорости деформации, так как при малой упругой деформации исследуемых материалов образование дефектов в их структурах не наблюдается. Поэтому деформация

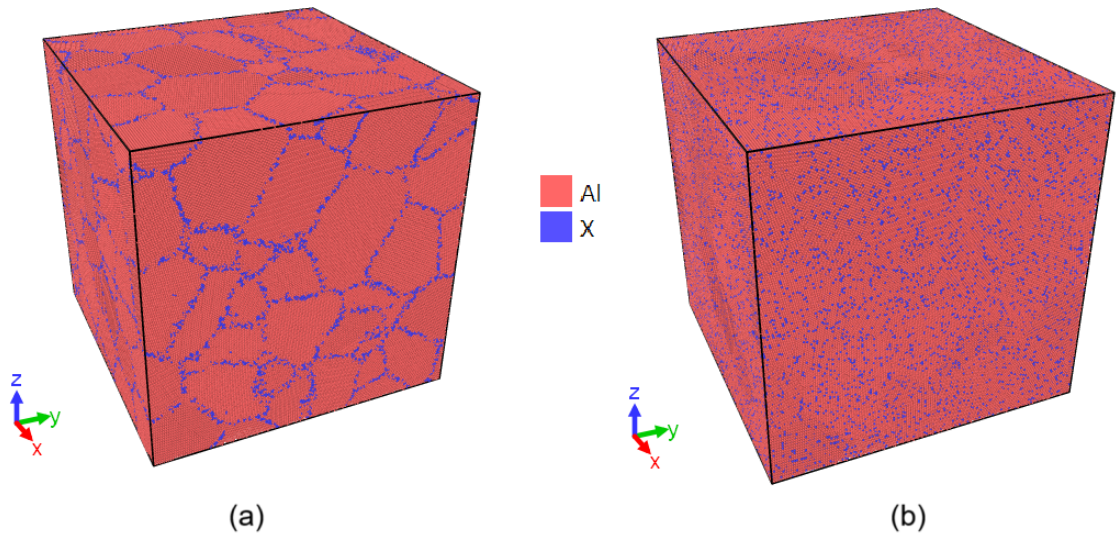


Рисунок 2.10 — (а) НК сплав Al-X с ГЗ сегрегацией атомов X и (б) НК сплав со случайным распределением атомов X. Расположение ГЗ на (б) такое же, как и в случае (а), но из-за случайного распределения атомов X в твердом растворе здесь различить ГЗ практически невозможно.

осуществляется в изотермическо-изобарическом ансамбле при одной и той же скорости  $10^8 \text{ с}^{-1}$ . Коэффициенты демпфирования давления и температуры равны 1000 фс и 100 фс, соответственно.

Перед сдвиговым нагружением при температурах 150, 300, 450 и 600 К, Al и его сплавы релаксируют в течение 3 пс при соответствующих температурах деформации. В процессе релаксации заметных признаков трансформации структуры не наблюдается. Для одноосного растяжения две компоненты нормального напряжения (за исключением  $\sigma_{xx}$ ) и три компоненты напряжения сдвига контролируются равными нулю. Аналогично, при сдвиговом нагружении с ненулевым  $\tau_{xy}$  остальные пять компонент напряжений остаются равными нулю.

Модуль Юнга НК Al и его сплавов определяется по наклону кривой напряжение-деформация ( $E_x = \sigma_{xx}/\epsilon_{xx}$ , где  $\sigma_{xx}$  и  $\epsilon_{xx}$  — растягивающее напряжение и деформация в направлении  $x$ , соответственно), полученной при одноосной упругой деформации при 0 К до  $\sigma_{xx} = 0,1\%$ . Коэффициент Пуассона рассчитывается как  $\nu_x = -(\epsilon_{yy}/\epsilon_{xx} + \epsilon_{zz}/\epsilon_{xx})/2$ , где  $\epsilon_{xx}$  — деформация в направлении растяжения  $x$ , а  $\epsilon_{yy}$  и  $\epsilon_{zz}$  — поперечная деформация вдоль  $y$  и  $z$ , соответственно.

Несмотря на малый размер зерна, даже НК материалы могут проявлять слабую анизотропию при деформировании. Для того чтобы устранить это и повысить степень изотропности НК образцов, модули Юнга и сдвига усредня-

ются по трем ортогональным направлениям, то есть  $E = (E_x + E_y + E_z)/3$  и  $\nu = (\nu_x + \nu_y + \nu_z)/3$ , соответственно. Это особенно важно учитывать, когда размер образцов очень мал, и зерен в структуре немного. В данной работе модули сдвига НК структур рассчитываются с помощью хорошо известного выражения  $\mu = E/2(1 + \nu)$ .

Модуль сдвига  $\mu$  для НК Al и его сплавов при температурах 150, 300, 450 и 600 К находится из наклона кривой сдвиговой деформации в упругой области до  $\gamma_{xy} = 0,5\%$  ( $\mu = \tau_{xy}/\gamma_{xy}$ , где  $\tau_{xy}$  и  $\gamma_{xy}$  – напряжение и деформация сдвига в плоскости  $xy$ , соответственно).

### 2.2.2 Модули упругости при нулевой температуре

На Рис. 2.11 показаны модуль Юнга  $E$ , модуль сдвига  $\mu$  и коэффициент Пуассона  $\nu$  для НК сплавов Al при 0 К. Подобно разделу 2.1.4 НК сплавы вдоль  $x$  расположены в порядке увеличения атомных радиусов  $X$ . Данные на Рис. 2.11(a)-(c), однако, не учитывают сами значения атомных радиусов примесных элементов. На рисунке (d) приведен модуль Юнга в зависимости от атомного радиуса элемента  $X$ . Напомним, что, как сообщалось ранее в Разделе 2.1.1, и Fe, и Co имеют атомные радиусы меньшие, чем у Al, а атомы Mg и особенно Pb, крупнее атома Al.

Рассматриваемые материалы, как с 3Г сегрегацией, так и в случае случайного распределения атомов  $X$ , практически изотропны. Рассчитанная степень анизотропии в этих образцах не превышает 2%. Отсутствие анизотропии является следствием случайной ориентации множества нанозерен достаточно большой расчетной ячейки, содержащей 5 млн. атомов. Как и в предыдущем разделе здесь обнаруживается зависимость свойств от размера  $X$ ; существует тенденция, при которой модули упругости  $E$  и  $\mu$  уменьшаются с увеличением атомного радиуса  $X$ . Так, хорошо видно, что модули сплавов Al с атомами Mg или Pb в ГЗ меньше, чем модули Al без соответствующих примесей, в то время как жесткость сплавов Al-Fe, Al-Co и Al-Ti с 3Г сегрегациями больше, чем для чистого Al (Рис. 2.11(a) и (b)).

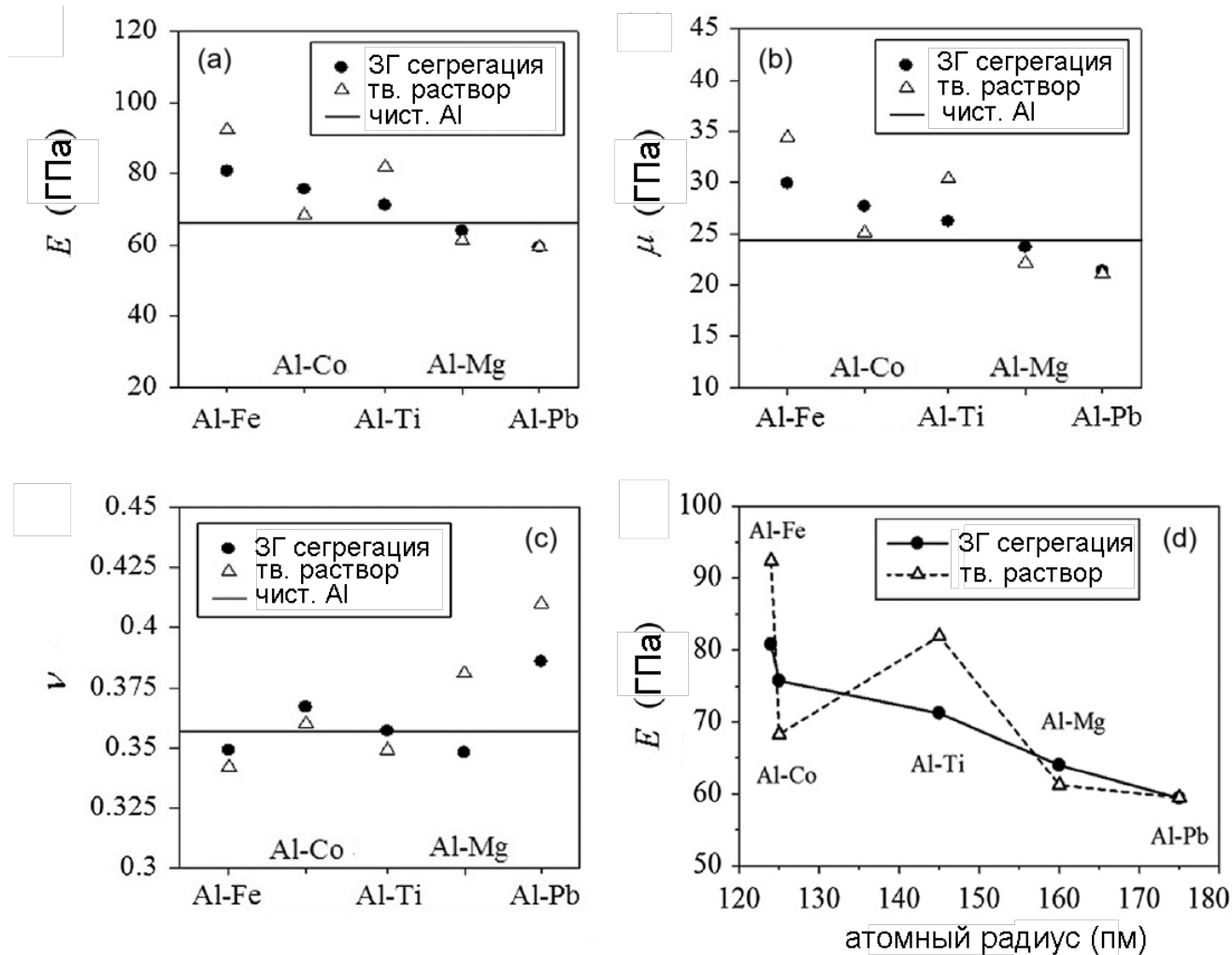


Рисунок 2.11 — Зависимость констант упругости, (а) модуля Юнга  $E$ , (б) модуля сдвига  $\mu$  и (с) коэффициента Пуассона  $\nu$ , от состава сплава и распределения легирующего компонента  $X$  в структуре при нулевой температуре (0 K). Сплавы на (а)-(с) упорядочены по возрастанию атомных радиусов  $X$ , а горизонтальные прямые указывают на значения модулей для чистого Al. На рисунке (d) приведен модуль Юнга сплавов в зависимости от атомного радиуса  $X$ .

Этот принцип работает не только для ЗГ сегрегаций, но также для случайного распределения атомов легирующего компонента  $X$ . Однако распределение атомов  $X$  в сплавах, кроме Pb, может оказывать заметное влияние на значения модулей упругости. Так, НК Al со случайным распределением атомов Fe или Ti в структуре демонстрирует  $E$  равный  $\sim 11$  ГПа и  $\mu$  равный  $\sim 4$  ГПа, что больше, чем для случая ЗГ сегрегаций тех же элементов. В случае Al со случайным распределением Co или Mg в материале жесткость становится заметно выше, а их модули сдвига, наоборот, снижаются по сравнению с соответствующими сплавами, имеющими примесные атомы в ГЗ.

Пью предложил простой эмпирический критерий для прогнозирования вязко-хрупкого поведения металлов, основанный на величине отношения  $B/\mu$  [157], где объемный модуль упругости  $B = E\mu/(9\mu - 3E)$ . Материал ведет себя вязко, если  $B/\mu > 1,75$ . В противном случае материал становится хрупким. Расчеты показывают, что отношение  $B/\mu$  находится в интервале от 2,83 до 5,22, что свидетельствует о вязком поведении всех рассматриваемых бинарных сплавов Al. На Рис. 2.11(с) видно, что для НК Al с атомами Fe, Co, Ti и Mg в ГЗ коэффициент Пуассона  $\nu$  близок к коэффициенту Пуассона чистого Al ( $\nu=0,357$ ), а для сплава Al с ЗГ сегрегацией атомов Pb  $\nu$  значительно больше (0,386). Для твердых растворов Al добавление атомов Fe, Co или Ti практически не влияет на коэффициент Пуассона  $\nu$  НК Al, в то время как в случае атомов Mg или Pb  $\nu$  соответствующих твердых растворов значительно больше, чем для чистого Al.

### 2.2.3 Влияние ГЗ на эффективные упругие константы

Имеющийся в ГЗ свободный объем снижает жесткость поликристаллов, причем этот эффект более выражен для НК материалов с плотной сеткой ГЗ [13; 158]. Очевидно, результаты, представленные в предыдущем разделе включают эффект снижения жесткости из-за присутствия сетки ГЗ. Поэтому было интересно оценить, насколько силен этот эффект. Это можно сделать, рассчитав упругие константы  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  для монокристаллов и оценив модуль Юнга  $E$  и коэффициент Пуассона  $\nu$  поликристаллических агрегатов по



Таблица 1 — Константы упругости  $c_{ij}$  и податливости  $s_{ij}$  монокристаллов Al и сплавов Al-X со случайным распределением атомов X. Коэффициент анизотропии определяется как  $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$ .

| $c:10^9$ Па<br>$s:10^{-12}$ Па $^{-1}$ | $c_{11}$ | $c_{12}$ | $c_{44}$ | $s_{11}$ | $s_{12}$ | $s_{44}$ | $A$  |
|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------|
| Al                                     | 98,52    | 49,55    | 32,52    | 15,3     | -5,12    | 30,75    | 1,33 |
| Al-Fe                                  | 217,16   | 139,32   | 47,34    | 9,24     | -3,61    | 21,12    | 1,22 |
| Al-Co                                  | 129,81   | 94,64    | 36,81    | 20,02    | -8,43    | 27,17    | 2,09 |
| Al-Ti                                  | 119,04   | 57,58    | 46,60    | 12,27    | -4,02    | 21,46    | 1,52 |
| Al-Mg                                  | 57,33    | 28,03    | 37,93    | 25,69    | -8,44    | 26,36    | 2,59 |
| Al-Pb                                  | 162,27   | 98,98    | 21,16    | 11,46    | -4,34    | 47,25    | 0,67 |

приближению Войта-Реусса-Хилла [159–161], которое не учитывает влияние ГЗ. В данном случае этот подход применен при 0 К к чистому Al и сплавам Al с атомами X, распределенными случайным образом. Для этого используется расчетная ячейка, содержащая 32000 атомов. Приближения Войта и Реусса дают верхнюю и нижнюю границы эффективных упругих констант, а приближение Хилла представляет собой среднее арифметическое значение констант, найденных из приближения Войта и Реусса.

В Таб. 1 приведены независимые константы упругости  $c_{ij}$  и податливости  $s_{ij}$  для монокристаллов чистого Al и твердых растворов Al-X, рассчитанные по закону Гука с помощью МД моделирования. Здесь  $c_{44} = s_{44}^{-1}$ ,  $c_{11} - c_{12} = (s_{11} - s_{12})^{-1}$ , а  $c_{11} + 2c_{12} = (s_{11} + 2s_{12})^{-1}$ . Следует отметить, что добавление атомов элементов Fe, Co, Ti и Pb значительно увеличивает константы упругости  $c_{11}$  и  $c_{12}$ , а добавление Mg уменьшает их. Коэффициент анизотропии  $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$  больше для твердых растворов Al-Co, Al-Ti и Al-Mg и меньше для сплавов Al-Fe и Al-Pb по сравнению с чистым Al. Все рассчитанные упругие константы  $c_{ij}$  удовлетворяют критериям механической стабильности кубических систем [162; 163]:  $c_{11} - c_{12} > 0$ ,  $c_{11} + 2c_{12} > 0$  и  $c_{44} > 0$ .

При усреднении по Войту [159] предполагается, что деформация одинакова в каждом зерне, а модуль сдвига  $\mu$  и модуль объемной упругости  $B$  кубической решетки определяются как  $\mu_V = [(c_{11} - c_{12}) + 3c_{44}]/5$  и  $B_V = (c_{11} + 2c_{12})/3$ , в то время как при усреднении по Реуссу [160], где предполагается, что напряжение в каждом зерне одинаково, они находятся как  $\mu_R = 5/[4(s_{11} - s_{12}) + 3s_{44}]$  и  $B_R = 1/(3s_{11} + 6s_{12}) = B_V$ .

Исходя из модулей сдвига  $\mu_V$  и  $\mu_R$ , полученных из подходов Войта и Реусса, соответственно, среднее значение  $\mu$  легко найти по приближению Хилла как  $\mu_H = (\mu_V + \mu_R)/2$  [161]. Тогда эффективный модуль Юнга  $E$  и коэффициент Пуассона  $\nu$  поликристаллических агрегатов чистого Al и сплавов Al-X могут быть рассчитаны из соотношений  $E_{V,R,H} = 9B\mu_{V,R,H}/(3B + \mu_{V,R,H})$  и  $\nu_{V,R,H} = (3B - 2\mu_{V,R,H})/2(3B + \mu_{V,R,H})$ , где предполагается  $B = B_V = B_R$ .

На Рис. 2.12 сравниваются эффективные модули упругости с модулями, полученными при деформации НК Al и твердых растворов Al-X. Здесь значения, полученные с использованием метода Войта и Реусса, соответствуют крайним точкам погрешностей. Важно, что результаты, полученные для НК сплавов, в отличие от значений, найденных по приближению Хилла, учитывают вклад от сетки ГЗ.

Видно, что  $E$  и  $\mu$ , рассчитанные для НК материалов, всегда меньше соответствующих значений, полученных из приближения Хилла. Это свидетельствует о значительном влиянии ГЗ на упругое поведение и объясняет эффект снижения модуля упругости при наличии большой объемной доли ГЗ в НК материалах [164]. Значения  $E$  и  $\mu$  для твердых растворов Al-Fe, Al-Ti и Al-Pb находятся вне диапазона, соответствующего подходам Войта и Реусса. Отметим, что значения  $E_V$  и  $E_R$ , а также  $\mu_V$  и  $\mu_R$  для этих сплавов очень близки друг к другу. Для твердых растворов Al-Co и Al-Mg наблюдается обратная картина, что коррелирует с более высоким коэффициентом анизотропии для этих сплавов.

Как видно из Рис. 2.12(с), коэффициент Пуассона  $\nu$  ведет себя иначе, чем модули Юнга и сдвига. Значения  $\nu$ , рассчитанные для поликристаллических агрегатов сплавов Al-Fe и Al-Co в рамках подхода Войта-Реусса-Хилла, завышены, а для систем Al-Ti и Al-Mg – существенно занижены. Для сплава Al-Pb значения  $\nu$  и  $\nu_H$  практически равны. При этом коэффициенты Пуассона НК сплавов не лежат в диапазоне рассчитанных погрешностей. Хорошо видно, что в случае приближения Хилла наблюдается явная тенденция уменьшения коэффициента Пуассона с увеличением атомного радиуса X.

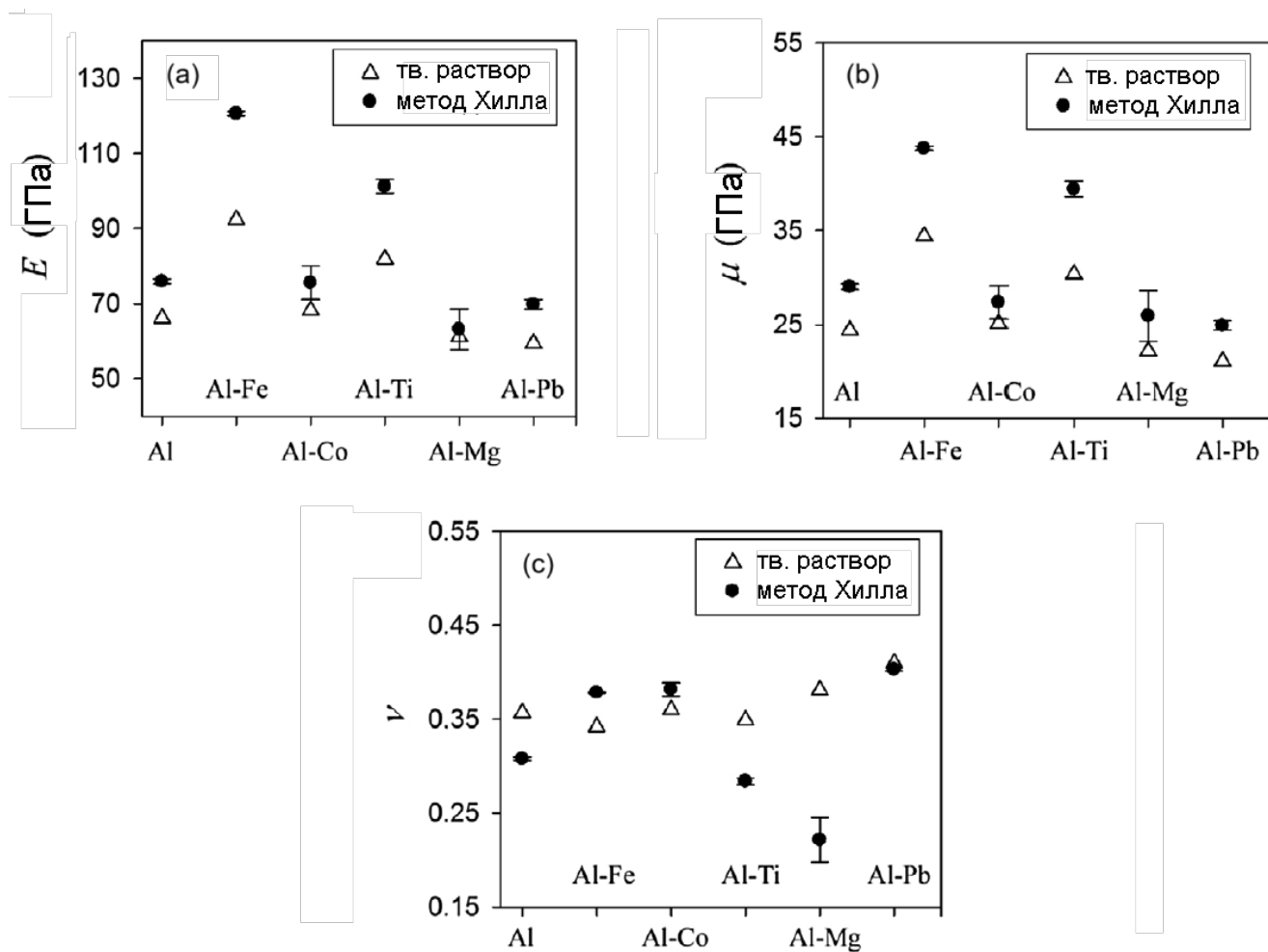


Рисунок 2.12 — Эффективные модуль Юнга  $E$  (a), модуль сдвига  $\mu$  (b) и коэффициент Пуассона  $\nu$  (c) поликристаллических агрегатов и НК твердых растворов Al, рассчитанные при 0 К. Погрешности определены из приближения Войта и Реусса. Черные круглые символы соответствуют приближению Хилла, а треугольники – результатам, полученным для НК сплавов Al. Сплавы упорядочены по возрастанию атомного радиуса X.

## 2.2.4 Температурная зависимость жесткости НК сплавов Al

Далее анализируется влияние температуры на модули сдвига рассматриваемых бинарных систем в сравнении с чистым Al (Рис. 2.13(a)-(d)). В связи с тем, что внешний вид кривых для  $E$  и  $\mu$  на Рис. 2.11 и Рис. 2.12 весьма схож, можно предположить, что температурные зависимости для этих упругих модулей также будут весьма схожи. Чтобы отследить скорость изменения модуля с увеличением температуры, значения  $\mu$  на Рис. 2.13(c) и Рис. 2.13(d) нормируются на соответствующие модули при минимальной рассматриваемой температуре (0 K).

Для всех сплавов, как и ожидалось, модуль сдвига  $\mu$  уменьшается с ростом температуры. Зависимость для чистого Al нелинейна, а именно, снижение  $\mu$  при высоких температурах происходит быстрее.

Из Рис. 2.13(a) и Рис. 2.13(b) видно, что упругие константы сплавов Al-Fe и Al-Co с сегрегациями по границам, как и соответствующие значения для твердых растворов Al с Fe или Ti, выше чем у Al во всем рассматриваемом интервале температур (от 0 K до 600 K). Для сплавов Al с атомами Pb, независимо от типа их распределения, кривые расположены значительно ниже, чем для чистого Al, что говорит о меньшей жесткости по сравнению с чистым Al. Кривые, полученные для Al с атомами Ti или Mg в границах, а также для сплавов со случайным распределением атомов Mg или Co, схожи с зависимостью, полученной для Al без каких-либо примесей. При этом упругие модули  $\mu$ , полученные для твердых растворов Ti или Fe в Al, выше, чем для сплавов с  $\Sigma$  сегрегациями соответствующих легирующих элементов. Интересно, что картина оказывается противоположной (Рис. 2.13(a) и Рис. 2.13(b)), когда дело касается НК сплавов Al-Co или Al-Mg.

Рис. 2.13(c) и Рис. 2.13(d) дают представление о том, насколько быстро модуль сдвига уменьшается с ростом температуры. Чем меньше наклон кривых  $\mu/\mu_0$  и чем ближе отношение к единице, тем меньше зависимость модуля сдвига от температуры. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сплав Al с сегрегацией Co в ГЗ имеет самую высокую температурную стабильность  $\mu$  среди рассмотренных сплавов (Рис. 2.13(c)). Кривые для сплава Al с атомами Mg в ГЗ и для твердого раствора Al-Mg совпадают с кривыми для чистого Al.

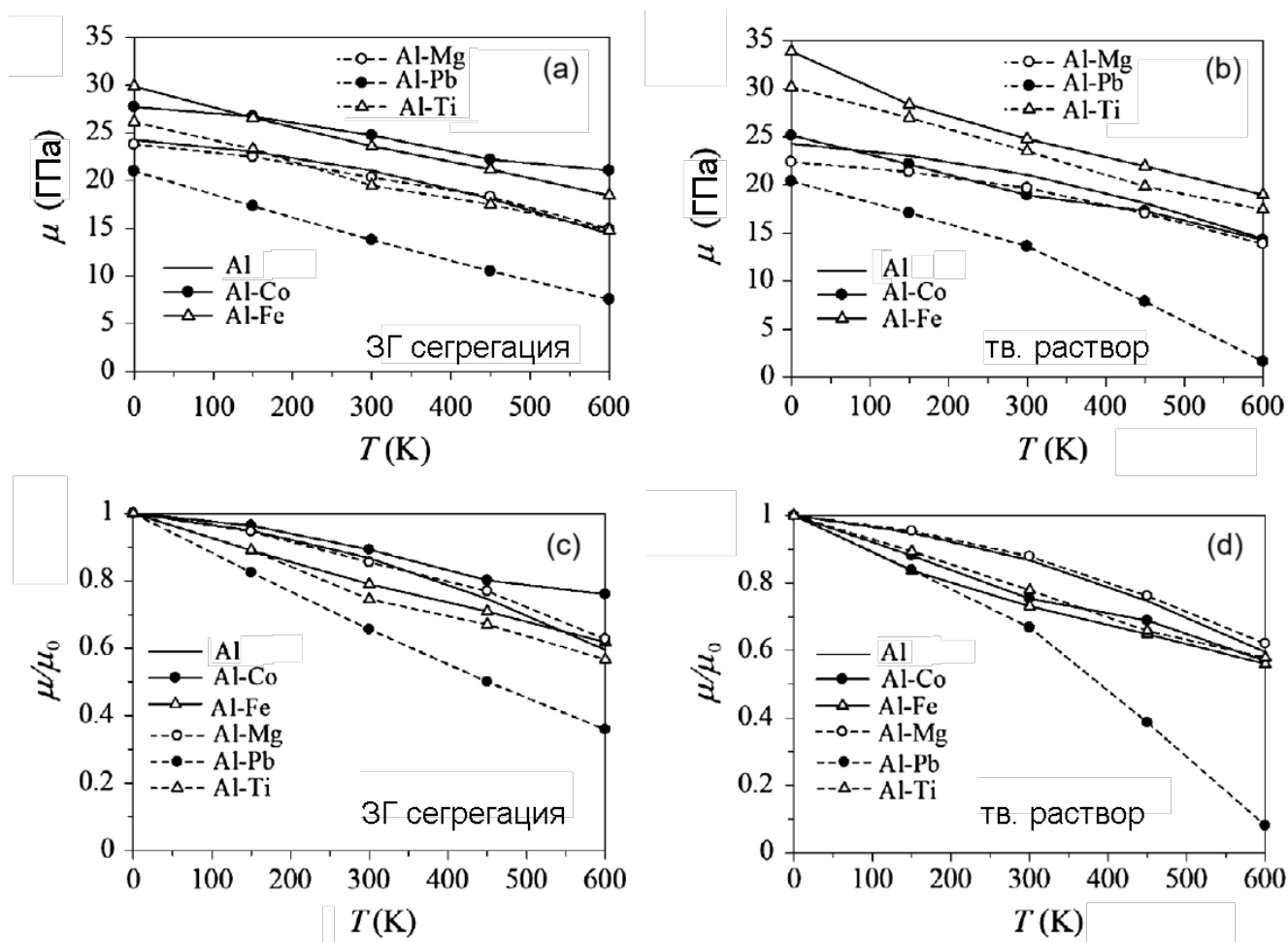


Рисунок 2.13 — Температурные зависимости модуля сдвига  $\mu$  (a,b) и отношения  $\mu/\mu_0$  (c,d) для НК чистого Al, его бинарных сплавов с ЗГ сегрегациями (a,c) и твердых растворов (b,d). Здесь  $\mu_0$  — модуль сдвига при 0 K.

Для всех остальных сплавов кривые  $\mu/\mu_0$  лежат ниже кривой полученной для чистого Al, что свидетельствует о более быстром уменьшении  $\mu$  этих сплавов с ростом температуры.

Видно, что кривые  $\mu/\mu_0$  для обеих рассмотренных конфигураций Al-Fe и Al-Ti, так же как и для сплава со случайным распределением Co, практически сливаются с кривой для Al без примесей X. Для Al-Pb, независимо от характера распределения легирующего компонента в структуре, угол наклона кривых нормированных значений  $\mu$ , в рассмотренном интервале температур, больше, чем для остальных исследуемых бинарных систем и Al без каких-либо включений. Последнее указывает на более быстрое уменьшение жесткости сплава с Pb при повышении температуры по сравнению с другими материалами и, следовательно, на самую низкую термостабильность среди рассмотренных химических составов.

### 2.2.5 Анализ функций радиального распределения

Функция радиального распределения (ФРР) может дать определенную информацию об атомной структуре исследуемых сплавов, поскольку пики ФРР соответствуют длинам межатомных связей. Атомный размер – довольно сложный концепт, и в разных источниках могут приводиться разные его значения. Поэтому важно оценить атомные радиусы полученные из МД моделирования. Отметим, что в твердом растворе каждый замещающий атом в ГЦК решетке приводит к замене двенадцати связей Al-Al на связи Al-X. Таким образом, ФРР, рассчитанная для твердого раствора, должна отражать появление таких связей.

На Рис. 2.14 приведены кривые ФРР для НК чистого Al и твердых растворов Al-X. Здесь показан только диапазон  $r$  вблизи первой координационной сферы. Использование логарифмической шкалы для оси ординат позволяет выявить небольшие пики на кривых.

ФРР для НК чистого Al имеет резкий пик при  $r = 2,86 \text{ \AA}$ , соответствующий радиусу первой координационной сферы монокристалла Al. ФРР твердых растворов имеют дополнительные пики, обозначенные стрелками. Видно, что

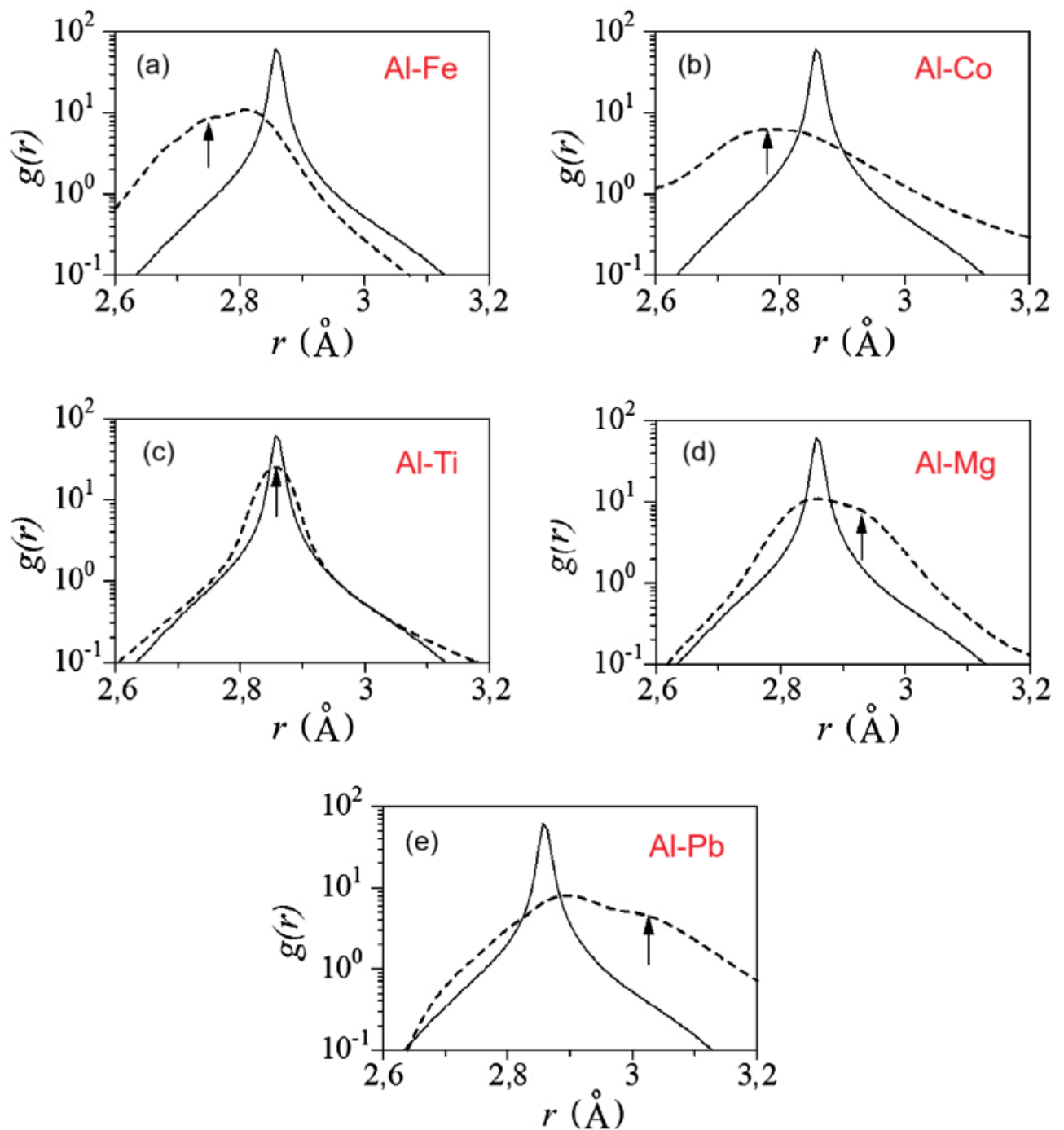


Рисунок 2.14 — ФРП для чистого Al (сплошная линия) и твердых растворов Al-X (пунктирные линии) при 0 К, где X это: (a) Fe, (b) Co, (c) Ti, (d) Mg и (e) Pb. Стрелкой показан дополнительный пик, отражающий длину связи Al-X.



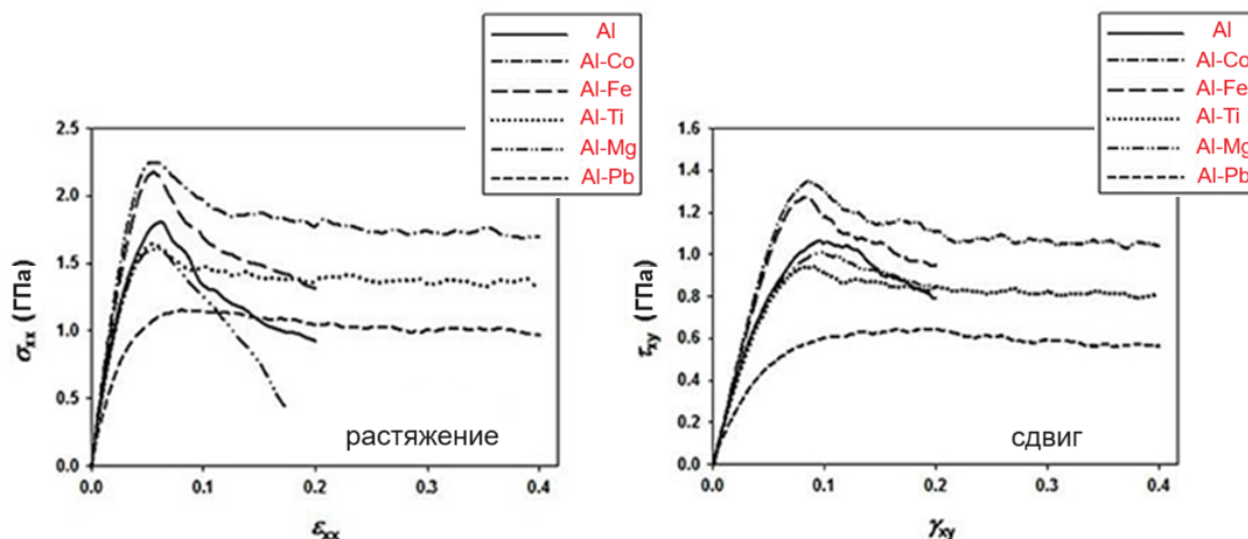


Рисунок 2.15 — Кривые напряжение-деформация НК чистого Al и бинарных сплавов Al-X при растяжении и сдвиге.

положение этого пика смещается вправо с увеличением атомного радиуса легирующего элемента X. Таким образом, результаты, представленные на Рис. 2.11, также отражают корреляцию между атомным радиусом X и жесткостью материала.

## 2.3 Пластическая деформация НК Al с ЗГ сегрегациями

### 2.3.1 Кривые деформации при растяжении и сдвиге

На Рис. 2.15 приведены кривые деформации, полученные при растягивающем и сдвиговом нагружении НК чистого Al и бинарных сплавов Al-X при комнатной температуре (300 K). Видно, что только для сплавов Al с Fe или Co в ГЗ предел прочности выше чем для чистого Al. Он равен 2,20 ГПа и 2,25 ГПа в случае растяжения и 1,30 ГПа и 1,36 ГПа в случае сдвига сплавов Al-Fe и Al-Co, соответственно.

Среди рассмотренных материалов только чистый Al и два сплава, с ЗГ сегрегациями Fe или Mg, подвергаются разрушению, в то время как остальные материалы деформируются вплоть до 40% без явных признаков разрушения.

На Рис. 2.16 приведены изображения структур чистого Al и сплавов Al-Mg и Al-Fe при различных степенях деформации. Анализ эволюции структур показал, что эти три материала подвергаются межкристаллитному разрушению. Основным механизмом роста трещин является образование нанопустот с последующей их коалесценцией при повышенных напряжениях. При растяжении трещины распространяются предпочтительно перпендикулярно направлению деформации, в то время как при сдвиговой деформации они образуются преимущественно под углом  $45^\circ$  к направлению нагрузки.

Такое поведение согласуется с результатами расчета потенциалов охрупчивания и энергий ЗГ сегрегации. Согласно расчету, атомы Fe повышают когезию ГЗ и упрочняет Al, однако они не остаются в них при деформации из-за слабой силы сопротивления атомов Fe миграции границ, и поэтому сплав ведет себя близко к чистому Al.

### 2.3.2 МД модели для анализа механизмов деформации при сдвиге

При пластической деформации НК материалов, ЗГП и миграция границ играют важную роль. Детальный анализ механизмов деформации в НК структуре при сдвиговом нагружении проводится для трех систем, а именно, чистого Al, и двух бинарных сплавов Al-Co и Al-Mg.

Моделирование деформации проводится на НК модели кубической формы, использованной ранее, и бикристаллах. Как и в случае изучения упругих свойств, деформационное поведение исследуется для случаев когда атомы X (Co или Mg) распределены равномерно по структуре или находятся в ГЗ (Рис. 2.10). Таким образом как для кубической расчетной ячейки, так и для бикристаллов рассматриваются пять различных моделей: чистый Al и две бинарные системы, но с разным распределением атомов элемента X. Для получения ЗГ сегрегаций и твердых растворов в НК кубической ячейке используются процедуры, описанные ранее в Разделе 2.1.1. Далее в тексте изучаемые здесь сплавы с ЗГ сегрегациями обозначаются как Al-Co(s) и Al-Mg(s), а твердые растворы замещения как Al-Co(r) и Al-Mg(r).

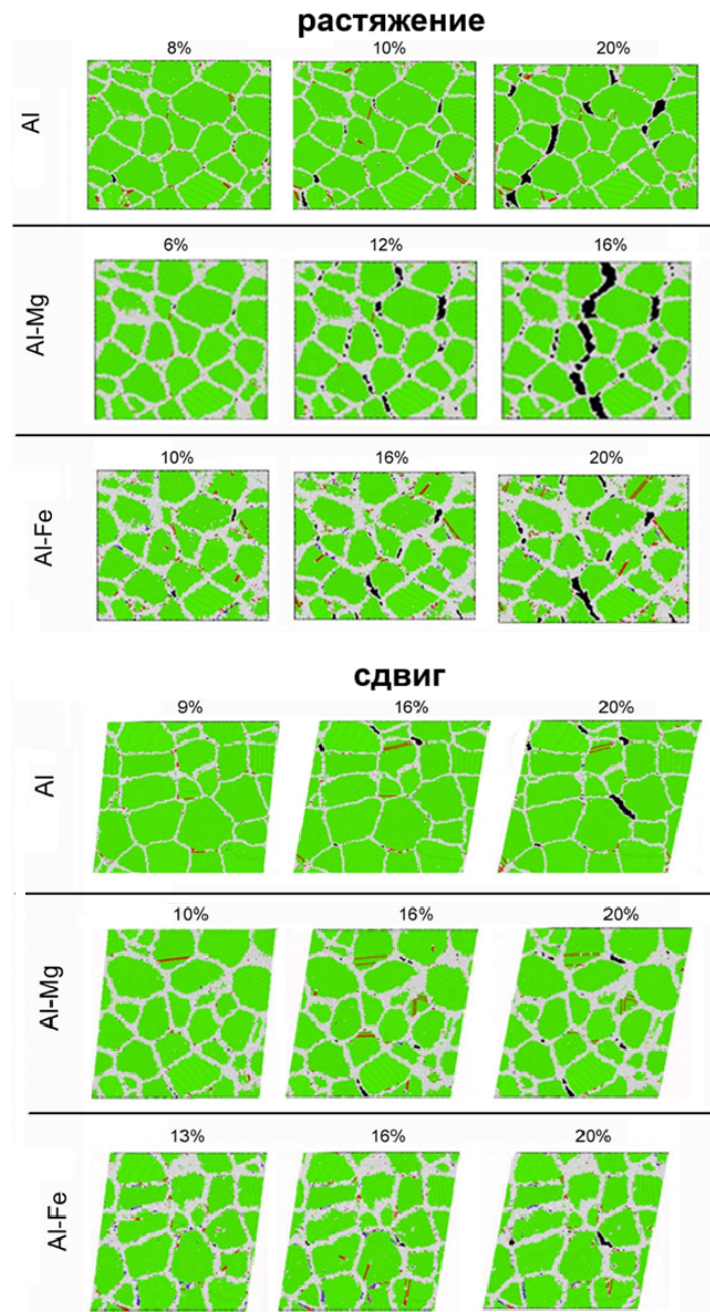


Рисунок 2.16 — Эволюция структуры НК чистого Al и его бинарных сплавов с атомами Mg и Fe в ГЗ в процессе растягивающего и сдвигового нагружения. Трещины показаны черным цветом.

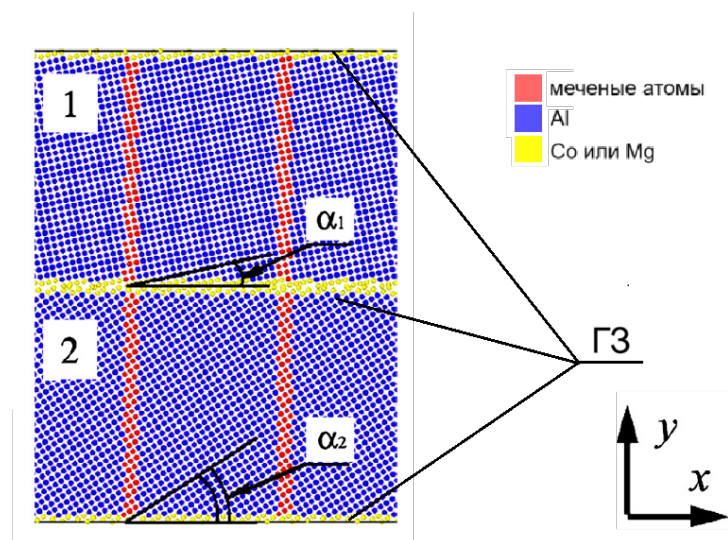


Рисунок 2.17 — Вычислительная ячейка, используемая для моделирования деформации бикристаллов чистого Al и его сплава, в проекции  $xy$ . Верхний кристалл обозначен цифрой 1, а нижний — цифрой 2. Тонкие слои меченых атомов, перпендикулярные плоскостям ГЗ и оси  $x$ , окрашены в красный цвет для отслеживания динамики частиц в процессе деформации. Атомы матрицы показаны синим, а желтый цвет используется для примесных атомов X в ГЗ.

Ось  $z$  параллельна крystalлографическому направлению  $[001]$ .

Перед деформацией все образцы, как кубические, содержащие множество нанозерен, так и бикристаллы, релаксируются в течение 20 пс при температуре 300 К, которая является температурой последующей деформации. В трех ортогональных направлениях  $x$ ,  $y$  и  $z$  накладываются периодические граничные условия.

Важно обсудить, можно ли достичь таких концентраций легирующих элементов в реальности или нет. Оказывается, что растворимость Mg в Al достигает максимума в 18,9 ат.% при 723 К и равна 1,9 ат.% при комнатной температуре [165]. В то же время известно, что уровень растворимости может быть значительно повышен в неравновесных сплавах, полученных, например, закалкой. Более того, высокоэнергетическое механическое легирование при комнатной температуре может привести к увеличению растворимости Mg в Al до пятикратного предела равновесной растворимости [166]. Согласно фазовой диаграмме системы Al-Co, растворимость Co в Al весьма ограничена [167], однако было показано, что в быстро затвердевшем сплаве она может быть увеличена по крайней мере до 1,7 ат.% [168].

Рассмотрение бикристаллических моделей (Нис. 2.17) обусловлено тем, что поведение ГЗ в поликристаллах сложно интерпретировать однозначно, поскольку границы обладают кривизной, и на их движение могут оказывать влияние стыки границ. Поэтому связь между ЗГП и миграцией ГЗ под напряжением целесообразнее всего изучать для конкретной плоской ГЗ с определенной геометрией.

Две ГЗ наклона, имеющиеся в бикристаллах, расположены параллельно плоскости  $xz$ . Одна из них находится посередине расчетной ячейки, а другая образована верхней и нижней ее гранями. ГЗ вводятся путем поворота ГЦК решетки вокруг оси  $z$  на углы  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  в направлении против часовой стрелки для верхней и нижней половин ячейки, соответственно. В обоих зернах кристаллографическое направление  $[001]$  параллельно оси  $z$ , а кристаллографическая плоскость  $(001)$  параллельна плоскости  $xy$ . Рассматриваются три набора углов поворота:  $\alpha_1 = -10^\circ$ ,  $\alpha_2 = 10^\circ$ ;  $\alpha_1 = 12,5^\circ$ ,  $\alpha_2 = 32,5^\circ$ ;  $\alpha_1 = 35^\circ$ ,  $\alpha_2 = 55^\circ$ , причем для всех случаев сохраняется один и тот же угол разориентации  $\alpha_2 - \alpha_1 = 20^\circ$ . Эти бикристаллы обозначаются как I, II и III, соответственно. Бикристаллы имеют размеры  $(14 + \varepsilon) \times 8 \times 1$  нм, где величина  $\varepsilon$ , которая обычно имеет порядка нескольких нанометров, выбирается так, чтобы добиться отсутствия ГЗ или других дефектов решетки на гранях, параллельных плоскости  $yz$ , возникновение которых возможно в результате применения периодических граничных условий. Для создания ЗГ сегрегаций ряды атомов Al вблизи ГЗ заменяются на атомы Co или Mg. Толщина полос этих рядов задается с учетом, что концентрация примесных атомов составляет 10,2%, как и для кубической модели. Для создания твердых растворов замещения 10,2% всех атомов Al случайным образом заменяются на Co или Mg.

Для деформации НК кубических моделей и бикристаллов при температуре 300 К прикладывается контролируемая сдвиговая нагрузка с постоянной скоростью деформации  $\dot{\gamma}_{xy} = 5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$  и одновременным воздействием гидростатического давления  $p = 6 \text{ ГПа}$  ( $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 6 \text{ ГПа}$ ) для подавления преждевременного зарождения трещин в структуре. В процессе деформирования используется изотермическо-изобарический ансамбль, а компоненты сдвиговых напряжений  $\tau_{xz}$  и  $\tau_{yz}$  контролируются равными нулю.



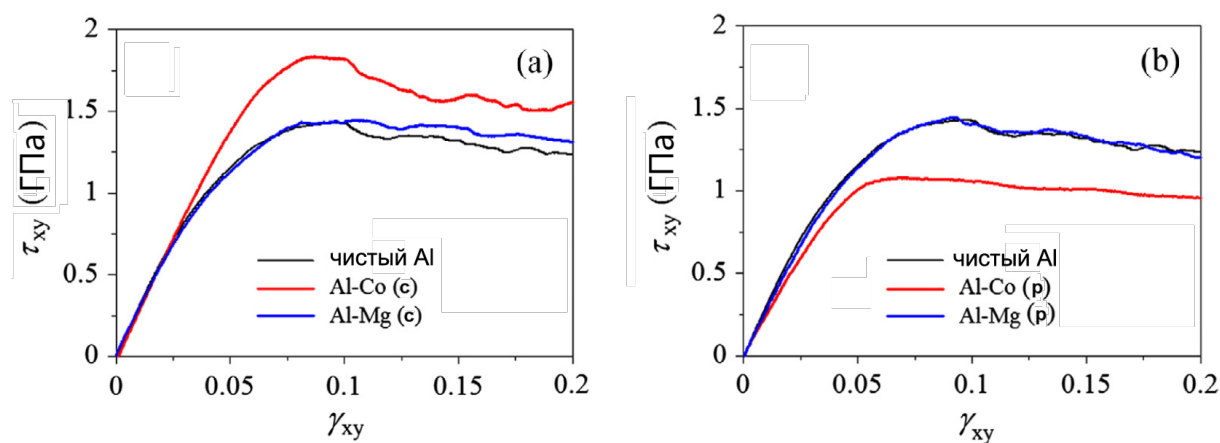


Рисунок 2.18 — Кривые сдвиговой деформации для бинарных сплавов с ЗГ сегрегациями (Al-Co(c) и Al-Mg(c)) (a) и для соответствующих составов со случайным распределением атомов легирующего элемента (Al-Co(p) и Al-Mg(p)) (b). Сплошной черной линией показана зависимость для чистого Al.

### 2.3.3 Анализ механизмов деформации НК Al сплавов с ЗГ сегрегациями

На Рис. 2.18(a) и Рис. 2.18(b) приведены кривые сдвиговой деформации НК сплавов Al-Co и Al-Mg с атомами легирующих элементов в ГЗ (Al-Co(c) и Al-Mg(c)) или распределенными случайным образом (Al-Co(p) и Al-Mg(p)) в сравнении с зависимостью для чистого Al.

Исходная структура рассматриваемых НК сплавов показана слева на Рис. 2.19 на примере Al-Co(c). Справа приведена структура чистого Al после сдвиговой деформации на 16%. Для отслеживания смещения атомов в процессе сдвига были введены три линии меченых атомов, окрашенных в красный цвет. Соответствующие структуры, закрасенные согласно анализу координации атомов, даны в нижнем ряду рисунка.

По аналогии с Рис. 2.19, на следующем рисунке (Рис. 2.20(a)) изображены атомные структуры сплавов с ЗГ сегрегациями или твердых растворов, подвергнутых сдвиговой деформации ( $\gamma_{xy}=0,16$ ), а на Рис. 2.20(b) проведен анализ координации атомов соответствующих структур. Из Рис. 2.18 видно, что, независимо от типа распределения атомов примеси в сплаве, кривые деформации сплавов почти повторяют кривую для Al, что указывает на незначительный эффект от добавки атомов Mg. Предел прочности для обоих составов составляет

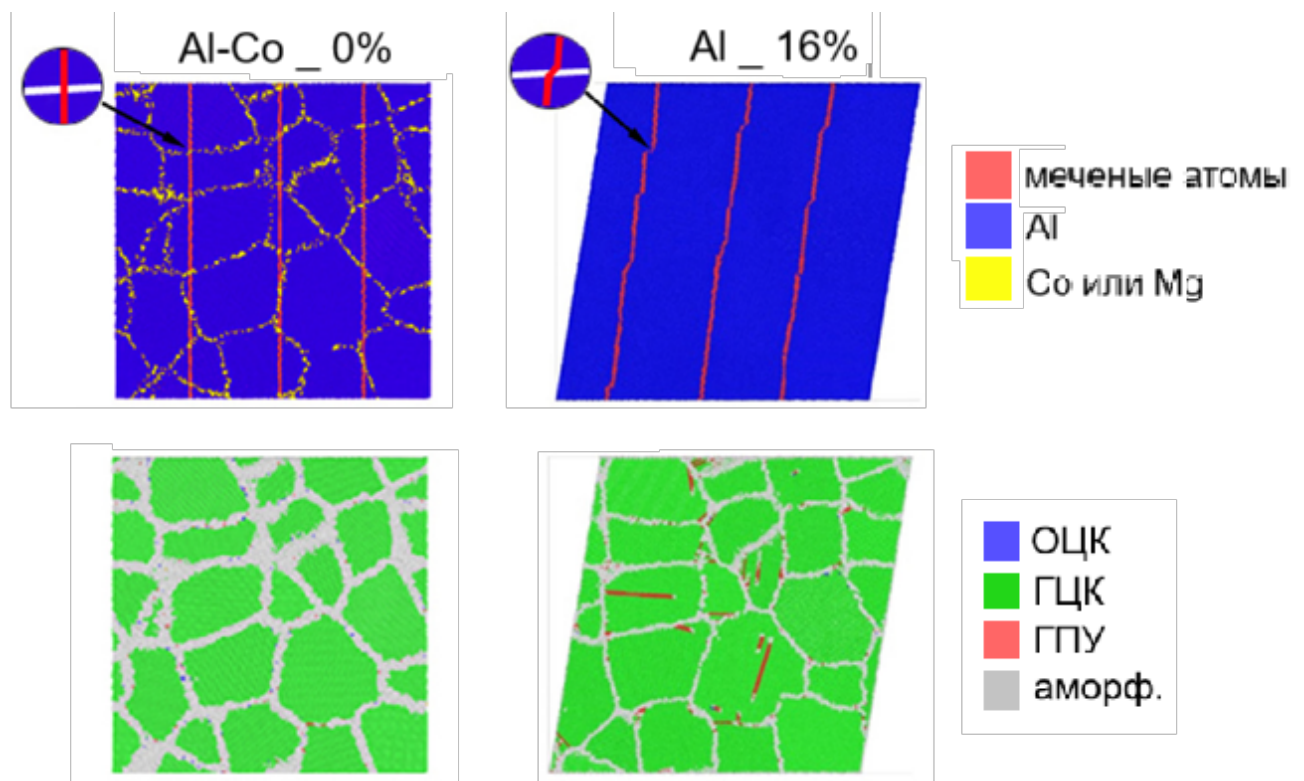


Рисунок 2.19 — Атомные структуры исходного (до деформации) Al-Co(c) и деформированного на 16% чистого Al показаны в верхнем ряду (вид перпендикулярно плоскости  $xy$ ). Здесь Al окрашен в синий цвет, а атомы ЗГ сегрегации Co, — в желтый. До деформации меченые красным цветом атомы образуют вертикальные линии, как видно по изображению структуры Al-Co(c) в левом верхнем углу рисунка. В нижнем ряду, атомы структур окрашены согласно анализу координации атомов: ГЦК, ОЦК, ГПУ и неупорядоченные структуры изображены зеленым, синим, красным или серыми цветами, соответственно.



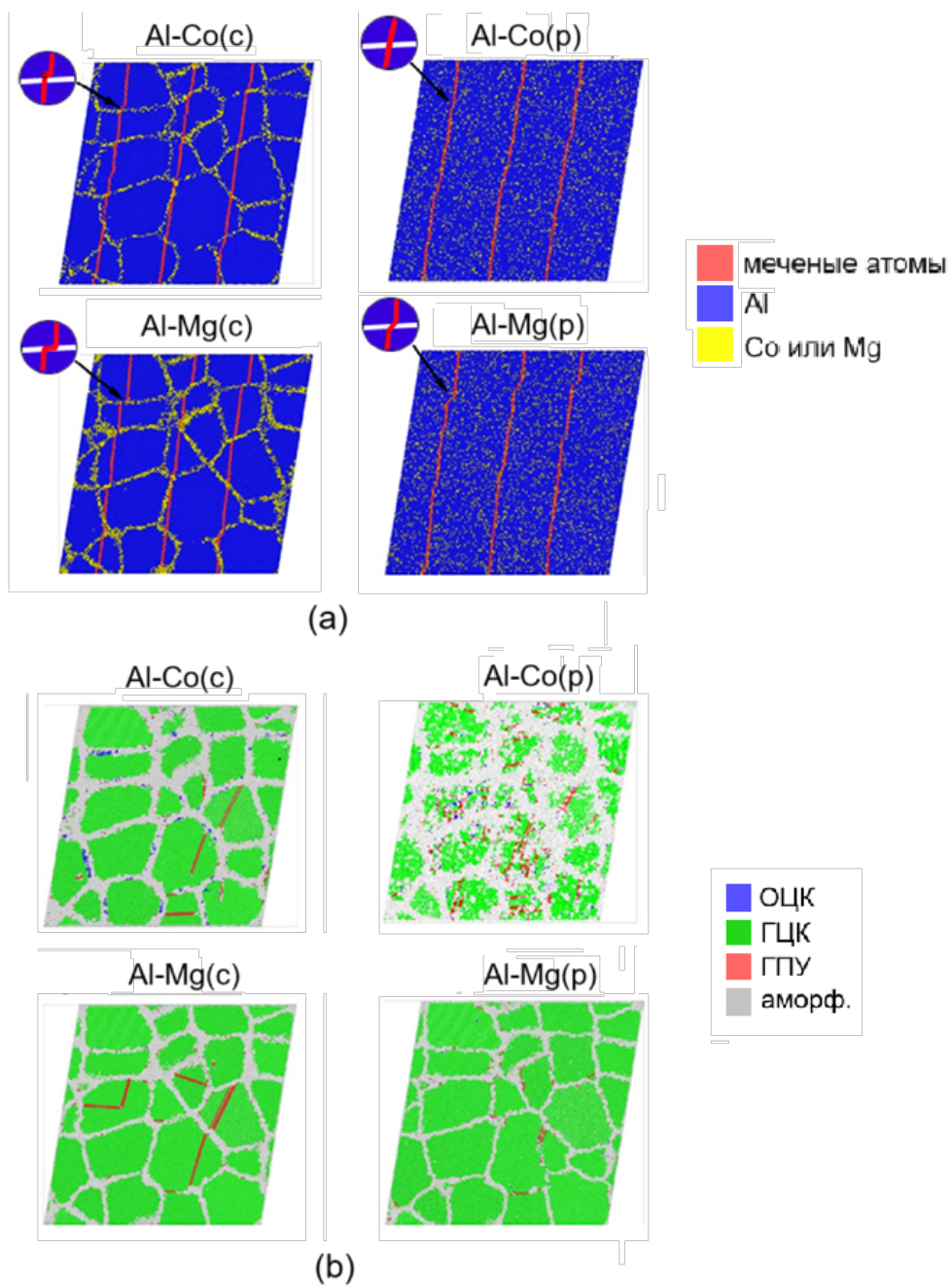


Рисунок 2.20 — (a) Атомные структуры НК сплавов и твердых растворов, деформированных на 16%. На (b) приведены те же структуры, но с атомами, окрашенными согласно анализу координации атомов.

1,35 ГПа. Стоит отметить однако, что в случае ЗГ сегрегаций, после деформирования образца на 10% наблюдается небольшое увеличение уровня напряжений по сравнению с чистым Al (Рис. 2.18(а)). Это указывает на положительный эффект от Mg в ГЗ при достижении стадии установившегося пластического течения.

В отличие от Mg, обнаружено, что легирование Co оказывает сильное влияние на деформационное поведение Al. И в данном случае, характер распределения атомов Co в структуре играет немаловажную роль. Кривая деформации сплава Al-Co(p) расположена значительно ниже кривой деформации Al (1,13 ГПа), в то время как соответствующая зависимость напряжения от деформации для материала с Co по ГЗ (Al-Co(c)), наоборот, находится существенно выше (1,85 ГПа). Стоит отметить, что, в отличие от Al-Co(p), кривая деформации Al-Co(c) претерпевает некоторые колебания в процессе пластической деформации. Все кривые после достижения максимума постепенно убывают. Такое поведение можно объяснить действием различных механизмов деформации, приводящих к релаксации напряженной структуры исследуемых материалов.

Внимательное изучение деформированных структур на Рис. 2.19 и Рис. 2.20 позволяет сделать вывод о том, что дислокационное скольжение вносит незначительный вклад в деформацию всех пяти НК материалов. Напомним, что скольжение частичных дислокаций приводит к формированию дефектов упаковки с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой. Следы, оставленные частичными дислокациями, можно наблюдать только в нескольких зернах, и такое малое количество дефектов не может привести к сдвигу на 16% без преждевременного разрушения образцов.

Поэтому чтобы выявить вклад других механизмов деформации, в частности ЗГП и миграции ГЗ, для каждого случая в круглых вставках на Рис. 2.19 и Рис. 2.20(а) схематически показана одна красная линия меченых атомов пересекающая ГЗ параллельную плоскости сдвига. Изначально эта линия нормальна к плоскости ГЗ. После деформации до 16% красная линия может иметь очень резкий излом в точке пересечения с ГЗ, как в случае Al-Mg(c). В этом случае ЗГП является основным механизмом деформации без участия миграции ГЗ.

В сплаве с сегрегацией Co, в твердом растворе Mg в Al наряду с ЗГП идет миграции границ, о чем свидетельствует угол наклона линий меченых атомов вблизи ГЗ отличный от угла, наблюдаемого внутри кристаллов (Рис. 2.20). По-

добная картина также наблюдается для бикристалла чистого Al (Рис. 2.19); красные линии меченых атомов не обрываются на границах и не имеют резких изломов как в случае Al-Mg(c). В случае случайного распределения атомов Со в материале работает иной механизм, деформация осуществляется преимущественно за счет аморфизации приграничных областей структуры (Рис. 2.20(b)).

### 2.3.4 Влияние ориентации бикристалла на миграцию ГЗ при сдвиге

Отличие в упругой энергии двух контактирующих зерен является причиной движения границ. При этом уменьшение энергии системы часто реализуется за счет роста кристалла с меньшей плотностью энергии. Очевидно, что чем больше разница энергий кристаллов по обе стороны от границы  $E_{max}-E_{min}$ , тем выше движущая сила для миграции этой границы.

На Рис. 2.21(a) анализируется зависимость энергии бездефектной решетки Al от ее ориентации по отношению к приложенному сдвиговому напряжению  $\tau_{xy}$ , а ниже будет рассмотрена динамика ГЗ для трех бикристаллов с различной ориентации соседствующих зерен.

Рассматривается решетка ориентированная таким образом, что плоскость (001) параллельна плоскости  $xy$ , а угол между направлением  $\langle 100 \rangle$  и осью  $x$  равен  $\alpha$ , как показано на Рис. 2.21(a). Идеальная ГЦК структура Al нагружается путем приложением однородного сдвигового напряжения, при этом величина  $\alpha$ , угла между осью приложения нагрузки  $x$  и кристаллографическим направлением  $\langle 100 \rangle$ , варьируется. На этом же рисунке видно, как меняется потенциальная энергия одного атома Al с ростом угла  $\alpha$  до  $45^\circ$ . В данном случае приложенное напряжение сдвига составляет 2 ГПа. Как видно энергия постепенно возрастает с  $E_{min}=3,39247$  эВ ( $\alpha=0^\circ$ ) до  $E_{max}=3,39201$  эВ ( $\alpha=45^\circ$ ). На Рис. 2.21(b) видно, что разница этих энергий увеличивается с ростом приложенного напряжения, указывая на рост движущей силы миграции ГЗ.

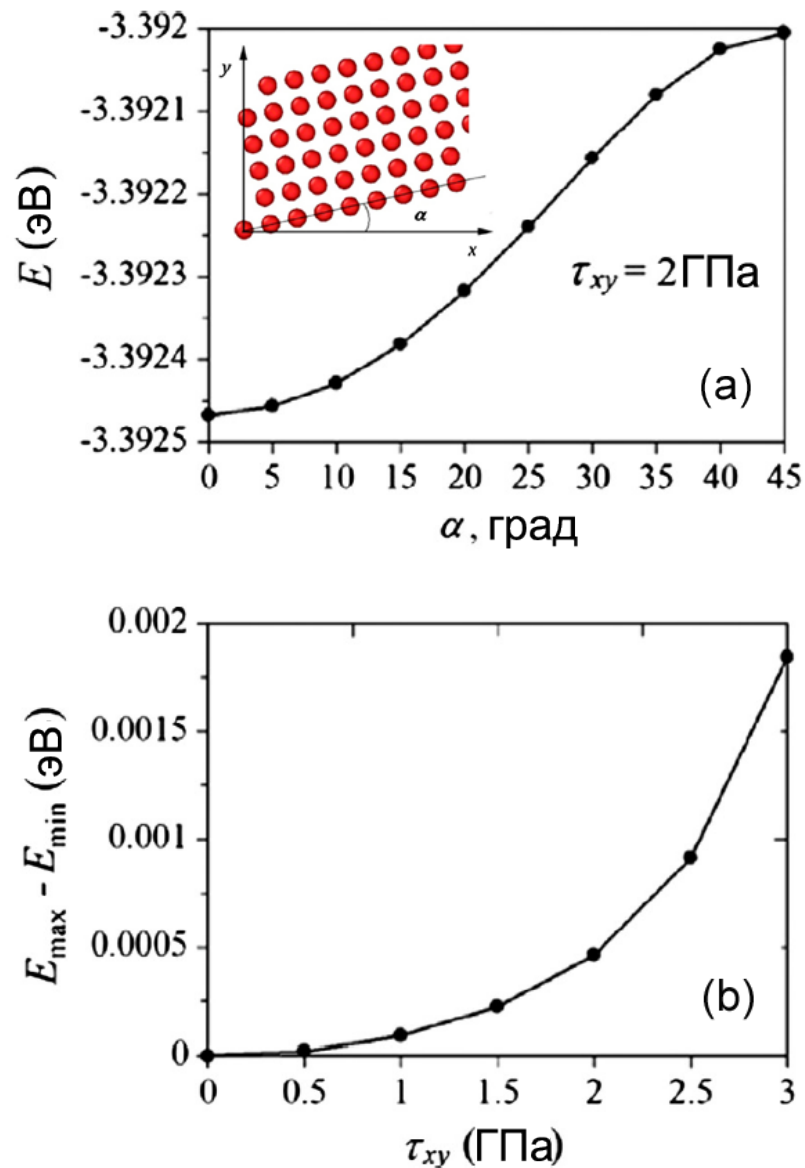


Рисунок 2.21 — (а) График зависимости потенциальной энергии, приходящейся на один атом, для идеального кристалла Al от его кристаллографической ориентации  $\alpha$  при напряжении сдвига  $\tau_{xy}=2$  ГПа. Для наглядности, ГЦК решетка Al с указанием  $\alpha$ , угла между направлением [100] и осью  $x$ , приведена в верхнем левом углу рисунка. (b) Зависимость разницы максимальной и минимальной энергий от величины напряжения сдвига.

### 2.3.5 Анализ механизмов деформации в бикристаллах

В данном подразделе приводятся результаты анализа деформационного поведения бикристаллов чистого Al и сплавов Al-Co(c), Al-Co(p), Al-Mg(c) и Al-Mg(p), содержащих две большеугловые ГЗ наклона, параллельные плоскости  $xz$  (Рис. 2.17). Из Рис. 2.21(а), видно, что для бикристалла I, имеющего  $\alpha_1=-10^\circ$  и  $\alpha_2=10^\circ$ , потенциальная энергия на атом в обоих зернах одинакова и, следовательно, отсутствует движущая сила миграции ГЗ, обусловленная анизотропией кристаллической решетки. То же самое можно сказать и о бикристалле III с  $\alpha_1=35^\circ$  и  $\alpha_2=55^\circ$ . С другой стороны, для бикристалла II с  $\alpha_1=12,5^\circ$  и  $\alpha_2=32,5^\circ$  разница энергий максимальна.

На Рис. 2.22 приведены кривые сдвиговой деформации, полученные для бикристаллов I, II и III. Структуры материалов при  $\gamma_{xy}=0,15$  для бикристалла I показаны на Рис. 2.23, в то время как атомные структуры для бикристаллов II и III представлены на Рис. 2.24 и Рис. 2.25, соответственно.

Ранее в Разделе 2.3.4 для обсуждения роли движущей силы миграции ГЗ, обусловленной упругой анизотропией кристалла [169], была рассчитана средняя энергия одного атома в идеальном кристалле Al как функция угла ориентации решетки  $\alpha$  по отношению к приложенному однородному напряжению сдвига  $\tau_{xy}$ . Эта движущая сила выше для большей разности  $E_{max}-E_{min}$ , которая представлена на Рис. 2.21(b) как функция от  $\tau_{xy}$ . Из Рис. 2.18 видно, что напряжение течения для всех исследованных НК материалов находится примерно в интервале от 1 ГПа до 2 ГПа. Для бикристаллов же (Рис. 2.22) напряжение течения имеет большие колебания и только для Al-Co (бикристалл I) и Al-Mg (бикристалл III) с сегрегациями по ГЗ максимальные значения несколько выше 2 ГПа. Для  $\tau_{xy}=2$  ГПа видно, что  $E_{max}-E_{min} = 5 \times 10^{-4}$  эВ (Рис. 2.21(b)).

Как было отмечено выше, во всех рассматриваемых бикристаллах угол разориентации равен  $20^\circ$ , но ориентация зерен различна. Только в бикристалле II движущая сила для миграции ГЗ, обусловленная упругой анизотропией кристалла, ненулевая.

В бикристалле I чистого Al (верхний ряд на Рис. 2.23) ГЗ, расположенная в середине расчетной ячейки, при деформации неподвижна, а вторая ГЗ при этом перемещается вниз от верхней грани расчетной ячейки. В результате од-

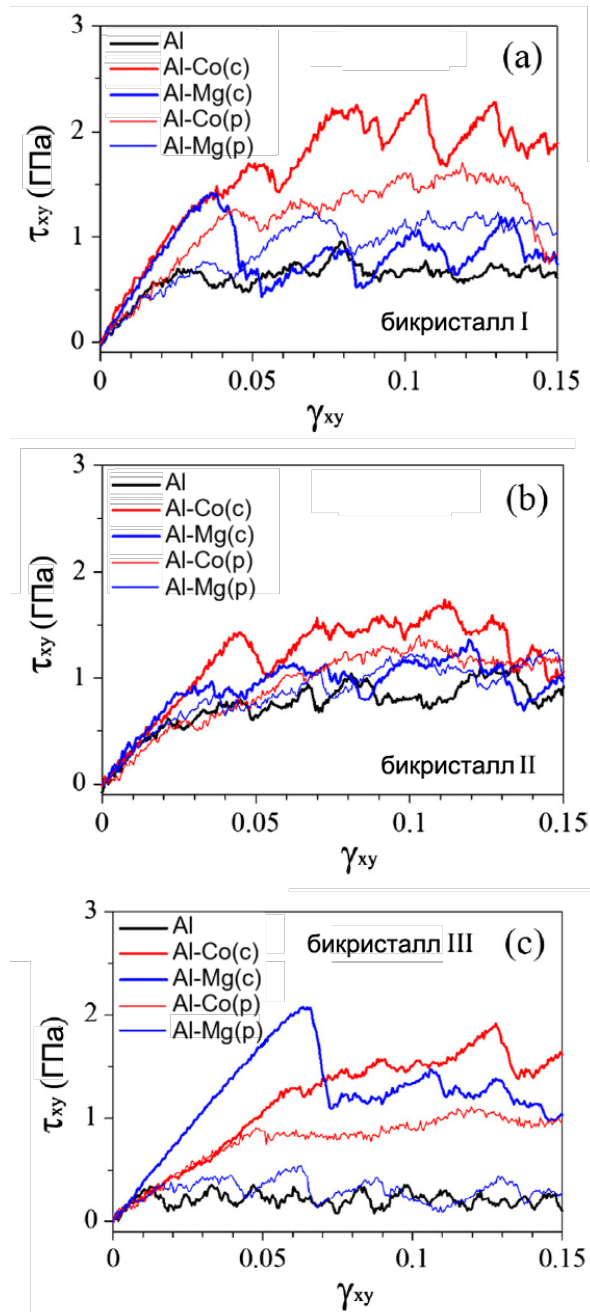


Рисунок 2.22 — Кривые деформации для бикристаллов (a) I, (b) II и (c) III.



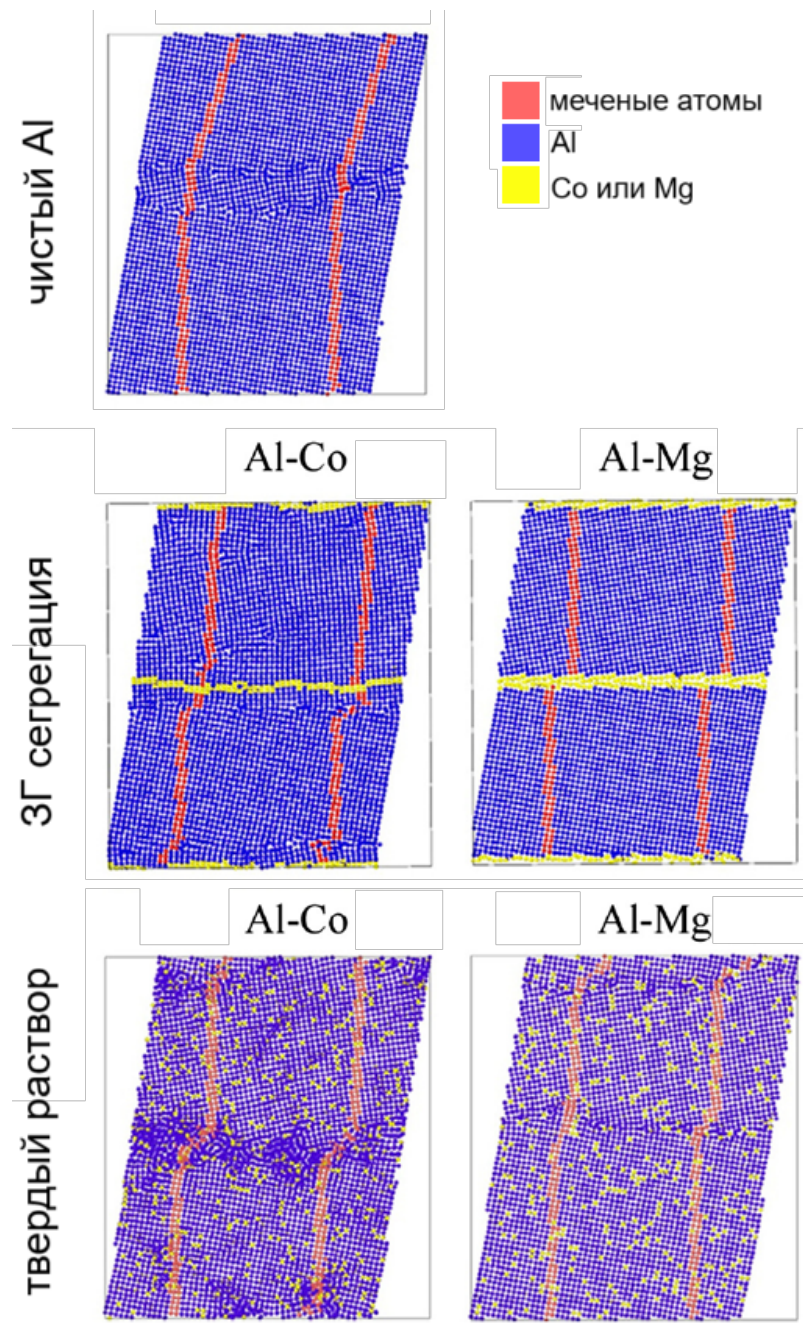


Рисунок 2.23 — Атомные структуры изучаемых систем при  $\gamma_{xy}=0,15$  в случае бикристалла I. В верхнем ряду показан чистый Al. Тип распределения легирующего компонента (Co или Mg) в Al сплавах указан слева.



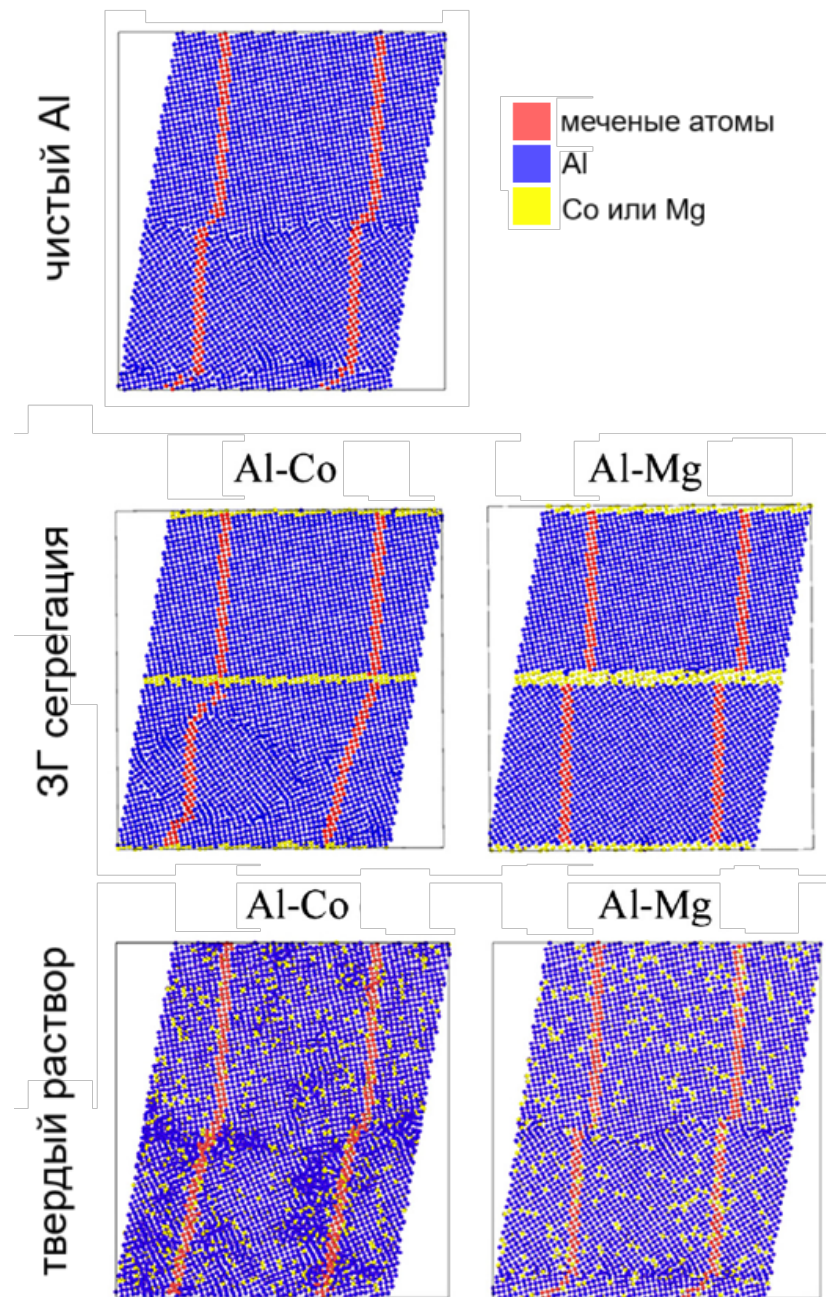


Рисунок 2.24 — Структуры изучаемых систем при  $\gamma_{xy}=0,15$  в случае бикристалла II.

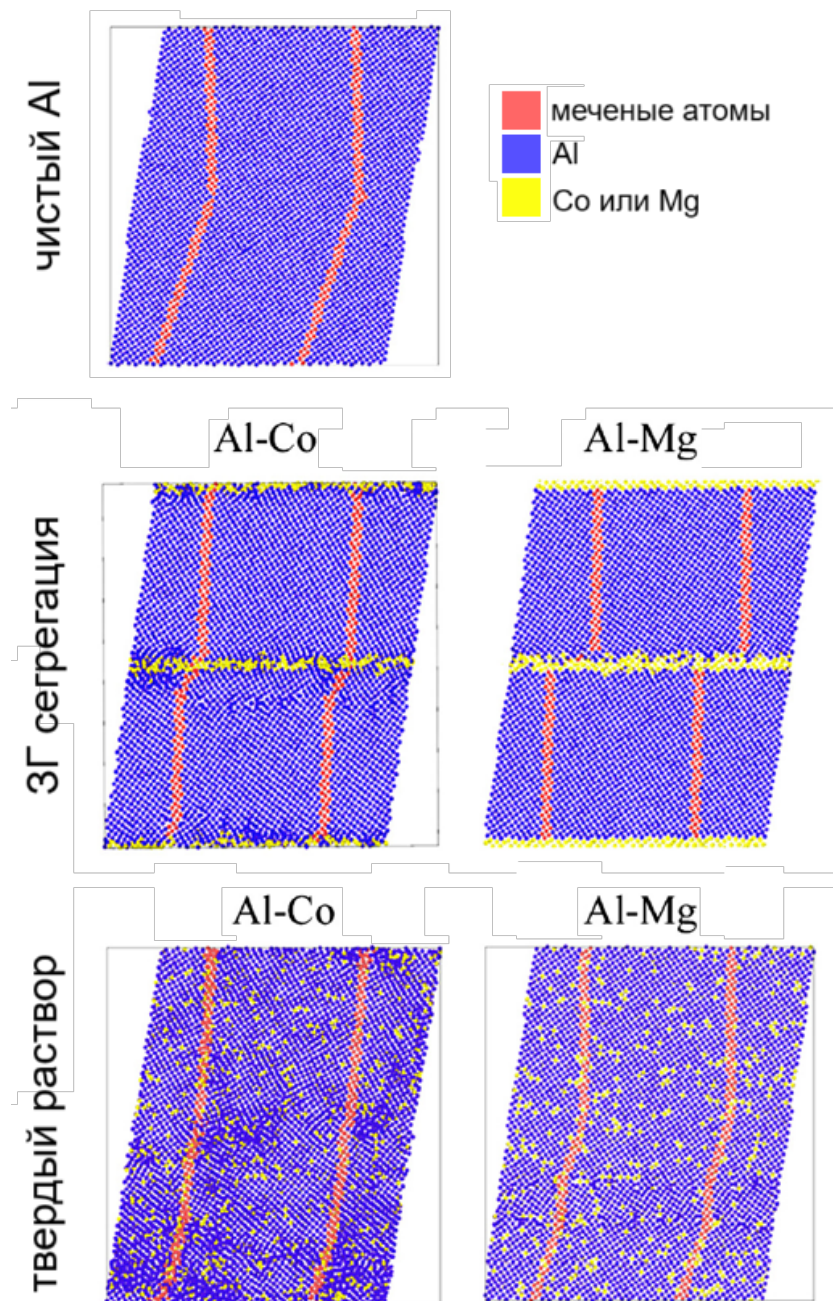


Рисунок 2.25 — Структуры изучаемых систем при  $\gamma_{xy}=0,15$  в случае бикристалла III.

современной миграции и ЗГП красные линии меченых атомов наклоняются в верхней половине бикристалла. В бикристалле III наблюдается обратная ситуация (Рис. 2.25), а именно, ГЗ движется вверх от нижней грани расчетной ячейки и при сдвиговой деформации 15% достигает неподвижной ГЗ в середине ячейки. Две ГЗ аннигилируют образуя почти идеальный монокристалл. Красные линии меченых атомов наклонены в нижней половине ячейки. Коэффициент связи между миграцией ГЗ и сдвигом можно оценить как 0,58. В бикристалле II (Рис. 2.24) обе ГЗ движутся навстречу друг другу. Коэффициент связи для ГЗ, первоначально расположенной в середине ячейки, примерно равен 1, а для другой ГЗ — около 2. Подобное кооперативное ЗГП и миграция ранее были подробно описаны Бобылевым с соавторами [170] и впоследствии были использованы при анализе разрушения [171—173].

Добавление Mg в виде ЗГ сегрегаций для всех типов бикристаллов приводит к полному подавлению миграции ГЗ, и пластическая деформация происходит исключительно через ЗГП. В результате красные линии меченых атомов не наклонены, а имеют резкие изломы в ГЗ. В бикристаллах I и II обе ГЗ вносят практически одинаковый вклад в ЗГП, в то время как в бикристалле III ГЗ в середине расчетной ячейки вносит больший вклад, чем ГЗ, образованная нижней и верхней гранями расчетной ячейки.

При случайном распределении атомов Mg в бикристаллах I и III они уменьшают подвижность ГЗ Al. Причем в этих бикристаллах движется не одна, как в чистом Al, а обе ГЗ. Что касается бикристалла II, то при сравнении с чистым Al, атомы Mg в твердом растворе не оказывают существенного влияния на поведение ГЗ. Тем не менее, во всех трех случаях в твердом растворе Al-Mg наблюдается одновременное ЗГП и миграция, как и в бикристаллах чистого Al.

В случае сплава с ЗГ сегрегацией Co, в отличие от сплава Al-Mg с Mg в ГЗ, миграция границ не подавляется и действует одновременно с ЗГП. При случайном распределении атомов Co также видно, что как миграция ГЗ, так и ЗГП вносят вклад в пластическую деформацию твердого раствора Co в Al, поскольку красные линии меченых атомов в деформированных бикристаллах наклонены. Однако в этом случае в структуре наблюдаются очаги аморфизации.

Механизмы деформации, выявленные для трех типов бикристаллов (Рис. 2.23-Рис. 2.25) хорошо согласуются с результатами, полученными для ку-

бической НК модели (см. Рис. 2.19). В частности, подавление миграции ГЗ наблюдается как в НК сплаве Al-Mg(c), так и в бикристаллах Al-Mg(c). Одновременная миграция границ и ЗГП выявлена как в НК сплаве Al-Mg(p), так и в бикристаллах Al-Mg(p). То же самое можно сказать и о НК сплаве Al-Co(c) и соответствующих бикристаллах. В НК сплаве Al-Co(p) и в бикристаллах Al-Co(p) при пластической деформации происходит аморфизация структуры.

Существует определенная корреляция между прочностью рассмотренных НК материалов и соответствующих бикристаллов. Например, НК сплав Al-Co(c) и бикристаллы Al-Co(c) демонстрируют наибольшую прочность (Рис. 2.19(а) и Рис. 2.22). С другой стороны, стоит отметить, что нельзя ожидать полного совпадения кривых деформации, полученных для разных МД моделей.

## 2.4 Циклическая деформация бикристаллов Al с ЗГ сегрегациями

### 2.4.1 Процедура МД моделирования циклической деформации

Для изучения поведения НК Al с ЗГ сегрегациями при циклическом нагружении использовалась упрощенная расчетная ячейка, содержащая почти 70000 атомов Al. Она имеет форму прямоугольного параллелепипеда размером  $21 \times 18 \times 3$  нм (Рис. 2.26(а)). Атомы образуют два разориентированных ГЦК кристалла, формируя бикристалл. Кристаллографическая ориентация верхнего зерна показана на Рис. 2.26(а), а ориентация нижнего зерна получена путем поворота верхнего зерна вокруг направления  $[011]$  по часовой стрелке на угол  $30^\circ$ . Плоскости обеих ГЗ наклона, как образованной гранями ячейки, так и расположенной посередине МД модели вдоль оси  $y$ , параллельны плоскости  $xz$ . Ориентации кристаллов выбраны таким образом, чтобы способствовать генерации дислокаций и облегчить их визуализацию. Максимальный коэффициент Шмидта,  $m$ , равен 0,408 и 0,241 для верхнего и нижнего зерен, соответственно. В обоих зернах существует только одна система скольжения с максимальным значением  $m$ . Для создания ЗГ сегрегаций два ряда атомов Al в ГЗ заменяются



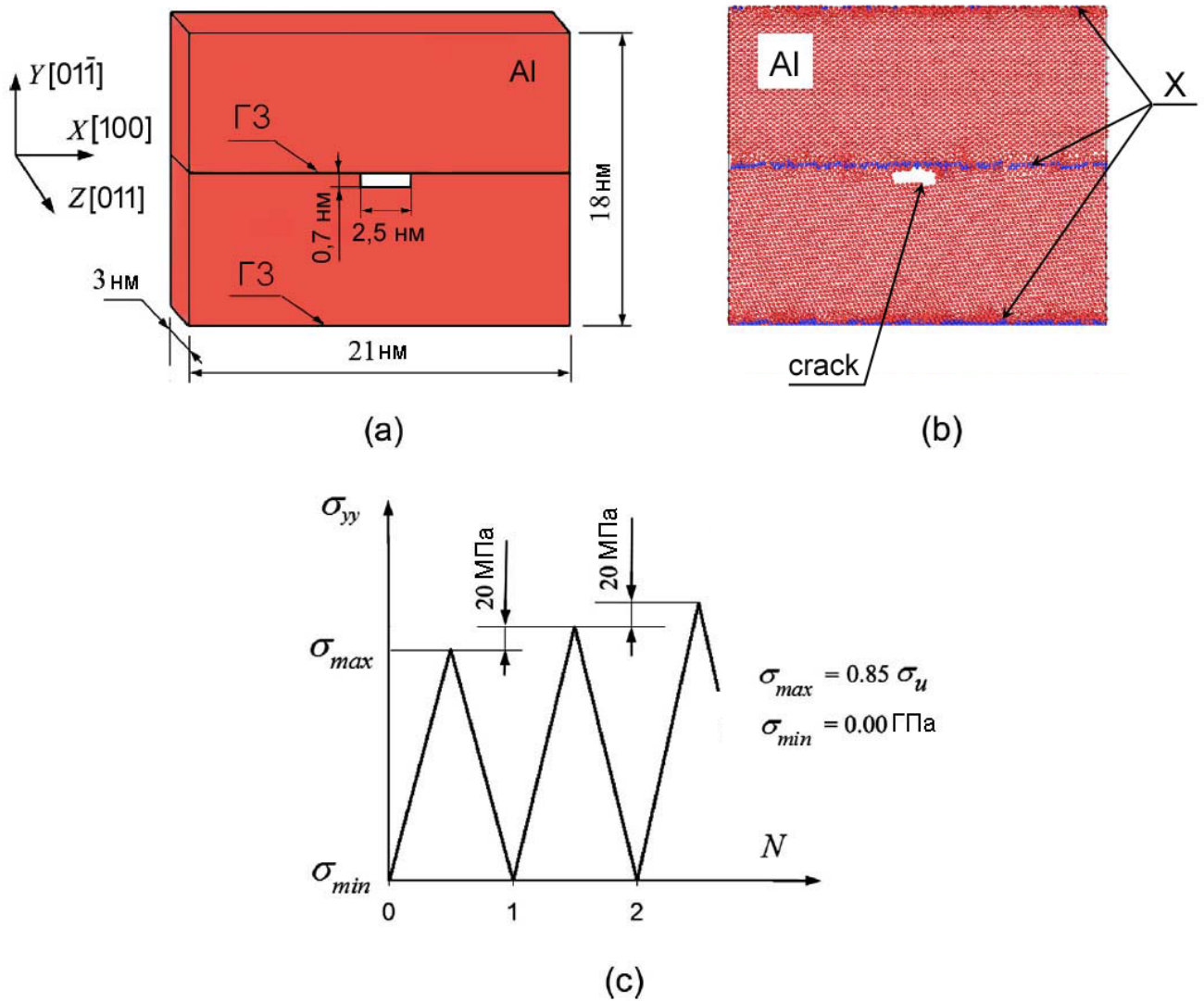


Рисунок 2.26 — (a) Схематическое изображение МД модели; (b) типичный бикристалл Al с ЗГ сегрегацией X до деформации; (c) схема нагружения образцов при циклировании.

атомами Co или Ti (Рис. 2.26(b)). Согласно результатам, описанным выше, эти элементы в ГЗ могут быть весьма перспективными для улучшения механических свойств НК Al.

Для ускорения структурных преобразований и, в конечном итоге, разрушения образцов при циклическом нагружении непосредственно под прослойкой ЗГ сегрегаций в середине бикристалла вводится микротрещина размером  $2,5 \times 0,7 \times 3$  нм вдоль направлений  $x$ ,  $y$  и  $z$ , соответственно (Рис. 2.26(a)).

Взаимодействие атомов в системах Al-Co и Al-Ti описывается с помощью многочастичных потенциалов, разработанных Пуном с соавторами [142] и Зо-пом с соавторами [147], соответственно, которые использовались ранее. При этом, для моделирования чистого Al используется либо межатомный потенциал для системы Al-Co, либо для системы Al-Ti. Поэтому далее чистый Al обозначается как Al\_Al-Co или Al\_Al-Ti, соответственно, в зависимости от используемого межатомного потенциала.

Перед циклированием материалы релаксируются при 0 К для получения состояния с минимальной потенциальной энергией, а затем выдерживают в течение 10 пс при температуре 300 К. Как и в предыдущих случаях используется изотермически-изобарический ансамбль. В процессе циклического нагружения бикристаллов контролируемая растягивающая нагрузка с последующей разгрузкой прикладывается перпендикулярно плоскости ГЗ вдоль оси  $y$  с постоянной скоростью изменения напряжений  $d\sigma_{yy}/dt = 7 \times 10^9$  ГПа/с. Все компоненты деформации, кроме  $\varepsilon_{yy}$ , контролируются равными нулю, чтобы избежать схлопывания микротрещины вследствие деформации расчетной ячейки вдоль осей  $x$  и  $z$ , перпендикулярных направлению приложенной нагрузки.

На Рис. 2.26(c) схематично показано изменение прикладываемого напряжения  $\sigma_{yy}$  от числа циклов,  $N$ . Минимальное напряжение ( $\sigma_{min}$ ) соответствует ненагруженному состоянию и равно 0 ГПа. Максимальное приложенное напряжение в первом цикле ( $\sigma_{max}$ ) определяется как 85% от предела прочности, полученного при квазистатическом одноосном растяжении образцов. Оно составляет примерно 3,52, 3,44, 3,57 и 3,4 ГПа для Al\_Al-Co, Al\_Al-Ti, Al-Co и Al-Ti, соответственно. Отношение напряжений  $R = \sigma_{min}/\sigma_{max}$  равно 0. Поскольку моделирование циклической деформации является очень трудоемким процессом, а в результате многократного нагружения и разгрузки в материале обычно накап-



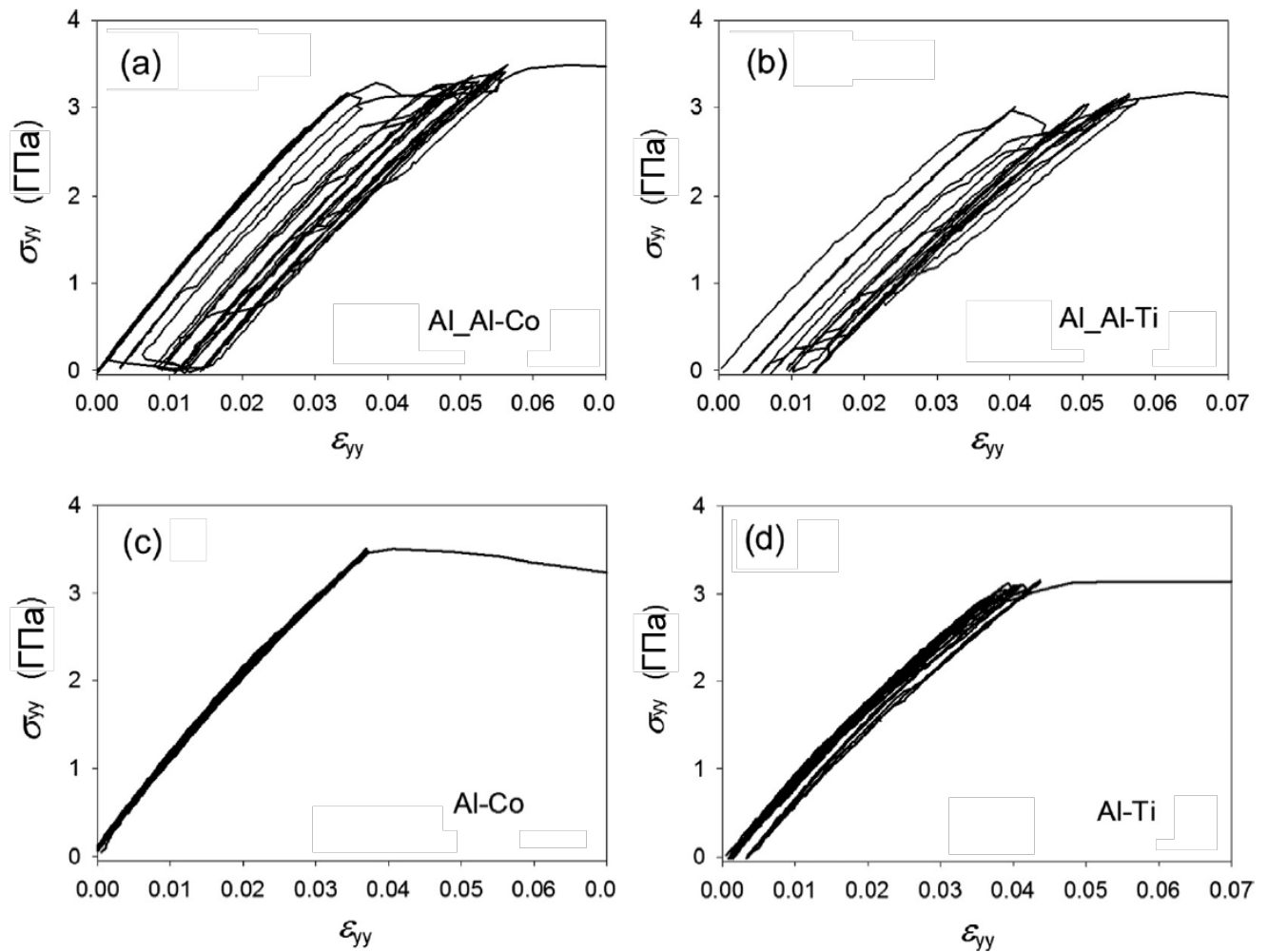


Рисунок 2.27 — Кривые деформации, полученные при циклическом нагружении-разгрузении бикристаллов: (a) Al\_Al-Co; (b) Al\_Al-Ti, (c) Al-Co и (d) Al-Ti.

ливаются дефекты, приводящие к его упрочнению, то для ускорения развития разрушения было решено постепенно увеличивать  $\sigma_{max}$  на 20 МПа за цикл.

#### 2.4.2 Деформационное поведение при циклическом нагружении

На Рис. 2.27 приведены кривые деформации, полученные для бикристаллов Al\_Al-Co (a), Al\_Al-Ti (b), Al-Co (c) и Al-Ti (d) при их циклировании. Петли напряжение-деформация для бикристалла Al\_Al-Co постепенно от цикла к циклу смещаются вправо вплоть до его разрушения. Для бикристалла Al\_Al-Ti тенденция схожа. Хорошо видно, что с точки зрения остаточной деформации по-

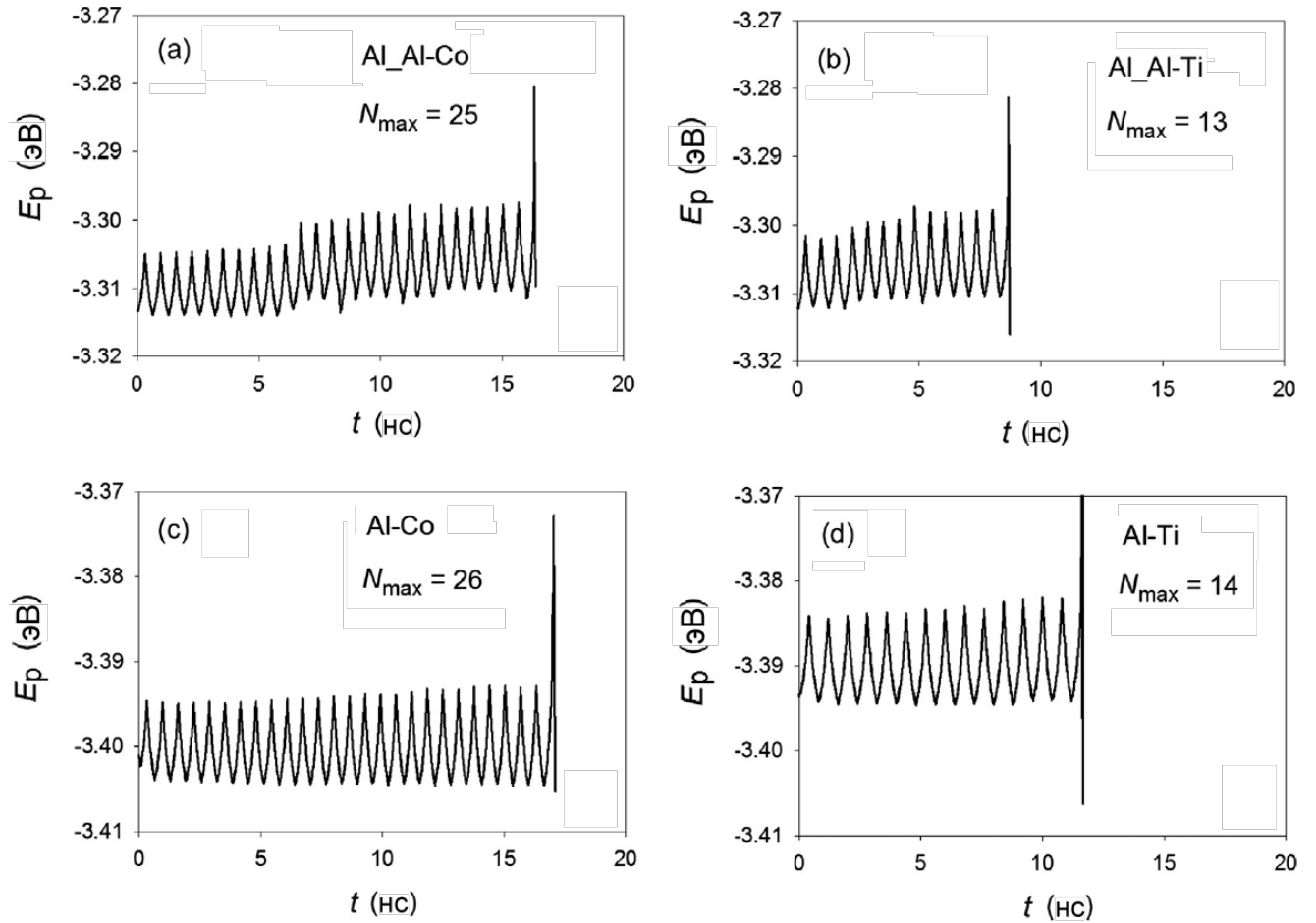


Рисунок 2.28 — Временная зависимость потенциальной энергии на атом при циклировании бикристаллов чистого Al ((a) и (b)), а также образцов с ЗГ сегрегацией Co (c) или Ti (d).

ведение чистого Al, смоделированного с использованием двух различных меж-атомных потенциалов, весьма идентично (Рис. 2.27(a,b)). Однако оно заметно отличается от бикристаллов с сегрегациями в ГЗ. Кривые для бикристаллов Al-Co и Al-Ti расположены более плотно (Рис. 2.27(c,d)). Интересно, что в случае сплавов, особенно Al-Co, петли кривых циклирования практически накладываются друг на друга.

На Рис. 2.28 приведена зависимость потенциальной энергии на атом бикристаллов,  $E_p$ , от времени циклирования. Для всех рассматриваемых образцов характерно, что нагружение сопровождается увеличением энергии, а разгрузка — уменьшением ее значения. По этим кривым можно легко подсчитать максимальное число циклов до разрушения,  $N_{max}$ , которое выдерживает образец при циклировании. Для бикристаллов Al\_Al-Co, Al\_Al-Ti, Al-Co и Al-Ti  $N_{max}$  составляет 25, 13, 26 и 14, соответственно. Таким образом, введение ЗГ сегрегаций Co

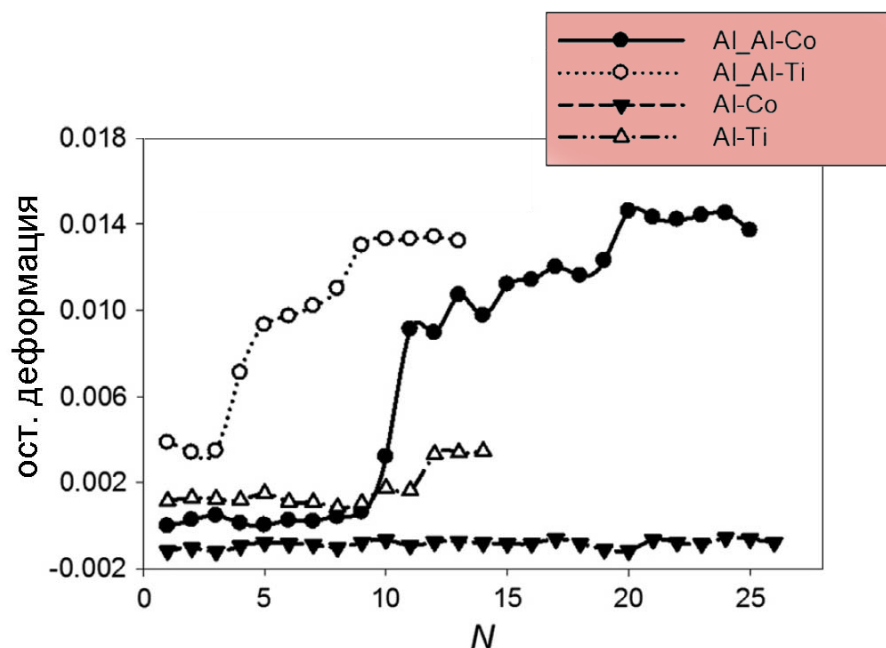


Рисунок 2.29 — Изменение остаточной деформации образцов с циклированием.

или Ti в бикристалл Al увеличивает  $N_{max}$  на один цикл. Видно, что средняя энергия на атом для систем с сегрегацией атомов в ГЗ выше, чем для чистого Al. Для бикристаллов Al-Co и Al-Ti  $E_p$  составляет около -3,40 эВ и -3,39 эВ, в то время как для бикристалла чистого Al  $E_p$  близка к -3,31 эВ.

На Рис. 2.29 представлена зависимость остаточной деформации вдоль оси  $y$  после разгрузки бикристаллов в зависимости от числа циклов,  $N$ . Изменение остаточной деформации бикристаллов чистого Al можно разделить на три стадии. На первом этапе она незначительно возрастает. На втором этапе происходит резкое увеличение деформации в течение двух циклов. На третьей стадии, перед разрушением образца, происходит относительно монотонное увеличение его размеров в рассматриваемом направлении. Иное поведение наблюдается для бикристаллов Al-Co и Al-Ti, а именно, практически полное отсутствие роста остаточной деформации для Al-Co и лишь незначительное удлинение после десяти циклов для бикристалла Al-Ti.

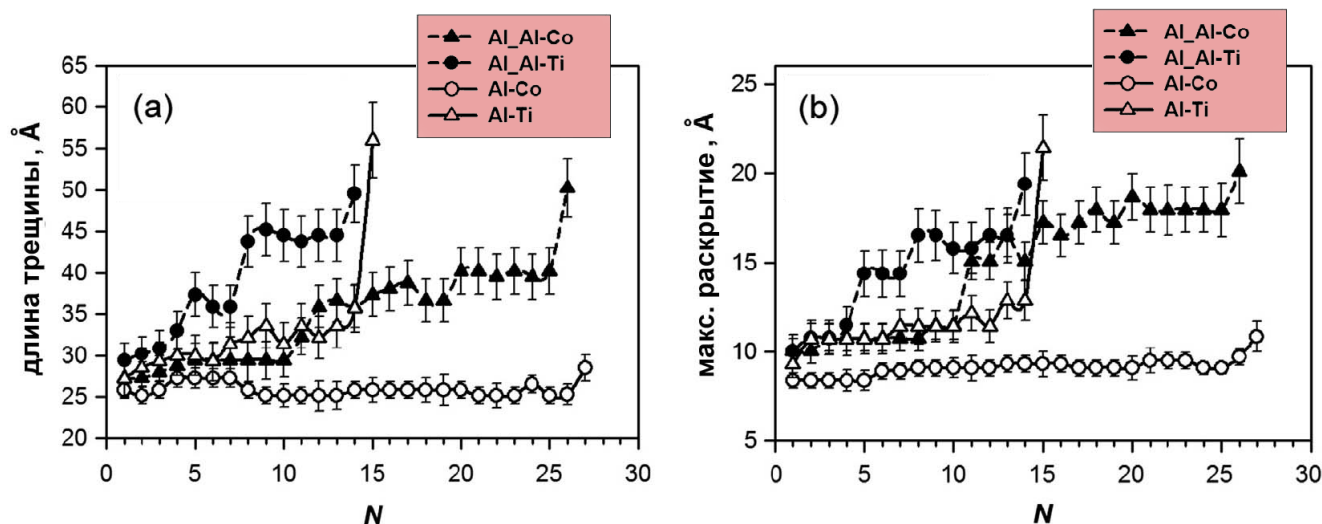


Рисунок 2.30 — Зависимость длины (а) и максимального раскрытия (б) трещины от числа циклов  $N$ .

### 2.4.3 Влияние ЗГ сегрегаций на рост трещины при циклировании

На Рис. 2.30 представлена зависимость длины трещины и ее максимального раскрытия в зависимости от числа циклов  $N$ . Наклоны соответствующих кривых для рассматриваемых бикристаллов различны. В целом, хорошо видно, что в чистом Al скорость роста трещины выше, чем в бикристаллах Al-Co и Al-Ti. В процессе циклирования, перед последним полным циклом, длина трещины для бикристаллов Al\_Al-Co и Al\_Al-Ti увеличивается с 27 Å и 30 Å до 40 Å и 45 Å, что свидетельствует о резком изменении размера трещин при  $N = 10$  и  $N = 4$ , соответственно. При дальнейшем циклировании, вплоть до разрушения образцов, трещины растут постепенно претерпевая некоторую осцилляцию, но без существенных изменений.

В то же время скорость роста трещины при циклировании бикристаллов с сегрегацией в ГЗ ниже. Так, для бикристалла Al-Ti, за исключением последнего полного цикла, трещина распространяется постепенно от 27 Å до 35 Å. Интересно, что в случае бикристалла Al-Co размер трещины практически не изменяется при циклировании. Таким образом, 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. 2.30(b)). С увеличением числа циклов трещины в бикристаллах Al\_Al-Co

и Al-Al-Ti раскрываются до  $18\text{\AA}$  и  $17\text{\AA}$  при  $N = 25$  и  $N = 13$ , соответственно. Такое резкое раскрытие трещины наблюдается при  $N = 4$  и  $N = 10$ , соответственно. В случае бикристалла Al-Co трещина практически не раскрывается при циклировании. Что касается бикристалла Al-Ti, то максимальная величина раскрытия трещины постепенно увеличивается до  $13\text{\AA}$ , но наклон кривой значительно меньше чем для соответствующего бикристалла чистого Al.

#### 2.4.4 Эволюция структуры при циклировании образцов

Для того чтобы понять влияние добавок Co и Ti в ГЗ на деформационное поведения бикристаллов Al при циклировании, был проведен анализ эволюции структуры бикристаллов чистого Al, Al-Co и Al-Ti. На Рис. 2.31 и Рис. 2.32 представлены результаты анализа координации атомов для бикристаллов Al-Al-Co, Al-Al-Ti, Al-Co и Al-Ti. Здесь полосы атомов с ГПУ структурой, окрашенные в красный цвет, относятся к двойниковым границам и дефектам упаковки. Атомы, образующие неупорядоченную структуры, располагаются в основном вдоль поверхностей микротрещин, ГЗ и вблизи точечных дефектов.

Для всех образцов, особенно в нагруженном состоянии, наблюдается множество неупорядоченных областей. Некоторые из таких областей выделены окружностью на Рис. 2.31(а) для  $N = 1$ . Эти области представляют собой локализованные большеамплитудные тепловые флуктуации атомов и точечных дефектов.

Видно, что во время циклического нагружения образцы чистого Al деформируются путем формирования двойников и дефектов упаковки (Рис. 2.31). Образование первых двойников в бикристалле Al-Al-Co наблюдается при  $N=11$ , а в бикристалле Al-Al-Ti этот процесс происходит раньше – при  $N=5$ . Формирование дефектов упаковки пересекающих зерна можно обнаружить на ранней стадии циклирования. Частичные дислокации Шокли, которые являются предшественниками образования дефектов упаковки, испускаются с поверхности микротрещины или вблизи нее. Аналогичное наблюдение было сделано в работе [174], где авторы обнаружили, что свободная поверхность способствует зарождению дислокаций в ГЗ. Следствием такой дислокационной эмиссии яв-

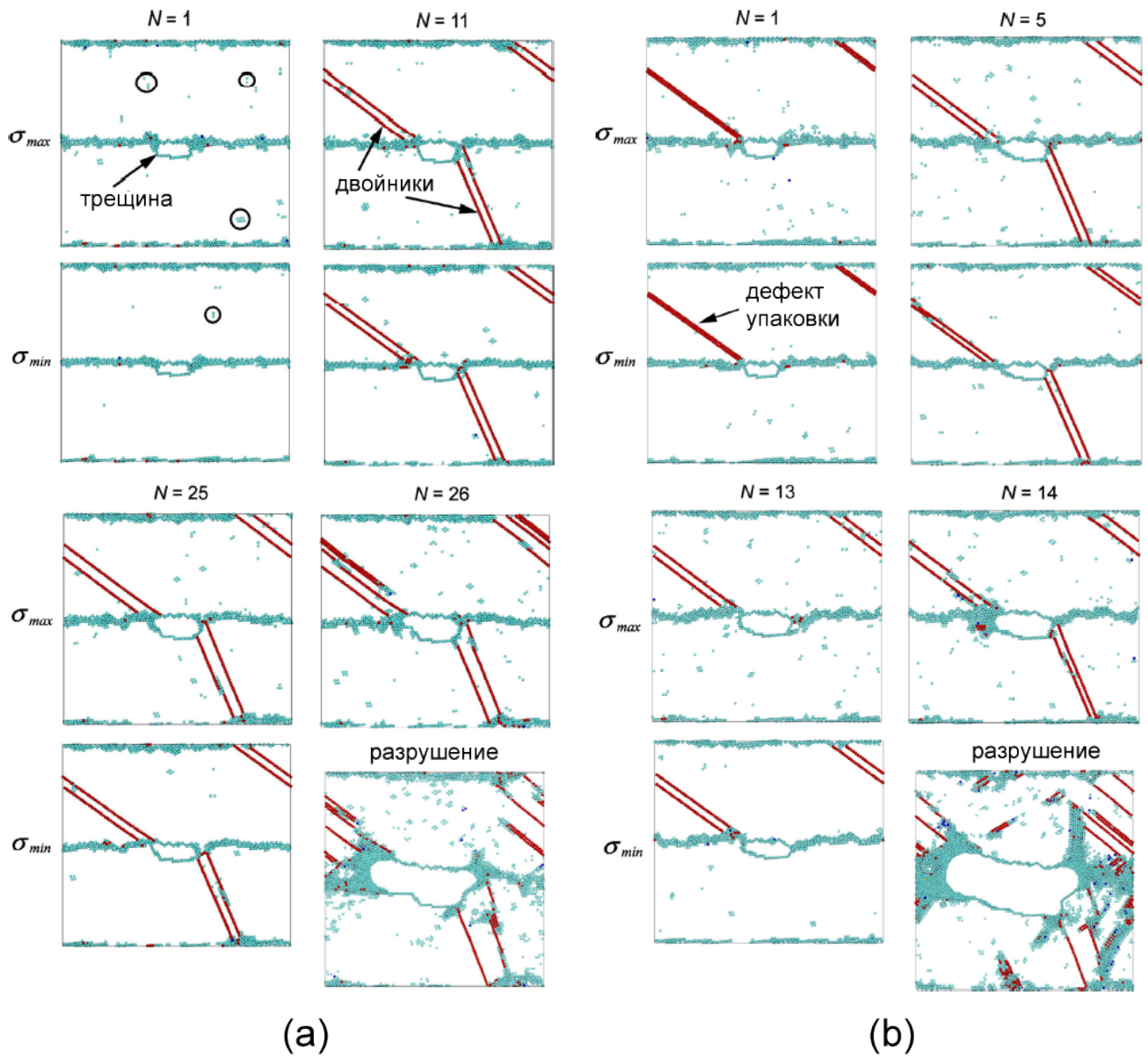


Рисунок 2.31 — Эволюция структуры бикристаллов Al-Al-Co (a) и Al-Al-Ti (b) в процессе циклирования ( $N$  - число циклов). Приведен анализ координации атомов: красным цветом выделены атомы ГПУ решетки, синим – атомы ОЦК решетки, а светло-синим – атомы неупорядоченной структуры. Во избежание нагромождения атомы принадлежащие ГЦК структуре не показаны для лучшей визуализации дефектной структуры. Нагруженные и разгруженные структуры обозначены слева символами  $\sigma_{max}$  и  $\sigma_{min}$ , соответственно.



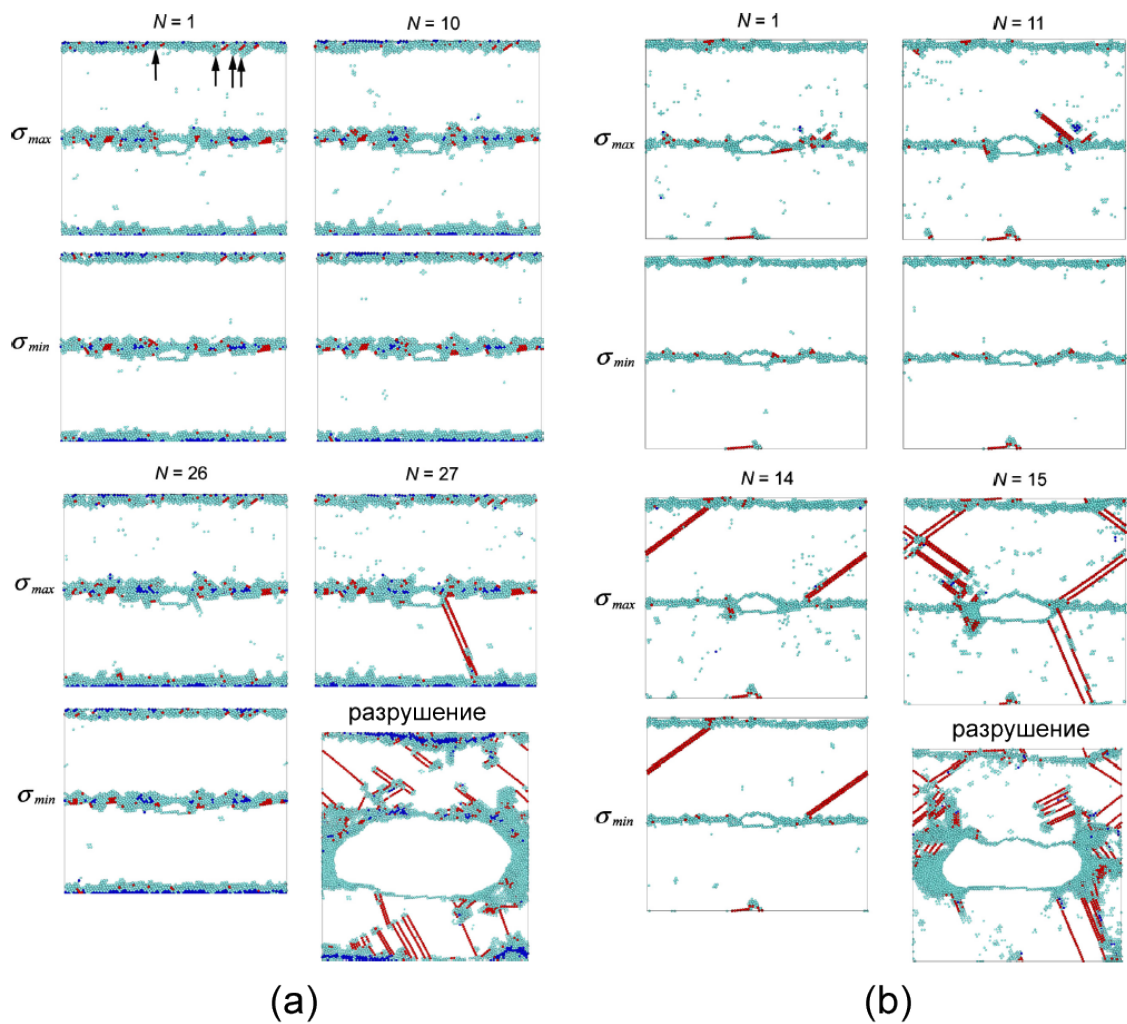


Рисунок 2.32 — То же что на Рис. 2.31 но для бикристаллов Al-Co (a) и Al-Ti (b). Стрелками показаны примеры дислокаций Шокли.

ляется появление атомных ступенек на поверхности микротрещины и ее рост (Рис. 2.31). Последний вывод согласуется с моделями, предполагающими рост пустот за счет испускания дислокаций [175; 176].

Первый двойник появляется в верхнем зерне бикристаллов с более высоким фактором Шмидта. Следует отметить, что расстояние между соседними границами двойников увеличивается в нагруженном состоянии и уменьшается после разгрузки. При разгрузке двойники могут снова превратиться в дефекты упаковки или полностью исчезнуть (Рис. 2.31(b)). Миграция двойниковой границы происходит через скольжение частичных дислокаций вдоль этой границы по соседней плоскости 111 [177; 178].

Из-за очень быстрого движения полных дислокаций их ядра не видны в структурах, представленных на Рис. 2.31 и Рис. 2.32. Обычно в крупнозер-

нистых металлах с высокой энергией дефекта упаковки таких как Al полные дислокации не расщепляются на частичные. В случае НК Al расстояние расщепления достаточно мало, т.е. испускание последующей дислокации Шокли следует сразу за зарождением ведущей дислокации, образуя между ними короткий дефект упаковки [179; 180]. ГЦК металлы преимущественно деформируются за счет скольжения дислокаций, а вклад от двойникования при этом второстепенный. Однако обнаружить полные дислокации весьма сложно, так как они, в отличие от частичных, не оставляют следов в виде дефектов упаковки. Поэтому для оценки активности полных и частичных дислокаций в структуре бикристаллов, подвергнутых циклическому нагружению, используется алгоритм определения типа дислокаций [181]. На Рис. 2.33 показана зависимость количества полных дислокаций  $1/2\langle 110 \rangle$  и частичных дислокаций Шокли  $1/6\langle 112 \rangle$  от числа циклов  $N$  в нагруженном и ненагруженном состояниях. Дислокации другого типа, такие как дислокации Франка  $1/3\langle 111 \rangle$  и ступенчатые дислокации  $1/6\langle 110 \rangle$ , также присутствуют в бикристаллах, но их доля незначительна от общего числа дефектов, поэтому они не берутся в учет.

Для обоих бикристаллов чистого Al на ранней стадии циклирования количество полных дислокаций, обнаруженных в областях ГЗ, выше, чем дислокаций Шокли (Рис. 2.33(а),(b)). Однако их число уменьшается с увеличением числа циклов, что хорошо видно особенно в случае бикристалла Al<sub>1</sub>Al<sub>2</sub>-Co (Рис. 2.33(а)). Учитывая это, можно заключить, что для чистого Al на ранней стадии циклирования основным механизмом деформации является скольжение полных дислокаций. Дальнейшее циклирование и, соответственно, повышение внутренних напряжения приводит к снижению активности полных дислокаций и включению механизма двойникования, т.е. когда дислокации Шокли испускаемые на соседней плоскости скольжения, проходят через все зерно. Аналогичный переход от одного механизма деформации к другому в НК материалах был обнаружен ранее [182]. Такую тенденцию к двойникованию в НК металлах можно объяснить тем, что их деформация требует значительно больших напряжений по сравнению с обычными КК материалами [183].

Заметно, что кривые деформации бикристаллов Al<sub>1</sub>Al<sub>2</sub>-Co и Al<sub>1</sub>Al<sub>2</sub>-Ti с увеличением циклов становятся более плотными (Рис. 2.28(а,b)), при этом остаточная деформация стремится к насыщению (Рис. 2.29). К такому результату могла привести смена механизма деформации, в частности, активизация двой-

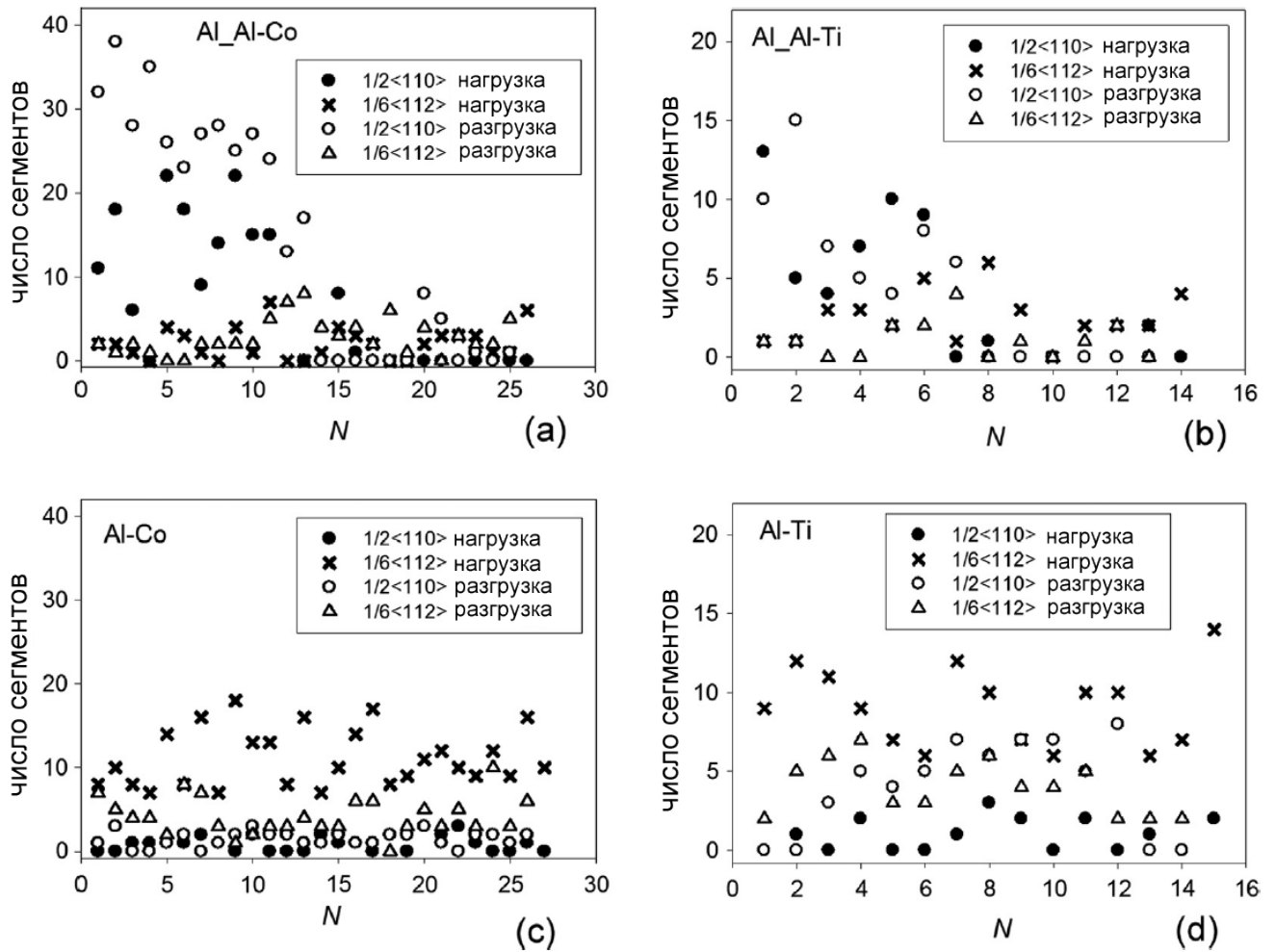


Рисунок 2.33 — Зависимость количества дислокационных сегментов от числа циклов  $N$  для бикристаллов Al\_Al-Co (a), Al\_Al-Ti (b), Al-Co (c) и Al-Ti (d) после нагружения и разгрузки.

никования. Это сопровождается резким увеличением размеров трещины при  $N = 4$  (Рис. 2.30(a)) и  $N = 10$  Рис. 2.30(b). Интересно, что по сравнению с Al-Al-Co, Al с использованием межатомного потенциала для системы Al-Ti демонстрирует намного меньшее число циклов до разрушения ( $N = 13$  против  $N = 25$ ). Эта странность может быть объяснена тем, что в случае межатомного потенциала Al-Ti поверхностная энергия чистого Al примерно на 30% меньше чем в случае потенциала Al-Co. Последнее означает, что образование свободных поверхностей в бикристалле Al-Al-Ti происходит легче и, как следствие, приводит к более раннему разрушению по сравнению с бикристаллом Al-Al-Co.

Деформационное поведение бикристаллов Al с ЗГ сегрегациями значительно отличается от чистого Al. Выяснилось, что в бикристалле Al-Co не происходит образования двойников (Рис. 2.32(a)). В отличие от чистого Al (Рис. 2.31), увеличение числа циклов  $N$  не приводит к существенному росту трещин и увеличению остаточной деформации вплоть до разрушения образца (Рис. 2.29 и Рис. 2.30). Дислокационный анализ показывает, что в сплаве наблюдается высокая активность частичных дислокаций Шокли вблизи ГЗ (Рис. 2.33(c)), особенно в верхнем зерне, где коэффициент Шмида выше. Отсутствием скольжения полных дислокаций и двойникования можно объяснить наложение кривых деформации для бикристалла Al-Co (Рис. 2.28(c)). По-видимому, в этом случае пластическая деформация происходит за счет формирования частичных дислокаций. Такое заметное различие в деформационном поведении чистого Al и Al-Co обусловлено наличием сильно дефектных областей, образующихся вблизи ГЗ из-за присутствия атомов Co (Рис. 2.32(a)). Это согласуется с утверждением, что образование сегрегаций в ГЗ подавляет зарождение дислокаций в ГЗ [64].

По-видимому, из-за более слабой силы сопротивления Ti по сравнению с Co, его ЗГ сегрегация не может остановить миграцию ГЗ в процессе деформации, что также обсуждалось ранее в Разделе 2.1. Хорошо видно, что трещина, которая первоначально была введена под ГЗ (Рис. 2.26(a)), после процедуры релаксации находится непосредственно в ней (Рис. 2.32(b)), что объясняется незначительной миграцией ГЗ вниз до уровня микротрещины. Для бикристалла Al-Ti процесс двойникования при циклировании также не наблюдается (Рис. 2.32). Двойники можно увидеть только в последнем цикле, непосредственно перед разрушением, в то время как дефекты упаковки появляются в структуре уже на первых циклах. Количество дислокаций Шокли в структуре заметно

превышает количество полных дислокаций (Рис. 2.33). В этом случае основным механизмом деформации является скольжение частичных дислокаций с менее выраженным скольжением полных дислокаций.

В отличие от бикристалла Al-Co, деформационные кривые в данном случае не накладываются. Вероятно это обусловлено участием в деформации полных дислокаций, что приводит к увеличению остаточной деформации (Рис. 2.29). Другой причиной может выступать слабая сила сопротивления атомов Ti миграции ГЗ. При этом включение дополнительных систем скольжения с меньшим коэффициентом Шмидта наблюдается лишь на последних циклах (Рис. 2.32).

Другой интересный эффект заключается в том, что число дислокаций Шокли в бикристаллах Al-Co и Al-Ti практически не меняется с увеличением числа циклов, в отличие от чистого Al, где их число резко уменьшается (Рис. 2.33). В первых циклах снятие внутренних напряжений в чистом Al происходит через скольжение полных дислокаций и, как следствие, наблюдаются более широкие петли деформации (Рис. 2.27(a,b)). При дальнейшем циклировании активность всех дислокаций значительно снижается, и петли становятся более плотными, т. е. высокие внутренние напряжения не могут быть сняты за счет скольжения дислокаций, что, в конечном итоге, приводит к разрушению. В отличие от чистого Al, бикристаллы Al-Co и Al-Ti демонстрируют высокую активность частичных дислокаций на протяжении всего циклирования. Тем не менее, такое количество дислокаций Шокли все еще не может обеспечить полную релаксацию структуры и аккомодацию пластической деформации для предотвращения преждевременного разрушения образцов.

Исходя из вышесказанного, с атомистической точки зрения, 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 [182; 184]. Другой способ увеличения активности частичных дислокаций в материале является снижение энергии дефекта упаковки, что может быть достигнуто, например, путем правильного легирования.

## 2.5 Механическое растворение ЗГ сегрегаций при ИПД

### 2.5.1 Процедура моделирования ИПД образцов с ЗГ сегрегациями

Известно, что ИПД может приводить к механическому растворению труднорастворимых элементов, в том числе атомов формирующих ЗГ сегрегации. Так например, ранее в работе Мохамеди с соавторами [185] была показана возможность пересыщения Al атомами Zr с помощью ультра ИПД кручением. В связи с этим, для выяснения механизма растворения ЗГ сегрегаций в процессе ИПД в качестве исследуемых материалов выбраны чистый Al и сплав Al-3 ат.%Zr.

Рассматриваются две различные МД модели в форме прямоугольного параллелепипеда одинакового размера ( $550 \times 265 \times 25 \text{ \AA}^3$ ). Обе модели состоят из 211000 атомов Al, образующих ГЦК структуру. Образцы в них отличаются ориентацией ГЗ наклона, разделяющих параллельные полосы зерен, относительно направления приложения нагрузки при ИПД (Рис. 2.34). Очевидно, что механизмы деформации в таких структурах будут различаться. Рассматриваются модели с углами  $0^\circ$  и  $90^\circ$  между плоскостью ГЗ и направлением сдвига. В первой модели, обозначенной как ВГЗ, вертикальные ГЗ параллельны плоскости  $yz$  (Рис. 2.34(a)), а во второй, обозначенной как ГГЗ, – горизонтальные ГЗ параллельны плоскости  $xz$  (Рис. 2.34(b)). Рассматриваются высокоугловые ГЗ, угол разориентации которых превышает  $15^\circ$ , т. к. они вносят существенный вклад в деформацию НК металлов [186]. ГЗ вводятся путем поворота частей исходного кристалла ( $x=[100]$ ,  $y=[010]$ ,  $z=[001]$ ) на  $\alpha_1 = +33^\circ$  и  $\alpha_2 = -33^\circ$  относительно плоскости ГЗ, формируя таким образом высокоугловые ГЗ. Расстояние между двумя соседними ГЗ одинаково и равно 6,5 нм. Для изучения размерного эффекта рассматриваются также расчетные ячейки состоящие из 26000 атомов и имеющие размеры  $275 \times 130 \times 13 \text{ \AA}^3$ . При этом угол разориентации и расстояние между зернами для малых и больших образцов остаются одинаковыми.

Для формирования сплава Al-3 ат.%Zr с атомами Zr, расположенными в ГЗ, 3 ат.% всех атомов Al ( $\sim 6300$  атомов для большого образца и  $\sim 790$



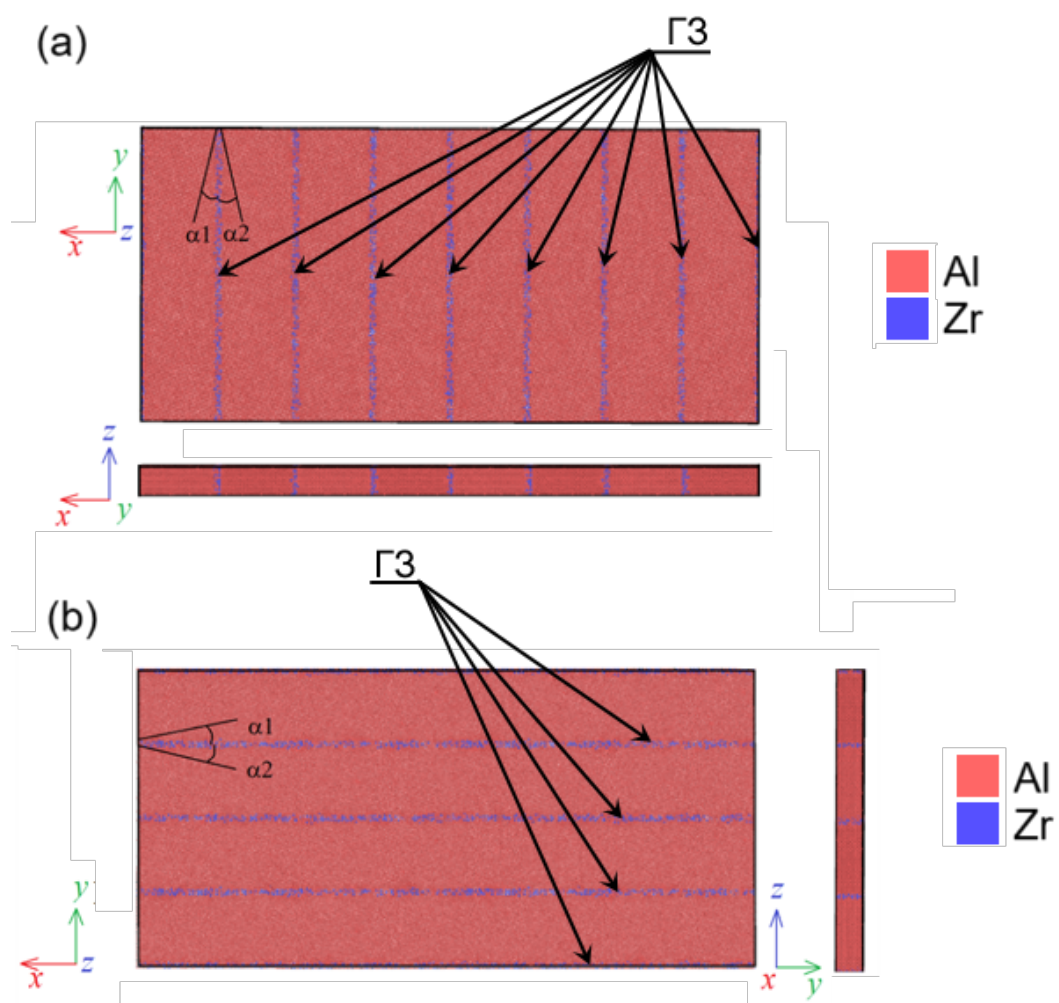


Рисунок 2.34 — Расчетные ячейки большего размера с атомами Zr, введенными в вертикальные ГЗ (а) (модель ВГЗ) и горизонтальные ГЗ (модель ГГЗ) (b).

атомов для малого) случайным образом замещаются атомами Zr в пределах полос толщиной 4 Å в области каждой ГЗ.

Атомное взаимодействие в системе Al-Zr описывается многочастичным межатомным потенциалом по методу погруженного атома, разработанным Ченгом [187]. Этот потенциал был получен путем подгонки поверхностной потенциальной энергии с помощью *ab initio* расчетов [188; 189]. Используемый потенциал был проверен путем сравнения результатов МД с результатами *ab initio* расчетов и экспериментальными данными [187]. Его надежность была также подтверждена сравнением средних межатомных расстояний ближайших атомных пар с экспериментальными измерениями в работе [190].

Перед деформацией исследуемые материалы релаксируют путем минимизации энергии с помощью алгоритма сопряженного градиента и последующей выдержкой в течение 30 пс при температуре 300 К в изотермическо-изобарическом ансамбле.

Процесс ИПД можно схематически охарактеризовать простым сдвигом как доминирующим режимом деформации. Это хорошо согласуется с общей точкой зрения, принятой в сообществе специалистов по ИПД, например, Пиппаном [191]). С механической точки зрения в идеализированных условиях ИПД можно моделировать простым сдвигом. В реальных условиях возможны некоторые отклонения от этого режима в зависимости от свойств материала и особенностей ИПД установки [192]. Однако основным режимом, реализуемым в процессе ИПД, остается простой сдвиг. Поэтому для имитации процесса сдвиговой деформации при ИПД к материалам прикладывается сдвиг и гидростатическое давление в 6 ГПа ( $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=\sigma_{zz}=6$  ГПа). Аналогично процессу релаксации, моделирование деформации проводится при постоянной температуре  $T = 300$  К в изотермическо-изобарическом ансамбле. Компоненты сдвиговых напряжений, за исключением  $\sigma_{xy}$ , в процессе деформирования поддерживаются равными нулю. Нагружение осуществляется путем контроля степени деформации при трех различных значениях скорости деформации:  $10^7$ ,  $10^8$  и  $10^9$  с<sup>-1</sup>. Периодические граничные условия накладываются вдоль трех ортогональных направлений  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Образцы деформируются до  $\varepsilon_{xy}=1,0$ . Шаг по времени задается равным 1 фс.

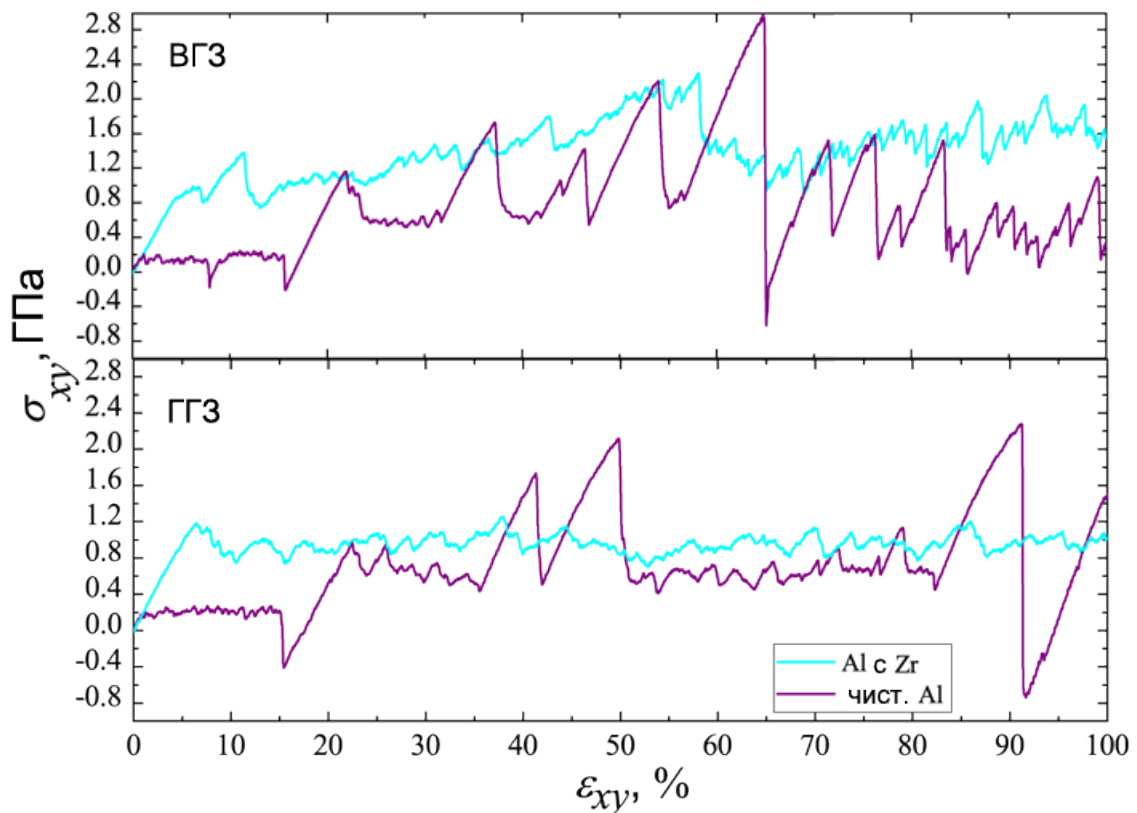


Рисунок 2.35 — Кривые сдвиговой деформации для чистого Al (фиолетовая кривая) и Al-3 ат.%Zr (голубая кривая). Верхняя панель – для образца ВГЗ, нижняя – для ГГЗ.

### 2.5.2 Влияние ориентации ГЗ на деформационные кривые при сдвиге

На Рис. 2.35 показаны кривые деформации, полученные для чистого Al и для сплава Al с добавкой Zr в ГЗ при скорости сдвиговой деформации  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ s}^{-1}$  для малых образцов. Как видно, добавление Zr существенно влияет на поведение Al при деформации. Независимо от ориентации плоскостей ГЗ относительно направления приложенной нагрузки, присутствие атомов Zr в ГЗ повышает предел текучести. В случае ВГЗ предел текучести увеличивается с 0,2 ГПа до 0,83 ГПа, соответственно. В случае ГГЗ предел текучести сплава достигает 1,2 ГПа, что значительно выше чем для чистого Al (0,17 ГПа).

При увеличении степени деформации чистого Al до  $\epsilon_{xy} = 0,15$  кривые демонстрируют относительно стабильное пластическое течение, однако далее наблюдаются участки с резким уменьшением или увеличением напряжения.

Последнее особенно ярко выражено для случая ВГЗ. Наблюдаемое здесь максимальное пиковое значение напряжения составляет 2,95 ГПа при  $\varepsilon_{xy} \approx 65\%$ , что превышает соответствующее напряжение в 2,25 ГПа для образца ГГЗ при  $\varepsilon_{xy} \approx 91\%$ . Пластическое течение сплава более стабильно, особенно в случае ГГЗ, и не имеет тех резких скачков напряжения, что наблюдается для чистого Al. Следует отметить, что для образца ВГЗ напряжения постепенно растут до 2,2 ГПа при 58% и далее практически стабилизируются на уровне 1,6 ГПа, в то время как для другой ориентации ГЗ величина напряжений остается практически постоянной ( $\sim 1$  ГПа). Как правило, различный деформационный отклик рассматриваемых материалов диктуется эволюцией их структуры, поэтому далее проводится структурный анализ.

На Рис. 2.35-Рис.2.38, демонстрирующих кривые деформации, резкое падение напряжений ассоциируется с внезапными структурными изменениями в образцах. Например, на Рис. 2.35 для чистого Al (случай ВГЗ) спады напряжений ниже нуля наблюдаются при  $\varepsilon_{xy} \approx 8\%$ , 15% и 65%. Первые два таких падения соответствуют аннигиляции пары ГЗ, а третий – образованию дефектов упаковки и фрагментации кристалла, что более подробно описано ниже. Появление отрицательных значений напряжений является чисто динамическим эффектом. Энергия упругой деформации, накопленная расчетной ячейкой при таких событиях внезапно высвобождается, что приводит к резкому падению напряжений даже до отрицательных значений. Образцы с ЗГ сегрегациями не демонстрируют таких резких спадов напряжений, поскольку сегрегации позволяют высвобождать энергию упругой деформации постепенно. Отметим, что отрицательные значения напряжений, обусловленные резкой перестройкой структуры, наблюдались также в других МД исследованиях [193–195].

Результаты, полученные для чистого Al и представленные на Рис. 2.35, можно сопоставить с результатами предыдущих МД исследований, описанных в литературе. Так, монокристалл Al характеризуется пределом прочности в интервале от 6 ГПа до 8 ГПа [194–196], в зависимости от схемы нагружения и условий моделирования, тогда как соответствующие поликристаллические образцы демонстрируют гораздо меньшую прочность, составляющую около 1 ГПа [195; 197; 198]. В данном случае рассматриваются параллельные ГЗ, а предельное напряжение сдвига составляет около 0,2 ГПа. Столь низкая прочность поли-

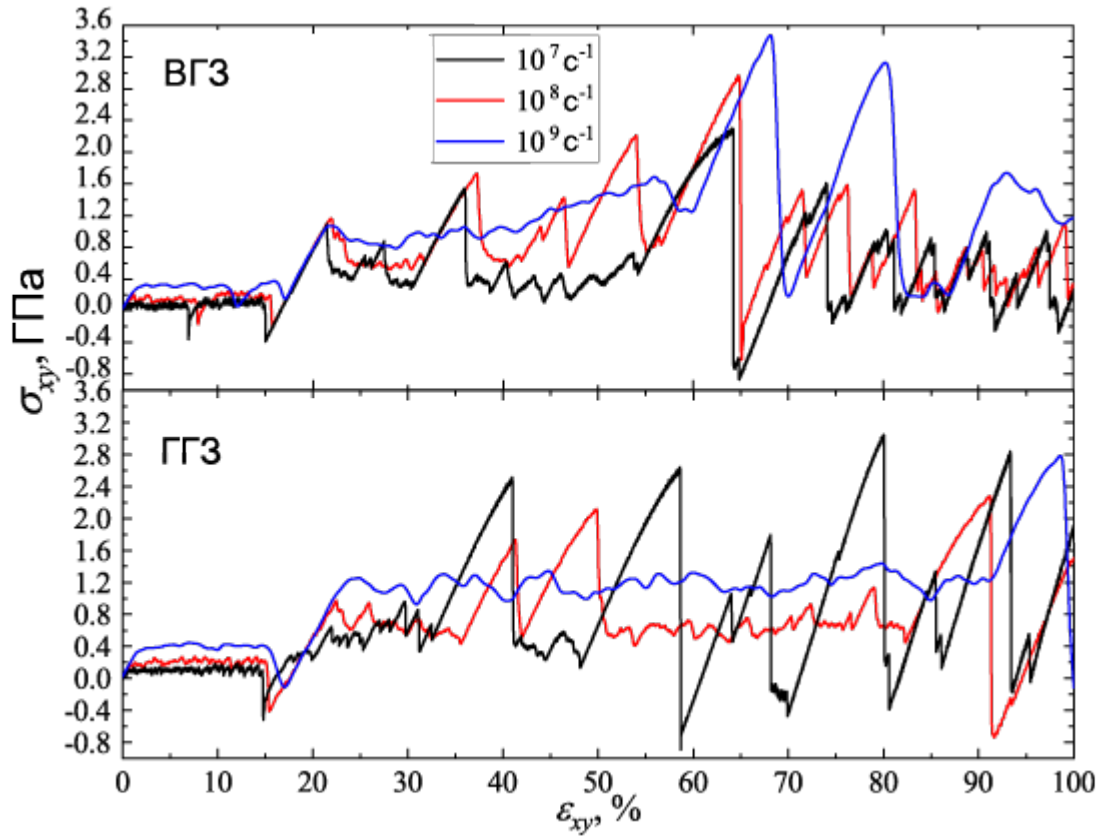


Рисунок 2.36 — Деформационные кривые образцов ВГЗ (верхняя панель) и ГГЗ (нижняя панель) для чистого Al, полученные при различных скоростях сдвиговой деформации:  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^7 \text{ с}^{-1}$  (черная кривая),  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ с}^{-1}$  (красная кривая) и  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^9 \text{ с}^{-1}$  (синяя кривая).

кристалла на сдвиг в наших моделях объясняется легкостью скольжения параллельных ГЗ.

### 2.5.3 Влияние скорости деформации и размера образцов на деформационные кривые

На Рис. 2.36 приведены кривые напряжение-деформация для малых расчетных ячеек ВГЗ и ГГЗ чистого Al, полученные в процессе сдвиговой деформации при различных скоростях деформации, а именно при  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ с}^{-1}$  и  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Соответствующие результаты для сплава Al с ЗГ сегрегацией Zr приведены на Рис. 2.37.

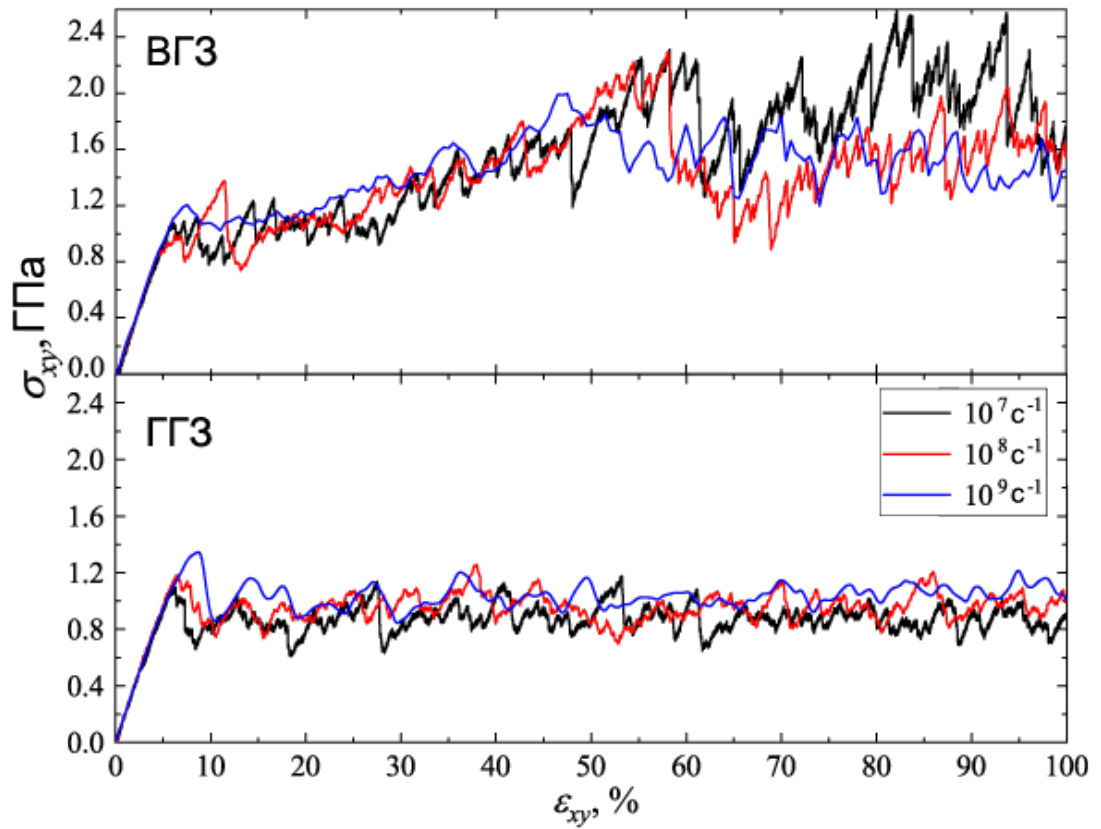


Рисунок 2.37 — Деформационные кривые образцов ВГЗ (верхняя панель) и ГГЗ (нижняя панель) для сплава Al-3 ат. % Zr, полученные при различных скоростях деформации:  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^7 \text{ s}^{-1}$  (черная кривая),  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ s}^{-1}$  (красная кривая) и  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^9 \text{ s}^{-1}$  (синяя кривая).



В случае чистого Al при  $\dot{\varepsilon}_{xy} = 10^7 \text{ s}^{-1}$  и  $\dot{\varepsilon}_{xy} = 10^8 \text{ s}^{-1}$  кривые схожи и, как было описано ранее, характеризуются областями с относительно стабильным пластическим течением и сильной осцилляцией напряжений. Однако при  $\dot{\varepsilon}_{xy} = 10^9 \text{ s}^{-1}$  можно заметить, что осцилляция уменьшается, а значение напряжения течения несколько выше по сравнению с тем, что наблюдается для меньших скоростей. Однако стабильная пластическая деформация без осцилляций до  $\varepsilon_{xy} = 0,15$  характерна для всех рассматриваемых образцов и скоростей деформации.

В отличие от чистого Al, кривые, полученные для сплава, для трех рассмотренных скоростей деформации, почти накладываются и демонстрируют схожее деформационное поведение, описанное ранее для  $\dot{\varepsilon}_{xy} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Небольшое отличие наблюдается в величине предела текучести, которая увеличивается примерно на 200 МПа при высокоскоростной деформации при  $\dot{\varepsilon}_{xy} = 10^9 \text{ s}^{-1}$ .

Влияние размера расчетной ячейки рассматривается как для чистого Al, так и для сплава при скорости сдвиговой деформации  $\dot{\varepsilon}_{xy} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ . На Рис. 2.38 для сравнения представлены кривые деформации, полученные для образцов ВГЗ и ГГЗ двух разных размеров. В целом для одного и того же материала и ориентации ГЗ относительно направления сдвига кривые выглядят очень схоже, что говорит о работе одних и тех же механизмов деформации. Однако видно, что кривые для образцов большего размера более гладкие, что особенно заметно для сплава. Что касается чистого Al, можно отметить, что для больших образцов сильная осцилляция напряжений после области стабильного течения начинается с некоторым опозданием по сравнению с малыми расчетными ячейками ( $\varepsilon_{xy} = 0,17$  против  $\varepsilon_{xy} = 0,15$ ). В целом, можно утверждать, что увеличение размера расчетной ячейки не приводит к качественно иному поведению материалов.

#### 2.5.4 Эволюция структуры при сдвиговой деформации

На Рис. 2.39 показана эволюция атомной структуры в малых расчетных ячейках ВГЗ и ГГЗ сплава Al с атомами Zr в ГЗ. Красный и синий цвета используются для атомов Al и Zr, соответственно. В данном случае прикладывается

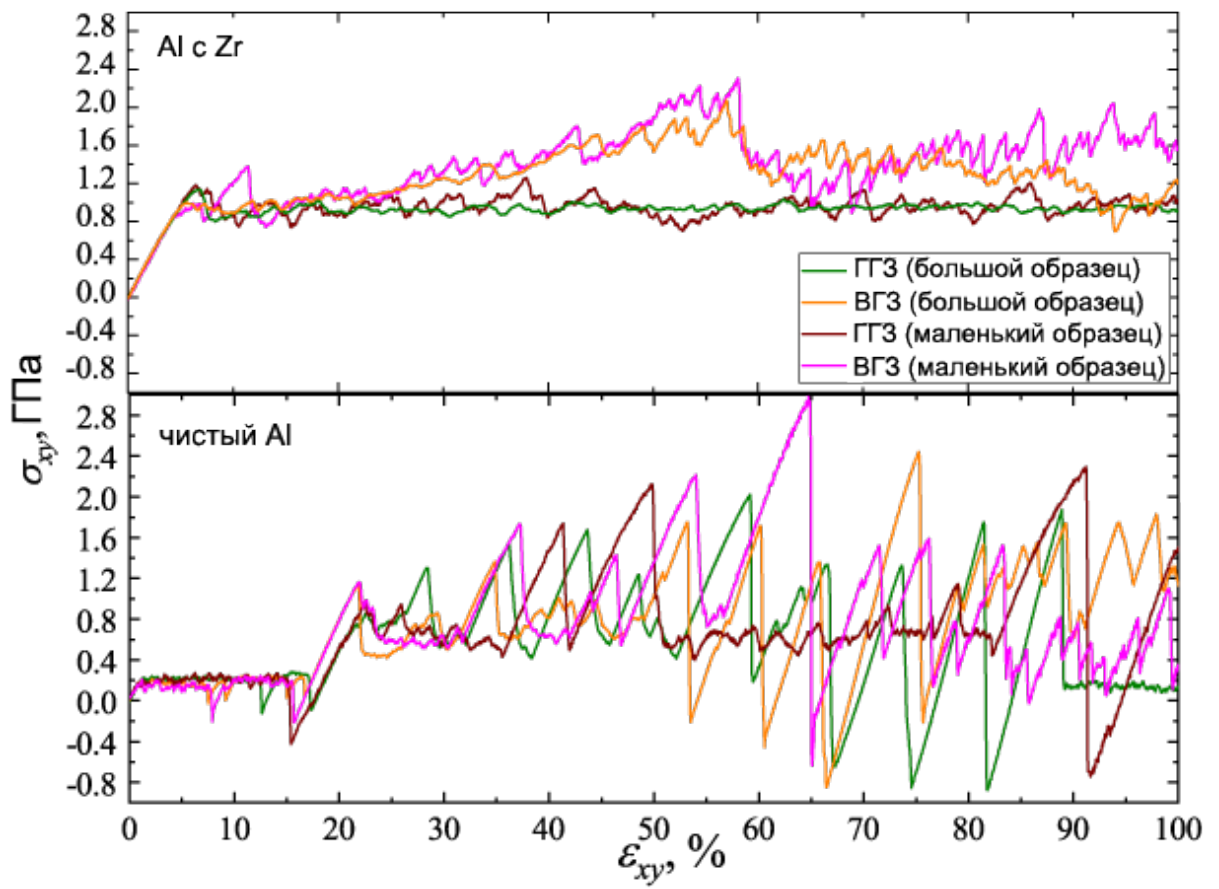


Рисунок 2.38 — Кривые деформации для чистого Al и его сплава, полученные для образцов ВГЗ и ГГЗ двух разных размеров при скорости деформации

$$\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ с}^{-1}$$

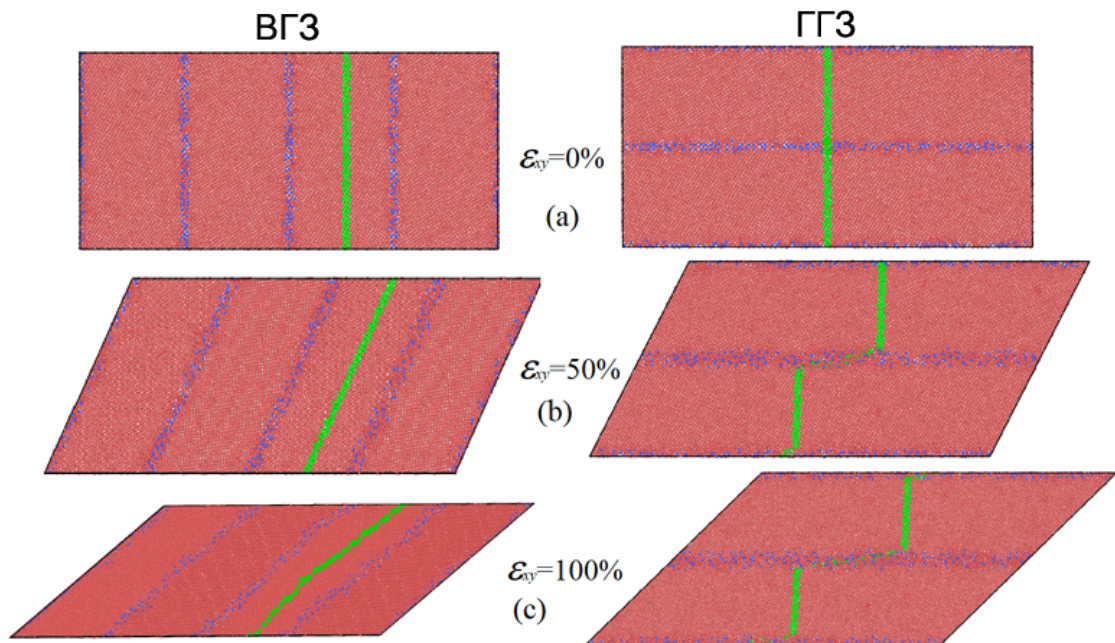


Рисунок 2.39 — Эволюция атомной структуры сплава Al-3 ат. %Zr в процессе сдвиговой деформации образцов ВГЗ и ГГЗ при  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Структуры приведены для малых расчетных ячеек.

сдвиговая нагрузка со скоростью  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Здесь вертикальные полосы меченых атомов, окрашенные в зеленый цвет, введены для отслеживания движения атомов в процессе деформации. Соответствующие изображения структуры после анализа координации атомов представлены на Рис. 2.40. Зеленым, красным и серым цветами обозначены атомы, принадлежащие к ГЦК, ГПУ и неупорядоченной структуре, соответственно. Атомы с неупорядоченной структурой расположены вокруг дефектов, таких как ГЗ, дислокационные ядра и вакансии.

Излом вертикальной полосы меченых атомов в месте пересечения с ГЗ в процессе деформации ГГЗ свидетельствует о деформации по механизму ЗГП, тогда как ее наклон для образца ВГЗ может быть связан с движением дислокаций внутри зерен. Видно, что в случае ВГЗ (Рис. 2.40) после 50% деформации, что также соответствует пиковому значению напряжений на кривой деформации (Рис. 2.35), дальнейшая деформация и релаксация материала связана с его фрагментацией и накоплением двойников и дефектов упаковки. Полосы структуры с ГПУ решеткой возникают в результате скольжения частичных дислокаций, которое приводит к образованию дефектов упаковки. Так, при 60% можно наблюдать домен нового зерна, который растет за счет исходного. При даль-

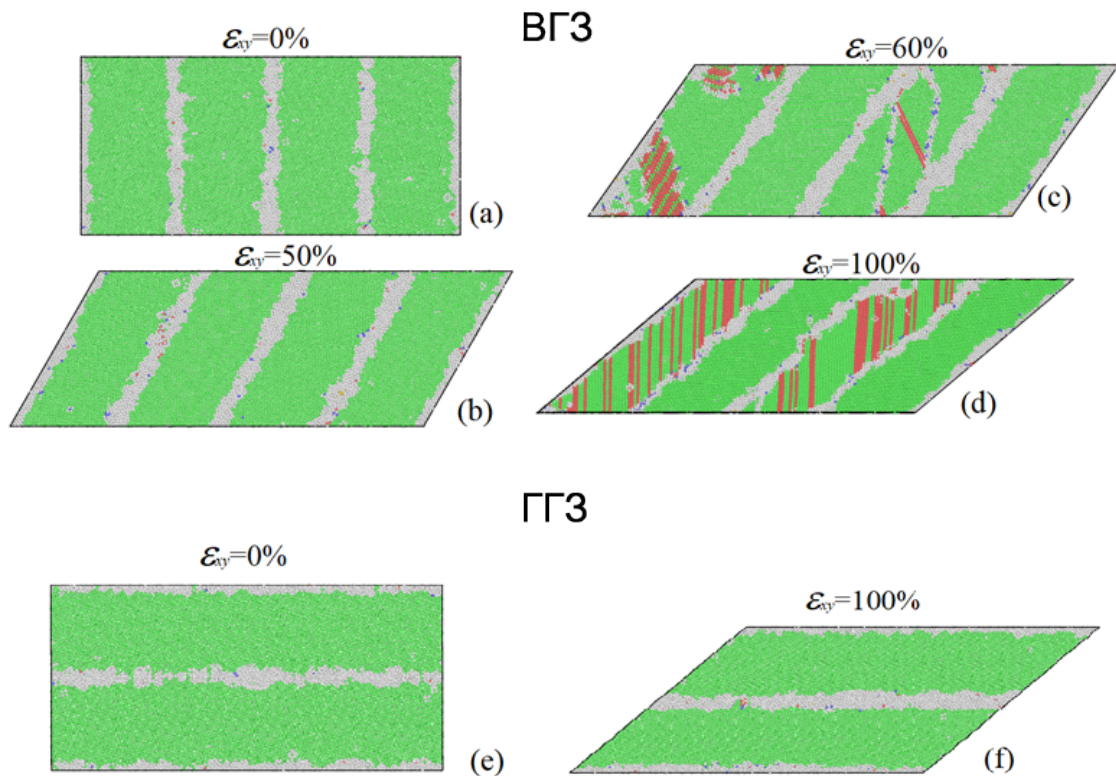


Рисунок 2.40 — Анализ эволюции структуры с учетом координации атомов в сплаве Al-3 ат. %Zr в образцах ВГЗ и ГГЗ. Структуры приведены для малых расчетных ячеек.

нейшей деформации множественные дефекты упаковки заполняют вновь образовавшееся зерно. В отличие от образца ВГЗ, для образца ГГЗ процесс деформации происходит в основном за счет ЗГП. В этом случае вплоть до 100%-ной деформации в структуре не наблюдаются дефекты упаковки.

На Рис. 2.41 и Рис. 2.42 приведены соответствующие снимки эволюции структуры для образцов чистого Al. Видно, что область стабильного пластического течения до 15% деформации (Рис. 2.35) может быть объяснена механизмом миграции ГЗ, когда одна ГЗ движется навстречу другой ГЗ, образуя при  $\varepsilon_{xy}$  0,15 монокристалл. Это справедливо для обоих типов образцов – ВГЗ и ГГЗ. Аннигиляция двух ГЗ сопровождается резким уменьшением напряжения. Поскольку в ячейке ВГЗ имеется четыре ГЗ, а в образце с ГГЗ только две ГЗ (Рис. 2.41 и Рис. 2.35), то на соответствующих кривых зависимости напряжения от деформации можно наблюдать две и одну такие ступени релаксации, соответственно. Дальнейшая деформация связана с сильным колебанием напряжений, когда упрочнение материала сменяется резким снижением напряжений, происходящим за счет образования дефектов упаковки и фрагментации кристаллов.



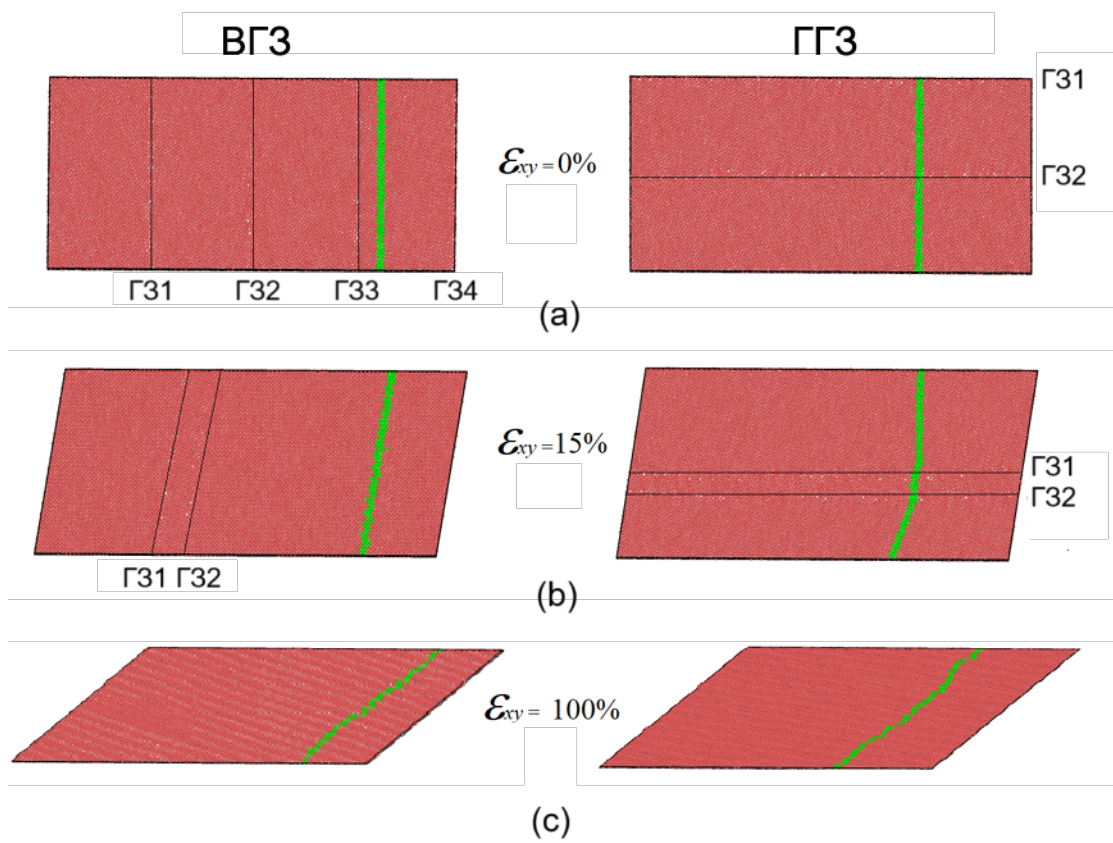


Рисунок 2.41 — Эволюция атомной структуры чистого Al в процессе сдвиговой деформации образцов ВГЗ и ГГЗ при  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Структуры приведены для малых расчетных ячеек.

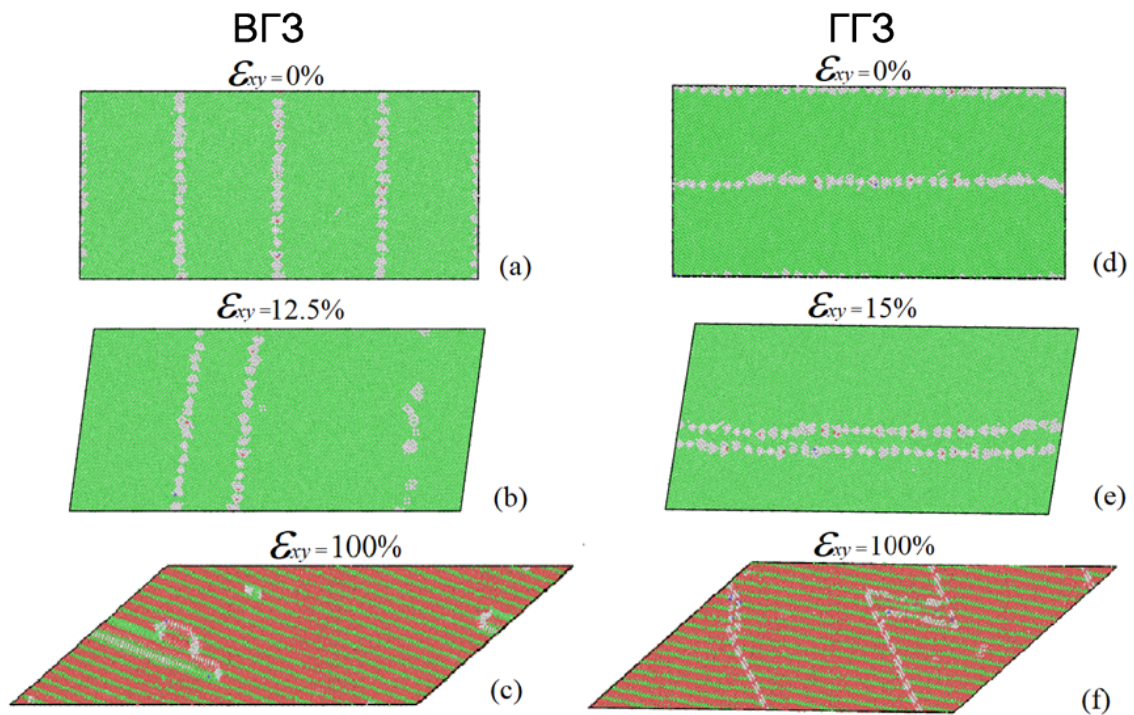


Рисунок 2.42 — Анализ эволюции структуры с учетом координации атомов в чистом Al в образцах ВГЗ и ГГЗ. Структуры приведены для малых расчетных ячеек.

Важно отметить, что в процессе ИПД сплава Al атомы Zr в ГЗ отдаляются друг от друга, о чем также свидетельствуют ФРР, построенные для малых образцов (Рис. 2.43). Так, интенсивность пиков на профилях ФРР, построенных для атомов Zr, значительно уменьшается, что свидетельствует об удалении атомов Zr друг от друга или их растворении в процессе деформации. Сравнение с профилями, построенными для других рассмотренных скоростей деформации, показывает, что в случае ГГЗ скорость деформации влияет на распределение Zr. Чем меньше скорость деформации, тем ниже первый пик, что свидетельствует о лучшем растворении атомов Zr.

На Рис. 2.44 и Рис. 2.45 представлены результаты анализа эволюции структуры с учетом координации атомов для больших образцов ВГЗ и ГГЗ сплава Al-3 ат.%Zr и чистого Al, соответственно, при различных уровнях сдвиговой деформации. Сравнительный анализ деформационного поведения для малых и больших образцов сплава не выявил существенных различий в механизмах деформации, особенно для случая ГГЗ. Как и в случае малой расчетной ячейки, основным механизмом пластического течения в данном случае является ЗГП. Однако фрагментация и образование дефектов упаковки в большом образце



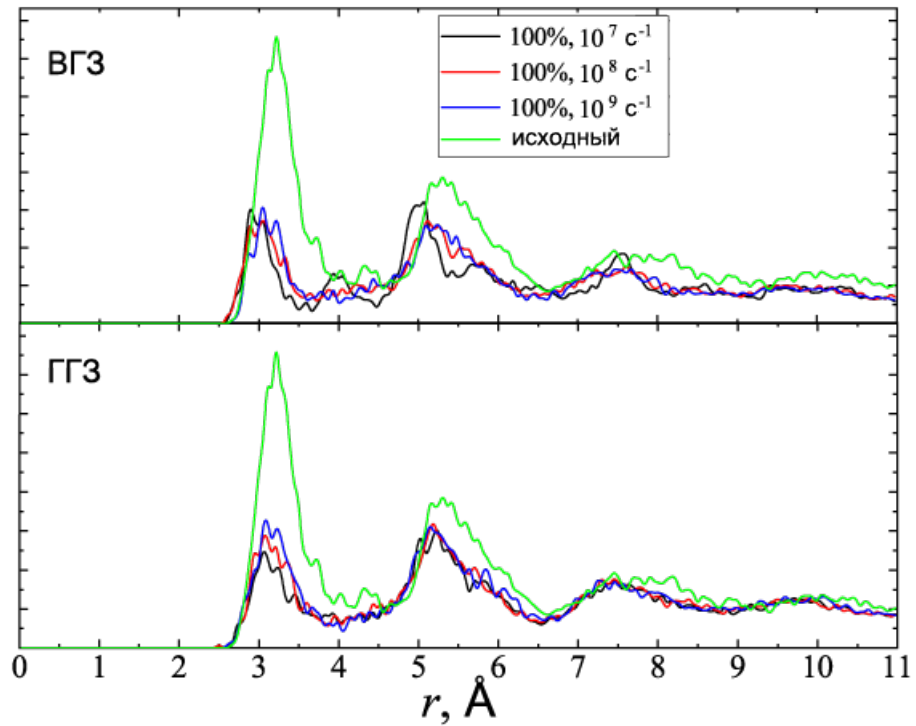


Рисунок 2.43 — ФРР атомов Zr в сплаве Al для ВГЗ и ГГЗ в начале и конце сдвиговой деформации при различных скоростях:  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^7 \text{ с}^{-1}$  (черная кривая),  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ с}^{-1}$  (красная кривая) и  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^9 \text{ с}^{-1}$  (синяя кривая).

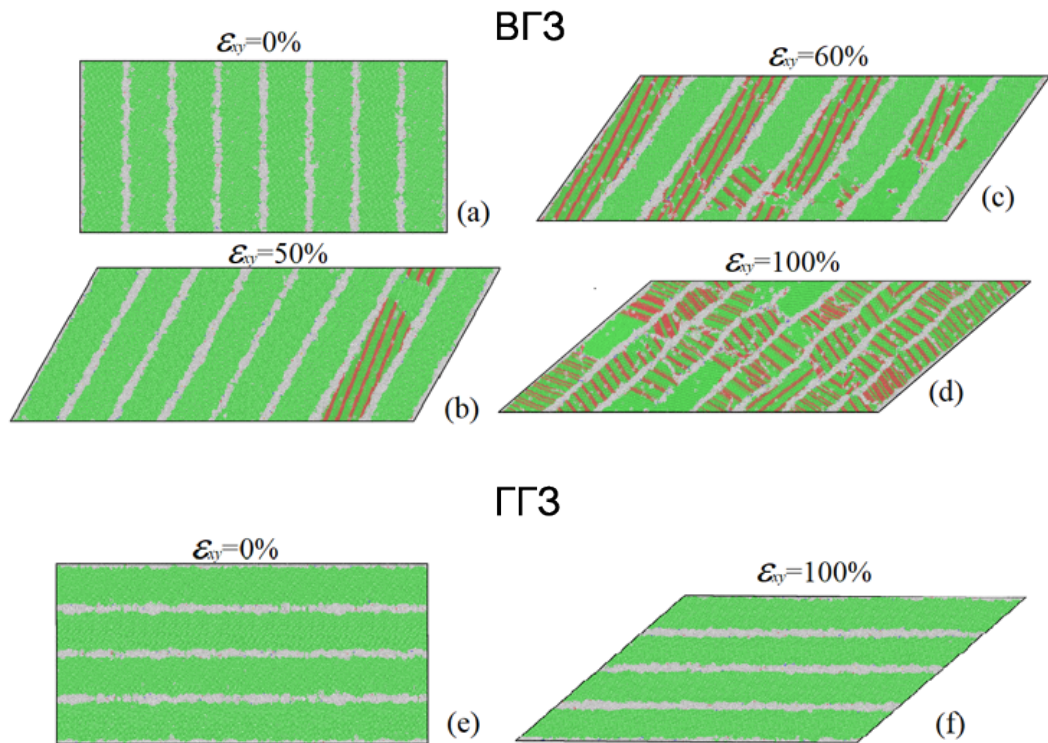


Рисунок 2.44 — Эволюция структуры в больших образцах ВГЗ и ГГЗ при скорости деформации  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Атомы окрашены согласно анализу координации атомов.

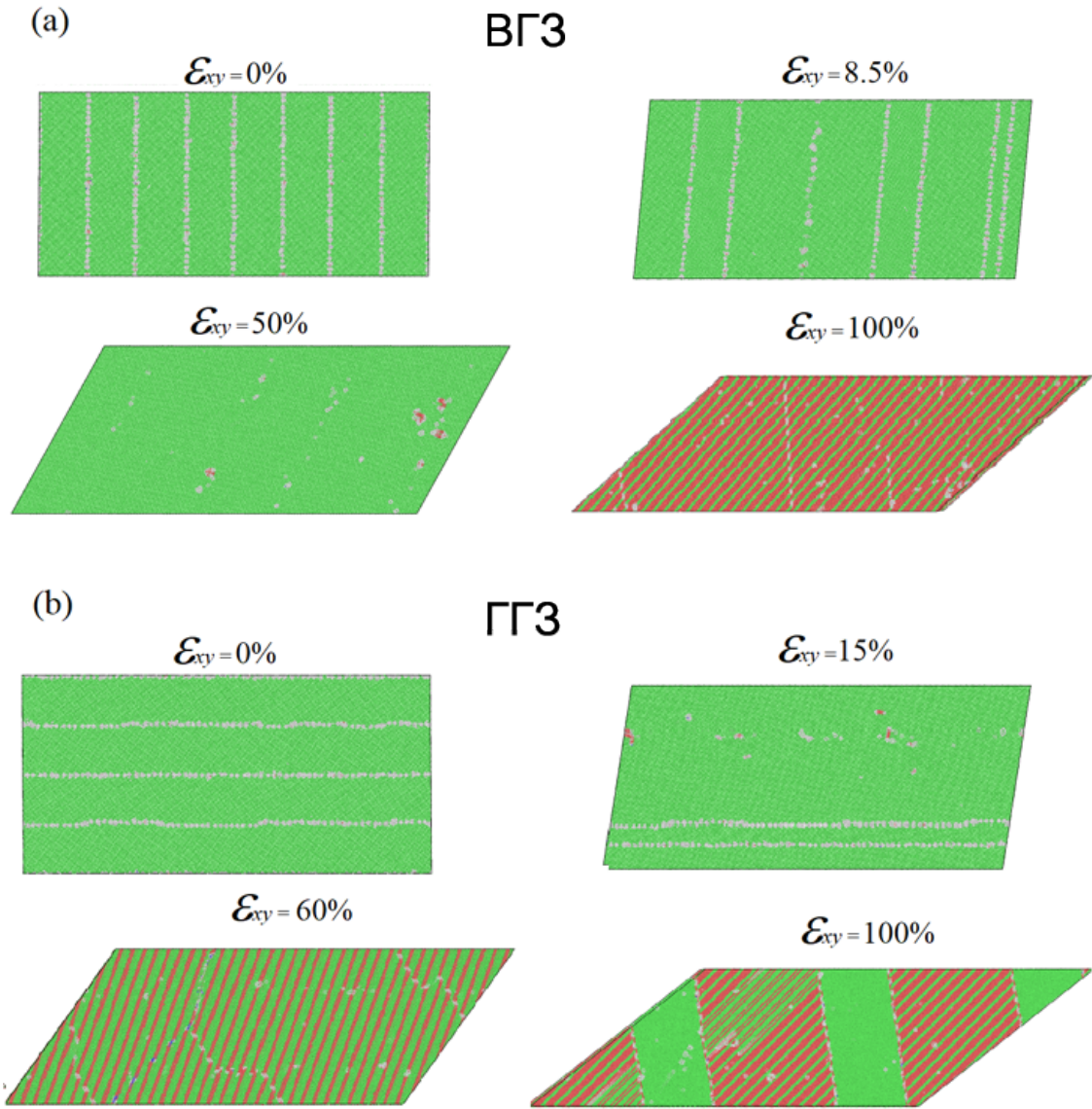


Рисунок 2.45 — Анализ эволюции структуры чистого Al в больших образцах ВГЗ (a) и ГГЗ (b) при  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

происходят более равномерно и, в отличие от малого образца, в конце деформации они наблюдаются в каждом кристалле. Этим объясняется то, что кривые деформации для большого образца заметно более гладкие (Рис. 2.38). Что касается чистого Al (Рис. 2.45), то эволюция структуры здесь также схожа с развитием дефектной структуры соответствующих образцов меньшего размера. После образования монокристалла дефекты упаковки заполняют весь кристалл, и наблюдается сильная осцилляция напряжений. Основное отличие заключается в количестве шагов релаксации на начальном этапе деформации, связанных с аннигиляцией ГЗ. Для больших образцов, имеющих большее количество ГЗ, количество таких ступеней больше, что хорошо видно и на Рис. 2.38.

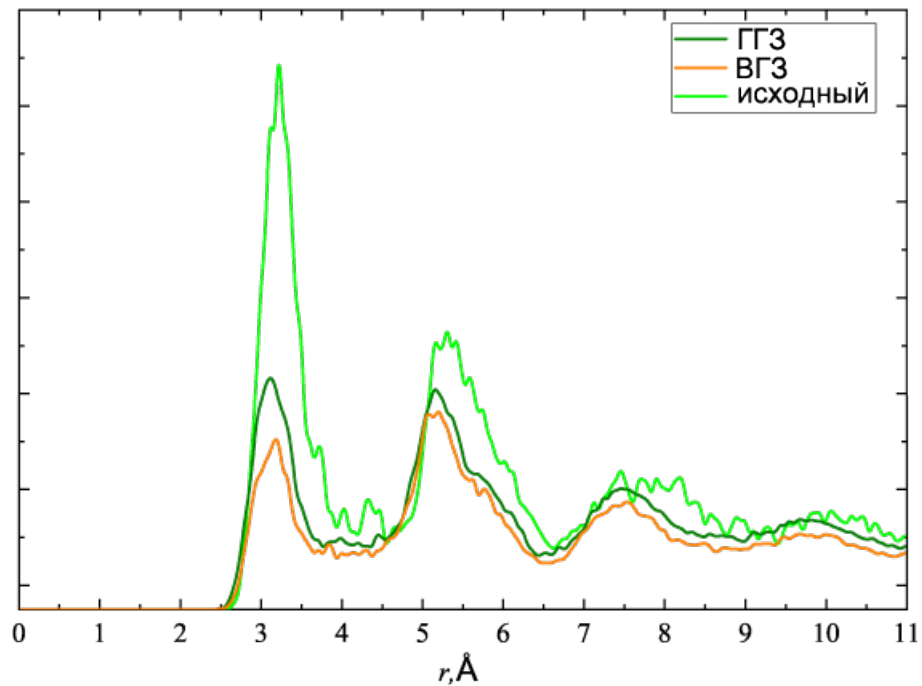


Рисунок 2.46 — ФРР атомов Zr в в больших образцах сплава Al до и после сдвига.

На Рис. 2.46 для больших расчетных ячеек ВГЗ и ГГЗ приведены профили ФРР для атомов Zr до (светло-зеленая линия) и после деформации. Аналогично поведению малого образца (Рис. 2.43), ИПД приводит к перегруппировке атомов Zr, что сопровождается значительным уменьшением интенсивности пиков ФРР. Также видно, что после деформации интенсивность первого пика для образца ГГЗ (темно-зеленая линия) выше, чем для ячейки ВГЗ (оранжевая линия), что указывает на более сильное механическое растворение атомов Zr при сдвиговой деформации образцов с ГЗ, ориентированными перпендикулярно направлению сдвига.

На Рис. 2.47 показана эволюция плотности дислокаций в процессе деформации образцов ВГЗ и ГГЗ большего размера с атомами Zr в ГЗ и без них. Видно, что в исходном состоянии в чистом Al плотность дислокаций несоответствия в ГЗ выше по сравнению со сплавом Al-3 ат.%Zr (Рис. 2.48). Это можно объяснить перегруппировкой атомов в областях ГЗ в процессе релаксации сплава. При миграции ГЗ и их аннигиляции плотность дислокаций значительно уменьшается. При  $\varepsilon_{xy} = 0,5$  во всех материалах, кроме сплава Al с Zr образца ГГЗ, наблюдается увеличение плотности дислокаций. Это связано с образованием дефектов упаковки и генерацией дислокаций несоответствия на их границах.

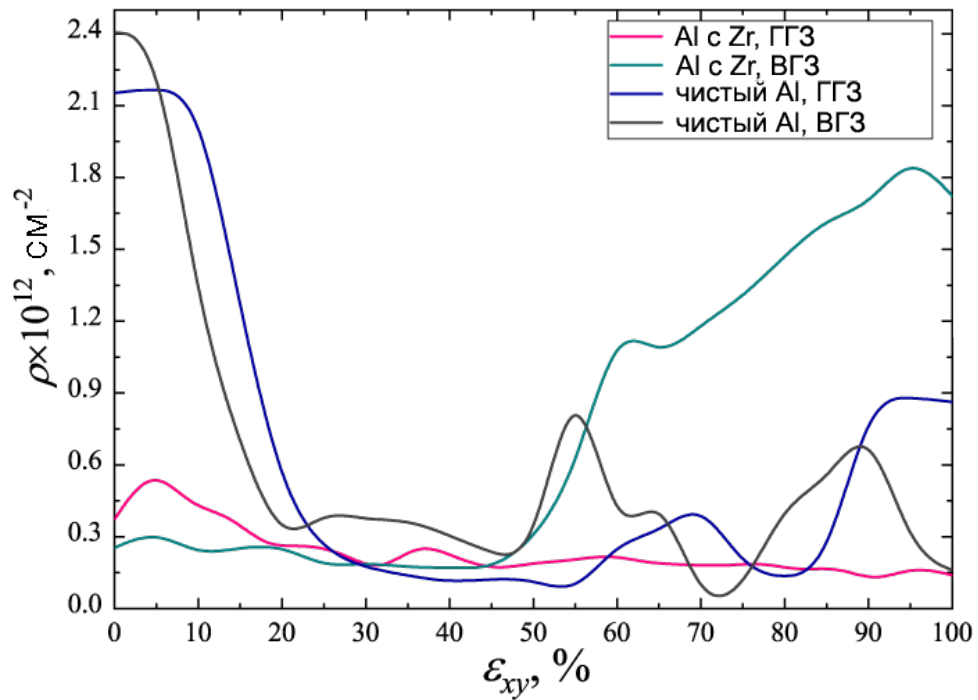


Рисунок 2.47 — Эволюция плотности дислокаций в образцах ВГЗ и ГГЗ чистого Al и сплава Al-3ат.%Zr при  $\dot{\varepsilon}_{xy} = 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

Отметим, что в случае образца ГГЗ Al-3 ат.%Zr, когда деформация диктуется исключительно ЗГП, плотность дислокаций остается стабильной вплоть до  $\varepsilon_{xy} = 1,0$ .

Анализ полученных численных результатов показывает, что ИПД сплава с атомами Zr на ГЗ приводит к их механическому растворению в матрице Al, о чем свидетельствует размытие пиков на кривых ФРР, построенных для атомов Zr. Можно также сделать вывод, что при расположении ГЗ перпендикулярно направлению сдвига перемешивание компонентов сплава протекает более интенсивно, чем при параллельном расположении. Это связано с тем, что при горизонтальной ориентации ГЗ основным механизмом деформации является ЗГП, в то время как в случае ВГЗ значительный вклад в деформацию и механическое растворение вносит скольжение дислокаций.

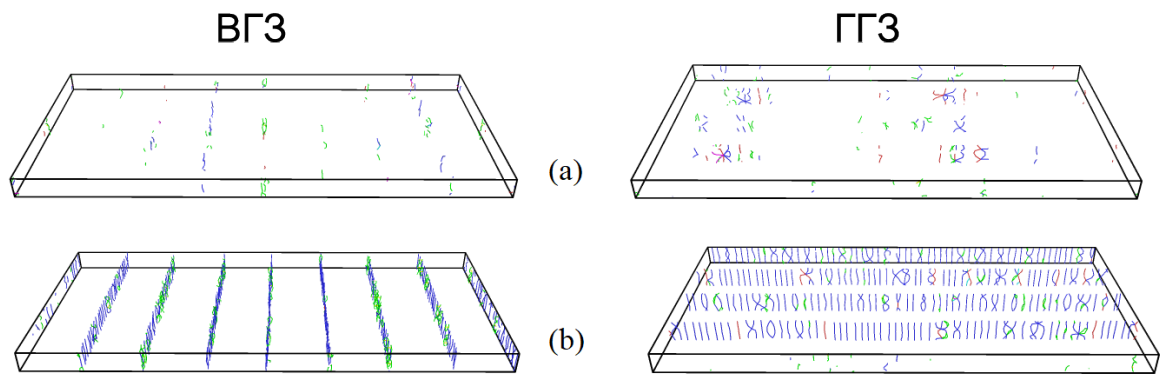


Рисунок 2.48 — Дислокационная структура в образцах ВГЗ и ГГЗ сплава Al-3ат.%Zr (a) и чистого Al (b). Дислокации  $1/2\langle 110 \rangle$ ,  $1/6\langle 110 \rangle$ ,  $1/6\langle 112 \rangle$ ,  $1/3\langle 100 \rangle$ ,  $1/3\langle 111 \rangle$  и других видов показаны синим, пурпурным, зеленым, желтым, голубым и красным цветами, соответственно.

## 2.6 Выводы по главе 2

Вычислением потенциалов охрупчивания и энергии ЗГ сегрегаций для различных элементов замещения (Fe, Co, Cu, Ti, Mg или Pb) в ГЗ кручения и наклона НК Al показано, что атомы с меньшим или почти таким же радиусом, как у Al, упрочняют ГЗ, а атомы большего размера приводят к их охрупчиванию. Среди рассмотренных элементов Co оказывает самое заметное упрочняющее действие на ГЗ в НК Al.

Существует четкая корреляция между размером примесных атомов в ГЗ и жесткостью НК Al. Обнаружено, что модули Юнга и сдвига уменьшаются с увеличением атомного радиуса сегрегированного в ГЗ элемента. Сегрегация в ГЗ Fe, Co или Ti, с размером меньше чем у Al, способствует увеличению модулей упругости НК Al, в то время как сегрегация в ГЗ Mg или Pb, с большим атомным радиусом чем у Al, приводит к их уменьшению. При этом показано, что НК сплав Al с сегрегацией Co в ГЗ имеет самую высокую температурную стабильность жесткости среди рассмотренных систем. Легирование различными элементами, приводящее к формированию ЗГ сегрегаций, может быть эффективным способом повышения упругих свойств объемных НК металлов при комнатной и повышенной температурах.

Анализ механизмов деформации в НК чистом Al и сплавах Al с ЗГ сегрегацией Mg или Co показал, что деформация чистого НК Al связана преимущественно с кооперативной миграцией ГЗ и ЗГП. Доминирующий механизм деформации в НК сплаве Al с ЗГ сегрегацией атомов Mg является ЗГП без вклада миграции ГЗ. При этом высокая прочность сплава Al с ЗГ сегрегацией Co обусловлена способностью последнего задерживать как ЗГП, так и миграцию ГЗ.

Обнаружено, что во время циклического нагружения бикристалл чистого Al деформируется путем скольжения полных дислокаций с последующим двойникованием. Однако добавление атомов Co или Ti в ГЗ затрудняет дислокационное скольжение и образование двойников, тем самым уменьшая пластическое течение и остаточную деформацию после разгрузки образца. В этом случае основной вклад в деформацию в бинарных системах вносит скольжение частичных дислокаций Шокли, в то время как активность полных дислокаций очень мала.

Испускание полных дислокаций из ГЗ и образование двойников способствуют распространению трещины. Присутствие атомов легирующих элементов в ГЗ НК металлов, особенно с высокой энергией дефекта упаковки, может способствовать расщеплению полных дислокаций на частичные дислокации Шокли. Поэтому при циклировании бикристаллов Al с ЗГ сегрегацией Co или Ti трещины растут медленнее, чем в чистом Al.

Установлено, что ИПД Al с сегрегацией Zr в ГЗ может приводить к механическому растворению атомов Zr. При ориентации плоскостей ГЗ перпендикулярно направлению приложения сдвиговой нагрузки такое растворение протекает более интенсивно, чем при параллельной ориентации. Во втором случае основным механизмом деформации является ЗГП, когда перегруппировка атомов Zr преимущественно осуществляется в пределах ГЗ, в то время как в первом случае существенный вклад в деформацию вносит дислокационное скольжение внутри зерен, что приводит к более активному растворению Zr в матрице Al.



## Глава 3. Влияние ГЗ и атомного упорядочения на деформацию НК ВЭСов Кантора

### 3.1 Деформационное поведение НК ВЭСов CoCrFeNi с добавлением Al

На практике образование ЗГ сегрегаций в сплавах можно обычно наблюдать когда они охлаждаются с высокой температуры и затем выдерживаются при более низкой температуре в течение определенного времени. Что касается ВЭСов изготовленных, например, методом лазерного плавления порошкового слоя, сегрегации образуются в процессе затвердевания. Помимо этого в многокомпонентных сплавах часто можно наблюдать формирование всевозможных интерметаллидов и кластеров упорядоченной структуры. Считается, что с понижением температуры во время затвердевания растворимость атомов Al в ГЦК матрице ВЭСов CoCrFeNi уменьшается, что приводит к их скоплению в междендритных областях и образованию ЗГ сегрегаций [199]. В связи с чем необходим детальный анализ влияния ЗГ сегрегаций и упорядоченных структур на прочностные свойства таких сплавов.

#### 3.1.1 Описание процесса моделирования, сочетающего МД и метод МК

К сожалению, атомистическое моделирование МД не может отразить процесс затвердевания с образованием сегрегаций и кластеров из-за ограниченных временных масштабов метода. Поэтому для учета диффузии и получения конечного распределения атомов в релаксированной структуре применяют комбинированный подход, включающий МД и метод МК [108; 110; 111].

В данном случае комбинированное МК/МД моделирование осуществляется путем МД термализации с одновременной перетасовкой атомов с использованием метода МК до достижения минимума энергии системы. Далее с целью изучения деформационного поведения упорядоченных структур выполняется МД

моделирование процесса сдвиговой деформации при комнатной температуре с вычислительными ячейками, полученными в результате МК/МД релаксации.

Как МД, так и гибридное МК/МД моделирование проводится с использованием LAMMPS [91]. Для МК/МД моделирования рассматриваются два различных состава ВЭСов, а именно, четырехкомпонентный эквиатомный сплав CoCrFeNi и тот же сплав, но с добавлением Al. Межатомные силы в этих системах описываются многочастичным потенциалом, разработанным Фаркасом и Каро [111] на основе их предыдущей работы [200]. Этот потенциал позволяет выявить влияние добавки Al на ВЭС CoCrFeNi. Например, он подтверждает, что с увеличением содержания Al параметр решетки увеличивается, а упорядоченная фаза B2 становится более стабильной. Способность потенциала предсказывать стабильность ГЦК бинарных твердых растворов и упорядоченных фаз  $L1_2$  и B2 в зависимости от содержания Al находится в качественном согласии с экспериментом.

Механизмы деформации в НК материалах наиболее целесообразно в данном случае изучать для конкретных плоских ГЗ с определенной геометрией. Поэтому МК/МД моделирование и моделирование последующей сдвиговой деформации проводятся на бикристаллах с ГЗ наклона. Для визуализации атомной структуры, как и раньше, используется программное обеспечение OVITO [136].

## МК/МД моделирование

Как отмечалось ранее МК/МД моделирование выполняется для двух различных материалов, а именно для ВЭСа эквиатомного состава CoCrFeNi и ВЭСа Al(8 ат.%)–CoCrFeNi со случайным распределением атомов. Эти сплавы в дальнейшем могут также обозначаться как M1г и M2г, соответственно. Аналогичная процедура для моделирования ближнего порядка была применена в некоторых недавних работах [108; 110; 111]. Поскольку содержание Al определяет решетку матрицы, а нас интересуют ВЭСы с ГЦК структурой, содержание Al установлено на уровне 8 ат.% ( $Al_{0,45}CoCrFeNi$ ), при котором наблюдается стабильная ГЦК матрица [201–203]. Считается, что ВЭС с выбранным соста-

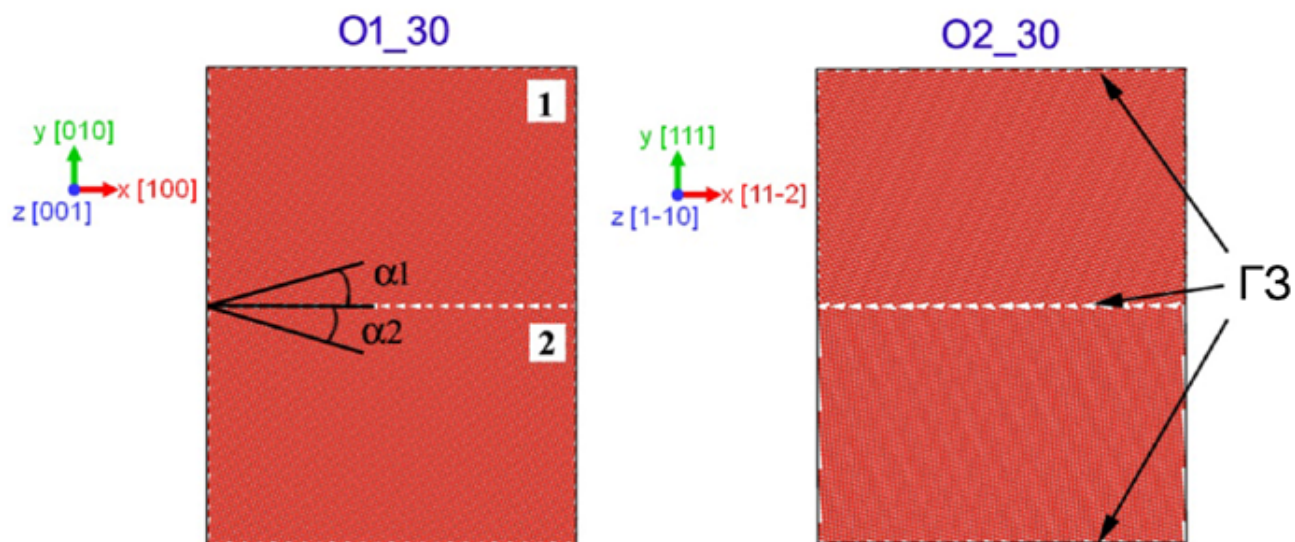


Рисунок 3.1 — Вычислительные ячейки O1\_30 и O2\_30, использованные для МК/МД моделирования

вом демонстрирует повышенную пластичность [204] и высокую устойчивость к образованию трещин при лазерном плавлении [199; 205].

Четыре различные расчетные ячейки в виде бикристаллов с размерами  $17,0 \times 22,0 \times 0,7$  нм были построены с помощью программ AtomsK [206] и OVITO. Ячейки заполнены примерно 20000 атомами, при этом изначально атомы различных элементов в сплавах распределены случайным образом формируя ГЦК структуру.

На Рис. 3.1 показаны две из четырех вычислительных ячеек, используемых для моделирования. В каждой расчетной ячейке имеется две ГЗ наклона, плоскость которых параллельна плоскости  $xz$ . Первая ГЗ находится точно по середине ячеек, в то время как вторая образована верхней и нижней гранями ячеек. ГЗ вводятся путем вращения исходной решетки с кристаллографическими ориентациями, как показано на Рис. 3.1, вокруг оси  $z$ . Для моделей O1 ось  $z$  параллельна кристаллографическому направлению  $[001]$ , а для моделей O2 – направлению  $[1\bar{1}0]$ . Углы поворота  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  одинаковой величины, но противоположного знака используются для зерна 1 и 2, соответственно. Такая процедура приводит к образованию симметричных и несимметричных ГЗ наклона в O1 и O2, соответственно. Для каждой из этих моделей рассматриваются два 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 далее как O1\_30, O2\_30, O1\_70 и O2\_70 в зависимости от начальной ориентации решетки и угла разориентации.

Перед релаксацией материалов методом МК/МД, образцы подвергаются процедуре минимизации энергии и выдержке при комнатной температуре в течение 50 пс при условии постоянства числа атомов, напряженного состояния и температуры. При этом все компоненты напряжений устанавливаются на уровне 0 Па. Периодические граничные условия накладываются вдоль трех ортогональных направлений ячеек, а шаг по времени составляет 1 фс.

Следует отметить, что здесь рассматриваются ГЗ без нахождения глобального минимума энергии. Считается, что перед локальной минимизацией энергии, для получения более реалистичной структуры ГЗ, к расчетным ячейкам важно применить метод трансляции жесткого тела [207] для нахождения глобального минимума энергии. Однако тестовое моделирование показало, что деформационное поведение ВЭСа без Al до МК моделирования для бикристаллов с локальным и глобальным минимумом энергии совпадает и диктуется одними и теми же механизмами деформации.

Процедура перестановки атомов методом МК проводится с одновременным МД моделированием при 300 К с использованием изотермическо-изобарического ансамбля без нормальных и сдвиговых напряжений, что необходимо для достижения структурой стабильного состояния с пониженной энергией. МК перестановка атомов одного типа на атомы другого типа осуществляется в соответствии с критерием Метрополиса [208], который диктует вероятность обмена атомов при определенной температуре. Допускается  $(i + 1)$ -ая МК замена если энергия ВЭСа после этого,  $E(i + 1)$ , меньше, чем энергия, рассчитанная при предыдущей перестановке,  $E(i)$ . В противном случае она принимается с вероятностью

$$P = e^{\frac{E(i+1) - E(i)}{kT}}, \quad (3.1)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана, а  $T$  - температура. МК перестановка допускается, если случайное число  $R$ , равномерно сгенерированное в интервале  $(0,1)$ , меньше или равно  $P$ . Кинетическая энергия каждого атома сохраняется одинаковой до и после перестановки. На каждом временном шаге происходит три замены атомов. Сплавы без Al и с добавлением Al после такой релаксации далее обозначаются как M1 и M2, соответственно. Для эквиатомного сплава без Al

атомы совершают в общей сложности 210000 МК-перестановки, в то время как для более высокоэнергетической системы с Al их число 600000 из-за значительного искажения решетки, вызванного крупными атомами Al [111]. Параллельно с МК-перестановкой атомов проводится МД-моделирование в течение 70 пс и 200 пс, соответственно.

Тенденция к упорядочению атомов для составов M1 и M2 количественно можно оценить путем расчета параметра Уоррена-Каули (WCP от англ. Warren–Cowley parameter) [209]. WCP для конкретной атомной пары находят из выражения

$$WCP = 1 - Z_{mn}/(\chi_n Z_m). \quad (3.2)$$

В этом уравнении  $Z_m$  — общее число атомов вокруг  $m$ -атомов,  $Z_{mn}$  — число атомов  $n$ -типа вокруг атомов  $m$ -типа. Доля  $n$ -атомов в структуре обозначена здесь через  $\chi_n$ .

При нулевом значении этого параметра атомные пары  $n$  и  $m$  распределяются в материале хаотично. Если  $WCP$  больше 0, такие пары могут встречаться в материале реже, чем при случайном распределении; когда же  $WCP$  меньше 0, то химическая связь между атомами  $n$ — и  $m$ -типа более благоприятна. Аналогичный анализ для описания ближнего порядка в ВЭСах использовался в некоторых недавних работах [210; 211].

## Моделирование сдвиговой деформации

В отличие от МК/МД-моделирования, где процедуре перестановки атомов подвергаются только два различных материала, при моделирование сдвиговой деформации рассматриваются материалы с тремя различными составами. Здесь рассматриваются эквиатомный ВЭС CoCrFeNi (M1), ВЭС Al (8 ат.%)–CoCrFeNi (M2) и сплав с интерметаллидными включениями AlNi (фаза B2) в ГЗ материала M2. В результате такого включения содержание Al в этом сплаве увеличивается (Al (6 ат.%)–CoCrFeNi–AlNi (10 ат.%) ). Этот ВЭС, по аналогии с другими двумя, далее обозначается как M3.

Расчетные ячейки для сдвиговой деформации создаются на основе структур полученных в результате МК моделирования после их репликации в направ-

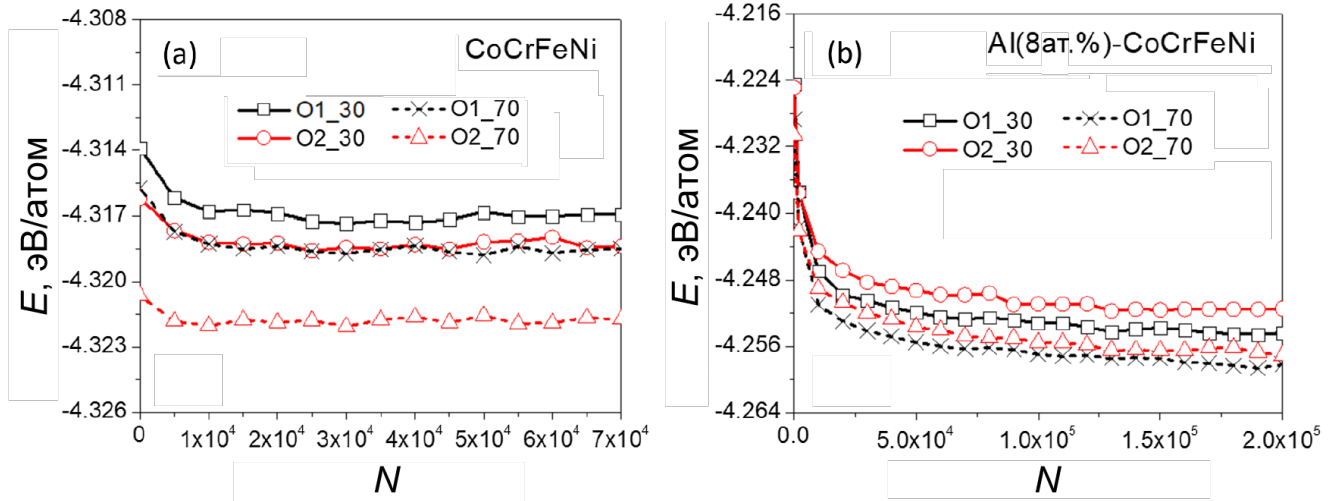


Рисунок 3.2 — Уменьшение средней потенциальной энергии на атом в процессе МК/МД моделирования ВЭСов: (а) CoCrFeNi и (б) Al(8 ат.%)–CoCrFeNi.

лении  $z$  для увеличения размеров ячейки ( $22,0 \times 17,0 \times 3,0$  нм). Общее число атомов в каждой ячейке моделирования после такой процедуры составляет около 75000.

Деформационно-контролируемое сдвиговое нагружение осуществляется в изотермическо-изобарическом ансамбле при температуре 300 К. Образцы деформируются в плоскости  $xy$  до деформации  $\gamma = 0,5$  при постоянной скорости деформации  $\dot{\gamma}_{xy} = 5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Такая высокая скорость деформации считается приемлемой [212–214], учитывая ограничения по времени при МД моделировании. Предварительные тестовые расчеты с использованием различных скоростей деформации ( $10^8 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ ) для M1\_O1\_30 и M2\_O1\_30 показали, что в рассматриваемом интервале скорость деформации лишь незначительно влияет на зависимость напряжения от деформации. Во время деформации нормальные и сдвиговые компоненты напряжений, кроме  $\tau_{xy}$ , контролируются равными нулю. Периодические граничные условия накладываются вдоль трех ортогональных направлений расчетных ячеек.

### 3.1.2 Ближний порядок и ЗГ сегрегация в ВЭСах

На Рис. 3.2 показано уменьшение потенциальной энергии  $E$  исходных материалов в ходе перестановки атомов при МК/МД моделировании. Средняя



энергия на атом обоих сплавов в рассматриваемых моделях быстро падает на начальном этапе, что особенно заметно для материала, содержащего Al, а затем достигает равновесного или квазистационарного состояния. Для сплава, содержащего Al, достижение полностью равновесного состояния может потребовать дополнительных МК шагов. Хорошо видно, что энергия на атом в ВЭСе Al(8 ат.%)–CoCrFeNi до и после МК/МД процедуры значительно выше чем для эквивалентного сплава. В целом, МК/МД моделирование очень незначительно влияет на значение энергии для материала без Al (Рис. 3.2(a)), особенно для образца O2\_70, который уже изначально имеет низкоэнергетическую конфигурацию. В случае ВЭСа Al(8 ат.%)–CoCrFeNi (M2r) (Рис. 3.2(b)) энергия образцов существенно уменьшается в процессе моделирования. Видно, что для одного и того же материала и бикристалла энергия уменьшается с увеличением угла разориентации между кристаллами от  $\theta=30^\circ$  до  $\theta=70^\circ$ . Одно из основных различий между релаксированными сплавами M1 и M2 заключается в том, что энергия на атом сплава M2 в случае бикристалла O1 ниже чем для O2, в то время как для M1 наблюдается обратная картина. Это справедливо для обоих значений  $\theta$ .

На Рис. 3.3 и Рис. 3.4 приведены профили состава эквивалентного ВЭСа и ВЭСа с добавлением Al, соответственно, для различных бикристаллов после МК/МД перестановки атомов при 300 К, которые демонстрируют тенденцию материалов к локальному упорядочению и образованию ЗГ сегрегаций. Эти профили рассчитаны вдоль линии по оси  $y$ , которая включает ГЗ посередине каждого бикристалла ( $y = 0 \text{ \AA}$ ).

Как видно из Рис. 3.3(a) и Рис. 3.3(c), ВЭС без Al демонстрирует сильную сегрегацию атомов Cr в ГЗ для обоих бикристаллов O1. Накопление атомов Fe вокруг таких сегрегаций приводит к бимодальному распределению профилей для Fe, с минимальным значением при  $y = 0 \text{ \AA}$  (область ГЗ). Однако эта тенденция не наблюдается для бикристаллов O2, особенно при  $\theta=70^\circ$ . Сегрегация в ГЗ сильно подавлена в O2\_30 (Рис. 3.3(b)) и вовсе не наблюдается в O2\_70 (Рис. 3.3(d)). Для всех рассмотренных моделей, кроме O2\_70, перестановка атомов в процессе МК/МД моделирования приводит к заметному обеднению ГЗ атомами Ni.

В случае ВЭСа с Al (M2) сегрегация атомов Cr в ГЗ полностью подавлена (Рис. 3.4). Подобно атомам Ni атомы Cr и Co удалены от ГЗ, в то время как

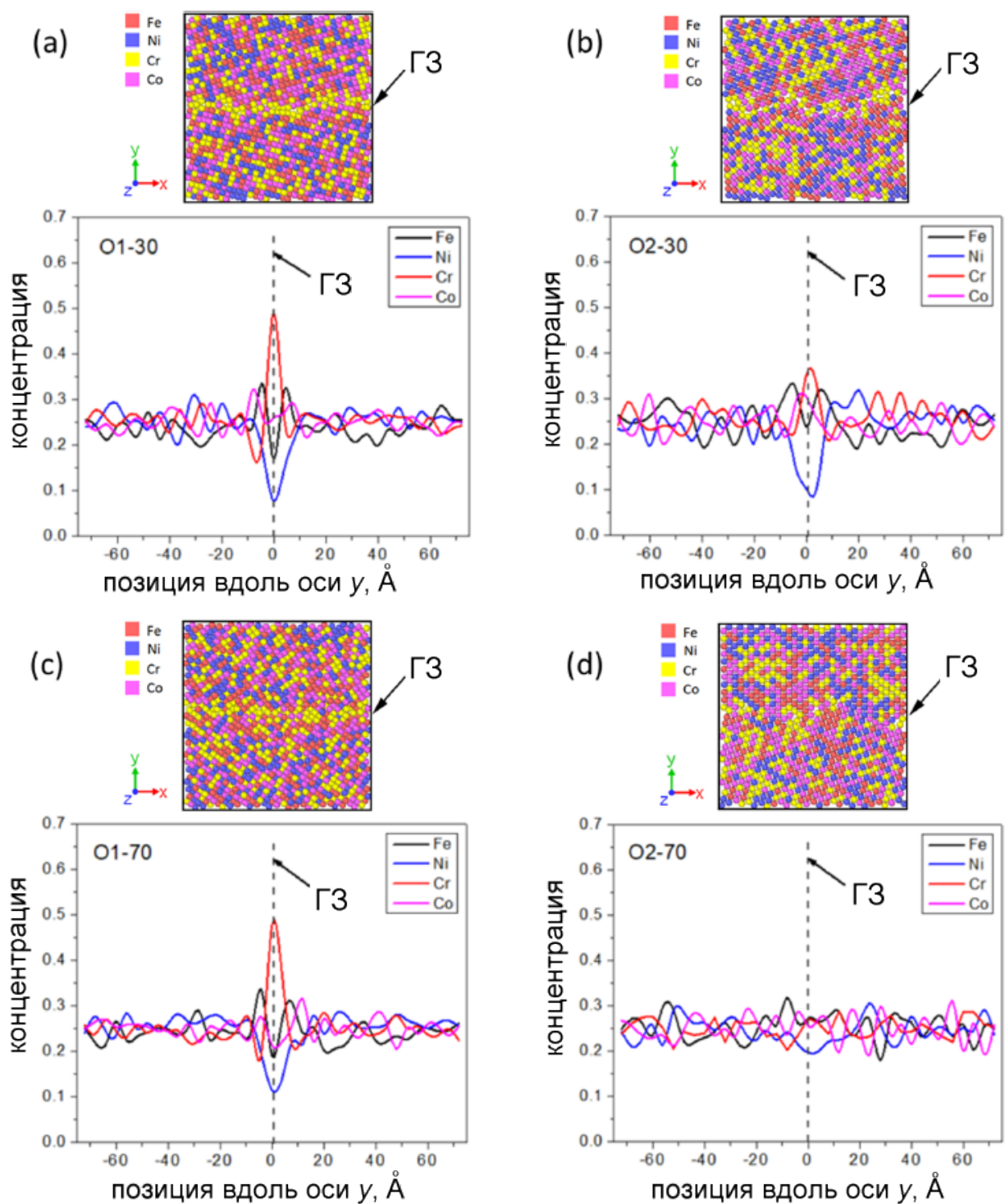


Рисунок 3.3 — Профили состава М1 для (а) O1\_30, (б) O2\_30, (с) O1\_70 и (д) O2\_70 вдоль оси  $y$  после МК/МД моделирования. Положение центральной ГЗ (при  $y = 0$  Å) показано вертикальной пунктирной линией. Над каждым профилем состава приведена соответствующая атомная структура возле центральной ГЗ.

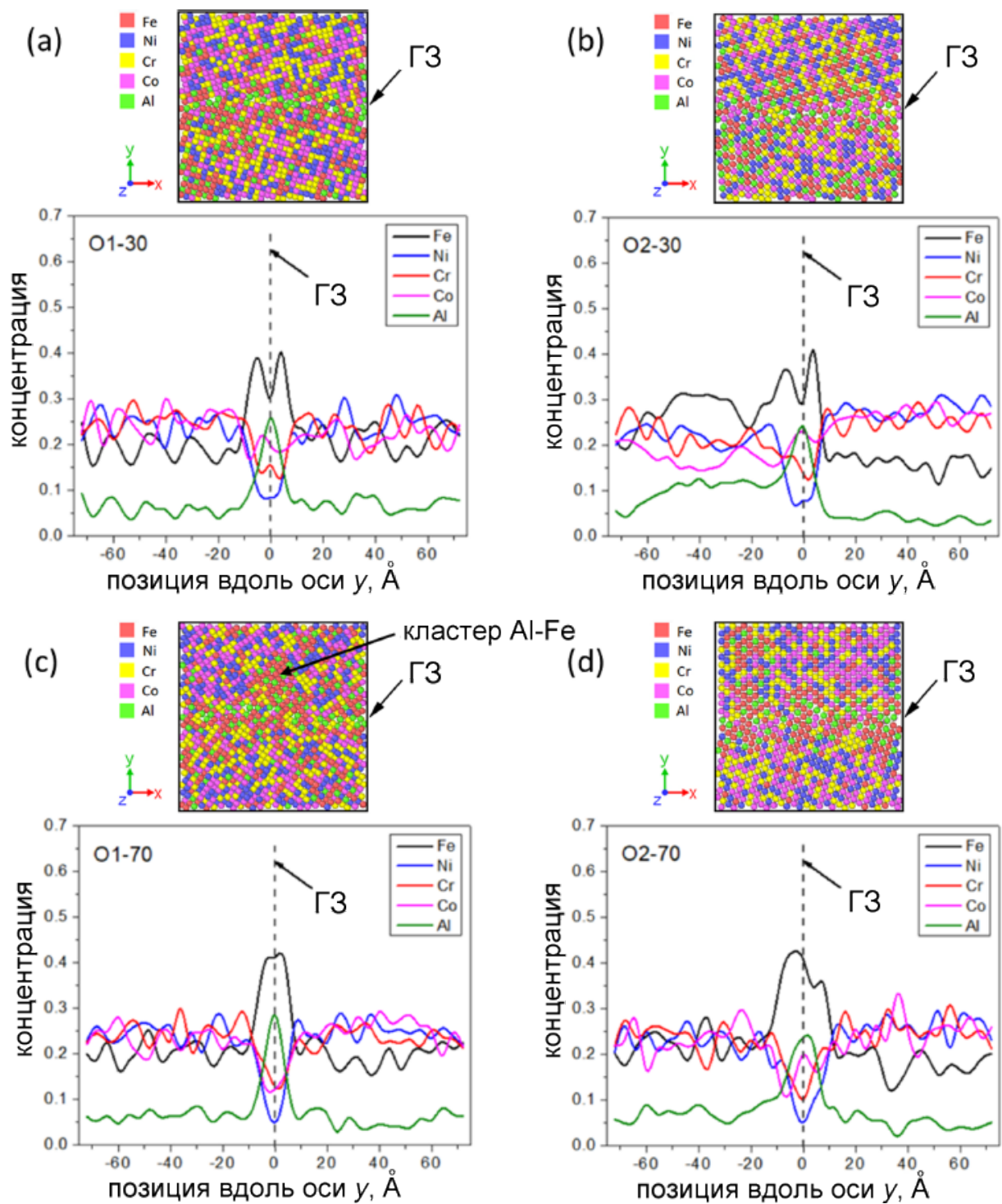


Рисунок 3.4 — Профили состава M2 для (a) O1\_30, (b) O2\_30, (c) O1\_70 и (d) O2\_70 вдоль оси  $y$  после МК/МД моделирования. Положение центральной  $\Gamma_3$  (при  $y = 0$  Å) показано вертикальной пунктирной линией. Над каждым профилем состава приведена соответствующая атомная структура возле центральной  $\Gamma_3$ .

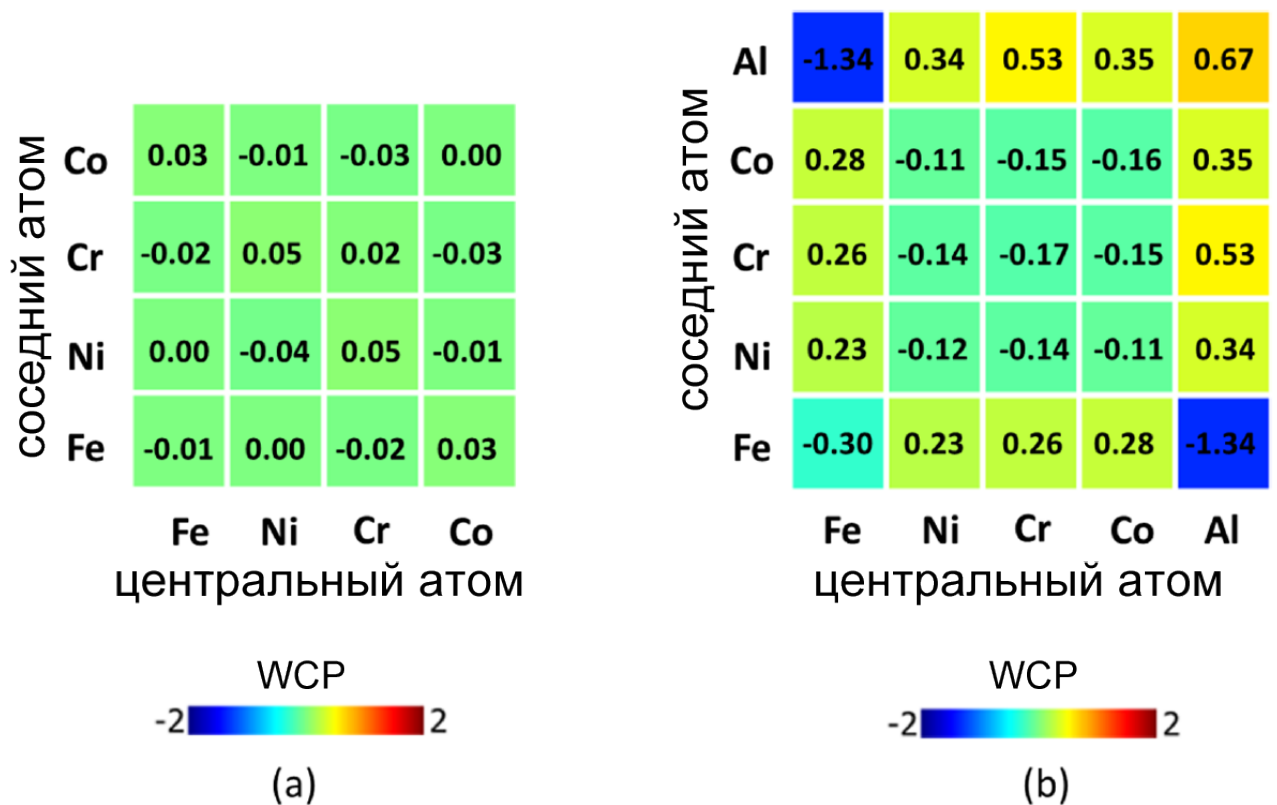


Рисунок 3.5 — Параметр Уоррена-Каули, WCP, для первой координационной сферы всех пар элементов в ВЭСах: (a) M1 и (b) M2 для бикристалла O1\_30.

атомы Al демонстрируют сильную сегрегацию в ГЗ. Это явление характерно для всех бикристаллов, даже для O2\_70, для которого в случае M1 сегрегация в ГЗ не наблюдалась. В моделях с невысоким значением  $\theta$ , подобно составу M1, профиль Fe вблизи ГЗ бимодальный. Помимо сегрегации атомов Al в ГЗ (Рис. 3.4(с)), в структуре, как вблизи ГЗ так и внутри зерен, наблюдаются упорядоченные кластеры Al-Fe. По этой причине бимодальная форма профиля состава для Fe становится менее выраженной, чем для материала без Al. Структура упорядоченной фазы будет подробно рассмотрена позже. Образование кластеров Al-Fe приводит к изменению локального состава, что хорошо видно по разнице в уровне профиля внутри зерен, особенно для O2\_30. Тенденция к образованию упорядоченных кластеров в ГЗ несколько выше для O2, чем для O1.

Для ВЭСа без Al значения WCP (Рис. 3.5), рассчитанные для образца M1\_O1\_30, близки к нулю, что свидетельствует о случайном распределении атомов в материале, однако в случае M2 WCP отрицательны, особенно для пары Al и Fe, что говорит о тенденции к химическому упорядочению. Положительные

значения для пар Al-Al, Al-Ni, Al-Cr, Al-Co, Fe-Co, Fe-Cr и Fe-Ni связаны с низким химическим сродством между такими комбинациями атомов. Параметры Уоррена-Каули для остальных атомных комбинаций практически равны нулю, что свидетельствует об их случайном распределении в ВЭСе.

### 3.1.3 Деформационные кривые ВЭСов после упорядочения

На Рис. 3.6 показаны 12 расчетных ячеек, использованных для моделирования сдвиговой деформации. Представлены модели с различным составом (M1, M2 или M3), начальной ориентацией (O1 или O2) и углом разориентации  $\theta$  ( $30^\circ$  или  $70^\circ$ ). Напомню, что M1 не содержит Al, в то время как M2 содержит, а M3 включает Al как в ГЦК матрице, так и в составе интерметаллических включений AlNi в ГЗ. У бикристаллов O1 ось разориентации  $[001]$ , а у O2 ось разориентации  $[1\bar{1}0]$  (Рис. 3.1). Модели, представленные здесь, созданы на основе структур, полученных в результате релаксации путем перестановки атомов в процессе МК/МД моделирования.

Размер частиц AlNi вдоль  $x$  и  $y$  составляет 9,5 нм и 2,4 нм, соответственно, а рассчитанный параметр решетки равен 3,002 Å. Следует отметить, что МК процедура не приводит к образованию такой фазы, поскольку рассматриваемый межатомный потенциал завышает теплоту смещения для комбинации Al-Ni [111]. Кристаллографическая ориентация этих частиц имеющих B2 решетку задана как  $x = [100]$ ,  $y = [010]$  и  $z = [001]$ . Согласно имеющимся экспериментальным данным, фазы B2, обогащенные Al и Ni, часто наблюдаются на границах раздела, включая ГЗ, в ВЭСах с более высоким содержанием Al. в связи с этим было интересно изучить влияние таких соединений на поведение сплава при сдвиговой деформации.

На Рис. 3.7 показаны кривые напряжение-деформация, построенные для рассматриваемых моделей при сдвиговом нагружении при 300 К в плоскости  $xy$ . Кроме того, для сравнения здесь приведены соответствующие зависимости для сплавов со случайным распределением атомов, т. е. для M1r и M2r. Следует отметить, что наблюдается относительно сильная осцилляция кривых по сравнению с кривыми зависимости напряжения от деформации поликристаллических



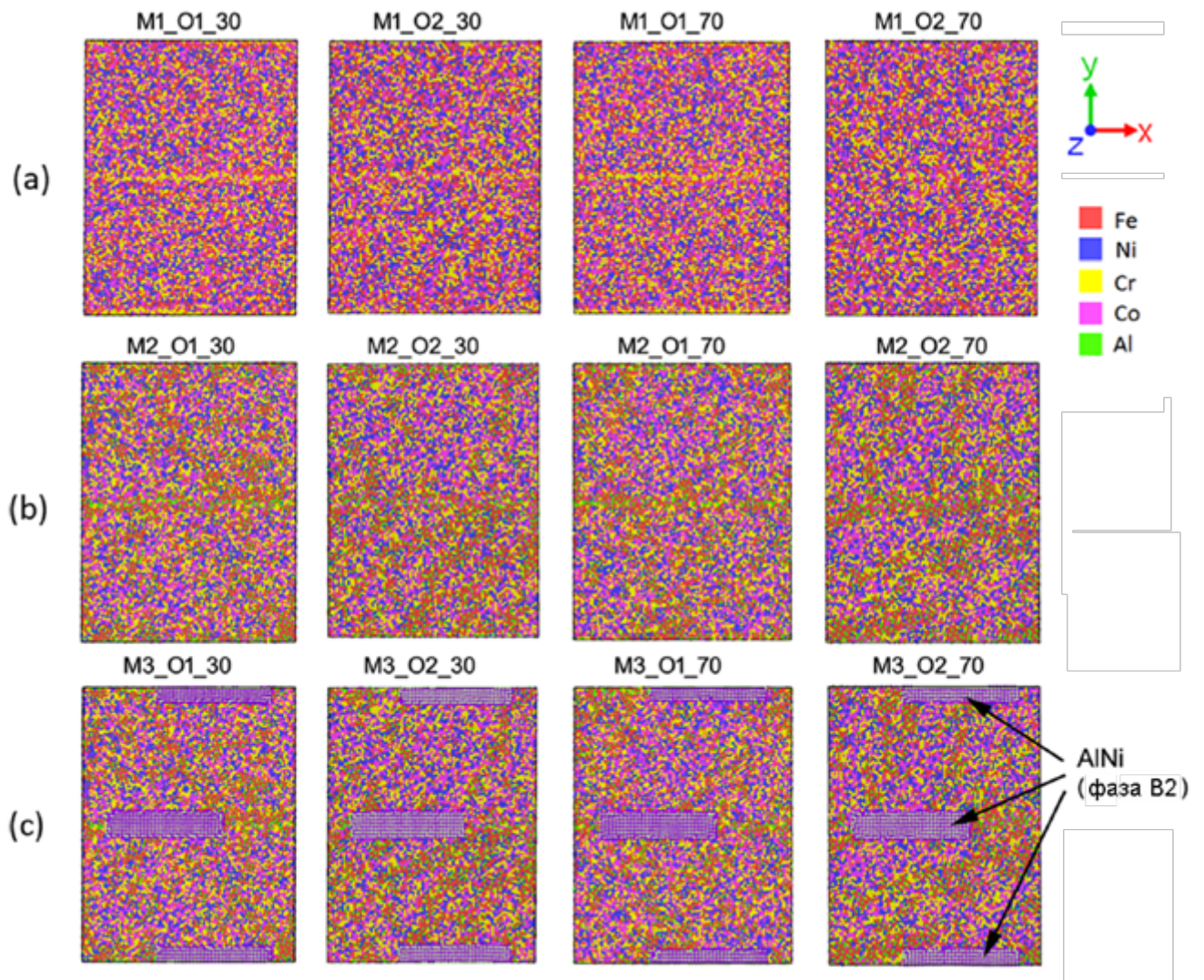


Рисунок 3.6 — МД-модели, используемые для моделирования сдвиговой деформации рассматриваемых ВЭСов: (a) M1, (b) M2 и (c) M3. Бикристаллы O1 и O2 имеют ось разориентации  $[001]$  и  $[1\bar{1}0]$ , соответственно. Для каждой структуры указан угол разориентации  $\theta$  ( $30^\circ$  или  $70^\circ$ ).



Таблица 2 — Предел текучести и соответствующая сдвиговая деформация

| Материал | O1_30          |            | O2_30          |            | O1_70          |            | O2_70          |            |
|----------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|----------------|------------|
|          | $\tau_0$ , ГПа | $\gamma_0$ | $\tau_0$ , ГПа | $\gamma_0$ | $\tau_0$ , ГПа | $\gamma_0$ | $\tau_0$ , 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      |

образцов, что связано с высокой чувствительностью малых бикристаллических моделей к любым деформационным процессам в структуре. Однако повышенная чувствительность облегчает анализ механизмов деформации в материалах и помогает выявить влияние кристаллографической ориентации и ГЗ [215].

На начальном этапе все образцы деформируются упруго. После достижения предела текучести начинается стадия пластического течения. Области до и после этой точки характеризуются быстрым упрочнением и снижением напряжений, вызванным релаксацией материала, соответственно. При дальнейшей деформации сплавов с добавлением Al напряжения не претерпевают значительных изменений, а поддерживаются на относительно стабильном уровне, называемом напряжением текучести. В случае M1 пластическая деформация характеризуется более сильной осцилляцией напряжений, чем для M2 и M3. Это особенно заметно для моделей O2\_30 и O2\_70, для которых сегрегация в ГЗ подавлена (Рис. 3.3). В Таб. 2 приведены предел текучести  $\tau_0$  и соответствующее значение деформации  $\gamma_0$  для рассматриваемых структур. В целом, для трех из четырех различных бикристаллических конфигураций, а именно O1\_30 (a), O1\_70 (c) и O2\_70 (d), M2 демонстрирует самый высокий предел текучести среди трех сплавов, в то время как для O2\_30 (b) M1 демонстрирует немного более высокий предел текучести, чем M2. Только для бикристалла O1\_70 (c) предел текучести M3 выше, чем у M1. Во всех остальных ситуациях модели с включениями фазы B2 в ГЗ показывают самый низкий  $\tau_0$ , что указывает на негативное влияние таких соединений в ГЗ на прочность НК ВЭСа.

В целом, из сравнения соответствующих кривых для материалов M1 (M2) и M1r (M2r) видно, что локальное упорядочение и формирование сегрегаций в ГЗ приводит к увеличению предела текучести. Разница менее очевидна для случая, когда МК моделирование не приводит к образованию ЗГ сегрегаций, что характерно для M1\_O2\_70 (Рис. 3.3(d) и Рис. 3.7(d)).

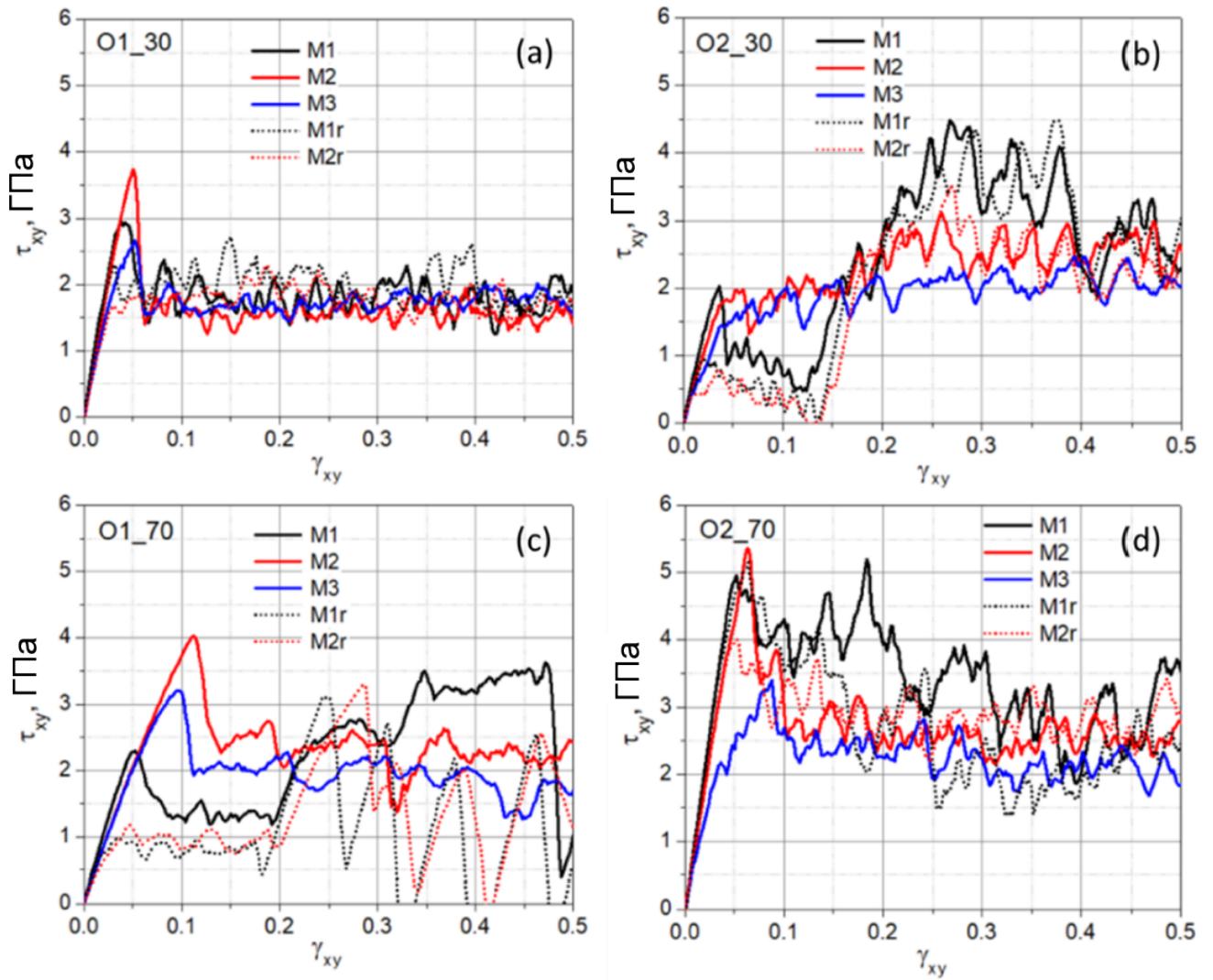


Рисунок 3.7 — Кривые зависимости напряжения от деформации при сдвиге для бикристаллов O1\_30 (a), O2\_30 (b), O1\_70 (c) и O2\_70 (d).

### 3.1.4 Анализ эволюции структуры ВЭСов в ходе сдвиговой деформации

На Рис. 3.8 представлена эволюция микроструктуры в процессе сдвиговой деформации для О1\_30 и О1\_70. Здесь атомы окрашены согласно анализу координации атомов. Зеленый, синий и красный цвета относятся к ГЦК, ОЦК и ГПУ структурам, соответственно. Серые атомы областей неупорядоченной структуры расположены вблизи дефектов решетки или образуют аморфные области. Вертикальная полоса меченых атомов, окрашенная в фиолетовый цвет, введена для визуализации механизмов деформации. Фактическая ячейка моделирования выделена здесь черной рамкой, в то время как дополнительная часть структуры в верхней части каждой ячейки, полученная путем обычной репликации ячеек в направлении  $y$ , приведена для визуализации второй ГЗ.

При деформации бикристаллов О1\_30 (Рис. 3.8(а)) полосы меченых атомов остаются вертикальными, но с изломом в средней части ГЗ, что указывает на ЗГП. В процессе деформации ГЦК структура зерен сохраняется, что свидетельствует об отсутствии дефектов решетки внутри зерен, в том числе дефектов упаковки. Для М1 с атомами Сг в ГЗ (Рис. 3.3(а)) ЗГП начинается несколько раньше ( $\gamma_0=0,034$ ), чем для М2 с сегрегацией Al в ГЗ ( $\gamma_0=0,05$ ) (Рис. 3.4(а)). Как упоминалось ранее,  $\tau_0$  выше для М2 (Таб. 2). В отличие от М1 и М2, для которых ЗГП происходит только вдоль центральной ГЗ, для М3 скольжение наблюдается вдоль обеих ГЗ ячейки. Частичная аморфизация включений В2 фазы, которая начинается в области границы раздела В2/ГЦК, облегчает процесс пластической деформации.

Что касается эволюции структуры в бикристаллах О1 с  $\theta=70^\circ$  (Рис. 3.8(б)), то пластическая деформация М1 начинается с миграции центральной ГЗ к противоположной ГЗ, что сопровождается постепенным изменением угла наклона линии меченых атомов в нижнем зерне. Такая миграция ГЗ связана с перемещением полных дислокаций  $1/2\langle 110 \rangle$  от одной ГЗ к противоположной и дальнейшей их трансформацией в частичные дислокации Шокли  $1/6\langle 112 \rangle$  при окончательном формировании монокристалла. Для сравнения, дислокационные структуры бикристаллов М1 и М2 при  $\gamma_{xy} = 0,1$  показаны на Рис. 3.9.

При  $\gamma_{xy} < 0,2$ , такая дислокационная активность в М1 приводит к низкому критическому напряжению пластического течения по сравнению с двумя другими материалами (Рис. 3.7(с) и Таб. 2). Дальнейшая деформация этого материала, примерно с  $\gamma_{xy} = 0,2$ , связана с упрочнением материала, до тех пор пока при  $\gamma_{xy} = 0,48$  не зарождается первый внутренний дефект упаковки, приводящий к резкому снижению напряжения (Рис. 3.6(с)). В отличие от М1, движение полных дислокаций в бикристаллах, содержащих Al, подавлено (Рис. 3.9(а)), и миграция ГЗ не наблюдается. До  $\gamma_{xy} = 0,12$  неподвижные (сидячие) дислокации, такие как дислокации Хирта  $1/3\langle 100 \rangle$ , образуются путем пересечения частичных дислокаций Шокли  $1/6\langle 112 \rangle$ , о чем также сообщалось в работе [214]. Из-за отсутствия миграции ГЗ на ранней стадии предел текучести при сдвиговой деформации материалов с добавкой Al, особенно М2, значительно выше, чем у М1. После этого происходит пластическая деформация за счет образования и распространения подвижных частичных дислокаций Шокли, оставляющих после себя дефекты упаковки, а также ЗГП при более высоких уровнях деформации (Рис. 3.8(б)). Фаза В2 в ГЗ способствует ЗГП, инициируя пластическое течение в М3 раньше чем в М2, что приводит к отсутствию дефектов упаковки в верхнем кристалле. Отметим, что в случае М1г и М2г со случайным распределением атомов (без предварительного МК/МД моделирования) обе ГЗ движутся навстречу друг другу и встречаются в середине нижнего зерна независимо от состава, оставляя после себя некоторые дефекты решетки (Рис. 3.9(а)). Такие дефекты становятся местами зарождения внутренних дефектов упаковки внутри зерен. Именно этим объясняется резкое снижение напряжения при  $\gamma_{xy} = 0,25$  и  $\gamma_{xy} = 0,27$  в М1г и М2г, соответственно, с последующим их упрочнением и повторной релаксацией при образовании внешних дефектов упаковки (Рис. 3.9(с)). В то же время в М1 и М2 образование дефектов упаковки подавлено ЗГ сегрегацией.

Что касается моделей О2 (Рис. 3.10), то кристаллографическая ориентация нижнего зерна в бикристаллах О2\_30 способствует зарождению частичных дислокаций Шокли  $1/6\langle 112 \rangle$  из нижней ГЗ и их распространению к центральной ГЗ (Рис. 3.9(б)), оставляя после себя высокую плотность внутренних дефектов упаковки. Возникновение таких дефектов в М1 начинается несколько раньше, чем в М2 (Рис. 3.10(а)). Плотность ведущих частичных дислокаций и дефектов упаковки в нижнем зерне материалов с Al не так высока как в

М1, а испускание дефектов упаковки начинается из обеих ГЗ одновременно. По мере увеличения деформации высокая дислокационная активность приводит к образованию внутренних дефектов упаковки в верхнем кристалле. Следует отметить, что для М1 дальнейшая деформация приводит к росту верхнего зерна за счет нижнего. Подобное явление практически не наблюдается в материалах с добавкой Al. ЗГП в М1 и М2 не наблюдается. Как и в предыдущем случае (О1\_70), пластическое течение М3 реализуется как через образование внутренних дефектов упаковки, так и через ЗГП (Рис. 3.10(а)), и означает, что аморфизация границы раздела В2/ГЦК облегчает процесс скольжения.

Что касается бикристаллов О2\_70 (Рис. 3.10(б)), то в этом случае, в отличие от М2 и М3, ЗГП в М1 без ЗГ сегрегации (Рис. 3.3) подавлено. Его структура характеризуется нестабильными ГЗ и высокой плотностью внутренних и внешних дефектов упаковки, а также двойников. При деформации непрерывное взаимодействие между дефектами (Рис. 3.9(с)) приводит к тому, что ориентация нижнего кристалла постепенно меняется на ориентацию верхнего кристалла. После деформации в бикристалле остается лишь небольшой домен с исходной ориентацией, что аналогично деформационному поведению бикристалла М1\_О2\_30 (Рис. 3.10(а)). Форма бикристалла в М1 при сдвиговой деформации претерпевает значительное сжатие в направлении  $y$ , хотя сжимающее напряжение в этом направлении отсутствует. Добавление Al приводит к активному ЗГП вдоль одной из двух ГЗ и снижению плотности дефектов упаковки. Последнее происходит несколько раньше в образце с включениями В2. На границе раздела В2/ГЦК возникают дефекты упаковки, плотность которых из-за активного ЗГП практически не меняется при дальнейшей деформации.

### 3.1.5 Движущие силы локального упорядочения и сегрегации в ГЗ

Одной из движущих сил для формирования ЗГ сегрегаций является релаксация энергии упругой деформации, создаваемой атомами растворенного вещества с радиусом, превышающим средний радиус атомов матрицы. Такие атомы создают сжимающие упругие напряжения в материале. Когда они перемещаются в ГЗ, которые имеют некоторый свободный объем, структура стано-

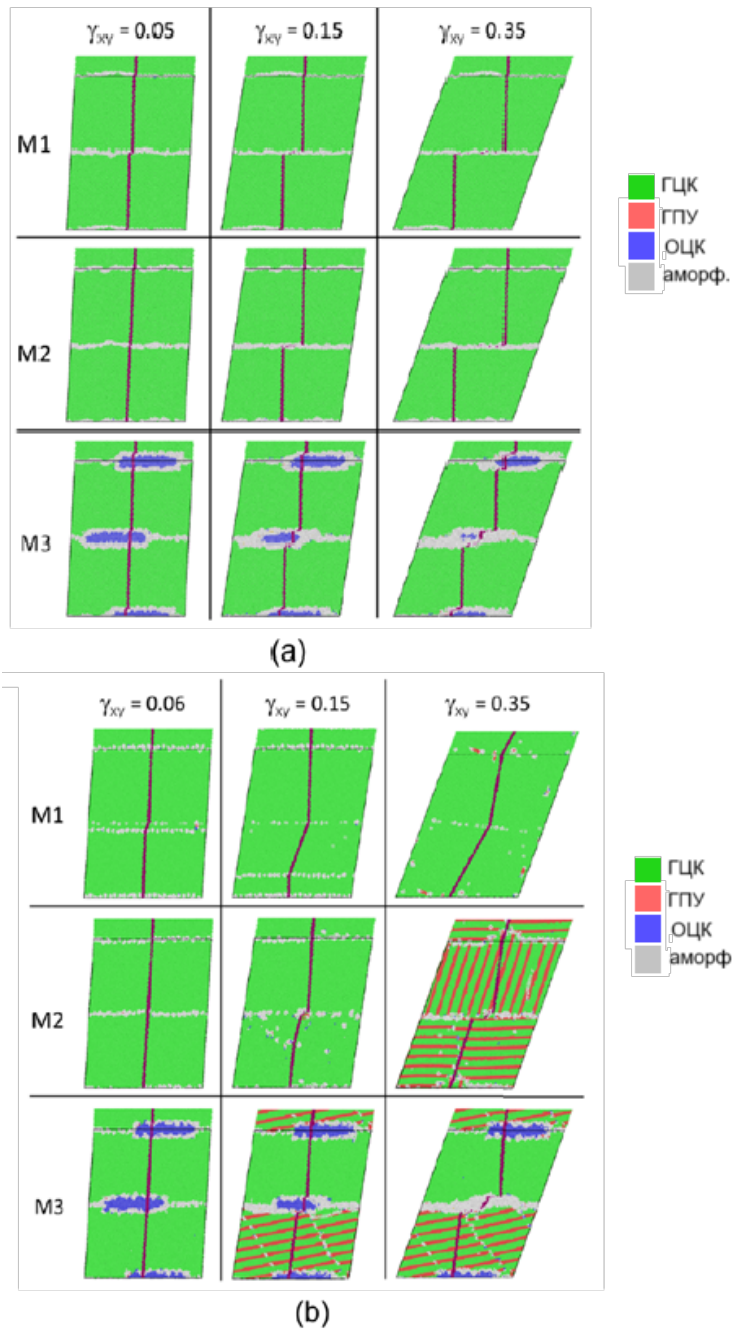


Рисунок 3.8 — Эволюция микроструктуры при сдвиговой деформации в бикристаллах O1\_30 (a) и O1\_70 (b). Атомы окрашены в соответствии с анализом координации атомов. Атомы ГЦК, ГПУ и неупорядоченной структур показаны зеленым, красным и серым цветами, соответственно.



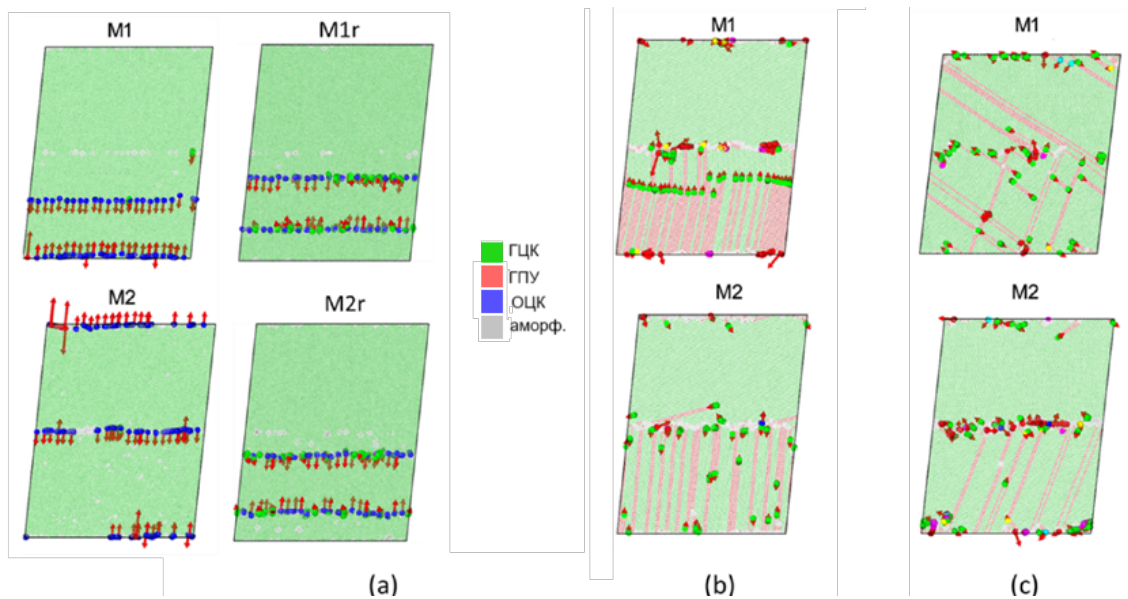


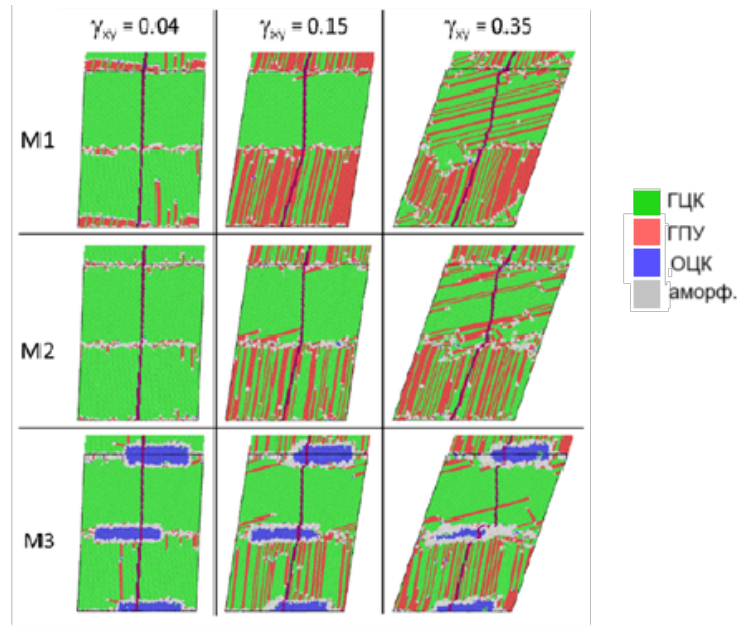
Рисунок 3.9 — Дислокационная структура бикристаллов O1\_70 (a), O2\_30 (b) и O2\_70 (c) при  $\gamma_{xy} = 0,1$ . Синий, зеленый, желтый, пурпурный и светло-голубой цвета введены для полных дислокаций  $1/2\langle 110 \rangle$ , частичных дислокаций Шокли  $1/6\langle 112 \rangle$ , дислокаций Хирта  $1/3\langle 100 \rangle$ , ступенчатых дислокаций  $1/6\langle 110 \rangle$  и дислокаций Франка  $1/3\langle 111 \rangle$ , соответственно. Красные стрелки показывают их векторы Бюргерса.

Таблица 3 — Атомные радиусы элементов ВЭСов

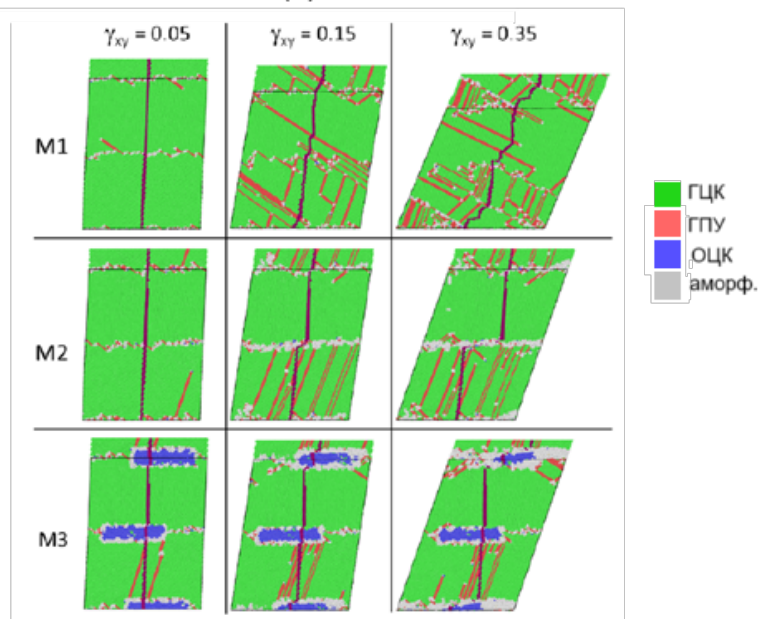
| Элемент            | Fe    | Ni    | Cr    | Co    | Al    |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Атомный радиус, нм | 0,226 | 0,219 | 0,233 | 0,222 | 0,239 |

вится более релаксированной. Следовательно, атомы с наибольшим радиусом будут стремиться сегрегировать в ГЗ. В Таб. 3 для сравнения приведены атомные радиусы пяти составляющих элементов ВЭСов, взятые из [216]. Размеры атомов Al и Cr, особенно Al, больше, чем у других элементов. Большой размер указывает на то, что ВЭС с добавкой Al будет иметь значительное искажение решетки, которое стимулирует атомы Al к активной сегрегации в ГЗ, в то время как в ВЭСе без Al будет происходить сегрегация второго по величине элемента, а именно Cr. Атомы Fe, имеющие третий по величине радиус, стремятся образовать сегрегацию после Al и Cr, что приводит к его бимодальному распределению состава в области ГЗ (Рис. 3.3 и Рис. 3.4).

Вторым важнейшим параметром, определяющим способность элемента к образованию кластеров и сегрегаций, является энтальпия смешения. Движущая сила для локального упорядочения и косегрегации, когда два или более элементов стремятся оказаться рядом друг с другом, диктуется склонностью таких



(a)



(b)

Рисунок 3.10 — Эволюция микроструктуры при сдвиговой деформации для бикристаллов O2\_30 (a) и O2\_70 (b). Атомы окрашены в соответствии с анализом координации атомов структуры. Атомы ГЦК, ГПУ и неупорядоченной структур показаны зеленым, красным и серым цветами, соответственно.

элементов к смешиванию [61], и поэтому она связана с разницей в энтальпиях смешения между составляющими элементами. Согласно [111], все бинарные сплавы, состоящие из комбинаций элементов, исключая Al, имеют относительно небольшую теплоту смешения, в то время как комбинации, включающие Al, характеризуются значительно большей теплотой смешения, что можно объяснить большим размером атома Al. Важно отметить, что в отличие от соединений Al-Co, Al-Ni и Al-Cr, для которых энтальпия смешения положительна, Al-Fe имеет отрицательное значение энтальпии смешения ( $-4,824$  кДж/моль) [111]. Это дает хорошее объяснение как сильной тенденции к упорядочению атомов Al и Fe, так и дефицита содержания Co, Cr и Ni возле ГЗ, обогащенных Al, и образующихся кластеров Al-Fe (Рис. 3.4). На Рис. 3.11 представлены ФРР для M1\_O1\_30 и M2\_O1\_30 после МК/МД моделирования для областей внутри зерен и в ГЗ. Пики на кривых ФРР,  $g(r)$ , соответствуют длинам межатомных связей и, следовательно, могут дать информацию об атомной структуре исследуемых ВЭСов и помочь проанализировать локальное упорядочение во время релаксации материала при МК моделировании.

Для сплава без Al (Рис. 3.11(a)) ФРР пар атомов Fe-Fe, Ni-Ni, Cr-Cr и Co-Co внутри зерен практически накладываются и незначительно отличаются только интенсивностью первых пиков ( $r \approx 2,5$  Å). Перекрытие объясняется равным вкладом всех типов элементов из-за их близкого размера и отсутствия значительных искажений решетки в ГЦК структуре. Однако в областях ГЗ (Рис. 3.11(b)), где наблюдается сильная сегрегация Cr для бикристалла O130 (Рис. 3.3), профиль ФРР Cr становится более широким, а первый пик Cr-Cr смещается немного влево, что указывает на более неупорядоченную структуру и более компактное расположение атомов Cr в таких областях, соответственно. Для профиля Al-Al внутри зерен (Рис. 3.11(c)) второй и особенно третий пик имеют относительно высокую интенсивность из-за локального упорядочения, в то время как первый пик имеет низкую интенсивность. Такое явление можно объяснить сильным вкладом третьего пика Al-Al в формирование упорядоченной структуры Al-Fe. В такой структуре расстояние между атомами Al в основном соответствует положению третьего пика. Напротив, в области ГЗ (Рис. 3.11(d)) интенсивность первого пика увеличивается, а второй и третий имеют одинаковую интенсивность. Подобно кривой ФРР, построенной для связей Cr-Cr в областях ГЗ, пики связей Al-Al более широкие, что указывает

на неупорядоченное распределение атомов. По сравнению с материалом без Al, присутствие Al приводит к смещению пиков Fe-Fe вправо из-за тенденции к упорядочению Fe с крупными атомами Al. Заметно большая плотность таких кластеров в областях ГЗ в бикристаллах O2 по сравнению с O1 (Рис. 3.4) может быть объяснена различием в кристаллографической ориентации и, следовательно, различием в свободном объеме ГЗ. Разницу в свободном объеме ГЗ для рассматриваемых бикристаллов можно приближенно оценить рассчитав численную плотность ячеек. Полученные значения для бикристаллов O130, O170, O230 и O270 после их релаксации составляют  $0.088754 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $0.088726 \text{ \AA}^{-3}$ ,  $0.088788 \text{ \AA}^{-3}$  и  $0.088887 \text{ \AA}^{-3}$ , соответственно. Плотность O270 самая высокая, что указывает на самый низкий свободный объем ГЗ для этого случая. Напротив, для O170 свободный объем ГЗ самый высокий. Относительно низкий свободный объем ГЗ после минимизации энергии в бикристаллах O2 приводит к низкой тенденции к сегрегации в ГЗ, а также к релаксации материала M2г за счет интенсивного упорядочения с формированием кластеров Al-Fe (Рис. 3.3 и Рис. 3.4).

Важной характеристикой, определяющей деформационное поведение сплава и способность элемента к формированию ЗГ сегрегаций, является стабильность ГЗ, которую можно оценить по энергии ГЗ. В случае бикристалла она может быть рассчитана по формуле

$$GBE = (E_{gb} - NE_{0/at})/2A_{gb}, \quad (3.3)$$

где  $E_{gb}$  и  $E_{0/at}$  – энергия бикристалла с ГЗ и без них, соответственно,  $N$  – число атомов в бикристалле,  $A_{gb}$  – площадь ГЗ [217; 218]. Целое число 2 соответствует количеству ГЗ в модели. ЗГ сегрегация уменьшает энергию ГЗ и тем самым повышает ее стабильность [219]. Рассчитанные энергии ГЗ для рассматриваемых моделей до и после процедуры МК приведены в Таб. 4. Видно, что упорядочение и сегрегация в ГЗ снижают энергию ГЗ, что приводит к их стабилизации. После перестановки атомов методом МК значения энергии ГЗ бикристаллов с ЗГ сегрегацией Al значительно ниже, чем у бикристаллов с ЗГ сегрегацией Cr. Отсутствие ЗГ сегрегаций в M1\_O2\_70 (Рис. 3.3) можно объяснить исходной низкоэнергетической конфигурацией бикристалла (Рис. 3.2(а)) и, следовательно, низкой энергией ГЗ и уменьшенным свободным объемом ГЗ. Действительно, ранее было показано, что ГЗ с более высокой энергией и более

Таблица 4 — Атомные радиусы элементов ВЭСов

| Материал | O1_30    | O1_70    | O2_30    | O2_70   |
|----------|----------|----------|----------|---------|
| M1r      | 1364,503 | 1416,295 | 1356,075 | 783,236 |
| M1       | 1227,358 | 1026,835 | 1061,240 | 495,664 |
| M2r      | 732,707  | 1021,945 | 860,025  | 598,029 |
| M2       | 476,455  | -61,786  | 787,455  | 140,171 |

низкой атомной плотностью демонстрируют хорошую способность к формированию сегрегаций [61]. Значительное уменьшение энергии для образцов O1\_70 после процедуры МК, особенно в случае ВЭСа, содержащего Al, можно объяснить большим свободным объемом ГЗ. Это ведет к образованию сегрегаций по ГЗ и кластеризации  $\text{Fe}_3\text{Al}$  вблизи ГЗ (Рис. 3.4(с)), что может снизить энергию ГЗ вплоть до отрицательного значения [220].

О стабилизации ГЗ 3Г сегрегацией свидетельствует и тот факт, что в образцах без таких структурных элементов пластическая деформация начинается раньше (см. кривые для M1r и M2r на Рис. 3.7). Критическое напряжение, необходимое для начала пластического течения, в таких материалах ниже.

Считается, что при более высокой концентрации легирующего элемента или более низкой температуре сопротивление миграции ГЗ выше [221]. Несмотря на то что концентрация атомов Al в ГЗ в M2\_O1\_70 ниже, чем концентрация Cr в M1\_O1\_70 (Рис. 3.3 и Рис. 3.4), в последнем случае наблюдается миграция ГЗ (Рис. 3.8(b) и Рис. 3.9(a)). Это указывает на то, что сопротивление миграции ГЗ больше для атомов Al, чем для атомов Cr. Миграция ГЗ в материале увеличивается по мере уменьшения силы сопротивления растворенных атомов. Эта сила, в свою очередь, возрастает с увеличением несоответствия атомных размеров матрицы и легирующего элемента [156]. Как упоминалось ранее, размер атома Al больше чем у Cr (Таб. 3), однако когда энергия ГЗ достаточно велика и, следовательно, энергия активации миграции ГЗ мала, атомы легирующего элемента могут не препятствовать движению ГЗ. Миграция ГЗ в M1\_O1\_70 с сегрегацией Cr в ГЗ может быть объяснена высокой энергией ГЗ. Несмотря на то что энергия ГЗ уменьшается после достижения равновесного состояния, образование 3Г сегрегации Cr недостаточно для стабилизации ГЗ.

Наряду с эффектом стабилизации ГЗ, отсутствие их миграции в других рассмотренных моделях, включая O1 с меньшим углом разориентации ( $\theta=30^\circ$ ),



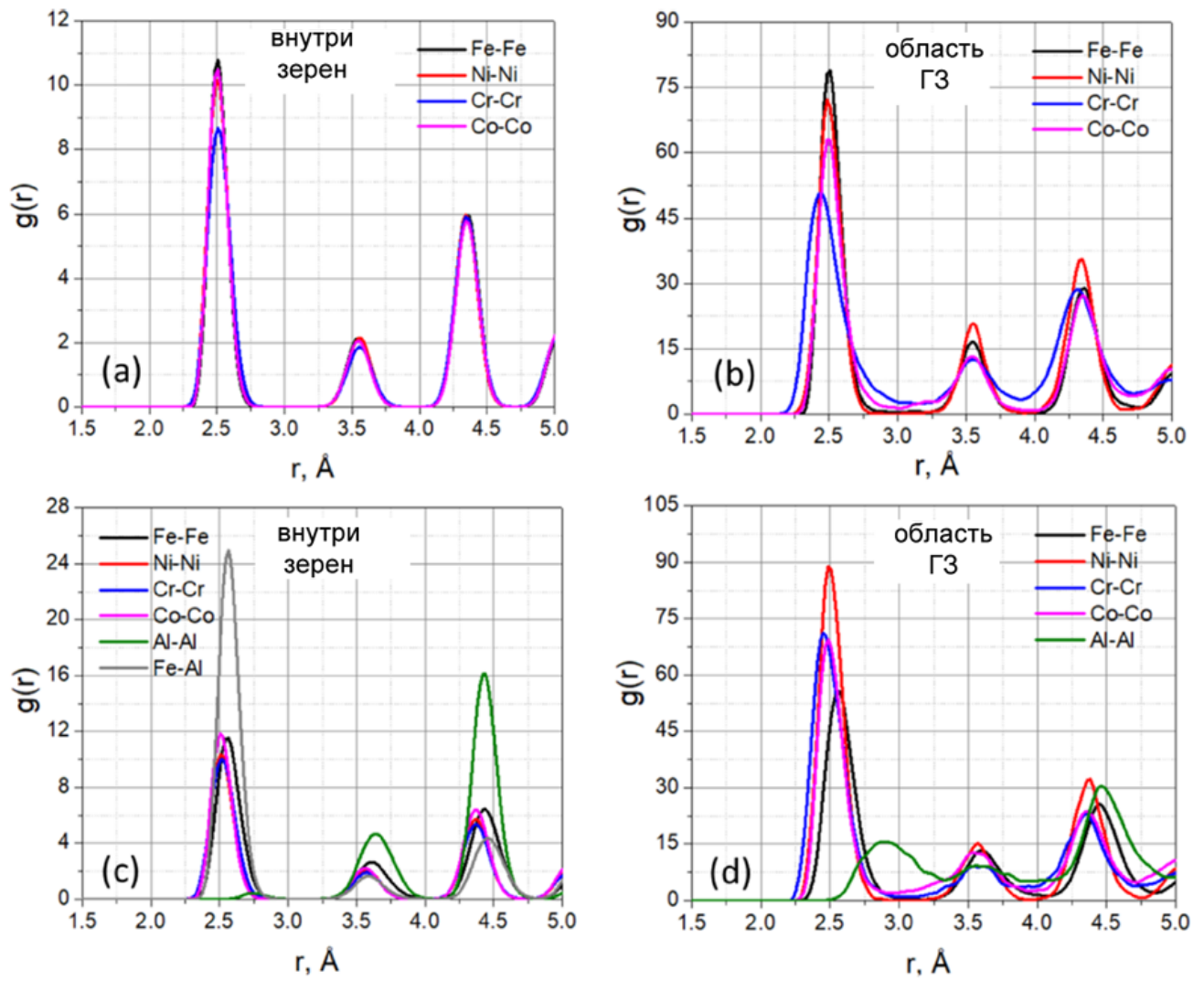


Рисунок 3.11 — ФРР для M1\_O1\_30 (a,b) и M2\_O1\_30 (c,d), построенные для атомов внутри зерен (a,c) и в областях ГЗ (b,d).



может быть связано с влиянием кристаллографической ориентации. Известно, что подвижность малоугловых ГЗ ниже, чем высокоугловых [222].

В случае О2 (Рис. 3.10, независимо от угла разориентации, обнаруживается, что при наличии сегрегаций распространение и взаимодействие дислокаций и внутренних дефектов упаковки затруднены и ограничены внутри зерен (Рис. 3.9(b) и Рис. 3.9(c)). Когда сегрегация в ГЗ подавлена, как это наблюдается в М1 (Рис. 3.3), активное взаимодействие дислокаций и образование дефектов упаковки и двойников приводит к постепенному перемещению ГЗ. Относительно низкая плотность дефектов упаковки в материалах с упорядоченными кластерами  $\text{Fe}_3\text{Al}$  по сравнению с М1 также может свидетельствовать о повышенной энергии дефекта упаковки в таких материалах. Для проверки этого была рассчитана энергия обобщенного дефекта упаковки (GSF от англ. generalized stacking fault) для ВЭСов со случайным распределением атомов и для интерметаллидного соединения  $\text{Fe}_3\text{Al}$  типа  $\text{L}_{12}$  и  $\text{D}_{022}$ .

### 3.1.6 Влияние кластеров $\text{Fe}_3\text{Al}$ на деформацию ВЭСа

Считается, что среди интерметаллидных соединений со стехиометрическим соотношением 3:1 наиболее часто встречающимися структурами на основе ГЦК являются кубическая  $\text{L}_{12}$  и тетрагональная  $\text{D}_{022}$  (см. Рис. 3.12(a)), которые имеют очень небольшие кристаллографические различия [223–226]. Отметим, что рассчитанный в работе параметр решетки  $a$ , одинаков для обеих структур  $\text{Fe}_3\text{Al}$  и составляет 3,734 Å. Это значение  $a$  относительно близко к значению, найденному в других работах для  $\text{L}_{12}$  ( $\sim 3,47\text{--}3,67$  Å [227; 228]) и к параметру решетки ГЦК ВЭСа с добавкой Al ( $\sim 3,58$  Å [111]). Образование ламеллярных структур с упорядоченными фазами  $\text{L}_{12}$  в литейных ВЭСах с добавкой Al было ранее отмечено в нескольких экспериментальных работах [229–232]. Считается, что структура  $\text{L}_{12}$  в ВЭСах может быть образована атомами Al с Fe, а также Co, Cr и Ni [231]. Однако из-за низкой энтальпии смешения для пар Al-Fe по сравнению с другими комбинациями элементов в данном случае упорядоченная фаза формируется в основном атомами Al и Fe. По сравнению с  $\text{L}_{12}$ , профиль ФРП фазы  $\text{D}_{022}$  более схож с соответствующим профилем для

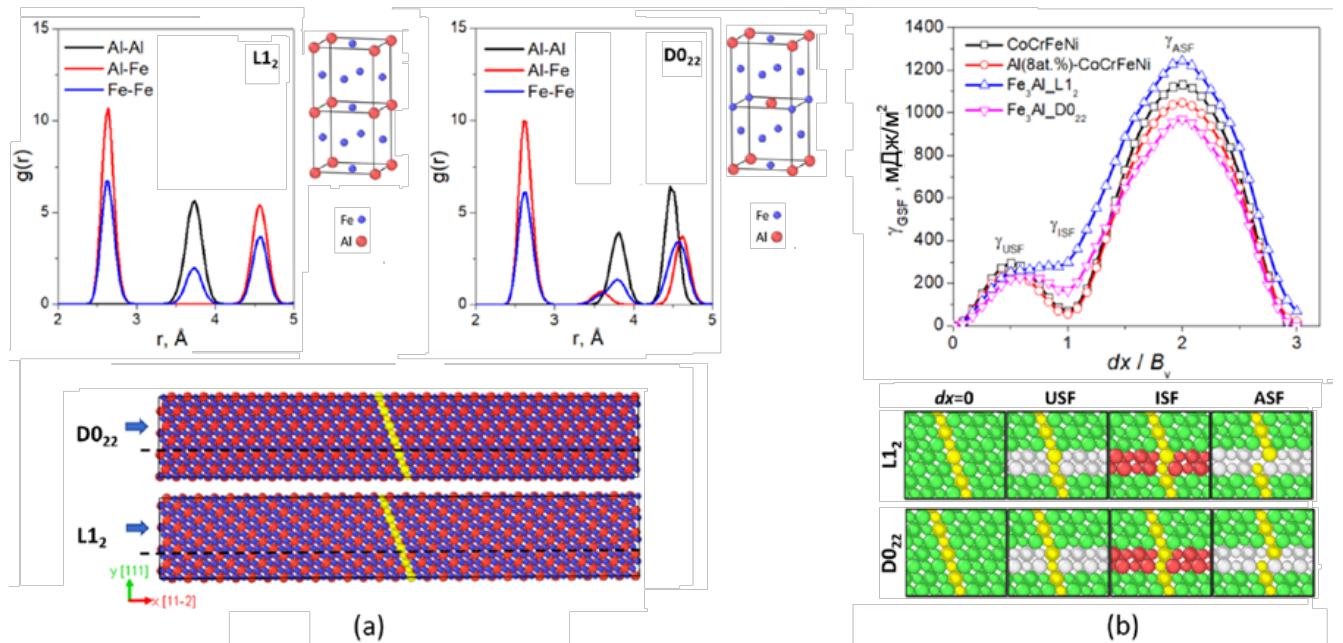


Рисунок 3.12 — (а) ФРП атомных пар Al-Al, Fe-Fe и Al-Fe с соответствующими кристаллическими решетками (верхние панели). Снизу приведены атомные структуры L1<sub>2</sub> и D0<sub>22</sub> конфигураций Fe<sub>3</sub>Al, использованных для расчета энергии обобщенного дефекта упаковки  $\gamma_{GSF}$ , в частности, энергии образования дефекта упаковки  $\gamma_{USF}$ , энергии стабильного дефекта упаковки  $\gamma_{ISF}$  и энергии так называемого выровненного дефекта упаковки  $\gamma_{ASF}$ . Желтая линия введена для визуализации смещения атомов. (б) Зависимость  $\gamma_{GSF}$  для двух интерметаллидов Fe<sub>3</sub>Al и ВЭСов M1r и M2r от смещения  $dx$ , нормированного на соответствующий вектор Бюргерса  $B_v$  частичной дислокации Шокли (верхняя панель). Снизу показано положение атомов в деформированных структурах Fe<sub>3</sub>Al L1<sub>2</sub>- и D0<sub>22</sub>-типа, полученных путем смещения атомных слоев вдоль направления  $[11\bar{2}]$ . Чтобы различить типы атомов, атомы Al здесь представлены в увеличенном размере.

ВЭСа с добавкой Al. Кривые ФРП фазы  $D0_{22}$  и ВЭСа демонстрируют высокоинтенсивный пик Al-Al при  $r \approx 4,45 \text{ \AA}$  (Рис. 3.11(с) и Рис. 3.12(а)), что указывает на упорядочение ВЭСа с образованием кластеров  $Fe_3Al$ , имеющих структуру  $D0_{22}$ .

Для расчета энергии обобщенного дефекта упаковки используется подход, описанный в некоторых недавних работах [214; 233; 234]. Рассматриваются четыре различных материала, а именно сплавы CoCrFeNi и Al(8ат.%)–CoCrFeNi с атомами распределенными случайным образом (т.е. без предварительной перестановки атомов методом МК) и интерметаллидные соединения  $Fe_3Al$  со структурами  $L1_2$  и  $D0_{22}$ . На Рис. 3.12(а) представлены модели для расчета энергии дефекта упаковки интерметаллидов  $L1_2$  и  $D0_{22}$ . Для того чтобы ввести в ячейку моделирования дефект упаковки, атомы под черной пунктирной горизонтальной линией фиксируются, а остальные атомы смещаются в направлении  $[11\bar{2}]$ .

Как видно из Рис. 3.12(b), кривая энергии обобщенного дефекта упаковки  $\gamma_{GSF}$  для каждого материала имеет два максимума, которые связаны с образованием так называемых нестабильных (USF от англ. "unstable stacking fault") и выровненных дефектов упаковки (ASF от англ. "aligned stacking fault"), а минимум между ними связан с образованием внутреннего дефекта упаковки (ISF от англ. "intrinsic stacking fault"). Обычно энергия дефекта упаковки, оценивается путем расчета  $\gamma_{ISF}$ , то есть энергии дефекта упаковки со стабильной конфигурацией. Однако, как видно из рисунка, существуют другие состояния, которые характеризуются энергиями  $\gamma_{ASF}$  и  $\gamma_{USF}$  (Рис. 3.12(b)). Значение  $\gamma_{USF}$  в данном случае является энергией образования дефекта упаковки.

Хорошо видно, что энергия дефекта упаковки для интерметаллических соединений, особенно для  $Fe_3Al$  со структурой  $L1_2$ , выше чем для ВЭСов. Для ВЭСа с Al и без него значения  $\gamma_{ISF}$  составляют 55,94 мДж/м<sup>2</sup> и 69,26 мДж/м<sup>2</sup>, соответственно, а для  $D0_{22}$ - и  $L1_2$ -фаз  $Fe_3Al$  – 164,93 мДж/м<sup>2</sup> и 298,74 мДж/м<sup>2</sup>, соответственно. Отметим, что рассчитанные значения энергии дефекта упаковки для ВЭСа находятся в количественном согласии со значениями, полученными в [111]. Столь высокая энергия для упорядоченных интерметаллидных соединений, особенно имеющих структуру  $L1_2$ , обусловлена образованием энергетически неблагоприятной атомной конфигурации, при которой крупные атомы Al в плоскости дефекта оказываются в тесном контакте с другими атомами Al (Рис. 3.12(b)). В ВЭСах с Al со случайным распределением атомов связи

Al-Al могут уже существовать в бездефектном образце. Кроме того, вероятность встречи одного атома Al с другим при смещении атомных плоскостей меньше, чем в интерметаллических соединениях, и вносимый дефект упаковки не приводит к избыточному образованию таких связей, что объясняет небольшую энергию дефекта упаковки. Полученные значения  $\gamma_{ISF}$  для  $\text{Fe}_3\text{Al}$  и ВЭСов указывают на то, что локальное упорядочение увеличивает энергию дефекта упаковки ВЭСа. Высокая энергия дефекта упаковки фазы  $\text{Fe}_3\text{Al}$ , рассчитанная в работе, согласуется с данными недавнего исследования, в котором сообщалось, что упорядочение увеличивает напряжение, необходимое для зарождения частичных дислокаций Шокли [235].

В целом, результаты моделирования показали, что предел текучести при сдвиговой деформации материала М2 с элементарной сегрегацией Al/Fe в ГЗ и кластерами Al-Fe выше чем у М1 с сегрегацией Cr/Fe в ГЗ и еще больше превышает показатели для М3 с включениями фазы В2 (Таб. 2). Повышение прочности ВЭСа с добавлением Al согласуется с результатами предыдущих экспериментальных исследований [199]. Однако М3 с частицами В2 в ГЗ демонстрирует пониженную прочность. Благодаря эффекту стабилизации ГЗ, образовавшаяся элементарная ЗГ сегрегация как Al, так и Cr задерживает ЗГП и приводит к увеличению предела текучести при сдвиговой деформации. Из-за разрушения связей и стирания границы раздела В2/ГЦК этот механизм деформации становится более благоприятным в образце с включением интерметаллидных частиц AlNi, что приводит к снижению предела текучести. Такое снижение прочности, наблюдаемое в данной работе, может быть связано с малым размером расчетной ячейки и, как следствие, малыми частицами В2. Но после лазерного сплавления порошкового слоя частицы В2 имеют диаметр не менее сотен нанометров [199], что трудно реализовать в рамках МД-исследования из-за ограничений по размерам расчетной ячейки. Однако понимание влияния таких интерметаллидных соединений в ГЗ рассмотренных моделей на механизмы деформации может помочь в прогнозировании и анализе деформационного поведения НК ВЭСов с сегрегацией AlNi по ГЗ.

### 3.2 Контроль дефектной структуры и упорядочения НК ВЭСов путем их химической модификации

В данном разделе изучается влияние химического состава на энергию дефекта упаковки в ВЭСах системы Cr-Fe-Co-Ni, а также рассматривается вопрос возможности контроля упорядочения путем изменения химического состава среднеэнтропийных сплавов на основе Cr-Co-Ni.

#### 3.2.1 Описание МД моделей для многокомпонентных сплавов Cr-Fe-Co-Ni и Cr-Co-Ni

#### Расчет энергии обобщенного дефекта упаковки и испытание на растяжение ВЭСов системы Cr-Fe-Co-Ni

Взаимодействие между атомами в ВЭСах системы Cr-Fe-Co-Ni описывается модифицированным потенциалом по методу погруженного атома [236], который достаточно широко используется для изучения механизмов деформации в сплавах данной системы [237; 238].

Расчет энергии обобщенного дефекта упаковки,  $\gamma_{GST}$ , проводится при температуре 0 К с использованием ячеек размером  $275 \times 22 \times 275 \text{ \AA}$ . Оси  $x$ ,  $y$  и  $z$  ориентированы вдоль направлений  $[11\bar{2}]$ ,  $[111]$  и  $[1\bar{1}0]$ , соответственно. Вдоль осей  $x$  и  $z$  накладываются периодические граничные условия, в то время как вдоль оси  $y$  используются свободные поверхности.

Затем выбираются пять составов сплавов системы Cr-Fe-Co-Ni с заметно отличающимися кривыми  $\gamma_{GST}$  для испытаний на одноосное растяжение. Ячейки для моделирования растяжения (Рис. 3.13(а)) имеют размеры  $180 \times 370 \times 180 \text{ \AA}$  и ориентированы вдоль осей аналогично ячейке, используемой для расчета  $\gamma_{GST}$ . В данном случае вдоль всех трех ортогональных направлений накладываются периодические граничные условия.

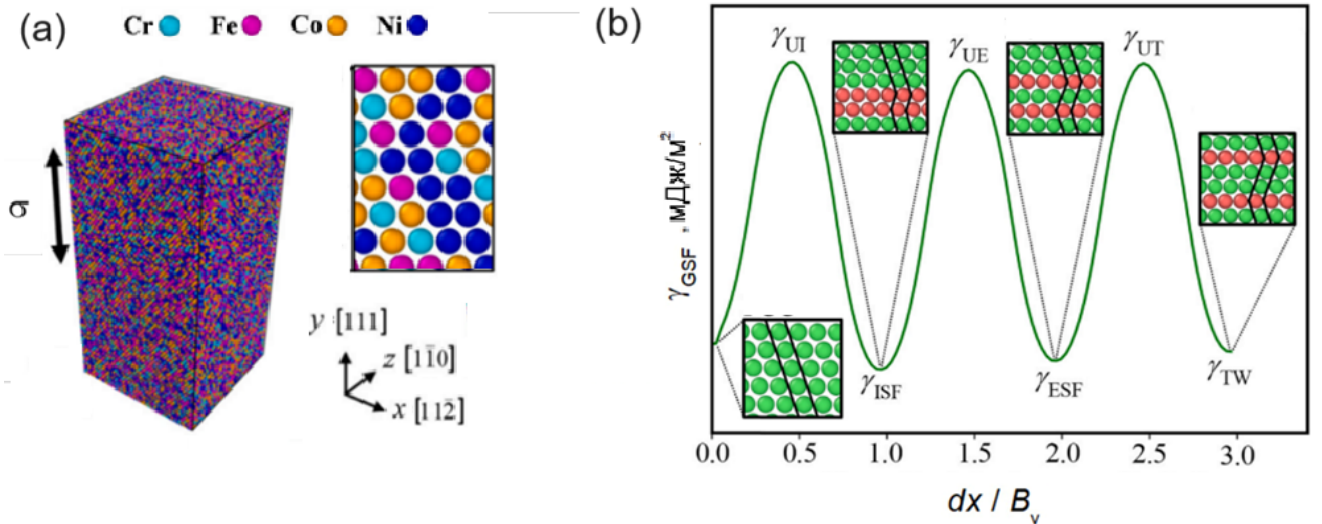


Рисунок 3.13 — (а) МД ячейка, используемая для моделирования одноосной растягивающей деформации ВЭСов системы Cr-Fe-Co-Ni; (б) схематическая кривая  $\gamma_{GST}$  с вставками, иллюстрирующими идеальную ГЦК структуру, внутренний дефект упаковки (ISF), внешний дефект упаковки (ESF) и деформационный двойник (TW).

На Рис. 3.13(b) схематически показана кривая энергии обобщенного дефекта упаковки  $\gamma_{GST}$  для металлов с ГЦК структурой. Как видно, деформация здесь начинается с внутреннего дефекта упаковки, затем формируется внешний дефект упаковки и, наконец, возникает деформационный двойник. Минимумы характеризуют энергию внутреннего дефекта упаковки,  $\gamma_{ISF}$ , внешнего дефекта упаковки,  $\gamma_{ESF}$ , и деформационного двойника,  $\gamma_{TW}$ . При этом максимумы на кривой  $\gamma_{GST}$  ( $\gamma_{UI}$ ,  $\gamma_{UE}$  и  $\gamma_{UT}$ ) определяют соответствующие энергии для введения этих дефектов. В данном случае  $\gamma_{UI}$  соответствует энергии  $\gamma_{USF}$  на Рис. 3.12.

Для введения внутреннего дефекта упаковки все атомы выше определенной фиксированной плоскости (111) смещаются вдоль направления  $[11\bar{2}]$ . Полное смещение соответствует одному вектору Бюргерса частичной дислокации Шокли, который равен  $B_v = a_0/6 < 11\bar{2} > = a_0/6$  где  $a_0$  постоянная решетки. Далее внутренний дефект упаковки преобразуется во внешний путем удержания всех атомов под соседней плоскостью (111) сверху в неподвижном состоянии. При этом атомы выше вновь смещаются на один вектор Бюргерса  $B_v$  в направлении  $[11\bar{2}]$ . При фиксировании атомов ниже следующей сверху плоско-



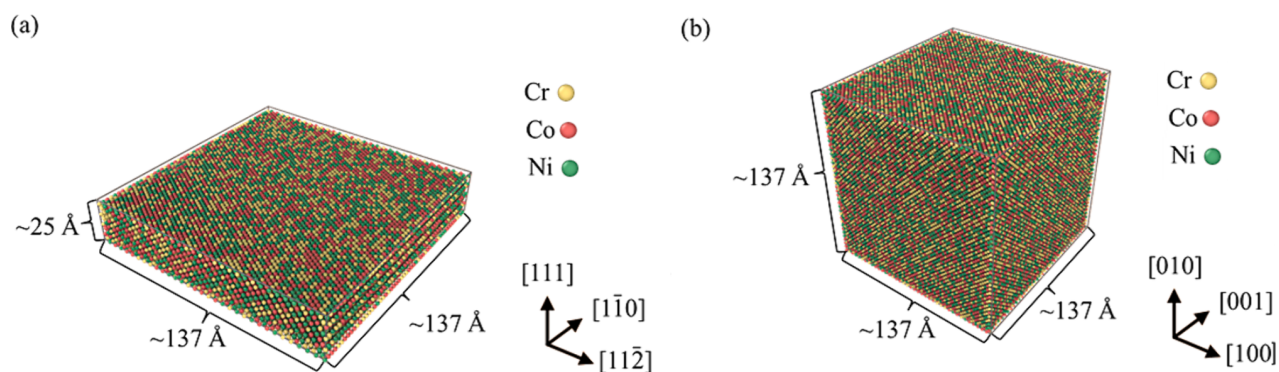


Рисунок 3.14 — Ячейки моделирования, используемые для расчета параметров Уоррена-Каули (а) и деформации сплавов одноосным растяжением (б).

сти (111) и смещении всех верхних атомов на еще один вектор Бюргерса  $B_v$  формируется деформационный двойник.

Перед одноосной деформацией сплавов пяти выбранных составов при 300 К в направлении  $y$  энергия минимизируется и проводится релаксация материалов при 300 К в изотермически-изобарическом ансамбле в течение 60 пс. Скорость деформации составляет  $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Напряжения по осям  $x$  и  $z$  выдерживаются равными 0 Па.

### Анализ ближнего порядка в сплавах Cr-Co-Ni

Для описания взаимодействия атомов в сплавах Cr-Co-Ni используется многочастичный потенциал по методу встроенных атомов [235], который хорошо себя зарекомендовал, например для расчета энергии когезии, энергии дефекта упаковки, упругих констант, а также в исследовании зарождения дислокаций [239—241].

На Рис. 3.14(а,б) показаны вычислительные ячейки, использованные для расчета параметров Уоррена-Каули и для тестирования сплавов на растяжение, соответственно. В первом случае ячейка содержит примерно 42000 атомов, а во втором — 237000 атомов.

Влияние химического состава на ближний порядок анализируется с помощью гибридного метода МК/МД, описанного ранее в разделе 3.1.1. В данном случае тоже сперва энергия сплавов минимизируется с помощью алгоритма

Таблица 5 — Значения  $\gamma_{ISF}$ ,  $\gamma_{ESF}$ ,  $\gamma_{TW}$ ,  $\gamma_{UI}$ ,  $\gamma_{UE}$  и  $\gamma_{UT}$  в мДж/м<sup>2</sup> для сплавов, выбранных для моделирования одноосной растягивающей деформации.

| Сплав                                   | $\gamma_{ISF}$ | $\gamma_{ESF}$ | $\gamma_{TW}$ | $\gamma_{UI}$ | $\gamma_{UE}$ | $\gamma_{UT}$ |
|---|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| CrFeCoNi                                | -28,9          | -19,0          | -8,5          | 315,7         | 306,9         | 314,0         |
| (FeCoNi) <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> | -8,4           | 4,9            | 14,8          | 309,4         | 316,3         | 329,2         |
| (CrCoNi) <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub> | -25,8          | -16,3          | -8,1          | 372,7         | 372,1         | 378,1         |
| (CrFeNi) <sub>90</sub> Co <sub>10</sub> | -33,9          | -22,7          | -12,4         | 257,1         | 245,4         | 257,5         |
| (FeCrCo) <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> | -60,2          | -49,0          | -37,1         | 282,1         | 264,1         | 276,3         |

сопряженного градиента и материалы термически уравниваются в изотермически-изобарическом ансамбле при 300 К в течение 50 пс. В течение каждой итерации при одной и той же температуре осуществляется 15000 перестановок атомов согласно критерию Метрополиса [208]. Всего выполняется 250000 перестановок. Между каждой перестановкой атомов структура релаксируется в течение 1 пс в изотермически-изобарическом ансамбле. Методика расчета параметра Уоррена-Каули, WCP, описана выше в разделе 3.1.1.

Перед деформацией образцов после релаксации методом МК/МД энергия минимизируется и термически уравнивается при 300 К в течение 60 пс. Скорость деформации при растяжении до 30% составляет  $5 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ .

### 3.2.2 Влияние энергии обобщенного дефекта упаковки $\gamma_{GST}$ на деформационное поведение ВЭСов

В Таб. 5 приведены значения  $\gamma_{ISF}$ ,  $\gamma_{ESF}$ ,  $\gamma_{TW}$ ,  $\gamma_{UI}$ ,  $\gamma_{UE}$  и  $\gamma_{UT}$  для сплавов, выбранных для изучения влияния характера  $\gamma_{GST}$  на деформационное поведение ВЭСов при растяжении. Расчеты показали, что среди этих сплавов (FeCoNi)<sub>90</sub>Cr<sub>10</sub> и (FeCrCo)<sub>90</sub>Ni<sub>10</sub> имеют самые высокие и самые низкие значения  $\gamma_{ISF}$ ,  $\gamma_{ESF}$  и  $\gamma_{TW}$ , соответственно. Что касается  $\gamma_{UI}$ ,  $\gamma_{UE}$  и  $\gamma_{UT}$ , то они максимальны для (CrCoNi)<sub>90</sub>Fe<sub>10</sub>, в то время как для (CrFeNi)<sub>90</sub>Co<sub>10</sub> они самые низкие.

Кривые зависимости напряжения от деформации для этих пяти сплавов представлены на Рис. 3.15. Столь высокие напряжения по сравнению с экспериментальными результатами объясняется очень высокими скоростями дефор-

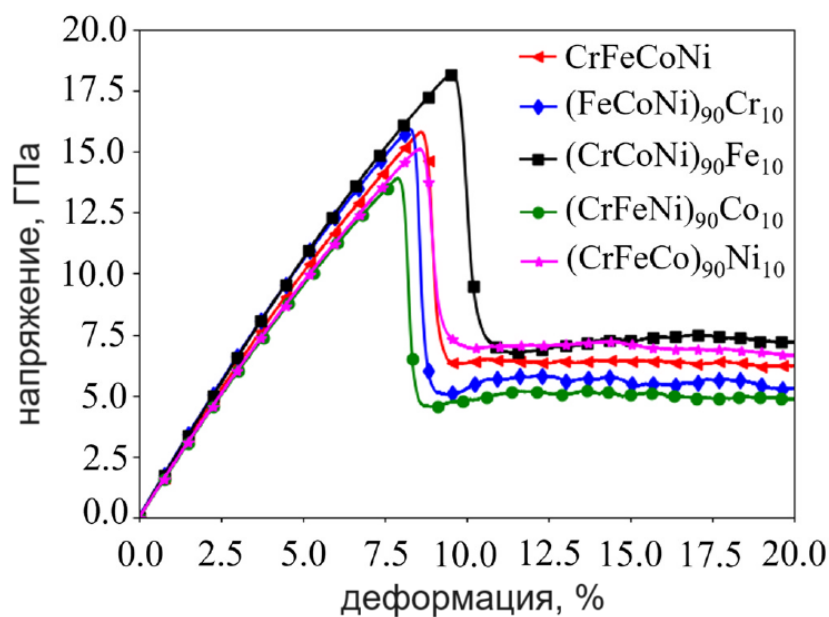


Рисунок 3.15 — Кривые зависимости напряжения от деформации для исследуемых сплавов

Таблица 6 — Значения  $\sigma_y$ ,  $\varepsilon_y$  и  $\sigma_f$ , полученные при одноосном растяжении сплавов выбранного состава.

| Сплав                                   | $\sigma_y$ (ГПа) | $\varepsilon_y$ (%) | $\sigma_f$ (ГПа) |
|---|------------------|---------------------|------------------|
| CrFeCoNi                                | 15,8             | 8,6                 | 6,3              |
| (FeCoNi) <sub>90</sub> Cr <sub>10</sub> | 15,9             | 8,3                 | 5,6              |
| (CrCoNi) <sub>90</sub> Fe <sub>10</sub> | 18,1             | 9,5                 | 7,3              |
| (CrFeNi) <sub>90</sub> Co <sub>10</sub> | 13,9             | 7,9                 | 5,0              |
| (FeCrCo) <sub>90</sub> Ni <sub>10</sub> | 15,1             | 8,5                 | 7,0              |

мации, а также небольшими и бездефектными ячейками моделирования. Все рассматриваемые сплавы имеют упругую стадию, когда напряжение пропорционально деформации. При достижении точки текучести ВЭСы переходят в пластическую стадию. При этом с увеличением деформации напряжение сперва резко падает, а затем сохраняется на стабильном уровне, которое соответствует напряжению течения.

Полученные значения предела текучести  $\sigma_y$ , соответствующие деформации  $\varepsilon_y$ , а также напряжения течения  $\sigma_f$  для этих ВЭСов приведены в Таб. 6. Как видно, наибольший  $\sigma_y$  у  $(\text{CrCoNi})_{90}\text{Fe}_{10}$ . Значение  $\sigma_f$  для рассматриваемых сплавов уменьшаются в следующем порядке:  $(\text{CrCoNi})_{90}\text{Fe}_{10}$ ,  $(\text{FeCrCo})_{90}\text{Ni}_{10}$ , CrFeCoNi,  $(\text{FeCoNi})_{90}\text{Cr}_{10}$  и  $(\text{CrFeNi})_{90}\text{Co}_{10}$ .  $(\text{FeCoNi})_{90}\text{Cr}_{10}$  и CrFeCoNi имеют схожие  $\sigma_y$  и соответствующие деформации  $\varepsilon_y$ .

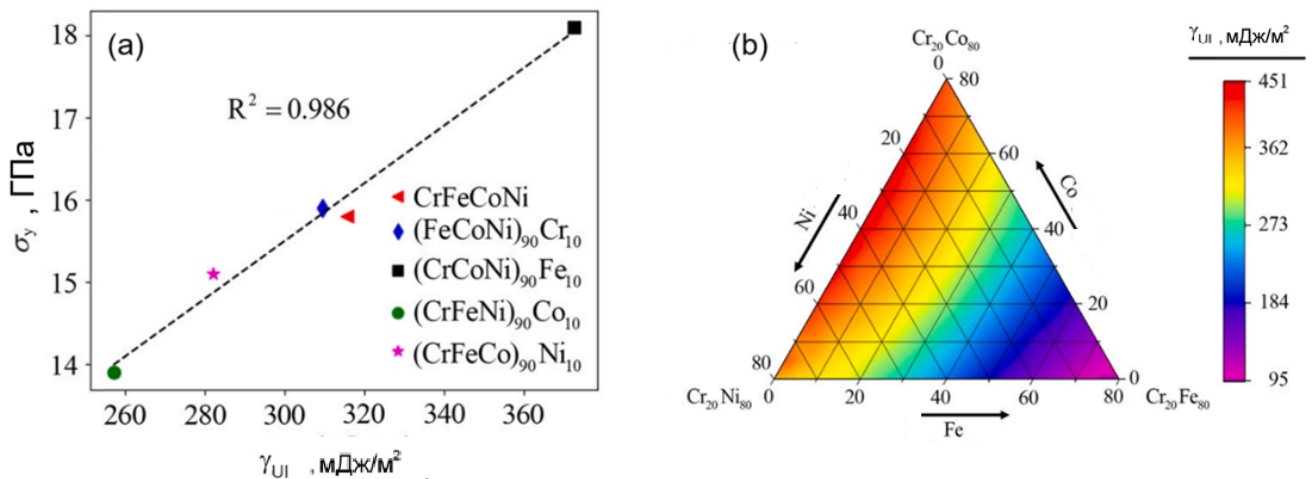


Рисунок 3.16 — (a) Зависимость предела текучести ВЭСов различного состава  $\sigma_y$  от энергии образования дефекта упаковки  $\gamma_{UI}$ ; (b) изменение  $\gamma_{UI}$  в сплаве  $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c$  с неизменной концентрацией Cr.

Из Рис. 3.16(a) видно, что для исследуемых ВЭСов существует линейная зависимость между  $\sigma_y$  и  $\gamma_{UI}$ . Предел текучести возрастает с увеличением  $\gamma_{UI}$ . Интересно, что уменьшение содержания Co и Ni приводит к уменьшению  $\gamma_{UI}$ , в то время как уменьшение содержания Fe приводит к существенному возрастанию этой энергии. Расчеты показали, что содержание Cr слабо влияет на значение  $\gamma_{UI}$ , но эта энергия максимальна 20 ат.% Cr. Поэтому была построена диаграмма (Рис. 3.16(b)), показывающая как изменяется  $\gamma_{UI}$  для сплавов  $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c$  при фиксированном содержании Cr (20%). Видно, что  $\gamma_{UI}$  наиболее высокая при низком содержании Fe и высоком содержании Co. Следует отметить, что это наблюдение хорошо согласуется с результатами экспериментальных данных [242].

Что касается напряжения течения, то энергии  $\gamma_{UI}$ ,  $\gamma_{UE}$  и  $\gamma_{UT}$  должны быть достаточно высокими, чтобы дефекты структуры были стабильными и могли способствовать высокому напряжению течения. Это однако не выполняется в случае ВЭСа  $(\text{CrFeNi})_{90}\text{Co}_{10}$ . В этом случае наблюдается наименьшие значения  $\gamma_{UI}$  и напряжения течения. Снижение энергий образования дефектов упаковки и двойников приведет к нестабильности дефектной структуры. Кроме того, уменьшение  $\gamma_{UI}$ ,  $\gamma_{UE}$  и  $\gamma_{UT}$  без изменения энергий  $\gamma_{ISF}$ ,  $\gamma_{ESF}$  и  $\gamma_{TW}$  будет способствовать двунаправленной трансформации дефектов, как показано на Рис. 3.17.

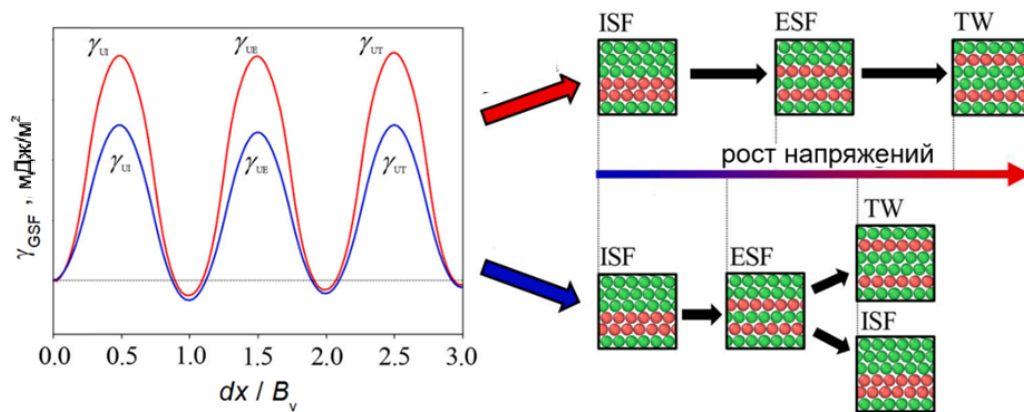


Рисунок 3.17 — Схематическая иллюстрация влияния энергии образования дефектов упаковки на механизмы деформации. Снижение  $\gamma_{UE}$  и  $\gamma_{UT}$  приводит к образованию внешних дефектов упаковки и деформационных двойников при более низких напряжениях. При этом внешний дефект упаковки может претерпевать двунаправленную трансформацию, во внутренний дефект упаковки или двойник.

### 3.2.3 Влияние ближнего порядка на прочность сплавов Cr-Co-Ni

Влияние химического состава на ближний порядок оценивается путем расчета параметров WCP для сплавов Cr-Co-Ni, где процентное содержание каждого составляющего элемента находится в диапазоне от 20 до 60 ат.%. Как видно из Рис. 3.18 сплав эквиатомного состава демонстрирует явные признаки упорядочения. Отрицательные значения WCP для пары атомов Cr-Co и Ni-Ni указывает на тенденцию к образованию соответствующих кластеров, что находится в согласии с экспериментальными исследованиями [243]. Результаты, полученные в [244] с помощью атомной зондовой томографии также демонстрируют кластеризацию Ni-Ni в  $\text{Cr}_3\text{Co}_3\text{Ni}_3$ . В то же время положительные значения WCP для пар Co-Ni и Cr-Ni свидетельствуют о тенденции к удалению Co и Cr от Ni, соответственно.

Изменение химического состава сильно влияет на параметры Уоррена-Каули некоторых пар элементов. В то время как изменение WCP для пар Co-Ni, Cr-Cr и Cr-Ni составляет всего 0,21, 0,50 и 0,51, соответственно, более значительная разница наблюдается для пар Cr-Co (0,67), Co-Co (0,82) и Ni-Ni (1,46). На Рис. 3.18(a,b) показаны гистограммы WCP атомных пар Cr-Co и Ni-Ni, соответственно, для пяти различных составов сплавов. Поскольку параметры Уоррена-



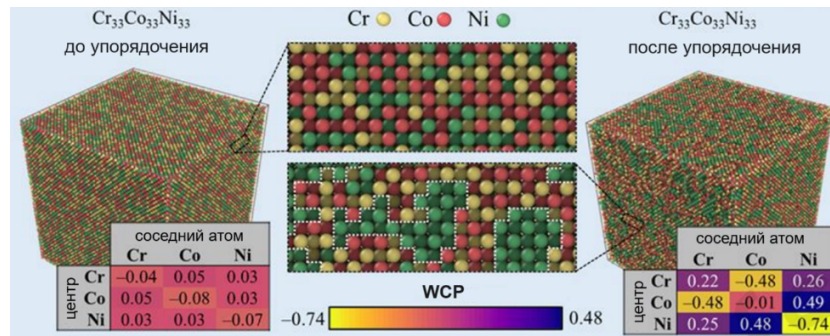


Рисунок 3.18 — Атомная конфигурация и рассчитанные параметры Уоррена-Каули (WCP) для эквиатомного сплава  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  до и после упорядочения.

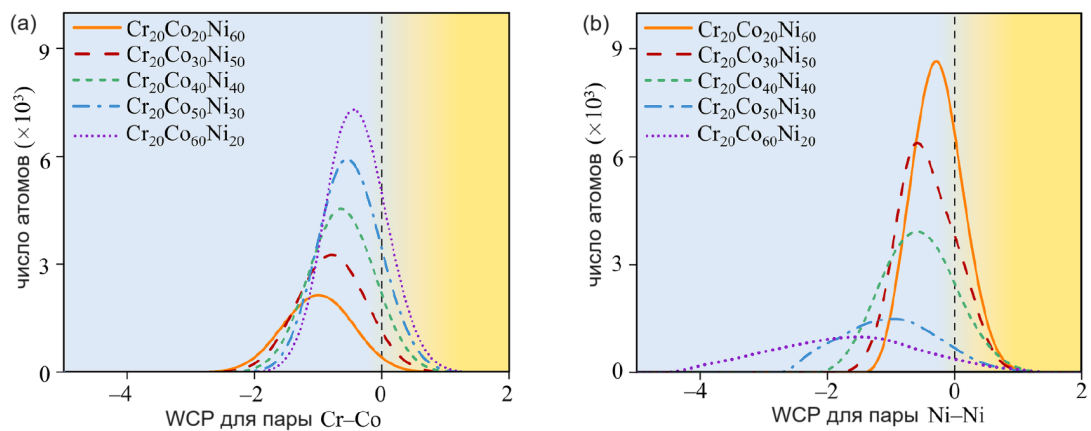


Рисунок 3.19 — Гистограммы WCP для пар атомов Cr-Co (a) и Ni-Ni (b), рассчитанные для сплавов  $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80-x}\text{Ni}_x$ , где  $(20 \leq x \leq 60)$

Каули практически не зависят от изменения содержания Cr, эти гистограммы рассчитаны для сплавов с фиксированным количеством Cr, а именно для сплавов  $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80-x}\text{Ni}_x$  ( $20 \leq x \leq 60$ ). Видно, что с увеличением содержания атомов, участвующих в кластеризации, т. е. Cr и Co для пары Cr-Co и атомов Ni для пары Ni-Ni, уменьшается тенденция к образованию этих кластеров.

Исходя из этих результатов, очевидно, что химический состав сильно влияет на упорядочение, и последнее может контролироваться путем модификации состава сплава.

Сравнительный анализ результатов, полученных при одноосном растяжении сплавов различного состава до и после упорядочения, показал, что материалы с упорядоченной структурой демонстрируют большую прочность. На Рис. 3.20(a) приведены кривые зависимости напряжения от деформации при одноосном растяжении сплавов трех различных составов:  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ ,  $\text{Cr}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{50}$  и  $\text{Cr}_{25}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{25}$ . Независимо от распределения атомов в структуре,



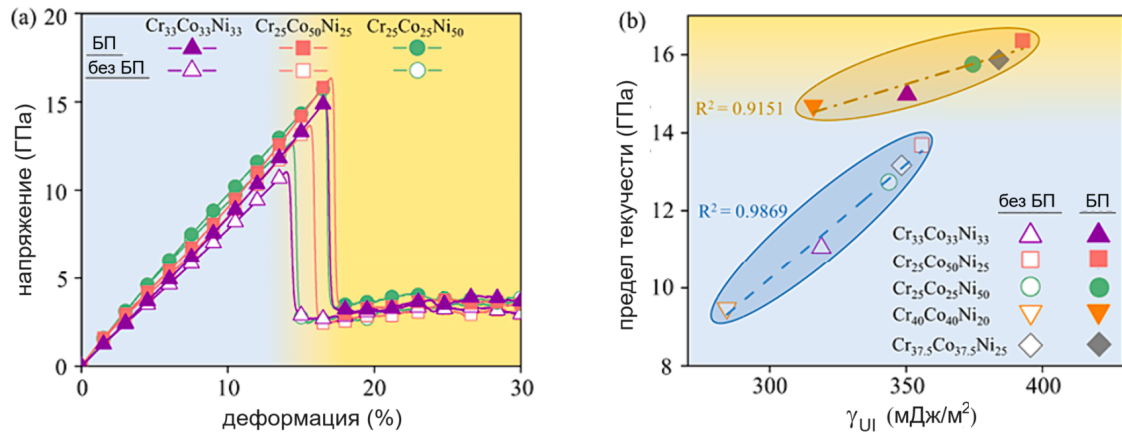


Рисунок 3.20 — Деформационное поведение сплавов Cr-Co-Ni при растяжении:

(а) кривые зависимости напряжения от деформации для Cr<sub>33</sub>Co<sub>33</sub>Ni<sub>33</sub>, Cr<sub>25</sub>Co<sub>25</sub>Ni<sub>50</sub> и Cr<sub>25</sub>Co<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub> до и после упорядочения; (b) графики зависимости предела текучести от  $\gamma_{UI}$  для исследованных сплавов.

Упорядоченные сплавы обозначены на рисунке как "БП" (от "ближний порядок"), а неупорядоченные, — "без БП"

Cr<sub>25</sub>Co<sub>50</sub>Ni<sub>25</sub> демонстрирует самый высокий предел текучести, что согласуется с результатами эксперимента, где было показано, что увеличение содержания Co способствует росту предела текучести для сплавов на основе CrCoNi [242].

На Рис. 3.20(b) видно что предел текучести сплавов почти линейно зависит от энергии образования внутреннего дефекта упаковки  $\gamma_{UI}$ , рассчитанной с помощью процедуры, описанной выше. Однако это работает только когда упорядоченные и неупорядоченные структуры рассматриваются по отдельности. Очевидно это обусловлено различием в механизме зарождения дислокаций при деформации.

Не только химический состав, но и упорядочение существенно влияет на эволюцию дислокационной структуры в процессе пластической деформации (Рис. 3.21). Повышение прочности за счет упорядочения объясняется уменьшением числа локальных минимумов  $\gamma_{UI}$  при формировании кластеров упорядоченной структуры, которое ведет к повышению напряжения течения. Кроме того, анализ структуры показал, что кластеры Ni-Ni могут задерживать скользящие дислокации. Это, наряду с присутствующими в структуре сидячими дислокациями, способствует дополнительному деформационному упрочнению.

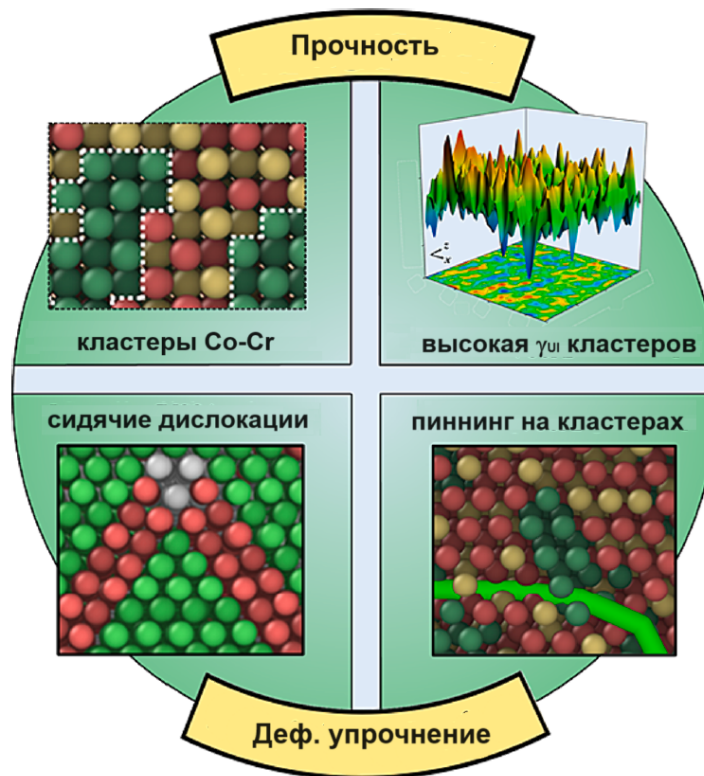


Рисунок 3.21 — Стратегии, позволяющие повысить прочность и деформационное упрочнение в сплавах Cr-Co-Ni.

Таким образом, результаты доказывают возможность контроля ближнего порядка, влияющего на прочность и деформационное упрочнение, путем химической модификации многокомпонентных сплавов.

### 3.3 Выводы по главе 3

В разделе исследовано упорядочения и формирование сегрегаций в НК ВЭСах на основе Co-Cr-Fe-Ni. Релаксация сплава CoCrFeNi приводит к сегрегации Cr и Fe в ГЗ, в то время как в ВЭСе с добавлением Al (Al(8 ат.%) - CoCrFeNi) эта процедура способствует формированию ЗГ сегрегаций Al и Fe и образованию интерметаллидных соединений  $\text{Fe}_3\text{Al}$  с решеткой  $\text{D0}_{22}$ .

Сегрегация элементов в ГЗ преимущественно диктуется степенью искажения решетки, вызванной разницей в атомных размерах составляющих элементов, а также типом ГЗ, в то время как образование кластеров  $\text{Fe}_3\text{Al}$  определяется низкой энтальпией смешения пары элементов Fe-Al.

Обнаружено, что соединения  $\text{Fe}_3\text{Al}$  имеют повышенную энергию дефекта упаковки по сравнению с рассматриваемыми ВЭСами со случайным расположением атомов. Напряжение, необходимое для зарождения частичных дислокаций Шокли в ВЭСе с такими соединениями выше, что повышает прочность НК сплава.

ЗГ сегрегации, особенно образованные атомами Al, подавляет движение ГЗ и задерживает ЗГП, стабилизируя структуру.

Анализ влияния интерметаллидных соединений  $\text{AlNi}$  в ГЗ на поведение ВЭСов в процессе сдвиговой деформации при 300 К показал, что такие частицы облегчают пластическую деформацию за счет активного ЗГП из-за аморфизации структуры вблизи границы раздела В2/ГЦК. Это приводит к снижению предела текучести сплава по сравнению с другими рассмотренными материалами.

Вычисление энергии обобщенного дефекта упаковки помогает объяснить эволюцию дефектной структуры и механизмы деформации НК ВЭСов, а также выбрать оптимальный состав сплавов с улучшенными прочностными характеристиками.

Степень упорядочения можно контролировать модификацией химического состава сплава, что важно при разработке новых НК ВЭСов. Увеличение содержания атомов, участвующих в кластеризации, подавляет тенденцию к образованию соответствующих кластеров.

## Глава 4. Вклад ГЗ и наночастиц в прочностные свойства жаропрочных НК ВЭСов

Данная глава посвящена изучению влияния сетки ГЗ и химического состава на процесс упорядочения жаропрочных НК ВЭСов. Также затрагивается вопрос влияния формирующихся нанокogerентных частиц на деформационное поведение данных НК ВЭСов. Моделирование проводится на бикристаллических и поликристаллических моделях.

### 4.1 Ближний порядок в бикристаллах ВЭСов TiNbZrV, TiNbZrTa и TiNbZrHf

#### 4.1.1 Материал исследования и процесс моделирования

Рассматриваются ВЭСы с тремя различными эквиатомными составами, а именно ZrTiNbV, ZrTiNbTa и ZrTiNbHf. Моделирование проводится для МД-модели в форме бикристалла (Рис. 4.1), заполненного примерно 50000 атомами элементов соответствующего сплава. Атомы распределены в исходном состоянии случайным образом и формируют в бикристалле ОЦК структуру. ВЭСы ZrTiNbV, ZrTiNbTa и ZrTiNbHf со случайным распределением атомов будут далее обозначаться как М1ну, М2ну и М3ну, соответственно. Размеры бикристалла составляют около  $18,0 \times 20,0 \times 2,8 \text{ нм}^3$  по осям  $x$ ,  $y$  и  $z$ , соответственно.

Для построения бикристалла применяется стандартный метод получения ГЗ с использованием решетки совпадающих узлов [245; 246]. Две низкоэнергетические симметричные ГЗ наклона  $\Sigma 3(1\bar{1}2)$  вводятся в бездефектный материал с ОЦК структурой. При этом направления  $[\bar{1}11]$ ,  $[1\bar{1}2]$  и  $[110]$  этого кристалла ориентированы вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  расчетной ячейки, соответственно. Бикристалл получается путем вращения верхней части монокристалла на  $70,53^\circ$  вокруг оси  $z$ . Одна из ГЗ расположена в центре построенного бикристалла, а вторая – на границе между его верхней и нижней гранями, перпендикулярными направле-

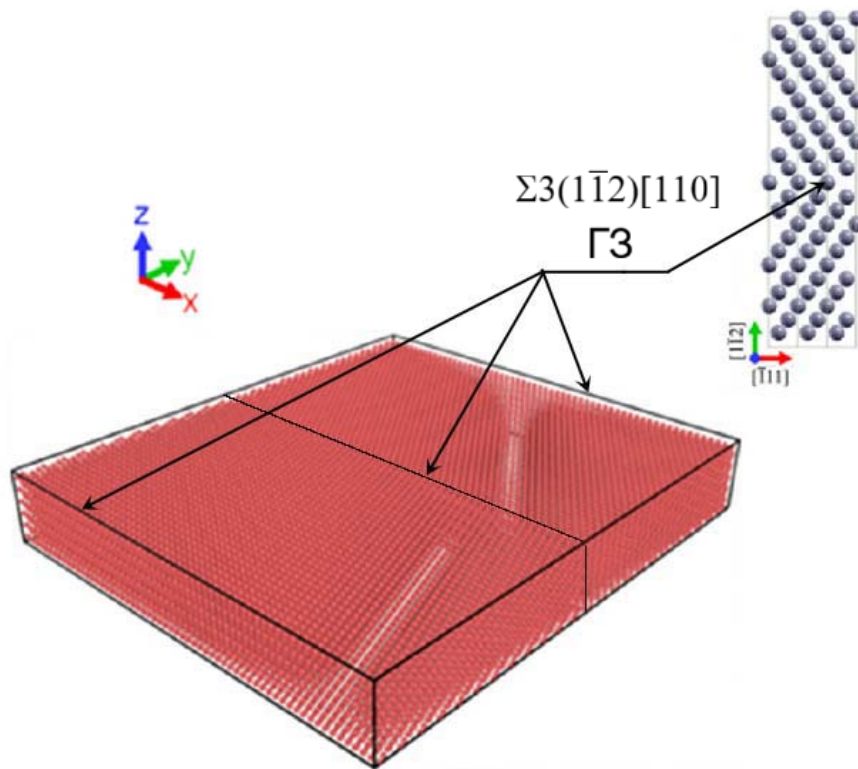


Рисунок 4.1 — Исходная конфигурация бикристалла с ГЗ наклона  $\Sigma 3(1\bar{1}2)[110]$ .

нию  $y$ , при наложении периодических граничных условий вдоль этого направления (Рис. 4.1).

Для получения релаксированной структуры исходных сплавов М1ну, М2ну и М3ну, как и в предыдущих случаях, проводится комбинированное МК/МД-моделирование. Данная процедура включает в себя одновременную перестановку атомов в соответствии с описанным выше МК-подходом (раздел 3.1.1) и МД-термализацию путем интегрирования уравнений движения Ньютона.

Перед началом моделирования энергию бикристаллов М1ну, М2ну и М3ну минимизируют методом сопряженного градиента, и далее они выдерживаются при комнатной температуре в течение 40 пс при нулевых нормальных и касательных напряжениях. Шаг по времени равен 1 фс, вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$  наложены периодические граничные условия.

Для каждой пары рассматриваемых элементов МК/МД-моделирование проводилось в течение 50 циклов, при этом выполняется в общей сложности 100000 перестановок атомов. После каждого МК-цикла выполняется процедура МД-термализации в течение 20 пс. В дальнейшем сплавы ZrTiNbV, ZrTiNbTa и

ZrTiNbHf, подвергнутые такой релаксации, будут также обозначаться как M1y, M2y и M3y, соответственно.

Последующая деформация путем растяжения проводится для бикристаллов сплавов M1ну, M2ну, M3ну, M1y, M2y и M3y при комнатной температуре (300 K) и скорости деформации  $1,0 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ . При растяжении, все компоненты напряжений, кроме  $\sigma_{yy}$ , контролируются равными нулю. Деформирование осуществляется до  $\varepsilon_{yy} = 0,20$ . Межатомные силы в ВЭСах ZrTiNbV и ZrTiNbTa описываются модифицированным многочастичным потенциалом по методу погруженного атома (МЕАМ), разработанным Нитолом с соавторами [247], а для ВЭСа ZrTiNbHf силы определяются МЕАМ-потенциалом Хуанга [248].

#### 4.1.2 Упорядочение в ВЭСах ZrTiNbV, ZrTiNbTa и ZrTiNbHf

На Рис. 4.2 приведены диаграммы значений параметра Уоррена Каули, WCP, для возможных атомных пар в релаксированных ВЭСах M1y, M2y и M3y, рассчитанных с использованием метода, описанного в разделе 3.1.1. Упорядочение при релаксации M1y приводит к образованию конгломератов или сегрегаций атомов Zr или Nb, также в структуре наблюдаются кластеры V-Ti. Однако в процессе МК/МД релаксации атомы Nb не образуют химических связей с Ti или Zr, то же наблюдается и для атомов V. Остальные атомные комбинации в этом сплаве распределены в структуре практически случайным образом. Что касается ВЭСа M2o, то для атомов Ta и Zr наблюдается сильное химическое упорядочение, однако кластеры Ta и Zr отдалены друг от друга, поскольку значение WCP для пары Ta-Zr положительно. Аналогичная тенденция прослеживается для атомных пар Ta-Ti и Nb-Zr, в то время как остальные атомные комбинации распределены в структуре случайным образом. В M3ну происходит упорядочение атомов Zr и, особенно, Nb, и, согласно рассчитанным значениям WCP, отдельные конгломераты этих элементов имеют тенденцию располагаться удаленно друг от друга. Кроме того, здесь можно обнаружить некоторую кластеризацию атомов Hf.

На Рис. 4.3 показано распределение атомов в ВЭСах M1y (a), M2y (b) и M3y (c) после циклов МК/МД релаксации. Эти структуры хорошо согласуются



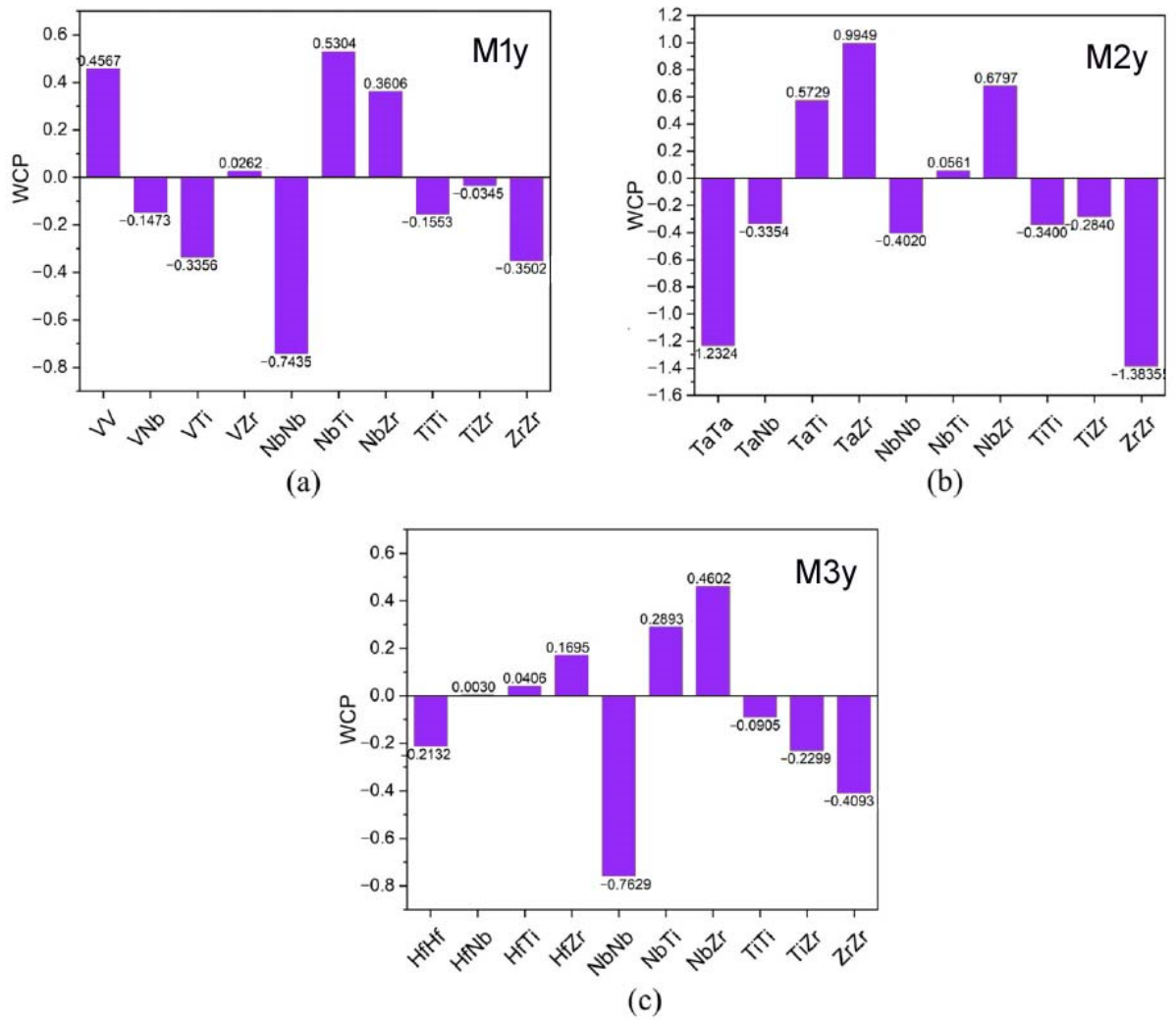


Рисунок 4.2 — Значения параметра Уоррена Каули,  $WCP$ , для различных атомных пар ВЭСов M1y (a), M2y (b) и M3y (c), полученные после 50 циклов МК/МД релаксации.

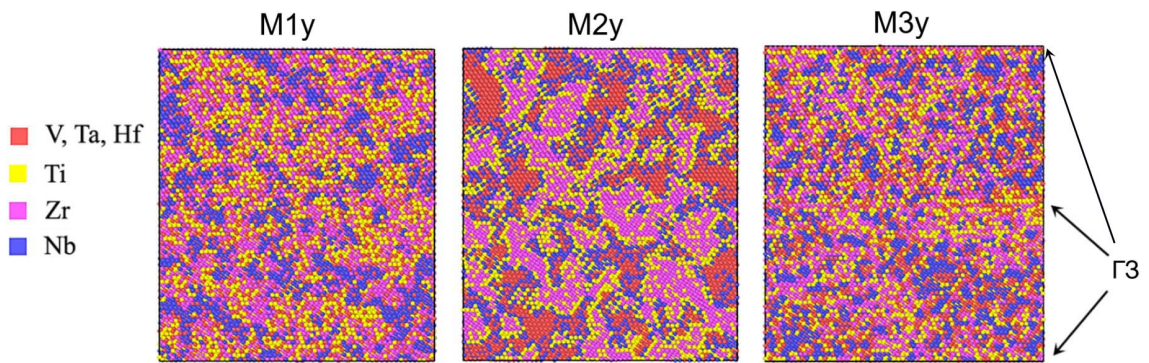


Рисунок 4.3 — Атомные структуры ВЭСов после МК/МД релаксации

ся с рассчитанными значениями WCP (Рис. 4.2). Для всех материалов наблюдается образование упорядоченных кластеров. Как M1y, так и M3y, содержат кластеры, образованные преимущественно атомами Zr или Nb; однако размер кластеров в M3y меньше. В отличие от этих двух составов, упорядоченные кластеры Nb в M2y не наблюдаются, но здесь легко обнаружить отдельные конгломераты атомов Ta или Zr. В отличие от кластеров в двух других сплавах эти структурные элементы заметно крупнее. В M1y видны также участки с упорядоченной структурой, обогащенной атомами Ti и V. Из-за низкой энергии смешения Ta и Zr к Ti и Nb, соответственно (Рис. 4.2), последние в M2y стремятся образовать межфазные сегрегации на границе кластеров Ta и Zr. На рисунке хорошо видно как ряды атомов Nb примыкают к кластерам Ta, а прослойка атомов Ti – к кластерам Zr. Важно, что в M3y, в отличие от двух других составов, наблюдается образование ЗГ сегрегаций Ti и Zr. При этом относительно нанокластеры Nb располагаются предпочтительно в зернах вдали от границ.

### 4.1.3 Влияние упорядочения на прочность

Для выявления влияния ближнего порядка на деформационное поведение рассматриваемых сплавов было проведено моделирование растяжения для релаксированных ВЭСов (M1y, M2y и M3y) и для соответствующих сплавов без предварительной МК/МД релаксации (M1ny, M2ny и M3ny). На Рис. 4.4 представлены кривые деформации, полученные при растяжении при темпера-

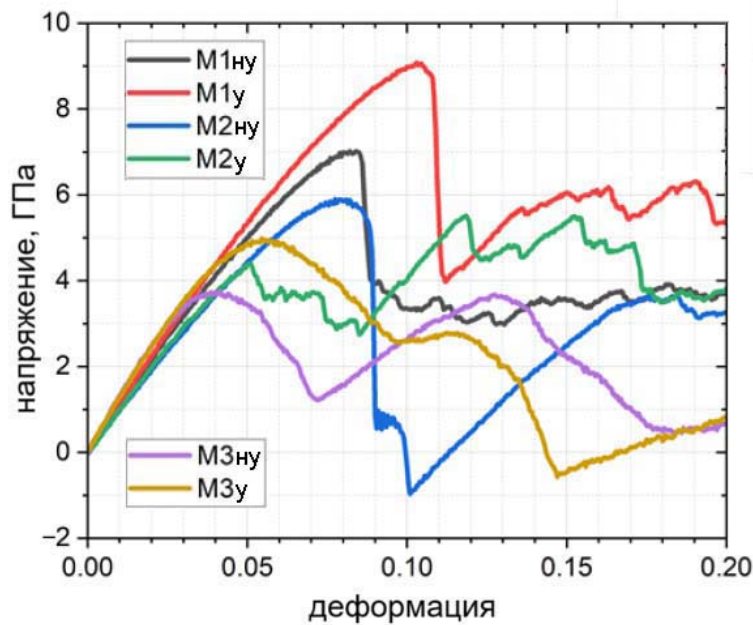


Рисунок 4.4 — Кривые деформации, полученные при растяжении сплавов.

Таблица 7 — Предел текучести,  $\sigma_y$ , и деформация текучести,  $\varepsilon_y$ , ВЭСов.

| ВЭС  | $\sigma_y$ (ГПа) | $\varepsilon_y$ |
|------|------------------|-----------------|
| M1ну | 7,019            | 0,084           |
| M1у  | 9,081            | 0,103           |
| M2ну | 5,902            | 0,078           |
| M2у  | 4,399            | 0,051           |
| M3ну | 3,561            | 0,033           |
| M3у  | 4,927            | 0,051           |

туре 300 К бикристаллов до и после МК/МД релаксации. В Таб. 7 приведены соответствующие значения предела текучести,  $\sigma_y$ , и соответствующей деформации,  $\varepsilon_y$ , ВЭСов. Видно, как химический состав, так и распределение атомов в материале существенно влияют на деформационное поведение сплавов. Если при случайном распределении атомов предел текучести сплавов уменьшается в последовательности M1ну→M2ну→M3ну, то для упорядоченных структур эта последовательность меняется на M1у→M3у→M2у. Прочность M1у и M3у выше, чем у M1ну и M3ну, соответственно, в то время как для сплава ZrTiNbTa ситуация обратная: упорядочение приводит к уменьшению предела текучести.

Чтобы понять разницу в деформационном поведении ВЭСов, далее проводится анализ эволюции структуры при растяжении упорядоченных и неупорядоченных образцов сплавов.

При растяжении как M1ну, так и M1у (Рис. 4.5) в матрице с ОЦК структурой сначала появляются случайно распределенные участки с ГЦК структурой.

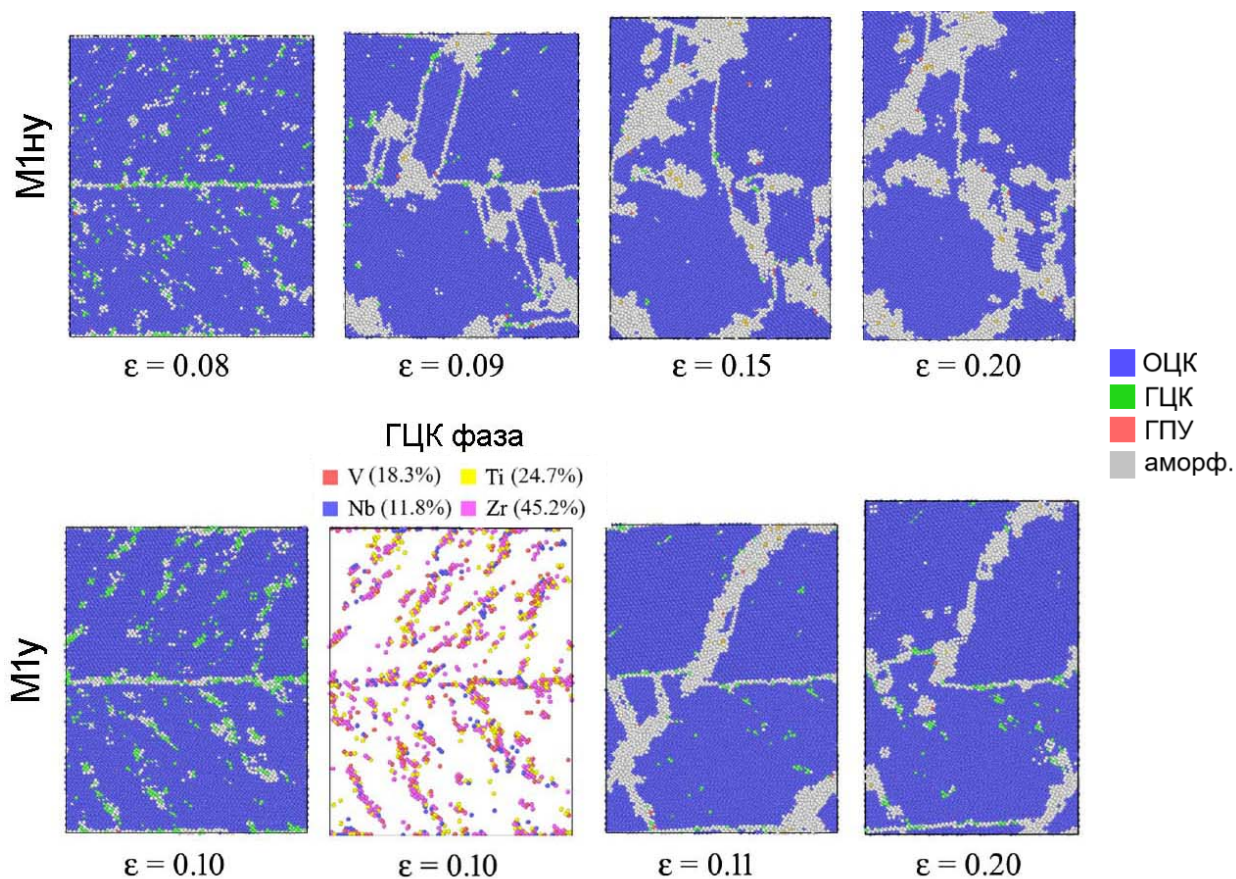


Рисунок 4.5 — Эволюция структуры при деформации бикристаллов M1nu и M1y. Атомы ОЦК, ГЦК, ГПУ и неупорядоченной структур показаны здесь синим, зеленым, красным и серым цветами, соответственно. Кроме того, в нижнем ряду рисунка, для образца M1y, деформированного на 10%, выделены атомы ГЦК фазы и указаны их процентные содержания в сплаве.



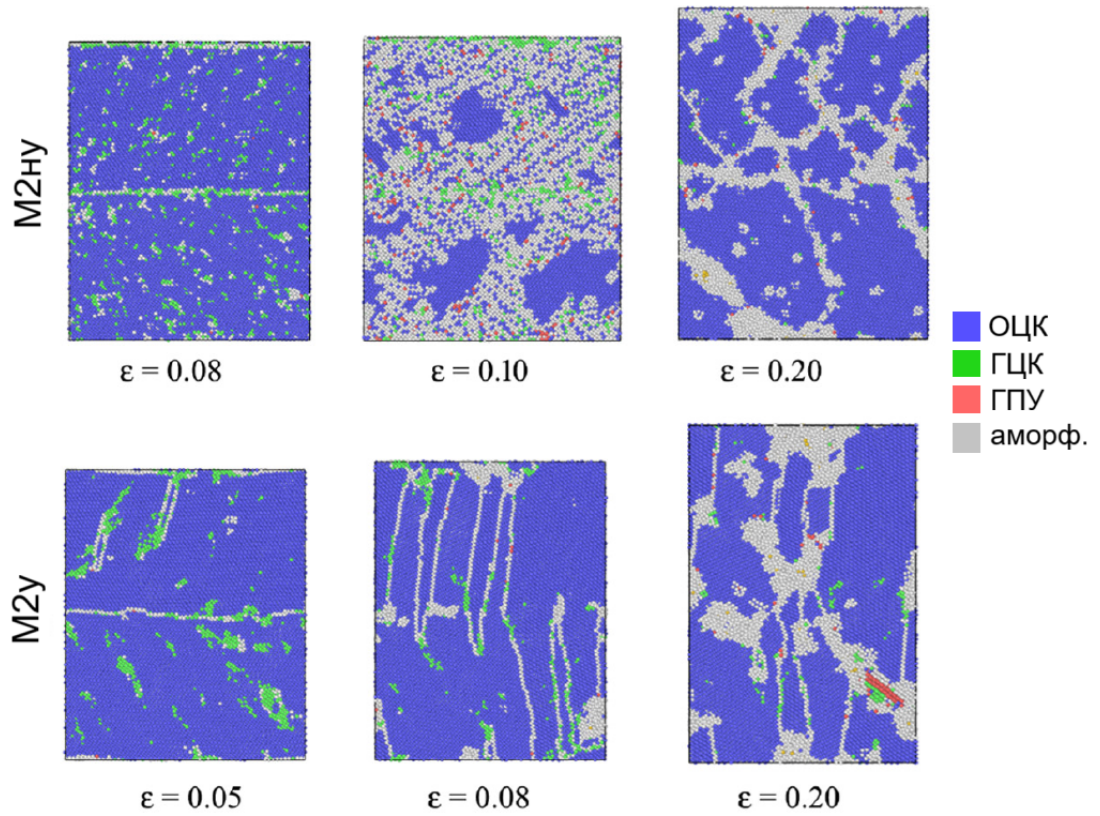


Рисунок 4.6 — Эволюция структуры при деформации бикристаллов M2ny и M2y.

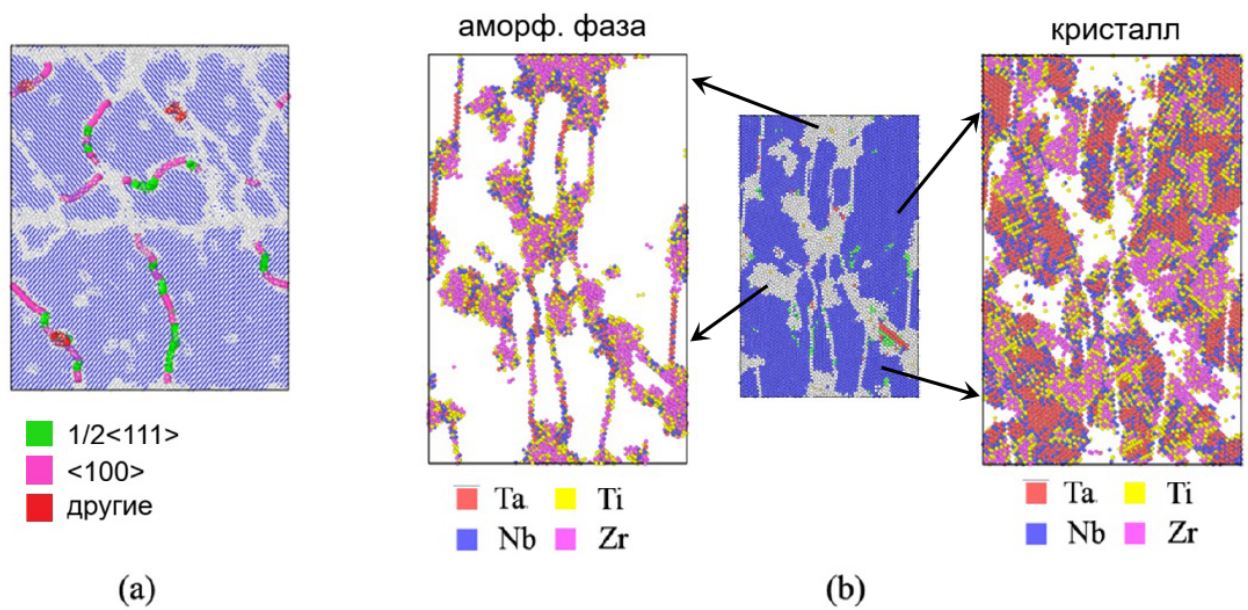


Рисунок 4.7 — (a) Дислокационная структура бикристалла M2ny при  $\varepsilon_{yy}=0,15$ ; (b) распределение атомов в аморфной и кристаллической областях в деформированном бикристалле M2y.

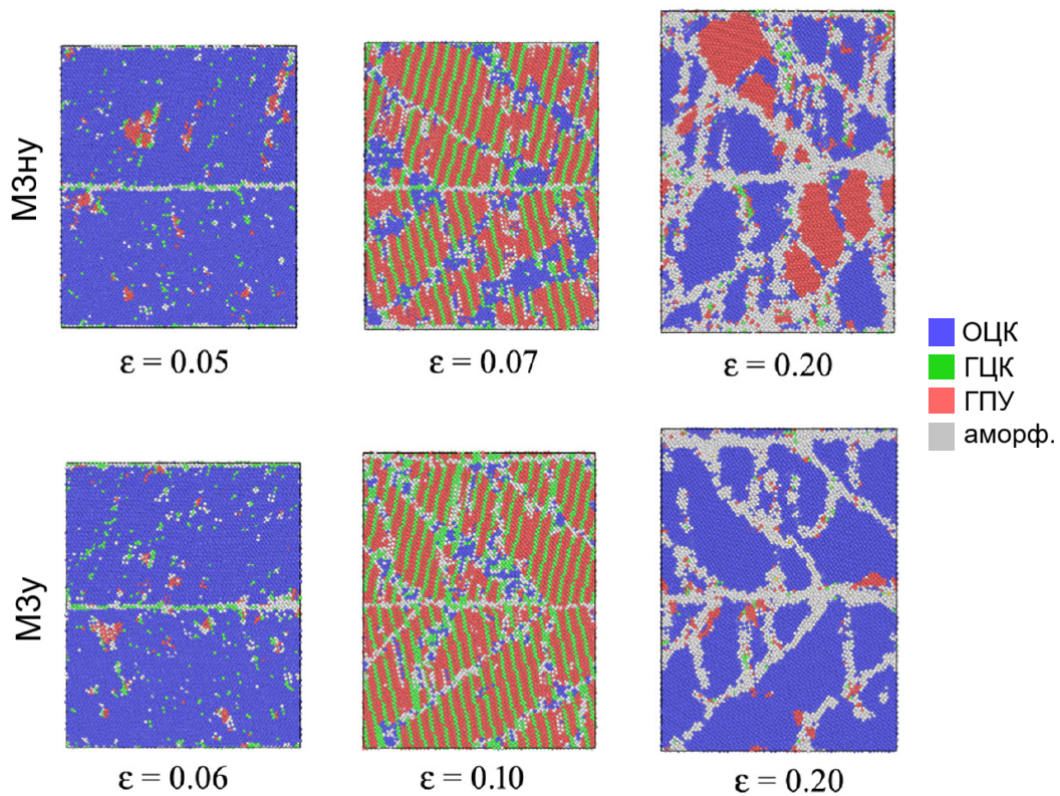


Рисунок 4.8 — Эволюция структуры при деформации бикристаллов М3ну и М3у.

Следует отметить, что в упорядоченном материале эта новая фаза формируется предпочтительно в областях, обогащенных Zr. Как видно из изображения в нижнем ряду Рис. 4.5, доля атомов Zr в ГЦК фазе составляет 45,2%. Однако при дальнейшей деформации области с ГЦК структурой в обоих сплавах исчезают, что свидетельствует о нестабильности этой фазы. Это сопровождается резким падением напряжений. Снятие напряжений в структуре М1ну происходит по механизму деформационного двойникования, в то время как в М1у образование двойников не наблюдается. Вместо этого, при повышенных напряжениях, из одной из ГЗ испускается полоса сдвига, которая проходит через весь бикристалл, пересекая вторую ГЗ, что приводит к релаксации материала (Рис. 4.4).

Ранее экспериментально было выявлено формирование деформационных двойников в некоторых тугоплавких ОЦК ВЭСах [249]. Обычно процесс двойникования в ОЦК металлах начинается с испускания из ГЗ частичных дислокаций с последующим их распространением внутрь зерен. Такие дислокации могут быть получены из полных дислокаций  $1/2[111]$ , лежащих в плоскостях 112 [250]. Следует отметить, что в данной работе некоторое количество дисло-



каций  $1/2\langle 111 \rangle$  наблюдается в областях ГЗ М1ну. Считается, что процесс двойникования может повысить пластичность. Однако нанокластеры V-Ti и Nb, по всей видимости, способны подавлять активность дислокаций и, как следствие, затруднять образование двойников в структуре М1у (Рис. 4.2(а)).

В отличие от предыдущего случая, в ZrTiNbTa механизм двойникования доминирует в случае упорядоченной структуры (Рис. 4.6). Это говорит о том, что химическая неоднородность также может способствовать образованию двойников. В начале деформации кластеры атомов Zr в М2у претерпевают фазовый переход от ОЦК фазы в ГЦК фазу. При этом первые двойники зарождаются именно в ГЦК-областях, расположенных в основном вблизи ГЗ. По мере деформации двойники становятся шире и распространяются на соседние зерна. Этот процесс сопровождается исчезновением ГЗ и заполнением структуры полосами широких двойников, ориентированных перпендикулярно плоскости  $xz$ . На более поздних стадиях деформации при растяжении наблюдается аморфизация областей обогащенных атомами Zr, в то время как твердые кластеры атомов Ta не проявляют такого поведения (Рис. 4.7(b)). Когда атомы сплава распределены случайным образом (М2ну), растягивающая нагрузка на первых этапах приводит к значительному искажению решетки. С дальнейшей деформацией активность дислокаций возрастает, что способствует повороту решетки и фрагментации исходных зерен. Границы таких фрагментов формируются преимущественно сидячими краевыми дислокациями  $\langle 100 \rangle$  и полными винтовыми дислокациями  $1/2 \langle 111 \rangle$  (Рис. 4.7(а)). Подобное деформационное поведение было ранее описано для НК ОЦК Fe в работе [251].

В ZrTiNbHf, независимо от типа распределения атомов, основным механизмом деформации является переход ОЦК фазы в ГПУ фазу, который вызван действием напряжений (Рис. 4.8). Ранее сообщалось, что добавление Hf снижает стабильность ОЦК структуры ВЭСов [252]. В данном случае деформация сплава с Hf начинается с образования дефектов упаковки. В упорядоченном сплаве М3у первые дефекты упаковки начинают распространяться из ГЗ, обогащенных атомами Ti и Zr, как упоминалось ранее, а в М3ну они формируются преимущественно внутри зерен. Дислокационный анализ показывает наличие множества частичных дислокаций Шокли  $1/6 \langle 112 \rangle$  и нескольких сидячих дислокаций Хирта  $1/3 \langle 100 \rangle$ , разделяющих домены деформированной структуры. По-видимому, кластеры Nb, беспорядочно распределенные внутри

зерен бикристалла МЗо, препятствуют зарождению дислокаций, что приводит к более высоким значениям предела текучести и деформации текучести по сравнению с МЗг (Таб. 7). Именно поэтому в МЗу первые дефекты упаковки зарождаются в областях ГЗ. Дальнейшее растягивающее нагружение приводит к переходу фрагментированных областей, заполненных дефектами упаковки, обратно в ОЦК структуру с различными кристаллографическими ориентациями. В дальнейшем такие участки могут претерпевать фазовые превращения с образованием ГПУ структуры. Однако эта фаза не является стабильной, особенно в упорядоченной структуре, в связи с чем наблюдается обратный переход от ГПУ к ОЦК.

## 4.2 Ближний порядок в НК ВЭСах системы Nb-Ta-Hf-Zr

### 4.2.1 Описание модели

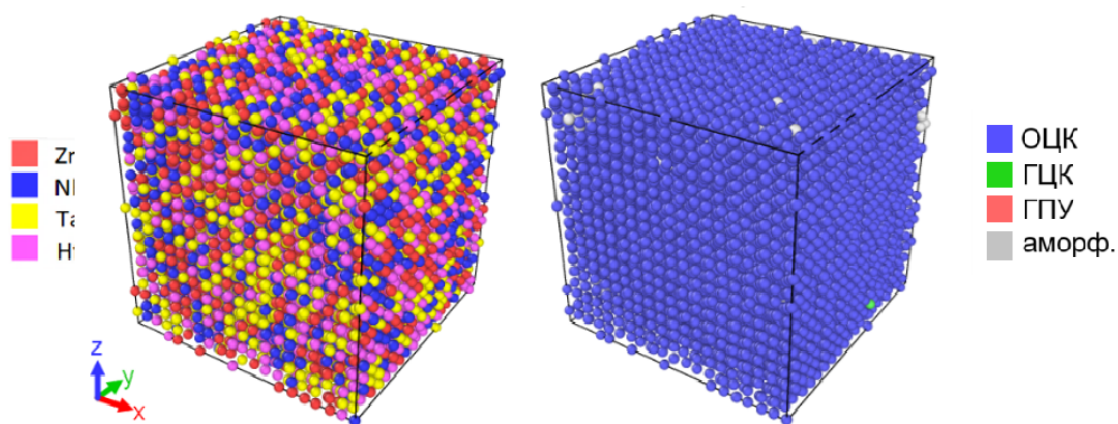
Для изучения упорядочения используются две различные расчетные ячейки кубической формы, а именно монокристаллическая модель (Рис. 4.9(a)) и поликристаллический образец с наноразмерными зернами (Рис. 4.9(b)). Монокристалл ВЭСов  $(\text{NbTa})_X\text{-Hf}_Y\text{-Zr}_Z$  ( $X=100-Y-Z$ ) включает 14000 атомов. Содержание атомов Hf и Zr в рассматриваемых сплавах может меняться от 5 ат.% до 45 ат.%, а концентрация NbTa – от 50 ат.% до 90 ат.% (т.е. от 25 ат.% и 45 ат.% для каждого типа элементов).

В случае НК модели рассматриваются четыре различных состава, а именно  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$ ,  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$ ,  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$  и  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$ . Образцы имеют размер 13 нм × 13 нм × 13 нм и включают в себя 102000 атомов.

Ближний порядок изучается как для монокристаллических, так и для НК образцов, а его влияние на деформационное поведение при растяжении рассматривается только для четырех НК сплавов различного состава. Межатомные силы в рассматриваемых материалах описываются модифицированным потенциалом по методу погруженного атома, разработанным Хуангом и др. [248].

**(a)**

монокристалл



**(b)**

НК образец

до релаксации

после релаксации

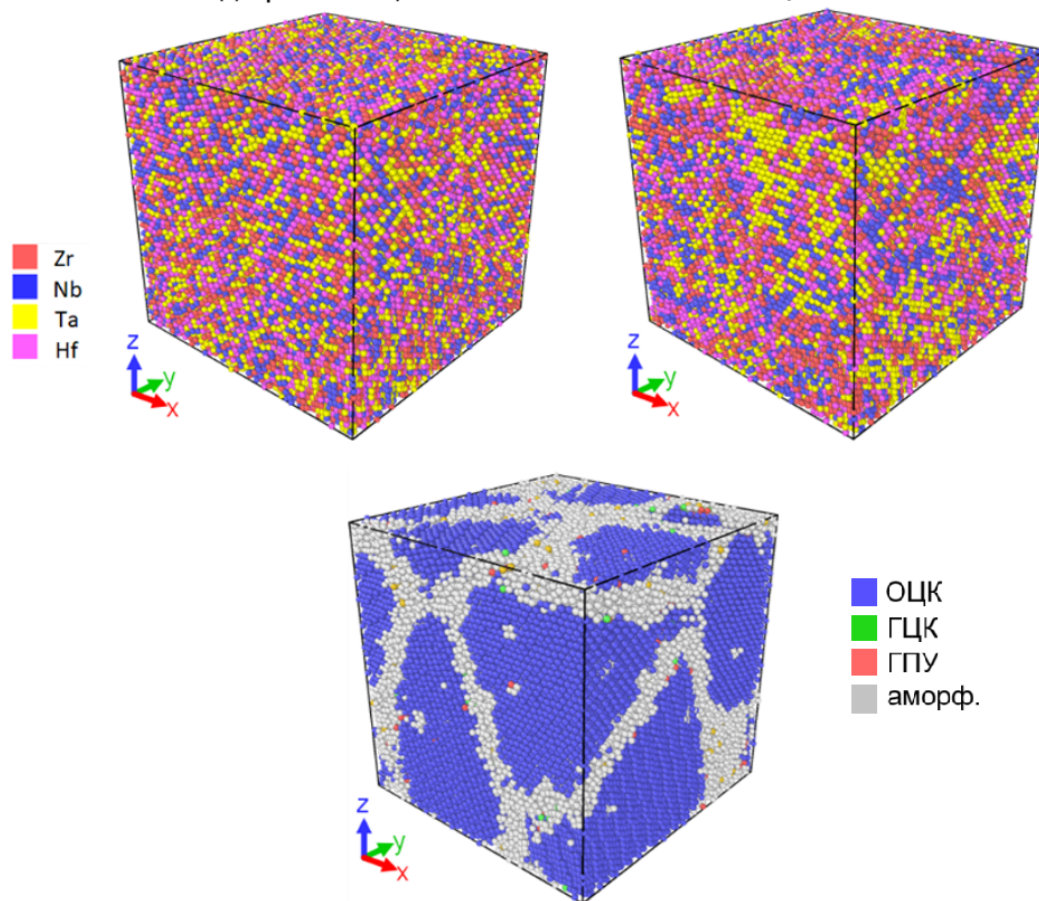


Рисунок 4.9 — (а) Слева приведена атомная структура монокристалла в исходном состоянии (пример приведен для  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$ ). Справа атомы структуры закрашены согласно анализу координации атомов. (б) Атомные структуры для НК  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$  до и после МК/МД релаксации. Снизу соответствующая структура после применения анализа координации атомов. В последнем случае серые участки наблюдаются преимущественно в области ГЗ.

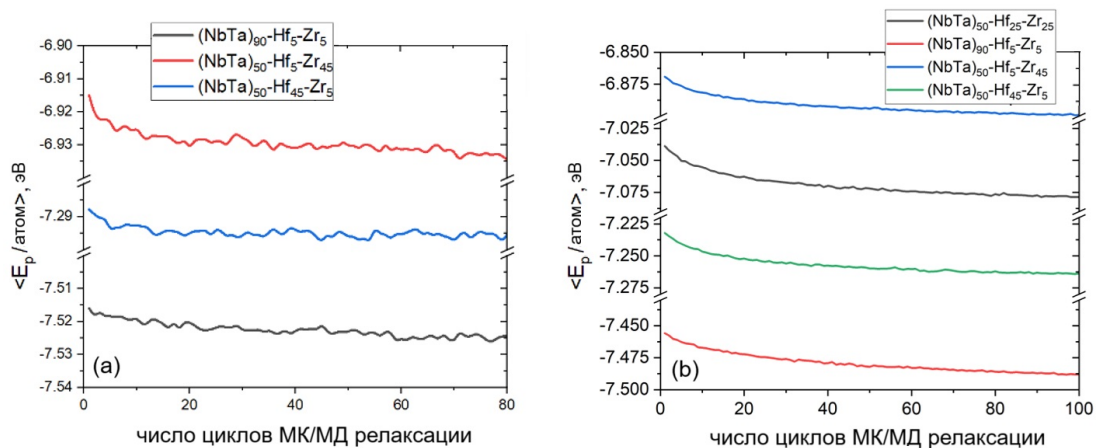


Рисунок 4.10 — Уменьшение средней потенциальной энергии на атом с циклами МК/МД релаксации для ряда монокристаллов (а) и четырех рассмотренных НК сплавов (b).

Процедура релаксации материала включает в себя одновременную перестановку атомов с использованием метода МК и МД-термализацию при 1000 К путем интегрирования классических уравнений движения Ньютона. Перед МК/МД релаксацией энергия исследуемых материалов минимизируется методом сопряженного градиента, и далее они выдерживаются в течение 50 пс при 1000 К и нулевых компонентах напряжений с применением изотермическо-изобарического ансамбля. Временной шаг моделирования 1 фс, периодические граничные условия накладываются вдоль ортогональных осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Замена атомов одного типа на атомы другого типа осуществляется с помощью процедуры, основанной на критерии Метрополиса, описанной в работе ранее.

Релаксация монокристаллического образца выполняется на протяжении 80 МК/МД циклов. Каждый цикл включает 12000 перестановок атомов, за которым следует МД-термализация в течение 5000 фс. Всего для каждого состава выполняется 960000 перестановок атомов. Как и в случае с монокристаллическими образцами, для НК образцов моделирование МК/МД релаксации проводится при температуре 1000 К, но в течение более длительного периода времени, а именно в течение 100 циклов, так как для достижения устойчивого состояния более крупного образца требуется большее количество атомных обменов (Рис. 4.10). Для каждого НК сплава в процессе релаксации выполняется 1200000 перестановок атомов. Как и в предыдущих случаях, химическое сродство между парами атомов в ВЭСах после МК/МД релаксации оценивается путем вычисления параметра Уоррена-Каули, WCP.

Последующие испытания на растяжение проводятся на образцах НК ВЭСов до МК/МД релаксации, когда атомы распределены случайным образом, и на соответствующих сплавах после релаксации. Деформация осуществляется при 1000 К до растяжения на 20%. Образцы нагружаются вдоль оси  $x$  (Рис. 4.9(b)) в изотермическо-изобарическом ансамбле со скоростью деформации  $5 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ . Периодические граничные условия накладываются вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ .

#### 4.2.2 Ближний порядок в монокристаллических и НК образцах

На Рис. 4.11 видно, что при релаксации монокристаллических образцов с помощью МК/МД моделирования атомные пары Zr-Ta, Zr-Nb, Ta-Hf, Nb-Hf не склонны к образованию химических связей друг с другом (верхние два ряда), в то время как атомы Ta и Nb демонстрируют относительно высокое химическое сродство с атомами того же типа элементов, образуя соответствующие кластеры (нижний ряд). Первый случай характеризуется положительным WCP (красный цвет), в то время как во втором случае параметр отрицательный (синий цвет). Для этих атомных пар изменение состава сплава влияет на WCP очень незначительно.

В то же время для атомных пар Zr-Zr, Hf-Hf, Zr-Hf и Nb-Ta состав существенно влияет на способность к кластеризации соответствующих атомов (Рис. 4.12(a)). Видно, что элементы в атомных парах Zr-Zr, Hf-Hf, Zr-Hf склонны к образованию химических связей друг с другом при более высоком содержании Nb и Ta. В то же время при меньшем содержании последних значение WCP для этих пар возрастает, что свидетельствует об уменьшении способности к образованию кластеров. Также хорошо видно по распределению атомов Nb и Ta на Рис. 4.12(b), что с уменьшением их доли в сплаве кластеры упорядоченной структуры NbTa образуются с большей вероятностью.

На Рис. 4.13 приведены WCP диаграммы, полученные для всех возможных пар элементов, входящих в рассматриваемые НК сплавы (Рис. 4.9(b)), а именно  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$ ,  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$ ,  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$  и  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$ , в сравнении со значениями для соответствующих монокри-



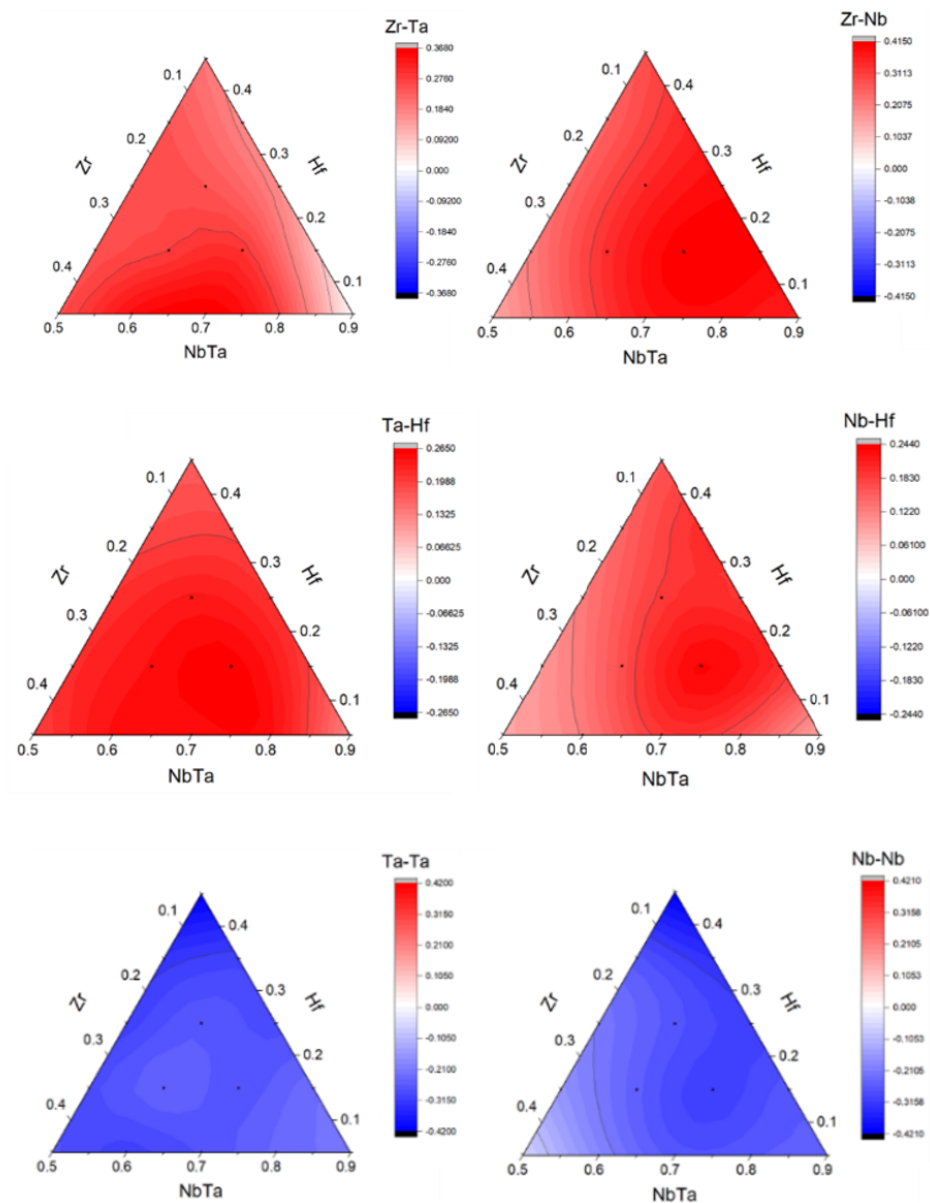
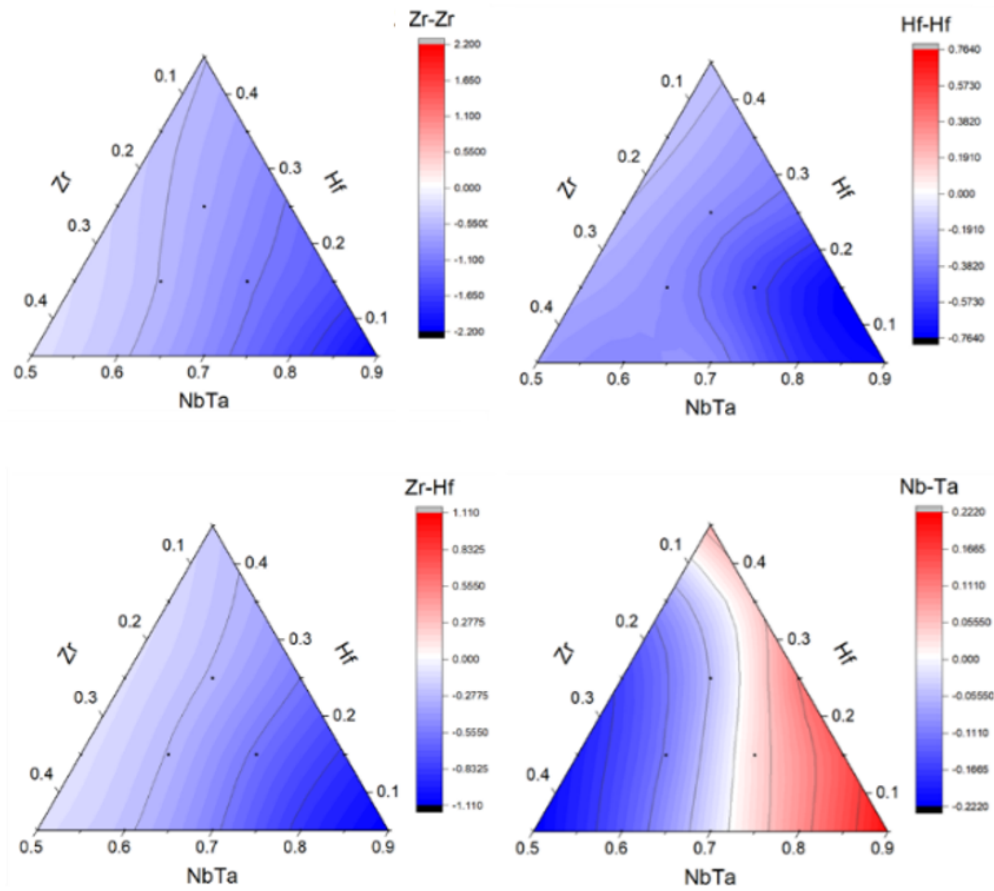
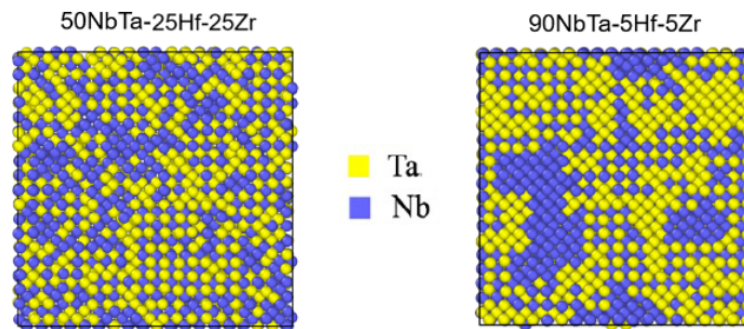


Рисунок 4.11 — WCP диаграммы для различных атомных пар монокристаллических образцов после их МК/МД релаксации в зависимости от состава.





(a)



(b)

Рисунок 4.12 — (a) WCP диаграммы для пар Zr-Zr, Hf-Hf, Zr-Hf и Nb-Ta в монокристаллических образцах после МК/МД релаксации в зависимости от состава. (b) Распределение атомов Nb (синий цвет) и Ta (желтый цвет) в ВЭСax (NbTa)<sub>50</sub>-Hf<sub>25</sub>-Zr<sub>25</sub> и (NbTa)<sub>90</sub>-Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>5</sub>.

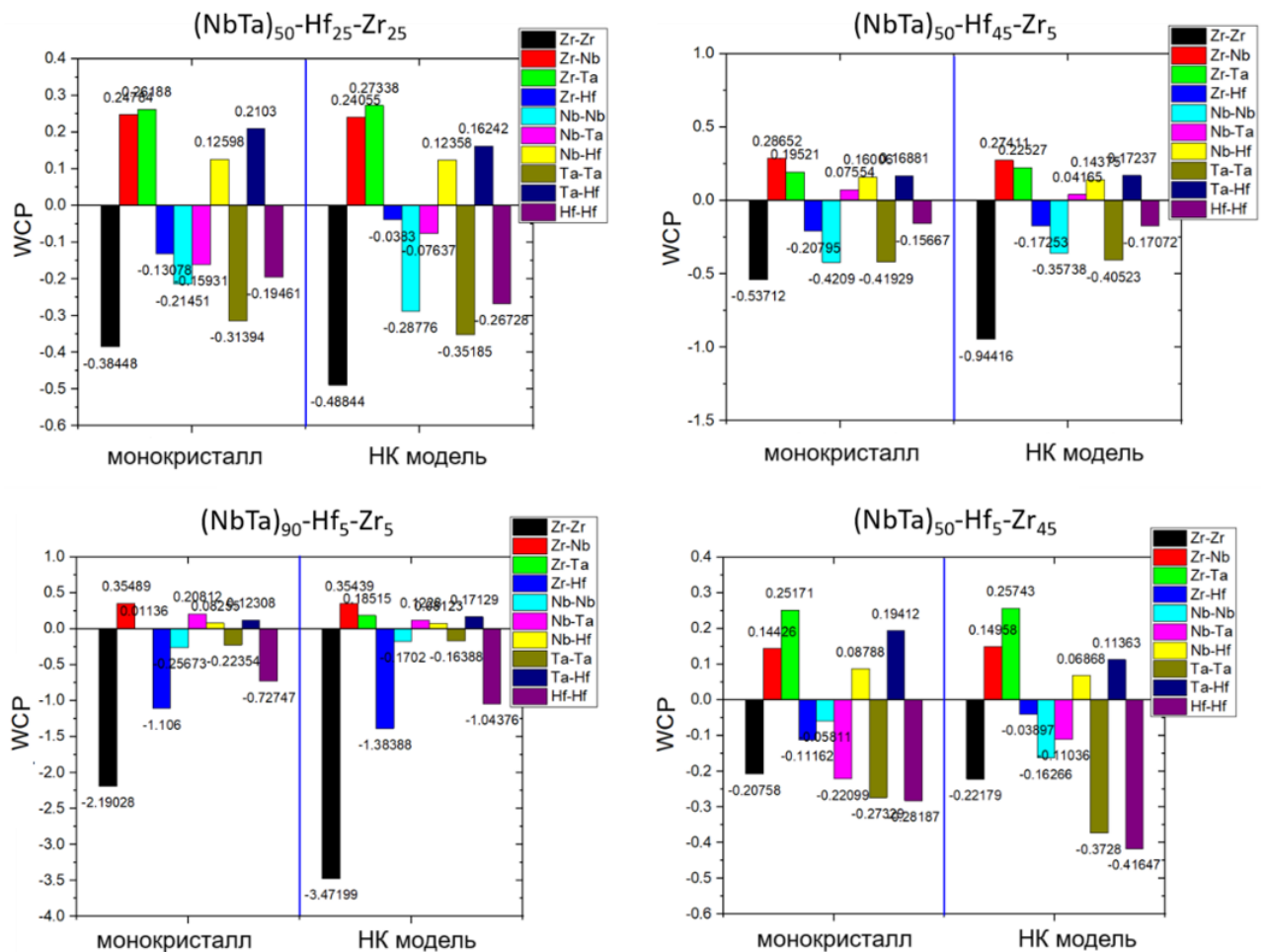


Рисунок 4.13 — WCP для монокристаллических и поликристаллических (без учета сети ГЗ) ВЭСов после МК/МД релаксации.

сталлических образцов (Рис. 4.9(а)). В случае поликристаллов значения WCP рассчитываются только для зерен, а ГЗ не учитываются. Как видно, рассчитанные параметры для некоторых атомных пар существенно отличаются в случае монокристаллических и НК образцов. Особенно это заметно в случае атомных пар Zr-Zr, Nb-Nb, Ta-Ta, Nb-Ta и Hf-Hf; значения WCP становятся более отрицательными для НК материалов. Аналогичная тенденция наблюдается и для пары Ta-Hf, для которой параметр уменьшается, но остается положительным. Очевидно, что такое различие связано с наличием в НК материалах плотной сети ГЗ.

Чтобы понять влияние сети ГЗ на упорядочение при релаксации, анализируется изменение состава внутри зерен и в областях ГЗ для четырех рассматриваемых НК сплавов во время процедуры МК/МД релаксации. На Рис. 4.14 и Рис. 4.15 приведены кривые зависимости концентрации элементов ВЭСов с циклами релаксации.

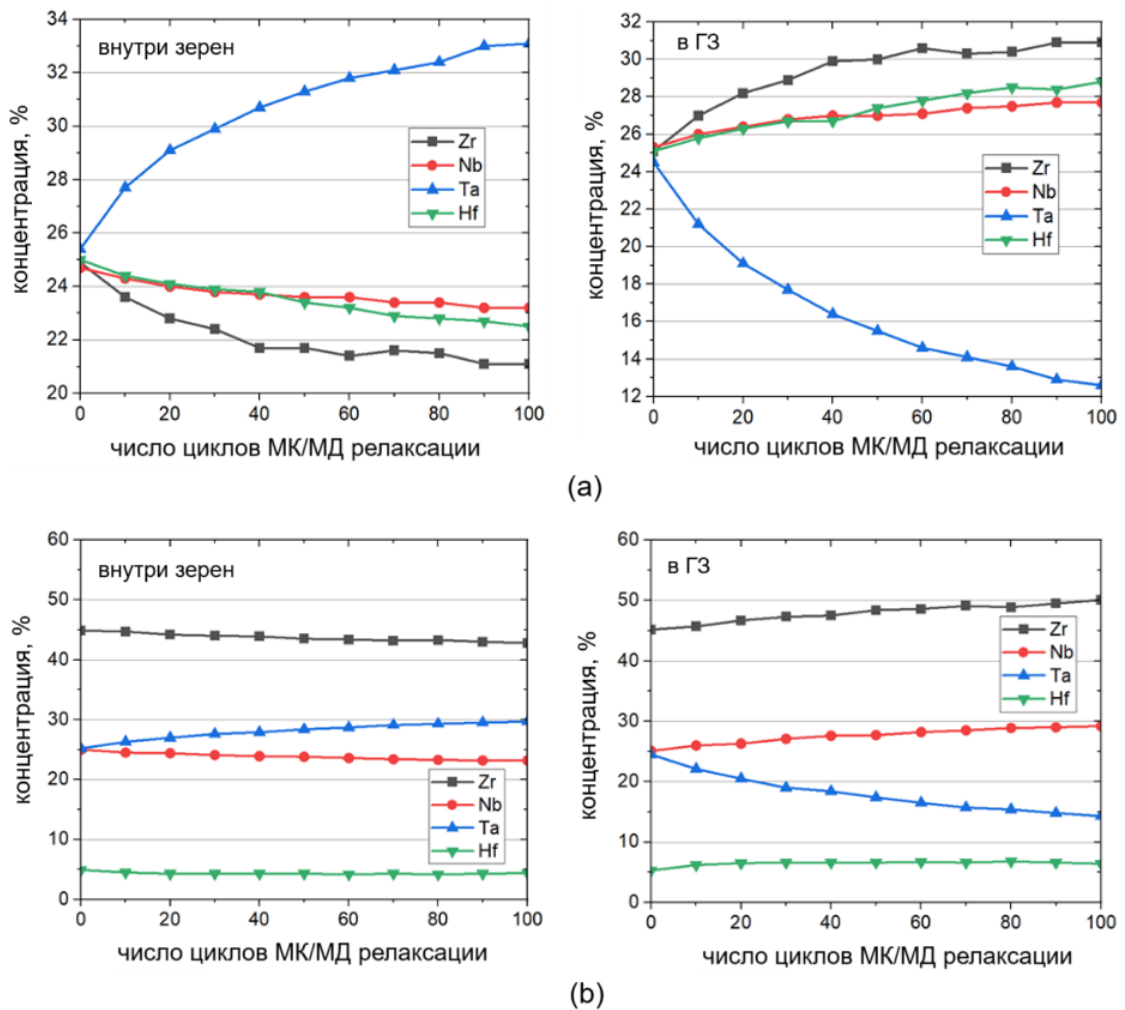


Рисунок 4.14 — Изменение химического состава ВЭСов внутри зерен и в областях ГЗ в процессе МК/МД релаксации:  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$  (a),  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$  (b).

В эквиатомном сплаве (Рис. 4.14(a)) с ростом числа циклов содержание Ta значительно увеличивается (до 33 ат.%) и уменьшается (до 12,5 ат.%) внутри зерен и в областях ГЗ, соответственно. Напротив, содержание Nb, Hf и особенно Zr постепенно возрастает вблизи ГЗ и уменьшается внутри зерен. Аналогичная тенденция для этих элементов прослеживается и в остальных сплавах, однако изменение состава до и после релаксации не столь выражено, как для эквиатомного ВЭСа (Рис. 4.14(a), Рис. 4.14(b) и Рис. 4.15). Можно сделать вывод, что процесс релаксации приводит к обеднению ГЗ атомами Ta, особенно в сплаве  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$ , при этом происходит сегрегация в ГЗ атомов Zr, Nb и Hf.

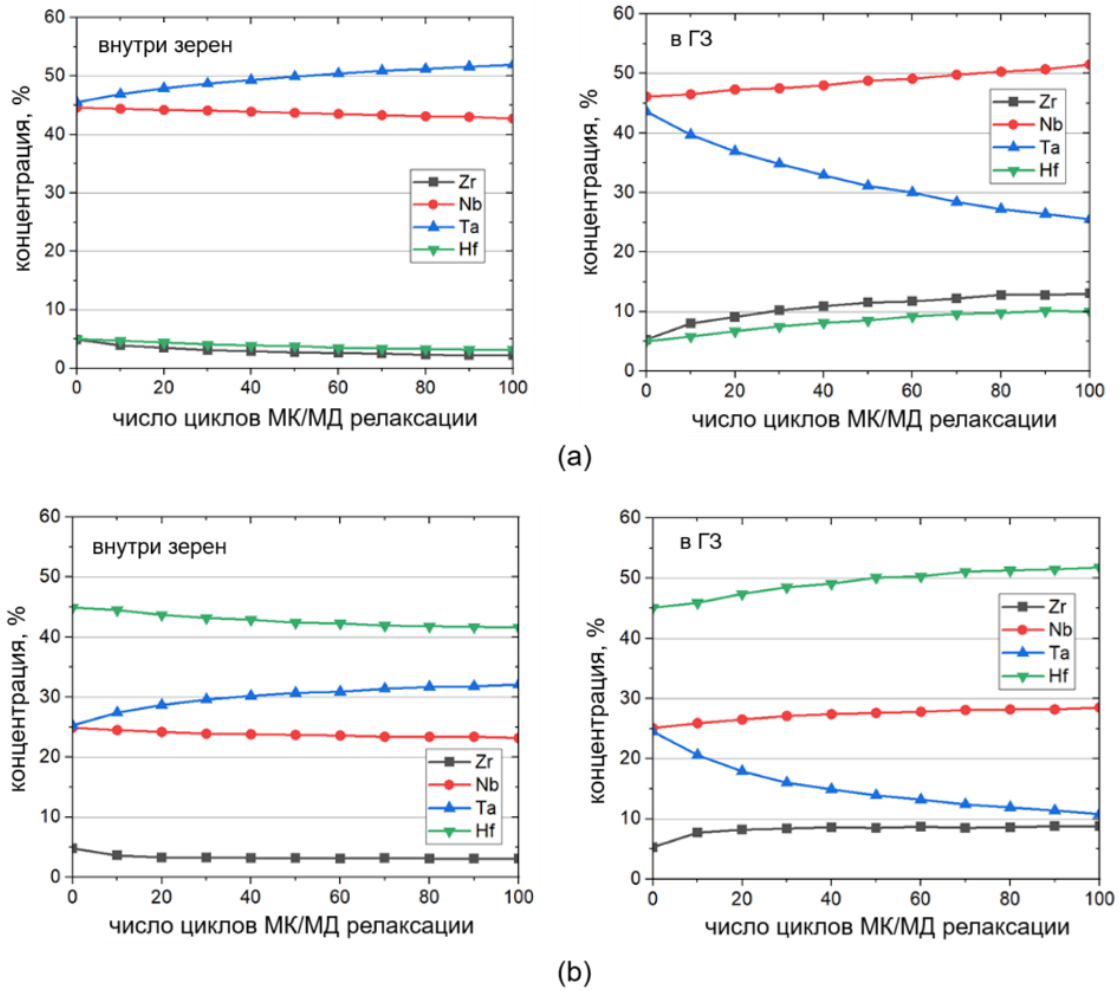


Рисунок 4.15 — Изменение химического состава ВЭСов внутри зерен и в областях ГЗ в процессе МК/МД релаксации:  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  (а),  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$  (б).

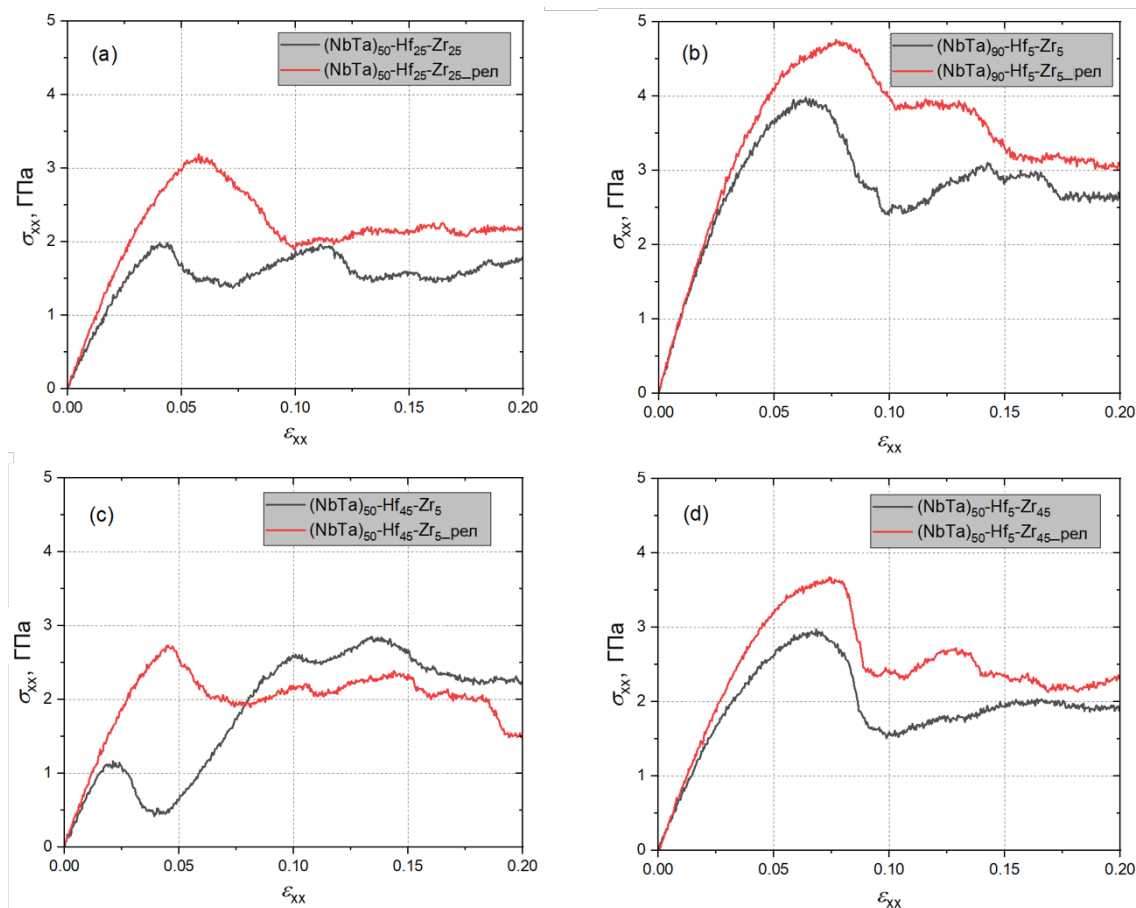


Рисунок 4.16 — Кривые деформации ВЭСов при одноосном растяжении:  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$  (a),  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  (b),  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$  (c) и  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$  (d) до и после МК/МД релаксации.

### 4.2.3 Деформационное поведение рассматриваемых НК сплавов

Далее изучается поведение НК материалов при высокотемпературном растяжении до и после МК/МД релаксации. Как видно из кривых деформации, приведенных на Рис. 4.16, для всех составов ВЭСов предел текучести после релаксации значительно превышает значения, полученные для соответствующих материалов без предварительной релаксации. Особенно это заметно для эквиатомного состава и  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$ , где содержание Hf относительно велико (Рис. 4.16(a),(c)). Однако, в отличие от других сплавов, при дальнейшей деформации  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$  напряжения в нерелаксированном материале становятся выше.

В Таб. 8 представлены результаты испытаний на растяжение, а именно предел текучести и соответствующие значения деформации для НК спла-

Таблица 8 — Предел текучести  $\sigma_y$  и соответствующая деформация  $\varepsilon_y$  при растяжении НК ВЭСов.

|                  | M1    | M1P   | M2    | M2P   | M3    | M3P   | M4    | M4P   |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\sigma_y$ (ГПа) | 1,978 | 3,190 | 3,946 | 4,711 | 1,121 | 2,701 | 2,945 | 3,668 |
| $\varepsilon_y$  | 0,040 | 0,058 | 0,061 | 0,076 | 0,019 | 0,045 | 0,066 | 0,075 |

вов до и после релаксации. С целью сокращения, сплавы (NbTa)<sub>50</sub>-Hf<sub>25</sub>-Zr<sub>25</sub>, (NbTa)<sub>90</sub>-Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>5</sub>, (NbTa)<sub>50</sub>-Hf<sub>45</sub>-Zr<sub>5</sub> и (NbTa)<sub>50</sub>-Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>45</sub> в таблице обозначены как M1, M2, M3 и M4, соответственно, а для релаксированных ВЭСов на конце добавлена буква P. Как видно, среди рассмотренных сплавов (NbTa)<sub>90</sub>-Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>5</sub>, подвергнутый релаксации путем перестановки атомов, демонстрирует самый высокий предел текучести, в то время как нерелаксированный (NbTa)<sub>50</sub>-Hf<sub>45</sub>-Zr<sub>5</sub>, наоборот, обладает самым низким пределом текучести.

Деформационное упрочнение отражает способность материала упрочняться в ответ на пластическую деформацию, когда он деформируется за пределом текучести. На Рис. 4.17 приведена зависимость скорости деформационного упрочнения от деформации при растяжении НК ВЭСов. Упрочнение материала наблюдается, когда кривые находятся выше синих пунктирных линий, которые соответствуют нулевой скорости деформационного упрочнения, но без учета первого резкого спада с положительных значений. Видно, что скорость упрочнения нерелаксированного сплава (NbTa)<sub>50</sub>-Hf<sub>45</sub>-Zr<sub>5</sub> (черная линия) является самой высокой среди рассматриваемых материалов и достигает 46,16 ГПа. Однако после МК/МД релаксации она значительно уменьшается, и упрочнение начинается только вблизи  $\varepsilon_{xx}=0,07$ . Аналогичное поведение наблюдается и для эквиатомного сплава, однако скорость деформационного упрочнения в случае нерелаксированного сплава не достигает такого высокого значения, максимальное значение лишь 15,64 ГПа. Что касается (NbTa)<sub>90</sub>-Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>5</sub>, то, в отличие от нерелаксированного материала, упрочнение сплава после МК/МД релаксации практически не наблюдается. Единственный состав, в котором скорость деформационного упрочнения упорядоченного сплава немного выше, чем у соответствующего сплава без предварительной релаксации — это (NbTa)<sub>50</sub>-Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>45</sub>. При  $\varepsilon_{xx}=0,12$  она достигает 19,44 ГПа, но упрочнение происходит только в относительно коротком интервале деформаций.



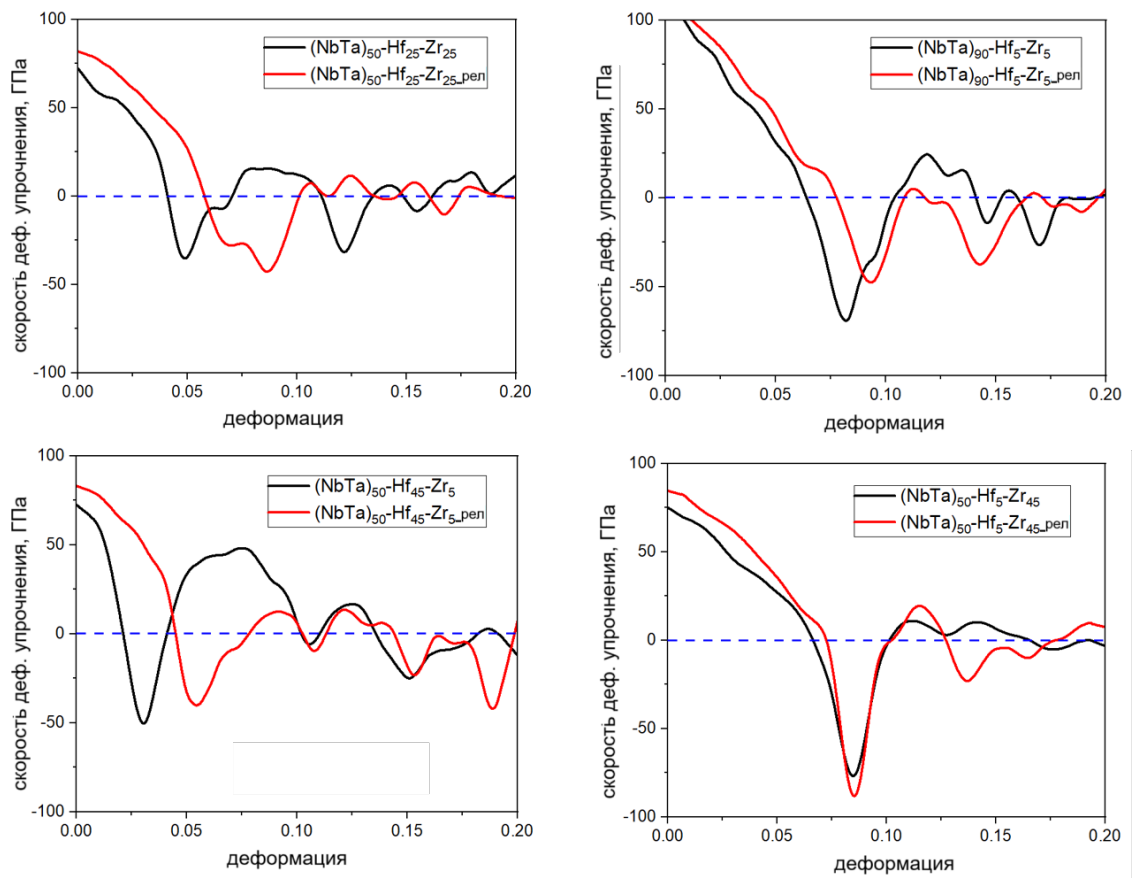


Рисунок 4.17 — Зависимость скорости деформационного упрочнения от степени деформации.

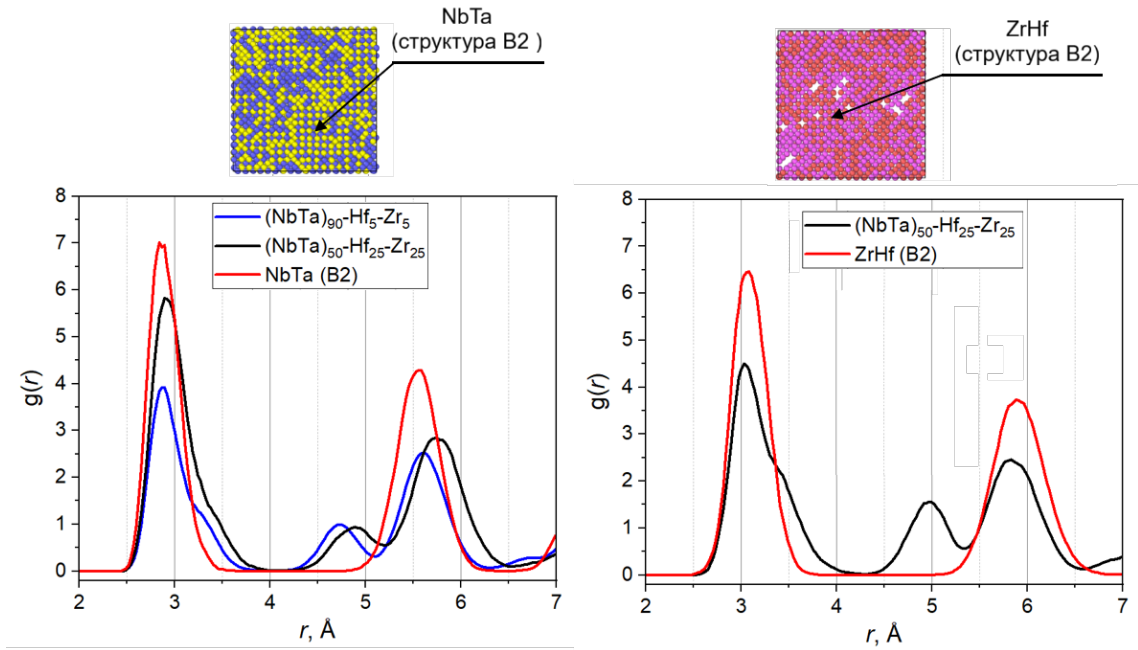


Рисунок 4.18 — ФРР для атомных пар Nb-Ta (слева) и Zr-Hf (справа) в ВЭСах, атомы которых распределены случайным образом, в сравнении с ФРР соединений NbTa и ZrHf, имеющих сверхструктуру B2.

#### 4.2.4 Влияние ГЗ на упорядочение в ВЭСах

На Рис. 4.13 видно, что значения WCP для пары Nb-Ta сплавов  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$  и  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  существенно различаются; при меньшем содержании Nb и Ta параметр уменьшается. Этот вывод согласуется с заключением, сделанным в работе ранее. Тенденция к образованию упорядоченных кластеров возрастает с уменьшением содержания элементов, образующих такие кластеры. Полученные результаты показывают, что атомы Nb и Ta, а также Zr и Hf склонны к образованию упорядоченных кластеров с B2 сверхструктурой.

ФРР для атомных пар Nb-Ta и Zr-Hf релаксированных монокристаллов ВЭСов  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  и  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$  были сопоставлены с ФРР монокристаллов соединений NbTa и ZrHf, имеющих B2 структуру (Рис. 4.18). Несмотря на более высокое содержание Nb и Ta в ВЭСе  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$ , интенсивность пика в положении  $r=5,6 \text{ \AA}$ , обусловленного наличием решетки B2, ниже, чем в случае эквиатомного сплава. Это подтверждает, что с уменьшением содержания элемента его склонность к формированию соответствующей упорядоченной структуры возрастает.

Таким образом, сеть ГЗ существенно влияет на распределение элементов в сплавах и, как следствие, на химический состав внутри зерен. Анализ химического состава показывает, что в процессе МК/МД релаксации атомы Zr, Nb и Hf сегрегируют в ГЗ, в то время как Ta предпочитает оставаться внутри зерен. Атомный радиус Hf является самым большим среди составляющих сплав элементов, и чтобы уменьшить искажение решетки, вызванное присутствием больших атомов, они стремятся занять позиции в областях ГЗ, имеющих свободный объем. В то же время химическое сродство Ta к другим элементам, особенно к Hf и Zr, очень низкое, тогда как Hf и Zr легко образуют химические связи друг с другом (Рис. 4.13). Это приводит к обеднению ГЗ атомами Ta и обогащению их другими элементами (Рис. 4.14 и Рис. 4.15).

Обогащение зерен атомами Ta приводит к увеличению параметра WCP атомной пары Nb-Ta по сравнению с соответствующим значением для монокристаллов, в то время как для атомных пар Nb-Nb, Zr-Zr и Hf-Hf ситуация противоположная (Рис. 4.13). Среди НК сплавов значения WCP пар атомов Nb-Ta и Zr-Hf более отрицательны в случае ВЭСов  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$  (-0,11036) и  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  (-3,4720), соответственно. Из-за некоторого уменьшения содержания Zr и Hf внутри зерен при МК/МД релаксации сплава  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$ , химическое сродство между ними становится несколько выше, чем в монокристалле. Наряду с когерентными В2-соединениями NbTa и ZrHf, в релаксированных сплавах можно обнаружить также некоторые наноразмерные ОЦК конгломераты, состоящие исключительно из атомов Zr, Nb, Ta или Hf.

Рассчитанные параметры решетки для В2-соединений ZrHf и NbTa при 1000 К составляют 3,570 Å и 3,352 Å, соответственно, а для эквиатомного ВЭСа со случайным распределением атомов – 3,487 Å. В отличие от NbTa, решетка ZrHf, а также области ОЦК структуры, обогащенные Zr или Hf, не стабильны при деформации и легко переходят в ФСС и ГПУ фазы.

#### 4.2.5 Механизмы деформации НК ВЭСов

Согласно Рис. 4.19, где приведены изображения деформированных структур НК ВЭСов, и из анализа фазового состава (Рис. 4.20), в процессе рас-

тяжения при 1000 К материалы с более высоким содержанием Hf, а именно  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$  и  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$ , претерпевают превращение из ОЦК фазы в ГПУ фазу. Можно сделать вывод, что деформационно-индуцированный фазовый переход является в этих сплавах основным механизмом деформации. Для этих материалов, а также для  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$ , особенно для упорядоченного, также можно обнаружить области ГЦК фазы.

Согласно анализу эволюции фазового состава, для релаксированного сплава  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$  фазовый переход от ОЦК к ГЦК и ГПУ начинается при  $\varepsilon_{xx} \approx 0,015$ , в то время как для соответствующего нерелаксированного сплава и эквиатомного, подвергнутого МК/МД релаксации путем перестановки атомов, он происходит только при  $\varepsilon_{xx} \approx 0,04$ . Добавление Hf снижает стабильность ОЦК структуры в многокомпонентных сплавах, что было показано выше, а также упоминается в литературе, например, в [252]. Это объясняет низкое значение предела текучести для этих ВЭСов по сравнению с другими исследованными НК сплавами (Таб. 8). Однако в случае эквиатомного сплава с упорядоченной структурой фазовое превращение практически не наблюдается (Рис. 4.19 и Рис. 4.20). Изменение химического состава внутри зерен тормозит процесс фазового перехода; количество Hf внутри зерен уменьшается, а содержание Ta значительно увеличивается (Рис. 4.14 и Рис. 4.15). Такие элементы, как Nb и Ta, являются хорошими стабилизаторами ОЦК структуры [253], и было показано ранее в работе. При растяжении доля неупорядоченной структуры постепенно увеличивается во всех сплавах, однако для  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$ , где процесс аккомодации происходит преимущественно через фазовый переход, это не столь выражено. Процесс деформации в остальных рассмотренных материалах сопровождается скольжением дислокаций, образованием двойников и полос сдвига (Рис. 4.19).

На Рис. 4.21 представлены результаты анализа эволюции дислокационной структуры. Общая длина дислокаций для ВЭСа  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$ , независимо от наличия предварительной МК/МД релаксации, растет с увеличением степени деформации. Фазовый переход в ВЭСе сопровождается образованием дислокаций, предпочтительно частичных дислокаций Шокли  $1/6 < 112 >$  и дислокаций Хирта  $1/3 < 100 >$  в ГЦК фазе и дислокаций  $1/3 < 1\bar{1}00 >$  в ГПУ структуре. Наклон кривых показывает, что накопление дислокаций в нерелаксированном сплаве происходит быстрее и начинается при меньшем значении де-

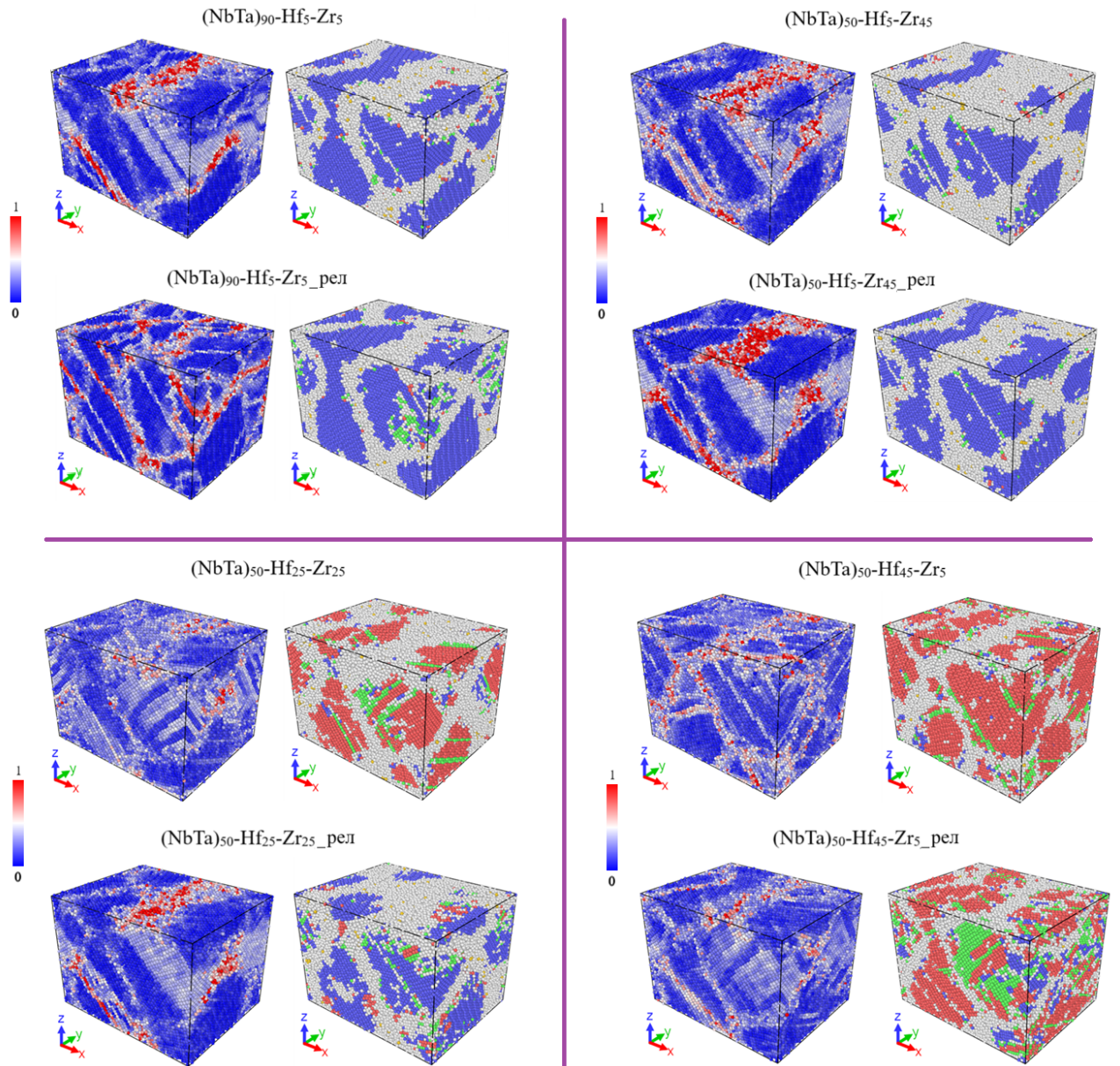


Рисунок 4.19 — Атомная структура ВЭСов, окрашенная согласно анализу координации атомов (справа), и соответствующее распределение сдвиговой деформации Фон-Мизеса (слева) при  $\varepsilon_{xx}=0,2$ . В первом случае, синие и зеленые атомы соответствуют ОЦК- и ГЦК-фазам, соответственно. Структура ГПУ показана красными атомами, а серые атомы соответствуют неупорядоченным областям ГЗ и другим дефектам решетки.



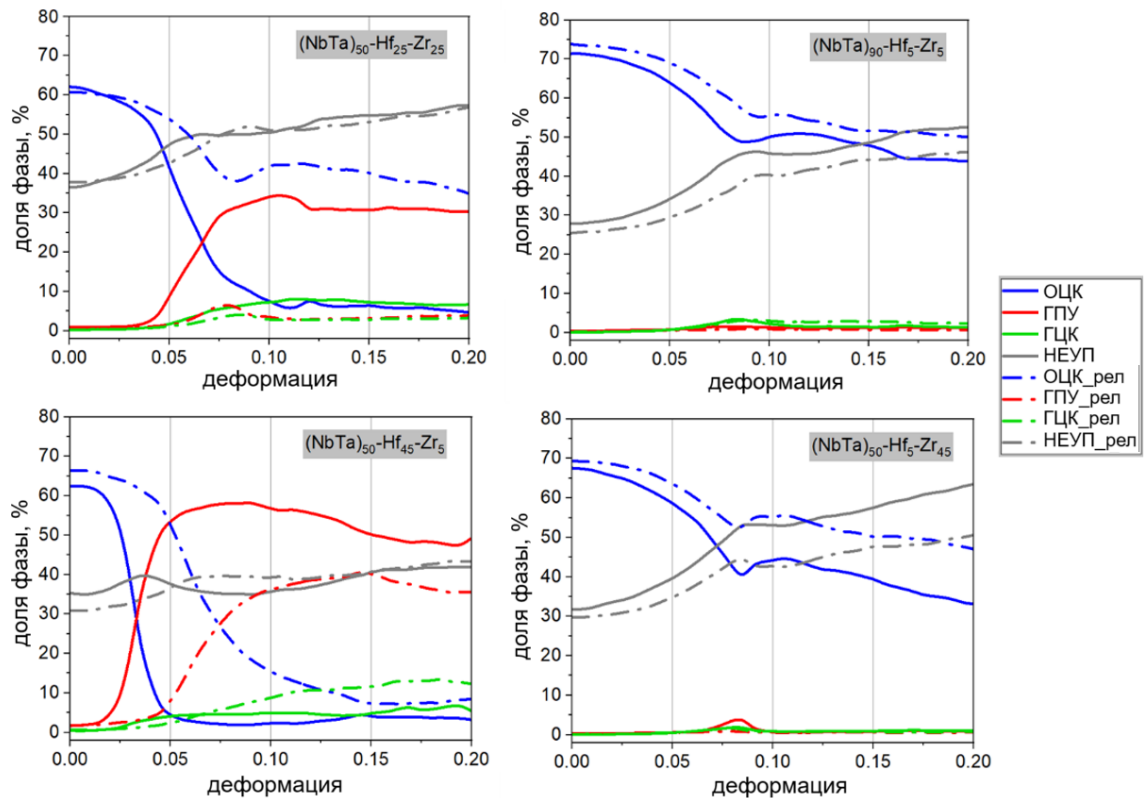


Рисунок 4.20 — Изменение доли фаз в ВЭСах в процессе деформации при 1000 К.

формации. Этим объясняется высокая скорость деформационного упрочнения (Рис. 4.17) и значительно более высокое значение предела текучести (Таб. 8) по сравнению с соответствующим упорядоченным сплавом. В случае эквиатомного состава заметное накопление дислокаций происходит только для сплава без предварительной МК/МД релаксации. Полученные результаты доказывают, что ближний порядок в ВЭСах замедляет генерацию дислокаций и, как следствие, снижает скорость деформационного упрочнения.

Что касается остальных составов, с меньшим содержанием Hf, то для них увеличение плотности дислокаций практически незаметно (Рис. 4.21). Хотя общая длина дислокаций почти не меняется при растяжении, в деформированных структурах можно обнаружить некоторые сегменты полных винтовых дислокаций  $1/2\langle 111 \rangle$ . Считается, что дефекты упаковки и деформационные двойники в ОЦК сплавах образуются в результате скольжения частичных дислокаций  $1/3\langle 111 \rangle$ ,  $1/6\langle 111 \rangle$  и  $1/2\langle 111 \rangle$ , которые могут быть образованы из полных дислокаций  $1/2\{112\}\langle 111 \rangle$  путем их диссоциации [250].

Ранее было показано, что химическая неоднородность ВЭСов может снижать локальную энергию дефекта упаковки и, как следствие, приводить к сни-



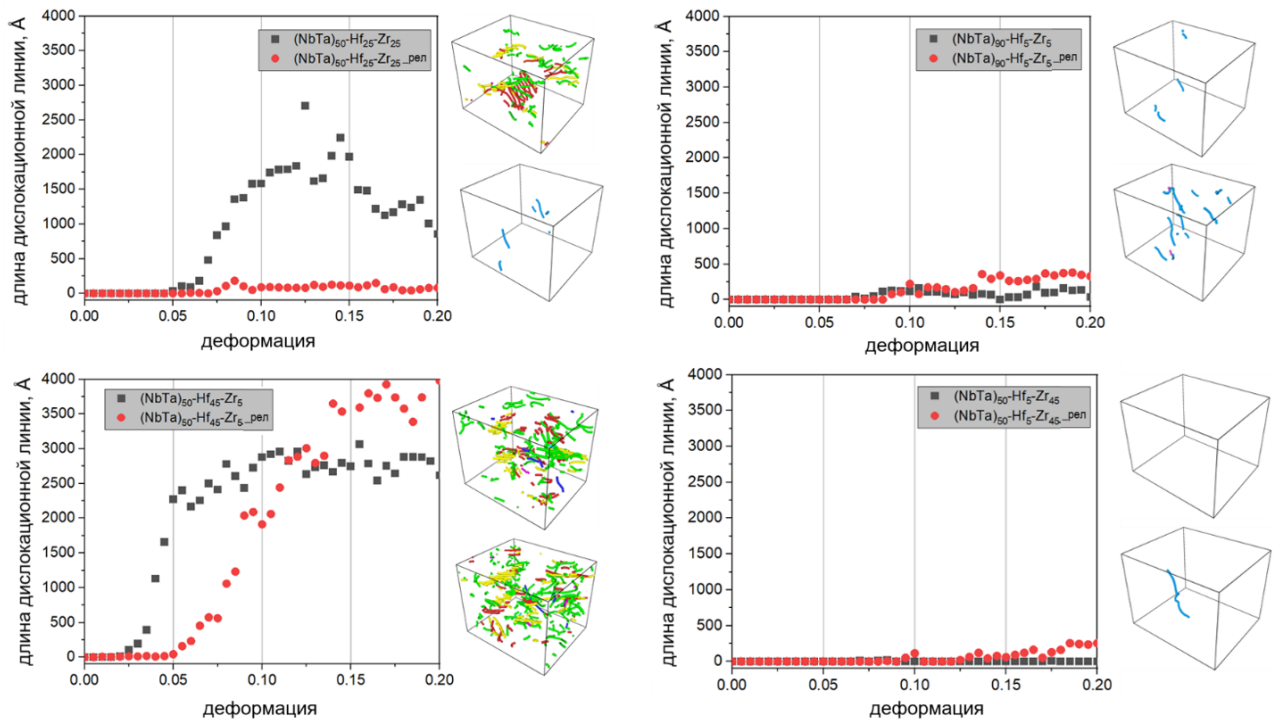


Рисунок 4.21 — Зависимость общей длины дислокационной линии от деформации. Соответствующие дислокационные структуры при  $\varepsilon_{xx}=0,15$  для ВЭСов до (сверху) и после МК/МД релаксации (внизу) показаны в правой части каждой панели.

жению предела текучести. Однако Nb и Ta являются отличными стабилизаторами ОЦК структуры, и очевидно, что высокое содержание этих элементов приводит к увеличению энергии дефекта упаковки и повышению предела текучести (Таб. 8). Однако не до конца ясно, как именно упорядочение влияет на прочность рассматриваемых ВЭСов.

#### 4.2.6 Влияние когерентных наночастиц на деформационное поведение ВЭСов $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$ и $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$

Учитывая химические составы рассматриваемых сплавов, доля упорядоченных частиц  $\text{ZrHf}$  в материалах будет невелика, и, кроме того, такие кластеры не стабильны и претерпевают фазовый переход В2 в ГЦК на ранних стадиях деформации. Это означает, что они не способны повысить предел текучести. Поэтому дальнейший анализ посвящен изучению влияния на деформационное

поведение ВЭСов, включающих когерентные стабильные нанокластеры NbTa со структурой В2.

Для этого одноосному растяжению подвергаются монокристаллы с небольшим содержанием Hf, а именно  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  и  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$ , с внедренной в них когерентной частицей NbTa (Рис. 4.22). Размеры образцов составляют  $21 \times 14 \times 14 \text{ нм}^3$ , а диаметр сферической частицы равен 6 нм. Отметим, что атомы в матрице, окружающей частицы, распределены случайным образом. Используются те же условия растяжения, а именно температура, скорость деформации, направление нагружения и граничные условия, что и в случае деформации НК сплавов.

Результаты расчета объемной упругой деформации, приходящейся на атом, до растяжения образцов указывают на то, что из-за существенного несовпадения параметров решетки частицы NbTa и ОЦК матрицы сплава  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$  на их границе должны возникать упругие напряжения. Во втором случае, параметры решеток матрицы и частицы очень близки, поэтому упругие деформации близки к нулю и распределены однородно.

При растяжении монокристалла  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$  когерентная частица NbTa испытывает более высокие напряжения, чем матрица сплава. Это снижает локальные внутренние напряжения в матрице, таким образом обеспечивая упрочнение за счет передачи напряжений от матрицы частице. Это доказывает, что накопление внутренних напряжений в когерентной частице способно сдерживать релаксацию напряжений в матрице путем пластической деформации. Положительное влияние когерентных наночастиц В2 недавно экспериментально наблюдали Сони и другие [9]. Они обнаружили, что частицы В2 в тугоплавком ОЦК сплаве  $\text{Al}_{0,5}\text{NbTa}_{0,8}\text{Ti}_{1,5}\text{V}_{0,2}\text{Zr}$  могут обеспечить высокий предел текучести. Механизм такого упрочнения был также описан с помощью МД моделирования в работе [134]. Однако для сплава  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  это явление не наблюдается (Рис. 4.22). Это можно объяснить различием в прочности матриц, окружающих когерентные частицы.

В Таб. 9 приведены модули упругости, рассчитанные для четырех монокристаллов сплавов, в структуре которых атомы распределены случайным образом. Видно, что  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  характеризуется очень высоким модулем Юнга 264,952 ГПа, тогда как для  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$  он существенно ниже (167,468 ГПа). Поэтому при растяжении последнего частицы NbTa могут ис-

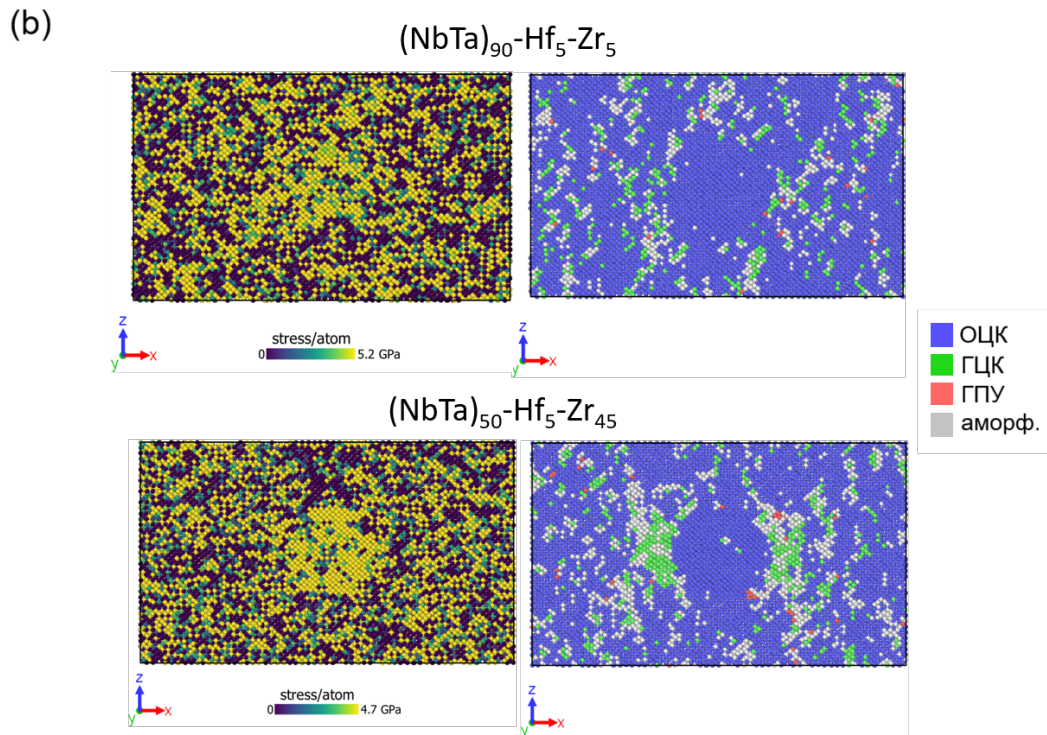
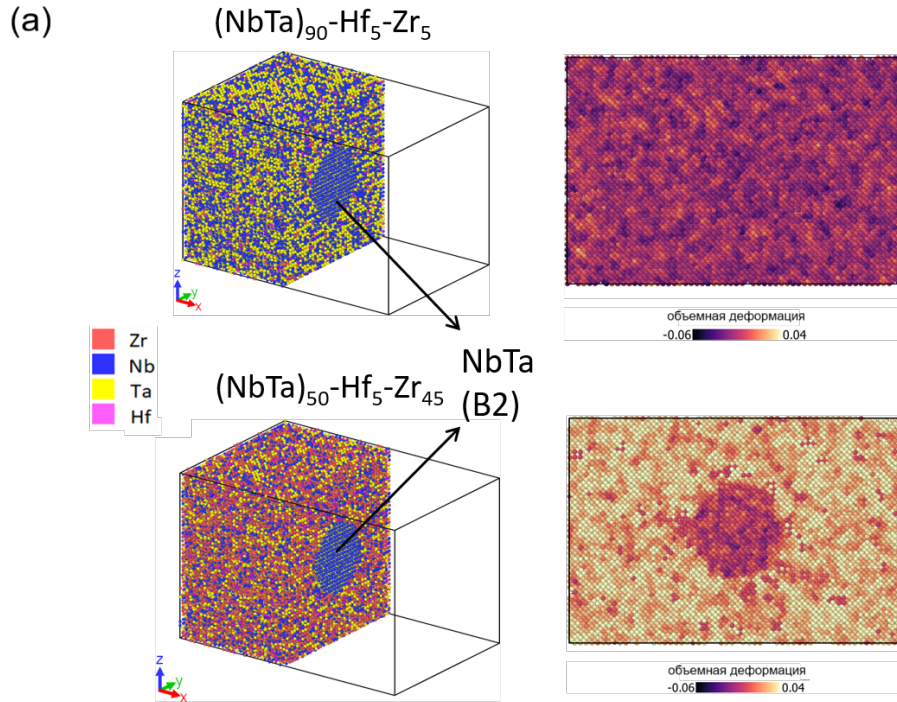


Рисунок 4.22 — (a) МД модели монокристаллов  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  (сверху) и  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$  (снизу) со сферической B2-частицей NbTa в центре, для визуализации которой изображения образцов приведены в срезе. Справа показано распределение объемной упругой деформации на атом при  $\varepsilon_{xx}=0,00$ .

На (b) приведено распределение напряжений на атом (слева) и анализ координации атомов в  $xz$ -слоях толщиной  $20 \text{ \AA}$  при  $\varepsilon_{xx}=0,08$ .

Таблица 9 — Константы упругости, модуль объемной упругости,  $B$ , модуль Юнга,  $E$ , и коэффициент Пуассона,  $\nu$ , монокристаллов ВЭСов со случайным распределением атомов.

|  | $B$ , ГПа | $C_{11}$ , ГПа | $C_{12}$ , ГПа | $C_{44}$ , ГПа | $E$ , ГПа | $\nu$ |
|--|-----------|----------------|----------------|----------------|-----------|-------|
| (NbTa) <sub>50</sub> -Hf <sub>25</sub> -Zr <sub>25</sub> | 113,928   | 219,285        | 61,778         | 81,18          | 192,127   | 0,217 |
| (NbTa) <sub>90</sub> -Hf <sub>5</sub> -Zr <sub>5</sub>   | 165,179   | 308,977        | 94,207         | 83,485         | 264,952   | 0,230 |
| (NbTa) <sub>50</sub> -Hf <sub>5</sub> -Zr <sub>45</sub>  | 106,474   | 196,699        | 61,421         | 74,106         | 167,468   | 0,238 |
| (NbTa) <sub>50</sub> -Hf <sub>45</sub> -Zr <sub>5</sub>  | 120,757   | 221,561        | 70,548         | 84,392         | 187,484   | 0,242 |

пытывают более высокие напряжения по сравнению с окружающей матрицей, укрепляя материал более эффективно, чем в случае с очень прочным сплавом (NbTa)<sub>90</sub>-Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>5</sub>.

Сплав с высоким содержанием атомов Zr демонстрирует, что снятие напряжения происходит сначала через формирование ГЦК фазы и зарождение дефектов упаковки на границе раздела частица-матрица (Рис. 4.22). Ранее также сообщалось, что области, обогащенные Zr, могут способствовать переходу ОЦК в ГЦК, что в то же время сопровождается зарождением частичных дислокаций. Этим можно объяснить увеличение скорости деформационного упрочнения релаксированного НК сплава (NbTa)<sub>50</sub>-Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>45</sub> после  $\varepsilon_{xx}=0,10$  по сравнению с нерелаксированным ВЭСом (Рис. 4.17). По-видимому в сплаве (NbTa)<sub>90</sub>-Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>5</sub>, помимо самой частицы NbTa, из-за очень незначительного несоответствия параметров решетки ОЦК матрицы и частицы, граница раздела между ними также не может является местом зарождения дислокаций. Это, в свою очередь, приводит к снижению скорости деформационного упрочнения в (NbTa)<sub>90</sub>-Hf<sub>5</sub>-Zr<sub>5</sub> (Рис. 4.17).

### 4.3 Выводы по главе 4

С помощью МД и МК моделирования проанализировано влияние химического упорядочения на холодную (300 K) деформацию жаропрочных эквивалентных ВЭСов ZrTiNbV, ZrTiNbTa и ZrTiNbHf в процессе их одноосного растяжения. Ближний порядок существенно влияет на зависимость напряжения от деформации. Выяснилось, что упорядоченные кластеры Nb и V-Ti в ZrTiNbV

могут подавлять скольжение дислокаций и образование двойников, тем самым повышая предел текучести, в то время как в том же сплаве без предварительной релаксации преобладает механизм двойникования. Среди рассмотренных ВЭСов наибольшим пределом текучести и деформацией текучести обладает упорядоченный  $\text{ZrTiNbV}$ .

Для  $\text{ZrTiNbTa}$  выявлена обратная ситуация. Здесь механизм двойникования доминирует в ГЭА  $\text{ZrTiNbTa}$  с упорядоченной структурой. Это объясняется отсутствием кластеров Nb и тем, что относительно большие участки структуры, обогащенные атомами Zr, облегчают зарождение дислокаций и двойников. В нерелаксированном материале, где атомы распределены беспорядочно, пластическая деформация происходит преимущественно через фрагментацию зерен, что наблюдается при более высоких напряжениях.

Образование дефекта упаковки с последующим фазовым переходом, вызванным напряжениями, является основным механизмом деформации  $\text{ZrTiNbHf}$  независимо от распределения атомов. Однако кластеры Nb в релаксированном сплаве способны несколько задерживать образование дефектов упаковки внутри зерен. Поэтому первые дислокации и дефекты упаковки в таких сплавах зарождаются в областях ГЗ, обедненных атомами Nb.

Изучено влияние химического состава и сети ГЗ на упорядочение в НК ВЭСах системы (NbTa)-Hf-Zr. Выявлено, что, увеличивая содержание элементов, образующих упорядоченные кластеры в процессе МК/МД релаксации, имитирующей диффузию, можно уменьшить химическое сродство между этими элементами и снизить склонность к кластеризации.

В целом, разнотипные элементы атомных пар Zr-Ta, Zr-Nb, Ta-Hf, Nb-Hf не образуют химических связей при релаксации сплава и стремятся удалиться друг от друга, в то время как атомы того же типа, а именно Zr-Zr, Ta-Ta, Nb-Nb и Hf-Hf, демонстрируют противоположное поведение. В результате релаксации химическое сродство между Zr и Hf и между Nb и Ta приводит к образованию когерентных кластеров со структурой B2.

Плотная сеть ГЗ влияет на распределение элементов при релаксации НК сплавов; атомы Zr, Nb и Hf сегрегируют в ГЗ, в то время как Ta предпочитает оставаться внутри зерен. Это изменяет состав сплавов внутри зерен, что, в свою очередь, влияет на процесс упорядочения.

Ближний порядок повышает предел текучести при растяжении (1000 К) на 1,212 ГПа, 0,765 ГПа, 1,58 ГПа и 0,723 ГПа НК ВЭСов  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$ ,  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$ ,  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$  и  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$ , соответственно. Эффект упрочнения в основном обусловлен изменением состава сплава внутри зерен и в области ГЗ в процессе релаксации. Увеличение содержания Та в зернах и сегрегация атомов Zr и Hf в ГЗ стабилизируют ОЦК структуру, что тормозит фазовое превращение и зарождение дислокаций.

Когерентные частицы В2 NbTa могут привести к дополнительному упрочнению ОЦК ВЭСов через механизм передачи нагрузки от матрицы частице, когда последняя испытывает более высокие напряжения и разгружает таким образом окружающую ее структуру.



## Глава 5. Влияние структуры ГЗ на мартенситное превращение в НК сплавах на основе NiTi

В данном разделе изучаются особенности мартенситных превращений (МП) в НК сплавах NiTi, а именно, рассматривается вопрос влияния ЗГ сегрегаций и типа ГЗ на температуры МП.

### 5.1 Влияние ЗГ сегрегаций на мартенситное превращение в бикристаллах NiTi

#### 5.1.1 Расчетная модель и процесс моделирования

Для выяснения влияния ЗГ сегрегаций на МП сплавов с эффектом памяти формы NiTi, исследуется сплав Ni-50 ат.%Ti без ЗГ сегрегаций и бинарные сплавы на основе NiTi с ЗГ сегрегациями атомов Ti или Ni. При высоких температурах сплавы на основе NiTi имеют аустенитную сверхструктуру B2. При охлаждении эти материалы обычно переходят в мартенситную B19' фазу с моноклинной решеткой либо в промежуточную.

Моделирование сплава без сегрегаций по ГЗ проведено для расчетной ячейки, имеющей размеры  $12,8 \times 4,0 \times 12,8 \text{ нм}^3$  (Рис. 5.1). Ni и Ti в ней образуют два кристалла B2, разделенные симметричными ГЗ наклона  $\Sigma 25(710)$  с осью разориентации  $\langle 010 \rangle$ . Наряду с этой расчетной ячейкой из исходной модели строятся две ячейки с ЗГ сегрегацией атомов Ti или Ni (Рис. 5.1, правое изображение).

Периодические граничные условия накладываются вдоль осей  $x$ ,  $y$  и  $z$ . Размер расчетной ячейки вдоль оси  $x$  выбран таким образом, что на гранях расчетной ячейки, параллельных плоскости  $yz$ , дефекты не образуются. Также нет дефектов и на гранях, параллельных плоскости  $xz$ , поскольку ячейка вдоль оси  $y$  включает ровно 12 трансляционных ячеек сверхструктуры B2.

Расчетная ячейка содержит две ГЗ, одна из них находится в середине ячейки, а другая образуется верхней и нижней гранями ячейки параллельны-

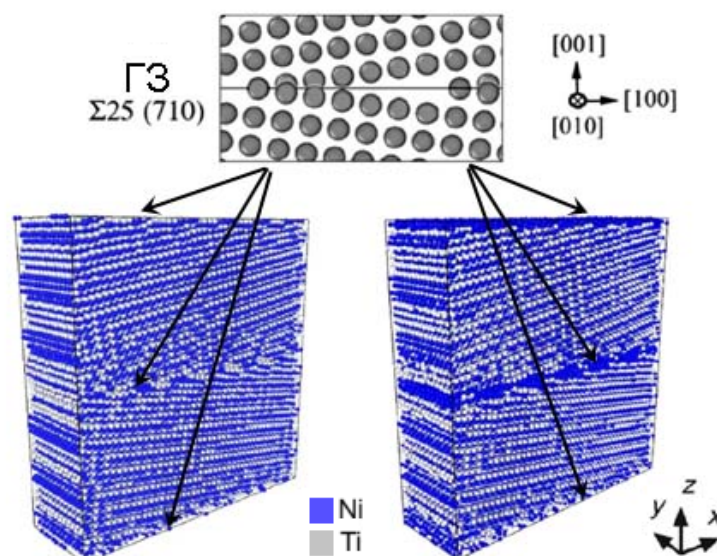


Рисунок 5.1 — Расчетные ячейки для бикристаллов NiTi с ГЗ наклона  $\Sigma 25(710)\langle 010 \rangle$  (модель ГЗ показана сверху). Слева приведена релаксированная структура для случая, когда ЗГ сегрегация отсутствует, а справа присутствует ЗГ сегрегация Ni. Одна ГЗ расположена посередине, а другая образована нижней и верхней гранями ячейки. Сегрегация вводится в обе ГЗ.

ми плоскости  $xy$  в результате наложения периодических граничных условий. Чтобы ввести ЗГ сегрегацию, один атомный слой сверху и снизу от ГЗ заменяется атомами соответствующего элемента сегреганта.

Таким образом исходный состав меняется на Ni-53,2ат. %Ti и Ni-46,8ат. %Ti для сплавов с ЗГ сегрегацией Ti и Ni, соответственно. Полученные бикристаллы далее обозначаются как без\_ЗГС, ЗГС\_Ni или ЗГС\_Ti, соответственно. Таким образом, сегрегированные атомы помещаются в ГЗ путем замены моноатомного слоя Ni или Ti на Ti или Ni, соответственно. Такой метод размещения сегрегированных атомов в ГЗ. Он позволяет легко воспроизвести экстремальную ситуацию, когда можно ожидать, что эффект сегрегаций проявится наиболее ярко и отчетливо.

Атомные взаимодействия в сплавах описываются многочастичным потенциалом, разработанным Ко и др. [254]. Этот межатомный потенциал позволяет достаточно точно предсказывать и воспроизводить структурные изменения в сплавах на основе NiTi при МП, вызванных изменением температуры или напряжениями [255—257]. Считается, что наряду с ромбоэдрической R или орто-

ромбической B19 промежуточными фазами (ПФ) существуют и другие ПФ, которые могут наблюдаться в процессе МП [258]. В данном исследовании прямое МП (ПМП) связано с образованием мартенситной фазы B19' при охлаждении либо непосредственно из аустенитной фазы ( $B2 \rightarrow B19'$ ), либо из ПФ ( $ПФ \rightarrow B19'$ ), либо из смеси B2 и ПФ, а образование фазы B2 из B19' и/или ПФ при нагреве называют обратным МП (ОМП).

Сначала бикристаллы релаксируются, чтобы получить структуры с локальным минимумом потенциальной энергии. Затем сплавы в состоянии аустенита охлаждают от 450 К до температур, при которых материалы находятся в состоянии B19'. Последующее ОМП инициируют путем нагрева бикристаллов до температур, при которых материалы находятся в состоянии B2. Перед такой термообработкой бикристаллы выдерживаются в течение 10 пс при температуре 450 К.

Для более точного воспроизведения процесса МП в ходе моделирования, что особенно важно с учетом ограничения вычислительного времени, температура изменяется с шагом 10 К с последующим уравниванием структуры при соответствующей температуре в течение 50 пс в изотермическо-изобарическом ансамбле, причем нормальные компоненты напряжений остаются равными нулю и контролируются независимо. Полученные результаты, в частности потенциальная энергия и объемная дилатация бикристаллов, усреднялись по десяти различным случаям термализации с интервалом в 10 фс.

С использованием программы OVITO [181] и адаптивного анализа координации атомов [259] осуществляется визуализация атомной структуры и проводится фазовый. Этот метод позволяет разложить функцию радиального распределения материала по локальному структурному окружению для пар атомов, классифицируя атомы в кристаллических системах, и, таким образом, дает возможность определить фазы и их долю в материале, а также долю неупорядоченной структуры, расположенной, как правило, вблизи дефектов. Метод достаточно популярен для идентификации фазы B2 в сплавах NiTi [255]. Однако следует отметить, что этот алгоритм не был разработан для моноклинной структуры, и поэтому он не может точно дифференцировать фазу B19' и ПФ. Поэтому этот анализ следует использовать в комплексе с другими методами, позволяющими отслеживать процесс МП, например, анализируя температурную зависимость физических свойств материала.

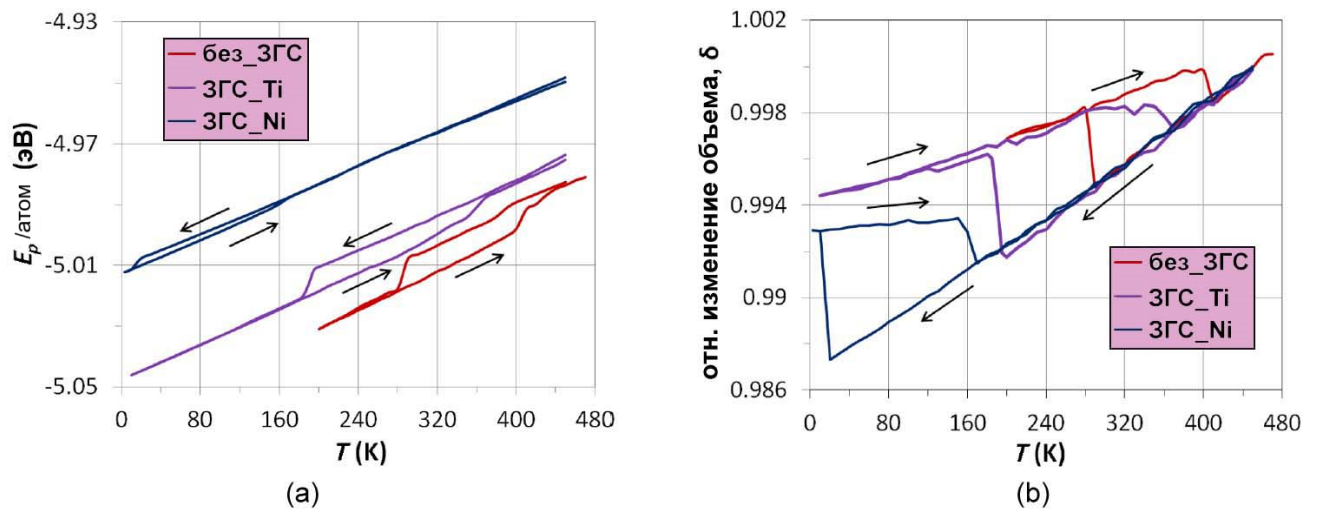


Рисунок 5.2 — (а) Потенциальная энергия одного атома и (б) температурная зависимость изменения объема бикристаллов.

### 5.1.2 Влияние ЗГ сегрегаций на температуры мартенситных превращений

Температуры МП можно легко определить по температурным зависимостям потенциальной энергии кристалла и относительного изменения объема. Хорошо известно, что в кристаллических материалах, в том числе в сплавах с эффектом памяти формы, ПМП связано с поглощением тепла, а при ОМП материал выделяет тепло. В данном случае резкое изменение температуры системы при МП не наблюдается. Однако МП можно отследить по резкому изменению потенциальной энергии системы, поскольку последняя не преобразуется в тепловой поток при переходе. Аналогично, резкий скачок, связанный с изменением объема образца при охлаждении и нагревании, должен указывать на процесс МП. Во время ПМП и ОМП сплавы NiTi претерпевают слабое уменьшение и увеличение объема, соответственно.

На Рис. 5.2(а) приведены температурные зависимости потенциальной энергии на атом,  $E_p$ , и относительного изменения объема,  $\delta$ , при охлаждении рассматриваемых бикристаллов до ПМП с образованием моноклинной фазы B19' и последующем нагреве до ОМП с образованием аустенитной фазы B2. В целом, хорошо видно, что в рассматриваемом интервале температур энергия систем с ЗГ сегрегацией выше, чем у бикристалла без сегрегации, причем этот сдвиг энергии более выражен для ЗГ сегрегации Ni. У материала с ЗГ сегрега-

цией Ni петля гистерезиса, связанная с МП, гораздо более узкая и находится при более низких температурах по сравнению со сплавом эквиатомного состава и сплавом с ЗГ сегрегацией Ti. Для случая ЗГС\_Ni изменение энергии, связанное с фазовыми переходами, в 3-5 раз меньше. Это связано с тем, что материал ЗГС\_Ni не переходит полностью в мартенсит B19' даже при  $T = 10$  К, самой низкой из рассмотренных температур.

На Рис. 5.2(b) приведены соответствующие температурные зависимости изменения объема материала. Из-за значительного переохлаждения бикристаллов с ЗГ сегрегацией, особенно с атомами Ni в ГЗ, изменение объема при МП для образцов различно: для эквиатомного материала  $\delta \sim 0,03\%$ , что согласуется с литературными данными [260], а для структур с ЗГ сегрегацией Ti и Ni имеем  $\delta \sim 0,04\%$  и  $\delta \sim 0,06\%$ , соответственно. Фактически, для ЗГС\_Ni ожидаемое значение дилатации составляет  $\delta \sim 0,08\%$ , но оно не достигнуто из-за неполного МП, как уже отмечалось ранее.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что ЗГ сегрегация Ni сильно подавляет МП, в то время как для ЗГ сегрегации Ti подавление МП выражено не так сильно. Как видно из графиков, построенных на Рис. 5.2, температуры начала МП ( $M_s$ ) и начала аустенитного превращения ( $A_s$ ) во время ПМП и ОМП, соответственно, легче определить по кривым изменения объема. Для эквиатомного бикристалла без сегрегаций температуры  $M_s$  и  $A_s$  составляют 290 К и 400 К, соответственно. Соответствующие температуры для образцов с сегрегацией атомов Ti в ГЗ составляют 200 К и 320 К, а для бикристалла с атомами Ni в ГЗ  $M_s$  и  $A_s$  равны 20 К и 150 К, соответственно. Температуры окончания ПМП ( $M_f$ ) и ОМП ( $A_f$ ) можно оценить как 280 К и 420 К, 180 К и 370 К, 10 К и 170 К для эквиатомного образца, для материала с ЗГ сегрегацией Ti и сплава с Ni в ГЗ, соответственно.

### 5.1.3 Особенности структуры ГЗ с сегрегациями

Обнаруженное существенное различие в температурах фазовых переходов для исследованных бикристаллов с ЗГ сегрегацией и без можно объяснить торможением МП включениями в ГЗ. На Рис. 5.3 показана атомная структура

(вид в направлении  $y$ ) бикристаллов в исходном состоянии В2, а именно после релаксации и последующей выдержки при 450 К. Эти срезы имеют только два атомных слоя, и для анализа локальных упругих искажений в кристаллической решетке атомы выделены цветом в соответствии с их объемной упругой деформацией (от -0,01 (самый темный) до 0,03 (самый светлый)) с использованием подхода, описанного в [261]. Для того чтобы различать виды атомов, на верхних изображениях Ti показан более мелкими кружочками чем Ni, а на нижних – наоборот, атомы Ti показаны большими кружочками.

Видно, что структура ГЗ рассматриваемых материалов существенно различается, в частности, для бикристаллов без сегрегаций атомы Ti и Ni в ГЗ расположены весьма нерегулярно. В случае ЗГС\_Ti перераспределение атомов Ti создает в ГЗ тонкую пленку. В ЗГС\_Ni атомы Ti близки к своим решеточным позициям в сверхструктуре В2, а атомы Ni образуют аморфный слой. По-видимому, образование такого аморфного слоя приводит к торможению превращения В2 в В19' из-за отсутствия мест зарождения мартенсита в ГЗ.

В динамической теории МП [262] населенность  $d$ -состояний, активно участвующих в генерации волн, контролирующих МП, существенно зависит от затухания  $s$ -электронов  $\Gamma_s$ . Очевидно, что в случае аморфизированных ГЗ (ЗГС\_Ni) величина  $\Gamma_s$  должна быть явно больше, чем в случае кристаллической тонкой пленки (ЗГС\_Ti). Поэтому снижение температуры  $M_s$  должно быть более значительным для образцов с аморфными ГЗ.

Расположение атомов в ГЗ действительно может влиять на локальную концентрацию напряжений и на особенность фазовых переходов. Многослойная структура, характеризующаяся различным химическим составом слоев, может препятствовать МП [263]. Авторы работы [264] сообщили, что частицы в ГЗ бинарных сплавов с эффектом памяти формы могут аккомодировать деформацию превращения в соседних зернах аустенита, снимая локальную концентрацию напряжений. Они могут повышать локальную совместимость деформаций, таким образом снижая критическое напряжение для фазового превращения. Было установлено, что сегрегация Fe в ГЗ приводит к значительному снижению температуры перехода А2-В2 по сравнению с температурой перехода в объемном сплаве В2 FeCo [265]. Таким образом, сегрегации могут оказывать различное влияние на температуру перехода в зависимости от действующих факторов. Очевидно, что в данном случае сегрегации Ti, и особенно Ni, сильно



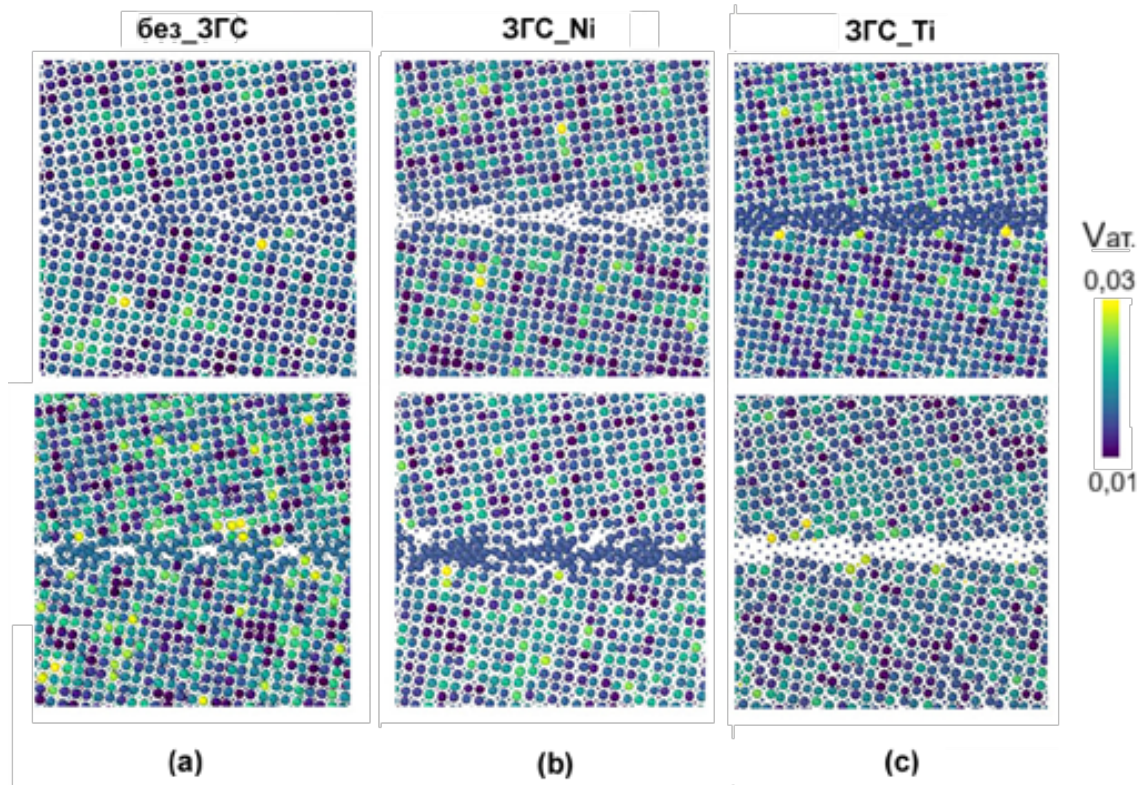


Рисунок 5.3 — Атомная структура, окрашенная в соответствии с объемной упругой деформацией для бикристаллов без ЗГ сегрегации (a), с ЗГ сегрегацией Ni (b) и с ЗГ сегрегацией Ti (c) в исходном состоянии после термообработки при 450 К (вид по оси  $y$ ). В верхнем ряду атомы Ni (Ti) показаны мелкими (крупными) кружочками, а в нижнем — наоборот.

тормозят МП, уменьшая степень неоднородности распределения упругих деформаций вблизи ГЗ, тем самым удаляя центры зарождения мартенситной фазы. В целом, полученные МД результаты находятся в качественном согласии с теоретическими работами [262] и экспериментальными наблюдениями [264; 266–268].

## 5.2 Особенности мартенситных превращений в бикристаллах NiTi с ГЗ кручения и наклона

Далее рассматривается влияние типа ГЗ на МП в сплаве Ni-Ti эквиатомного состава.

### 5.2.1 МД модели для исследования влияния ГЗ на мартенситные превращения

Как было отмечено выше, ПМП может осуществляться через образование ПФ, таких как ромбоэдрическая R или орторомбическая B19 фазы. Поэтому важно различать ПМП, который связан с появлением ПФ, через переход  $B2 \rightarrow \text{ПФ}$ , (ПМП-1) и ПМП, который характеризуется зарождением моноклинной фазы через  $B2 \rightarrow B19'$  и/или  $\text{ПФ} \rightarrow B19'$  (ПМП-2). Предполагается, что наряду с указанными ПФ существуют и другие ПФ, которые могут наблюдаться при ПМП [258].

МД моделирование проводится для двух различных расчетных ячеек в форме прямоугольного параллелепипеда. Каждая из них включает почти 50000 атомов, которые образуют два по-разному ориентированных кристалла B2. Первая ячейка размером  $12,8 \times 4,0 \times 12,8 \text{ нм}^3$  разделена симметричными ГЗ наклона  $\Sigma 25(710)$  с осью разориентации  $\langle 010 \rangle$ , а вторая ячейка размером  $8,5 \times 6,4 \times 12 \text{ нм}^3$  – симметричными ГЗ кручения  $\Sigma 25(001)$  с осью разориентации  $\langle 001 \rangle$ . ГЗ построены с использованием модели решетки совпадающих узлов. Плоскости двух ГЗ, имеющих в каждом бикристалле, параллельны

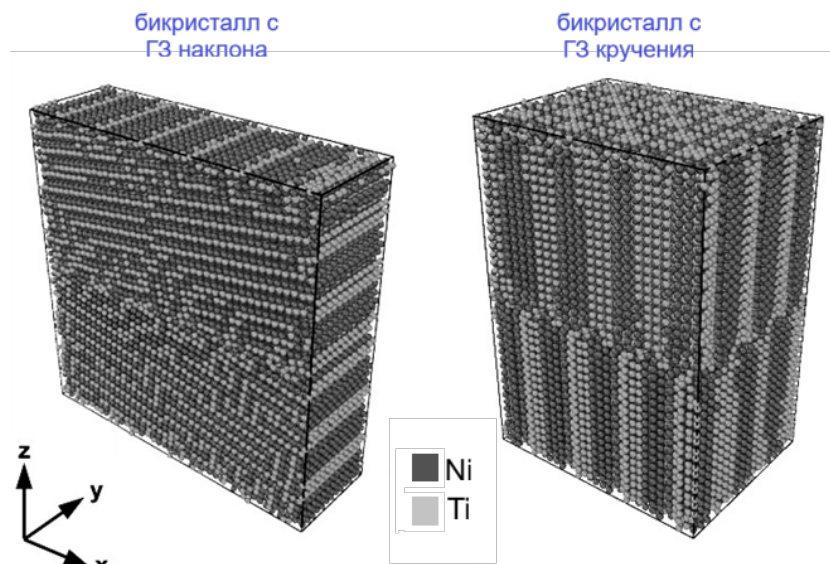


Рисунок 5.4 — Бикристаллы с ГЗ  $\Sigma 25$  наклона и кручения.

$xy$ -плоскости (Рис. 5.4). Одна из них расположена посередине расчетных ячеек, а другая образована верхней и нижней гранями из-за использования периодических граничных условий вдоль направления  $z$ . Периодические граничные условия также накладываются вдоль других двух ортогональных направлений ячеек  $x$  и  $y$ . Атомные взаимодействия в системе Ni-Ti описываются модифицированным многочастичным потенциалом, описанным ранее в подразделе 5.1.

Сперва бикристаллы релаксируют, чтобы получить структуры с локальным минимумом потенциальной энергии. ПМП сплава осуществляется путем постепенного снижения температуры от 450 К, когда материал имеет структуру аустенита B2, до температуры ниже температуры окончания ПМП. Последующее ОМП инициируется путем нагрева сплава в мартенситном состоянии до температур выше температуры окончания ОМП. Перед процессом охлаждения с последующим нагревом бикристаллы выдерживают в течение 10 пс при температуре 450 К.

Из-за ограничения вычислительного времени при непрерывном изменении температуры метод МД может некорректно отражать процесс МП, требующий определенного времени для достижения равновесного состояния материала. Чтобы избежать этого, температура изменяется с шагом в 10 К с последующей выдержкой при постоянной температуре в течение 50 пс в изотермическо-изобарическом ансамбле. При этом компоненты нормального напряжения контролируются независимо, оставаясь равными нулю в процессе охлаждения и нагрева.

Для того, чтобы различить фазы B2 и B19', с использованием OVITO применен адаптивный анализ координации атомов [269], который не требует фиксированного радиуса обрезки. Этот метод однако не позволяет различить моноклинную фазу B19' от ПФ. К тому же тепловые флуктуации атомов могут затруднить дифференциацию фаз и существенно повлиять на анализ фазового состава. Поэтому перед анализом координации атомов положения всех атомов усредняются по десяти отдельным структурам, полученным сразу после термализации с интервалом в 10 фс.

### 5.2.2 Влияние типа ГЗ на фазовый состав и структуру мартенсита

На Рис. 5.5 показана температурная зависимость потенциальной энергии при охлаждении и нагреве бикристаллов с ГЗ наклона и кручения. Появление фазы B19' в процессе ПМП-2 характеризуется поглощением тепла и связано с уменьшением энергии, а дальнейшее ОМП (B19'→B2), когда материал отдает тепло, сопровождается увеличением энергии. Температура начала ПМП-2 может быть определена как 290 К и 80 К для бикристаллов с ГЗ наклона и кручения, соответственно. Очевидно, что температура системы должна меняться в процессе фазового перехода, но из-за применяемого здесь термодинамического ансамбля температура фиксируется после каждого приращения, а поток энергии при МП контролируется через изменение потенциальной энергии. Таким образом, мы делаем вывод, что образец с ГЗ наклона имеет более высокую энергию, чем с ГЗ кручения. Хорошо видно, что для бикристалла с ГЗ наклона гистерезис, обусловленный МП, находится при более высоких температурах по сравнению с бикристаллом с ГЗ кручения. Это указывает на торможение как ПМП-2, так и ОМП для последнего случая.

На Рис. 5.6 и 5.7 представлены результаты анализа координации атомов. На Рис. 5.6 показана атомная структура фрагментов бикристаллов, а на Рис. 5.7 – изменение доли фаз с температурой в процессе ПМП и ОМП. Неупорядоченная структура не учитывается при расчете фазового состава.

Анализ координации атомов может определить структуру B2 (атомы на 5.6 окрашены в синий цвет), но не может различить фазу B19' и ПФ; этот ал-



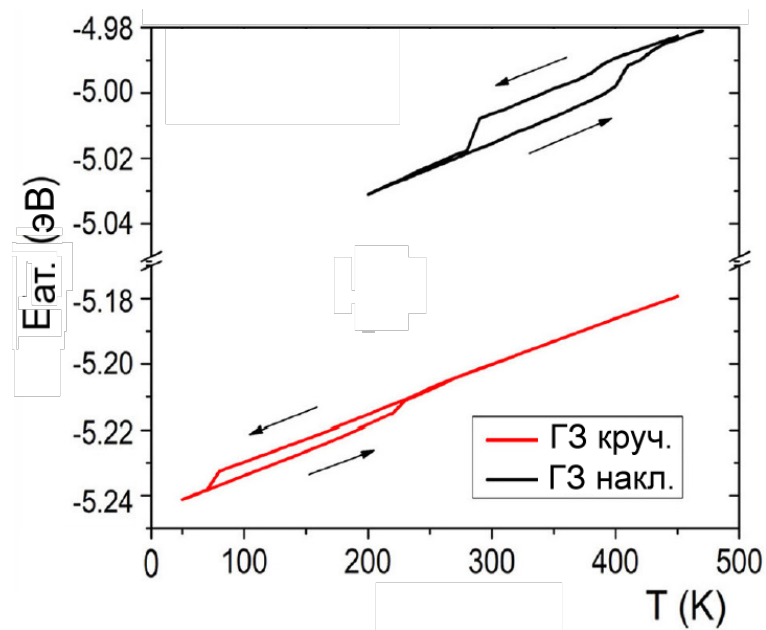


Рисунок 5.5 — Температурная зависимость потенциальной энергии бикристаллов на атом. Стрелки показывают направление изменения температуры.

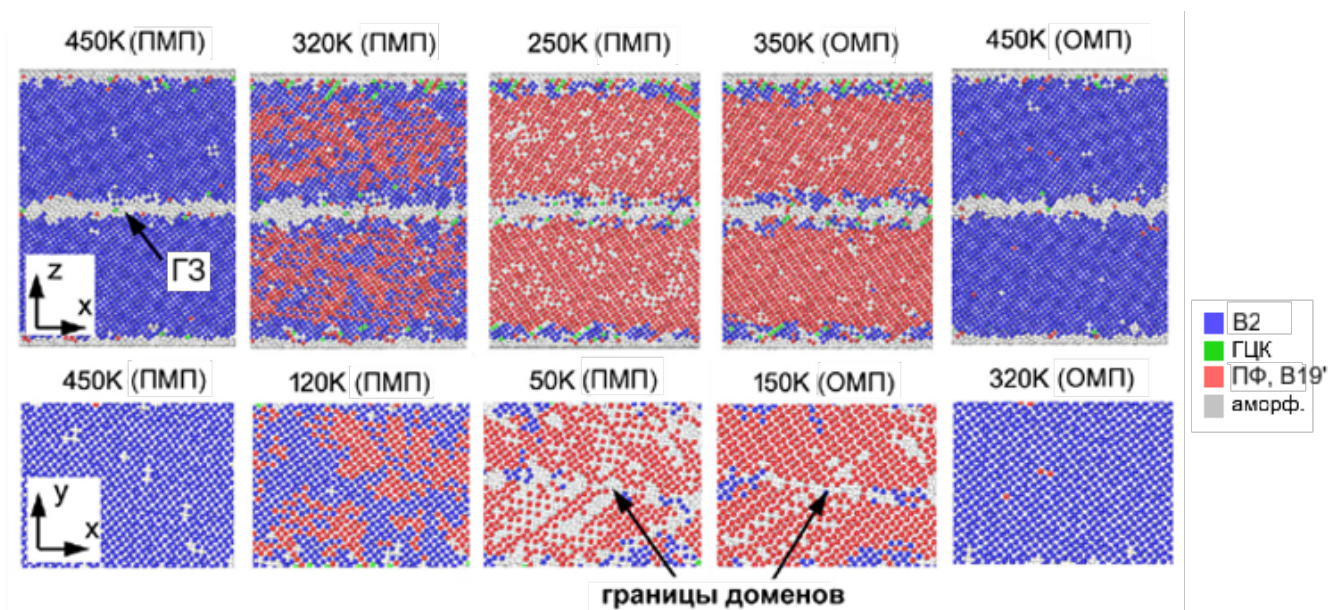


Рисунок 5.6 — Фрагменты структур бикристаллов; верхний ряд для модели с ГЗ наклона, а нижний ряд — для образца с ГЗ кручения.

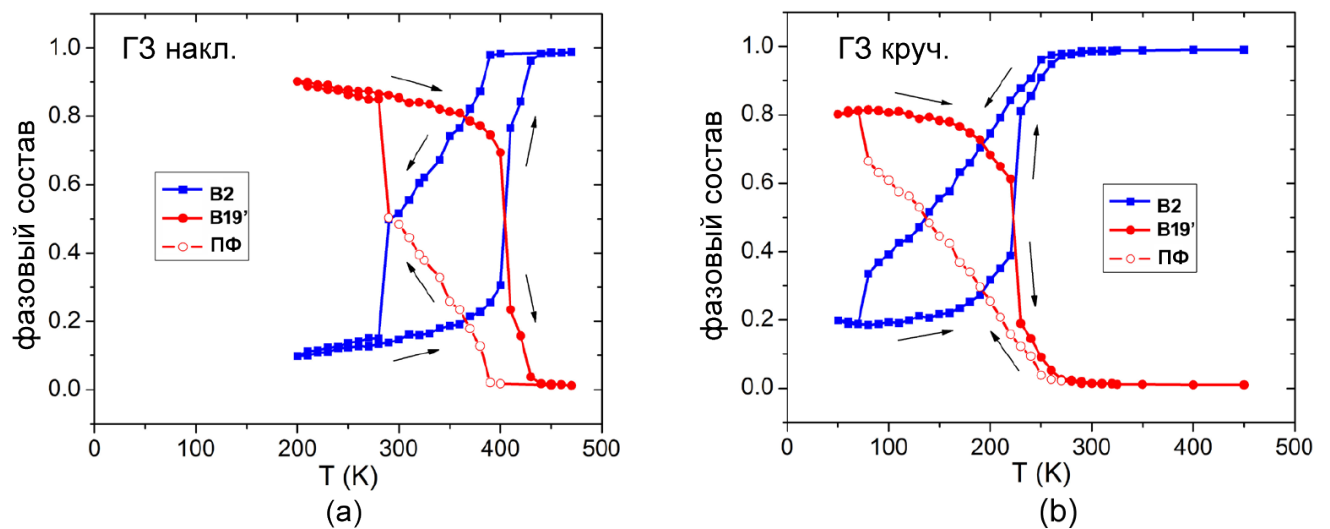


Рисунок 5.7 — Фазовый состав в зависимости от температуры для бикристаллов с ГЗ наклона (а) и кручения (b).

горитм окрашивает атомы B19' и ПФ одним и тем же цветом (красный цвет на Рис. 5.6). Однако известно, что при переходах из аустенитной или ПФ в моноклинную, новая фаза образуется в очень коротком температурном интервале. Ее можно выявить учитывая совместно и температурные зависимости физических характеристик, и долю структур, окрашенных согласно анализу координации атомов.

Полученные данные следует анализировать с учетом того, что переход B2  $\rightarrow$  ПФ, подобно прямым превращениям B2  $\rightarrow$  B19' или ПФ  $\rightarrow$  B19', является фазовым переходом первого рода, но близок ко второму, и поэтому не характеризуется скачками физических свойств, таких как энергия, фазовый состав или дилатация.

В исходном состоянии (450 K) структура обоих бикристаллов имеет структуру B2 фазы (Рис. 5.6). Из Рис. 5.7(a) и Рис. 5.7(b) видно, что при температурах 380 K и 250 K (начальная температура ПМП-1) для случаев ГЗ наклона и кручения, соответственно, доля атомов, окрашенных в красный цвет, начинает постепенно увеличиваться за счет атомов, окрашенных в синий цвет (фаза B2). Физические свойства постепенно меняются при прохождении этих критических точек, что означает, что переход B2  $\rightarrow$  ПФ ведет себя подобно переходу второго рода. Дальнейшее охлаждение приводит к скачкам энергии при 290 K и 80 K для бикристаллов с ГЗ наклона и кручения, соответственно (Рис. 5.5). При этих температурах также наблюдаются скачки фазового состава (Рис. 5.7) и деформации (Рис. 5.8), свидетельствующие о зарождении фазы B19' в резуль-



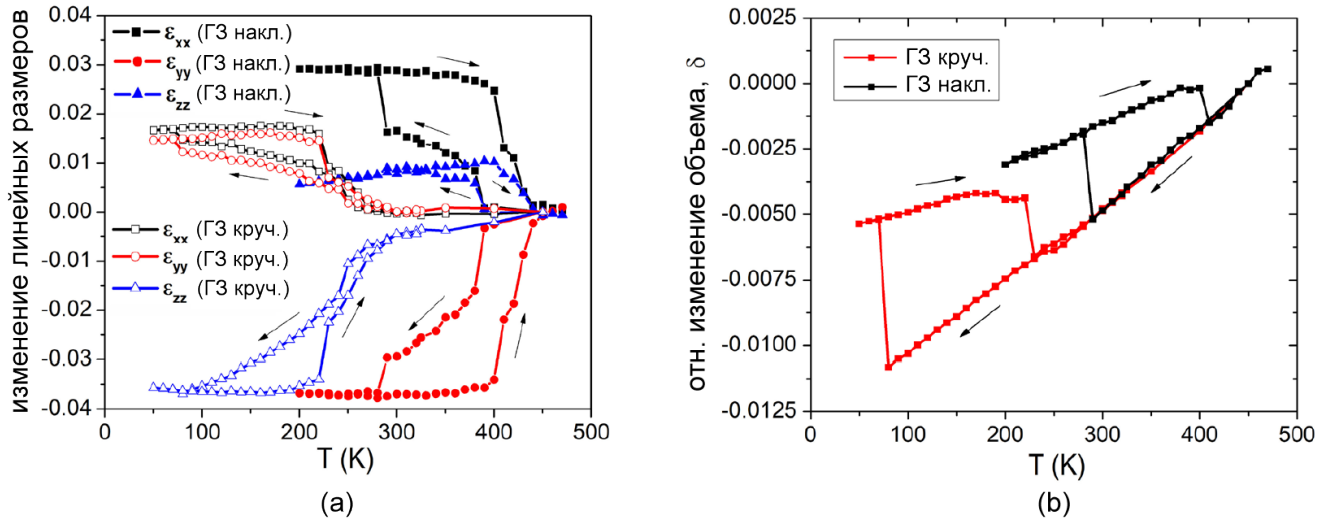


Рисунок 5.8 — Температурная зависимость размеров бикристаллов (а).  
Относительное изменение объема бикристаллов при охлаждении и нагреве (б).

тате перехода ПМП-2. Присутствие фазы В2 при температуре начала ПМП-2 указывает на то, что наряду с превращением ПФ  $\rightarrow$  В19', ПМП-2, вероятно, реализуется через прямой переход В2  $\rightarrow$  В19'. Разница в доле фазы В2 и скачке фазового состава при ПМП-2 для рассматриваемых бикристаллов (Рис. 5.7) указывает на то, что вклад В2  $\rightarrow$  В19' в ПМП-2 в материале с ГЗ наклона выше, чем в случае ГЗ кручения. Наряду со значительным различием в температурах начала ПМП, выявлено, что, в отличие от случая ГЗ наклона, образование фазы В19' в бикристалле с ГЗ кручения сопровождается формированием внутри одного зерна В2 различных вариантов мартенсита, разделенных доменными границами (Рис. 5.6).

При последующем нагреве ОМП реализуется через фазовый переход первого рода В19'  $\rightarrow$  В2 при температурах 400 К и 220 К для расчетных ячеек с ГЗ наклона и кручения, соответственно.

### 5.2.3 Дилатация образцов при мартенситных превращениях

Для того чтобы понять причину столь значительного различия температур фазовых превращений для бикристаллов, проанализировано изменение линейных размеров бикристаллов в процессе их охлаждения и нагрева. На Рис. 5.8(а) показано изменение компонент нормальной деформации  $\epsilon_{xx}$ ,  $\epsilon_{yy}$  и

$\varepsilon_{zz}$  бикристаллов в процессе ПМП и ОМП. Появление ПФ при охлаждении сопровождается некоторым удлинением ячеек в двух направлениях и сжатием вдоль третьей оси. При дальнейшем охлаждении до температуры начала ПМП-2 размеры бикристаллов постепенно изменяются. В отличие от осей  $x$  и  $y$ , ПМП-2 не приводит к резкому изменению размеров ячеек вдоль направления  $z$ . В процессе ПМП бикристалл с ГЗ наклона испытывает удлинение вдоль оси  $y$ , а бикристалл с ГЗ кручения демонстрирует такое поведение в направлении, перпендикулярном плоскости ГЗ. В остальных направлениях оба образца сжимаются. Отметим, что бикристалл с ГЗ кручения сжимается вдоль осей  $x$  и  $y$  на одну и ту же величину ( $\sim 1,5\%$ ), тогда как для второго бикристалла деформации вдоль этих осей различаются.

Как видно из Рис. 5.8(b), в отличие от фазового перехода  $B2 \rightarrow \text{ПФ}$ , превращения  $\text{ПФ} \rightarrow B19'$  (и  $B2 \rightarrow B19'$ ) и  $B19' \rightarrow B2$  связаны с резким увеличением и уменьшением объема бикристаллов, соответственно. В ходе ПМП-2 изменение объема бикристалла с ГЗ наклона составляет  $\sim 0,06\%$ , а для второго бикристалла —  $\sim 0,04\%$ , что согласуется с данными работы [260]. Разница в значениях может быть объяснена значительным переохлаждением бикристалла с ГЗ кручения по сравнению с бикристаллом с ГЗ наклона.

Такое анизотропное расширение бикристаллов при МП, отличное от относительного изменения объема материала, объясняется образованием предпочтительных мартенситных вариантов. Известно, что при превращении  $B19' \rightarrow B2$  кристаллическая решетка демонстрирует растяжение в двух нормальных направлениях и сжатие в третьем. Очевидно, что наблюдаемое в исследовании изменение размеров бикристалла может быть реализовано только тогда, когда мы имеем дело с двумя и более мартенситными вариантами, а их суммарный эффект приводит к обратной ситуации [123]. Но в отличие от бикристалла с ГЗ наклона, где мы можем наблюдать только один вариант мартенсита в каждом зерне, в случае с ГЗ кручения ПМП приводит к образованию в каждом кристалле аустенитной фазы двух вариантов мартенсита, разделенных доменной границей (Рис. 5.6).

Образование тех или иных мартенситных вариантов в материалах при ПМП определяется внутренними анизотропными напряжениями в аустенитном состоянии. Поэтому важно проанализировать изменение внутренних напряжений в бикристаллах в процессе их охлаждения и нагрева (Рис. 5.9). Как уже

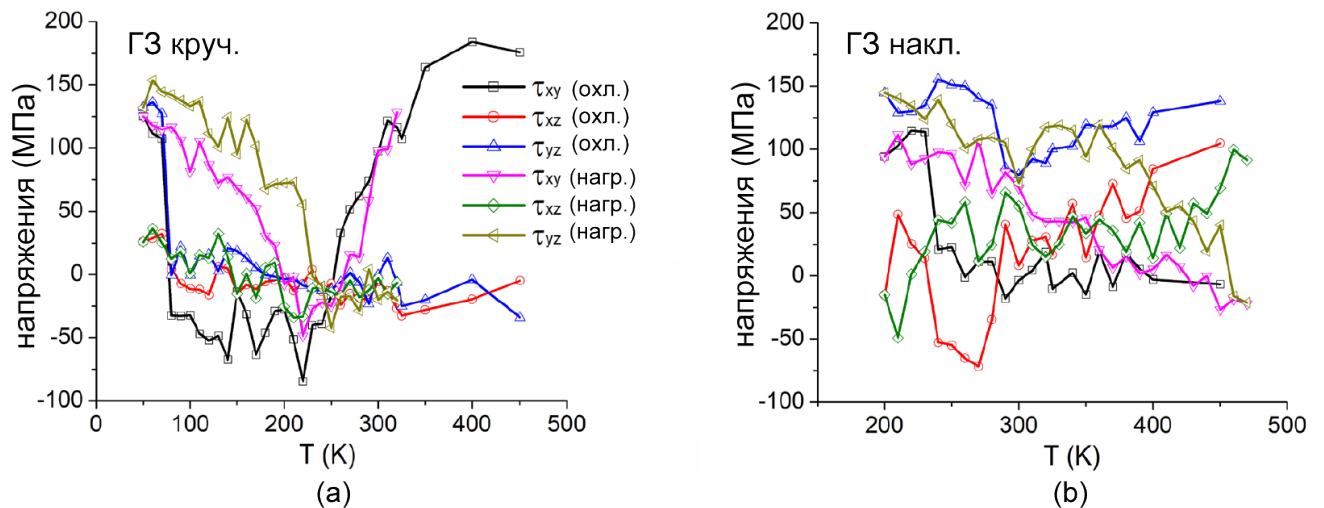


Рисунок 5.9 — Сдвиговое напряжение в бикристаллах с ГЗ кручения (а) и наклона (b) в зависимости от температуры.

было сказано, все три компоненты нормальных напряжений контролируются равными нулю, в связи с чем их значения не превышают  $\pm 20$  МПа.

Когда материал находится в состоянии аустенита, сдвиговые напряжения  $\tau_{xz}$  и  $\tau_{yz}$  для бикристалла с ГЗ наклона намного выше ( $\sim 100$  МПа и  $\sim 140$  МПа, соответственно), чем  $\tau_{xy}$ , которое близко к нулю. В случае ГЗ кручения, напротив,  $\tau_{xy}$  очень высок ( $\sim 190$  МПа), а две другие компоненты близки к нулю (Рис. 5.9). По-видимому, такое различие в распределении напряжений в фазе В2 приводит к формированию различных вариантов мартенсита в бикристаллах. В отличие от бикристалла с ГЗ наклона, формирование мартенситных доменов в материале с ГЗ кручения приводит к резкому увеличению значений  $\tau_{xy}$  и  $\tau_{yz}$ , которые при дальнейшем нагреве вновь уменьшаются. Напряжения  $\tau_{xy}$  и  $\tau_{xz}$  для бикристаллов с ГЗ кручения и наклона, соответственно, после ОМП возвращаются к исходным значениям, наблюдаемым до охлаждения. В то же время, после нагрева,  $\tau_{yz}$  в бикристалле с ГЗ наклона падает до нулевого значения, что свидетельствует об изменении распределения напряжений в материале после ПМП и ОМП. Полученные результаты позволяют предположить, что ГЗ определяет формирование определенных вариантов, а некоторые ГЗ могут замедлять переход, требуя охлаждения до очень низких температур.

Действительно, не все ГЗ способствуют зарождению мартенситной фазы [270]. По мнению Уэды и др. [271], симметричные крупные мартенситные варианты, образующиеся вблизи ГЗ наклона, должны способствовать МП, но из-за невыполнения условия совместности ГЗ кручения тормозят образование

мартенситной фазы. Авторы отметили, что в этом случае вблизи ГЗ кручения образуется множество мелких нерегулярных вариантов. Отметим, что в настоящем исследовании также наблюдается образование доменов в зернах бикристалла с ГЗ кручения (Рис. 5.6), что согласуется с результатами экспериментального исследования. Это свидетельствует о том, что в отличие от ГЗ наклона, приводящих к зарождению только одного типа мартенситных вариантов в каждом зерне, исследуемая ГЗ кручения не способствует образованию мартенситной фазы, что приводит к формированию различных вариантов в пределах одного кристалла. Такое поведение материала можно объяснить тем, что по сравнению с винтовыми дислокациями, формирующими ГЗ кручения, краевые дислокации ГЗ наклона создают области с более высокими упругими деформациями, которые способствуют МП при более высоких температурах.

### 5.3 Выводы по главе 6

ЗГ сегрегации могут существенно влиять на характеристики МП в сплавах с ЭПФ на основе NiTi. В частности, сегрегации в ГЗ приводят к значительному снижению температур МП. Этот эффект более выражен для ЗГ сегрегации Ni, так как формирование аморфного слоя в ГЗ приводит к отсутствию мест зарождения мартенсита вблизи ГЗ.

Тип ГЗ оказывает существенное влияние на температуры МП в бикристаллах NiTi. Так, температуры начала и конца ПМП и ОМП в бикристалле с ГЗ кручения  $\Sigma 25$  значительно ниже по сравнению с бикристаллом с ГЗ наклона  $\Sigma 25$ .

Дислокации играют важную роль в зарождении мартенсита. Краевые дислокации ГЗ наклона создают благоприятные поля напряжений [258; 262] и поэтому такие границы более эффективны в зарождении мартенсита чем ГЗ кручения с винтовыми дислокациями.

Наряду с прямым переходом  $B2 \rightarrow B19'$ , ПМП происходит также через образование ПФ ( $B2 \rightarrow \text{ПФ} \rightarrow B19'$ ), в то время как ОМП представляет собой одноступенчатый переход  $B19' \rightarrow B2$ . Как  $\text{ПФ} \rightarrow B19'$ , так и  $B19' \rightarrow B2$  яв-

ляются превращениями первого рода, в то время как  $B2 \rightarrow ПФ$  имеет черты перехода второго рода.

Результаты хорошо согласуются с экспериментальными, представленными в [271]. ПМП в бикристалле с ГЗ наклона инициируется при гораздо более высоких температурах по сравнению с бикристаллом с ГЗ кручения. Из-за малых размеров расчетных ячеек бикристаллы NiTi, рассмотренные здесь, можно отнести к материалу с НК структурой, поэтому температура начала ПМП-2 значительно ниже, чем та, которая наблюдается экспериментально для крупнозернистых образцов [271].

## Глава 6. ГЗ и межфазные границы в неметаллических наноматериалах

### 6.1 Деформация бикристаллов Si с ГЗ наклона и кручения

#### 6.1.1 Моделирование деформации бикристаллов Si

На Рис. 6.1 показаны расчетные ячейки для монокристалла и бикристаллов Si с ГЗ кручения  $\Sigma 25(001)[001]$  или наклона  $\Sigma 25(710)[010]$ . Образцы имеют V-образную насечку. Размерность расчетных ячеек составляет  $15,3 \times 3,8 \times 54,3$  нм<sup>3</sup>. ГЗ расположены параллельно плоскости  $xy$  (Рис. 6.1b). Зерна бикристаллов имеют одинаковый размер. ГЗ кручения  $\Sigma 25$  построена с использованием модели решетки совпадающих узлов путем поворота верхнего зерна на  $+8,13^\circ$  и нижнего зерна на  $-8,13^\circ$  относительно оси  $[001]$ , как показано на Рис. 6.2a. Аналогично, для введения ГЗ наклона верхнее и нижнее зерна ячейки поворачиваются на углы  $+8,13^\circ$  и  $-8,13^\circ$  относительно оси  $[010]$ , соответственно (Рис. 6.2b).

На левой поверхности образцов (параллельно плоскости  $yz$ ) вводится концентратор напряжений в виде насечки вдоль направления  $y$ . Она расположена в той же плоскости  $xy$ , что и введенная ранее ГЗ. Глубина насечки составляет  $2a$ , где  $a$  – постоянная решетки Si. В направлениях  $y$  и  $z$  накладываются периодические граничные условия. Вдоль оси  $x$  используются свободные граничные условия для моделирования бесконечной бикристаллической пленки. Взаимодействия между атомами Si описываются потенциалом Стиллингера-Вебера [272].

Исходные образцы сначала релаксируются, чтобы получить состояние с минимальной потенциальной энергией. Затем они выдерживаются при постоянной температуре в 300 К при нулевых компонентах тензора нормальных напряжений с помощью изотермически-изобарического ансамбля в течение 40 пс. После достижения равновесия, система находится в статистическом ансамбле постоянного объема и температуры (микроканонический ансамбль), и к ней прикладывается одноосная растягивающая деформация вдоль направления  $z$  с



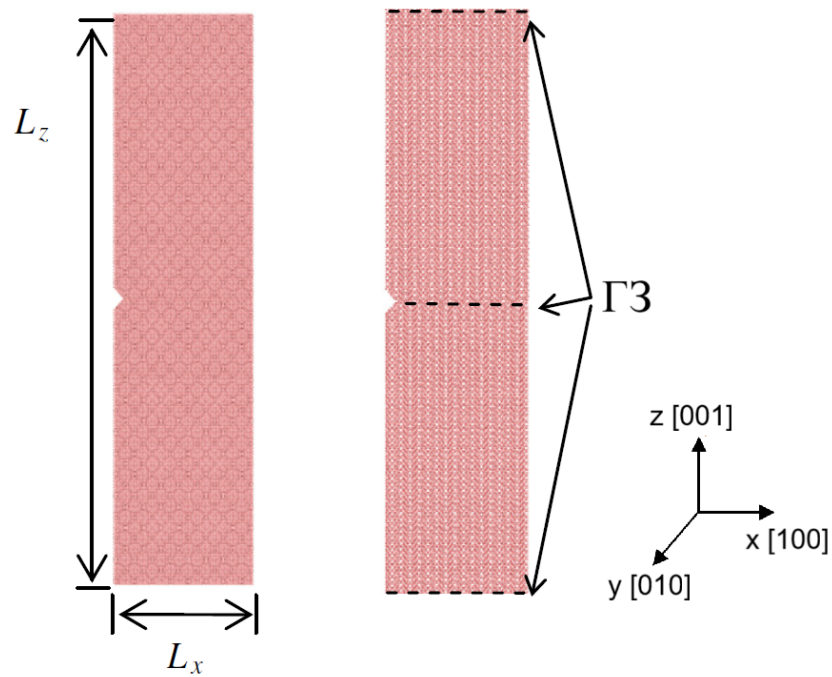


Рисунок 6.1 — Исходные расчетные ячейки монокристалла и бикристалла Si.

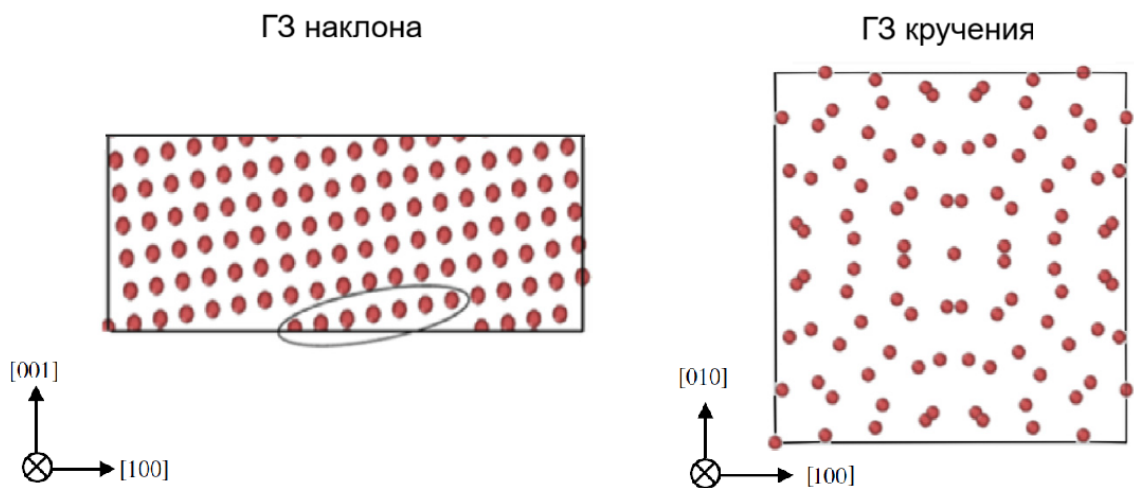


Рисунок 6.2 — Атомы у ГЗ наклона в верхнем зерне исходного бикристалла (вид в направлении  $[010]$ ) и атомы нижнего зерна у ГЗ кручения (вид в направлении  $[001]$ ).

постоянной скоростью деформации  $10^8 \text{ с}^{-1}$ . Поскольку в направлении  $x$  применяется условие свободной границы, несмотря на использование микроканонического ансамбля, объем образцов изменятся в процессе деформации за счет коэффициента Пуассона.

### 6.1.2 Кривые деформации и модуль Юнга бикристаллов Si

На Рис. 6.3 показаны зависимости напряжения от деформации, полученные в процессе растяжения при 300 К дефектных и бездефектных нанопленок Si. Для монокристаллов кривые деформации изображены линиями без символов, а для бикристаллов – с символами. Установлено, что для монокристалла без насечки прочность на разрыв составляет примерно 11,8 ГПа, что близко к показателю для тонкой пленки монокристалла Si, подвергнутой нагрузке вдоль направления  $[011]$  (13 ГПа) [273]. Прочность бикристалла без насечки, но с ГЗ наклона несколько ниже (10 ГПа), в то время как для соответствующего образца с ГЗ кручения прочность на разрыв сопоставима с прочностью бездефектной нанопленки Si. Это объясняется тем, что как для бикристалла с ГЗ кручения, для бездефектной нанопленки плоскость (001) остается перпендикулярна направлению нагрузки в обоих зернах, хотя кристаллографическая ориентация в них различна.

При наличии насечки прочность на разрыв монокристалла снижается на 40%, что даже ниже прочности бикристаллов, поскольку растяжение монокристалла происходит в другом кристаллографическом направлении, по сравнению с бикристаллическим образцом. Для бикристаллов с ГЗ кручения прочность на разрыв за счет насечки снижается на 20%, в то время как для образцов с ГЗ наклона она остается практически неизменной. Другими словами, наличие насечки в нанопленке Si с ГЗ кручения более негативно сказывается на прочности, чем в случае с ГЗ наклона.

Интересно, что наклон кривой деформации в упругой области, т.е. модуль Юнга,  $E$ , монокристалла резко уменьшается при наличии насечки и становится ниже, чем у бикристаллических нанопленок. Такое значительное уменьшение  $E$ , вероятно, связано с влиянием неоднородности структуры у поверхно-

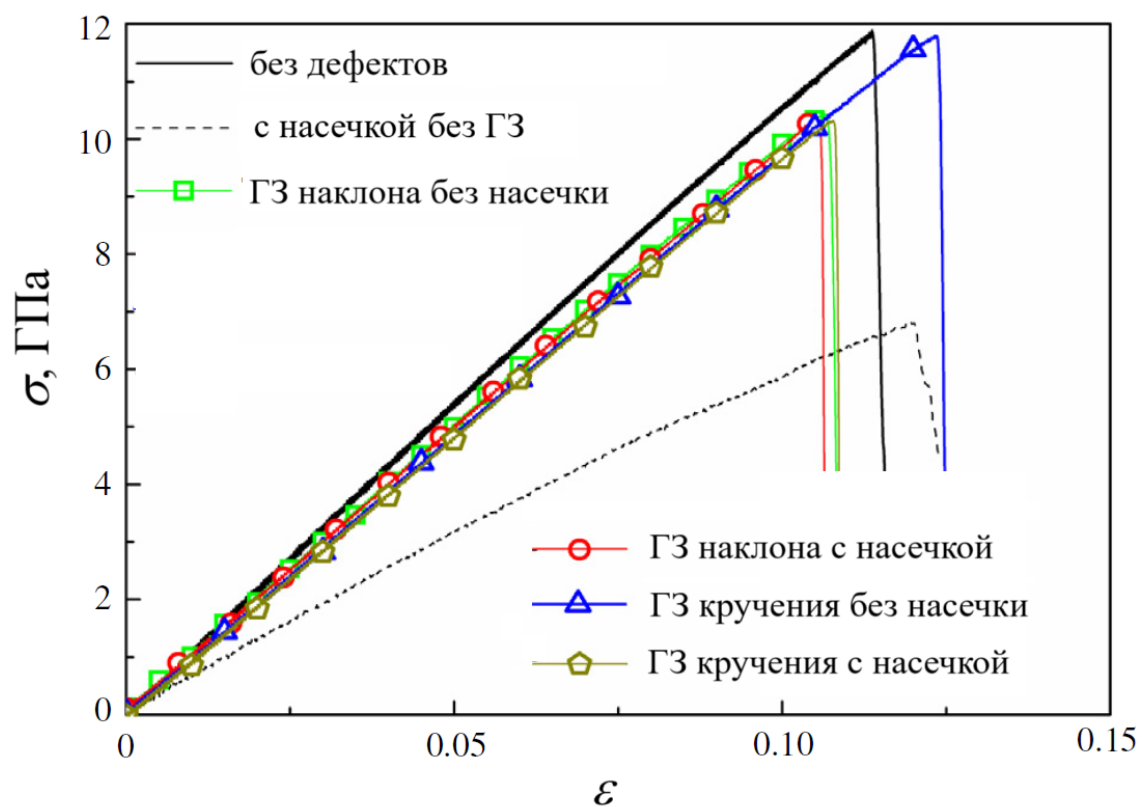


Рисунок 6.3 — Зависимость напряжения от деформации при одноосном растяжении образцов Si, содержащих ГЗ кручения или наклона, с насечкой или без нее. Для сравнения также приведены соответствующие кривые для монокристаллов Si без насечки и с насечкой.

сти, вызванной присутствием насечки. Ранее было установлено, что упругие константы тонких пленок Si снижаются под действием неоднородности вблизи поверхности, вызванной смещением атомов в таких областях [274]. Подобное явление ранее наблюдалось при МД моделировании деформации нанопленок Si с микронасечками в работе [275].

Для подтверждения результатов моделирования были рассчитаны модули Юнга  $E$  для монокристаллов и бикристаллов Si с использованием теоретической модели, а затем они сравнивались с соответствующими значениями  $E$ , полученными в результате МД-моделирования. Теоретически  $E$  объемного монокристалла Si может быть рассчитан по следующей формуле:

$$\frac{1}{E_{hkl}} = s_{11} - 2[(s_{11} - s_{12}) - \frac{1}{2}s_{44}](m^2n^2 + n^2p^2 + m^2p^2), \quad (6.1)$$

где  $m$ ,  $n$  и  $p$  представляют собой направляющие косинусы, т. е. косинусы угла между интересующим направлением  $[hkl]$  и осями  $X$ ,  $Y$  и  $Z$ , соответственно, а  $s_{ij}$  это коэффициенты упругости для неповернутых осей координат. Значения  $s_{ij}$  взяты из работы [276]. Эффективные модули объемных бикристаллов могут быть оценены с помощью закона Гука [277]:

$$\mathbf{E}_{eff} = f\mathbf{E}^I(\mathbf{E}^*)^{-1}\mathbf{E}^{II} + (1 - f)\mathbf{E}^{II}(\mathbf{E}^*)^{-1}\mathbf{E}^I, \quad (6.2)$$

где  $f$  – объемная доля каждого зерна в расчетной ячейке, а  $\mathbf{E}^* = (1 - f)\mathbf{E}^I + f\mathbf{E}^{II}$ . Матрицы  $\mathbf{E}^I$  и  $\mathbf{E}^{II}$  это модули упругости для верхнего и нижнего зерна, соответственно, и могут быть рассчитаны по уравнению 6.1.

Для монокристаллов величина  $E$  в направлении  $[001]$ , полученная из зависимости напряжения от деформации на Рис. 6.3, равна 105,5 ГПа, в то время как при использовании уравнения 6.1 для объемного монокристалла  $E_{001}$  составляет 130 ГПа. В случае объемного бикристалла Si с ГЗ кручения расчетное эффективное значение  $E_{001}$  составляет 115 ГПа. Однако, судя по кривой деформации,  $E$  нанопленки с ГЗ кручения составляет 97,7 ГПа. Аналогично, для случая объемного бикристалла с ГЗ наклона расчетное значение  $E_{001}$  составляет 118 ГПа, в то время как результат испытания на растяжение показывает, что  $E$  составляет 96,4 ГПа.

Значения, рассчитанные путем моделирования нанопленок, несколько ниже, чем  $E$ , найденные теоретически для объемных образцов. Это расхождение,

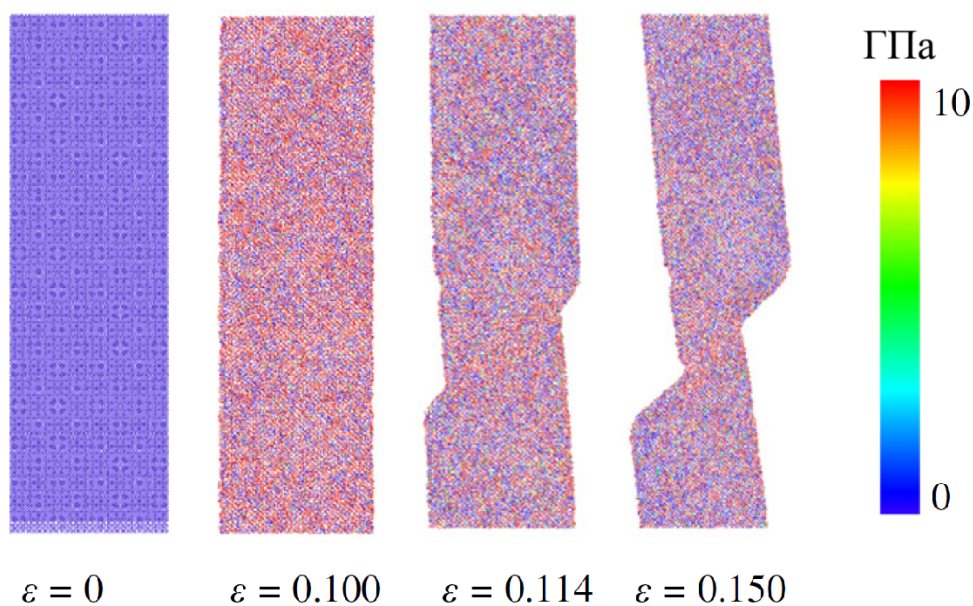


Рисунок 6.4 — Распределение растягивающих напряжений в монокристалле Si без насечки при различных степенях деформации (300 K).

вероятно, связано с эффектом поверхности и присутствием ГЗ, что не учитывается в уравнении 6.2. Подобное расхождение было также обнаружено Фуджи и Акинавой [275]. Они показали, что жесткость тонких пленок Si, рассчитанная с помощью МД, оказывается значительно меньше, чем рассчитанная с помощью метода конечных элементов, поскольку поверхность оказывает существенное влияние на деформационное поведение, которое не учитывается в последнем методе. В целом модули упругости образцов Si, полученные в результате МД-моделирования при их растяжении, близки к теоретически рассчитанным значениям.

### 6.1.3 Особенности разрушения образцов с ГЗ и концентратором напряжений

Для всех исследованных образцов наблюдается практически линейное увеличение растягивающего напряжения с ростом деформации вплоть до разрушения. В целом, Si классифицируется как хрупкий материал при комнатной температуре, и его пластическая деформация редко наблюдается в экспериментах. Однако моделирование на атомном уровне показывает, что когда монокри-

сталл Si подвергается растягивающей нагрузке, он претерпевает пластическую деформацию вблизи предела упругости через механизм скольжения дислокаций (Рис. 6.4) под углом  $45^\circ$  к направлению приложения нагрузки. Подобное пластическое поведение было отмечено в литературе по МД-моделированию Si и в основном объясняется используемыми эмпирическими потенциалами.

Одним из ключевых факторов возникновения пластического поведения в рассмотренных нанопленках кремния является высокая скорость деформации ( $10^8 \text{ с}^{-1}$ ) при МД моделировании, которая практически недостижима в эксперименте. В этих условиях, по видимому, энергетический барьер зарождения и распространения трещины в материале оказывается выше, чем барьер зарождения и скольжения дислокаций, которые могут стать активными до того, как произойдет хрупкое разрушение. Кроме того, Бернштейн и Хесс [278] показали, что некоторые межатомные потенциалы, такие как потенциал Стиллингера-Вебера, используемый в данной работе, имеют тенденцию приводят к вязкоподобному поведению кремния при разрушении.

В отличие от кремния, в пластичных металлах генерация дислокаций происходит гораздо интенсивнее, что приводит к появлению областей с разупорядоченной структурой [196]. Кроме того, пластическая деформация металлов часто сопровождается формированием шейки, чего не наблюдается в хрупких полупроводниках. В случае монокристалла Si распространение полосы сдвига, вызванной скольжением дислокаций, происходит с очень большой скоростью, и формирование шейки не наблюдается. Такое пластическое поведение непосредственно до разрушения слабо отражается на кривых деформации и не оказывает существенного влияния на предел прочности. Таким образом показано, что несмотря на экспериментальные работы, демонстрирующие на макроуровне хрупкое разрушение Si, на атомарном уровне разрушение инициируется за счет скольжения дислокаций.

Как и в случае монокристалла Si, в бикристаллах, вне зависимости от типа ГЗ, пластическая деформация при 300 К происходит за счет скольжения дислокаций. Формирование шейки также слабо выражено. Однако в отличие от монокристалла, разрушение которого происходит внутри единственного зерна, разрушение бикристалла с ГЗ наклона осуществляется с выброса полосы сдвига из одной из границ, как показано на Рис. 6.5.



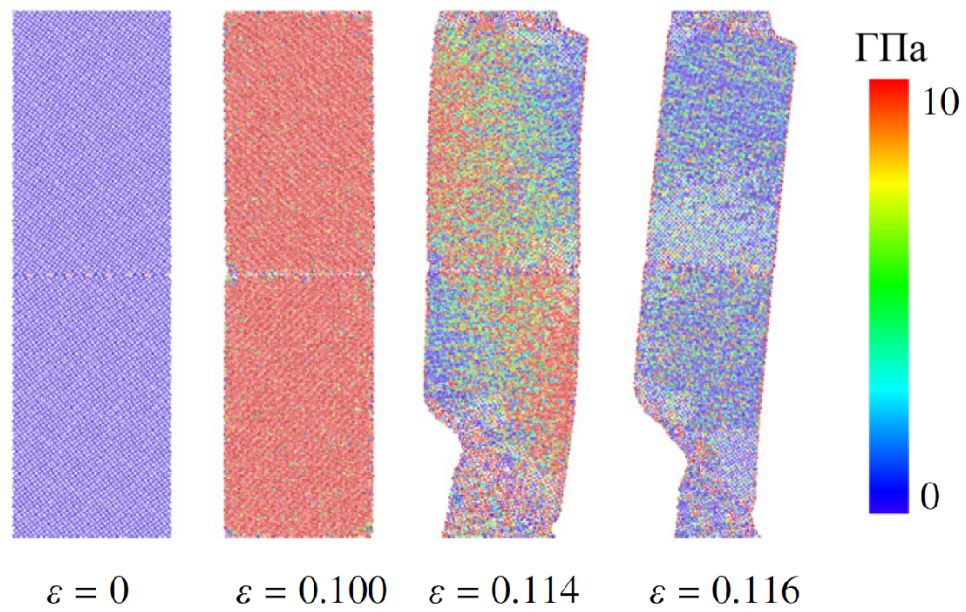


Рисунок 6.5 — Распределение напряжений в бикристалле Si без начечки с ГЗ наклона при различных степенях деформации (300 K)

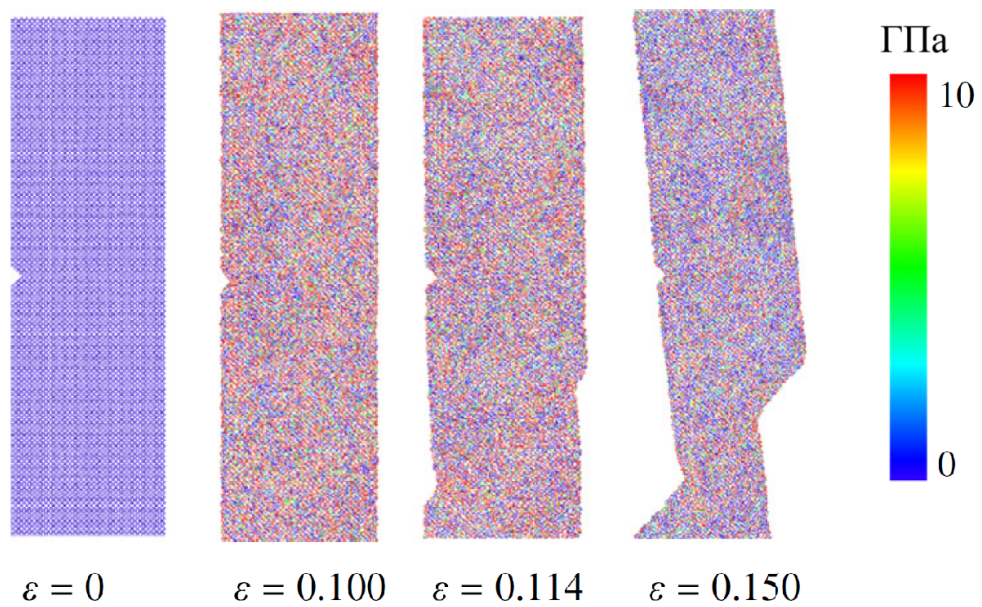


Рисунок 6.6 — Распределение напряжений в монокристалле с насечкой при различных степенях деформации (300 K).

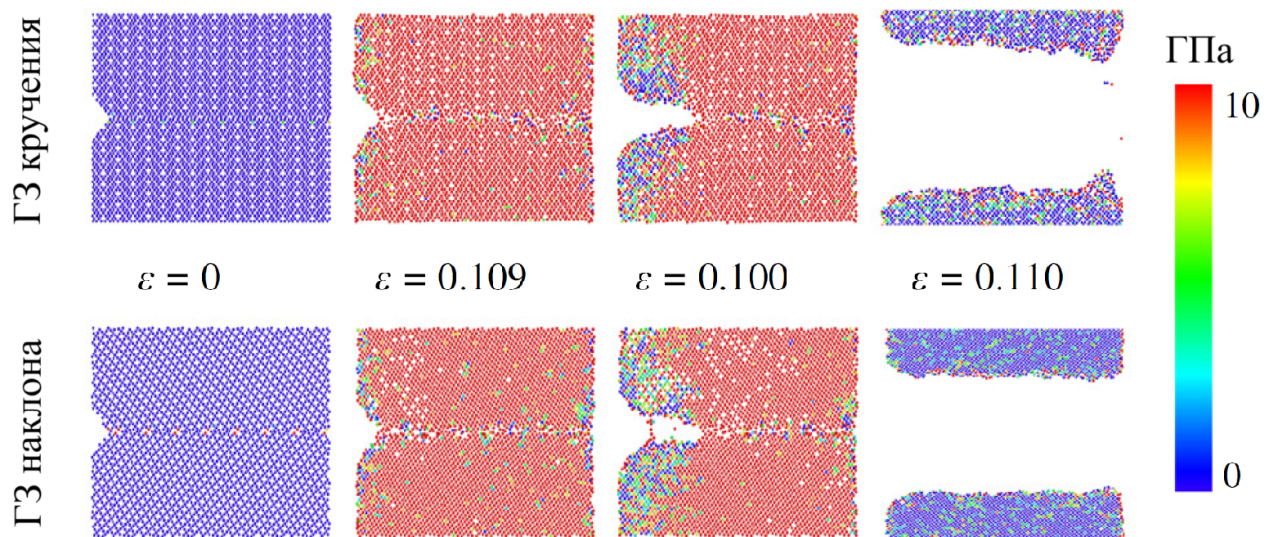


Рисунок 6.7 — Распределение напряжений вблизи ГЗ кручения (вверху) и наклона (внизу) в бикристаллах с насечкой при различных степенях деформации (300 К).

Ковалентный тип связи в кремнии определяет его повышенную прочность и жесткость. Более низкая жесткость образцов с ГЗ по сравнению с монокристаллом (Рис. 6.3) объясняется анизотропностью ковалентных связей и различием в кристаллографической ориентации зерен [279—281]. Считается, что Si является хрупким из-за направленного характера ковалентных связей. Однако введение ГЗ приводит к изменению кристаллографической ориентации, и следовательно, к изменению ориентации ковалентных связей. В то же время бикристалл с ГЗ наклона разрушается при значительно меньших напряжениях и деформациях нежели бикристалл с ГЗ кручения. Атомное несоответствие в ГЗ наклона создает значительные локальные поля упругих напряжений, способствующие зарождению дислокаций в ГЗ. В то же время винтовые дислокации ГЗ кручения не создают существенных напряжений, и критическое напряжение, необходимое для зарождения дислокации, очень близко к значению для монокристалла. Это приводит к близкому пределу прочности, но, из-за наличия ГЗ, большей деформации на разрыв, чем для монокристалла Si (Рис. 6.3).

Распределения напряжений в монокристалле и бикристалле с ГЗ наклона при разных степенях деформации, приведенные на Рис. 6.4 и Рис. 6.5, соответственно, демонстрируют, что перед скольжением локальные участки структуры с высокими и низкими напряжениями беспорядочно распределены в монокристалле Si, в то время как в бикристалле это не наблюдается, и структура на-

гружена практически однородным образом. В то же время еще до деформации заметно, что атомы в ГЗ наклона напряжены значительно сильнее чем атомы внутри зерен. В процессе деформации, чтобы уменьшить напряжения в области ГЗ, происходит смещение атомов со своих исходных положений. Это, в свою очередь, создает благоприятные условия для зарождения дислокаций с ГЗ наклона при более низких деформациях по сравнению с монокристаллом. В целом можно сделать вывод, что ГЗ наклона снижают прочность Si.

На Рис. 6.6 приведены структуры монокристалла, имеющего насечку на поверхности, при различных степенях деформации. Обнаружено, что разрушение монокристалла не начинается с насечки, как можно было бы ожидать. В данном случае, подобно соответствующей модели без насечки, деформация и последующее разрушение образца происходит путем скольжения дислокаций, зарождающихся с поверхности. Несмотря на присутствие насечки, повышенных напряжений вблизи ее вершины не наблюдается, что связано с малым размером насечки и относительно большим углом раствора насечки. В то же время считается, что критическое напряжение для раскрытия и распространения подобного надреза выше, чем для дислокационного скольжения. Последним объясняется зарождение дислокаций на поверхности, а не от насечки. Подобное явление также было описано в работе Тауло [282]. В ней сообщается, что разрушение монокристалла Si с трещиной на поверхности происходит за счет скольжения дислокаций  $\langle 111 \rangle$ . Как было отмечено ранее, в монокристалле, вблизи вершины насечки концентрации напряжений нет. Однако при увеличении ее глубины до  $3a$ , напряжения концентрируются у вершины насечки, и дислокации зарождаются именно с вершины и распространяются в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Это доказывает, что глубина насечки оказывает значительное влияние на место начала скольжения дислокаций. Наличие глубокой насечки негативно сказывается на прочности монокристаллов Si при растяжении, в то время как насечка малого размера практически не приводит к ослаблению нанопленки.

Бикристаллы Si с насечкой, лежащей в плоскости ГЗ, разрушаются хрупко вдоль этой плоскости (Рис. 6.7). Когда напряжение превышает предел прочности, сначала рвутся связи Si-Si вблизи вершины насечки, что приводит к релаксации материала в этой области, как видно из распределения напряжений в образцах (Рис. 6.7). После этого сформировавшаяся трещина распростра-



ется дальше вглубь нанопленки вдоль плоскости ГЗ, что приводит к хрупкому разрушению образцов.

Разрушение бикристаллов с насечкой отличается от разрушения монокристаллов Si и бикристаллов Si без насечки, где наблюдалось дислокационное скольжение. Это обусловлено присутствием концентратора напряжений на краю ГЗ, запускающего цепной механизм разрыва химических связей на вершине трещины, что приводит к быстрому разрушению образцов. Этим обусловлено уменьшение прочности на разрыв и предельной деформации бикристаллов с насечкой. Однако стоит отметить, что в случае расположения насечки не в плоскости ГЗ, картина вероятнее всего выглядела бы иначе, и наблюдалось бы дислокационное скольжение.

#### **6.1.4 Влияние температуры на деформацию бикристаллов Si**

Далее изучается влияние температуры на механические свойства бикристаллов Si в сравнении с монокристаллом Si. В данном случае результаты моделирования при температуре 600 К сравниваются с результатами, полученными при комнатной температуре (Рис. 6.8). При увеличении температуры от 300 К до 600 К все образцы становятся менее жесткими (наклон кривых уменьшается), и их предельная прочность значительно снижается.

Для нанопленок с насечками и ГЗ при 600 К, как и при комнатной температуре, хрупкое разрушение происходит путем распространения трещины вдоль ГЗ, пластическая деформации не наблюдается. Для монокристалла с насечкой разрушение по-прежнему происходит путем скольжения дислокаций. Однако деформация до разрушения значительно возрастает. Таким образом, температура оказывает сильное влияние на жесткость и предельную прочность Si, но в пределах рассмотренного интервала температур не меняет механизм их разрушения.

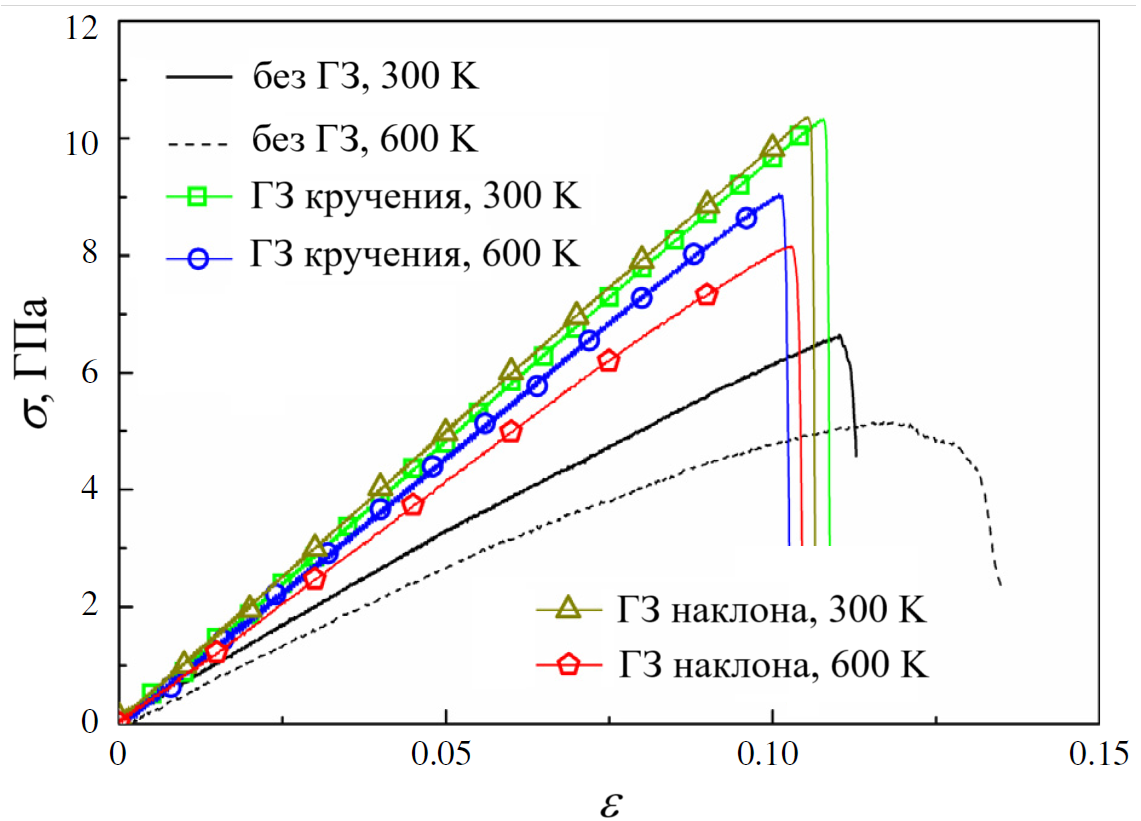


Рисунок 6.8 — Кривые деформации для монокристалла с насечкой и бикристалла с ГЗ наклона и насечкой в процессе их растяжения при температуре 300 К и 600 К.

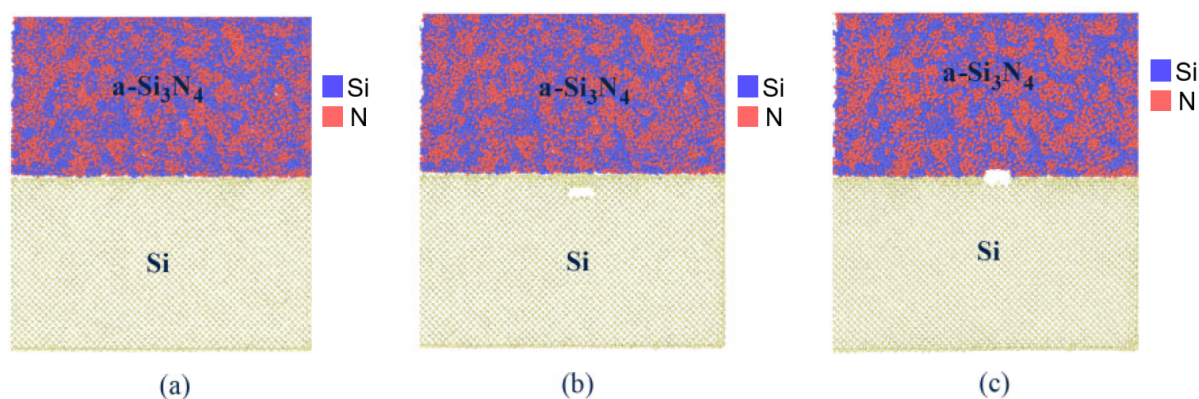


Рисунок 6.9 — Расчетная ячейка бислойной системы кремния и аморфного нитрида кремния ( $\text{Si}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$ ). Слева пора отсутствует, в середине пора введена в кремний вблизи межфазной границы, а справа пора расположена на межфазной границе.

## 6.2 Влияние температуры и микропористости на межфазное разрушение $\text{Si}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$

### 6.2.1 Моделирование бислойных структур

На Рис. 6.9(а) показана расчетная ячейка бислойной системы кремния и аморфного нитрида кремния ( $\text{Si}/\text{a-Si}_3\text{N}_4$ ), а на Рис. 6.9(б) и Рис. 6.9(с) показаны системы с порой в слое Si вблизи границы раздела фаз и с порой на самой границе, соответственно. Размеры системы следующие:  $14 \times 13 \times 58 \text{ \AA}^3$ . Размер пустот составляет примерно  $2a$  в длину по направлению  $y$  и  $a$  в толщину по направлению  $x$ , где  $a$  — постоянная решетки Si. Поры являются сквозными по направлению  $z$ . В случае поры в слое Si, она расположена на расстоянии примерно  $2a$  от границы раздела. Пора на границе раздела симметрична относительно границы раздела; половина дефекта лежит в слое Si, а другая половина — в слое  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Периодические граничные условия применяются в направлениях  $y$  и  $z$ , а свободные граничные условия используются на поверхностях параллельных плоскости  $yz$  для получения бесконечной тонкой пленки. Взаимодействия между атомами Si-Si и Si-N описываются потенциалом Терсоффа, который хорошо себя зарекомендовал при моделировании подобных систем [283].



До построения бислойной системы создаются отдельные слои чистого Si и кристаллического нитрида кремния  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , после чего они объединяются путем приложения к слоям сжимающей нагрузки. Оба кристаллических слоя, Si и  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , имеют размерность  $70 \times 13 \times 58 \text{ \AA}^3$ . Изначально структуры релаксируют для получения состояния с минимальной локальной потенциальной энергией. Затем системы выдерживаются при постоянной температуре 300 K и нулевых нормальных напряжениях с помощью изотермически-изобарического ансамбля в течение 40 пс. После достижения равновесия обе системы моделируются в каноническом ансамбле постоянного объема и температуры.

Для получения аморфного слоя a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  слой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с кристаллической структурой расплавляется и затем закаливается согласно процедурам, описанным в работе [284]. Моделирование процесса отжига в данном случае схоже с тем, которое провела группа де Брито Мота [285] с использованием того же силового поля. Они показали, что структурные свойства a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  согласуются с экспериментальными результатами.

Таким образом, в данном исследовании процесс плавления и закалки осуществляется путем нагрева кристаллического  $\text{Si}_3\text{N}_4$  до 8000 K в течение 20 пс с использованием термостата Ланжевена. Затем он быстро охлаждается до температуры 3000 K в течение 10 пс и выдерживается при этой температуре в течение 500 пс. После этого слой  $\text{Si}_3\text{N}_4$  охлаждается в течение 10 пс до комнатной температуры (300 K). После получения a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  его дополнительно выдерживают при постоянной температуре 300 K в течение 10 пс.

Изначально слой a- $\text{Si}_3\text{N}_4$  находится с на расстоянии 6  $\text{\AA}$  от слоя Si. Такое большое межфазное расстояние выбрано для того, чтобы у атомов на периодических границах было достаточно времени для перестроения и релаксации структур, особенно аморфной. После этого слои постепенно сближают (до 2  $\text{\AA}$ ), чтобы сформировать границу раздела. Межфазное расстояние в 2  $\text{\AA}$  выбрано как среднее значение длин связей Si-Si и Si-N, которые составляют 2,35  $\text{\AA}$  и 1,70  $\text{\AA}$ , соответственно. Далее полученная бислойная система релаксируется в ансамбле NVT в течение 10 пс. Поскольку из-за несоответствия решеток фаз на границе раздела присутствуют участки с высокими напряжениями, энергия всей системы минимизируется и снова применяется ансамбль NVT для достижения равновесного состояния структур.

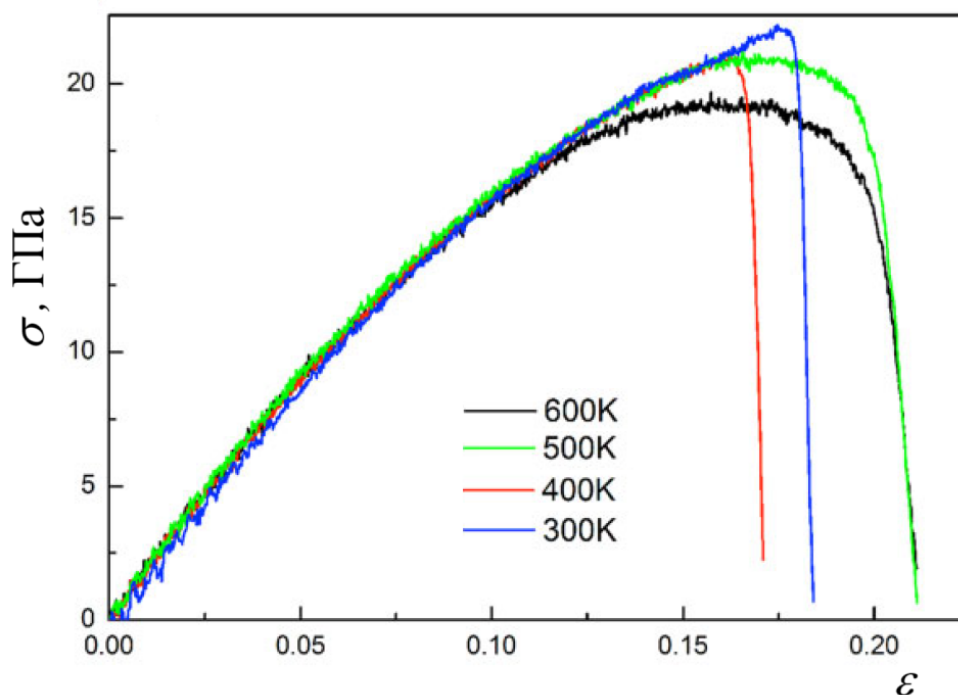


Рисунок 6.10 — Кривые зависимости растягивающего напряжения от деформации бислойного образца Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при различных температурах деформирования (300 K ÷ 600 K).

После создания равновесных структур, они деформируются путем растяжения и сдвига. Для приложения растягивающей (сдвиговой) нагрузки слой атомов a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> толщиной 5 Å в верхней части и слой атомов Si той же толщины в нижней части фиксируют, а затем к верхнему слою a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> прикладывается пошаговое смещение в направлении  $x$  ( $y$ ). Процесс деформации образцов осуществляется со скоростью 0,002 пс<sup>-1</sup> до их разрушения.

### 6.2.2 Энергия межфазной границы и влияние температуры на механизм разрушения

Энергия межфазной границы для определенной пары пленка/подложка является важной характеристикой и, например, для металлической пленки на керамике она обычно составляет небольшую величину 0,5-2 Дж·м<sup>-2</sup> [286]. Межфазная энергия системы Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> может быть рассчитана с помощью следующего уравнения

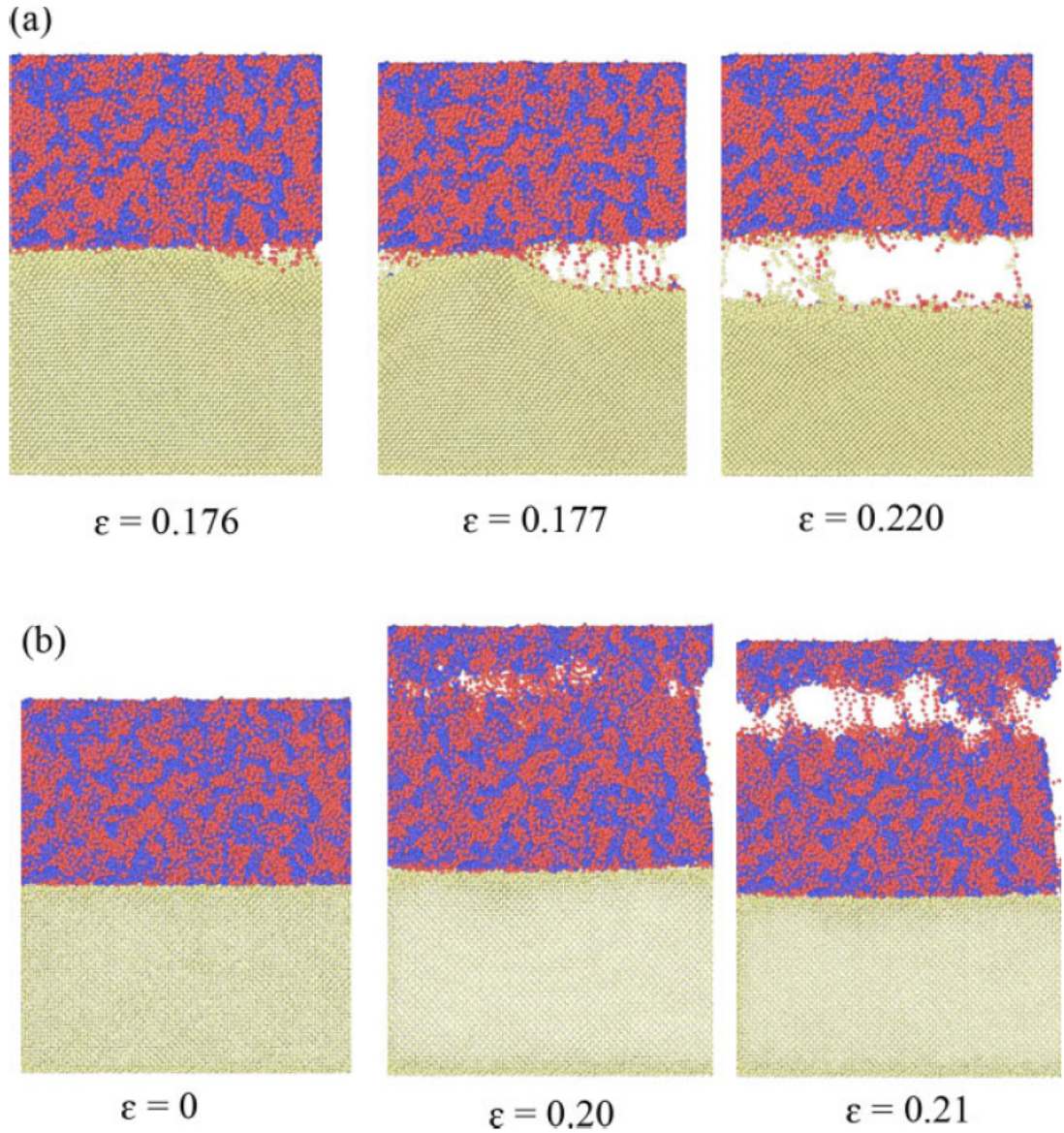


Рисунок 6.11 — Атомная структура Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при различных степенях растягивающей деформации в процессе нагружения образца при температуре (a) 300 К и (b) 600 К.

$$W = (E_{\text{Si}} + E_{\text{Si}_3\text{N}_4} - E_{\text{Bi}})/A, \quad (6.3)$$

где  $E_{\text{Si}}$ ,  $E_{\text{Si}_3\text{N}_4}$  и  $E_{\text{Bi}}$  — полная энергия отдельных слоев Si, a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и комбинированного слоя Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, соответственно, а  $A$  — площадь межфазной границы. Установлено, что энергия межфазной границы  $W$  системы Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> составляет 1,41 Дж·м<sup>-2</sup>, что близко к энергии 1,39 Дж·м<sup>-2</sup>, рассчитанной ранее для аналогичной системы Si и аморфного кремнезема [287].

На Рис. 6.10 показаны зависимости напряжения от деформации, полученные для образцов Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в процессе их растяжения при различных тем-

пературах (от 300 К до 600 К). С ростом температуры прочность на разрыв Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> снижается на 20%. Резкое падение прочности происходит при увеличении температуры от 500 К до 600 К.

Такое поведение бислойного материала можно объяснить резким уменьшением прочности a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при более высоких температурах. При температурах 300 К и 400 К, когда напряжение превышает критическое значение, атомные связи на границе раздела разрываются и происходит разрушение по границе раздела, как показано на Рис. 6.11(а). Однако при повышении температуры до 500 К и 600 К прочность a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> значительно снижается и становится ниже, чем прочность границы раздела. Поэтому разрушение образца происходит внутри фазы a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а не по границе раздела (Рис. 6.11(б)). Полученные результаты согласуются с экспериментальными наблюдениями в работе [288]. Кроме того, схожая температурная зависимость прочности a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> была ранее описана Ляо с соавторами [289]: при скорости деформации 0,0025 пс<sup>-1</sup> с увеличением температуры от 300 К до 600 К предел текучести a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> уменьшался на 16%.

При высокотемпературной деформации разрушение происходит вблизи верхней грани образца (Рис. 6.11б). Поскольку верхние слои атомов фиксированы в процессе деформации, то атомы вблизи этих закрепленных слоев испытывают большие напряжения по сравнению с удаленными атомами. Также отмечается, что при степени деформации 21% слой Si после разрушения сжимается до первоначального размера. Это объясняется тем, что при разрушении часть упругой энергии, запасенной в Si в процессе деформации, высвобождается, и слой Si возвращается к своему первоначальному размеру.

### 6.2.3 Особенность разрушения при одноосном растяжении перпендикулярно межфазной границе

В данном подразделе описываются результаты изучения влияния пор на характер разрушения образцов Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в процессе растяжения образцов перпендикулярно границе раздела фаз при двух различных температурах (300 К и 600 К). Как видно из кривых деформации на Рис. 6.12, наличие поры в слое

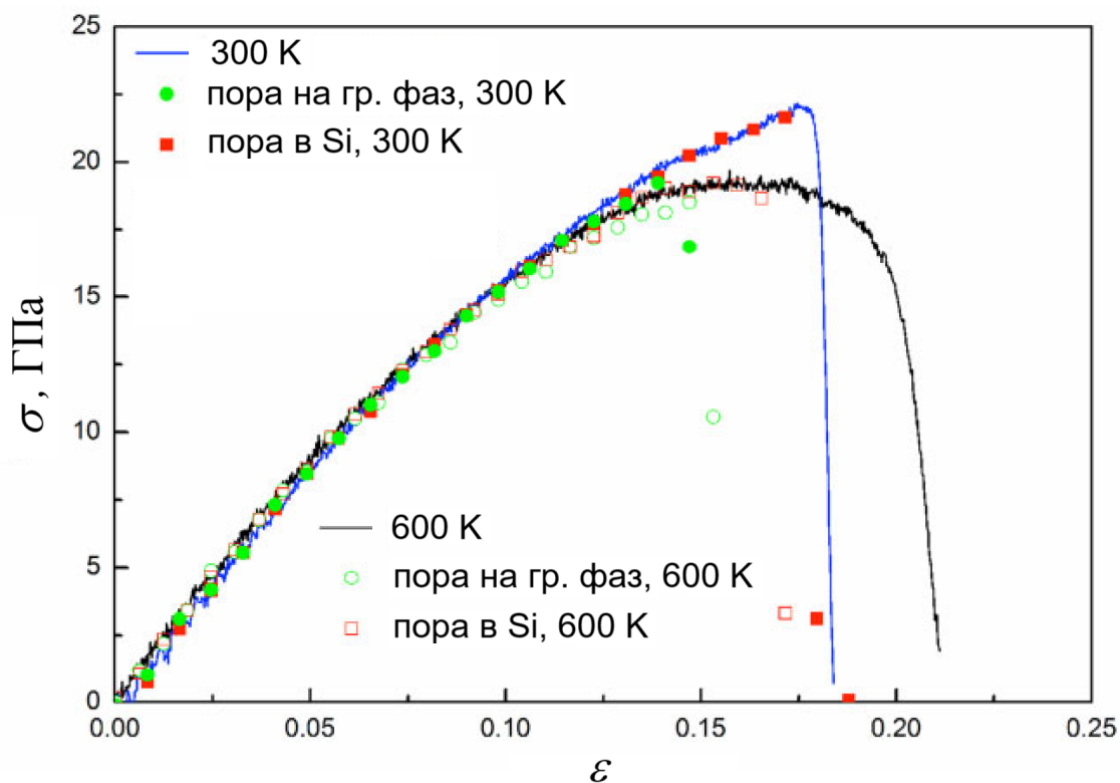


Рисунок 6.12 — Кривые зависимости растягивающего напряжения от деформации системы Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с порами в слое Si вблизи границы раздела и непосредственно в межфазной границе при нагружении образцов при температурах 300 K и 600 K. Для сравнения также приводятся соответствующие кривые для образцов без пор.



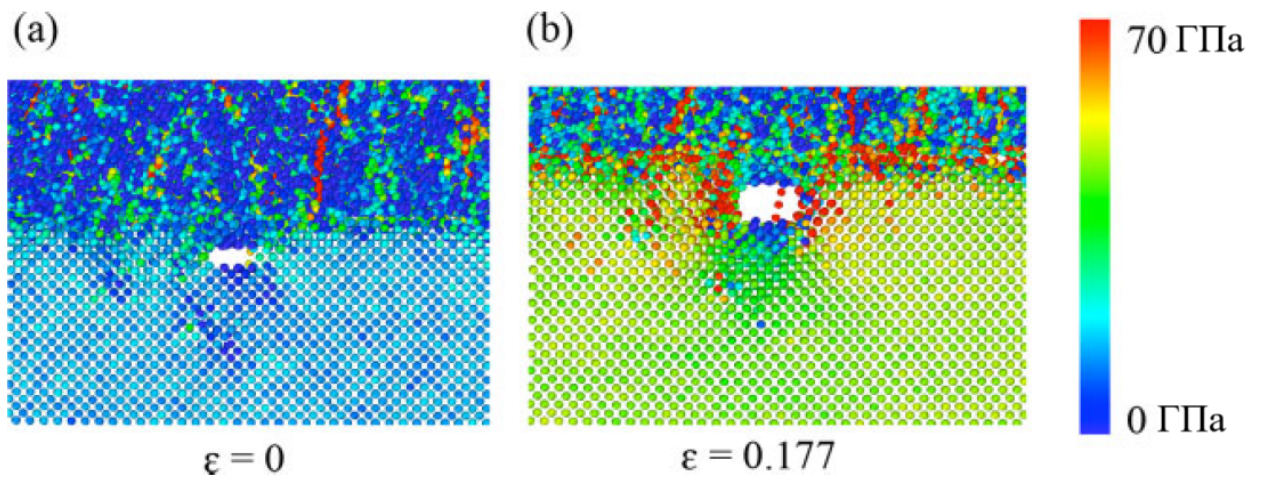


Рисунок 6.13 — Распределение напряжений в системе Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с порой вблизи межфазной границы при (а)  $\varepsilon = 0$  и (б)  $\varepsilon = 0,177$  в процессе растяжения образца при 300 К.

Si вблизи границы раздела не оказывает существенного влияния на прочность и механизм разрушения образцов при холодной деформации (300 К).

На Рис. 6.13 показаны распределения напряжений в образцах Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с порой в слое Si при различных степенях деформации в случае растяжения при 300 К. Видно, что при степени деформации 0,177 высокие локальные напряжения наблюдаются для атомов по краям поры, справа и слева нее (окрашены в красный цвет), тогда как атомы Si, находящиеся сверху и снизу от поры, находятся под меньшими напряжениями (окрашены в зеленый цвет). При этом напряжения на границе раздела, находящейся сверху на определенном расстоянии от поры, также оказываются низкими. Поэтому разрушение образца начинается с образования трещины по краям поры, которая затем распространяется на границу раздела и в конечном итоге приводит к межфазному разделению.

Однако при повышении температуры до 600 К, предельная прочность и деформация разрушения существенно снижаются (Рис. 6.12), а механизм разрушения остается прежним, вдоль межфазной границы.

В случае высокотемпературной деформации, в слое Si с края поры наблюдается испускание дислокаций, а первая трещина образуется на границе раздела фаз, что видно на участке межфазной области, выделенной зеленым цветом на Рис. 6.14. Такой механизм разрушения отличается от наблюдаемого в образце Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> без поры, где разрушение происходит в слое a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

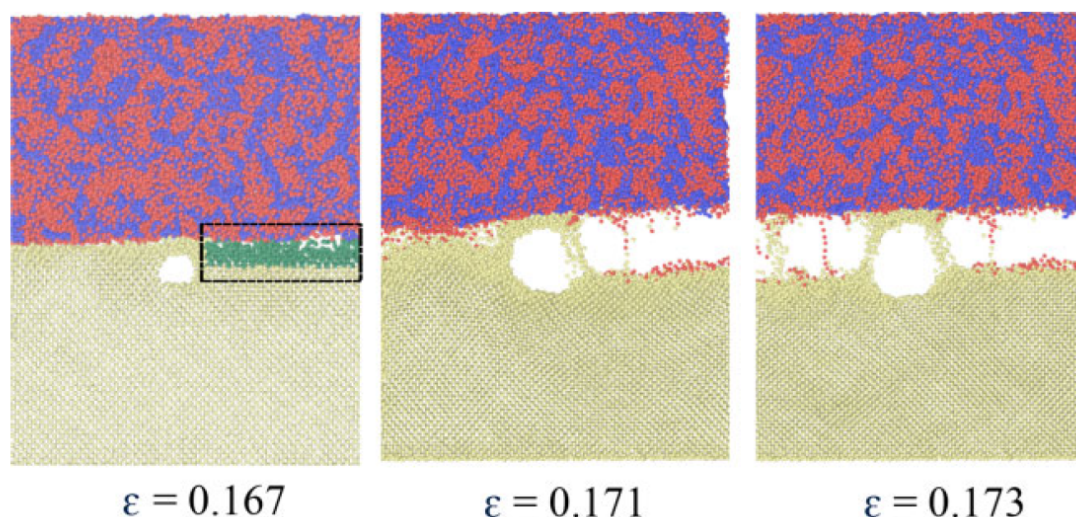


Рисунок 6.14 — Атомная структура Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с порой в Si вблизи границы раздела фаз при различных степенях деформации в процессе растяжении образца при температуре 600 К. Область зарождения трещины выделена зеленым цветом.

Наличие области с высокой плотностью дислокаций вблизи границы раздела объясняет нелинейность зависимости напряжения от деформации перед разрушением (Рис. 6.12). Адгезия межфазной границы зависит от множества факторов, таких как шероховатость поверхности, загрязнение и сила сцепления атомов фаз. При температуре 600 К поры на границе раздела существенно уменьшают прочность межатомных связей. В этом случае межфазная граница становится слабее, чем прочность слоя a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, что приводит к разрушению по границе раздела, а не в слое a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, как наблюдалось в образце без поры. Поскольку такое разрушение является хрупким, для кривых деформации образца Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с порой в границе наблюдается более низкое значение деформации до разрушения, чем в случае когда пора находится в слое Si вблизи границы раздела.

Анализ эволюции структуры Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с порой у границы в процессе нагружения образца при 600 К (Рис. 6.14) демонстрирует, что микротрещина, зародившаяся на межфазной границе в правой части образца, распространяется вдоль нее и достигает поры. Когда трещина объединяется с порой, вся система моментально разрушается, что говорит о негативном влиянии пор на прочность межфазной границы.

Также было проведено дополнительное МД моделирование, направленное на изучение влияния расстояния поры в Si от границы раздела. Выяснилось, что

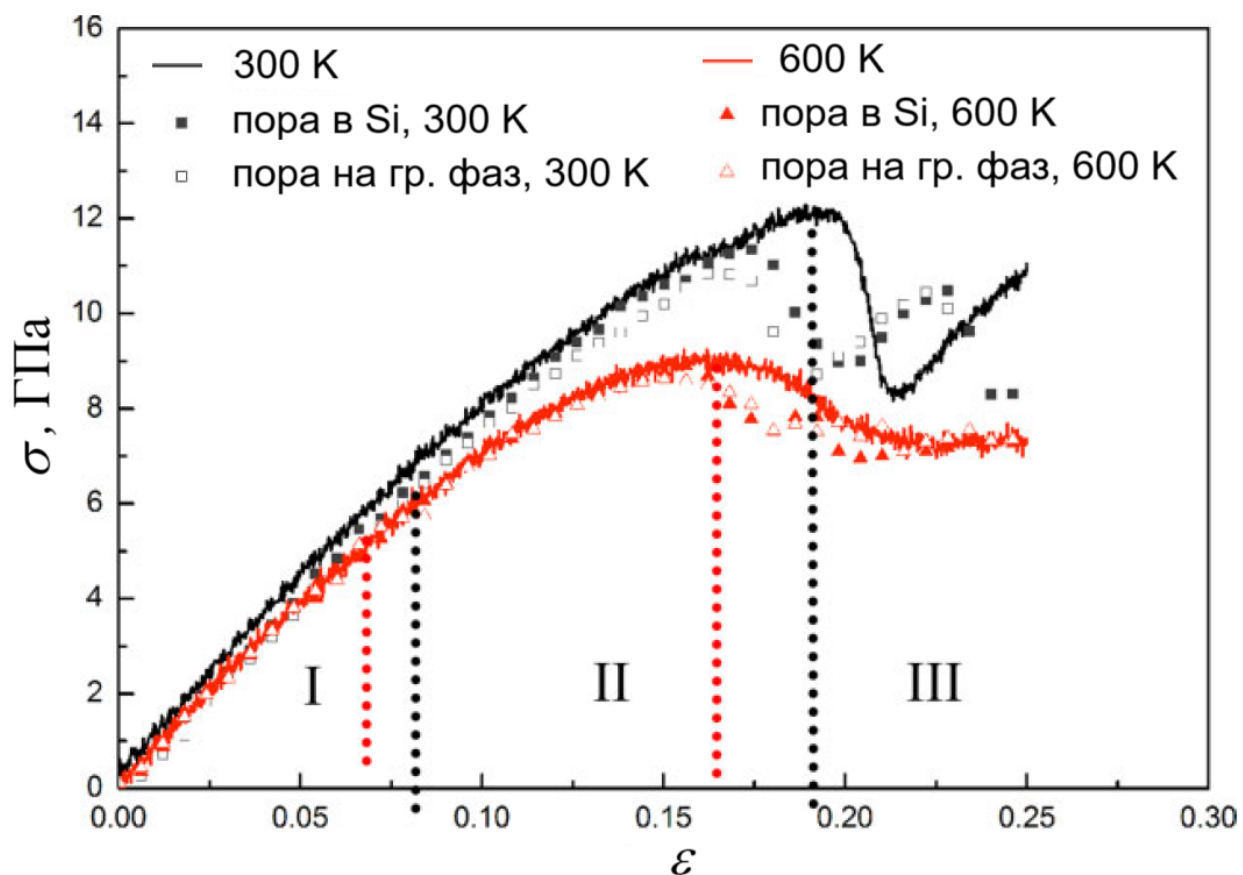


Рисунок 6.15 — Символами показана зависимость напряжения от деформации системы Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с порой в слое Si вблизи границы раздела или непосредственно на межфазной границе в процессе их сдвигового нагружения при температурах 300 К (черный цвет) и 600 К (красный цвет). Для сравнения сплошными линиями приведены соответствующие зависимости для образцов без поры.

пора в слое Si должна находиться достаточно близко к границе раздела, чтобы оказывать отрицательное влияние на прочность Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при растяжении.

Когда пора находится на границе раздела, при растяжении образца перпендикулярно ей, предельная прочность системы Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> уменьшается на 20%, и происходит хрупкое разрушение вдоль границы при обеих рассмотренных температурах. Снижение прочности на разрыв связано с наличием пор на границе раздела, которые уменьшают количество межфазных связей между двумя разнородными материалами и, таким образом, снижают прочность межфазного сцепления. Кроме того края пор, справа и слева, выступают дополнительными концентраторами напряжений при одноосном растяжении. Прочность межфазной границы, таким образом, становится ниже прочности аморфного слоя a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Поэтому вместо вязкого разрушения в слое a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, образец разрушается хрупко вдоль границы. Это различие в механизме разрушения отражается и на кривых растяжения (Рис. 6.12). Как видно, сразу после достижения предельной прочности, наблюдается резкое падение напряжений для системы с порой на границе раздела фаз.

Таким образом, пористость межфазной границы более негативно сказывается на прочности, чем пористость в слое Si вблизи границы раздела, особенно при комнатной температуре 300 К. Когда поры расположены в слое Si, при низкой температуре, они не оказывают существенного влияния на межфазную прочность, однако при повышении температуры, прочность значительно снижается. В то же время, если поры расположены на границе раздела, то независимо от температуры ее прочность существенно ослабевает.

Дальнейшие исследования были проведены с целью изучения влияния наличия обоих типов пор на характер разрушения системы Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Когда пора в слое Si достаточно удалена от другой поры, находящейся на межфазной границе, отрицательный эффект от последней доминирует. Однако если оба этих дефекта расположены близко друг к другу, разрушающий эффект определяется присутствием обеих пор примерно в равной степени.



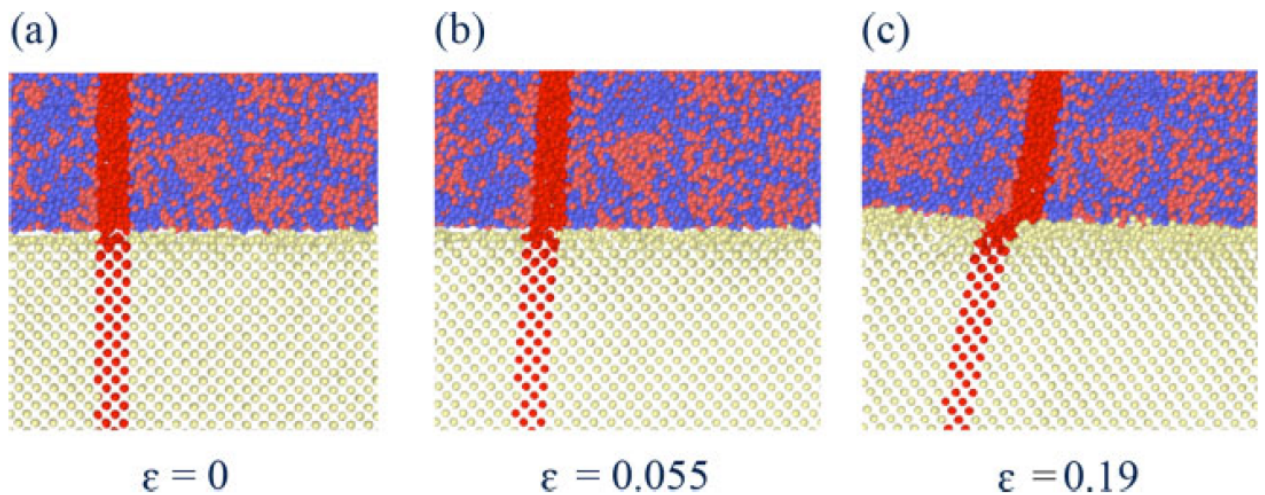


Рисунок 6.16 — Атомная структура Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при степенях деформации (a)  $\varepsilon = 0,0$ , (b)  $\varepsilon = 0,055$  и (c)  $\varepsilon = 0,190$  в процессе сдвигового нагружения образца в плоскости  $xy$  при 300 К. Вертикальная полоса атомов меченых красным цветом введена для иллюстрации процесса деформации.

#### 6.2.4 Сдвиговая деформация НК пленки с межфазной границей

В данном подразделе рассматривается влияние пористости и температуры на разрушение системы Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при сдвиговом нагружении образцов в плоскости  $xy$ . Показано отличие в механизмах деформации при смене моды деформации с растяжения на сдвиг.

На Рис. 6.15 приведены зависимости напряжения от деформации, полученные для температур 300 и 600 К и различного расположения пор в образце Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Видно, что при температуре 300 К, в интервале небольших степеней деформации, обозначенном на рисунке как область I, напряжение линейно растет с увеличением деформации, то есть образец деформируется упруго. Однако по мере увеличения деформации кривые проявляют нелинейность (область II). Это обусловлено пластическим течением слоя a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, когда перестроения атомов в аморфном слое приводят к снижению напряжений [281].

В конце области II напряжения достигают максимального значения, и начинается другая стадия деформации (область III). Здесь напряжения сначала уменьшаются, а затем демонстрируют колебания. Такая осцилляция более заметна при более низкой температуре деформации. При достижении предельной прочности межатомные связи на границе раздела Si и a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> разрываются,



что приводит к проскальзыванию верхнего и нижнего слоев друг относительно друга, и, следовательно, релаксации материала. При дальнейшей деформации образуются новые связи между атомами двух слоев и напряжение возрастает. Однако когда достигается критическое напряжение, снова происходит межфазное проскальзывание. Этим объясняется флуктуационное поведение напряжений при сдвиговой деформации образцов Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

О разрыве и последующем повторном формировании атомных связей на границе раздела можно судить по изменению атомной структуры межфазной области Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в процессе сдвиговой деформации. На Рис. 6.16 на примере бислойной системы без пор показаны соответствующие атомные структуры при различных степенях деформации при 300 К. Изначально вертикальная линия атомов, выделенная красным цветом, показывает, что на начальном этапе оба слоя деформируются упруго (Рис. 6.16а и б). По мере увеличения деформации происходит межфазное проскальзывание, и вблизи границы раздела образуется тонкий аморфный слой Si (Рис. 6.16с). При этом в слое a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> пластическое течение осуществляется путем атомной перестройки, при которой связи разрываются и затем вновь восстанавливаются. Аналогичное поведение также наблюдается при повышении температуры от 300 К до 600 К.

Как и в случае растяжения, при сдвиговом нагружении также исследовалось влияние пор на границе раздела или в слое Si на деформацию Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Установлено, что наличие пор снижает прочность межфазной границы, но не меняет механизма деформации. С повышением температуры критические напряжения, необходимые для возникновения межфазного проскальзывания, уменьшаются на 25%, что обусловлено снижением энергии активации для перегруппировки атомов у границы и ослаблением межфазных связей. Кроме того, термофлуктуация атомов в межфазной области при высокой температуре приводит к снижению энергии и напряжений, необходимых для запуска проскальзывания.

### 6.3 Выводы по главе 6

Предельная прочность образцов Si с ГЗ наклона при растяжении существенно ниже, чем у монокристаллической нанопленки Si. В то же время для образца с ГЗ кручения она близка к прочности монокристалла. Низкая прочность Si с ГЗ наклона обусловлена высокими локальными напряжениями в границе, которые облегчают зарождение дислокаций. Атомы в ГЗ кручения не создают таких высоких напряжений, что тормозит испускание дислокаций и, как следствие, приводит к высокой прочности.

Разрушение образцов Si при растяжении при комнатной температуре, независимо от типа ГЗ, происходит путем скольжения дислокаций и выброса полосы сдвига из границ в направлении  $\langle 111 \rangle$ . Повышение температуры до 600 К снижает как жесткость, так и предельную прочность Si, но не влияет на механизм разрушения бикристаллов.

Деформационное поведение и механизм разрушения бислойной нанопленки Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при ее растяжении перпендикулярно плоскости границы раздела фаз зависит от температуры. При температуре 300 К система подвергается хрупкому разрушению вдоль межфазной границы. При повышении температуры до 600 К прочность на разрыв снижается на 20%, а разрушение происходит в аморфном слое a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Наличие пор вблизи или на границе раздела фаз Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> отрицательно сказывается на ее прочности. При низкой температуре, когда пора расположена в слое Si вблизи границы, она не оказывает существенного влияния на прочность границы, но с ростом температуры прочность значительно снижается. Когда пора находится непосредственно на границе, межфазная прочность снижается как при комнатной, так и при повышенной до 600 К температурах.

При сдвиговом нагружении бислойная пленка Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> деформируется в три этапа: упругая деформация, пластическое течение в аморфном слое a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и межфазное проскальзывание. Наличие пор в границе и повышение температуры снижают критические напряжения, необходимые для межфазного проскальзывания.

## Заключение

Основные результаты работы заключаются в следующем:

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 примесного атома; атомы с меньшим или почти таким же радиусом, как у матричного элемента, упрочняют ГЗ, а с большим – охрупчивают. Например, Co 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, Co, 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 ВЭСх 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 значениям 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, участвующих 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 ГЗ свободного объема может способствовать формированию в НК ВЭСах 3Г сегрегаций более крупных атомов, что, в свою очередь, меняет состав сплава внутри зерен. Так, обогащение ГЗ 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 нанокogerентные частицы NbTa со структурой B2 могут упрочнять 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 ГЗ НК сплава NiTi и температурой МП. Избыточная концентрация атомов Ni или Ti в ГЗ сильно подавляет МП, что особенно заметно в случае 3Г сегрегации атомов Ni, которая приводит к формированию аморфного слоя и отсутствию мест зарождения мартенсита вблизи ГЗ. Также обнаружено, что, по сравнению с ГЗ наклона, ГЗ кручения значительно смещают фазовый переход в область низких температур, что обусловлено низким уровнем упругих напряжений вблизи границ с винтовыми дислокациями.

9. Структура ГЗ определяет прочность слоистых наноструктур из Si. Высокие локальные напряжения в плоскости ГЗ наклона облегчают зарождение дислокаций, что понижает прочность таких пленок, при этом ГЗ кручения, наоборот, не создают значительных напряжений. Влияние межфазной границы на механизмы деформации и разрушения изучены на примере нанопленок со слоями кристаллического Si и аморфного  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при их растяжении перпендикулярно плоскости границы или при сдвиге параллельно ей. Было выявлено, что в случае растяжения, наличие 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 проскальзывания, когда достигается необходимое критическое напряжение.



## Благодарности

Защита докторской диссертации является важным показателем научной состоятельности каждого ученого. Я верю, что преодоление этого этапа позволит мне использовать накопленные знания в большей мере и помогать и в дальнейшем продвигать науку в России. Поэтому я хотела бы выразить огромную благодарность людям, без которых написание этой работы и ее защиту сложно представить:

д.ф.-м.н., проф. Института физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН Дмитриеву Сергею Владимировичу, научному консультанту этой докторской диссертации, человеку, без помощи, мотивации и поддержки которого эта работа, скорее всего, не была бы закончена;

всем соавторам моих работ и коллегам, которые помогали своими ценными научными советами и принимали участие в написании высококачественных публикаций;

д.ф.-м.н., проф., заведующей молодежной НИЛ «Металлы и сплавы при экстремальных воздействиях» УУНиТ, Корзниковой Елене Александровне за помощь в продвижении диссертационной работы.

Отдельную благодарность выражаю своим родственникам, особенно своим родителям и сестре, которые постоянно оказывали мне всестороннюю поддержку.

Настоящая работа выполнялась при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 16-32-00618 mol\_a (руководитель), а также грантов Российского научного фонда № 17-79-10410 (руководитель) и № 24-11-00139 (исполнитель).

## Список сокращений и условных обозначений

- ГЗ** - Граница зерна  
**НК** - Нанокристаллический  
**ЗГ** - Зернограничная  
**КК** - Крупнокристаллический  
**ИПД** - Интенсивная пластическая деформация  
**ОЦК** - Объемноцентрированная кубическая  
**ГЦК** - Гранецентрированная кубическая  
**ГПУ** - Гексагональная плотноупакованная  
**ЗГП** - Зернограничное проскальзывание  
**МД** - Молекулярная динамика  
**ВЭС** - Высокоэнтропийный сплав  
**МК** - Монте-Карло  
**WSP** - параметр Уоррена-Каули  
**ФРР** - Функция радиального распределения  
**МП** - Мартенситное превращение  
**ЭПФ** - Эффект памяти формы  
**ПМП** - Прямое мартенситное превращение  
**ОМП** - Обратное мартенситное превращение  
**ПФ** - Промежуточная фаза

## Список литературы

1. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. — М.: ИКЦ «Академкнига», 2007.
2. *Валиев Р. З., Александров И. В.* Объемные наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. — М.: Логос, 2000.
3. *Valiev R. Z., Islamgaliev R. K., Alexandrov I. V.* Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // *Prog. Mater. Sci.* — 2000. — т. 45, № 2. — с. 103—189.
4. Superstrength of Nanostructured Ti Grade 4 with Grain Boundary Segregations / *E. I. Usmanov [и др.]* // *Metals.* — 2025. — т. 15, № 6.
5. *Кайбышев О. А., Валиев Р. З.* Границы зерен и свойства металлов. — М.: "Металлургия", 1987.
6. *Watanabe T.* An approach to grain boundary design for strong and ductile polycrystals // *Res. Mechanica.* — 1984. — т. 11, № 1. — с. 47—84.
7. Segregation engineering enables nanoscale martensite to austenite phase transformation at grain boundaries: a pathway to ductile martensite / *D. Raabe [и др.]* // *Acta Mater.* — 2013. — т. 61, № 16. — с. 6132—6152.
8. Novel effects of grain size and ion implantation on grain boundary segregation in ion irradiated austenitic steel / *A. K. Hoffman [и др.]* // *Acta Materialia.* — 2023. — т. 246.
9. Microstructural Design for Improving Ductility of An Initially Brittle Refractory High Entropy Alloy / *V. Soni [и др.]* // *Sci. Rep.* — 2018. — т. 8. — с. 8816.
10. A combined experimental and analytical approach for interface fracture parameters of dissimilar materials in electronic packages / *N. Kay [и др.]* // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2006. — т. 421, № 1. — с. 57—67. — Internal stress and thermo-mechanical behavior in multi-component materials systems, TMS Annual Meeting, 2004.

11. Solute-grain boundary interaction and segregation formation in Al: First principles calculations and molecular dynamics modeling / L. E. Karkina [и др.] // *Comp. Mater. Sci.* — 2016. — т. 112, Part A. — с. 18–26.
12. *Valiev R. Z.* Nanostructuring of metals by severe plastic deformation for advanced properties // *Nature materials.* — 2004. — т. 3, № 8. — с. 511–516.
13. Shear softening of grain boundaries in nanocrystalline Pd / M. Greuer [и др.] // *Acta Materialia.* — 2011. — т. 59, № 4. — с. 1523–1529.
14. *Zhao S.-J., Albe K., Hahn H.* Grain size dependence of the bulk modulus of nanocrystalline nickel // *Scripta Materialia.* — 2006. — т. 55, № 5. — с. 473–476.
15. *Petch N.* The cleavage strength of polycrystals // *J. Iron Steel Inst.* — 1953. — т. 174. — с. 25–28.
16. *Hall E.* The deformation and ageing of mild steel: III discussion of results // *Proceedings of the Physical Society. Section B.* — 1951. — т. 64, № 9. — с. 747.
17. *Zhilyaev A. P., Langdon T. G.* Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications // *Progress in Materials science.* — 2008. — т. 53, № 6. — с. 893–979.
18. *Valiev R. Z., Langdon T. G.* The art and science of tailoring materials by nanostructuring for advanced properties using SPD techniques // *Advanced Engineering Materials.* — 2010. — т. 12, № 8. — с. 677–691.
19. The innovation potential of bulk nanostructured materials / R. Z. Valiev [и др.] // *Advanced Engineering Materials.* — 2007. — т. 9, № 7. — с. 527–533.
20. Bulk nanostructured metals for innovative applications / R. Z. Valiev [и др.] // *Jom.* — 2012. — т. 64. — с. 1134–1142.
21. *Estrin Y., Vinogradov A.* Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // *Acta materialia.* — 2013. — т. 61, № 3. — с. 782–817.
22. Nanostructure and surface effects on yield in Cu nanowires / Z. Wu [и др.] // *Acta Materialia.* — 2013. — т. 61, № 6. — с. 1831–1842.

23. *Sitdikov O. S., Avtokratova E., Babicheva R.* Effect of temperature on the formation of a microstructure upon equal-channel angular pressing of the Al-Mg-Sc 1570 alloy // *The Physics of Metals and Metallography*. — 2010. — т. 110, № 2. — с. 153—161.
24. Influence of processing regimes on fine-grained microstructure development in an Al-Mg-Sc alloy by hot equal-channel angular pressing / O. Sitdikov [и др.] // *Materials Transactions*. — 2012. — т. 53, № 1. — с. 56—62.
25. *Naik S. N., Walley S. M.* The Hall-Petch and inverse Hall-Petch relations and the hardness of nanocrystalline metals // *Journal of Materials Science*. — 2020. — т. 55, № 7. — с. 2661—2681.
26. *Yang G., Park S.-J.* Deformation of single crystals, polycrystalline materials, and thin films: A Review // *Materials*. — 2019. — т. 12, № 12. — с. 2003.
27. *Sabirov I., Murashkin M. Y., Valiev R.* Nanostructured aluminium alloys produced by severe plastic deformation: New horizons in development // *Materials science and engineering: A*. — 2013. — т. 560. — с. 1—24.
28. Tensile behavior of bulk nanocrystalline aluminum synthesized by hot extrusion of ball-milled powders / H. Choi [и др.] // *Scripta Materialia*. — 2008. — т. 59, № 10. — с. 1123—1126.
29. Investigation of aluminum-based nanocomposites with ultra-high strength / Y. Li [и др.] // *Materials Science and Engineering: A*. — 2009. — т. 527, № 1/2. — с. 305—316.
30. Influence of process parameters on the mechanical behavior of an ultrafine-grained Al alloy / T. D. Topping [и др.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2012. — т. 43. — с. 505—519.
31. *Chookajorn T., Murdoch H. A., Schuh C. A.* Design of stable nanocrystalline alloys // *Science*. — 2012. — т. 337, № 6097. — с. 951—954.
32. Atomic-scale analysis of liquid-gallium embrittlement of aluminum grain boundaries / M. Rajagopalan [и др.] // *Acta Materialia*. — 2014. — т. 73. — с. 312—325.
33. First principles investigation of zinc-induced embrittlement in an aluminum grain boundary / S. Zhang [и др.] // *Acta Materialia*. — 2011. — т. 59, № 15. — с. 6155—6167.



34. *Lloyd D.* The scaling of the tensile ductile fracture strain with yield strength in Al alloys // *Scripta Materialia*. — 2003. — т. 48, № 4. — с. 341—344.
35. *Ashby M., Tomkins B.* Micromechanisms of fracture and elevated temperature fracture mechanics // *Mechanical Behaviour of Materials*. — Elsevier, 1980. — с. 47—89.
36. *Boyce B. L., Padilla H. A.* Anomalous fatigue behavior and fatigue-induced grain growth in nanocrystalline nickel alloys // *Metallurgical and Materials Transactions A*. — 2011. — т. 42. — с. 1793—1804.
37. *Abdollahi A., Arias I.* Numerical simulation of intergranular and transgranular crack propagation in ferroelectric polycrystals // *International journal of fracture*. — 2012. — т. 174. — с. 3—15.
38. Influence of impurities on the fracture behaviour of tungsten / B. Gludovatz [и др.] // *Philosophical Magazine*. — 2011. — т. 91, № 22. — с. 3006—3020.
39. *West G. D., Perkins J. M., Lewis M.* The effect of rare earth dopants on grain boundary cohesion in alumina // *Journal of the European Ceramic Society*. — 2007. — т. 27, № 4. — с. 1913—1918.
40. Effects of second phases on fracture behavior of Mg-10Gd-3Y-0.6 Zr alloy / L. Dan [и др.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. — 2010. — т. 20. — s421—s425.
41. Effect of boron on the fracture behavior and grain boundary chemistry of Ni<sub>3</sub>Fe / Y. Liu [и др.] // *Scripta Materialia*. — 2011. — т. 64, № 3. — с. 303—306.
42. *Cavaliere P.* Fatigue properties and crack behavior of ultra-fine and nanocrystalline pure metals // *International Journal of Fatigue*. — 2009. — т. 31, № 10. — с. 1476—1489.
43. *Padilla H., Boyce B.* A review of fatigue behavior in nanocrystalline metals // *Experimental mechanics*. — 2010. — т. 50. — с. 5—23.
44. *MA S., NHG H. J.* Fatigue properties of nanocrystalline titanium // *Rev. Adv. Mater. Sci.* — 2010. — т. 25. — с. 256—260.
45. The onset and evolution of fatigue-induced abnormal grain growth in nanocrystalline Ni-Fe / T. A. Furnish [и др.] // *Journal of materials science*. — 2017. — т. 52. — с. 46—59.

46. *Meirom R. A., Clark T. E., Muhlstein C. L.* The effects of texture and grain morphology on the fracture toughness and fatigue crack growth resistance of nanocrystalline platinum films // International Journal of Fatigue. — 2015. — т. 70. — с. 258—269.
47. *Farkas D., Willemann M., Hyde B.* Atomistic mechanisms of fatigue in nanocrystalline metals // Physical review letters. — 2005. — т. 94, № 16. — с. 165502.
48. *Zhou X., Li X., Chen C.* Atomistic mechanisms of fatigue in nanotwinned metals // Acta Materialia. — 2015. — т. 99. — с. 77—86.
49. Atomistic modelling of fatigue crack growth and dislocation structuring in FCC crystals / G. Potirniche [и др.] // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 2006. — т. 462, № 2076. — с. 3707—3731.
50. Nanostructurally small cracks (NSC): A review on atomistic modeling of fatigue / M. Horstemeyer [и др.] // International Journal of Fatigue. — 2010. — т. 32, № 9. — с. 1473—1502.
51. *Nishimura K., Miyazaki N.* Molecular dynamics simulation of crack growth under cyclic loading // Computational Materials Science. — 2004. — т. 31, № 3/4. — с. 269—278.
52. Modeling fatigue crack growth resistance of nanocrystalline alloys / P. B. Chowdhury [и др.] // Acta materialia. — 2013. — т. 61, № 7. — с. 2531—2547.
53. Molecular dynamics simulation of fatigue crack propagation in bcc iron under cyclic loading / L. Ma [и др.] // International journal of fatigue. — 2014. — т. 68. — с. 253—259.
54. *Rupert T. J., Schuh C. A.* Mechanically driven grain boundary relaxation: a mechanism for cyclic hardening in nanocrystalline Ni // Philosophical magazine letters. — 2012. — т. 92, № 1. — с. 20—28.
55. *Kobayashi S., Tsurekawa S., Watanabe T.* A new approach to grain boundary engineering for nanocrystalline materials // Beilstein Journal of Nanotechnology. — 2016. — т. 7, № 1. — с. 1829—1849.

56. *Watanabe T.* The potential for grain boundary design in materials development // Materials forum (Rushcutters Bay). т. 11. — 1988. — с. 284—303.
57. *Randle V.* Grain boundary engineering: an overview after 25 years // Materials science and technology. — 2010. — т. 26, № 3. — с. 253—261.
58. *Watanabe T.* Grain boundary engineering: historical perspective and future prospects // Journal of materials science. — 2011. — т. 46, № 12. — с. 4095—4115.
59. Elemental redistribution in a nanocrystalline Ni–Fe alloy induced by high-pressure torsion / S. Ni [и др.] // Materials Science and Engineering: A. — 2011. — т. 528, № 25/26. — с. 7500—7505.
60. Nanostructural hierarchy increases the strength of aluminium alloys / P. V. Liddicoat [и др.] // Nature communications. — 2010. — т. 1, № 1. — с. 63.
61. Grain boundary energy effect on grain boundary segregation in an equiatomic high-entropy alloy / L. Li [и др.] // Physical Review Materials. — 2020. — т. 4, № 5. — с. 053603.
62. Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel / M. Abramova [и др.] // Materials letters. — 2014. — т. 136. — с. 349—352.
63. Dislocation exhaustion and ultra-hardening of nanograined metals by phase transformation at grain boundaries / S. Wu [и др.] // Nature Communications. — 2022. — т. 13, № 1. — с. 5468.
64. On the origin of the extremely high strength of ultrafine-grained Al alloys produced by severe plastic deformation / R. Z. Valiev [и др.] // Scripta Materialia. — 2010. — т. 63, № 9. — с. 949—952.
65. Effects of La and Y on the microstructure and mechanical properties of NbMoTiVSi0.3 refractory high entropy alloys / T. Xie [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2023. — т. 931. — с. 167464.
66. Solving oxygen embrittlement of refractory high-entropy alloy via grain boundary engineering / Z. Wang [и др.] // Materials Today. — 2022. — т. 54. — с. 83—89.

67. *Valiev R. Z.* Nanostructural design of superstrong metallic materials by severe plastic deformation processing // *Microstructures*. — 2023. — т. 3. — с. 2033004.
68. Strength enhancement induced by grain boundary solute segregations in ultrafine-grained alloys / S. Bobylev [и др.] // *International Journal of Plasticity*. — 2019. — т. 123. — с. 133—144.
69. Deformation-induced grain boundary segregation mediated high-strain rate superplasticity in medium entropy alloy / P. Asghari-Rad [и др.] // *Scripta Materialia*. — 2022. — т. 207. — с. 114239.
70. *Weertman J. R.* Retaining the nano in nanocrystalline alloys // *Science*. — 2012. — т. 337, № 6097. — с. 921—922.
71. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov [и др.] // *science*. — 2004. — т. 306, № 5696. — с. 666—669.
72. Silicene: compelling experimental evidence for graphenelike two-dimensional silicon / P. Vogt [и др.] // *Physical review letters*. — 2012. — т. 108, № 15. — с. 155501.
73. Atomically thin MoS 2: a new direct-gap semiconductor / K. F. Mak [и др.] // *Physical review letters*. — 2010. — т. 105, № 13. — с. 136805.
74. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials / C. Tan [и др.] // *Chemical reviews*. — 2017. — т. 117, № 9. — с. 6225—6331.
75. Advancements in two-dimensional materials as anodes for lithium-ion batteries: Exploring composition-structure-property relationships emerging trends, and future perspective / H. G. Ali [и др.] // *Journal of Energy Storage*. — 2023. — т. 73. — с. 108980.
76. Prospective applications of two-dimensional materials beyond laboratory frontiers: A review / P. Kumbhakar [и др.] // *IScience*. — 2023. — т. 26, № 5.
77. NIR-II responsive inorganic 2D nanomaterials for cancer photothermal therapy: recent advances and future challenges / D. An [и др.] // *Advanced Functional Materials*. — 2021. — т. 31, № 32. — с. 2101625.
78. Liquid exfoliation of layered materials / V. Nicolosi [и др.] // *Science*. — 2013. — т. 340, № 6139. — с. 1226419.

79. A general route to enhance polymer solar cell performance using plasmonic nanoprisms / K. Yao [и др.] // Advanced Energy Materials. — 2014. — т. 4, № 9. — с. 1400206.
80. Synthesis of ultrathin PdCu alloy nanosheets used as a highly efficient electrocatalyst for formic acid oxidation / N. Yang [и др.] // Advanced Materials. — 2017. — т. 29, № 29. — с. 1700769.
81. Higher-order nanostructures of two-dimensional palladium nanosheets for fast hydrogen sensing / Y.-T. Pan [и др.] // Nano letters. — 2014. — т. 14, № 10. — с. 5953—5959.
82. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene / Y. Zhang [и др.] // nature. — 2005. — т. 438, № 7065. — с. 201—204.
83. *Chhowalla M., Jena D., Zhang H.* Two-dimensional semiconductors for transistors // Nature Reviews Materials. — 2016. — т. 1, № 11. — с. 1—15.
84. *Kim K. T., Jung J. W., Jo W. H.* Synthesis of graphene nanoribbons with various widths and its application to thin-film transistor // Carbon. — 2013. — т. 63. — с. 202—209.
85. Monitoring of stress-strain evolution in thin films by reflection anisotropy spectroscopy and synchrotron X-ray diffraction / A. Wyss [и др.] // Journal of Materials Science. — 2017. — т. 52. — с. 6741—6753.
86. *Lu N., Suo Z., Vlassak J. J.* The effect of film thickness on the failure strain of polymer-supported metal films // Acta Materialia. — 2010. — т. 58, № 5. — с. 1679—1687.
87. Effect of thickness on the electrical and optical properties of epitaxial (La<sub>0.07</sub>Ba<sub>0.93</sub>) SnO<sub>3</sub> thin films / Q. Liu [и др.] // Superlattices and Microstructures. — 2016. — т. 96. — с. 205—211.
88. *Гусев А. И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии : учебное пособие. — Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2009. — с. 416.
89. Effects of buried grain boundaries in multilayer MoS<sub>2</sub> / J. Ludwig [и др.] // Nanotechnology. — 2023. — т. 30, вып. 28. — с. 285705.



90. Retrieving Grain Boundaries in 2D Materials / M. Yu [и др.] // Small. — 2023. — т. 19, вып. 7. — с. 2205593.
91. *Plimpton S.* Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // J. Comput. Phys. — 1995. — т. 117, № 1. — с. 1—19.
92. *Zhou K., Liu B.* Molecular dynamics simulation: Fundamentals and Applications. — Academic Press, 2022.
93. Theoretical modelling of grain boundary anelastic relaxations / A.-K. Maier [и др.] // Acta materialia. — 2014. — т. 74. — с. 132—140.
94. *Rahman M., Zurob H., Hoyt J.* A comprehensive molecular dynamics study of low-angle grain boundary mobility in a pure aluminum system // Acta materialia. — 2014. — т. 74. — с. 39—48.
95. The role of confinement on stress-driven grain boundary motion in nanocrystalline aluminum thin films / D. S. Gianola [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2012. — т. 112, № 12.
96. Atomic dynamics of grain boundaries in bulk nanocrystalline aluminium: A molecular dynamics simulation study / Z. Y. Hou [и др.] // Comp. Mater. Sci. — 2015. — т. 108. — с. 177—182.
97. *Van Swygenhoven H., Derlet P. M.* Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals // Phys. Rev. B. — 2001. — т. 64, № 22. — с. 224105.
98. Grain boundary motion under dynamic loading: mechanism and large-scale molecular dynamics simulations / C. Brandl [и др.] // Materials Research Letters. — 2013. — т. 1, № 4. — с. 220—227.
99. Plastic deformation of nanocrystalline aluminum at high temperatures and strain rate / A. Gerlich [и др.] // Acta materialia. — 2010. — т. 58, № 6. — с. 2176—2185.
100. *Schäfer J., Albe K.* Competing deformation mechanisms in nanocrystalline metals and alloys: Coupled motion versus grain boundary sliding // Acta materialia. — 2012. — т. 60, № 17. — с. 6076—6085.
101. *Schäfer J., Albe K.* Influence of solutes on the competition between mesoscopic grain boundary sliding and coupled grain boundary motion // Scripta Materialia. — 2012. — т. 66, № 5. — с. 315—317.

102. *Mishra R. S., Haridas R. S., Agrawal P.* High entropy alloys—Tunability of deformation mechanisms through integration of compositional and microstructural domains // *Materials Science and Engineering: A*. — 2021. — т. 812. — с. 141085.
103. *Pickering E., Jones N.* High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects // *International Materials Reviews*. — 2016. — т. 61, № 3. — с. 183—202.
104. *George E. P., Raabe D., Ritchie R. O.* High-entropy alloys // *Nature reviews materials*. — 2019. — т. 4, № 8. — с. 515—534.
105. Review on preparation technology and properties of refractory high entropy alloys / X. Ren [и др.] // *Materials*. — 2022. — т. 15, № 8. — с. 2931.
106. Strengthening mechanisms in high entropy alloys: A review / N. Ali [и др.] // *Materials Today Communications*. — 2022. — т. 33. — с. 104686.
107. *Miracle D. B., Senkov O. N.* A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. — 2017. — т. 122. — с. 448—511.
108. *Zhao S.* Effects of local elemental ordering on defect-grain boundary interactions in high-entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2021. — т. 887. — с. 161314.
109. *Utt D., Stukowski A., Albe K.* Grain boundary structure and mobility in high-entropy alloys: A comparative molecular dynamics study on a  $\Sigma 11$  symmetrical tilt grain boundary in face-centered cubic CuNiCoFe // *Acta Materialia*. — 2020. — т. 186. — с. 11—19.
110. *Wynblatt P., Chatain D.* Modeling grain boundary and surface segregation in multicomponent high-entropy alloys // *Physical Review Materials*. — 2019. — т. 3, № 5. — с. 054004.
111. *Farkas D., Caro A.* Model interatomic potentials for Fe–Ni–Cr–Co–Al high-entropy alloys // *J. Mater. Res.* — 2020. — т. 35, № 22. — с. 3031—3040.
112. Molecular dynamics simulation study of microstructure evolution during cyclic martensitic transformations / O. Kastner [и др.] // *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. — 2011. — т. 59, № 9. — с. 1888—1908.

113. Molecular dynamics simulation of the effect of dislocations on the martensitic transformations in a two-dimensional model / S. Dmitriev [и др.] // Letters on Materials. — 2017. — т. 7, № 4. — с. 442—446.
114. Molecular dynamics for investigation of martensitic transformations / J. Baimova [и др.] // Rev. Adv. Mater. Sci. — 2016. — т. 47. — с. 86—94.
115. *Petrini L., Migliavacca F.* Biomedical applications of shape memory alloys // Journal of Metallurgy. — 2011. — т. 2011.
116. Manufacturing and processing of NiTi implants: A review / M. H. Elahinia [и др.] // Progress in materials science. — 2012. — т. 57, № 5. — с. 911—946.
117. A review of shape memory alloy research, applications and opportunities / J. M. Jani [и др.] // Materials & Design (1980-2015). — 2014. — т. 56. — с. 1078—1113.
118. *Otsuka K., Ren X.* Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys // Progress in materials science. — 2005. — т. 50, № 5. — с. 511—678.
119. Stimulus-responsive shape memory materials: a review / L. Sun [и др.] // Materials & Design. — 2012. — т. 33. — с. 577—640.
120. Thermo-mechanical cyclic transformation behavior of Ti–Ni shape memory alloy wire / Y. Li [и др.] // Materials Science and Engineering: A. — 2009. — т. 509, № 1/2. — с. 8—13.
121. *Babicheva R., Sharipov I., Mulyukov K. Y.* Dilatation anisotropy upon the phase transition in the rolled Ti-49.8% Ni alloy // Physics of the Solid State. — 2011. — т. 53. — с. 1947—1951.
122. Influence of the structure of the Ti-49.8 at% Ni alloy on its thermal expansion during the martensitic phase transformation / R. Babicheva [и др.] // Physics of the Solid State. — 2012. — т. 54, № 7. — с. 1480—1485.
123. *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.
124. Molecular dynamics simulation of grain size effect on mechanism of twin martensite transformation of nanocrystalline NiTi shape memory alloys / B. Liu [и др.] // Computational Materials Science. — 2022. — т. 210. — с. 111451.

125. Effect of grain boundaries on shock-induced phase transformation in iron bicrystals / X. Zhang [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2018. — т. 123, № 4.
126. Symmetrical tilt grain boundary engineering of NiTi shape memory alloy: an atomistic insight / S.-J. Qin [и др.] // Materials & Design. — 2018. — т. 137. — с. 361—370.
127. *Sutrakar V. K., Mahapatra D. R.* Stress-induced phase transformation and pseudo-elastic/pseudo-plastic recovery in intermetallic Ni–Al nanowires // Nanotechnology. — 2009. — т. 20, № 29. — с. 295705.
128. *Sutrakar V. K., Mahapatra D. R.* Asymmetry in structural and thermo-mechanical behavior of intermetallic NiAl nanowire under tensile/compressive loading: A molecular dynamics study // Intermetallics. — 2010. — т. 18, № 8. — с. 1565—1571.
129. *Sutrakar V. K., Mahapatra D. R.* Stress-induced martensitic phase transformation in Cu–Zr nanowires // Materials Letters. — 2009. — т. 63, № 15. — с. 1289—1292.
130. *Sutrakar V. K., Mahapatra D. R.* Single and multi-step phase transformation in CuZr nanowire under compressive/tensile loading // Intermetallics. — 2010. — т. 18, № 4. — с. 679—687.
131. Inhomogeneous elastic deformation of nanofilms and nanowires of NiAl and FeAl alloys / K. Bukreeva [и др.] // JETP Letters. — 2013. — т. 98, № 2. — с. 91—95.
132. Discontinuous elastic strain observed during stretching of NiAl single crystal nanofilms / R. I. Babicheva [и др.] // Computational Materials Science. — 2013. — т. 79. — с. 52—55.
133. Negative stiffness of the FeAl intermetallic nanofilm / K. Bukreeva [и др.] // Physics of the Solid State. — 2013. — т. 55, № 9. — с. 1963—1967.
134. Microstructure and mechanical properties of (TiB+ TiC)/Ti composites fabricated in situ via selective laser melting of Ti and B4C powders / C. Han [и др.] // Additive Manufacturing. — 2020. — т. 36.

135. A real-time TEM study of the deformation mechanisms in  $\beta$ -Ti reinforced bulk metallic glass composites / L. Tian [и др.] // Materials Science and Engineering: A. — 2021. — т. 818.
136. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the Open Visualization Tool // Modelling and simulation in materials science and engineering. — 2009. — т. 18, № 1. — с. 015012.
137. *Daw M. S., Baskes M.* Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Physical Review B. — 1984. — т. 29, № 12. — с. 6443—6453.
138. Analysis of semi-empirical interatomic potentials appropriate for simulation of crystalline and liquid Al and Cu / M. Mendelev [и др.] // Philosophical Magazine. — 2008. — т. 88, № 12. — с. 1723—1750.
139. Development of interatomic potentials appropriate for simulation of solid–liquid interface properties in Al–Mg alloys / M. Mendelev [и др.] // Philosophical Magazine. — 2009. — т. 89, № 34–36. — с. 3269—3285.
140. Chemistry / R. J. Gillespie [и др.]. — Newton, Massachusetts : Allyn & Bacon Inc., 1986. — 366 с.
141. Crystal-melt interfacial free energies in hcp metals: A molecular dynamics study of Mg / D. Y. Sun [и др.] // Phys. Rev. B. — 2006. — т. 73, вып. 2. — с. 024116.
142. *Pun G. P., Yamakov V., Mishin Y.* Interatomic potential for the ternary Ni–Al–Co system and application to atomistic modeling of the B2–L10 martensitic transformation // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. — 2015. — т. 23, № 6. — с. 065006.
143. *Pun G. P. P., Mishin Y.* Embedded-atom potential for hcp and fcc cobalt // Phys. Rev. B. — 2012. — т. 86, вып. 13. — с. 134116.
144. Effect of Fe segregation on the migration of a non-symmetric  $\Sigma 5$  tilt grain boundary in Al / M. Mendelev [и др.] // Journal of materials research. — 2005. — т. 20, № 1. — с. 208—218.
145. Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron / M. I. Mendelev [и др.] // Philosophical magazine. — 2003. — т. 83, № 35. — с. 3977—3994.



146. Development of glue-type potentials for the Al–Pb system: phase diagram calculation / A. Landa [и др.] // *Acta materialia*. — 2000. — т. 48, № 8. — с. 1753—1761.
147. *Zope R. R., Mishin Y.* Interatomic potentials for atomistic simulations of the Ti–Al system // *Physical Review B*. — 2003. — т. 68, № 2. — с. 024102.
148. Effect of grain boundary segregations of Fe, Co, Cu, Ti, Mg and Pb on small plastic deformation of nanocrystalline Al / R. I. Babicheva [и др.] // *Computational Materials Science*. — 2015. — т. 98. — с. 410—416.
149. *Bachurin D. V., Gumbsch P.* Atomistic simulation of the deformation of nanocrystalline palladium: the effect of voids // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. — 2014. — т. 22, № 2. — с. 025011.
150. *Rice J. R., Wang J.-S.* Embrittlement of interfaces by solute segregation // *Mater. Sci. Eng. A*. — 1989. — т. 107. — с. 23—40.
151. First-principles investigation of Mg segregation at  $\Sigma=11$  (113) grain boundaries in Al / X. Liu [и др.] // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2005. — т. 17, № 27. — с. 4301.
152. Cohesion enhancing effect of magnesium in aluminum grain boundary: A first-principles determination / S. Zhang [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2012. — т. 100, № 231904.
153. *Sawada H.* First-principles study of grain boundary embrittlement in Fe–Ni–S alloy // *Comput. Mater. Sci.* — 2012. — т. 55. — с. 17—22.
154. *Uesugi T., Higashi K.* Segregation of alkali and alkaline earth metals at  $\Sigma11$  (113)[110] grain boundary in aluminum from first-principles calculations // *Mater. Trans.* — 2012. — т. 53, № 9. — с. 1699—1705.
155. *Cahn J. W.* The impurity-drag effect in grain boundary motion // *Acta metallurgica*. — 1962. — т. 10, № 9. — с. 789—798.
156. *Heo T. W., Bhattacharyya S., Chen L.-Q.* A phase field study of strain energy effects on solute–grain boundary interactions // *Acta materialia*. — 2011. — т. 59, № 20. — с. 7800—7815.

157. *Pugh S.* Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. — 1954. — т. 45, № 367. — с. 823—843.
158. On Young's modulus and the interfacial free volume in nanostructured Ni-P / Y. Zhou [и др.] // Materials Science and Engineering: A. — 2009. — т. 512, № 1/2. — с. 39—44.
159. *W. V.* Lehrbuch der Kristallphysik [The textbook of crystal physics]. — Leipzig : B. G. Teubner, 1928. — 962 с.
160. *Reuß A.* Berechnung der fließgrenze von mischkristallen auf grund der plastizitätsbedingung für einkristalle. // ZAMM-Journal of Applied Mathematics and Mechanics/Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik. — 1929. — т. 9, № 1. — с. 49—58.
161. *Hill R.* The elastic behaviour of a crystalline aggregate // Proceedings of the Physical Society. Section A. — 1952. — т. 65, № 5. — с. 349—354.
162. *Born M., Huang K.* Dynamical Theory of Crystal Lattices. — Oxford : Clarendon Press, 1954. — 142 с.
163. *Mouhat F., Coudert F.-X.* Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems // Physical review B. — 2014. — т. 90, № 22. — с. 224104.
164. *Tingdong X., Lei Z.* The elastic modulus in the grain-boundary region of polycrystalline materials // Philos. Mag. Lett. — 2004. — т. 84, № 4. — с. 225—233.
165. *Mondolfo L. F.* Aluminum alloys: structure and properties. — Elsevier, 2013. — с. 982.
166. Influence of Mn solute content on grain size reduction and improved strength in mechanically alloyed Al-Mn alloys / K. Darling [и др.] // Materials Science and Engineering: A. — 2014. — т. 589. — с. 57—65.
167. *Fink W., HR F.* Equilibrium relations in Al-Co alloys of high purity // Trans. AIME. — 1932. — т. 99. — с. 141—148.

168. *Suryanarayana C., Menon J.* Electron microscopy of metastable phases in rapidly solidified Al-Co alloys // Bulletin of Materials Science. — 1994. — т. 17. — с. 121—139.
169. Analysis of the elastic strain energy driving force for grain boundary migration using phase field simulation / M. Tonks [и др.] // Scripta Materialia. — 2010. — т. 63, № 11. — с. 1049—1052.
170. *Bobylev S., Morozov N., Ovid'Ko I.* Cooperative grain boundary sliding and nanograin nucleation process in nanocrystalline, ultrafine-grained, and polycrystalline solids // Physical Review B. — 2011. — т. 84, № 9. — с. 094103.
171. *Ovid'Ko I., Sheinerman A., Aifantis E.* Effect of cooperative grain boundary sliding and migration on crack growth in nanocrystalline solids // Acta Materialia. — 2011. — т. 59, № 12. — с. 5023—5031.
172. *Zhao Y., Fang Q., Liu Y.* Effect of cooperative nanograin boundary sliding and migration on dislocation emission from a blunt nanocrack tip in nanocrystalline materials // Philosophical Magazine. — 2014. — т. 94, № 7. — с. 700—730.
173. Effect of cooperative grain boundary sliding and migration on dislocation emitting from a semi-elliptical blunt crack tip in nanocrystalline solids / M. Yu [и др.] // Acta Mechanica. — 2014. — т. 225, № 7. — с. 2005—2019.
174. *Bachurin D. V., Weygand D., Gumbsch P.* Dislocation–grain boundary interaction in  $\langle 111 \rangle$  textured thin metal films // Acta Materialia. — 2010. — т. 58, № 16. — с. 5232—5241.
175. Void growth by dislocation-loop emission / D. C. Ahn [и др.] // Journal of Applied Physics. — 2007. — т. 101, № 6. — с. 063514.
176. Nanovoid growth in nanocrystalline metal by dislocation shear loop emission / L. Wang [и др.] // Materials Science and Engineering: A. — 2011. — т. 528, № 16/17. — с. 5428—5434.
177. *Mirkhani H., Joshi S. P.* Mechanism-based crystal plasticity modeling of twin boundary migration in nanotwinned face-centered-cubic metals // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. — 2014. — т. 68. — с. 107—133.

178. *Wei Y.* The kinetics and energetics of dislocation mediated de-twinning in nano-twinned face-centered cubic metals // *Materials Science and Engineering: A.* — 2011. — т. 528, № 3. — с. 1558—1566.
179. *Frøseth A. G., Derlet P. M., Van Swygenhoven H.* Dislocations emitted from nanocrystalline grain boundaries: nucleation and splitting distance // *Acta Materialia.* — 2004. — т. 52, № 20. — с. 5863—5870.
180. *Van Swygenhoven H., Derlet P. M., Frøseth A. G.* Nucleation and propagation of dislocations in nanocrystalline fcc metals // *Acta Materialia.* — 2006. — т. 54, № 7. — с. 1975—1983.
181. *Stukowski A., Bulatov V. V., Arsenlis A.* Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering.* — 2012. — т. 20, № 8. — с. 085007.
182. *Bachurin D. V., Gumbsch P.* Accommodation processes during deformation of nanocrystalline palladium // *Acta Materialia.* — 2010. — т. 58, № 16. — с. 5491—5501.
183. *Zhu Y. T., Liao X. Z., Wu X. L.* Deformation twinning in nanocrystalline materials // *Progress in Materials Science.* — 2012. — т. 57, № 1. — с. 1—62.
184. Quantitative description of plastic deformation in nanocrystalline Cu: Dislocation glide versus grain boundary sliding / N. Q. Vo [и др.] // *Physical Review B.* — 2008. — т. 77, № 13. — с. 134108.
185. Developing age-hardenable Al-Zr alloy by ultra-severe plastic deformation: Significance of supersaturation, segregation and precipitation on hardening and electrical conductivity / A. Mohammadi [и др.] // *Acta Materialia.* — 2021. — т. 203. — с. 116503.
186. Structure, strength and superplasticity of ultrafine-grained 1570C aluminum alloy subjected to different thermomechanical processing routes based on severe plastic deformation / O. Sitdikov [и др.] // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* — 2021. — т. 31, № 4. — с. 887—900.
187. *Cheng Y. Q., Ma E., Sheng H. W.* Atomic level structure in multicomponent bulk metallic glass // *Phys. Rev. Lett.* — 2009. — т. 102, вып. 24. — с. 245501.
188. *Stillinger F. H.* A topographic view of supercooled liquids and glass formation // *Science.* — 1995. — т. 267, вып. 5206. — с. 1935.

189. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals / H. W. Sheng [и др.] // Phys. Rev. B. — 2011. — т. 83, вып. 13. — с. 134118.
190. Networked interpenetrating connections of icosahedra: Effects on shear transformations in metallic glass / M. Lee [и др.] // Acta Materialia. — 2011. — т. 59, № 1. — с. 159—170.
191. *Pippan R.* High-pressure torsion – features and applications // Bulk Nanostructured Materials. — 2009. — июнь. — с. 217—233.
192. Gripping prospective of non-shear flows under high-pressure torsion / Y. Beygelzimer [и др.] // Materials. — 2023. — т. 16, № 2.
193. Machine learning assisted prediction of mechanical properties of graphene/aluminium nanocomposite based on molecular dynamics simulation / J. Liu [и др.] // Materials & Design. — 2022. — т. 213. — с. 110334.
194. Molecular dynamics study on temperature and strain rate dependences of mechanical properties of single crystal Al under uniaxial loading / Z. Li [и др.] // AIP Advances. — 2020. — июль. — т. 10, № 7. — с. 075321.
195. *Zeng Q., Wang L., Jiang W.* Molecular dynamics simulations of the tensile mechanical responses of selective laser-melted aluminum with different crystalline forms // Crystals. — 2021. — т. 11, № 11.
196. *R. K., N. C., L.M. R.* Molecular dynamics (MD) simulation of uniaxial tension of some single-crystal cubic metals at nanolevel // International Journal of Mechanical Sciences. — 2001. — т. 43, № 10. — с. 2237—2260.
197. *Xu W., Dávila L. P.* Size dependence of elastic mechanical properties of nanocrystalline aluminum // Mater. Sci. Eng. A. — 2017. — т. 692. — с. 90—94.
198. *Xu W., Dávila L. P.* Tensile nanomechanics and the Hall-Petch effect in nanocrystalline aluminium // Mater. Sci. Eng. A. — 2018. — т. 710. — с. 413—418.
199. Reducing hot tearing by grain boundary segregation engineering in additive manufacturing: example of an Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloy / Z. Sun [и др.] // Acta Materialia. — 2021. — т. 204. — с. 116505.

200. *Farkas D., Caro A.* Model interatomic potentials and lattice strain in a high-entropy alloy // *Journal of Materials Research*. — 2018. — т. 33, № 19. — с. 3218—3225.
201. Relative crystal stability of Al<sub>x</sub>FeNiCrCo high entropy alloys from XRD analysis and formation energy calculation / K. Jasiewicz [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2015. — т. 648. — с. 307—312.
202. Microstructure and mechanical property of as-cast,-homogenized, and-deformed Al<sub>x</sub>CoCrFeNi ( $0 \leq x \leq 2$ ) high-entropy alloys / Y.-F. Kao [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2009. — т. 488, № 1. — с. 57—64.
203. Effects of Al addition on microstructure and mechanical properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi High-entropy alloy / T. Yang [и др.] // *Materials Science and Engineering: A*. — 2015. — т. 648. — с. 15—22.
204. Understanding the mechanical behaviour and the large strength/ductility differences between FCC and BCC Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys / J. Joseph [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — т. 726. — с. 885—895.
205. Compositionally graded Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloy manufactured by laser powder bed fusion / F. Wei [и др.] // *Materialia*. — 2022. — т. 21. — с. 101308.
206. *Hirel P.* Atomsk: A tool for manipulating and converting atomic data files // *Computer Physics Communications*. — 2015. — т. 197. — с. 212—219.
207. *Tschopp M. A., Coleman S. P., McDowell D. L.* Symmetric and asymmetric tilt grain boundary structure and energy in Cu and Al (and transferability to other fcc metals) // *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*. — 2015. — т. 4. — с. 176—189.
208. Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis [и др.] // *The Journal of Chemical Physics*. — 1953. — т. 21, № 6. — с. 1087—1092.
209. *Cowley J. M.* X-ray measurement of order in single crystals of Cu<sub>3</sub>Au // *J. Appl. Phys.* — 1950. — т. 21, № 1. — с. 24—30.



210. Chemical-affinity disparity and exclusivity drive atomic segregation, short-range ordering, and cluster formation in high-entropy alloys / S. Chen [и др.] // *Acta Materialia*. — 2021. — т. 206. — с. 116638.
211. Simultaneously enhancing the ultimate strength and ductility of high-entropy alloys via short-range ordering / S. Chen [и др.] // *Nature Communications*. — 2021. — т. 12, № 1. — с. 4953.
212. *Qi Y., Chen X., Feng M.* Molecular dynamics-based analysis of the effect of voids and HCP-phase inclusion on deformation of single-crystal CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Materials Science and Engineering: A*. — 2020. — т. 791. — с. 139444.
213. *Xiao J., Deng C.* Martensite transformation induced superplasticity and strengthening in single crystalline CoNiCrFeMn high entropy alloy nanowires: A molecular dynamics study // *Materials Science and Engineering: A*. — 2020. — т. 793. — с. 139853.
214. Molecular dynamics study on the strengthening mechanisms of Cr–Fe–Co–Ni high-entropy alloys based on the generalized stacking fault energy / A. Jarlöv [и др.] // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2022. — т. 905.
215. Effect of grain boundary segregation on the deformation mechanisms and mechanical properties of nanocrystalline binary aluminum alloys / R. I. Babicheva [и др.] // *Computational Materials Science*. — 2016. — т. 117. — с. 445–454.
216. *Rahm M., Hoffmann R., Ashcroft N.* Atomic and ionic radii of elements 1–96 // *Chemistry—A European Journal*. — 2016. — т. 22, № 41. — с. 14625–14632.
217. *Zhang L., Lu C., Tieu K.* Atomistic simulation of tensile deformation behavior of  $\Sigma 5$  tilt grain boundaries in copper bicrystal // *Scientific Reports*. — 2014. — т. 4, № 1. — с. 5919.
218. Uncovering the softening mechanism and exploring the strengthening strategies in extremely fine nanograined metals: A molecular dynamics study / H. R. Peng [и др.] // *Journal of Materials Science & Technology*. — 2022. — т. 109. — с. 186–196.

219. *Koju R. K., Mishin Y.* The role of grain boundary diffusion in the solute drag effect // *Nanomaterials*. — 2021. — т. 11, № 9. — с. 2348.
220. Segregation of Mg, Cu and their effects on the strength of Al  $\Sigma 5$  (210)[001] symmetrical tilt grain boundary / D. Zhao [и др.] // *Acta Materialia*. — 2018. — т. 145. — с. 235–246.
221. *Li J., Yang X., Wang P.* Shear-coupled grain boundary migration in bicrystal Ni with metallic dopant segregation // *Journal of Materials Research*. — 2021. — т. 36. — с. 775–783.
222. Grain boundary migration and Zener pinning in a nanocrystalline Cu–Ag alloy / R. Li [и др.] // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. — 2020. — т. 28, № 6. — с. 065017.
223. *Lu Z., Klein B. M., Zunger A.* Spin-Polarization-Induced Structural Selectivity in  $\text{Pd}_3\text{X}$  and  $\text{Pt}_3\text{X}$  (X=3d) Compounds // *Physical Review Letters*. — 1995. — т. 75, № 7. — с. 1320.
224. Vacancy-induced brittle to ductile transition of WM co-doped  $\text{Al}_3\text{Ti}$  (M= Si, Ge, Sn and Pb) / M. Zhu [и др.] // *Scientific Reports*. — 2017. — т. 7, № 1. — с. 13964.
225. *Gao X., Hu R., Yang J.* The effect of  $\text{Ni}_3(\text{Cr}_{0.2}\text{W}_{0.4}\text{Ti}_{0.4})$  particles with DO<sub>22</sub> structure on the deformation mode and mechanical properties of the aged Ni–Cr–W–Ti alloy // *Scripta Materialia*. — 2018. — т. 153. — с. 44–48.
226. Recrystallization behavior and mechanical properties of a Cu–15Ni–8Sn (P) alloy during prior deformation and aging treatment / Y. Shi [и др.] // *Materials Science and Engineering: A*. — 2021. — т. 826. — с. 142025.
227. Nano-mechanical properties of Fe–Mn–Al–C lightweight steels / A. Rahnama [и др.] // *Scientific Reports*. — 2018. — т. 8, № 1. — с. 9065.
228. Density-functional study of  $\text{Fe}_3\text{Al}$ : LSDA versus GGA / F. Lechermann [и др.] // *Physical Review B*. — 2002. — т. 65, № 13. — с. 132104.
229. Simultaneous strength-ductility enhancement of a nano-lamellar  $\text{AlCoCrFeNi}_{2.1}$  eutectic high entropy alloy by cryo-rolling and annealing / T. Bhattacharjee [и др.] // *Scientific Reports*. — 2018. — т. 8, № 1. — с. 3276.
230. Phase stability and transformation in a light-weight high-entropy alloy / R. Feng [и др.] // *Acta Materialia*. — 2018. — т. 146. — с. 280–293.

231. Tailoring nanostructures and mechanical properties of AlCoCrFeNi<sub>2</sub>. 1 eutectic high entropy alloy using thermo-mechanical processing / I. S. Wani [и др.] // Materials Science and Engineering: A. — 2016. — т. 675. — с. 99—109.
232. Engineering multi-scale B2 precipitation in a heterogeneous fcc based microstructure to enhance the mechanical properties of a Al<sub>0.5</sub>Co<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub> high entropy alloy / S. Dasari [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — т. 830. — с. 154707.
233. *Wei S., Tasan C. C.* Deformation faulting in a metastable CoCrNiW complex concentrated alloy: A case of negative intrinsic stacking fault energy? // Acta Materialia. — 2020. — т. 200. — с. 992—1007.
234. *Su Y., Xu S., Beyerlein I. J.* Density functional theory calculations of generalized stacking fault energy surfaces for eight face-centered cubic transition metals // Journal of Applied Physics. — 2019. — т. 126, № 10.
235. *Li Q.-J., Sheng H., Ma E.* Strengthening in multi-principal element alloys with local-chemical-order roughened dislocation pathways // Nature Communications. — 2019. — т. 10, № 1. — с. 3563.
236. Understanding the physical metallurgy of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy: an atomistic simulation study / W.-M. Choi [и др.] // npj Computational Materials. — 2018. — т. 4, № 1. — с. 1.
237. *Singh S. K., Parashar A.* Defect dynamics and uniaxial tensile deformation of equi and non-equi-atomic configuration of multi-elemental alloys // Materials Chemistry and Physics. — 2021. — т. 266. — с. 124549.
238. Mechanical properties and deformation mechanisms in CoCrFeMnNi high entropy alloys: A molecular dynamics study / K.-T. Chen [и др.] // Materials Chemistry and Physics. — 2021. — т. 271. — с. 124912.
239. *Cao P.* Maximum strength and dislocation patterning in multi-principal element alloys // Science advances. — 2022. — т. 8, № 45. — eabq7433.
240. Chemical short-range order strengthening mechanism in CoCrNi medium-entropy alloy under nanoindentation / X. Yang [и др.] // Scripta Materialia. — 2022. — т. 209. — с. 114364.

241. Compositional undulation induced strain hardening and delocalization in multi-principal element alloys / J. Zhu [и др.] // International Journal of Mechanical Sciences. — 2023. — т. 241. — с. 107931.
242. Novel Co-rich high entropy alloys with superior tensile properties / D. Wei [и др.] // Materials Research Letters. — 2019. — т. 7, № 2. — с. 82–88.
243. Atomic-scale evidence of chemical short-range order in CrCoNi medium-entropy alloy / L. Zhou [и др.] // Acta Materialia. — 2022. — т. 224. — с. 117490.
244. Data-driven electron-diffraction approach reveals local short-range ordering in CrCoNi with ordering effects / H.-W. Hsiao [и др.] // Nature communications. — 2022. — т. 13, № 1. — с. 6651.
245. Grain growth in U-7Mo alloy: A combined first-principles and phase field study / Z.-G. Mei [и др.] // Journal of Nuclear Materials. — 2016. — т. 473. — с. 300–308.
246. Temperature dependence of surface and grain boundary energies from first principles / D. Scheiber [и др.] // Phys. Rev. B. — 2020. — май. — т. 101, вып. 17. — с. 174103.
247. New modified embedded-atom method interatomic potential to understand deformation behavior in VNbTaTiZr refractory high entropy alloy / M. S. Nitol [и др.] // Computational Materials Science. — 2024. — т. 237. — с. 112886.
248. Atomistic simulation of chemical short-range order in HfNbTaZr high entropy alloy based on a newly-developed interatomic potential / X. Huang [и др.] // Materials Design. — 2021. — т. 202. — с. 109560.
249. Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys / Z. Han [и др.] // Intermetallics. — 2017. — т. 84. — с. 153–157.
250. *Aitken Z., Zhang Y.* Revealing the deformation twinning nucleation mechanism of BCC HEAs // MRS Communications. — 2019. — т. 9. — с. 406–412.
251. *A. R., S.K. P.* Cyclic Plastic Deformation Response of Nanocrystalline BCC Iron // Met. Mater. Int. — 2021. — т. 27. — с. 825–837.

252. *Li X.* Phase stability and micromechanical properties of TiZrHf-based refractory high-entropy alloys: A first-principles study // *Phys. Rev. Mater.* — 2023. — нояб. — т. 7, вып. 11. — с. 113604.
253. *Borges P. P., Ritchie R. O., Asta M.* Local lattice distortions and the structural instabilities in bcc Nb–Ta–Ti–Hf high-entropy alloys: An ab initio computational study // *Acta Materialia*. — 2024. — т. 262. — с. 119415.
254. *Ko W.-S., Grabowski B., Neugebauer J.* Development and application of a Ni-Ti interatomic potential with high predictive accuracy of the martensitic phase transition // *Phys. Rev. B.* — 2015. — т. 92, вып. 13. — с. 134107.
255. Atomic scale processes of phase transformations in nanocrystalline NiTi shape-memory alloys / W.-S. Ko [и др.] // *Acta Materialia*. — 2017. — т. 123. — с. 90–101.
256. *Yazdandoost F., Mirzaeifar R.* Generalized stacking fault energy and dislocation properties in NiTi shape memory alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2017. — т. 709. — с. 72–81.
257. Phase transformations, detwinning and superelasticity of shape-memory NiTi from MEAM with practical capability / M. Muralles [и др.] // *Computational Materials Science*. — 2017. — т. 130. — с. 138–143.
258. *Kashchenko M., Chashchina V.* Possible Wave Processes Controlling the Growth of Martensite Crystals at B2-B19, B2-B19' and B2-R Transformations // *Materials Science Foundations*. — 2015. — т. 81/82. — с. 3–19.
259. *Honeycutt J. D., Andersen H. C.* Molecular dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters // *Journal of Physical Chemistry*. — 1987. — т. 91, № 19. — с. 4950–4963.
260. *Shu Y., Bhattacharya K.* The influence of texture on the shape-memory effect in polycrystals // *Acta Mater.* — 1998. — т. 46, № 15. — с. 5457–5473.
261. *Stukowski A., Arsenlis A.* On the elastic–plastic decomposition of crystal deformation at the atomic scale // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. — 2012. — т. 20, № 3. — с. 035012.
262. *Kashchenko M. P., Chashchina V.* Dynamic model of supersonic martensitic crystal growth // *Physics-Uspekhi*. — 2011. — т. 54, № 4. — с. 331.

263. Effects of proton irradiation on the microstructure and shape recovery characteristics of a NiTi alloy / H. Wang [и др.] // Materials Characterization. — 2018. — т. 140. — с. 122—128.
264. *Dar R. D., Yan H., Chen Y.* Grain boundary engineering of Co–Ni–Al, Cu–Zn–Al, and Cu–Al–Ni shape memory alloys by intergranular precipitation of a ductile solid solution phase // Scripta Materialia. — 2016. — т. 115. — с. 113—117.
265. *Tôkei Z., Bernardini J., Beke D.* Grain-boundary diffusion in B2 intermetallic compounds: Effect of ordering on diffusion in the Fe<sub>3</sub>Al and FeCo compounds // Acta materialia. — 1999. — т. 47, № 4. — с. 1371—1378.
266. *Turlo V., Rupert T. J.* Grain boundary complexions and the strength of nanocrystalline metals: Dislocation emission and propagation // Acta Materialia. — 2018. — т. 151. — с. 100—111.
267. Complexion-mediated martensitic phase transformation in Titanium / J. Zhang [и др.] // Nature Communications. — 2017. — т. 8, № 1. — с. 14210.
268. *Dar R. D., Chen Y.* Nanoscale martensitic phase transition at interfaces in shape memory materials // Applied Physics Letters. — 2017. — т. 110, № 4.
269. *Stukowski A.* Structure identification methods for atomistic simulations of crystalline materials // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. — 2012. — т. 20, № 4. — с. 045021.
270. *Kajiwara S.* Roles of dislocations and grain boundaries in martensite nucleation // Metallurgical and Materials Transactions A. — 1986. — т. 17. — с. 1693—1702.
271. *Ueda M., Yasuda H., Umakoshi Y.* Effect of grain boundary on martensite transformation behaviour in Fe–32 at.% Ni bicrystals // Science and Technology of Advanced Materials. — 2002. — т. 3, № 2. — с. 171—179.
272. *FH S., TA W.* Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // Phys Rev B Condens Matter. — 1985. — т. 31, № 8. — с. 5262—5271.
273. Ab initiostudy of the surface properties and ideal strength of (100) silicon thin films / Y. Umeno [и др.] // Physical Review B. — 2005. — окт. — т. 72, № 16.



274. A method for calculating surface stress and surface elastic constants by molecular dynamics: application to the surface of crystal and amorphous silicon / S. Izumi [и др.] // *Thin Solid Films*. — 2004. — т. 467, № 1. — с. 253—260.
275. *Fujii T., Akiniwa Y.* Molecular dynamics analysis for fracture behaviour of single crystal silicon thin film with micro notch // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. — 2006. — май. — т. 14, № 5. — S73.
276. *Hopcroft M. A., Nix W. D., Kenny T. W.* What is the Young's Modulus of Silicon? // *Journal of Microelectromechanical Systems*. — 2010. — т. 19, № 2. — с. 229—238.
277. *Berbenni S., Paliwal B., Cherkaoui M.* A micromechanics-based model for shear-coupled grain boundary migration in bicrystals // *International Journal of Plasticity*. — 2013. — т. 44. — с. 68—94.
278. *Bernstein N., Hess D. W.* Lattice Trapping Barriers to Brittle Fracture // *Phys. Rev. Lett.* — 2003. — т. 91, вып. 2. — с. 025501.
279. An ab initio study of the cleavage anisotropy in silicon // *Acta Materialia*. — 2000. — т. 48, № 18. — с. 4517—4530.
280. *Hansung K., Wolfgang W.* Efficient Ab-Initio Calculation of the Elastic Properties of Nanocrystalline Silicon // *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. — 2007. — т. 4, № 1. — с. 65—70.
281. *Ivashchenko V. I., Turchi P. E. A., Shevchenko V. I.* Simulations of the mechanical properties of crystalline, nanocrystalline, and amorphous SiC and Si // *Phys. Rev. B*. — 2007. — февр. — т. 75, вып. 8. — с. 085209.
282. *Thaulow C., Sen D., Buehler M. J.* Atomistic study of the effect of crack tip ledges on the nucleation of dislocations in silicon single crystals at elevated temperature // *Materials Science and Engineering: A*. — 2011. — т. 528, № 13. — с. 4357—4364.
283. Ab initio derived augmented Tersoff potential for silicon oxynitride compounds and their interfaces with silicon / S. R. Billeter [и др.] // *Phys. Rev. B*. — 2006. — апр. — т. 73, вып. 15. — с. 155329.

284. *Liao N., Tao X., Zhang M.* Effects of temperature and strain rate on fracture properties of amorphous silicon nitride // J Mater Sci: Mater Electron. — 2011. — т. 22. — с. 1346—1349.
285. *Brito Mota F. de, Justo J. F., Fazzio A.* Structural properties of amorphous silicon nitride // Phys. Rev. B. — 1998. — окт. — т. 58, вып. 13. — с. 8323—8328.
286. *Khanna V. K.* Adhesion–delamination phenomena at the surfaces and interfaces in microelectronics and MEMS structures and packaged devices // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2010. — дек. — т. 44, № 3. — с. 034004.
287. *Djurabekova F., Nordlund K.* Atomistic simulation of the interface structure of Si nanocrystals embedded in amorphous silica // Phys. Rev. B. — 2008. — март. — т. 77, вып. 11. — с. 115325.
288. Yield Strength of -Silicon Nitride at High Pressure and High Temperature / J. Qian [и др.] // Journal of the American Ceramic Society. — 2005. — т. 88, вып. 4. — с. 903—906.
289. Effects of temperature and strain rate on fracture properties of amorphous silicon nitride / N. Liao [и др.] // J Mater Sci: Mater Electron. — 2011. — т. 22, вып. 9. — с. 1346—1349.

## Список рисунков

|      |   |    |
|------|---|----|
| 1.1  | Примеры ИПД: слева РКУП, справа КВД [3; 12]. . . . .  | 16 |
| 1.2  | Траектория распространения трещины в КК (а) и мелкозернистой (b) поликристаллических структурах [37]. . . . .   | 20 |
| 1.3  | Схема, иллюстрирующая механизм зарождения усталостной трещины в НК сплавах на основе Ni [36]: (а) однородная НК структура, (b) локализованные области крупных зерен, сформированные вблизи поверхности с максимальным напряжением, (с) процессы скольжения в крупных зернах, (d) зарождение усталостной трещины в крупных зернах и ее распространение в НК структуру. . . . . | 21 |
| 1.4  | Распределение атомов различных элементов вблизи когерентной двойниковой (а), малоугловой (b) и высокоугловой (с) границы для эквивалентного сплава FeMnNiCoCr с межузельными примесями С и В [61]. . . . .  | 22 |
| 1.5  | Основные представители двумерных наноматериалов. . . . .  | 24 |
| 1.6  | Методы получения двумерных наноматериалов [77]. . . . .   | 25 |
| 1.7  | Свойства графена – монослоя атомов углерода [84]. . . . .   | 26 |
| 1.8  | (а) Предел текучести нанопленок меди, полученный в различных экспериментальных работах [85], и (b) размер зерен как функция толщины пленки [86]. . . . .  | 27 |
| 1.9  | Электрические (а) и оптические (b) свойства нанопленок (La <sub>0.07</sub> Ba <sub>0.93</sub> )SnO <sub>3</sub> в зависимости от их толщины [87]. . . . .   | 28 |
| 1.10 | Блок-схема процесса моделирования с использованием метода МД [92]. . . . .  | 32 |
| 1.11 | Изображения мартенсита, полученные в работе [112] с помощью туннельной электронной микроскопии высокого разрешения (а,с), и путем моделирования с использованием потенциала Леннарда-Джонса [112] (b,d). . . . .  | 36 |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.12 | Процессы ПМП и ОМП при наличии дислокационных центров зарождения, описанные с использованием потенциала Морзе в работе [113]. Здесь кинетическая энергия, $K$ , считается мерой температуры. . . . .   | 36 |
| 1.13 | (а) Нанопленка и (b) нанопроволока из сплава NiAl при различных степенях деформации $\varepsilon_{xx}$ в области неоднородной деформации [131]. . . . .  | 38 |
| 1.14 | (а) Трехмерный вид бикристалла Ti с порами в ГЗ наклона и (b) срез бикристалла титана со сферической частицей TiC в ГЗ после релаксации материала. Атомы Ti и C показаны красным и синим цветами, соответственно. . . . .  | 40 |
| 1.15 | Зависимость усредненных растягивающих напряжений $\sigma_{zz}$ на атом, рассчитанных для горизонтальных срезов бикристаллов Ti и TiC/Ti толщиной в 3 Å, от положения вдоль оси $z$ . . . . .   | 40 |
| 1.16 | (а) Монокристаллическая и аморфно-кристаллическая нанопленки Ti-45ат.%V при 9% растягивающей деформации, (b) распределение напряжений Фон Мизеса и (с) распределение дислокаций в структурах, представленных на (а). . . . .   | 41 |
| 2.1  | МД модель НК сплава Al-X. . . . .  | 44 |
| 2.2  | Пример структур для расчета энергий, входящих в уравнения 2.1 и 2.2: (а) монокристалл чистого Al, (b) бездефектный Al с одним атомом замещения X, (с) чистый Al с ГЗ кручения $\Sigma 25(001)$ и (d) то же что на (с), но с одним примесным атомом X в рассматриваемой ГЗ. . . . . | 47 |
| 2.3  | Расчетные ячейки, аналогичные приведенным на Рис. 2.2, но для ГЗ наклона $\Sigma 25(710)\langle 010 \rangle$ . . . . .   | 48 |
| 2.4  | Пронумерованные позиции атомов Al в плоскостях ГЗ кручения (001), замещаемых примесным элементом X в случае (а) $\Sigma 25$ , (b) $\Sigma 13$ и (с) $\Sigma 5$ . . . . .   | 50 |
| 2.5  | Позиции атомов X в ГЗ наклона (а) $\Sigma 25$ , (b) $\Sigma 13$ и (с) $\Sigma 5$ . . . . .   | 50 |
| 2.6  | Кривые сдвиговой деформации чистого НК Al и его бинарных сплавов с ЗГ сегрегацией. . . . .   | 51 |
| 2.7  | Атомные структуры рассматриваемых НК сплавов Al с примесными атомами в ГЗ (показаны синим цветом) при $\gamma_{xy} = 0,06$ . . . . .   | 52 |

- 2.8 Энергии ЗГ сегрегации  $\Delta E_b$  и потенциалы охрупчивания  $\Delta E$  для рассматриваемых примесей замещения X в различных положениях ГЗ кручения: (a)  $\Sigma 25$ , (b)  $\Sigma 13$  и (c)  $\Sigma 5$ . По оси абсцисс указано положение каждого примесного атома в ГЗ согласно Рис. 2.4, а также его атомный радиус. . . . . 53
- 2.9 Энергии ЗГ сегрегации  $\Delta E_b$  и потенциалы охрупчивания  $\Delta E$  для примесей замещения в различных положениях следующих ГЗ наклона: (a)  $\Sigma 25(710)$ , (b)  $\Sigma 13(510)$  и (c)  $\Sigma 5(310)$ . На оси абсцисс указаны положения каждого примесного атома в ГЗ согласно Рис. 2.5, а также его атомный радиус. . . . . 55
- 2.10 (a) НК сплав Al-X с ЗГ сегрегацией атомов X и (b) НК сплав со случайным распределением атомов X. Расположение ГЗ на (b) такое же, как и в случае (a), но из-за случайного распределения атомов X в твердом растворе здесь различить ГЗ практически невозможно. . . . . 58
- 2.11 Зависимость констант упругости, (a) модуля Юнга  $E$ , (b) модуля сдвига  $\mu$  и (c) коэффициента Пуассона  $\nu$ , от состава сплава и распределения легирующего компонента X в структуре при нулевой температуре (0 K). Сплавы на (a)-(c) упорядочены по возрастанию атомных радиусов X, а горизонтальные прямые указывают на значения модулей для чистого Al. На рисунке (d) приведен модуль Юнга сплавов в зависимости от атомного радиуса X. . . . . 60
- 2.12 Эффективные модуль Юнга  $E$  (a), модуль сдвига  $\mu$  (b) и коэффициент Пуассона  $\nu$  (c) поликристаллических агрегатов и НК твердых растворов Al, рассчитанные при 0 K. Погрешности определены из приближения Войта и Реусса. Черные круглые символы соответствуют приближению Хилла, а треугольники – результатам, полученным для НК сплавов Al. Сплавы упорядочены по возрастанию атомного радиуса X. . . . . 64
- 2.13 Температурные зависимости модуля сдвига  $\mu$  (a,b) и отношения  $\mu/\mu_0$  (c,d) для НК чистого Al, его бинарных сплавов с ЗГ сегрегациями (a,c) и твердых растворов (b,d). Здесь  $\mu_0$  – модуль сдвига при 0 K. . . . . 66

- 2.14 ФРР для чистого Al (сплошная линия) и твердых растворов Al-X (пунктирные линии) при 0 К, где X это: (a) Fe, (b) Co, (c) Ti, (d) Mg и (e) Pb. Стрелкой показан дополнительный пик, отражающий длину связи Al-X. . . . . 68
- 2.15 Кривые напряжение-деформация НК чистого Al и бинарных сплавов Al-X при растяжении и сдвиге. . . . . 69
- 2.16 Эволюция структуры НК чистого Al и его бинарных сплавов с атомами Mg и Fe в ГЗ в процессе растягивающего и сдвигового нагружения. Трещины показаны черным цветом. . . . . 71
- 2.17 Вычислительная ячейка, используемая для моделирования деформации бикристаллов чистого Al и его сплава, в проекции  $xy$ . Верхний кристалл обозначен цифрой 1, а нижний — цифрой 2. Тонкие слои меченых атомов, перпендикулярные плоскостям ГЗ и оси  $x$ , окрашены в красный цвет для отслеживания динамики частиц в процессе деформации. Атомы матрицы показаны синим, а желтый цвет используется для примесных атомов X в ГЗ. Ось  $z$  параллельна крystalлографическому направлению [001]. . . . . 72
- 2.18 Кривые сдвиговой деформации для бинарных сплавов с ЗГ сегрегациями (Al-Co(c) и Al-Mg(c)) (a) и для соответствующих составов со случайным распределением атомов легирующего элемента (Al-Co(p) и Al-Mg(p)) (b). Сплошной черной линией показана зависимость для чистого Al. . . . . 74
- 2.19 Атомные структуры исходного (до деформации) Al-Co(c) и деформированного на 16% чистого Al показаны в верхнем ряду (вид перпендикулярно плоскости  $xy$ ). Здесь Al окрашен в синий цвет, а атомы ЗГ сегрегации Co, — в желтый. До деформации меченые красным цветом атомы образуют вертикальные линии, как видно по изображению структуры Al-Co(c) в левом верхнем углу рисунка. В нижнем ряду, атомы структур окрашены согласно анализу координации атомов: ГЦК, ОЦК, ГПУ и неупорядоченные структуры изображены зеленым, синим, красным или серыми цветами, соответственно. . . . . 75



|  |    |
|--|----|
| 2.20 (а) Атомные структуры НК сплавов и твердых растворов, деформированных на 16%. На (b) приведены те же структуры, но с атомами, окрашенными согласно анализу координации атомов. . . . .  | 76 |
| 2.21 (а) График зависимости потенциальной энергии, приходящейся на один атом, для идеального кристалла Al от его кристаллографической ориентации $\alpha$ при напряжении сдвига $\tau_{xy}=2$ ГПа. Для наглядности, ГЦК решетка Al с указанием $\alpha$ , угла между направлением $[100]$ и осью $x$ , приведена в верхнем левом углу рисунка. (b) Зависимость разницы максимальной и минимальной энергий от величины напряжения сдвига. . . . . | 79 |
| 2.22 Кривые деформации для бикристаллов (а) I, (b) II и (с) III. . . .   | 81 |
| 2.23 Атомные структуры изучаемых систем при $\gamma_{xy}=0,15$ в случае бикристалла I. В верхнем ряду показан чистый Al. Тип распределения легирующего компонента (Co или Mg) в Al сплавах указан слева. . . . .   | 82 |
| 2.24 Структуры изучаемых систем при $\gamma_{xy}=0,15$ в случае бикристалла II. . . . .  | 83 |
| 2.25 Структуры изучаемых систем при $\gamma_{xy}=0,15$ в случае бикристалла III. . . . .   | 84 |
| 2.26 (а) Схематическое изображение МД модели; (b) типичный бикристалл Al с ЗГ сегрегацией X до деформации; (с) схема нагружения образцов при циклировании. . . . .   | 87 |
| 2.27 Кривые деформации, полученные при циклическом нагружении-разгрузении бикристаллов: (а) Al-Al-Co; (b) Al-Al-Ti, (с) Al-Co и (d) Al-Ti. . . . .   | 89 |
| 2.28 Временная зависимость потенциальной энергии на атом при циклировании бикристаллов чистого Al ((а) и (b)), а также образцов с ЗГ сегрегацией Co (с) или Ti (d). . . . .  | 90 |
| 2.29 Изменение остаточной деформации образцов с циклированием. . . . .   | 91 |
| 2.30 Зависимость длины (а) и максимального раскрытия (b) трещины от числа циклов $N$ . . . . .   | 92 |

- 2.31 Эволюция структуры бикристаллов Al-Al-Co (a) и Al-Al-Ti (b) в процессе циклирования ( $N$  - число циклов). Приведен анализ координации атомов: красным цветом выделены атомы ГПУ решетки, синим – атомы ОЦК решетки, а светло-синим – атомы неупорядоченной структуры. Во избежание нагромождения атомы принадлежащие ГЦК структуре не показаны для лучшей визуализации дефектной структуры. Нагруженные и разгруженные структуры обозначены слева символами  $\sigma_{max}$  и  $\sigma_{min}$ , соответственно. . . . . 94
- 2.32 То же что на Рис. 2.31 но для бикристаллов Al-Co (a) и Al-Ti (b). Стрелками показаны примеры дислокаций Шоуки. . . . . 95
- 2.33 Зависимость количества дислокационных сегментов от числа циклов  $N$  для бикристаллов Al-Al-Co (a), Al-Al-Ti (b), Al-Co (c) и Al-Ti (d) после нагружения и разгрузки. . . . . 97
- 2.34 Расчетные ячейки большего размера с атомами Zr, введенными в вертикальные ГЗ (a) (модель ВГЗ) и горизонтальные ГЗ (модель ГГЗ) (b). . . . . 101
- 2.35 Кривые сдвиговой деформации для чистого Al (фиолетовая кривая) и Al-3 ат.%Zr (голубая кривая). Верхняя панель – для образца ВГЗ, нижняя – для ГГЗ. . . . . 103
- 2.36 Деформационные кривые образцов ВГЗ (верхняя панель) и ГГЗ (нижняя панель) для чистого Al, полученные при различных скоростях сдвиговой деформации:  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^7 \text{ с}^{-1}$  (черная кривая),  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ с}^{-1}$  (красная кривая) и  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^9 \text{ с}^{-1}$  (синяя кривая). . . 105
- 2.37 Деформационные кривые образцов ВГЗ (верхняя панель) и ГГЗ (нижняя панель) для сплава Al-3 ат.%Zr, полученные при различных скоростях деформации:  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^7 \text{ с}^{-1}$  (черная кривая),  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ с}^{-1}$  (красная кривая) и  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^9 \text{ с}^{-1}$  (синяя кривая). . . . . 106
- 2.38 Кривые деформации для чистого Al и его сплава, полученные для образцов ВГЗ и ГГЗ двух разных размеров при скорости деформации  $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ с}^{-1}$  . . . . . 108

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 2.39 | Эволюция атомной структуры сплава Al-3 ат.%Zr в процессе сдвиговой деформации образцов ВГЗ и ГГЗ при $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Структуры приведены для малых расчетных ячеек. . . . .   | 109 |
| 2.40 | Анализ эволюции структуры с учетом координации атомов в сплаве Al-3 ат.%Zr в образцах ВГЗ и ГГЗ. Структуры приведены для малых расчетных ячеек. . . . .   | 110 |
| 2.41 | Эволюция атомной структуры чистого Al в процессе сдвиговой деформации образцов ВГЗ и ГГЗ при $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Структуры приведены для малых расчетных ячеек. . . . .   | 111 |
| 2.42 | Анализ эволюции структуры с учетом координации атомов в чистом Al в образцах ВГЗ и ГГЗ. Структуры приведены для малых расчетных ячеек. . . . .  | 112 |
| 2.43 | ФРР атомов Zr в сплаве Al для ВГЗ и ГГЗ в начале и конце сдвиговой деформации при различных скоростях: $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^7 \text{ c}^{-1}$ (черная кривая), $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ c}^{-1}$ (красная кривая) и $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^9 \text{ c}^{-1}$ (синяя кривая). . . . .  | 113 |
| 2.44 | Эволюция структуры в больших образцах ВГЗ и ГГЗ при скорости деформации $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ c}^{-1}$ . Атомы окрашены согласно анализу координации атомов. . . . .   | 113 |
| 2.45 | Анализ эволюции структуры чистого Al в больших образцах ВГЗ (а) и ГГЗ (b) при $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ c}^{-1}$ . . . . .   | 114 |
| 2.46 | ФРР атомов Zr в в больших образцах сплава Al до и после сдвига. . . . .   | 115 |
| 2.47 | Эволюция плотности дислокаций в образцах ВГЗ и ГГЗ чистого Al и сплава Al-3ат.%Zr при $\dot{\epsilon}_{xy} = 10^8 \text{ c}^{-1}$ . . . . .   | 116 |
| 2.48 | Дислокационная структура в образцах ВГЗ и ГГЗ сплава Al-3ат.%Zr (а) и чистого Al (b). Дислокации $1/2\langle 110 \rangle$ , $1/6\langle 110 \rangle$ , $1/6\langle 112 \rangle$ , $1/3\langle 100 \rangle$ , $1/3\langle 111 \rangle$ и других видов показаны синим, пурпурным, зеленым, желтым, голубым и красным цветами, соответственно. . . . . | 117 |
| 3.1  | Вычислительные ячейки O1_30 и O2_30, использованные для МК/МД моделирования . . . . .   | 121 |
| 3.2  | Уменьшение средней потенциальной энергии на атом в процессе МК/МД моделирования ВЭСов: (а) CoCrFeNi и (b) Al(8 ат.%) - CoCrFeNi. . . . .  | 124 |

- 3.3 Профили состава M1 для (a) O1\_30, (b) O2\_30, (c) O1\_70 и (d) O2\_70 вдоль оси  $y$  после МК/МД моделирования. Положение центральной ГЗ (при  $y = 0\text{\AA}$ ) показано вертикальной пунктирной линией. Над каждым профилем состава приведена соответствующая атомная структура возле центральной ГЗ. . . . 126
- 3.4 Профили состава M2 для (a) O1\_30, (b) O2\_30, (c) O1\_70 и (d) O2\_70 вдоль оси  $y$  после МК/МД моделирования. Положение центральной ГЗ (при  $y = 0\text{\AA}$ ) показано вертикальной пунктирной линией. Над каждым профилем состава приведена соответствующая атомная структура возле центральной ГЗ. . . . 127
- 3.5 Параметр Уоррена-Каули, WCP, для первой координационной сферы всех пар элементов в ВЭСах: (a) M1 и (b) M2 для бикристалла O1\_30. . . . . 128
- 3.6 МД-модели, используемые для моделирования сдвиговой деформации рассматриваемых ВЭСов: (a) M1, (b) M2 и (c) M3. Бикристаллы O1 и O2 имеют ось разориентации  $[001]$  и  $[1\bar{1}0]$ , соответственно. Для каждой структуры указан угол разориентации  $\theta$  ( $30^\circ$  или  $70^\circ$ ). . . . . 130
- 3.7 Кривые зависимости напряжения от деформации при сдвиге для бикристаллов O1\_30 (a), O2\_30 (b), O1\_70 (c) и O2\_70 (d). . . . . 132
- 3.8 Эволюция микроструктуры при сдвиговой деформации в бикристаллах O1\_30 (a) и O1\_70 (b). Атомы окрашены в соответствии с анализом координации атомов. Атомы ГЦК, ГПУ и неупорядоченной структур показаны зеленым, красным и серым цветами, соответственно. . . . . 136
- 3.9 Дислокационная структура бикристаллов O1\_70 (a), O2\_30 (b) и O2\_70 (c) при  $\gamma_{xy} = 0,1$ . Синий, зеленый, желтый, пурпурный и светло-голубой цвета введены для полных дислокаций  $1/2\langle 110 \rangle$ , частичных дислокаций Шокли  $1/6\langle 112 \rangle$ , дислокаций Хирта  $1/3\langle 100 \rangle$ , ступенчатых дислокаций  $1/6\langle 110 \rangle$  и дислокаций Франка  $1/3\langle 111 \rangle$ , соответственно. Красные стрелки показывают их векторы Бюргерса. . . . . 137

- 3.10 Эволюция микроструктуры при сдвиговой деформации для бикристаллов O2\_30 (a) и O2\_70 (b). Атомы окрашены в соответствии с анализом координации атомов структуры. Атомы ГЦК, ГПУ и неупорядоченной структур показаны зеленым, красным и серым цветами, соответственно. . . . . 138
- 3.11 ФРР для M1\_O1\_30 (a,b) и M2\_O1\_30 (c,d), построенные для атомов внутри зерен (a,c) и в областях ГЗ (b,d). . . . . 142
- 3.12 (a) ФРР атомных пар Al-Al, Fe-Fe и Al-Fe с соответствующими кристаллическими решетками (верхние панели). Снизу приведены атомные структуры L1<sub>2</sub> и D0<sub>22</sub> конфигураций Fe<sub>3</sub>Al, использованных для расчета энергии обобщенного дефекта упаковки  $\gamma_{GSF}$ , в частности, энергии образования дефекта упаковки  $\gamma_{USF}$ , энергии стабильного дефекта упаковки  $\gamma_{ISF}$  и энергии так называемого выровненного дефекта упаковки  $\gamma_{ASF}$ . Желтая линия введена для визуализации смещения атомов. (b) Зависимость  $\gamma_{GSF}$  для двух интерметаллидов Fe<sub>3</sub>Al и ВЭСов M1r и M2r от смещения  $dx$ , нормированного на соответствующий вектор Бюргерса  $B_v$  частичной дислокации Шокли (верхняя панель). Снизу показано положение атомов в деформированных структурах Fe<sub>3</sub>Al L1<sub>2</sub>- и D0<sub>22</sub>-типа, полученных путем смещения атомных слоев вдоль направления  $[11\bar{2}]$ . Чтобы различить типы атомов, атомы Al здесь представлены в увеличенном размере. . . 144
- 3.13 (a) МД ячейка, используемая для моделирования одноосной растягивающей деформации ВЭСов системы Cr-Fe-Co-Ni; (b) схематическая кривая  $\gamma_{GST}$  с вставками, иллюстрирующими идеальную ГЦК структуру, внутренний дефект упаковки (ISF), внешний дефект упаковки (ESF) и деформационный двойник (TW). . . . . 148
- 3.14 Ячейки моделирования, используемые для расчета параметров Уоррена-Каули (a) и деформации сплавов одноосным растяжением (b). . . . . 149
- 3.15 Кривые зависимости напряжения от деформации для исследуемых сплавов . . . . . 151

- 3.16 (а) Зависимость предела текучести ВЭСов различного состава  $\sigma_y$  от энергии образования дефекта упаковки  $\gamma_{UI}$ ; (б) изменение  $\gamma_{UI}$  в сплаве  $\text{Cr}_{20}\text{Fe}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c$  с неизменной концентрацией Cr. . . . 152
- 3.17 Схематическая иллюстрация влияния энергии образования дефектов упаковки на механизмы деформации. Снижение  $\gamma_{UE}$  и  $\gamma_{UT}$  приводит к образованию внешних дефектов упаковки и деформационных двойников при более низких напряжениях. При этом внешний дефект упаковки может претерпевать двунаправленную трансформацию, во внутренний дефект упаковки или двойник. . . . . 153
- 3.18 Атомная конфигурация и рассчитанные параметры Уоррена-Каули (WCP) для эквиатомного сплава  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$  до и после упорядочения. . . . . 154
- 3.19 Гистограммы WCP для пар атомов Cr-Co (а) и Ni-Ni (b), рассчитанные для сплавов  $\text{Cr}_{20}\text{Co}_{80-x}\text{Ni}_x$ , где ( $20 \leq x \leq 60$ ) . . . 154
- 3.20 Деформационное поведение сплавов Cr-Co-Ni при растяжения: (а) кривые зависимости напряжения от деформации для  $\text{Cr}_{33}\text{Co}_{33}\text{Ni}_{33}$ ,  $\text{Cr}_{25}\text{Co}_{25}\text{Ni}_{50}$  и  $\text{Cr}_{25}\text{Co}_{50}\text{Ni}_{25}$  до и после упорядочения; (б) графики зависимости предела текучести от  $\gamma_{UI}$  для исследованных сплавов. Упорядоченные сплавы обозначены на рисунке как "БП" (от "ближний порядок"), а неупорядоченные, — "без БП" . . . . . 155
- 3.21 Стратегии, позволяющие повысить прочность и деформационное упрочнение в сплавах Cr-Co-Ni. . . . . 156
- 4.1 Исходная конфигурация бикристалла с ГЗ наклона  $\Sigma 3(1\bar{1}2)[110]$ . 159
- 4.2 Значения параметра Уоррена Каули, WCP, для различных атомных пар ВЭСов М1у (а), М2у (b) и М3у (с), полученные после 50 циклов МК/МД релаксации. . . . . 161
- 4.3 Атомные структуры ВЭСов после МК/МД релаксации . . . . . 162
- 4.4 Кривые деформации, полученные при растяжении сплавов. . . . 163



- 4.5 Эволюция структуры при деформации бикристаллов М1ну и М1у. Атомы ОЦК, ГЦК, ГПУ и неупорядоченной структур показаны здесь синим, зеленым, красным и серым цветами, соответственно. Кроме того, в нижнем ряду рисунка, для образца М1у, деформированного на 10%, выделены атомы ГЦК фазы и указаны их процентные содержания в сплаве. . . . . 164
- 4.6 Эволюция структуры при деформации бикристаллов М2ну и М2у. 165
- 4.7 (а) Дислокационная структура бикристалла М2ну при  $\varepsilon_{yy}=0,15$ ; (b) распределение атомов в аморфной и кристаллической областях в деформированном бикристалле М2у. . . . . 165
- 4.8 Эволюция структуры при деформации бикристаллов М3ну и М3у. 166
- 4.9 (а) Слева приведена атомная структура монокристалла в исходном состоянии (пример приведен для  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$ ). Справа атомы структуры закрашены согласно анализу координации атомов. (b) Атомные структуры для НК  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$  до и после МК/МД релаксации. Снизу соответствующая структура после применения анализа координации атомов. В последнем случае серые участки наблюдаются преимущественно в области ГЗ. . . . . 169
- 4.10 Уменьшение средней потенциальной энергии на атом с циклами МК/МД релаксации для ряда монокристаллов (а) и четырех рассмотренных НК сплавов (b). . . . . 170
- 4.11 WCP диаграммы для различных атомных пар монокристаллических образцов после их МК/МД релаксации в зависимости от состава. . . . . 172
- 4.12 (а) WCP диаграммы для пар Zr-Zr, Hf-Hf, Zr-Hf и Nb-Ta в монокристаллических образцах после МК/МД релаксации в зависимости от состава. (b) Распределение атомов Nb (синий цвет) и Ta (желтый цвет) в ВЭСах  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$  и  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$ . . . . . 173
- 4.13 WCP для монокристаллических и поликристаллических (без учета сети ГЗ) ВЭСов после МК/МД релаксации. . . . . 174

- 4.14 Изменение химического состава ВЭСов внутри зерен и в областях ГЗ в процессе МК/МД релаксации:  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$  (a),  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$  (b). . . . . 175
- 4.15 Изменение химического состава ВЭСов внутри зерен и в областях ГЗ в процессе МК/МД релаксации:  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  (a),  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$  (b). . . . . 176
- 4.16 Кривые деформации ВЭСов при одноосном растяжении:  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{25}\text{-Zr}_{25}$  (a),  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  (b),  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_{45}\text{-Zr}_5$  (c) и  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$  (d) до и после МК/МД релаксации. . . . . 177
- 4.17 Зависимость скорости деформационного упрочнения от степени деформации. . . . . 179
- 4.18 ФРР для атомных пар Nb-Ta (слева) и Zr-Hf (справа) в ВЭСах, атомы которых распределены случайным образом, в сравнении с ФРР соединений NbTa и ZrHf, имеющих сверхструктуру В2. . . . 180
- 4.19 Атомная структура ВЭСов, окрашенная согласно анализу координации атомов (справа), и соответствующее распределение сдвиговой деформации Фон-Мизеса (слева) при  $\varepsilon_{xx}=0,2$ . В первом случае, синие и зеленые атомы соответствуют ОЦК- и ГЦК-фазам, соответственно. Структура ГПУ показана красными атомами, а серые атомы соответствуют неупорядоченным областям ГЗ и другим дефектам решетки. . . . 183
- 4.20 Изменение доли фаз в ВЭСах в процессе деформации при 1000 К. 184
- 4.21 Зависимость общей длины дислокационной линии от деформации. Соответствующие дислокационные структуры при  $\varepsilon_{xx}=0,15$  для ВЭСов до (сверху) и после МК/МД релаксации (внизу) показаны в правой части каждой панели. . . . . 185
- 4.22 (a) МД модели монокристаллов  $(\text{NbTa})_{90}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_5$  (сверху) и  $(\text{NbTa})_{50}\text{-Hf}_5\text{-Zr}_{45}$  (снизу) со сферической В2-частицей NbTa в центре, для визуализации которой изображения образцов приведены в срезе. Справа показано распределение объемной упругая деформация на атом при  $\varepsilon_{xx}=0,00$ . На (b) приведено распределение напряжений на атом (слева) и анализ координации атомов в  $xz$ -слоях толщиной 20 Å при  $\varepsilon_{xx}=0,08$ . . . . 187

- 5.1 Расчетные ячейки для бикристаллов NiTi с ГЗ наклона  $\Sigma 25(710) < 010 >$  (модель ГЗ показана сверху). Слева приведена релаксированная структура для случая, когда ЗГ сегрегация отсутствует, а справа присутствует ЗГ сегрегация Ni. Одна ГЗ расположена посередине, а другая образована нижней и верхней гранями ячейки. Сегрегация вводится в обе ГЗ. . . . . 192
- 5.2 (а) Потенциальная энергия одного атома и (b) температурная зависимость изменения объема бикристаллов. . . . . 194
- 5.3 Атомная структура, окрашенная в соответствии с объемной упругой деформацией для бикристаллов без ЗГ сегрегации (а), с ЗГ сегрегацией Ni (b) и с ЗГ сегрегацией Ti (с) в исходном состоянии после термообработки при 450 К (вид по оси  $y$ ). В верхнем ряду атомы Ni (Ti) показаны мелкими (крупными) кружочками, а в нижнем — наоборот. . . . . 197
- 5.4 Бикристаллы с ГЗ  $\Sigma 25$  наклона и кручения. . . . . 199
- 5.5 Температурная зависимость потенциальной энергии бикристаллов на атом. Стрелки показывают направление изменения температуры. . . . . 201
- 5.6 Фрагменты структур бикристаллов; верхний ряд для модели с ГЗ наклона, а нижний ряд — для образца с ГЗ кручения. . . . . 201
- 5.7 Фазовый состав в зависимости от температуры для бикристаллов с ГЗ наклона (а) и кручения (b). . . . . 202
- 5.8 Температурная зависимость размеров бикристаллов (а). Относительное изменение объема бикристаллов при охлаждении и нагреве (b). . . . . 203
- 5.9 Сдвиговое напряжение в бикристаллах с ГЗ кручения (а) и наклона (b) в зависимости от температуры. . . . . 205
- 6.1 Исходные расчетные ячейки монокристалла и бикристалла Si. . . 209
- 6.2 Атомы у ГЗ наклона в верхнем зерне исходного бикристалла (вид в направлении  $[010]$ ) и атомы нижнего зерна у ГЗ кручения (вид в направлении  $[001]$ ). . . . . 209

|      |  |     |
|------|--|-----|
| 6.3  | Зависимость напряжения от деформации при одноосном растяжении образцов Si, содержащих ГЗ кручения или наклона, с насечкой или без нее. Для сравнения также приведены соответствующие кривые для монокристаллов Si без насечки и с насечкой. . . . .  | 211 |
| 6.4  | Распределение растягивающих напряжений в монокристалле Si без насечки при различных степенях деформации (300 K). . . . .   | 213 |
| 6.5  | Распределение напряжений в бикристалле Si без насечки с ГЗ наклона при различных степенях деформации (300 K) . . . . .   | 215 |
| 6.6  | Распределение напряжений в монокристалле с насечкой при различных степенях деформации (300 K). . . . .   | 215 |
| 6.7  | Распределение напряжений вблизи ГЗ кручения (вверху) и наклона (внизу) в бикристаллах с насечкой при различных степенях деформации (300 K). . . . .  | 216 |
| 6.8  | Кривые деформации для монокристалла с насечкой и бикристалла с ГЗ наклона и насечкой в процессе их растяжения при температуре 300 K и 600 K. . . . .   | 219 |
| 6.9  | Расчетная ячейка бислойной системы кремния и аморфного нитрида кремния (Si/a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> ). Слева пора отсутствует, в середине пора введена в кремний вблизи межфазной границы, а справа пора расположена на межфазной границе. . . . .   | 220 |
| 6.10 | Кривые зависимости растягивающего напряжения от деформации бислойного образца Si/a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> при различных температурах деформирования (300 K ÷ 600 K). . . . .   | 222 |
| 6.11 | Атомная структура Si/a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> при различных степенях растягивающей деформации в процессе нагружения образца при температуре (а) 300 K и (b) 600 K. . . . .   | 223 |
| 6.12 | Кривые зависимости растягивающего напряжения от деформации системы Si/a-Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> с порами в слое Si вблизи границы раздела и непосредственно в межфазной границе при нагружении образцов при температурах 300 K и 600 K. Для сравнения также приводятся соответствующие кривые для образцов без пор. . . . . | 225 |

- 6.13 Распределение напряжений в системе Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с порой вблизи межфазной границы при (а)  $\varepsilon = 0$  и (b)  $\varepsilon = 0,177$  в процессе растяжения образца при 300 К. . . . . 226
- 6.14 Атомная структура Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с порой в Si вблизи границы раздела фаз при различных степенях деформации в процессе растяжении образца при температуре 600 К. Область зарождения трещины выделена зеленым цветом. . . . . 227
- 6.15 Символами показана зависимость напряжения от деформации системы Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с порой в слое Si вблизи границы раздела или непосредственно на межфазной границе в процессе их сдвигового нагружения при температурах 300 К (черный цвет) и 600 К (красный цвет). Для сравнения сплошными линиями приведены соответствующие зависимости для образцов без поры. 228
- 6.16 Атомная структура Si/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> при степенях деформации (а)  $\varepsilon = 0,0$ , (b)  $\varepsilon = 0,055$  и (с)  $\varepsilon = 0,190$  в процессе сдвигового нагружения образца в плоскости  $xu$  при 300 К. Вертикальная полоса атомов меченых красным цветом введена для иллюстрации процесса деформации. . . . . 230

## Список таблиц

|   |  |     |
|---|--|-----|
| 1 | Константы упругости $c_{ij}$ и податливости $s_{ij}$ монокристаллов Al и сплавов Al-X со случайным распределением атомов X.<br>Коэффициент анизотропии определяется как $A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$ .          | 62  |
| 2 | Предел текучести и соответствующая сдвиговая деформация . . .  | 131 |
| 3 | Атомные радиусы элементов ВЭСов . . . . .  | 137 |
| 4 | Атомные радиусы элементов ВЭСов . . . . .  | 141 |
| 5 | Значения $\gamma_{ISF}$ , $\gamma_{ESF}$ , $\gamma_{TW}$ , $\gamma_{UI}$ , $\gamma_{UE}$ и $\gamma_{UT}$ в мДж/м <sup>2</sup> для сплавов, выбранных для моделирования одноосной растягивающей деформации. . . . . | 150 |
| 6 | Значения $\sigma_y$ , $\varepsilon_y$ и $\sigma_f$ , полученные при одноосном растяжении сплавов выбранного состава. . . . .   | 151 |
| 7 | Предел текучести, $\sigma_y$ , и деформация текучести, $\varepsilon_y$ , ВЭСов. . . . .  | 163 |
| 8 | Предел текучести $\sigma_y$ и соответствующая деформация $\varepsilon_y$ при растяжении НК ВЭСов. . . . .  | 178 |
| 9 | Константы упругости, модуль объемной упругости, В, модуль Юнга, Е, и коэффициент Пуассона, $\nu$ , монокристаллов ВЭСов со случайным распределением атомов. . . . .  | 188 |



## Публикации автора

1. *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.
2. *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.
3. *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.
4. *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.
5. *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.
6. *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.
7. *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.
8. *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.

9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. Babicheva, R.I., Semenov, A.S., Shcherbinin, S.A., Korznikova, E.A., Kudreyko, A.A., Vivegananathan, 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.
13. Казаков, А.М., Шарапова, Ю.Р., Бабичева, Р.И., Зинovieв, 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.

18. *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.
19. *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.
20. *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.
21. *Бабичева, Р.И., Семенов, А.С., Дмитриев, С.В., Жоу, К.* Влияние зернограницных сегрегаций на температуры мартенситного превращения в би-кристаллах NiTi // *Письма о материалах*. — 2019. — Т. 9, № 2. — С. 162–167.
22. *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.
23. *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.
24. *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.
25. *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.
26. *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.

27. 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.
28. Зиновьев, А.В., Бапанина, М.Г., Бабичева, Р.И., Еникеев, Н.А., Дмитриев, С.В. Деформация нанокристаллических алюминиевых бинарных сплавов с сегрегацией Mg, Co и Ti по границам зерен // Физика металлов и металловедение. — 2017. — Т. 118, № 1. — С. 69–78.
29. 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.
30. 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.
31. 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.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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.

36. *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.
37. *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.
38. *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.
39. *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.
40. *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.
41. *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.
42. *Мулюков, Х.Я., Бабичева, Р.И.* Стабильность дилатации сплава Ti-49,8at.% Ni при термоциклировании после его прокатки при различных температурах // *Письма о материалах*. — 2012. — Т. 2, № 4. — С. 186–190.
43. *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.
44. *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.
45. *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.

46. *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.

47. *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.