

Неоднородная упругая деформация нанопленок и нановолокон сплавов NiAl и FeAl

К. А. Букреева¹⁾, Р. И. Бабичева*, С. В. Дмитриев, К. Зоу*²⁾, Р. Р. Мулюков

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001 Уфа, Россия

*Наньянский технологический университет, 639798 Сингапур, Сингапур

Поступила в редакцию 4 апреля 2013 г.

После переработки 6 июня 2013 г.

Методом молекулярной динамики исследовано одноосное растяжение нанопленок и нановолокон интерметаллидных сплавов NiAl и FeAl. Показано, что такие образцы деформируются упруго вплоть до разрыва при степени деформации $\varepsilon_{xx} \approx 0.35$. Существует интервал ε_{xx} , в котором однородная деформация термодинамически неустойчива, что приводит к образованию доменов с разной степенью упругой деформации. В термодинамически неустойчивой области зависимость $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ напряжения от деформации близка к линейной, но имеет разные наклоны для нановолокна и нанопленки из-за различия в динамике доменных стенок.

DOI: 10.7868/S0370274X13140087

Введение. Наноматериалы обладают уникальными механическими и физическими свойствами. Например, прочность таких материалов может приближаться к теоретической [1, 2], а механизмы деформации и разрушения наноматериалов могут качественно отличаться от механизмов, присущих обычным объемным материалам [3]. Нановолокна при некоторых условиях растяжения демонстрируют необыкновенно большие обратимые деформации. Так, в работе [4] с помощью молекулярной динамики (МД) в нановолокне из металла с ОЦК-решеткой был обнаружен эффект сверхупругости, который авторы связывают с механизмом обратимого дублирования структуры. В серии работ по атомному моделированию растяжения нановолокон из NiAl и CuZr обсуждается ряд интересных эффектов, таких, как асимметрия деформации при растяжении/сжатии, псевдоупругое/псевдопластическое поведение и т.д. [5–9].

Поскольку наноматериалы с необычными свойствами могут найти новые применения, их изучение представляется интересным. В данной работе показано, что нановолокна и нанопленки интерметаллидов NiAl и FeAl при одноосном растяжении в определенном кристаллографическом направлении демонстрируют большую упругую деформацию, развивающуюся неоднородно вследствие термодинамической неустойчивости однородной деформации.

С термодинамически неустойчивыми средами и материалами приходится иметь дело на практике. Поэтому они давно привлекают внимание исследователей [10–22]. Изотермы Ван-дер-Ваальса при достаточно низких температурах имеют термодинамически неустойчивый участок, где наблюдается смесь газообразной и жидкой фазы [13]. Механические системы, включающие элементы или фазы с отрицательной жесткостью, изучались как экспериментально [14, 15], так и теоретически [16]. Была продемонстрирована возможность создания термодинамически устойчивых композиционных материалов при использовании включений с отрицательной жесткостью [17, 18]. Такие композиты могут повысить виброизоляцию [19, 20] или иметь аномально высокую жесткость [21, 22].

Описание модели. Методом МД исследовалось одноосное растяжение нанопленок и нановолокон монокристаллов NiAl и FeAl. Данные сплавы имеют упорядоченную В2-сверхструктуру на основе ОЦК-решетки с параметрами $a_{\text{NiAl}} = 2.8712 \text{ \AA}$ и $a_{\text{FeAl}} = 2.852 \text{ \AA}$ (рис. 1а). Размеры расчетной области $L_x \times L_y \times L_z$ для нанопленок и нановолокон равнялись $50a \times 10a \times 3a$ и $50a \times 10a \times 10a$ соответственно (рис. 1б и с). Для пленки периодические граничные условия задавались в направлениях x и z , а для волокна – в направлении x . Свободные поверхности нанопленки параллельны плоскости (010). Для нановолокна они параллельны плоскостям (010) и (001). Нормальные напряжения вдоль осей y и z поддерживались равными нулю ($\sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$).

¹⁾e-mail: karina-buk@yandex.ru

²⁾K. Zhou.

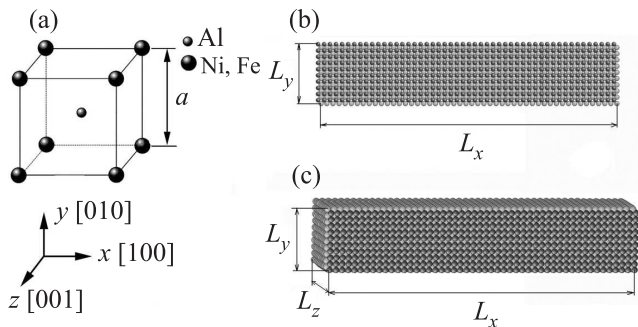


Рис. 1. (а) – Сплавы NiAl, FeAl со сверхструктурой B2 на основе ОЦК-решетки с параметром a . Расчетные ячейки нанопленки (b) и нановолокна (c) с размерами $L_x = 50a$, $L_y = 10a$, $L_z = 3a$ и $L_x = 50a$, $L_y = L_z = 10a$ соответственно

Моделирование проводилось с использованием программного пакета LAMMPS [23]. Для описания межатомного взаимодействия в NiAl (FeAl) был выбран многочастичный потенциал, описанный в работе [24] ([25]). Уравнения движения атомов интегрировались с помощью метода Верле четвертого порядка с шагом по времени 1 фс.

Растяжение осуществлялось с постоянной скоростью деформации $\dot{\varepsilon}_{xx} = 5 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$. Тестовые расчеты показали, что уменьшение скорости растяжения не приводит к заметному изменению представленных результатов. Моделирование проводилось при температуре 1 К, чтобы предотвратить зарождение и движение дислокаций и увеличить упругую деформацию образцов.

Предварим представление полученных в данной работе численных результатов описанием физической природы неоднородной деформации нановолокон NiAl и FeAl. Если зависимость потенциальной энергии E нановолокна от деформации ε при *однородном* растяжении имеет область выпуклости вверх (рис. 2), то более выгодным является неоднородное деформирование, при котором система следует не выпуклому участку кривой $E(\varepsilon)$, а касательной 1–2, где энергия ниже. Линейная зависимость $E(\varepsilon)$ предполагает, что напряжение $\sigma(\varepsilon) = dE/d\varepsilon$ будет постоянным в интервале $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ (показано штриховой линией 1'–2'). В данном интервале удлинение нановолокна осуществляется за счет поглощения менее деформированных доменов (ε_1) более деформированными (ε_2). По достижении величины деформации ε_2 домены с деформацией ε_1 полностью исчезают. Дальнейшее растяжение протекает однородно. Наличие участка кривой $\sigma(\varepsilon)$ с отрицательным наклоном означает отрицательность константы упругости $C = d\sigma/d\varepsilon$, т.е. термодинамическую неустой-

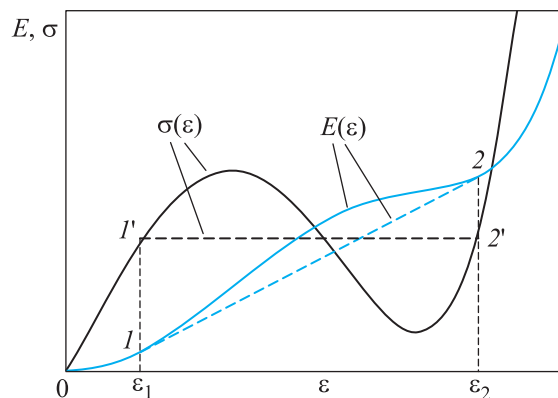


Рис. 2. Схематическое представление зависимости плотности потенциальной энергии E и напряжения $\sigma = dE/d\varepsilon$ от деформации для нановолокна в случае однородной (сплошные линии) и неоднородной (штриховые линии) деформации. Прямая 1–2 касается кривой $E(\varepsilon)$ в точках ε_1 , ε_2 . График $\sigma(\varepsilon)$ имеет неустойчивый участок с отрицательной константой упругости $C = d\sigma/d\varepsilon$

чивость деформации. Аналогичный механизм двухфазного деформирования был описан Савиным с соавторами для цепочки ДНК [10].

Результаты моделирования и их обсуждение. На рис. 3а приведены зависимости $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ для нановолокна (тонкая линия) и нанопленки (толстая линия) сплава NiAl. Видно, что по достижении $\varepsilon_{xx} = 0.2$ происходит скачкообразное падение напряжений. Оно связано с появлением доменов с большей степенью деформации. Далее $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ меняется практически линейно вплоть до $\varepsilon_{xx} = 0.27$ для нанопленки и $\varepsilon_{xx} = 0.29$ для нановолокна. Наличие флуктуаций на кривой $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ на этом участке связано с движением доменных стенок, преодолевающих барьер Пайерлса–Набарро. Здесь растяжение образцов осуществляется путем роста доменов с большей деформацией за счет доменов с меньшей деформацией. Упрочнение (рост σ_{xx}) наблюдается с того момента, когда домены с меньшей деформацией полностью исчезают. Далее происходит однородное деформирование образцов вплоть до разрушения, характеризующегося катастрофическим падением напряжений. На рис. 3б показано то же, что и на рис. 3а, но для сплава FeAl. Качественных отличий в поведении двух материалов нет.

Для доказательства того, что деформация является упругой вплоть до разрушения, на рис. 3с для нанопленки сплава NiAl показаны кривые нагрузки и разгрузки, которые полностью совпадают, за исключением областей зарождения доменов. Кроме того, нами не были обнаружены разрывы или переключе-

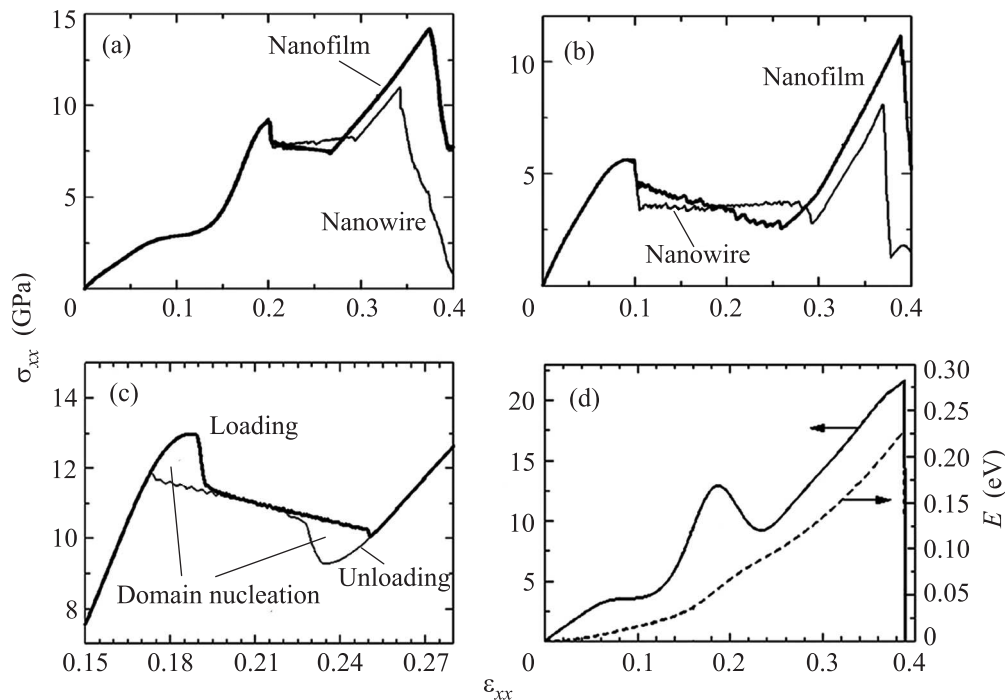


Рис. 3. (а) – Кривые $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ для нанопленки (тонкая линия) и нановолокна (толстая линия) из сплава NiAl. (б) – То же, что и на (а), но для FeAl. (с) – Кривые нагрузки и разгрузки в области неоднородной упругой деформации для нанопленки NiAl. (д) – Кривые $E(\varepsilon_{xx})$ (штриховая линия) и $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ (сплошная линия) для нанопленки NiAl, рассчитанные с использованием малого размера расчетной ячейки ($L_x = 3a$), когда домены не образуются и деформация протекает однородно

ния межатомных связей в образцах вплоть до разрушения.

На рис. 3d для нанопленки NiAl сплошной линией приведена диаграмма растяжения $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$, а штриховой линией – зависимость $E(\varepsilon_{xx})$ потенциальной энергии на один атом от деформации. Отличие данного расчета от представленного на рис. 3а состоит в использовании расчетной ячейки малого размера в направлении оси растяжения ($L_x = 3a$), при сохранении поперечных размеров ячейки. В столь тонком образце домены с большей степенью деформации не образуются и при деформационно контролируемом растяжении реализуется падающая часть диаграммы $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$. Таким образом, кривые $E(\varepsilon_{xx})$ и $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ для наноматериалов из рассмотренных сплавов в случае, когда размеры расчетной ячейки не допускают образования доменов, имеют вид, представленный на рис. 2. Наличие термодинамически неустойчивого участка с падающей кривой $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ объясняет неустойчивость однородного деформирования и зарождение доменов с большей деформацией в достаточно протяженных образцах.

Отметим, что в интервале термодинамически неустойчивого деформирования зависимости $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ для нановолокна и нанопленки не явля-

ются постоянными (см. рис. 3а и б), как для ДНК в работе [10] (см. рис. 2). В случае эффективно одномерной молекулы ДНК доменная стенка является нульмерным объектом и ее подвижность определяется приложенным напряжением и высотой барьера Пайерлса–Набарро [26]. Доменные стенки в наноматериалах существенно двумерны. В этом случае зависимость $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ на участке неоднородного деформирования не обязательно должна быть постоянной [11, 12].

В интервале термодинамически неустойчивого деформирования зависимость $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ в случае нанопленок имеет отрицательный наклон, в то время как для нановолокон он положителен (рис. 3а и б). Отличие в поведении кривых $\sigma_{xx}(\varepsilon_{xx})$ можно объяснить различием в зарождении и движении доменных стенок.

На рис. 4 представлены структуры нанопленки и нановолокна из сплава NiAl при различных степенях деформации ε_{xx} в области неоднородной деформации. При достижении растягивающей деформации $\varepsilon_{xx} = 0.2$ в обоих образцах начинается зарождение доменов с большей деформацией (темные участки), что, как отмечалось, приводит к скачкообразному уменьшению напряжений (рис. 3а). На начальных

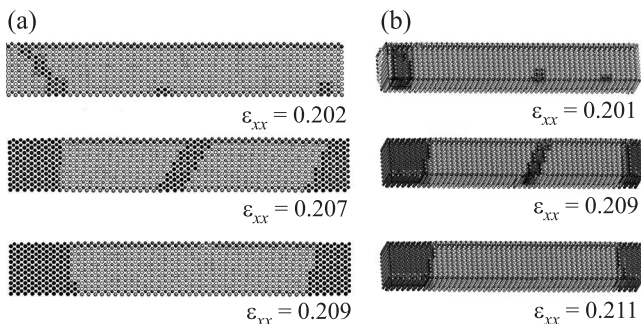


Рис. 4. Нанопленка (а) и нановолокно (b) при разных степенях деформации ϵ_{xx} в области неоднородной деформации

этапах формирования доменной структуры образуется несколько узких доменов. Последующая деформация приводит к слиянию узких доменов в более широкие, что обусловлено стремлением системы к сокращению общей площади доменных границ, имеющих повышенную энергию. Как видно из рис. 4, в нанопленке домены зарождаются на плоской поверхности, а в нановолокне – на ребре.

На рис. 5 приведен общий вид структур нанопленки и нановолокна в трех взаимно перпендикулярных

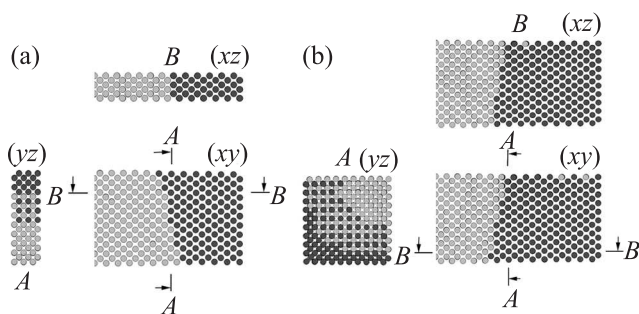


Рис. 5. Схема ступенчатой миграции границы доменной стенки нанопленки (а) и нановолокна (b)

сечениях образцов. Темные и светлые точки показывают элементарные ОЦК-решетки с большей и меньшей упругой деформацией соответственно. Отчетливо видно, что зарождение доменов в нановолокне осуществляется с одного из ребер, а в нанопленке – со свободной поверхности. Как следует из рис. 5, миграция доменной стенки в нановолокне и в нанопленке идет по-разному. В первом случае она распространяется от ребра, т.е. от одного угла квадратного сечения нановолокна к противоположному, а во втором – от одной свободной поверхности xz к противоположной.

Различие в динамике движения доменных стенок, по-видимому, и объясняет небольшую разницу наклонов зависимостей $\sigma_{xx}(\epsilon_{xx})$ на участке неоднородной деформации нанопленки и нановолокна (см. рис. 3 а и б).

Закключение. Итак, с помощью МД-моделирования одноосного растяжения нанопленки и нановолокна интерметаллидных сплавов NiAl и FeAl было показано, что существует область деформации, где однородное растяжение термодинамически неустойчиво. В результате этого образуются домены с большей степенью упругой деформации. Деформация развивается посредством их роста за счет доменов с меньшей деформацией. Подобный механизм деформирования был недавно описан для молекулы ДНК [10].

Для нанопленок и нановолокон зависимость $\sigma_{xx}(\epsilon_{xx})$ в области термодинамической неустойчивости близка к линейной, но не является постоянной, как для ДНК [10]. Это связано с тем, что в отличие от ДНК, домены в наноматериалах являются существенно двумерными [11, 12]. Кроме того, наклон линейной зависимости $\sigma_{xx}(\epsilon_{xx})$ отрицателен для нанопленки и положителен для нановолокна. Это отличие связано с различием в зарождении и движении доменных стенок в волокне и в пленке. В случае нанопленки домены зарождаются на плоской границе, а в нановолокне – на ребре. Миграция доменной стенки в нанопленке идет посредством перемещения всего атомного ряда доменной стенки плоскости yz в направлении x . В случае нановолокна атомы, входящие в атомный ряд доменной стенки плоскости yz , мигрируют в направлении x не одновременно.

Примитивные ОЦК-ячейки в результате одноосной деформации приобретают форму параллелепипедов. Это справедливо для доменов как с меньшей, так и с большей деформацией. Таким образом, симметрия кристаллической решетки одинакова в обоих типах доменов. Различие между доменами состоит только в степени упругой деформации решетки. Следовательно, наши результаты не подтверждают выводов работ [5–9] ни о фазовых переходах, ни о двойниковании в сплавах NiAl и FeAl при растяжении в направлении [100]. Некоторые отличия полученных нами результатов от результатов работы [9] объясняются использованием различных межатомных потенциалов.

Для данного письма были отобраны результаты, полученные для расчетных ячеек, представленных на рис. 1b и с. Аналогичные результаты были получены нами и для значительно больших размеров расчетных ячеек.

Предположительно область термодинамической неустойчивости, обнаруженная для нанопленок и на-

новолокна NiAl и FeAl, является результатом конкурирующего взаимодействия между атомами разных сортов. Поэтому маловероятно, что неустойчивость однородной упругой деформации может наблюдаться в чистых металлах. Однако существует вероятность обнаружения этого явления в других упорядоченных сплавах и интерметаллидах.

Отметим, что растяжение нановолокна NiAl с другой кристаллографической ориентацией приводит к более раннему развитию пластической деформации. В таком случае эффекта неоднородной упругой деформации не проявляется [27].

Данное исследование будет продолжено с целью установления влияния температуры и других способов нагружения на неоднородную упругую деформацию нанопленок и нановолокна. Будет осуществлен поиск других упорядоченных сплавов, демонстрирующих неоднородную упругую деформацию. Предполагается изучение свойств композиционных материалов, содержащих термодинамически неустойчивые интерметаллидные включения в устойчивой матрице.

1. T. Zhu and J. Li, *Progr. Mater. Sci.* **55**(7), 710 (2010).
2. A. M. Iskandarov, S. V. Dmitriev, and Y. Umeno, *Phys. Rev. B* **84**, 224118 (2011).
3. J. R. Greer and J. T. M. De Hosson, *Progr. Mater. Sci.* **56**(6), 654 (2011).
4. S. Li and X. Ding, J. Deng et al., *Phys. Rev. B* **82**, 205435 (2010).
5. V. K. Sutrarakar and D. R. Mahapatra, *Intermetallics* **18**, 1565 (2010).
6. V. K. Sutrarakar and D. R. Mahapatra, *Nanotechnology* **20**, 295705 (2009).
7. V. K. Sutrarakar and D. R. Mahapatra, *Intermetallics* **18**, 679 (2010).
8. V. K. Sutrarakar and D. R. Mahapatra, *Mater. Lett.* **63**, 1289 (2009).
9. H. S. Park, *Nano Lett.* **6**, 958 (2006).
10. A. V. Savin, I. P. Kikot, M. A. Mazo, and A. V. Onufriev, *PNAS* **110**(8), 2816 (2013).
11. C. Miehe, M. Lambrecht, and E. Gurses, *J. Mech. Phys. Solids* **52**, 2725 (2004).
12. E. Gurses and C. Miehe, *J. Mech. Phys. Solids* **59**, 1268 (2011).
13. I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii, *Soviet Physics Uspekhi* **4**(2), 153 (1961).
14. T. Jaglinski, D. Kochmann, D. Stone, and R. S. Lakes, *Science* **315**, 620 (2007).
15. R. S. Lakes, T. Lee, A. Bersie, and Y. C. Wang, *Letters to Nature* **410**, 565 (2001).
16. Y. C. Wang, J. G. Swadener, and R. S. Lakes, *Thin Solid Films* **515**, 3171 (2007).
17. W. J. Drugan, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 055502 (2007).
18. D. M. Kochmann and W. J. Drugan, *Proc. R. Soc. A* **468**, 2230 (2012).
19. C.-M. Lee and V. N. Goverdovskiy, *J. Sound Vib.* **331**, 914 (2012).
20. A. Carrella, M. J. Brennan, T. P. Waters, and K. Shin, *J. Sound Vib.* **315**(3), 712 (2008).
21. A. V. Dyskin and E. Pasternak, *Int. J. Eng. Sci.* **58**, 45 (2012).
22. J. Yang, Y. P. Xiong, and J. T. Xing, *J. Sound Vib.* **332**(1), 167 (2013).
23. <http://lammps.sandia.gov/>
24. G. P. Purja Pun and Y. Mishin, *Phil. Mag.* **89**, 3245 (2009).
25. M. I. Mendelev, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, and S. Han, *J. Mater. Res.* **20**, 208 (2005).
26. L. Truskinovsky and A. Vainchtein, *Phys. Rev. B* **67**, 172103 (2003).
27. К. А. Букреева, А. М. Искандаров, С. В. Дмитриев, Р. Р. Мулюков, *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* **7**(2), 7 (2010).