Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем сверхпластичности металлов Российской академии наук

На правах рукописи



Бачурин Дмитрий Владимирович

МОДЕЛИРОВАНИЕ АККОМОДАЦИОННЫХ И ДЕФОРМАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НАНОСТРУКТУРНЫХ МЕТАЛЛАХ

Специальность

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени доктора физико-математических наук

> Научный консультант доктор физико-математических наук Назаров Айрат Ахметович

 $У \varphi a - 2021$

оглавление

ВВЕДЕНИЕ
Глава 1. АККОМОДАЦИЯ СТЕНОК КРАЕВЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В ТОНКИХ
ПЛЕНКАХ
1.1 Поля напряжений одиночной краевой дислокации 19
1.2 Поля напряжений стенки краевых дислокаций 27
1.3 Кинетика аккомодации стенки краевых дислокаций 30
1.4 Применение модели для объяснения экспериментальных результатов 41
1.5 Краткие выводы по главе 1 48
Глава 2. АККОМОДАЦИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В
НАНОКРИСТАЛЛАХ
2.1 Модель и кинетика аккомодации неоптимизированного жесткого сдвига 51
2.2 Модель и кинетика аккомодации квадруполя стыковых дисклинаций 63
2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных
2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных поликристаллах
 2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных поликристаллах
 2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных поликристаллах
 2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных поликристаллах
 2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных поликристаллах
 2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных поликристаллах
 2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных поликристаллах
 2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных поликристаллах
 2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных поликристаллах
 2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных поликристаллах

Глава 4. ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО
МЕТАЛЛА ПРИ ОДНООСНОМ НАГРУЖЕНИИ
4.1 Описание модели и методика компьютерного моделирования 115
4.2 Деформационное поведение при одноосном растяжении 117
4.3 Деформационное поведение при одноосном сжатии 128
4.4 Влияние разориентировок границ на межзеренное разрушение при
одноосном растяжении
4.5 Краткие выводы по главе 4151
Глава 5. УПРУГАЯ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ
НАНОСТРУКТУРНОГО МЕТАЛЛА
5.1 Описание модели и методика компьютерного моделирования 154
5.2 Одноосное сжатие с последующей разгрузкой155
5.3 Повторное одноосное нагружение вдоль различных направлений 158
5.4 Влияние внутренних напряжений на деформационное поведение
наноструктурного металла171
5.5 Краткие выводы по главе 5 181
Глава 6. ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОРИСТОГО
НАНОСТРУКТУРНОГО МЕТАЛЛА ПРИ ОДНООСНОМ СЖАТИИ 183
6.1 Описание модели и методика компьютерного моделирования 184
6.2 Деформационное поведение при одноосном сжатии 188
6.3 Влияние распределения пор на деформационное поведение
6.4 Краткие выводы по главе 6216
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ВВЕДЕНИЕ

Современное состояние проблемы и актуальность работы. Физика нанокристаллов является одним из важнейших и интенсивно развивающихся разделов нанотехнологии. Впервые очерченная Фейнманом в 1959 году [1], она получила особенно бурное развитие в 80-х и 90-х годах прошлого столетия [2-5]. Наноструктурными или нанокристаллическими материалами называют поликристаллы с размером зерен менее 100 нм в одном из направлений. Интерес к наноструктурным металлам как со стороны исследователей, так и различных отраслей промышленности, вызван, прежде всего, ИХ необычными механическими, теплофизическими, оптическими, электрическими и магнитными свойствами [6]. Эти свойства, главным образом, связаны с большой, по сравнению с обычным крупнозернистым состоянием, объемной долей границ зерен и тройных стыков.

Поскольку природа не позаботилась о создании наноматериалов, то для их получения используются различные методы, включающие в себя интенсивное механическое воздействие, приводящее к измельчению зерен, компактирование нанопорошков, кристаллизацию из аморфного расплава, газовую конденсацию и т.д. Общим свойством полученных всеми этими методами нанокристаллических материалов является неравновесность границ зерен, которая обусловлена, прежде всего, неравновесным характером процесса приготовления. Неравновесное состояние границ зерен характеризуется дальнодействующими полями упругих напряжений и избыточной упругой энергией [4, 7]. В зависимости от метода приготовления, нанокристаллы могут обладать различным видом неравновесной Так, для нанокристаллов, полученных методом интенсивного структуры. механического воздействия, характерна высокая плотность внесенных зернограничных дислокаций, что связано с поглощением границами решеточных дислокаций в процессе деформирования, образованием дисклинаций в стыках зерен. Для метода компактирования типичным является образование границ зерен, с неоптимизированным жестким сдвигом [8], а также наличие пористости

как в зернах, так и в границах. Последние два вида неравновесного состояния присутствуют также и в наноматериалах, полученных кристаллизацией из аморфного расплава, образуясь при случайном контакте растущих из расплава зерен. Вполне естественным представляется тот факт, что выделенные выше неравновесной различные компоненты структуры границ зерен могут сосуществовать в одном материале. На свойства нанокристаллов влияет состояние границ зерен, их взаимодействие с дефектами, а также их способность релаксировать при деформации. При повышенных температурах в неравновесных границах зерен происходят аккомодационные процессы, приводящие К формированию более равновесной структуры, связанные с понижением уровня внутренних напряжений и играющие существенную роль в стабильности и эволюции как механических, так и физических свойств наноматериалов [2, 4].

Прочность и пластичность материалов существенным образом зависят от того, как легко решеточные дислокации могут проходить через границы зерен, которые представляют собой препятствия при движении дислокаций [9-11]. Одним из актуальных вопросов является исследование взаимодействия между решеточными дислокациями и границами зерен в трехмерных материалах и формулировка геометрических критериев для перехода дислокаций через границы из одного зерна в другое.

Дислокации В крупнозернистых материалах являются основными носителями пластической деформации. При уменьшении размера зерен происходит блокировка источников, где могли бы зародиться дислокации. Последнее означает, что деформационные механизмы в нанокристаллических материалах должны иметь несколько иную природу. Поскольку границы зерен являются "слабым звеном" нанокристаллической структуры, то изначально зарождение трещин, как правило, происходит именно в них. В связи с этим, актуальным представляется исследование влияния разориентировок границ зерен межзеренное разрушение, что открывает возможность улучшения на механических свойств материала путем проектирования границ зерен в

5

соответствии с концепцией зернограничной инженерии [12]. Из-за ограничений методов синтеза наличие избыточного свободного объема и пор нанометрового размера в границах зерен является характерной чертой и в то же время "ахиллесовой пятой" наноструктурных материалов, поэтому выяснение влияния такого неравновесного состояния границ на упругие и пластические свойства материала представляет собой актуальный вопрос, который, как оказалось, ранее практически не изучался. Не менее важным как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения является исследование зависимости упругих свойств нанокристаллических металлов от величины и направления предварительной деформации.

Необходимое понимание аккомодационных и деформационных процессов может быть достигнуто на разных уровнях, в частности, методом дискретнодислокационного моделирования, а также методом молекулярной динамики. Развитие вычислительных мощностей и методов компьютерного моделирования вкупе с разработкой потенциалов межатомного взаимодействия открывает более глубокие возможности понимания процессов, происходящих на микроуровне и в очень коротких временных интервалах, недоступных для экспериментальных исследований. Несомненно, методы компьютерного моделирования, в частности, метод молекулярной динамики, являющийся мощным инструментом при изучении структуры и свойств наноматериалов, имеет ряд ограничений, связанных с относительно малыми размерами расчетной ячейки, малыми временными интервалами и в соответствии с этим, высокими скоростями деформации. Однако, в то же время, это позволяет на атомарном уровне понять реакцию материала на внешнее воздействие.

Из сказанного выше можно заключить, что актуальным и фундаментальным вопросом современного материаловедения является исследование механизмов аккомодационных и деформационных процессов в наноструктурных материалах, что может быть выполнено на основе диффузионного переноса вещества, а также

6

при помощи методов дискретно-дислокационного и молекулярно-динамического моделирования.

Целью диссертационной работы является выяснение закономерностей аккомодационных и деформационных процессов в наноструктурных металлах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Исследование кинетики аккомодации стенок краевых дислокаций в тонких пленках.

2. Построение моделей и исследование кинетики аккомодации двух типов неравновесной структуры границ зерен в наноструктурных материалах: квадруполя стыковых дисклинаций и неоптимизированного жесткого сдвига.

3. Выяснение и уточнение критериев прохождения решеточных дислокаций через границы зерен.

4. Исследование деформационного поведения наноструктурного материала при одноосном нагружении, а также изучение влияния разориентировок границ зерен на межзеренное разрушение.

5. Исследование упругой и пластической анизотропии при деформации наноструктурного материала, а также изучение влияния внутренних напряжений на деформационное поведение.

6. Исследование деформации пористого наноструктурного материала при одноосном нагружении, а также изучение влияния распределения пор на его деформационное поведение.

Научная В диссертации подробные новизна. впервые проведены деформационных исследования аккомодационных И процессов В наноструктурных металлах. В частности, впервые получены следующие результаты.

- Построена модель и исследована кинетика аккомодации стенок краевых дислокаций в тонких пленках. Установлена скорость вращения зерен в зависимости от полутолщины пленки, впервые показано, что после полной релаксации в стенке остается определенное ненулевое количество дислокаций.

- Предложена модель аккомодации неоптимизированного жесткого сдвига границ зерен как механизма возврата в нанокристаллах с размером зерен менее 20 нм, включающего диффузионный перенос вещества вдоль границ, и впервые проведено исследование кинетики оптимизации жесткого сдвига.

- Построена модель и проведено детальное исследование кинетики аккомодации квадруполя стыковых дисклинаций, образующихся при пластической деформации наноструктурного являющегося материала И основным элементом ИХ неравновесной Построена структуры. иерархия характерных времен зернограничного возврата в зависимости от размера зерен.

- Исследовано взаимодействие решеточных дислокаций с малоугловыми и большеугловыми симметричными границами наклона. Сформулированы критерии прохождения дислокации через границы зерен.

- Исследованы деформационные механизмы при одноосном нагружении в нанокристаллическом палладии при комнатной температуре и различных скоростях деформации. Установлено влияние разориентировок границ на межзеренное разрушение при одноосном растяжении.

- Впервые изучена упругая и пластическая анизотропия, возникающая при одноосной деформации наноструктурного палладия, а также эволюция модуля Юнга при деформации вдоль различных направлений. Выяснено, что внутренние напряжения могут влиять на деформационное поведение наноструктурного материала.

- Изучены деформационные механизмы при одноосном сжатии в пористом нанокристаллическом палладии при комнатной температуре. Исследовано влияние размера пор на упругие постоянные материала. Установлено, что распределение пор в нанокристаллической структуре оказывает существенное влияние на ее деформационное поведение.

Практическая значимость. Полученное время аккомодации стенок краевых дислокаций в тонких пленках может быть использовано для анализа вращения зерен в наноструктурных и ультрамелкозернистых материалах.

8

Выражения для времен аккомодации различных компонент неравновесной структуры границ зерен могут быть полезны при оценке продолжительности возврата зернограничной структуры И связанных с ней свойств нанокристаллических материалов. Сформулированы критерии, определяющие возможность прохождения решеточных дислокаций через границы зерен, имеющие важное значение при анализе деформационного поведения металла. Исследование деформационных механизмов в нанокристаллическом палладии с нанометровым размером зерен вносит значительный вклад в их понимание. Установленное влияние разориентировок границ на межзеренное разрушение палладия будет полезным с точки зрения повышения стойкости материалов к разрушению, сформулированной в концепции зернограничной инженерии. Изученная упругая и пластическая анизотропия нанокристаллического палладия, возникающая при деформации вдоль различных направлений, может играть существенную роль в высокочастотных устройствах. Исследование влияния внутренних напряжений на деформационное поведение нанокристаллического палладия может быть полезным при анализе его механических свойств. Изучение влияния размера пор и их распределения в структуре на упругие постоянные и на деформационное поведение наноструктурного палладия играет важную роль в прогнозировании его деформационного поведения.

Достоверность результатов и выводов диссертации обусловлены использованием широко известного и уже хорошо себя зарекомендовавшего метода молекулярной динамики, и применением апробированных и надежных потенциалов межатомного взаимодействия. Метод диффузионного переноса вещества и дискретно-дислокационный подход, с помощью которых проводится исследование аккомодационных процессов, также интенсивно используются в научном сообществе для решения широкого круга задач физики твердого тела.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Кинетика аккомодации стенок краевых дислокаций в тонких пленках, показывающая уменьшение скорости и полное прекращение стока дислокаций на

9

поверхности и сохранение метастабильного состояния стенок с конечным числом дислокаций.

2. Модели и кинетика аккомодации двух типов неравновесной структуры границ зерен в наноструктурных материалах: неоптимизированного жесткого сдвига и квадруполя стыковых дисклинаций.

3. Закономерности взаимодействия решеточных дислокаций с малоугловыми и большеугловыми симметричными границами наклона, критерии прохождения дислокаций через границы зерен.

4. Закономерности деформационного поведения наноструктурного палладия при одноосном нагружении и влияние разориентировок границ зерен на межзеренное разрушение.

5. Утверждение о наличии упругой и пластической анизотропии при деформации наноструктурного палладия и влиянии внутренних напряжений на его деформационное поведение.

6. Закономерности деформации пористого наноструктурного палладия при одноосном нагружении и влияние распределения пор на его деформационное поведение.

Апробация работы. Результаты настоящей диссертационной работы были доложены на следующих отечественных И международных научных конференциях и семинарах: международной конференции "Современное состояние теории и практики сверхпластичности материалов", посвященной 15-летию ИПСМ РАН (Уфа, 2000); республиканской конференции студентов и аспирантов (Уфа, 2001); 3-ей Уральской школе-семинаре металловедов-молодых ученых (Екатеринбург, 2001); XVI Уральской школе металловедов-термистов "Проблемы металловедения перспективных материалов" (Уфа, физического 2002); IX Международном семинаре "Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов" (Екатеринбург, 2002); 2-ом научно-техническом семинаре "Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь – Россия" (Москва, 2002); республиканской конференции "Машиноведение, конструкционные материалы и технологии" (Уфа, 2002); международной конференции "Границы раздела в современных материалах" (Москва, 2003); международном симпозиуме «Объемные наноструктурные материалы» (Уфа, 2007, 2009); международном семинаре по микропластичности (Браунвальд, Швейцария, 2007); международном семинаре «Пластичность нанокристаллических металлов» (Бостальзее, Германия, 2008, 2011); осеннем заседании Общества исследования материалов (Бостон, США, 2008); конференции немецкого физического общества (Дрезден, Германия, 2009); конференции «общества минералов, металлов и материалов» (Сиэтл, США, 2010; Сан Диего, США, 2011); семинаре «межатомные потенциалы для переходных металлов и их соединений» (Цюрих, Швейцария, 2010); научной конференции Гордона (Вотервиль, США, 2010); открытой школе-конференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурые материалы» (Уфа, 2008, 2014, 2018).

Вклад автора. Автору принадлежит основная роль в выборе методов решения поставленных задач, построении алгоритмов и написании компьютерных программ, проведении расчетов, анализе и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, а также написании и публикации научных статей по теме исследования. Диссертация является самостоятельной работой, которая обобщает результаты, полученные лично автором.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 38 печатных работ, из которых 16 в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией при Министерстве образования и науки Российской Федерации, в том числе 16 статей в журналах, индексируемых в международной базе данных Scopus, 15 статей в журналах, индексируемых в международной базе данных Web of Science (из них 5 статей в изданиях квартиля Q1).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести оригинальных глав, заключения и списка литературы из 240 наименований. Работа изложена на 250 страницах машинописного текста, содержит 67 рисунков и 5 таблиц.

В главе 1 исследована кинетика зеренного вращения путем аккомодации стенки краевых дислокаций в тонкой квазитрехмерной пленке. Получено характерное время аккомодации, за которое система переходит в метастабильное положение.

В главе 2 представлены результаты исследования кинетики аккомодации двух различных видов неравновесной структуры границ зерен, обусловленных квадруполем стыковых дисклинаций и неоптимизированным жестким сдвигом. Получены выражения для характерных времен аккомодации и построена их иерархия в зависимости от размера зерен.

В главе 3 рассмотрено взаимодействие решеточных дислокаций с симметричными и асимметричными границами наклона в бикристалле никеля. Исследовано влияние угла разориентировки и угла инклинации границы на возможность прохождения дислокации из одного зерна в другое. Сформулированы критерии испускания дислокаций из границ зерен.

В главе 4 изучены деформационные механизмы в трехмерном нанокристаллическом палладии при комнатной температуре и различных скоростях деформации. Установлено влияние разориентировок границ на межзеренное разрушение.

В главе 5 исследована упругая и пластическая анизотропия при деформации наноструктурного палладия вдоль различных направлений, а также влияние внутренних напряжений на деформационное поведение.

В **главе 6** проведено исследование деформации пористого наноструктурного палладия при одноосном сжатии, а также выяснено влияние распределения пор на его деформационное поведение.

В Заключении сформулированы основные выводы, полученные на основе проделанных работ.

Глава 1. АККОМОДАЦИЯ СТЕНОК КРАЕВЫХ ДИСЛОКАЦИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Зависимость энергии границ зерен от угла разориентировки между решетками соприкасающихся кристаллитов приводит к появлению крутящего момента, который при соответствующей кинетике позволяет кристаллитам вращаться в направлении более низкоэнергетической ориентации или полного совпадения [13-17]. Авторы [18-24] в экспериментах по вращению зерен использовали метод "металлических шариков на подложке" для определения зернограничных ориентаций с низкой энергией. Вращение зерен также имеет отношение к спеканию [18], где оно уменьшает энергию границы зерен и, следовательно, движущую силу.

В последнее время вновь возник интерес к вращению зерен в структурах с очень мелким размером зерна. Считается, что вращение вносит значительный вклад в рост зерен, а также в пластическую деформацию поликристаллических материалов с нанометровым размером зерен. В этом случае имеет место значительное ускорении скорости вращения, поскольку размер зерна D В крупнокристаллических материалах для вращения уменьшается. зерен требуется аккомодация их формы, при этом скорость вращения изменяется как D^{-4} [14, 25, 26] и ограничена скорее процессом пластической деформации в объеме, чем зернограничными процессами. Действительно, компьютерное моделирование подтверждает решающий вклад вращения в рост зерен [27], что может быть связано с миграцией границ [28]. Процессы деформации в нанокристаллических материалах также связаны с вращением зерен, лаже когла металлы деформируются гомологических при низких температурах. Результаты компьютерного моделирования, показывающие вращение зерен при пластической деформации нанокристаллических металлов [29]. подтверждаются экспериментальными наблюдениями большой деформации без развития заметной текстуры [30], а также при помощи просвечивающей электронной микроскопии [25].

Несмотря на существующий интерес к этой проблеме, микроскопические процессы, лежащие в основе вращения зерен, остаются пока до конца не понятыми, и, кроме того, не ясно как зависит скорость вращения зерен от их размера и угла разориентировки. В настоящей главе будет рассмотрена только заключительная стадия вращения, когда имеется небольшое отклонение от полного совпадения (малоугловая граница) или ориентации с низкой энергией, которое близко к границам с низким значением Σ. В этих случаях границу можно описать отдельных дислокаций, a как массив скорость вращения проанализировать зернограничных В терминах движения дислокаций, обусловленным их упругим взаимодействием. На первый взгляд можно возразить, наименее значимая часть процесса. Однако, ЧТО ЭТО ЭТО утверждение опровергается следующим аргументом. Считается, что вблизи совпадения или специальных разориентировок удельная зернограничная энергия у демонстрирует минимум, где она изменяется логарифмически в зависимости от угла разориентации θ. Согласно уравнению Рида-Шокли [31], энергия γ определяется следующим выражением

$$\gamma = \gamma_0 \theta \left(A - \ln \theta \right), \tag{1.1}$$

где γ_0 – постоянная, зависящая от упругих свойств материала, а A – постоянная, которая определяет энергию ядра отдельной дислокации. Из выражения (1.1) следует, что крутящий момент $\partial \gamma / \partial \theta$, расходится, когда угол θ становится малым. Конечная стадия вращения (при малых θ) происходит тогда довольно быстро, и можно ожидать, что фактическая скорость вращения зерен будет контролироваться более медленным вращением при бо́льших углах разориентировки. Следует отметить, что это следствие из выражения (1.1) не подтверждается исследованиями зеренного вращения на шейках спекания металлических шариков. Авторы [32, 33] обнаружили замедление вращения по мере приближения к полному совпадению между двумя кристаллитами.

Молекулярно-динамическое моделирование нанокластеров на подложке также показало полное прекращение зеренного вращения еще до достижения совпадения [34]. Кан в работе [32] указывает на то, что аргумент, что движущая сила вращения, связывающая скорость поворота $d\theta / dt$ с зависимостью энергии границы от угла разориентировки $\partial \gamma / \partial \theta$, теряет свою силу. Вращение зерен включает в себя последовательность дискретных событий, первым из которых является поглощение дислокаций на тройных линиях, примыкающих к границе. Сразу после поглощения новая ведущая дислокация находится сравнительно далеко от тройных линий и потому испытывает небольшую движущую силу. Таким образом, длительные периоды медленной аккомодации вмешиваются между событиями поглощения, и результирующая скорость вращения, в дополнение к движущей силе от $\partial \gamma / \partial \theta$, сильно зависит от атомных процессов, происходящих в границе.

Существует и другое возможное объяснение. Уравнение Рида-Шокли (1.1) выводится для бесконечных границ, в то время как для границ конечного размера, когда граница содержит всего несколько дислокаций, зависимость энергии γ от угла разориентировки может быть более пологой (например, квадратичной). В этом случае поворот до полного совпадения будет происходить гораздо медленнее, чем для бесконечных границ.

Пластическая деформация создает крутящий момент в каждом зерне в поликристалле, и для того чтобы зерно вращалось необходимо чтобы скольжение происходило одновременно на всех границах, соединяющих зерно с его ближайшими соседями. Аналогично, сумма вращательных моментов $\partial \gamma / \partial \theta$ на всех границах данного зерна, как правило, не равна нулю, что означает наличие движущей силы для вращения даже при отсутствии деформации. Помимо скольжения по границам, вращение зерен в поликристалле требует, чтобы отдельный процесс предусматривал аккомодацию формы зерна, например, диффузионный перенос вещества вдоль границ зерен в поликристалле требует деформацию внутри зерна. Поэтому анализ вращения зерен в поликристалле

15

требует рассмотрения механизмов зернограничного проскальзывания, а также выяснения преобладающего механизма аккомодации. Обе эти проблемы еще не решены. Особенно это относится к материалам с нанометровым размером зерен.



Рисунок 1.1 – Схематическое изображение дислокационных массивов, образующих границы наклона конечных размеров. Стрелки обозначают направление вращения, вызванное переползанием дислокаций. На (а) показана граница наклона на шейке спекания, то есть между металлическим шариком и подложкой; на (б) представлена геометрия пленки, исследуемая в данной главе. Тонкая пленка толщиной *L* = 2*h* вдоль оси *x* и бесконечная вдоль двух других направлений (*y*, *z*) содержит малоугловую границу наклона (закрашена). Нормаль к плоскости границы направлена вдоль оси *y*. Граница состоит из массива параллельных краевых дислокаций с линиями вдоль оси *z*. Векторы Бюргерса *b*₀ дислокаций перпендикулярны плоскости границы и параллельны оси *y*. Силы, вызывающие переползание дислокаций, стремятся сместить их в плоскости границы. Эти силы имеют вид *F* = σ_{yy}·*b*₀ (отнесенные к длине линии дислокации), причем σ_{yy} представляет собой сжимающую или растягивающую компоненту напряжений в объеме, направленную вдоль нормали к плоскости границы

Таким образом, представляется целесообразным рассмотреть частный случай вращения малоугловой границы наклона, ограниченной двумя свободными поверхностями, поскольку этот пример позволяет рассмотреть вращение зерна отдельно от процессов скольжения и аккомодации. Кроме того, устоявшееся структурное описание малоугловых границ при помощи дислокационных массивов обеспечивает простой подход к энергетике и кинетике вращения.

На рисунке 1.1 показаны дислокационные массивы в конечных границах наклона. При исследовании кинетики вращения зерен в области спекания (рисунок 1.1 а) необходимо учитывать тот факт, что линии дислокаций в границе имеют разные длины и энергии, а свободная поверхность характеризуется кривизной, что существенно усложняет анализ.

Более простая ситуация возникает в том случае, когда симметричная малоугловая граница наклона, подобно границе в тонкой пленке, бесконечно вытянута в направлении оси наклона, но имеет конечную толщину L = 2h в перпендикулярном направлении (см. рисунок 1.1 б). Два кристалла, встречающиеся на границе, считаются полубесконечными и имеют толщину L, их ориентации решетки могут отличаться на (малый) угол θ, а нормаль к границе перпендикулярна плоскости пленки. Граница наклона может быть описана при помощи массива краевых дислокаций с вектором Бюргерса b_0 перпендикулярным плоскости рассматриваемой границы. Будем считать, что в начальный момент времени все дислокации в границе расположены на одинаковом расстоянии Δ друг от друга. Тогда угол разориентировки границы наклона выразится следующим образом

$$\theta = b_0 / \Delta = b_0 n_0 / h \,. \tag{1.2}$$

Система координат выбрана таким образом, чтобы ось x была перпендикулярна поверхности пленки, а ось z направлена вдоль линий дислокаций. Сила переползания на единицу длины для каждой дислокации в стенке определяется как произведение $b_0 \sigma_{yy}$, где σ_{yy} – напряжение, действующее на дислокацию. Дислокации будут переползать под действием сил взаимного

отталкивания и сил со стороны свободных поверхностей. По мере того как головная пара дислокаций достигает поверхности, она исключаются из рассмотрения. Процесс заканчивается, когда последняя дислокация достигла поверхности и два зерна повернулись до полного совпадения. Для моделирования переползания, в первую очередь, необходимо знать компоненты поля напряжений σ_{yy} для конечного массива краевых дислокаций в границе, ограниченной свободными поверхностями.

Поле напряжений каждой отдельной дислокации зависит не только от характера и положения дислокации, но также и от граничных условий на свободных поверхностях. Если предположить, что внешних сил нет, то для равновесия необходимо, чтобы компоненты σ_{xx} , σ_{xy} и σ_{xz} поля напряжений исчезали повсюду на поверхности. Кроме того, в объеме при равновесии должно выполняться равенство div $\sigma = 0$. Поскольку известны простые аналитические выражения для поля напряжений единичной дислокации в бесконечном кристалле (удовлетворяющие условию div $\sigma = 0$), эти выражения удобно использовать в качестве базисных функций при разложении общего напряжения. Фактическое напряжение в конечном твердом теле тогда представляется как суперпозиция таких базисных функций, центрированных в точках где находятся дислокации, и в положениях дополнительных "виртуальных" дислокаций, расположенных вне тела.

Ранее считалось, что поле напряжений дислокации, находящейся в границе конечного размера может быть получено при помощи бесконечного массива дислокаций изображения, расположенных на продолжении плоскости границы с периодичностью 2*L* [33]. Если дислокации в границе находятся в точках с координатами x_i , тогда дислокации изображения будут в точках $x_{i,m}^* = \pm (mL + x_i)$, m = 1, 2, ..., где знак их вектора Бюргерса идентичен (противоположен) знаку дислокаций в пленке, если *m* четно (нечетно). Здесь задача каждого *m*-го набора дислокаций изображений состоит в том, чтобы компенсировать компоненты напряжений (m - 1)-го набора на одной из свободных поверхностей. Проверка

показывает, что таким образом действительно можно достичь того, что суммарные напряжения σ_{xy} компоненты на обеих поверхностях равны нулю. Однако, также легко обнаружить, что в это же самое время σ_{xx} компонента фактически удваивается. Следовательно, поле напряжений, полученное при помощи от массива дислокаций изображения, не удовлетворяет граничным условиям, согласно которым, она должна быть равна нулю на поверхности.

Отказ от использования метода дислокаций изображения хорошо известен при рассмотрении случая дислокаций в полупространстве, то есть когда дислокации взаимодействуют только с одной свободной поверхностью, при этом вторая поверхность считается бесконечно от нее удаленной. В этой геометрии правильные значения σ_{xx} и σ_{xy} получаются с добавлением функции напряжений, которая не создает напряжения в месте, где находится дислокация [35], что дает точное описание силы, действующей на дислокацию. Тем не менее, не очевидно, как этот подход можно перенести на геометрию тонкой пленки, где добавленная функция напряжения, полученная для полупространства, будет нарушать граничные условия на второй поверхности. В следующем разделе будет описан совершенно другой подход к силам изображения, который удовлетворяет граничным условиям на обоих свободных поверхностях.

1.1 Поля напряжений одиночной краевой дислокации

Поля напряжений прямолинейной краевой дислокации, расположенной параллельно поверхностям в тонкой пленке, анализировалось в работе [36] опять же используя метод виртуальных дислокации изображения. Однако, изображения представляют собой не дискретные дислокации, расположенные вне пленки на продолжении линии границы, а непрерывно распределены вдоль свободных поверхностей. Случай, рассмотренный в работе [36], является существенно более общим, поскольку исходная дислокация в пленке может иметь вектор Бюргерса произвольной ориентации, и, кроме того, пленка может состоять из двух слоев с различными значениями модуля сдвига и коэффициента Пуассона. Несмотря на

существенные упрощения (однофазная пленка, рассмотрение только дислокаций с векторами Бюргерса, нормальными к плоскости границы и параллельными свободным поверхностям), выражения для полей напряжений остаются довольно громоздкими и требуют численного интегрирования. Владимиров и др. [37] ранее рассмотрели однородную тонкую пленку, содержащую только одну краевую дислокацию. Они обнаружили, что силы переползания зависят от положения дислокации и не обязательно притягивают ее к поверхности пленки. В этом разделе будет представлен анализ полей напряжений и его обобщение, позволяющее рассчитать напряжения для массива дислокаций. Кроме того, с примеров будет проверено, что результирующие напряжения помощью удовлетворяют всем необходимым граничным условиям в тонкой пленке.

Метода расчета полей напряжений, разработанный в работе [36], основан на подходе впервые предложенным Марчинковским и соавторами [38, 39]. Две сетки виртуальных краевых дислокаций располагаются на каждой из свободных поверхностей. Одна из них содержит дислокации с бесконечно малым вектором Бюргерса, который параллелен оси x, а другая оси y. Дислокационные плотности этих сеток виртуальных дислокаций выбираются таким образом, чтобы удовлетворить всем граничным условиям на поверхности. Условие равновесия объема также оказывается выполненным, поскольку поля напряжений в объеме от каждой виртуальной дислокации удовлетворяют условию div $\sigma = 0$.

Рассмотрим тонкую пленку (пластину), которая имеет бесконечные размеры в направлении осей y и z и толщину L=2h вдоль оси x. Пусть дислокация располагается на расстоянии d от центра пленки, как показано на рисунке 1.2. Вектор Бюргерса этой дислокации b_0 параллелен свободной поверхности, то есть оси y. Дислокация прямолинейна и бесконечна вдоль оси z. Напряжения $\sigma(d, x, y)$, действующие со стороны дислокации, находящейся в точке (x, y) и на расстоянии d от свободной поверхности, должны удовлетворять следующим граничным условиям:

$$\sigma_{xi}(d,\pm h,y) = 0, \qquad (1.3)$$

где j = x, y обозначает компоненты поля напряжений нормальные (x) и касательные (y) к поверхности.

Две сетки поверхностных виртуальных дислокаций (с двумя различными ориентациями вектора Бюргерса) обозначаются индексами 1*x*, 1*y* для "правой" свободной поверхности при x = h и 2*x*, 2*y* для "левой" при x = -h. Как и в работе [36], плотности виртуальных дислокаций в сетках обозначаются как f^{1x} , f^{1x} и f^{2x} , f^{2x} и умножаются затем на *x* и *y* компоненты бесконечно малого вектора Бюргерса b_x и b_y (см. рисунок 1.2). Физический смысл имеет только произведение $f^{ij}b_j$, представляющее собой плотность вектора Бюргерса на площади свободной поверхности. Поскольку значения b_j произвольны, то для упрощения обозначений было положено, что $b_x = b_y = b$.



Рисунок 1.2 – Схематическое изображение дислокационной стенки в тонкой пленке. Показаны также сетки виртуальных поверхностных дислокаций с различными компонентами вектора Бюргерса

В работе [36] было найдено решение, удовлетворяющее граничным условиям (1.3), которое может быть записано в виде:

$$\sigma_{ij}(d, x, y) = \sigma_{ij}^{0}(d, x, y) + \sigma_{ij}^{v}(d, x, y), \qquad (1.4)$$

где $\sigma_{ij}^{0}(d, x, y)$ представляет собой поля напряжений прямолинейной краевой дислокации в бесконечной однородной среде [40]; $\sigma_{ij}^{v}(d, x, y)$ – суммарное напряжение, действующее со стороны всех виртуальных дислокаций. Следует отметить, что выражения в работе [36] представлены для более общего случая тонкой двухфазной разномодульной пластины, где фазы обозначаются различными верхними левыми индексами. В рассматриваемом здесь случае однофазной пластины, все уравнения принимают одну и ту же форму для положительной и отрицательной областей по оси *x*. Поэтому в дальнейшем эти индексы будут опускаться.

Выражение для $\sigma_{ij}^{v}(d, x, y)$ записывается в виде

$$\sigma_{ij}^{v}(d, x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{isy} \sum_{\substack{k=1, 2\\l=x, y}} \Phi^{kl}(s) \, \widetilde{\sigma}_{ij}^{kl}(x, s) \, ds \,, \tag{1.5}$$

где индексы k и l обозначают массивы виртуальных дислокаций, k = 1,2 и l = x,y. Поля напряжений $\tilde{\sigma}_{ij}^{kl}(x,s)$ являются Фурье образами полей $\sigma_{ij}^{kl}(x,y-y')$, вызванными сетками виртуальных дислокаций с плотностями f^{kl} ; здесь s является координатой в Фурье пространстве. Фурье преобразования всех компонент полей напряжений были рассчитаны в работе [36].

Неизвестные функции $\Phi^{kl}(s)$ являются Фурье преобразованиями функций распределений виртуальных дислокаций и могут быть получены из системы алгебраических уравнений

$$\Phi^{1x}(s) C_{11}(s) + \Phi^{1y}(s) C_{12}(s) + \Phi^{2x}(s) C_{13}(s) + \Phi^{2y}(s) C_{14}(s) = B_1(s), \qquad (1.6a)$$

$$\Phi^{1x}(s) C_{21}(s) + \Phi^{1y}(s) C_{22}(s) + \Phi^{2x}(s) C_{23}(s) + \Phi^{2y}(s) C_{24}(s) = B_2(s), \qquad (1.66)$$

$$\Phi^{1x}(s) C_{21}(s) + \Phi^{1y}(s) C_{22}(s) + \Phi^{2x}(s) C_{23}(s) + \Phi^{2y}(s) C_{24}(s) = B_2(s), \qquad (1.6B)$$

$$\Phi^{1x}(s) C_{41}(s) + \Phi^{1y}(s) C_{42}(s) + \Phi^{2x}(s) C_{43}(s) + \Phi^{2y}(s) C_{44}(s) = B_4(s), \qquad (1.6r)$$

Функции $C_{pq}(s)$ и $B_p(s)$ известны и были также рассчитаны в работе [36] (см. приложение Б).

Исходя их геометрии задачи, модуль сдвига *G* и коэффициент Пуассона v одинаковы в обоих частях пластины, а вектор Бюргерса дислокации параллелен плоскости пленки, то есть $\vec{b}_0 = (0, -b_0, 0)$. Тогда коэффициенты, используемые в работе [36], примут следующие численные значения: упругий коэффициент однородности $\Gamma = 1$; $k_1 = k_2 = 3 - 4v$; $A = (1 - \Gamma)/(1 + k_1\Gamma) = 0$, $\widetilde{B} = (k_2 - k_1\Gamma)/(k_2 + \Gamma) = 0$, $A' = (\Gamma - 1)/(k_2 + \Gamma) = 0$ и $\widetilde{B}' = (k_1\Gamma - k_2)/(1 + k_1\Gamma) = 0$; $D = G/(4\pi(1 - v))$.

Для того чтобы оценить силу переползания, прежде всего необходимо рассчитать σ_{yy} компоненту поля напряжений в плоскости границы, то есть при y = 0. Это напряжение является суммой напряжений, создаваемых каждой отдельной дислокацией стенки. Принимая во внимание все допущения сделанные выше и используя выражение (1.4), напряжение σ_{yy} в точке с координатой x от дислокации находящейся на расстоянии d от свободной поверхности, запишется в следующем виде:

$$\sigma_{yy}(d,x,0) = \sigma_{yy}^{0}(d,x,0) + \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{kl} \Phi^{kl}(d,s) \,\widetilde{\sigma}_{yy}^{kl}(x,s) \,\mathrm{d}s \,, \tag{1.7}$$

где

$$\sigma_{yy}^{0}(d,x,0) = -2Db_0 / (x-d).$$
(1.8)

Фурье образы полей напряжений выражении (1.7) следующие

$$\widetilde{\sigma}_{yy}^{1x}(x,s) = D \ b \ \sqrt{2\pi} \ i \ \text{sgn}(s) \ e^{-|s(x-h)|} \ \left(1 + |s| \ (x-h)\right), \tag{1.9a}$$

$$\widetilde{\sigma}_{yy}^{1y}(x,s) = D \ b \ \sqrt{2\pi} \ e^{-|s(x-h)|} \ \left(|s| \ (h-x) - 2 \right), \tag{1.96}$$

$$\widetilde{\sigma}_{yy}^{2x}(x,s) = D \ b \ \sqrt{2\pi} \ i \ \text{sgn}(s) \ e^{-|s(x+h)|} \ \left(1 - |s| \ (x+h)\right), \tag{1.9B}$$

$$\widetilde{\sigma}_{yy}^{2y}(x,s) = D \ b \ \sqrt{2\pi} \ e^{-|s(x+h)|} \left(|s| \ (x+h) - 2 \right) \,. \tag{1.9r}$$

Функции $\Phi^{kl}(s)$ в выражении (1.7) могут быть получены из (1.6), используя функции $C_{pr}(s)$ и $B_p(d,s)$, которые имеют вид:

$$C_{11}(s) = C_{22}(s) = C_{33}(s) = -C_{44}(s) = D \ b\sqrt{2\pi} \ i \ \text{sgn}(s), \tag{1.10a}$$

$$C_{21}(s) = C_{12}(s) = 0, (1.106)$$

$$C_{31}(s) = C_{13}(s) = D \ b\sqrt{2\pi} \ i \ \text{sgn}(s) \ e^{-2h|s|} \ (2h|s|+1), \tag{1.10B}$$

$$C_{41}(s) = C_{14}(s) = C_{32}(s) = -C_{23}(s) = -D b\sqrt{2\pi} e^{-2h|s|} 2h|s|, \qquad (1.10r)$$

$$C_{43}(s) = C_{34}(s) = 0, (1.10 \pi)$$

$$C_{42}(s) = -C_{24}(s) = -D \ b\sqrt{2\pi} \ i \ \text{sgn}(s) \ e^{-2h|s|} \ (2h|s|-1), \tag{1.10e}$$

$$B_1(d,s) = D b_0 e^{-|s|(h-d)} |s| (h-d), \qquad (1.10 \text{ m})$$

$$B_2(d,s) = D b_0 i \operatorname{sgn}(s) e^{-|s|(h-d)} (1-|s|(h-d)), \qquad (1.103)$$

$$B_3(d,s) = -D b_0 e^{-|s|(h+d)} |s|(h+d), \qquad (1.10\mathrm{M})$$

$$B_4(d,s) = -D b_0 i \operatorname{sgn}(s) e^{-|s|(h+d)} (|s|(h+d)-1).$$
(1.10k)

Таким образом, выражения (1.10) необходимо подставить в систему (1.6), решая которую получаем выражения для $\Phi^{kl}(s)$. Далее, подставляя последние в (1.7) и умножая на известные Фурье образы полей напряжений (1.9), вычисляем наконец напряжение σ_{yy} , которое создает дислокация в заданной точке границы внутри тонкой пленки.



Рисунок 1.3 – Поля напряжений одиночной дислокации, расположенной в центре пленки (a, б) толщиной h и на полпути между центром и свободной поверхностью

(в). По оси ординат показаны σ_{xx}, σ_{yy} и σ_{zz} компоненты поля напряжений.

Координата *x*/*h* = 1 соответствует правой свободной поверхности. Результаты вычислений с использованием метода поверхностных виртуальных дислокаций показаны сплошными линиями. Пунктирными линиями показаны результаты, полученные в рамках метода дислокаций изображения



Рисунок 1.4 – Зависимость силы переползания от безразмерного расстояния 1–*d*/*h* от свободной поверхности. Точками показаны результаты вычислений с использованием метода поверхностных виртуальных дислокаций. Сплошной линией – предсказания классической теории дислокаций изображения, находящихся вблизи свободной поверхности в полупространстве

На рисунке 1.3 представлены поля напряжений краевой дисклокации, расположенной в центре пленки (рисунки 1.3 а-б) и в точке x/h = 0.5(рисунок 1.3 в). Напряжения в плоскости y = h (рисунок 1.3 б) рассчитывались при помощи выражения (1.5). Отметим, что $\Phi(s)$ и $\sigma(x,s)$ в формуле (1.5) не зависят от y. Для сравнения на рисунке 1.3 показаны также напряжения, рассчитанные без учета полей напряжений от виртуальных поверхностных дислокаций. Как видно, в последнем случае компоненты σ_{xx} и σ_{xy} вблизи свободной поверхности не равны нулю, нарушая необходимые граничные условия. В то время как учет напряжений от виртуальных дислокаций приводит к тому, что обе компоненты σ_{xx} и σ_{xy} удовлетворяют всем граничным условиям с хорошей точностью. При этом нормальная компонента поля напряжений σ_{yy} не равна нулю на свободной поверхности. На рисунке 1.4 представлена сила σ_{yy} b_0 , вызывающая переползание, действующая на единицу длины единичной дислокации, в зависимости от положения дислокации. Для сравнения на том же графике показана сила переползания, рассчитанная в рамках модели дислокаций изображения. Для обоих случаев наблюдается хорошее согласие, когда расстояние от поверхности намного меньше толщины пленки и, наоборот, значительные отличия появляются по мере продвижения внутрь пленки. Полученные результаты хорошо согласуются с уже известным решением для дислокации в полупространстве.

1.2 Поля напряжений стенки краевых дислокаций

Ввиду симметрии дислокационной стенки относительно оси y, можно рассмотреть кинетику только половины стенки, расположенной в области x > 0. В этом случае напряжение, действующее на *i*-ю дислокацию в области x > 0, будет определяться суммой напряжений, создаваемых всеми остальными дислокациями системы по обе стороны от оси y. Эту сумму можно записать в виде:

$$\sigma_{yy}^{i} = \sigma_{yy}^{v}(d = x_{i}, x_{i}, 0) + \sum_{\substack{j=1\\i \neq i}}^{n} \sigma_{yy}(d = x_{j}, x_{i}, 0) + \sum_{j=1}^{n} \sigma_{yy}(d = -x_{j}, x_{i}, 0).$$
(1.11)

Первое слагаемое в правой части выражения (1.11) является суммой напряжений, действующих на *i*-ю дислокацию со стороны всех виртуальных поверхностных дислокаций, которое определяется по формуле (1.5). Второе и третье слагаемые представляют собой напряжения от остальных "реальных" дислокаций стенки (за исключением *i*-й дислокации), расположенных соответственно в области положительных и отрицательных значений оси x. Последние члены суммы представляют собой сумму прямых и виртуальных напряжений и вычисляются при помощи выражения (1.7).

Для того чтобы рассчитать напряжение в любой точке в плоскости границы, необходимо просуммировать напряжения от остальных дислокаций, то есть для нескольких пар переменных *d* и *x*. Прямое вычисление этих напряжений на каждом шаге значительно замедляет процесс моделирования. Более удобным

представляется использование сетки напряжений, которую необходимо рассчитать для двух независимых переменных d и x, поскольку напряжения в некоторой точке зависят не только от расстояния до дислокации, но и от того как далеко эта дислокация находится от свободной поверхности. Таким образом, была выбрана сетка, размер которой изменялся для обеих переменных в пределах от h/40 до h/320 в зависимости от величины h. Полученные таблицы напряжений содержали от 3321 до 205761 значений. Для вычисления напряжений в некоторой точке, лежащей между узлами сетки, применялся метод двумерной линейной интерполяции.

Для того чтобы численно моделировать движения дислокаций, необходимо связать силу, вызывающую переползание со скоростью переползания. Это было ранее сделано в работе Арцта [41], который рассматривал переползание путем диффузии вакансий вдоль границы. В этом подходе, ядра дислокаций и свободные поверхности считаются идеальными стоками и источниками вакансий. Движение дислокаций происходит путем поглощения или испускания вакансий. Локальный химический потенциал в источниках и стоках считается равновесным при нормальных напряжениях. Следовательно, в этом случае можно записать $\mu = \mu_0 + \sigma_{yy} \Omega$, где Ω обозначает атомный объем [41]. Поток вакансий возникает из-за различных напряжений на ядрах отдельных дислокаций, что в свою очередь вызывает изменение химического потенциала. Тогда уравнение движения для *i*-й дислокации запишутся в виде:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\delta \mathcal{D}}{b_0 kT} \left(\frac{\sigma_{yy}^{i+1} - \sigma_{yy}^i}{x_{i+1} - x_i} - \frac{\sigma_{yy}^i - \sigma_{yy}^{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \right),$$
(1.12)

для i = 1, 2, ..., n-1, где σ_{yy}^{i} обозначает нормальное напряжение в ядре *i*-й дислокации; δD_b – коэффициент зернограничной диффузии, который представляет собой произведение коэффициента объемной диффузии D_b в слое на границе и толщины границы δ [42]. Выражение (1.12) было уже ранее использовано для моделирования кинетики аккомодации дислокационных стенок

в границах зерен (дисклинационных диполей и квадруполей), образующихся при деформации поликристаллов [43, 44].

Записывая уравнения движения для головной дислокации (i = n), необходимо учитывать граничное условие для химического потенциала на поверхности, которая рассматривается как источник, так и сток для вакансий. Поскольку генерация вакансий происходит при равновесии, то имеем $\mu = \mu_0$ на поверхности. Поэтому уравнение движения (1.12) для головной дислокации запишется в следующем виде:

$$\frac{dx_n}{dt} = \frac{\delta \mathcal{D}_b \Omega}{b_0 kT} \left(\frac{0 - \sigma_{yy}^n}{h - x_n} - \frac{\sigma_{yy}^n - \sigma_{yy}^{n-1}}{x_n - x_{n-1}} \right).$$
(1.13)

Из выражения (1.12) следует, что кинетика процесса аккомодации дислокационной стенки зависит от параметров материала через множитель $\delta \mathcal{I}_0 \Omega / b_0 kT$. В выражение для напряжений входит коэффициент $Gb_0 / 4\pi (1 - v)$. При численных расчетах удобно ввести характерное время t_0 , которое зависит от параметров материала и от длины границы как

$$t_0 = t_1 \frac{h^3}{b_0^3}, \tag{1.14}$$

где величина t₁ зависит только от материала и определяется выражением

$$t_1 = \frac{4\pi(1-\nu)kT}{\delta \mathcal{D}_b G} \frac{b_0^3}{\Omega}, \qquad (1.15)$$

и далее использовать безразмерное время, определенное как $\tau = t/t_0$. Введем также безразмерную координату, нормировав ее на полутолщину пленки, то есть $\tilde{x}_i = x_i/h$. Тогда уравнения движения можно переписать в простой форме $d\tilde{x}_i/d\tau = F_i$, где некоторая функция F_i представляет собой комбинацию безразмерных напряжений и координат.

Выражение (1.12) определяет кинетику и связывает поток вакансий с движущими силами через константу диффузии по границам зерен. Тем не менее,

переползание дислокаций по малоугловым границам наклона, которые являются основным объектом настоящего исследования, включает диффузию вакансий через кристаллическую решетку между дислокациями. Тогда представляется более целесообразным заменить коэффициент D_b на (обычно гораздо меньший) коэффициент объемной диффузии, а параметр δ на эффективное сечение диффузии в объеме. В границах зерен смешанного типа, которые состоят из двух пересекающихся сеток дислокаций, диффузия вдоль линий дислокаций в одной сетке может привести к запиранию объемной диффузии, что приведет к ускоренному переползанию в другой сетке. Введение безразмерного времени т позволяет избежать зависимости от коэффициента диффузии.

1.3 Кинетика аккомодации стенки краевых дислокаций

Для начала исследуем поведение одиночной дислокации, находящейся в центре тонкой пленки с полутолщиной равной *h*. На рисунке 1.5 а показана величина силы переползания, приходящаяся на единицу длины в зависимости от положения дислокации в пленке, определяемое параметром *d*. Данный результат хорошо согласуется с полученным ранее для той же конфигурации (см. рисунок 4 в работе [37]). Как и следовало ожидать, силы изображения вызывают переползание краевой дислокации из внутренних областей пленки к свободной поверхности. Стоит, однако, отметить, что в случае если дислокация находится довольно близко к центру пленки, то она силами изображения стремится переместиться к центру. Другими словами, силы изображения притягивают дислокацию к свободной поверхности тогда и только тогда, когда d > 0.54h. поверхности направление силы изображения меняет знак на Вдали от противоположный, что приводит к отталкиванию дислокации. Все силы изображения уравновешены в центре пленки (d = 0), который представляет собой метастабильное положение для дислокации, с энергетическими барьерами, $d^{us} = \pm 0.54h$ препятствующими пленки. Точки выходу дислокации ИЗ

представляют собой неустойчивые равновесные положения, при небольших отклонениях от которых, дислокация стремится либо выйти на свободную поверхность, либо переместиться к центру пленки.

Представляется интересным рассмотреть как изменяется упругая энергия дислокации в зависимости от ее положения. Эта энергия равна работе, которую необходимо совершить против сил изображения для того, чтобы перенести дислокацию со свободной поверхности в ее текущее положение в пленке [40]. Расхождение напряжений в непосредственной близости от поверхности требует введения некоторого радиуса обрезания, который можно выбрать таким образом, чтобы получить правильные значения для энергии ядра дислокации. Как только толщина пленки достаточно велика по сравнению с размерами самой дислокации, радиус обрезания и энергия ядра дислокации будут независимы от величины *h*. Другими словами, радиус обрезания вводит новую размерность длины, стирая масштабные соотношения, которые появляются из анализа, представленного выше. Чтобы избежать этой проблемы, далее используются относительные величины энергий по отношению к метастабильному состоянию.

График зависимости энергии дислокации от ее положения в пленке (см. рисунок 1.5 б), полученный описанным выше способом, наглядно показывает наличие метастабильного равновесного состояния. Представляется целесообразным отнести упругую энергию дислокационных стенок к площади границы зерен, даже несмотря на тот факт, что одиночная дислокация не представляет собой должным образом сформированную малоугловую границу. На рисунке 1.5 б, таким образом, определяем $\Delta \gamma = \gamma(d) - \gamma_{\text{metastable}}$.

Ha рисунке 1.6 представлен дислокаций, анализ случая двух расположенных симметрично относительно центра пленки В точках С координатами +d и -d. Отдельно показаны силы, действующие на дислокацию в бесконечной однородной среде (bulk) без учета сил изображения, силы изображения, то есть вклад от поверхностных виртуальных дислокаций (image), а также общая сила, объединяющая оба вклада (total). Видно, что значения всех

31

показанных на рисунке 1.6 сил имеют сравнимую величину. Несмотря на отталкивающий характер сил в бесконечной однородной среде, существуют области, в которых полная сила отталкивает дислокации от поверхности (область отрицательных значений). Положения $x_1^{ms} \approx \pm 0.38h$ являются метастабильными конфигурациями дислокаций, а неустойчивое равновесие достигается в точках $\approx \pm 0.74h$.



Рисунок 1.5 – Сила переползания *f_x* = − *b*₀·σ_{*yy*}, действующая на единичную дислокацию, расположенную в центре тонкой пленке толщиной *L* = 2*h* как функция расстояния *d*. Стрелками на (а) показаны направления переползания. Дислокации вблизи свободной поверхности притягиваются к ней, в то время как дислокации, расположенные ближе чем *h* / 2 от центра, стремятся переползти в стабильное положение в центре. (б) Упругая энергия на единицу длины как

функция положения дислокации. Вертикальными линиями на (а) и (б) показаны стабильные и нестабильные положения равновесия Графики на рисунках 1.5 и 1.6 иллюстрируют как масштабируются напряжения и энергии. Напряжения, необходимые для выхода краевых дислокаций из их метастабильных равновесных положений, составляют величину порядка Db_0/h . Это значение уменьшается при увеличении ширины границы h, что указывает на то, что для преодоления энергетического барьера потребуется приложить меньшее напряжение. То же самое верно для удельной зернограничной энергии $\Delta \gamma$ дислокаций в неустойчивом положении. Для заданного числа дислокаций высота энергетического барьера пропорциональна величине Db_0^2/h . В этом смысле метастабильное состояние становится более устойчивым для границ меньшей длины.



Рисунок 1.6 – То же самое что и на рисунке 1.5, но для случая двух симметричных дислокаций ($n_0 = 1$) расположенных в точках (+*d*) и (-*d*). Сила переползания $f_x = -b_0 \cdot \sigma_w$ (а) и упругая энергия на единицу длины (б) как

функции положения дислокации. На (а) показана зависимость общего напряжения (total), а также отдельно представлены вклады от поверхностных виртуальных дислокаций (image) и от бесконечной однородной среды (bulk). Вертикальными линиями на (а) и (б) показаны стабильные и нестабильные

положения равновесия

Далее исследуются границы, содержащие $2n_0$ равномерно распределенных краевых дислокаций с начальным расстоянием между ними равным $\Delta = h / n_0$ (см. рисунок 1.2). Головные дислокации в начальный момент времени находятся на расстоянии $\Delta/2$ от свободных поверхностей. Начальная разориентировка между зернами вычисляется при помощи формулы (1.2). Считается, что каждая дислокационная пара (дислокация в одной половине пленки и симметричная ей относительно центра вторая дислокация) могла двигаться свободно под действием Численный действующих напряжений. расчет скоростей переползания дислокаций, определяемых выражениями (1.15), производился с помощью метода Рунге-Кутте второго порядка. В момент времени, когда головные дислокации достигают поверхности, они исключаются из рассмотрения, и n₀ уменьшается на единицу, затем весь процесс повторяется уже с $n_0 - 1$ дислокационными парами. Таким образом, аккомодация продолжается до тех пор, пока последняя дислокация не достигнет поверхности и не исчезнет, что приведет к уменьшению до нуля угла разориентировки, то есть полному совпадению двух зерен. Результаты численного моделирования показали, что существует два различных типа поведения дислокаций в зависимости от начального числа дислокационных пар в стенке: случай, когда $n_0 \le 18$ и когда $n_0 > 18$.

Случай, когда $n_0 \leq 18$

При наличие одной дислокационной пары $n_0 = 1$, дислокации переползают из своих начальных положений $x_1 = \pm 0.5h$ в направлении к центру пленки и останавливаются в точках метастабильного равновесия. Дислокации могут достигнуть свободных поверхностей только в том случае, если они изначально находятся между поверхностью и точками неустойчивого равновесия. И наоборот, оказавшись между неустойчивых точек равновесия, дислокации будут переползать к метастабильным точкам равновесия. Аналогичное поведение наблюдается и для $n_0 = 2-10$. Дислокации из своих начальных положений смещаются внутрь пленки до тех пор пока не достигнут метастабильных положений x_i^{ms} . Если же головные дислокации (то есть те, которые расположены ближе всего к свободным поверхностям) "вручную" переместить в положения, выходящие за пределы некоторой предельной величины, сохраняя при этом неизменными координаты всех других дислокаций, головные дислокации начинают двигаться в направлении свободной поверхности и достигают ее. При этом оставшиеся в стенке дислокации перестраиваются в новую конфигурацию и занимают метастабильные положения равновесия x_i^{msr} . Например, точками такого метастабильного равновесия для $n_0 = 2$ являются $x_1^{ms} \approx \pm 0.22h$ и $x_2^{ms} \approx \pm 0.64h$, а для $n_0 = 3$ точки $x_1^{ms} \approx \pm 0.15h$, $x_2^{ms} \approx \pm 0.45h$ и $x_3^{ms} \approx \pm 0.74h$.

Процесс аккомодации $n_0 = 10$ дислокационных пар был смоделирован с использованием двух различных размеров сетки: h / 100 и h / 160. В обоих случаях наблюдалось Положения очень похожее поведение. дислокаций после аккомодации незначительно отличались от равномерного начального распределения. Интересно отметить, что моделирование, проведенное с более плотной сеткой, показывает, что метастабильные точки равновесия находятся несколько глубже к центру пленки, а головные дислокации при этом дальше от свободных поверхностей. Таким образом, можно заключить, что наличие метастабильности у дислокационной стенки в тонкой пленке не является артефактом размера сетки напряжений, используемой для численных расчетов.

Поскольку уменьшение плотности сетки не приводит к принципиально иному процессу аккомодации, моделирование случаев для $n_0 = 11-18$ дислокационных пар проводилось с использованием сетки, рассчитанной для $n_0 = 20$ (расстояние между узлами сетки h / 320). В начальный момент времени 11, 12, ..., 18 дислокационных пар, также изначально равномерно распределенные по толщине пленки, незначительно переползают вдоль границы и останавливаются в метастабильных точках равновесия, так и не сумев достигнуть свободной поверхности.



(б)

Рисунок 1.7 – Зависимость координаты дислокаций x_i / h от безразмерного времени т. Горизонтальные пунктирные линии показывают начальные положения дислокаций в стенке. Крестиками показаны времена, когда 20-я и 19-я дислокационные пары достигли свободной поверхности. На (б) представлен увеличенный фрагмент положений 20-й, 19-й и 18-й дислокаций как функций т. Серые точки на (б) показывают начальные положения головных дислокаций
Случай, когда n₀ > 18

При исследовании бо́льшего числа дислокаций до $n_0 = 40$ использовалась сетка размером h/320. Для этих значений n_0 было найдено совершенно иное поведение дислокаций. А именно, головные дислокации достигают свободной поверхности до тех пор, пока число дислокационных пар в границе не станет равным 18. После этого оставшиеся дислокации останавливаются в метастабильных точках равновесия, которые совпадают с найденными для случая $n_0 = 18$.

Для примера, процесс аккомодации стенки, содержащей изначально $n_0 = 20$ дислокационных пар, представлен на рисунке 1.7 а, где показано положение всех дислокаций в зависимости от безразмерного времени т. В течение всего процесса аккомодации (до тех пор, пока все дислокации не займут метастабильные точки равновесия) равномерное распределение дислокаций сохраняется практически по всей толшине пленки, причем междислокационное расстояние лишь незначительно уменьшается при движении от центра пленки к поверхности. Из рисунка 1.7 а также видно, что выход головных дислокаций на поверхность сопровождается возмущением и перераспределением оставшихся дислокаций по всей длине границы.

На рисунке 1.7 б показано положение головных дислокаций в зависимости от безразмерного времени τ . Видно, что в начале аккомодации головные дислокации несколько сдвигаются к центру пленки (что напоминает сжатие пружины), а только затем дислокационная стенка начинает расширяться. Для исходной конфигурации с 20 дислокационными парами, скорость головной дислокации сначала почти постоянна, существенно возрастая лишь на расстоянии 0.35*h* / 20 от поверхности. В оставшемся массиве из 19 дислокаций новая головная дислокация сначала замедляется, а затем ускоряется при приближении на расстояние 0.35*h* / 20 от поверхности. Как видно из рисунка 1.7 б, 19-й головной дислокации требуется примерно в 4 раза больше времени для достижения

поверхности по сравнению с 20-й головной дислокацией. Для 18-й головной дислокации поведение качественно изменяется. Сначала быстрое переползание, а затем замедление, так же, как и для 19-й дислокации. Однако, далее в течение длительного промежутка времени положение 18-й головной дислокации не изменяется, в частности она не может достигнуть свободной поверхности. Считается, что метастабильное равновесие достигается там, где прекращается вся аккомодация.



Рисунок 1.8 – Иллюстрация кинетики аккомодации стенки краевых дислокаций в тонкой пленке. Точками показаны моменты времени t, в которые отдельные пары дислокаций выходят на поверхность, оставляя n пар на границе. Таким образом, последняя пара дислокаций вышла в момент времени, где n = 18. Графики приведены для различных значений n_0 . График зависимости $\ln(n)$ от t / t_0 (a) иллюстрирует тот факт, что скорость аккомодации замедляется при уменьшении числа дислокаций в стенке. На (б) представлены те же данные, но вдоль оси абсцисс построена величина $(t_f - t) / t_0$

Отдельно был рассмотрен также случай ДЛЯ $n_0 = 20$ случайно распределенных вдоль всей длины границы дислокационных пар. Среди всех возможных случайных распределений выбиралось такое, которое удовлетворяет следующим двум правилам: (1) расстояние между соседними дислокациями не должно быть меньше размера сетки h / 320; (2) 20-я головная дислокация должна находиться на расстоянии не ближе 0.5*h* / 20 от поверхности. В противном случае близость головной дислокации к свободной поверхности значительно облегчила бы ее выход. Исследовались несколько реализаций случайного распределения. Моделирование показало, что при каждой реализации 20-я и 19-я головные дислокации быстрее достигают свободной поверхности, а остальным 18 требуется дислокационным парам больше времени для достижения метастабильных положений равновесия по сравнению со случаем равномерного распределения дислокаций.

На рисунке 1.8 а показаны зависимости логарифма числа остаточных дислокационных пар n от безразмерного времени τ для четырех значений начального числа дислокаций $n_0 = 25$, 30, 34, 40. Хотя ограниченное начальное число дислокаций не позволяет однозначно разделить режимы аккомодации, тем не менее, все же можно качественно различить почти линейную быструю стадию, за которой следует более медленная стадия аккомодация. В этом отношении это напоминает процесс аккомодации дисклинационных диполей и квадруполей в деформированных поликристаллах [43, 44], за одним исключением, что начальная стадия (быстрая аккомодация) отсутствует. Неудивительно, что данные хорошо ложатся на единую "главную кривую", когда они построены с $t_f - t$ в качестве абсциссы (рисунок 1.8 б), где t_f полное время аккомодации, то есть время до выхода 19-й головной дислокации из пленки. Это говорит о том, что скорость аккомодации зависит от текущего числа дислокаций в границе, а не от начального числа дислокаций в ней.



Рисунок 1.9 – Зависимость полного времени аккомодации t_f/t_0 , от начального числа дислокационных пар n_0 . Величина t_f/t_0 определялась как промежуток времени до тех пор, пока 19-я дислокация не достигнет свободной поверхности

Зависимость t_f от начального числа дислокационных пар n_0 показана на рисунке 1.9. При построении графика с логарифмической осью абсцисс при больших значениях n_0 получается прямая линия. Линейный закон хорошо выполняется для значений $n_0 > 22$. Таким образом, получается эмпирическое выражение полного времени аккомодации t_f для стенки краевых дислокации в тонкой пленке:

$$\frac{t_{\rm f}}{t_0} = -2.68 + 1.04 \ln(n_0) \tag{1.16}$$

Подставив выражение (1.2), получим, что время аккомодации для заданной толщины пленки пропорционально логарифму угла разориентировки

$$\frac{t_{\rm f}}{t_0} = -2.68 + 1.04 \, \ln\!\left(\frac{h\theta}{b_0}\right),\tag{1.17}$$

где t_0 определяется выражением (1.14).

1.4 Применение модели для объяснения экспериментальных результатов

Таким образом. выше исследовано аккомодационное повеление дислокационных стенок в тонкой пленке конечной толщины с учетом граничных условий для полей напряжений дислокаций на свободной поверхности. Такие представляют собой малоугловые границы наклона. стенки Полученные результаты оказываются необычными в двух отношениях. В случае, когда стенка содержит до 40 дислокационных пар, дислокации переползают и достигают свободной поверхности, что приводит к уменьшению угла разориентировки. Примечательно, что скорость аккомодации уменьшается по мере приближения угла разориентировки к нулю. Еще более примечательным является тот результат, что конфигурации с менее чем 18 дислокационными парами релаксируют до метастабильного состояния, которое от дальнейшей аккомодации отделено энергетическим барьером.

Наблюдение метастабильных конфигураций границ с конечным числом дислокаций находится в противоречии с известным положением о том, что дислокации вблизи свободной поверхности неизбежно притягиваются к ней силами изображения. Полученные результаты показывают, что это справедливо для дислокаций, достаточно близких к поверхности тонкой пленки. Однако иная картина наблюдается для дислокаций, находящихся внутри пленки. Здесь силы изображения действуют таким образом, чтобы позволить лислокациям переползти в направлении от поверхности к их метастабильным положениям. В случае единичной дислокации это положение находится в центре пленки, и сила переползания меняется на противоположную, когда расстояние от свободной поверхности составляет приблизительно 1/4 толщины пленки. По мере увеличения числа дислокаций метастабильная конфигурация приближается к равномерному распределению, как в обычной малоугловой границе. Тенденция к смещению внешних дислокаций внутрь постепенно уменьшается по мере увеличения числа дислокаций.

Наличие метастабильных дислокационных конфигураций заслуживает отдельного обсуждения, поскольку имеющиеся исследования подтверждают, что силы, действующие на дислокации вблизи свободных поверхностей, монотонно притягивают их к поверхности. Как уже упоминалось выше, сила изображения, действующая на краевую дислокацию вблизи поверхности в полупространстве, правильно описывается в рамках классического подхода для сил изображения [35]. Притяжение дислокации к свободной поверхности подтверждается анализом с использованием распределения дислокаций изображения вдоль поверхности [38, 39]. Поскольку поле напряжений дислокации уменьшается с увеличением расстояния, то результаты, полученные для дислокаций в полупространстве, остаются в силе только в предельных случаях для тонкой пленки, когда она намного толще, чем расстояние между дислокацией и ближайшей поверхностью. В этом случае необходимо восстановить притягивающее поведение поверхности. Полученные выше результаты удовлетворяют всем условиям. Во-первых, как показано на рисунке 1.4, сила изображения в полупространстве увеличивается при приближении к свободной поверхности. Во-вторых, по мере увеличения полутолщины пленки *h* внешние области притяжения пленки становятся толще пропорционально *h*. В-третьих, максимальная сила отталкивания уменьшается как 1/h. Другими словами, классическая картина притяжения дислокации силами изображения восстанавливается в пределе макроскопически толстой пленки.

Существование метастабильных состояний оказывает глубокое влияние на малоугловые границ зерен конечного размера. Вопреки ожиданиям, что эти границы имеют тенденцию к размыванию и тем самым исчезают благодаря переползанию дислокаций, сделанный выше вывод подразумевает, что такие границы должны оставаться метастабильными и вращение зерна должно останавливаться при конечной разориентации между зернами. Равносильно, геометрически необходимые дислокационные стенки, которые создаются при пластической деформации тонкой пленки изгибом, могут быть захвачены внутри пленки. Эти утверждения остаются справедливыми даже в случае, когда атомная

42

или вакансионная подвижность достаточно высока, чтобы обеспечить выход дислокаций к свободным поверхностям путем переползания.

Полученные выше результаты указывают на то, что скорость вращения зерен должна фактически замедляться по мере уменьшения угла разориентации. Этот вывод не согласуется с выводом, который следует из закона Рида-Шокли, то есть крутящий момент при вращении кристаллитов в направлении совпадения должен быть особенно большим для малоугловых границ зерен из-за высокого градиента энергии вблизи минимумов в зависимости энергии границ от угла разориентировки $\gamma(\theta)$. Тем не менее, аналогичные результаты были получены в работах [14, 45] с помощью "классических" сил изображения дислокаций. Однако представленные в настоящей главе более точные вычисления показывают, что вращение зерен (которое сопровождается переползанием дислокаций) не только замедляется, но и останавливается, как только число дислокаций в границе становится равным 18. Скорость вращения зависит от размера зерна как h^{-3} , если контролирующим процессом является скорость переползания дислокаций по границе, что противоречит закону h^{-4} для $d\theta/dt$ полученному в работах [14, 25, 26], основанных на анализе аккомодации формы зерна. Различные зависимости от размера зерна указывают на то, что при небольших размерах зерен более медленный процесс переползания дислокаций заменяет более быструю аккомодацию. В этом случае применять закон h^{-4} до сколь угодно малых размеров зерен нельзя.

Проведенное выше исследование ограничивалось рассмотрением только границ наклона. В границах кручения, для описания которых требуется более одного массива дислокаций, взаимодействие между дислокациями может значительно влиять на кинетику вращения. Ашкенази с соавторами [34], исследовавшие вращение нанокластеров кручения на монокристаллических подложках с помощью методов молекулярной динамики, обнаружили, что некоторые границы не вращаются во время моделирования, даже несмотря на их чрезвычайно малый размер.

Выражение (1.17), полученное для времени аккомодации, может быть использовано как для анализа кинетики вращения наночастиц на подложке, так и при анализе стабильности границ зерен и субзерен в тонких металлических пленках. Следует также отметить, что полученные результаты справедливы не только для малоугловых границ зерен, структура которых может быть описана в терминах дискретных решеточных и зернограничных дислокаций. Результаты быть также применены для большеугловых могут границ зерен, с разориентировками близкими к специальным, поскольку структуру таких границ зернограничных дислокаций, можно описать как сетку наложенных на специальные границы зерен.

Попробуем применить выражение (1.17) для анализа кинетики вращения наночастиц на подложке. Проведем сравнение с экспериментальными данными, полученными при вращения монокристаллического медного шарика диаметром 200 мкм на монокристаллической медной подложке [21]. Отжиг при температуре 1323 К в течение 108 часов изменил угол разориентировки с 81.6° до 74.4°. Авторами было установлено, что вращение происходит по направлению к большеугловой границе Σ5 с большим значением обратной плотности совпадающих узлов. В исходном состоянии эта граница представляет собой малоугловую границу с углом разориентировки равным 7.85°, наложенную на большеугловую Σ5 (73.75°) границу. В этом случае зернограничные процессы преобладают при диффузии вакансий. Оценим время поворота для малоугловой границы, используя следующие константы для зернограничной диффузии $(\delta D_b = 2.35 \times 10^{-14} \cdot \exp(-107.2 \text{ кДж моль}^{-1} / RT) \text{ м}^3 \text{ c}^{-1})$ взятые для меди из работы [46], где R и T обозначают соответственно универсальную газовую постоянную и температуру, а также модуль сдвига $G = 5.0 \times 10^4 \text{ MIa}$, параметр решетки $a \approx 0.37$ нм и коэффициент Пуассона v = 0.36. Полагая, что размер шейки (то есть границы, разделяющей металлический шарик и подложку) равен половине диаметра шарика, а вектор Бюргерса $b \approx 0.1$ нм, то используя уравнение (1.17) получаем 55 часов. Это значение приблизительно в 2 раза меньше

экспериментального, полученного в работе [21]. Ввиду различных неточностей, связанных с экспериментом, а также приблизительного характера проведенного сравнения, согласие между теорией и экспериментом можно считать достаточно хорошим.

В работах [47, 48] методом одиночных рефлексов исследовалась эволюция разориентировок границ зерен путем отжига в колонне электронного микроскопа алюминиевого ультрамелкозернистого сплава Al-4%Cu-0.5%Zr, полученного интенсивной пластической деформацией сдвигом под высоким методом квазигидростатическим давлением. На участке фольги свежеприготовленного (после деформации) образца было выбрано несколько границ и определены их разориентировки. Затем исследуемый образец отжигался при температуре 433 К в течение 120 секунд и разориентировки были измерены опять на выбранных границах. После чего проводился повторный отжиг при указанной выше температуре и той же длительности с последующим измерением всех углов разориентировки. Во-первых, оказалось, что после первого отжига поворот зерен осуществлялся на больший угол, чем после второго. Это указывает на то, что скорость вращения зерен уменьшается со временем по мере достижения разориентировок с меньшей энергией. Во-вторых, приблизительная оценка времени поворота зерен, используя следующие параметры для чистого алюминия $G = 26 \ \Gamma \Pi a$, v = 0.35, постоянная решетки a = 0.405 нм, длина границы L = 225 нм (получена из рисунка 1 в работе [48]), константы зернограничной диффузии $\delta D_h = 5.0 \times 10^{-14} \cdot \exp(84000/RT) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} [46]),$ дает время около 60 секунд. Принимая во внимание приблизительный характер такого качественного сравнения, можно сделать вывод, о хорошем согласии с экспериментальными данными. Проведем теперь вычисление времени вращения зерен в рамках континуального подхода, представленного В работе [14]. Авторами предполагалось, что движущая сила вращения зерна обеспечивается градиентом суммарной энергии по отношению к разориентации, и было получено следующее выражение для скорости вращения:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{128\delta D_b \Omega}{kTL^4} \cdot \sum_i \left(\frac{d\gamma_i}{d\theta}\right)$$
(1.18)

где суммарный градиент энергии $\sum_{i} (d\gamma_i / d\theta)$ был положен равным 1/15 Дж/м² на градус дуги на том основании, что энергия границы зерен возрастает от нуля до величины порядка 1.0 Дж/м² в интервале разориентаций от 0° до 15°. Преобразуя бесконечно малые приращения в конечные, можно оценить время, необходимое для поворота границы на угол $\Delta\theta=2.1^\circ$ (именно на такой угол изменилась разориентировка одной из границ после двух отжигов [47, 48]), как

$$\Delta t = \frac{kTL^4}{128\delta D_b \Omega} \cdot \frac{\Delta \theta}{\sum_i \left(\frac{d\gamma_i}{d\theta}\right)}$$
(1.19)

Используя те же значения параметров, получаем 6.7×10⁴ секунд или приблизительно 18.6 часов, что на два порядка больше, чем при дискретнодислокационном подходе. Таким образом, дискретно-дислокационный подход дает лучшую оценку времени вращения зерен в ультрамелкозернистых материалах в отличие от континуальной модели [14].

Моделирование кинетики аккомодации дислокационных стенок в тонкой пленке показало, что скорость аккомодации падает с уменьшением количества дислокаций. Такое снижение скорости аккомодации при приближении к критическим углам разориентировки (обычно связанным с минимумом энергии) наблюдалось экспериментально в работах [20, 21].

Чан и Балуффи [23] выяснили, что вращение маленьких золотых шариков происходит путем переползания зернограничных дислокаций, при этом расстояние между зернограничными дислокациями в процессе их переползания остается приблизительно равномерным. Это также хорошо согласуется с наблюдениями, сделанными выше при анализе кинетики аккомодации.

Основной целью моделирования границы зерен, ограниченной двумя свободными поверхностями, являлось сравнение с экспериментами по вращению металлических шариков на подложках. Представляется интересным рассмотреть, в какой степени полученные в данной главе результаты могут быть применены к анализу вращения зерен в поликристалле, где границы заканчиваются тройными линиями, соединяющими их с другими соседними границами зерен. В связи с этим следует отметить, что представленные выше результаты качественно отличаются от результатов, полученных при рассмотрении кинетики аккомодации дисклинационных диполей [44] и квадруполей [43] в деформированных поликристаллах. А именно, все дислокации (пары дислокаций), составляющие дисклинационный диполь (квадруполь), могут свободно покидать границу зерен и достигать тройных стыков независимо от начального числа дислокаций. Это полностью отличается от картины, наблюдаемой в тонкой пленке, где некоторые дислокации не могут покинуть границу и доползти до свободных поверхностей.

Различия обнаруживаются также и в кинетике аккомодации. Аккомодация дисклинационных диполей (квадруполей) включает в себя три стадии: начальную переходную стадию, характеризующуюся высокой скоростью аккомодации; метастабильную стадию с постоянной скоростью; третью конечную стадию, когда скорость аккомодации быстро уменьшается [43, 44]. Расчеты показывают, что при аккомодации дислокационной стенки в тонкой пленке присутствуют только две последние стадии. Отсутствие первой переходной стадии может быть связано с тем, что исходное равномерное распределение дислокаций вдоль границы сохраняется на протяжении всего процесса аккомодации, в то время как наличие первой стадии при аккомодации дисклинационного диполя (квадруполя) связано с быстрым перераспределением дислокаций от равномерного к неравномерному.

Границы зерен в поликристаллах заканчиваются тройными линиями, которые соединяют их с соседними границами. Напряжения, возникающие в тройных стыках, не могут быть адекватно описаны только при помощи дисклинационных диполей (квадруполей). Кроме того, вращение зерен в поликристаллах требует перераспределения вещества диффузионными потоками в масштабе размера зерен. Поэтому пока не очевидно, в какой мере исследования, проведенные в настоящей главе, могут быть полностью перенесены на поликристаллы.

1.5 Краткие выводы по главе 1

- Метод виртуальных дислокаций разработанный в работе Гуткина и Романова [36] позволяет получить точное решение для полей напряжений малоугловой границы зерен в тонкой пленке. Для простейших геометрий, а именно одной и двух краевых дислокаций, удалось определить удельную энергию границы зерен.
- 2. Если границы зерен содержат много (до 40) краевых дислокаций, то в них дислокации переползают и достигают свободных поверхностей со скоростью, которая уменьшается по мере приближения к полному совпадению. Это противоречит поведению, ожидаемому на основе выражения Рида-Шокли. Тем не менее, полученный результат находится в соответствии с выводами, сделанными в более ранних работах [32-34].
- Скорость вращения в зависимости от полутолщины пленки *h* изменяется как *h*⁻³. Это расходится с результатами, полученными для скорости вращения поликристаллических зерен, для которых *h*⁻⁴ [14, 25, 26].
- 4. Зерна, содержащие границы с менее чем 18 дислокациями, не вращаются. Вместо этого дислокационная стенка релаксирует до метастабильного состояния, в котором сохраняется число дислокаций и где дальнейшее переползание дислокаций предотвращается наличием энергетического барьера, что говорит о наличии некоторого критического числа дислокаций. Это наблюдение расходится с ожиданием, основанным на точных решениях для силы изображения вблизи поверхности в полубесконечной пленке, а именно монотонно притягивающей силе изображения. Тем не менее, в пределе макроскопически толстой пленки полученные результаты сходятся к классической картине "притягивающей" силы изображения.
- 5. Вопреки ожиданиям, что малоугловые границы зерен имеют тенденцию к вращению до полного совпадения и тем самым исчезают благодаря переползанию дислокаций, полученные в данной главе результаты говорят о том, что некоторые границы зерен конечного размера могут оставаться

метастабильными, а их вращение может прекращаться при конечной разориентировке. Тоже самое справедливо для стенок геометрически необходимых дислокаций, которые создаются при пластической деформации при изгибе тонкой пленки и могут быть захвачены внутри пленки. Эти утверждения справедливы даже тогда, когда атомная или вакансионная подвижность достаточно высока, чтобы обеспечить выход дислокаций путем переползания к свободным поверхностям.

Глава 2. АККОМОДАЦИЯ НЕРАВНОВЕСНОЙ СТРУКТУРЫ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В НАНОКРИСТАЛЛАХ

Нанокристаллические материалы, приготовленные различными способами, могут обладать различным типом неравновесной структуры. Так, типичным видом неравновесной структуры нанокристаллов с очень малым размером зерен (менее 20 нм), полученных методом конденсации из инертного газа, является неоптимизированный жесткий сдвиг, который не может релаксировать ввиду ограничений, накладываемых соседними зернами. Результаты моделирования говорят о том, что в наноматериалах жесткий сдвиг неоптимизирован, то есть имеют место случайные состояния жесткой трансляции [49]. Это связано с тем, что зерна, окружающие два выбранных зерна, разделенные некоторой границей, мешают их сдвигу, который обеспечил бы уменьшение энергии границы. Однако, при повышении температуры неоптимизированные жесткие трансляции могут релаксировать при помощи диффузионно-контролируемых процессов.

Для нанокристаллических материалов с бо́льшим размером зерен (d > 50 нм), полученных методом интенсивной пластической деформации, характерно другое неравновесное состояние, обусловленное наличием внесенных зернограничных дислокаций и стыковых дисклинаций. При повышенных температурах такие системы релаксируют, образуя равновесные системы с более низкой энергией, для которых характерно отсутствие дальнодействующих полей напряжений. Одной из основных компонент такой неравновесной структуры границ зерен являются стыковые дисклинации, которые образуют дипольные и квадрупольные конфигурации [50, 51]. Аккомодация неравновесной структуры этого типа играет большую роль при высокотемпературной деформации, в частности, при сверхпластической деформации. Целью настоящей главы является изучение кинетики аккомодации неравновесной структуры границ зерен, обусловленных неоптимизированным жестким сдвигом путем диффузионного

переноса вещества вдоль границ зерен и квадруполем стыковых дисклинаций в рамках дискретно-дислокационной модели.

2.1 Модель и кинетика аккомодации неоптимизированного жесткого сдвига

Рассмотрим периодическую цепочку ГЦК зерен нанометрового размера, схематически изображенную на рисунке 2.1 а. Эта цепочка составлена их двух типов зерен, ограниченных специальной границей наклона $\Sigma = 25 (430) [001]$ с чередующейся по знаку разориентацией ±16.26°. Цепочка зерен вставлена в бесконечную однородно ориентированную матрицу ГЦК кристалла и разбивает ее на чередующиеся фасетки (210) и (310) границы наклона Σ=5. Результаты компьютерного моделирования и электронно-микроскопические наблюдения, проведенные в бикристаллах, показывают, что для ГЦК металлов наиболее стабильными структурами границ [001] являются те, которые не имеют жесткого сдвига по отношению к геометрической модели РСУ [52, 53]. Иначе говоря, в таких границах жесткий сдвиг является оптимизированным. Более того, граница Σ =25 распадается на структурные единицы плоскости (110) идеальной решетки и границы $\Sigma = 5$ (210) [53] (на рисунке 2.1 этим фактом пренебрегли). Для того чтобы получить неравновесную структуру границ зерен с неоптимизированным жестким сдвигом, одно из зерен цепочки смещается вправо на некоторое небольшое расстояние. При этом в границах справа образуются области перекрытия, из которых атомы удаляются и затем добавляются в несплошности, образовавшиеся в границах слева (см. рисунок 4.1 б). После завершения этого процесса все границы, ограничивающие смещенное зерно, будут иметь неоптимизированный жесткий сдвиг. Зерно будет обладать сдвиговыми напряжениями вдоль всех границ. Из рисунка видно, что силы, действующие на зерно вдоль вертикального направления и вызванные напряжениями вдоль смежных $\Sigma = 5$ границ, приблизительно компенсируют друг друга. В результате остается одна сдвиговая сила, действующая вдоль горизонтальных границ. Эта сила стремится сместить

зерно обратно влево. Это смещение вызывает напряжения сжатия в границах слева и напряжения растяжения в границах справа. Эти напряжения могут быть уменьшены путем диффузионного переноса атомов из областей сжатия в области растяжения. Если это разрешено, то не должно существовать никаких геометрических ограничений на оптимизацию состояния жесткого сдвига вдоль горизонтальных границ зерен.



Рисунок 2.1 – Схематическое изображение структуры цепочки ГЦК зерен, вставленных в однородную матрицу. Зерна разделены границами наклона
Σ=25 (430) друг от друга и границами Σ=5 (310) и (210) от матрицы. На (а) все границы зерен находятся в состоянии оптимизированного жесткого сдвига; на

(б) одно зерно цепочки смещено на расстояние ∆ вдоль горизонтального направления по отношению к другим зернам и матрице. Пунктирными линиями показаны положения плоскостей решетки перпендикулярных к границе зерен перед смещением и после него, что демонстрирует наличие

Предположим, что все зерна в модельном нанокристалле имеют гексагональную форму и рассмотрим один кристаллит (рисунок 2.2). Пусть жесткий сдвиг неоптимизирован вдоль обеих горизонтальных границ этого кристаллита. Это означает, что рассматриваемое зерно сдвинуто по отношению к кристаллической решетке матрицы на некоторую величину Δ от положения, в котором границы имеют минимальную энергию и структуру, характерную для бикристалла. Образование границ зерен с неоптимизированным жестким сдвигом представляется естественным при случайном контакте зерен, растущих из расплава или аморфной матрицы, и реализуется, по-видимому, при всех используемых способах компьютерного моделирования [49, 54-58]. Следовательно, на рассматриваемое зерно действует сила F, сдвигающая его вдоль оси OZ к положению наилучшего совпадения. Эта сила в расчете на единицу длины в направлении, нормальном к плоскости рисунка, равна $2F = 2\sigma L$, где *L*- длина границы. В результате такого сдвига возникнут области сжатия (темные) и области растяжения (светлые) (см. рисунок 2.2), которые будут создавать соответствующие напряжения. Эти напряжения могут релаксировать путем диффузионного переноса вещества из сжатых областей (граница О'В) в области растяжения (граница ОА) вдоль горизонтальных границ. Границы с образовавшимися несплошностями генерируют вакансии, стоком для которых являются границы с областями перекрытия. В результате действия этого механизма горизонтальные границы примут наименьшее значение энергии, и действующее на зерно сила исчезнет. Будем считать, что этот процесс контролируется диффузионным переносом материала вдоль границ зерен из областей сжатия в области растяжения, так же как и при диффузионной ползучести [59] и при аккомодации системы тангенциальных зернограничных дислокаций [44].



Рисунок 2.2 – Схема, иллюстрирующая механизм аккомодации жесткого сдвига в гексагональном зерне. Темные области испытывают напряжение сжатия, а светлые – растяжения. Стрелками показано направление потока вакансий

Для выбранной геометрии зерен нанокристалла наиболее удобным оказывается введение трех координатных осей Х, Ү и Z вдоль трех границ: ось О'X вдоль границы О'B с вершиной в точке О', ось ОY вдоль границы ОА с вершиной в точке О и ось OZ вдоль границы ОО' с вершиной в точке О. Ввиду симметрии системы, достаточно рассматривать только нижнюю половину зерна, тогда потоки вакансий вдоль выбранных осей будут соответственно равны [59]

$$J(x) = -\frac{\delta D_b}{V_a k T} \frac{d\mu}{dx}, \quad J(y) = -\frac{\delta D_b}{V_a k T} \frac{d\mu}{dy}, \quad J(z) = -\frac{\delta D_b}{V_a k T} \frac{d\mu}{dz}, \quad (2.1)$$

где μ – химический потенциал для вакансий, δD_b – произведение диффузионной ширины границы на коэффициент зернограничной диффузии, V_a – атомный объем, T – температура, k – постоянная Больцмана. Эти потоки удовлетворяют очевидному кинематическому условию, обеспечивающему сохранение сплошности материала:

$$\frac{dJ(x)}{dx} = -\frac{dJ(y)}{dy} = \frac{u}{V_a}, \quad \frac{dJ(z)}{dz} = 0,$$
(2.2)

где *u* – скорость увеличения толщины материала, откладываемого на границе ОА, равная скорости снятия материала с границы О'В. Таким образом, для химических потенциалов получаем следующие уравнения:

$$\frac{d^{2}\mu}{dx^{2}} = -\frac{d^{2}\mu}{dy^{2}} = -\frac{ukT}{\delta D_{b}} = -K.$$
(2.3)

Решениями этих уравнений являются функции

$$\mu(x) = -\frac{K}{2}x^2 + A_1x + A_2, \qquad (2.4a)$$

$$\mu(y) = \frac{K}{2}y^2 + B_1 y + B_2.$$
(2.46)

Благодаря наличию симметрии зерна, при x = d/2 и y = d/2 потоки вакансий будут равны нулю. Из этого условия следует, что A = Kd/2 и B = -Kd/2.

Постоянные A₂ и B₂ должны определяться из условий равновесия сил, действующих на границы ОА и О'В соответственно:

$$F\sin 60^{\circ} = -\int_{0}^{d/2} \sigma_{n}(x) dx = \int_{0}^{d/2} \sigma_{n}(y) dy, \qquad (2.5)$$

где $\sigma_n(x)$ и $\sigma_n(y)$ – нормальные напряжения на границах ОХ и ОҮ, соответственно.

Химические потенциалы вакансий в первом приближении могут быть записаны в виде [59]:

$$\mu(x) = \mu_0 + \sigma_n(x)V_a, \quad \mu(y) = \mu_0 + \sigma_n(y)V_a.$$
(2.6)

Подставляя (2.6) в уравнения (2.4а) и (2.4б), а полученные оттуда выражения для нормальных напряжений – в уравнение (2.5), можно вычислить постоянные A_2 и B_2 :

$$A_{2} = \mu_{0} - \frac{\sqrt{3}FV_{a}}{d} - \frac{Kd^{2}}{12}, \qquad (2.7a)$$

$$B_2 = \mu_0 + \frac{\sqrt{3}FV_a}{d} + \frac{Kd^2}{12} . \qquad (2.76)$$

Из условия непрерывности химического потенциала следует, что

$$\mu(x)\big|_{x=0} = \mu(z)\big|_{z=d/2}, \quad \mu(y)\big|_{y=0} = \mu(z)\big|_{z=0}.$$
(2.8)

Поскольку в границе ОО' отсутствуют источники и стоки вакансий, градиент химического потенциала вдоль нее постоянен и равен:

$$\frac{d\mu(z)}{dz} = \frac{\mu(x)\big|_{x=0} - \mu(y)\big|_{y=0}}{d/2} = -\frac{Kd}{3} - \frac{4\sqrt{3}FV_a}{d^2}.$$
(2.9)

С учетом выражения (2.9), выразим поток вакансий вдоль оси ОZ следующим образом:

$$J(z) = -\frac{\delta D_b}{V_a kT} \left(-\frac{Kd}{3} - \frac{4\sqrt{3}FV_a}{d^2} \right).$$
 (2.10)

Запишем граничные условия для потоков вакансий:

$$J(x)\Big|_{x=0} = J(z)\Big|_{z=d/2}, \quad -J(y)\Big|_{y=0} = J(z)\Big|_{z=0}.$$
 (2.11)

Используя любое из условий (2.11), учитывая, что $K = ukT/\delta D_b$ и выражая u из этого соотношения, получим:

$$u = -\frac{24\sqrt{3}\delta D_b F V_a}{5kTd^3}.$$
(2.12)

Из геометрии зерна (см. рисунок 2.2), очевидно, что $d\Delta \cos 30^\circ = udt$, где Δ – смещение зерна. Следовательно, уравнение для скорости сдвига окончательно примет вид:

$$\frac{d\Delta}{dt} = -\frac{10\delta D_b F V_a}{kTd^3} \,. \tag{2.13}$$

Для дальнейшего анализа, необходимо знать явный вид зависимости сдвиговой силы *F* или сдвигового напряжения σ от величины смещения Δ . Как было показано на примере никеля в работе [60], при небольших сдвигах вдоль плоскости специальной границы $\Sigma=5$ (210)[001] избыточная энергия границы увеличивается пропорционально квадрату смещения: $\Delta \gamma \approx \alpha \Delta^2$, где α – постоянный множитель, для никеля равный $\alpha = 4,3 \times 10^{18}$ H/м⁴.

Сдвиговая сила может быть вычислена как

$$F = \frac{d}{2} \left(\frac{d\gamma}{d\Delta} \right) = \alpha \, d\Delta \,, \tag{2.14}$$

Подставляя (2.14) в уравнение (2.13), и решая его, получим следующий закон аккомодации жесткого сдвига:

$$\Delta(t) = \Delta_0 \exp\left(-\frac{t}{t_{rel}}\right), \qquad (2.15)$$

где Δ_0 – начальное значение сдвига зерна по отношению к положению с минимальной энергией, а t_{rel} – характерное время аккомодации, определяемое выражением:

$$t_{rel} \approx \frac{kTd^2}{10\delta D_k V_* \alpha} \,. \tag{2.16}$$

Оценим время аккомодации для нанокристаллической меди с размером зерен 4.34 нм, моделирование структуры которой было проведено в работе [56] и для палладия с размером зерен 8 нм [49], полагая их диффузионные характеристики следующими: $\delta D_{b0} = 2,35 \times 10^{-15} \text{ м}^3/\text{с}$ и $Q_b = 107 \text{ кДж/моль}$ для меди [46], $\delta D_{b0} = 5 \times 10^{-15} \text{ m}^3/\text{c}$, $Q_b = 143 \text{ кДж/моль}$ для палладия [61]. Для расчета коэффициента α для палладия разумно предположить, что величина избыточной энергии границ зерен пропорциональна модулю сдвига материала *G*, поэтому коэффициент α также должен быть пропорционален модулю сдвига. Тогда можно записать, что $\alpha_{Pd} = \alpha_{Ni}G_{Pd} / G_{Ni}$. Модули сдвига для палладия и никеля соответственно равны $G_{Pd} = 5 \times 10^4$ МПа и $G_{Ni} = 7,9 \times 10^4$ МПа. Расчет по вышеприведенному выражению дает: $\alpha_{Pd} = 2,7 \times 10^{18}$ Н/м⁴. После вычисления по формуле (2.16) получим, что при T = 298 К время аккомодации $t_{rel} \approx 2,7 \times 10^7$ с ≈ 312 дней, при T = 600 К – $t_{rel} \approx 0,04$ с для никеля, в то время как для палладия при T = 298 К – $t_{rel} \approx 2,4 \times 10^{12}$ с $\approx 2,8 \times 10^8$ дней, а при T = 600 К – $t_{rel} \approx 1,17$ с.

Поскольку модули сдвига у меди и палладия приблизительно равны, то, по сделанному выше предположению, это означает, что $\alpha_{Pd} \approx \alpha_{Cu}$. Расчеты,

проведенные по формуле (2.16), показывают, что для нанокристаллической меди $t_{rel} \approx 8 \times 10^4$ с $\approx 22,3$ часа при T = 298 К и $t_{rel} \approx 6 \times 10^{-5}$ с при T = 768 К, в то время как для палладия при T = 298 К $- t_{rel} \approx 2.4 \times 10^{12}$ с $\approx 2.8 \times 10^{8}$ дней, а при T = 600 К – $t_{rel} \approx 1,17$ с. Время, в течение которого проводился молекулярнодинамический отжиг в работах [49, 56], составляет величину порядка 150 пс для обоих металлов. Сравнение с результатами проведенных выше оценок показывает, что при таких температурах отжига промежуток времени, в течение сдвига может релаксировать, которого состояние жесткого значительно превышает время отжига при молекулярно-динамических исследованиях. Следовательно, при моделировании никакой аккомодации в специальных границах зерен за столь короткий промежуток времени наблюдаться не может. Поэтому, сделанный В работе [49] вывод 0 равновесном характере высокоэнергетических границ зерен в нанокристаллах, в силу вышесказанного, является неверным.

Проведем времени также численные оценки аккомодации ДЛЯ нанокристаллического никеля с размером зерен 8 нм со следующими диффузионными характеристиками: $\delta D_{h0} = 3.5 \times 10^{-15} \,\text{м}^3/\text{c}$ и $Q_h = 115 \,\text{кДж/моль}$ [46]. Значение коэффициента α возьмем из работы [60]. Вычисление по формуле (2.16) дает: при T = 298 К время аккомодации $t_{rel} \approx 2,7 \times 10^7 c \approx 312$ дней, при T = 600 К – $t_{rel} \approx 0,04$ с. Таким образом, при комнатной температуре в зависимости от материала время аккомодации может быть как относительно коротким, так и очень большим. Так, в палладии практически невозможна аккомодация жесткого сдвига даже при очень малом размере зерен, в то время как в нанокристаллической меди при малом зерне имеет место довольно значительная аккомодация. Никель находится в промежуточном положении между медью и палладием. Иначе говоря, время аккомодации неоптимизированного жесткого сдвига при комнатной температуре в никеле не настолько велико, как для палладия, и не столь мало, как для меди. Таким образом, предложенная выше

факт, модель аккомодации жесткого сдвига предсказывает тот ЧТО В свежеприготовленном палладии компактированием границы зерен могут сохранять свою неравновесную атомную структуру практически неограниченно долго.

Следует отметить, что авторами [62] были получены несколько завышенные значения избыточной энергии для алюминия, поэтому в работе [63] при зависимости избыточной энергии ОТ аппроксимации величины жесткой трансляции в выражении $\Delta \gamma \approx \alpha \Delta^2$ коэффициент α также оказался завышенным. Чтобы показать это, рассчитаем α из выражения $\alpha = G_{OX}/2H_y$, где H_y положим равным 5,5 нм, а G_{OX} определим с помощью соотношения (2.5a), как это было сделано в работе [60] для никеля. Значения упругих констант c_{11} , c_{12} и c_{44} возьмем из работы [64], в которой они были определены экспериментальным путем: $c_{11} = 1,082 \times 10^{11}$ Па, $c_{12} = 0,613 \times 10^{11}$ Па и $c_{44} = 0,285 \times 10^{11}$ Па. После вычислений получим $G_{OX} = 25,3$ ГПа, а $\alpha_{Al} = 2,3 \times 10^{18}$ Н/м⁴. В работе [60] коэффициент α при аппроксимации получился равным $\alpha = 4,7 \times 10^{18}$ H/м⁴, что более чем в два раза превышает полученное выше значение. Таким образом, проведенные расчеты показывают, что в силу каких-то причин в работе [62] при моделировании были получены завышенные значения избыточной энергии для алюминия. Это привело к тому, что характерные времена аккомодации жесткого сдвига, рассчитанные, в частности, для палладия и меди в работе [60] оказались несколько заниженными.

Кристаллизация, используемая для получения нанокристаллов, происходит в течение конечного промежутка времени и поэтому жесткий сдвиг в границах зерен может частично релаксировать в процессе приготовления. Предложенная модель пригодна также для описания аккомодации в нанокристаллах, полученных электроосаждением, поскольку кристаллиты, растущие в процессе осаждения, имеют случайные расположение и ориентацию, что и приводит к наличию неоптимизированного состояния жесткого сдвига вдоль границ зерен. Кроме того, в работе [65] методом высокоразрешающей микроскопии было показано, что малоугловые границы зерен весьма распространены в нанокристаллах, полученных методом электроосаждения.

Моделируемые наноструктуры в работах [49, 54-56] с одной стороны, и в работах [57, 58] с другой, могут также физически отличаться степенью неравновесности исходной атомной структуры. Вполне логично положить, что случайное заполнение полиэдров Вороного должно привести к неравновесным зернограничным структурам с неоптимизированным жестким сдвигом и большим свободным объемом, чем в бикристаллах. Прямые расчеты энергии, проведенные в работе [58] приводят к таким значениям энергии границ зерен, которые (1,1 Дж/м² сравнимы со значениями энергии равновесных границ для 1,5 Дж/м² двойниковой низкоэнергетической границы И для высокоэнергетической границы более общего типа в никеле). В работе [66] были проведены исследования неравновесных и равновесных границ зерен в нанокристаллическом никеле. Равновесные структуры были получены путем отжига неравновесных образцов (полученных методом заполнения полиэдров Вороного) в течение 100 пс при температуре 800 К. В процессе отжига распределение локальных когезивных энергий граничных атомов сдвигается влево приблизительно на ∆ε ≈ 0,025 эВ. Связывая этот сдвиг с аккомодацией границы зерен и, полагая ширину границы равной $\delta \approx 0.05$ нм, можно оценить соответствующее уменьшение энергии границы: $\Delta \gamma = \Delta \varepsilon \delta / V_a \approx 0.2$ Дж/м². Как видно, это достаточно большая величина энергии, которая показывает, что в исходном состоянии границы зерен действительно находились в неравновесном состоянии со значительно более высокой энергией по сравнению с отожженными Оценка времени материалами. аккомодации жесткого сдвига используя (2.16)вышеприведенными выражение для никеля с диффузионными характеристиками и размером зерен d = 12 нм при T = 800 К дает $t_{rel} \approx 4 \times 10^{-5}$ с, что намного меньше, чем для палладия при T = 600 K, но все же на много порядков превышает время, в течение которого проводился молекулярнодинамический отжиг нанокристаллического никеля. Исходя из этого, можно

заключить, что высвободившаяся при отжиге энергия в этом случае связана только с локальными перестройками атомной структуры границ зерен, в то время как значительная часть избыточной энергии еще не успела релаксировать. Однако, при более продолжительном отжиге высвобождаемая энергия может быть отнесена к аккомодации жесткого сдвига.

Анализ, проведенный выше, показывает, что неоптимизированный жесткий сдвиг не является единственно возможным видом неравновесной структуры границ зерен в нанокристаллах. Существует некоторое разупорядочение в локальной атомной структуре, которое не связано с трансляционным состоянием зерен. Это также подтверждается результатами границ рентгеновских исследований, проведенных в работе [67], где продемонстрировано, что рентгеновские спектры нанокристаллического палладия изменяются после процесса старения в течение недели, хотя, как было показано выше, жесткий сдвиг в этом материале релаксирует за практически бесконечный промежуток времени. Поэтому при комнатной температуре может существовать и другой тип аккомодационных процессов.

При средних температурах (порядка 400 К) аккомодация жесткого сдвига происходит в разумных временных интервалах. Таким образом, этот процесс дает вклад в первый пик высвобождения энергии, который наблюдается при калометрических экспериментах и связан с возвратом происходящим в границах зерен [68].

Механизм аккомодации жесткого сдвига, рассмотренный выше, является характерным только для нанокристаллических материалов с достаточно малым размером зерен. В крупнозернистых материалах жесткий сдвиг может быть оптимизирован при помощи образования геометрически необходимых дефектов в тройных стыках зерен без "подключения" диффузии, как это было показано в работе [69]. Относительные трансляции зерен приводят к образованию дислокаций в тройных стыках и к увеличению упругой энергии. Однако при больших размерах зерен эта энергия будет меньше, чем энергия, связанная с наличием неоптимизированной жесткой трансляции зерен.

Авторы [70], проводя молекулярно-динамические исследования роста зерен в нанокристаллическом палладии при T = 1400 K, обнаружили, что вращение зерен и последовательное исчезновение границ является важным механизмом роста зерен в нанокристаллических материалах. Молдован и др. в работе [26] предложили модель диффузионной аккомодации вращения зерен, движущей силой которой является зернограничной энергии благодаря снижение уменьшению угла разориентировки и обнаружили достаточное хорошее согласие с результатами моделирования [70]. Используя выражения (21)-(23) работы [26] и представленные диффузионные характеристики, выше рассчитаем контролируемую зернограничной диффузией скорость вращения зерна для нанокристаллического палладия, у которого d = 8 нм при T = 600 К. Расчет приводит к значению $\omega_{GB} = 0,15$ рад/с. Это достаточно большая величина скорости, однако недостаточная для того, чтобы наблюдать вращение зерен при молекулярно-динамическом моделировании. Таким образом, вращения зерен могут иметь место одновременно с их жестким сдвигом, и эти два механизма могут составлять две различные моды процесса аккомодации в наноструктурных материалах. Время аккомодации жесткого сдвига, рассчитанное из выражения (2.16) при T = 1400 К равно приблизительно 2 нс, то есть имеет тот же порядок, что и время, в течение которого проводилось моделирование в работе [70]. Поэтому этот процесс может также наблюдаться при моделировании, но маскироваться при этом ростом зерен.

Неоптимизированный жесткий сдвиг, являющийся основным видом неравновесности границ зерен нанокристаллов, полученных кристаллизацией аморфных может И не иметь места сплавов, В компактированных нанокристаллических материалах. В работе [71] показано, что после получения компактного образца, неравновесное состояние границ зерен В нанокристаллическом палладии нестабильно даже при комнатной температуре и в течение 120–150 дней переходит в более упорядоченное состояние. Это время на четыре порядка величины меньше времени аккомодации жесткого сдвига, рассчитанного по формуле (2.16), что говорит об иной природе неравновесного состояния границ зерен нанокристаллов, полученных компактированием.

В любом поликристаллическом материале имеет место распределение зерен по размеру и, кроме того, всегда имеется определенная доля специальных границ. Поэтому в зернах достаточно малого размера аккомодация жесткого сдвига будет происходить диффузионным путем, в зернах большего размера – с помощью образования в тройных стыках границ геометрически необходимых дислокаций [69]. Иными словами, два различных способа оптимизации относительного жесткого сдвига могут происходить, вообще говоря, одновременно в реальных поликристаллах. Поскольку коэффициент зернограничной диффузии специальных границ значительно меньше, чем произвольных, то время возврата всего поликристалла в целом будет определяться временем диффузионноконтролируемой оптимизации жесткой трансляции в таких границах зерен.

Таким образом, при размере зерен менее 20 нм при повышенных температурах аккомодация жесткого сдвига происходит диффузионным путем; при размере зерен более 20 нм аккомодация относительного жесткого сдвига приводит к образованию геометрически необходимых дислокаций в тройных стыках.

2.2 Модель и кинетика аккомодации квадруполя стыковых дисклинаций

Рассмотрим две конечные стенки сидячих дислокаций, изображенные на рисунке 2.3. Эти стенки эквивалентны квадруполю стыковых дисклинаций (см. рисунок 2.4). Дисклинационный квадруполь характеризуется тремя параметрами: мощностью Ω и двумя длинами плеч $2a_1$ и $2a_2$, которые в общем случае не равны друг другу. Обычно как мощность, так и плечи дисклинационного квадруполя могут изменяться в течение аккомодации. Увеличение плеч без добавления дислокаций приводит к уменьшению мощности квадруполя, поскольку полный

63

вектор Бюргерса дислокаций, составляющих квадруполь, не изменяется. В данном случае длины плеч квадруполя фиксированы и равны расстоянию между стыками, а аккомодация квадруполя происходит только путем уменьшения его мощности, благодаря тому, что составляющие его дислокации уходят через тройные стыки. Рассмотрим такую геометрическую модель поликристалла, чтобы длины плеч квадруполя были равны: $2a_1 = 2a_2 = 2a = L$. Начальное дисклинационного значение мощности квадруполя равно $\Omega_0 = b / h_0$, где b – вектор Бюргерса зернограничных дислокаций, а h_0 – исходное расстояние между дислокациями. Предположим, что в начальный момент времени дислокации равномерно распределены вдоль границ, причем так, что дислокации, лежащие на противоположных границах, связаны в диполи, как показано на рисунке 2.3. При температурах под действием сил взаимного повышенных отталкивания дислокации начинают переползать к стыкам. Для того, чтобы дислокации могли уйти в соседние границы, в тройных стыках должна происходить дислокационная реакция, в результате которой сидячие дислокации 1 и 2 должны расщепиться соответственно на скользящие дислокации 3, 4 и 5, 6. При тупых двугранных углах между границами, вдоль которых скользят дислокации 3 и 4, такая реакция расщепления является энергетически выгодной. Далее, дислокации 3, 4 и 5, 6 покинут стык путем скольжения. легко могут Действительно, расчеты показывают, что при тупых двугранных углах между границами, по которым скользят продукты расщепления, на дислокации 3, 4 и 5, 6 действуют силы, отталкивающие их от стыка. Если дислокации 4 и 5 достигнут соседнего стыка и не аннигилируют где-нибудь в середине соответствующих границ, в нем возможна энергетически выгодная (согласно критерию Франка) реакция соединения, в результате которой образуется скользящая дислокация 7. Последняя может скользить по границе, пока не аннигилирует с дислокацией противоположного знака или далее продолжать свое движение через очередной стык и т.д. Таким образом, дислокации 1 и 2 могут быть исключены из процесса отжига данного дисклинационного квадруполя. В результате ухода одной

дислокации с каждого из четырех стыков, мощность квадруполя уменьшается на величину b / a, где a = L / 2, а L - длина границы. После ухода одной дислокации к каждому стыку подходит следующая, и процесс повторяется. Отсюда ясно, что в целом процесс отжига квадруполя контролируется переползанием зернограничных дислокаций к тройным стыкам, причем плечо квадруполя сохраняется равным длине границы.



Рисунок 2.3 – Схема, иллюстрирующая аккомодацию квадруполя стыковых дисклинаций. Стрелками показаны направления движения дислокаций



Рисунок 2.4 – Дисклинационный квадруполь, эквивалентный двум конечным

стенкам сидячих дислокаций

Следует отметить, что обычно при изучении взаимодействия границ зерен с решеточными дислокациями считается, что сама граница является структурой отсчета для зернограничных дислокаций. В этом подходе, используемом и здесь, независимо от того, специальная это граница или общего типа, ее структура является однородной, и не содержит собственных зернограничных дислокаций. Захваченные границами решеточные дислокации расщепляются на внесенные зернограничные дислокации с вектором Бюргерса, равным вектору полной решетки наложения данной границы. Такой подход позволяет избежать рассмотрения взаимодействия между внесенными зернограничными дислокациями и собственными зернограничными дислокациями.

Далее рассматривается только статический отжиг, что предполагает отсутствие взаимодействия дисклинационного квадруполя с решеточными дислокациями. Это предположение имеет силу, начиная с некоторого момента времени, когда все решеточные дислокации, расположенные вблизи границы, входят в нее. В случае непрерывной высокотемпературной деформации взаимодействие с решеточными дислокациями может влиять на кинетику аккомодации. Однако, этот случай в данной главе не рассматривается.

Пусть в каждой стенке, изображенной на рисунке 2.3, имеется 2n дислокаций. Ввиду симметрии квадруполя, уравнения движения дислокаций могут быть записаны только для одной стенки, лежащей в плоскости ZOY (см. рисунок 2.3). При этом необходимо учесть, что движение дислокаций в стенке 1 происходит не только в поле напряжений 2n-1 дислокаций (за исключением напряжений самодействия) этой же стенки, но и в поле напряжений 2n дислокаций стенки 2. Расстояние между стенками L=2a, где a – половина плеча диполя. Тогда напряжения, действующие на i-ю дислокацию, запишутся в виде:

$$\sigma_{xx}^{i} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \left\{ \left(\sum_{j\neq i}^{n} \frac{1}{y_{i} - y_{j}} + \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{y_{i} + y_{j}} \right) - \sum_{j=1}^{n} \left[\frac{(y_{i} - y_{j})(12a^{2} + (y_{i} - y_{j})^{2})}{(4a^{2} + (y_{i} - y_{j})^{2})^{2}} + \frac{(y_{i} + y_{j})(12a^{2} + (y_{i} + y_{j})^{2})}{(4a^{2} + (y_{i} + y_{j})^{2})^{2}} \right] \right\}, \quad (2.17)$$

где b – вектор Бюргерса зернограничных дислокаций, v – коэффициент Пуассона, y_k – ордината k-й дислокации. Так же, как и в работе [44], при моделировании движения дислокаций согласно уравнениям

$$\mathbf{v}_{i} = -\frac{\delta D_{b} V_{a}}{bkT} \left(\frac{\sigma_{xx}^{i+1} - \sigma_{xx}^{i}}{y_{i+1} - y_{i}} - \frac{\sigma_{xx}^{i} - \sigma_{xx}^{i-1}}{y_{i} - y_{i-1}} \right),$$
(2.18)

как только очередные дислокации, составляющие диполь, подходят к нижнему и верхнему стыкам, они исключаются из рассмотрения. Соответственно, *n* уменьшается на единицу. Следовательно, величина $d\Omega/\Omega dt$ может быть рассчитана через время Δt , равное промежутку времени между последовательными моментами, в которые очередные дислокации подходят к стыкам. Текущее значение мощности квадруполя равно $\Omega = b/\overline{h}$, где $\overline{h} = L/2n = a/n$ – среднее расстояние между дислокациями, то есть $\Omega = 2nb/L$. В результате ухода одной дислокации с каждого из стыков мощность квадруполя убывает на величину $\Delta \Omega = 2b/L = b/a$. Отсюда, относительная скорость определится $d\Omega / \Omega dt = \Delta \Omega / \Omega \Delta t = 1 / n\Delta t.$ Численное аккомодации как: интегрирование системы уравнений (2.18) проводилось с помощью метода Рунге-Кутта второго порядка. На рисунке 2.5 приведены графики зависимости величины $d\Omega/\Omega d\tau$ от оставшегося в стенке числа дислокаций *n*, где время нормировано следующим образом: $\tau = [4\delta D_b G V_a / \pi (1 - \nu) k T L^3]t$. Качественно эти кривые совпадают с полученными ранее в работе [44], но имеются количественные отличия. Так, стационарное значение $d\Omega/\Omega d\tau$ равно приблизительно 6,5. Отсюда уравнение легко можно получить ДЛЯ изменения мощности дисклинационного квадруполя:

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\frac{26\delta D_b GV_a}{\pi (1-\nu)kTL^3} \Omega = -\frac{100\delta D_b GV_a}{kTd^3} \Omega, \qquad (2.19)$$

где было учтено, что в выбранной модели поликристалла зерен L = d/2, а v положено равным 0,35. Из выражения (2.19) следует, что мощность квадруполя стыковых дисклинаций убывает по экспоненциальному закону $\Omega(t) = \Omega_0 \exp(-t/t_s)$ с характерным временем равным

$$t_s = \frac{kTd^3}{100\delta D_b GV_a}.$$
(2.20)

Поскольку $\Omega = nb/a$, то $\Omega = \Omega_0 \exp(-t/t_s)$, где $\Omega_0 = \text{const.}$ Таким образом, оказывается, что характерное время аккомодации квадруполя, определяемое выражением (2.20), примерно на 20% больше характерного времени аккомодации дисклинационного диполя [44].



Рисунок 2.5 – Зависимость скорости аккомодации квадруполя стыковых дисклинаций от количества оставшихся в квадруполе дислокационных диполей, рассчитанная при различных значениях начального количества дислокаций:

 $n_0 = 20$ (кривая 1), $n_0 = 40(2)$, $n_0 = 50(3)$, $n_0 = 100(4)$

Рассмотрим теперь, как изменяется упругая энергия в процессе аккомодации дисклинационного квадруполя. Поскольку существует корреляция между координатами дислокаций в двух стенках, и дислокации образуют дислокационные диполи, упругая энергия пары стенок будет складываться из собственной энергии дислокационных диполей W_{dd} и энергии их взаимодействия друг с другом W_{int} .

Энергия дислокационного диполя равна:

$$W_{dd} = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{2a}{b}\right) = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{2n_0}{\Omega_0}\right),$$
 (2.21)

так как $a = n_0 h_0$ и $b/h_0 = \Omega_0$. Для энергии взаимодействия двух дислокационных диполей с ординатами y_i и y_j расчеты дают:

$$W_{\text{int}}^{ij} = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \left[\ln\left(\frac{4a^2 + (y_i - y_j)^2}{(y_i - y_j)^2}\right) - \frac{8a^2}{4a^2 + (y_i - y_j)^2} \right].$$
(2.22)

Тогда полная энергия системы запишется в следующем виде:

$$W_{el} = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \left\{ 2n \ln\left(\frac{2n_0}{\Omega_0}\right) + \sum_{i=1}^{2n-1} \sum_{j=i+1}^{2n} \left[\ln\left(\frac{4a^2 + (y_i - y_j)^2}{(y_i - y_j)^2}\right) - \frac{8a^2}{4a^2 + (y_i - y_j)^2} \right] \right\}.$$
(2.23)

Следует заметить, что W_{el} зависит от Ω_0 . Интересно проследить, насколько отличается упругая энергия пары дискретных стенок дислокаций от энергии дисклинационного квадруполя W_{dq} . На рисунке 2.6 показана зависимость W_{el}/W_{dq} от *n* для нескольких значений Ω_0 . Как и следовало ожидать, при равномерном распределении дислокаций в стенках, энергия W_{el} , определяемая выражением (2.23), при больших *n* асимптотически стремится к энергии дисклинационного квадруполя: $W_{dq} = G\omega^2 L^2 \ln 2/2\pi(1-\nu)$. При $n \cong 40$ изменение Ω_0 на один порядок приводит к изменению упругой энергии квадруполя на 6-7%.



Рисунок 2.6 – Зависимость W_{el}/W_{dq} от числа дислокаций в стенках *n* при разных значениях Ω_0 : $\Omega_0 = 0,01$ (кривая 1), $\Omega_0 = 0,05$ (2); $\Omega_0 = 0,1$ (3)

Рассмотрим, как в процессе аккомодации изменяется упругая энергия квадруполя дисклинаций. С помощью выражения (2.23) энергия системы была рассчитана в моменты времени, соответствующие уходу каждой последующей дислокации через стык, что позволило определить зависимость величины $dW_{el}/W_{el}d\tau$ от *n*. График этой зависимости имеет тот же вид, что и для мощности квадруполя (см. рисунок 2.5), и поэтому здесь не приводится. Однако, высота горизонтального плато, соответствующего установившейся стадии аккомодации, приблизительно в 2 раза выше, чем в предыдущем случае, и равна 13. Тогда уравнение для изменения упругой энергии квадруполя стыковых дисклинаций соответствующее установившейся стадии аккомодации примет вид:

$$\frac{dW_{cl}}{dt} = -\frac{52\delta D_b GV_a}{\pi (1-\nu) kTL^3} W_{cl} \approx -\frac{200\delta D_b GV_a}{kTd^3} W_{cl}.$$
 (2.24)

Из выражения (2.24) видно, что энергия, так же, как и мощность квадруполя стыковых дисклинаций, убывает по экспоненциальному закону с характерным временем аккомодации равным:

$$t_c = \frac{kTd^3}{200\delta D_k GV_c}.$$
(2.25)

Рассчитаем и сравним теперь потоки вакансий вдоль границ зерен в процессе аккомодации дисклинационного квадруполя в континуальной и дискретно-дислокационной моделях.

В дискретно-дислокационной модели дислокации являются источниками и стоками для вакансий, поэтому потоки целиком и полностью определяются координатами дислокаций в стенке. В работе [44] было получено следующее выражение для потока вакансий:

$$J(y) = -\frac{\delta D_b}{kT} \left(\frac{\sigma_{xx}^{i+1} - \sigma_{xx}^i}{y_{i+1} - y_i} \right).$$
(2.26)

Подставим в (2.26) выражение (2.17) для напряжений. Нормируя координаты *у*_{*i*} на *a*, получим:

$$\frac{kTa}{\delta D_b G} \frac{J(\tilde{y}_i)}{\Omega} = \frac{1}{4n} \left(\frac{\tilde{F}_{xx}^{i+1} - \tilde{F}_{xx}^i}{\tilde{y}_{i+1} - \tilde{y}_i} \right),$$
(2.27)

где положено, что v = 0.35, а $\widetilde{F}_{xx}^{i} = [2\pi(1-v)a/Gb]\sigma_{xx}^{i}$.

Пользуясь формулами (3) и (7) из работы [44], в континуальной модели можно получить для потока вакансий можно получить следующее выражение:

$$\frac{kTa}{\delta D_b G} \frac{J(\tilde{y}_i)}{\Omega} = 1,27(1-\tilde{y}_i^2).$$
(2.28)

В работе [44] отмечалось, что процесс аккомодации диполя стыковых дисклинаций можно разделить на 3 стадии: (1) начальная, неустановившаяся стадия, когда относительная скорость аккомодации высока и сильно зависит от числа дислокаций в стенке; (2) установившаяся (величина $d\Omega/\Omega d\tau$ почти постоянна) стадия, наступающая когда в стенке останется приблизительно 4/5 от начального числа дислокаций; (3) заключительная стадия, когда относительная скорость аккомодации начинает снова резко убывать. Как видно из рисунка 2.5, на аналогичные стадии можно разбить и процесс аккомодации квадруполя стыковых дисклинаций. Процесс возврата в рамках континуального подхода можно описать только в его установившейся стадии. Для этой стадии можно сравнить потоки вакансий, рассчитанные в континуальном и дискретнодислокационном подходах. Соответствующие графики приведены на рисунке 2.7 а. Видно, что в основном зависимости потока от координаты в обоих подходах качественно одинаковы. Тем не менее между ними имеются некоторые количественные и качественные отличия. Количественные отличия, прежде всего, связаны с конечностью числа дислокаций, и по мере увеличения последних уменьшаются. Качественные отличия заключаются в том, что в дискретной системе обязательно имеется область на концах стенок, в которой поток отличен от нуля, так как переползающие головные дислокации поглощают или испускают вакансии. С увеличением числа дислокаций *n* относительная длина этих областей уменьшается. Для того, чтобы более детально изучить кинетику возврата, в рамках дислокационного подхода были подробно исследованы потоки вакансий в каждой из трех стадий возврата.

Первая (неустановившаяся) стадия. В начальный момент времени по направлению к тройному стыку движутся только головная и следующая за ней дислокации, как бы отталкиваясь от других, вследствие чего последние начинают движение в обратную сторону (к центру границы). Количество дислокаций, вовлеченных в это движение, до того момента, как головная дислокация достигнет стыка, с течением времени уменьшается. Но вплоть до этого в стенке имеются дислокации, продолжающие свое движение от стыка. Вообще говоря, данная стадия характеризуется сложностью движения дислокаций. Так, из рисунка 2.7 б видно, что график потоков вакансий в этой стадии имеет два явно выраженных максимума, которые по мере перехода к установившейся стадии исчезают. Здесь также следует отметить характерную для всех трех стадий возврата особенность: из всех дислокаций стенки наибольшей скоростью обладают дислокации, расположенные ближе всего к стыку. После ухода каждой дислокации следующая за ней дислокация приобретает большую скорость, которая приближением стыку уменьшается. с К Оказалось, что продолжительность первой стадии t_t аккомодации не зависит от начального числа дислокаций в стенках и приблизительно равна:

$$t_t \approx \frac{kTd^3}{1600\delta D_b GV_a}.$$
(2.29)

Вторая (установившаяся) Характерной особенностью стадия. установившейся стадии аккомодации является тот факт, что почти все дислокации в стенке движутся только по направлению к стыку. Одной-единственной дислокацией, которая движется в обратном направлении, является (n-2)-я (n-4)является головная дислокация) дислокация, принимая, таким образом, весь "удар на себя", что соответствует двум острым минимумам на рисунке 2.7 б. Но затем и некоторого момента времени, начинает движение она, с К стыку. Продолжительность этой стадии по мере увеличения числа дислокаций в стенке
растет. При уменьшении же начального числа дислокаций n_0 , данная стадия постепенно сходит на нет. Другими словами, процесс аккомодации из первой стадии переходит сразу в третью, минуя вторую. Во второй стадии график зависимости потоков от координат становится выпуклым в центральной части, как на рисунке 2.7 а, в отличие от первой стадии, в которой он вогнут.



Рисунок 2.7 – (а) Распределение потока вакансий вдоль границ зерен в установившейся стадии аккомодации в континуальной (1) и дискретной (2) моделях: в дискретной модели $n_0 = 40$, n = 20. (б) Распределение потока вакансий в первой стадии аккомодации при начальном числе дислокаций $n_0 = 40$

:, *n*=35 (кривая 1), *n*=32(2), *n*=31(3)

Третья (заключительная) стадия. В целом характер движения дислокаций такой же, как и во второй (установившейся) стадии, но относительная скорость аккомодации резко падает.

Принципиальной разницы между потоками вакансий, возникающими в процессе аккомодации диполя и квадруполя дисклинаций, нет. Для примера на рисунке 2.8 показаны графики зависимости потоков вакансий в установившейся стадии аккомодации для диполя и квадруполя. Они практически повторяют друг друга. Максимумы в течение всей второй стадии отличаются в 1.3 – 1.4 раза. Как видно на рисунке 2.8, в процессе аккомодации диполя вдоль границы поддерживается бо́льший поток вакансий, чем в случае квадруполя, что соответственно приводит к отличию в скоростях аккомодации диполя и квадруполя стыковых дисклинаций.



Рисунок 2.8 – Распределение потока вакансий вдоль границ зерен для дисклинационного диполя (кривая 1) и квадруполя (кривая 2). В обоих случаях *n* =28

2.3 Характерные времена процессов аккомодации в деформированных поликристаллах

Моделирование аккомодации дисклинационного квадруполя показывает, что процесс происходит в три стадии. Первая, неустановившаяся, стадия характеризуется высокой скоростью аккомодации И имеет длительность, (2.29).определяемую выражением Вторая, установившаяся, стадия постоянной характеризуется скоростью аккомодации, характерное время

аккомодации которой определяется выражением (2.20). Третья стадия характеризуется резким уменьшением скорости аккомодации. Следует отметить, что континуальный анализ, проведенный в работе [44], справедлив именно во второй стадии, то есть когда распределение диффузионных потоков вдоль границы приобретает параболическую форму. В этой стадии два подхода к описанию зернограничного возврата практически эквивалентны. Следовательно, применимость континуальной модели определяется тем, какую часть полного времени возврата занимает вторая стадия. Очевидно, что установившаяся стадия доминирует над другими стадиями возврата при большом количестве дислокаций в стенках.

Представляется интересным сравнить характерные времена первой и второй стадий между собой и со временем размытия дифракционного контраста (спрединга) дислокаций в границах зерен наблюдаемого при отжиге. Из формул (2.20) и (2.29) получаем, что $t_s/t_t \approx 16$. Таким образом, продолжительность первой стадии аккомодации заметно меньше продолжительности второй. Для времени спрединга в работе [72] было получено следующее выражение:

$$t_{spr} = \frac{kTS^3}{28\delta D_b GV_a},\tag{2.30}$$

где S – эффективная ширина захваченной границами зерен дислокации, когда при *in-situ* наблюдениях ее изображение исчезает. Величина S, равная 1–2 экстинкционным расстояниям при электронно-микроскопических наблюдениях, составляет величину порядка $S = 6 \cdot 10^{-8}$ м [73]. Тогда учитывая выражения (2.20), (2.29), (2.30) получим: $t_t/t_{spr} > 1$, когда d > 230 нм, а $t_s/t_{spr} > 1$, когда d > 90 нм. Учитывая, что $t_s > t_t$, построим иерархию времен в зависимости от размера зерен d. Получаем, что если d < 90 нм, то $t_t < t_s < t_{spr}$; если 90 нм < d < 230 нм, то $t_t < t_{spr} < t_s$; если d > 230 нм, то $t_{spr} < t_t < t_s$. Таким образом, в области размеров зерен в несколько десятков нанометров время размытия дислокаций, рассчитываемое по формуле (2.30), оказывается больше времени аккомодации дисклинационного квадруполя. Однако, продолжительность процесса аккомодации должна быть всегда не меньше времени спрединга, поскольку, в противном случае, получилось бы, что границы зерен перешли в равновесное состояние до того, как произошла делокализация ядер внесенных зернограничных дислокаций. Поэтому в материалах с указанным размером зерен спрединг должен происходить за более короткое время и по другому закону, и, следовательно, пользоваться формулой (2.30) нельзя. При этих условиях следует полагать, что время спрединга совпадает со временем аккомодации t_s . Это означает, что при $d \le 90$ нм, наблюдаемое время спрединга захваченных границами решеточных дислокаций должно зависеть от размера зерен: чем меньше d, тем быстрее размываются дислокации в границе.

Определим соотношение между характерными временами возврата для субмикрокристаллических материалов, у которых $d \approx 200$ нм. В этом случае $t_{spr}/t_t \approx 1.5$, $t_s/t_{spr} \approx 11$, или $t_t < t_{spr} < t_s$. Таким образом, для таких материалов время аккомодации превышает время спрединга, поэтому даже после размытия захваченных границами решеточных дислокаций границы находятся в неравновесном состоянии, так же, как и в крупнокристаллических материалах.

В настоящее время В литературе имеется множество данных экспериментального исследования кинетики размытия изображения внесенных зернограничных дислокаций. Однако, подобные данные, касающиеся всего процесса зернограничного возврата в целом, к сожалению, отсутствуют. Кроме того, также не было исследований по кинетике возврата для какого-нибудь свойства поликристалла, время аккомодации которого можно было бы напрямую сопоставить со временем аккомодации неравновесной структуры границ зерен. Влияние аккомодации на предел текучести в течение отжига деформированного поликристалла не является прямым, так как в этом случае на предел текучести влияют дислокационные процессы, происходящие в областях близких к границам.

Несмотря на это, результаты можно сравнить с экспериментальными данными, полученными для образцов субмикрокристаллической меди,

76

приготовленной методом интенсивной пластической деформации [74]. В этой работе авторы наблюдали значительную аккомодацию структуры границ зерен и упругих модулей после отжига образцов в течение одного часа при T = 398 К. Расчет характерного времени аккомодации с помощью выражения (2.20), используя значения параметров для меди $\delta D_{b0} = 2,35 \times 10^{-14}$ м³/с, $Q_b = 107,2$ кДж/моль [46], $G = 5 \times 10^4$ МПа, $V_a = 1,18 \times 10^{-29}$ м³, дает $t_s = 60$ мин. Это весьма хорошее совпадение с экспериментальными данными.

Анализ показывает, что энергия релаксирует по тому же закону, что и мощность, но с характерным временем, приблизительно в 2 раза меньшим. Отсюда вытекает, что соотношение $W \sim \Omega^2$ остается справедливым и при неравномерном распределении зернограничных дислокаций вдоль границ, которое имеет место при аккомодации дисклинационного квадруполя. Однако, очевидно, что энергия квадруполя, находящегося в стационарной стадии аккомодации предполагаются распределенными равномерно. Именно последнее приближение было использовано авторами в работе [44] для расчета скорости высвобождения упругой энергии в континуальной модели. По-видимому, этот факт позволяет объяснить некоторое (примерно в 1,6 раза) отличие характерных времен возврата, рассчитанных в работе [44] в континуальном подходе и в настоящей главе в дискретно-дислокационной модели.

Так же, как кинетика размытия внесенных зернограничных дислокаций, кинетика зернограничного возврата зависит от коэффициента самодиффузии границ зерен [42]. Поэтому характерное время аккомодации квадруполя стыковых дисклинаций зависит от геометрических параметров границ зерен, таких как разориентировка и ориентация плоскости границы.

Из сравнения результатов, полученных в работе [44] для дисклинационного диполя, и в настоящей главе для квадруполя стыковых дисклинаций с экспериментальными данными, нельзя точно сказать, какие из них лучше согласуются с экспериментом, ввиду малого отличия. Основная цель исследования состояла не в том, чтобы добиться лучшего согласия теории с экспериментом, а в более детальном изучении структуры релаксирующей системы дисклинаций в стыках и в сравнении континуального и дискретнодислокационного подходов, применяемых к описанию возврата в границах зерен. Сравнение показывает, что оба подхода эквивалентны в установившейся стадии Эквивалентность следует ИЗ того, что потоки аккомодации. вакансий, рассчитанные в этих подходах, ведут себя одинаково. Важный вывод, который сказанного выше заключается можно сделать ИЗ В том, что процесс зернограничного возврата может быть количественно описан В рамках континуальной теории, если число внесенных зернограничных дислокаций в границе велико и установившаяся стадия аккомодации по времени доминирует над остальными стадиями.

Результаты, полученные в настоящей главе, имеют важное применение для высокотемпературной пластической деформации поликристаллов и, в частности, для сверхпластической деформации. В процессе пластической деформации происходит аккумуляция внесенных зернограничных дислокаций, которые образуют неэкранированные такие системы, как квадруполи стыковых дисклинаций. Созданные дисклинациями напряжения действуют на дислокации, подходящие к границам зерен таким образом, что это приводит к упрочнению. Полная аккомодация внесенных зернограничных дислокаций, для которой анализируемый в данной главе процесс является примером, уменьшает эти напряжения. Таким образом, равновесие между этими двумя конкурирующими процессами приведет к стационарной скорости деформации, которая будет зависеть от температуры. Поэтому, характерное время аккомодации дисклинационного квадруполя может быть самым естественным образом включено в уравнение скорости для высокотемпературной деформации.

Представляется интересным сравнить характерные времена аккомодации неравновесных границ зерен, обусловленных неоптимизированным жестким сдвигом и квадруполями стыковых дисклинаций, образующихся в тройных

78

при пластической деформации, ввиду того, что оба эти стыках вида неравновесных структур границ зерен могут сосуществовать. Во-первых, следует отметить, что зависимость характерных времен от размера зерен различная. Вовторых, говорить о диффузионной аккомодации относительного жесткого сдвига для субмикрокристаллических материалов вообще не имеет смысла, так как в них аккомодация сдвига происходит образованием стыковых дислокаций. Поскольку квадруполи стыковых дисклинаций имеют деформационное происхождение, то они могут образовываться в стыках зерен любого размера, в то время как оптимизация жесткой трансляции диффузионным путем может происходить только в зернах, размер которых приблизительно равен 20 нм. Поэтому сравнение аккомодации жесткой трансляции И квадруполей дисклинаций времен необходимо проводить только в области очень малых размеров зерен. Найдем отношение t_{rel} / t_s , используя выражения (2.16) и (2.20). После соответствующих сокращений получим: $t_{rel}/t_s = 10 G/d\alpha$. Оценим теперь, во сколько раз время оптимизация жесткого сдвига превышает время аккомодации квадрупольной структуры для никеля со средним размером зерен 20 нм. Значения для модуля сдвига G и коэффициента α возьмем выше из раздела 2.1. После вычислений получим, что $t_{rel} / t_s \approx 9$. При уменьшении d, это отношение будет только увеличиваться. Таким образом, сделанная выше оценка говорит о том, что даже при "критическом" размере зерен, то есть когда оптимизация жесткой трансляции еще возможна диффузионным путем, время этого процесса уже минимум на один порядок превышает время, необходимое для аккомодации дисклинационной неравновесной структуры границ зерен. Это означает, компоненты ЧТО дисклинационная компонента при размере зерен менее 20 нм, играет не столь важную роль в отличие от компоненты, связанной с неоптимизированным жестким сдвигом.

2.4 Краткие выводы по главе 2

- Границы зерен в нанокристаллах могут релаксировать путем жесткого сдвига при достаточно высокой температуре и принять равновесную конфигурацию, обладающую упорядоченной атомной структурой. Аккомодация жесткого сдвига происходит по экспоненциальному закону с характерным временем, пропорциональным квадрату размера зерен.
- 2. Время, в течение которого происходит аккомодация жесткого сдвига в границах зерен, на много порядков больше времени отжига, использованного в молекулярно-динамических расчетах [49, 54-56], чем и объясняется отсутствие аккомодации при компьютерном моделировании. При комнатной температуре неравновесное состояние границ зерен с неоптимизированным жестким сдвигом может сохраняться в зависимости от материала в течение длительного промежутка времени.
- 3. Аккомодация мощности и энергии дисклинационной структуры в деформированных поликристаллах происходит по экспоненциальному закону с характерным временем, пропорциональным кубу размера зерен.
- 4. Континуальная и дискретно-дислокационная модели одинаково хорошо описывают процесс аккомодации дисклинационного квадруполя только в установившейся стадии. В зависимости от размера зерен и температуры выявлена последовательность характерных времен возврата в границах зерен. В области нанокристаллических размеров зерен (*d*≈10–100 нм) с уменьшением размера относительная роль дисклинационной компоненты неравновесной структуры границ зерен убывает, в то время как относительная роль неоптимизированного жесткого сдвига, наоборот, возрастает.

Глава 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РЕШЕТОЧНЫХ ДИСЛОКАЦИЙ С ГРАНИЦАМИ ЗЕРЕН

Тонкие поликристаллические металлические пленки широко используются в микроэлектронных устройствах. Такие пленки имеют обычно толщину от 1 мкм и ниже, а их механические свойства значительно отличаются от свойств крупнозернистых материалов. Например, напряжение течения в тонких металлических пленках значительно превышает соответствующие значения в объемном материале и увеличивается с уменьшением толщины пленки [75, 76].

Прочность и пластичность поликристаллических металлических пленок зависят от взаимодействия решеточных дислокаций с границами зерен, которые играют роль препятствий при движении дислокаций [9-11]. Экспериментальные наблюдения обычно показывают сильную <111> текстуру поликристаллических пленок с ГЦК кристаллической решеткой (с более слабой <100> компонентой [77-79]. Часто тонкие пленки состоят из колончатых зерен. Эта текстура и морфология преимущественно создают границы между зернами с общими <111> направлениями. Значительная часть этих границ зерен близка к границам чистого наклона.

In situ исследования взаимодействия решеточных дислокаций и границ зерен, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии [80], выявили существование нескольких механизмов переноса скольжения: (а) встраивание решеточных дислокаций в границу зерен; (б) скольжение дислокаций вдоль плоскости границы зерен; (с) переход дислокации через границу с образованием остаточной дислокацией в границе. В результате чего авторами [80] были сформулированы следующие геометрические критерии для перехода дислокаций через границы зерен:

1). угол между линиями пересечения плоскостей скольжения входящих и исходящих дислокаций в плоскости границы зерна должен быть малым;

2). величина вектора Бюргерса дислокации, которая остается в границе после испускания дислокации из границы в соседнее зерно, должна быть мала;

3). напряжение сдвига, действующее на испускаемую дислокацию в плоскости скольжения, должно быть высоким.

Однако последующие электронно-микроскопические исследования [81] показали, что в некоторых случаях эти критерии могут выполняться, но в общем случае они не работают. В последнее время взаимодействие дислокаций с границами зерен интенсивно исследовалось с помощью молекулярнодинамического моделирования как в бикристаллах [82-90], так и в трехмерных объемных нанокристаллических материалах [91]. Позже было установлено, что, помимо сформулированных выше критериев 1-3, взаимодействие между входящей решеточной дислокацией и границей может дополнительно зависеть от:

4). локальной структуры границ зерен, а также от места вхождения решеточной дислокации в границу;

5). приложенных напряжений, кроме напряжения сдвига.

Результаты атомистического моделирования показали, что процесс зарождения дислокаций сопровождается перемешиванием атомов и, вызванной напряжениями, миграцией свободного объема из близлежащего тройного стыка или зернограничных дислокаций. Кроме того, концентрация гидростатического давления наблюдается до момента зарождения дислокации, и затем сразу уменьшается после испускания дислокации в соседнее зерно [92, 93].

Большинство исследований взаимодействия границ зерен и дислокаций [82, 83, 85, 86, 88-90] были проведены в квази-трехмерных бикристаллах с минимальным размером расчетной ячейки в направлении дислокационных линий. Такой подход значительно упрощает дальнейший анализ, но в то же время накладывает жесткие геометрические ограничения. Например, дислокации в этих случаях являются бесконечно протяженными прямыми линиями и почти всегда для упрощения задачи выбираются чисто краевыми или чисто винтовыми. Кроме того, взаимодействие с асимметричными границами наклона, а также влияние угла инклинации на возможность перехода дислокаций остаются пока недостаточно изученными. Таким образом, основной целью поставленной в данной главе является исследование взаимодействия между решеточными дислокациями и границами наклона [111] в полностью трехмерных бикристаллах с помощью молекулярно-динамического моделирования.

3.1 Описание модели и методика компьютерного моделирования

Все расчеты в настоящей главе проводились с использованием программы IMD (The ITAP Molecular Dynamics Program) разработанной в Институте теоретической и прикладной физики Университета Штутгарта (Institut für Theoretische und Angewandte Physik, Universität Stuttgart) и предназначенной для классического молекулярно-динамического моделирования [94]. В IMD нет ограничений на количество и тип частиц. Пакет IMD эффективно может работать как на однопроцессорных компьютерах, так и на компьютерных кластерах, включающих в себя сотни и тысячи процессоров. Для описания межатомного взаимодействия использовался потенциал, основанный на методе погруженного атома для никеля [95]. Выбор данного потенциала был продиктован теми соображениями, что он хорошо воспроизводит энергии границ зерен, свойства дислокаций, а также энергию дефекта упаковки. Для более быстрой структурной релаксации применялся алгоритм FIRE (Fast Inertial Relaxation Engine) [96].

При исследовании использовались две различные модели: (1) квазитрехмерная расчетная ячейка для расчета энергии границ зерен, и (2) полностью трехмерная ячейка для моделирования взаимодействия дислокаций с границами. Ниже обе эти модели подробно описаны.

(1) Исходная структура границ зерен создавалась в модели решетки совпадающих узлов. Асимметричные границы наклона строились по схеме, предложенной Саттоном и Витеком в работе [97]. Периодические граничные условия использовались вдоль двух перпендикулярных направлений в плоскости границы (осей *x* перпендикулярной и *z* параллельной оси наклона [111])

(см. рисунок 3.1). Вдоль оси *у*, перпендикулярной плоскости границы, расчетная ячейка была конечной, то есть содержала две свободные поверхности. Были рассчитаны энергии 17 стабильных структур границ зерен (см. таблицу 3.1), размеры которых также указаны на рисунке 3.1. Построенные структуры затем релаксировались при температуре 0 К и нулевом внешнем давлении.



Рисунок 3.1 – Расчетная ячейка, содержащая симметричную границу наклона, и используемая для расчета энергии границ зерен. Ось наклона [111] перпендикулярна плоскости рисунка. Атомы, лежащие в разных плоскостях, показаны различными цветами

Энергия границ зерен рассчитывалась только по атомам, лежащим не ближе расстояния, равного удвоенному радиусу обрезания межатомного потенциала (*r_{cut}*=5.168Å), как разница между энергией системы и энергией идеального кристалла с тем же количеством атомов отнесенная к площади границы:

$$\gamma = \frac{E(N) - \varepsilon_0 N}{h_x h_z},\tag{3.1}$$

где E(N) – энергия бикристалла содержащего N атомов в расчетной ячейке после релаксации, ε_0 = -4,45 эВ – энергия одного атома в идеальной решетке никеля, h_x, h_z – соответственно размеры расчетной ячейки вдоль осей x и z.

Таблица 3.1 – Изученные в настоящей главе симметричные границы наклона с осью разориентировки [111] в бикристалле никеля.

θ, град	Σ	плоскость	структура	γ(θ), Дж/м ²
		границы		
3,15	993	(31321)	(30E)F	0,400
6,01	273	(16171)	(15E)F	0,604
9,43	111	(10111)	(9E)F	0,787
13,17	57	(781)	(6E)F	0,940
15,18	43	(671)	(5E)F.(5E)F.(5E)F	1,005
17,90	31	(561)	(4E)F.(4E)F.(4E)F	1,086
21,79	21	(451)	(3E)F	1,181
27,80	13	(341)	(2E)F.(2E)F.(2E)F	1,291
32,20	39	(572)	(4E)F	1,341
35,57	201	$(11\overline{16}5)$	EFEFEFEFEF	1,347
38,21	7	(231)	EF.EF.EF	1,295
42,10	93	$(7\overline{11}4)$	EFEFEFF	1,332
46,83	19	(352)	E(2F).E(2F).E(2F)	1,337
50,57	37	(473)	E(3F).E(3F).E(3F)	1,284
53,99	91	(6115)	E(5F).E(5F).E(5F)	1,222
55,59	169	(8157)	E(7F).E(7F).E(7F)	1,183

60,00	3	$(1\bar{2}1)$	F	0,973

(2) Ориентация зерна 1 на рисунке 3.2 была одинаковой для всех исследуемых границ зерен, при этом ориентация зерна 2 изменялась в зависимости от угла разориентировки границы. Исходные структуры границ зерен были отрелаксированы при нулевом внешнем давлении. Дислокации создавались затем в бикристалле на плоскости $(1\overline{11})$ (см. рисунок 3.2), после чего проводилась повторная релаксация при нулевом внешнем давлении. При реласации несколько атомных слоев находящихся у свободной поверхности перпендикулярной к оси *x* в зерне 1 необходимо было зафиксировать для того, чтобы предотвратить выход только что созданной дислокации на находящуюся рядом с ней свободную поверхность. Отметим также, что размер зерна 1 вдоль оси *x* должен быть достаточно большим, чтобы не позволить дислокации при релаксации "свалиться" в границу.



Рисунок 3.2 – Схема расчетной ячейки, содержащей два зерна разориентированных вокруг оси [111] для моделирования взаимодействия между решеточными дислокациями и границами зерен. Схематически показаны головная и замыкающая частичные дислокации и дефект упаковки между ними Ядро краевой дислокации в ГЦК решетке никеля расщепляется на две частичные дислокации Шокли, которые по их положению по отношению к направлению их взаимного движения называются головной и замыкающей:

$$\frac{a_0}{2}[101] \to \frac{a_0}{6}[211] + \frac{a_0}{6}[1\overline{1}2]. \tag{3.2}$$

Входящую в границу полную дислокацию с вектором Бюргерса $(a_0/2)[101]$ назовем отрицательной дислокацией, поскольку она уменьшает угол разориентировки границы, а дислокацию с противоположным вектором Бюргерса $(a_0/2)[\overline{1}0\overline{1}]$ назовем положительной дислокацией, поскольку она увеличивает угол разориентировки между двумя кристаллитами.

Моделирование взаимодействия решеточных дислокаций и границ зерен проводилось при начальной температуре 0 К. Для моделирования движения "отрицательной" и "положительной" дислокаций на расчетную ячейку была наложена однородная деформация, которая описывается при помощи следующих тензоров

$$\varepsilon^{(\pm)} = \delta \begin{pmatrix} \pm 1 & \mp 1 & 0 \\ \mp 1 & \pm 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$
 (3.3)

Здесь δ – множитель, который равномерно увеличивается при моделировании и вводится здесь для контроля над приложенной деформацией. Тангенциальная компонента силы, действующей на дислокацию вдоль плоскости скольжения определяется из выражения:

$$\frac{F_{gl}}{L} = \frac{\left[(\vec{b} \cdot \sigma) \times \xi \right] \cdot \left[\xi \times (\vec{b} \times \xi) \right]}{\left| \vec{b} \times \xi \right|},$$
(3.4)

где \tilde{b} – вектор Бюргерса, σ – тензор напряжений, рассчитываемый из приложенного тензора деформации; ξ – направление линии дислокации. Отметим, что наличие нормальных компонент ε_{xx} и ε_{yy} в тензоре деформации (3.3) является необходимым и влияет на действующую на дислокацию силу, поскольку плоскости скольжения как в зерне 1, так и в зерне 2 ориентированы таким образом, что оси *x* и *y* одновременно в них не лежат. Предварительные расчеты показали, что при использовании только тангенциальных (сдвиговых) компонент в тензоре (3.3), зарождения дислокации в границе и ее последующего скольжения в зерне 2 не наблюдается, в связи с чем в тензор (3.3) были добавлены нормальные компоненты.

Несколько атомных слоев вблизи свободных поверхностей в плоскостях перпендикулярных осям *x* и *y* были зафиксированы, в то время как вдоль оси *z* все атомы могли двигаться свободно. Это было сделано для того, чтобы приложить деформацию на расчетную ячейку. При достижении критических напряжений $\varepsilon_{trans}^{(1)}$ и $\varepsilon_{trans}^{(2)}$ происходило соответственно зарождение головной (1) и замыкающей (2) дислокаций.

Размеры расчетной ячейки несколько отличались вдоль направлений *x* и *y* в зависимости от типа границы, но всегда находились в пределах от 22 до 25 нм. Толщина ячейки вдоль оси *z* для всех границ была одной и составляла $h_z = 22\sqrt{3}a_0$. Все бискристаллы деформировались до 2%. Дальнейшая деформация приводила к зарождению новых (посторонних) дислокаций на свободных поверхностях, в частности, в углах расчетной ячейки и местах выхода границы на свободную поверхность.

Все атомные структуры визуализировались при помощи программы AtomEye [98].

3.2 Структура и энергия границ наклона [111] в ГЦК решетке

Ось вращения [111] в ГЦК решетке обладает симметрией третьего порядка. Поэтому структуры границ зерен с углами разориентировки θ и (120° – θ) эквивалентны и, следовательно, достаточно рассмотреть только границы с разориентировками в интервале от 0° до 60°. В указанном интервале все границы состоят из структурных единиц специальных границ $\Sigma=1$ (1 $\overline{1}0$) ($\theta=0,00^{\circ}$) (обозначим их *E*) и $\Sigma=3$ (1 $\overline{2}1$) ($\theta=60,00^{\circ}$) (единиц *F* или *F'*).

Расчеты, проведенные для симметричных границ наклона с осью разориентировки [111], показывают, что их структуры хорошо совпадают с уже ранее изученными в работах [53, 99]. Единственным отличием является то, что структурная единица F' оказалась нестабильной в специальной границе $\Sigma=3$. Отметим, что структурная единица F' присутствует в границах с промежуточной ориентацией, стабилизируя структуру этих границ.

Были рассчитаны энергии 17 симметричных границ наклона с разориентировками, примерно равномерно покрывающими весь интервал от 0° до 60° (см. таблицу 3.1). Эти результаты были воспроизведены также при помощи дисклинационно-структурной модели, разработанной ранее в работе [100], где в качестве опорных границ зерен были взяты специальные границы Σ =1 (идеальная решетка с энергией равной 0,0 Дж/м²) и Σ =3 (0,973 Дж/м²), а также специальная граница Σ =7 (1,295 Дж/м²). В дисклинационно-структурной модели энергия любой границы, состоящей из *m* структурных единиц первого типа и *n* единиц второго типа (*n* < *m*), рассчитывается по формуле [100-102]

$$\gamma = \frac{K_e \,\omega^2 H}{32 \,\pi^3} \left\{ nf(\lambda_2) + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left[f(\widetilde{y}_j - \widetilde{y}_i + \lambda_2) - 2f(\widetilde{y}_j - \widetilde{y}_i) + f(\widetilde{y}_j - \widetilde{y}_i - \lambda_2) \right] \right\} +$$

$$+\frac{md_{1}\gamma_{1}+nd_{2}\gamma_{2}}{H}+\frac{\alpha K_{e}a_{0}^{2}\omega^{2}n}{32\pi^{3}H},$$
(3.5)

где γ_1, γ_2 - удельные энергии предпочтительных границ, H - период эквивалентной стенки дисклинационных диполей, K_e – энергетический фактор для краевых дислокаций в анизотропной теории упругости [35], α - постоянный множитель, определяющий вклад энергии ядер дисклинаций и являющийся параметром теории, $\lambda_2 = \pi d_2/H$, $\tilde{y}_k = \pi y_k/H$, а $f(\lambda)$ - функция, введенная и

исследованная в работе [103], которая характеризует зависимость упругой энергии от угла разориентировки и имеет вид

$$f(\lambda) = 2\int_{0}^{2\lambda} \sin u du \int_{0}^{\infty} \frac{v dv}{chv - \cos u} = -16\int_{0}^{\lambda} (\lambda - u) \ln(2\sin u) du$$
(3.6)

Для дислокации с линией, параллельной оси [111], энергетический фактор определяется формулой

$$K_e = (c_{11} + c_{12}) \left[\frac{c_{44}(c_{11} - c_{12})}{c_{11}(c_{11} + c_{12} + 2c_{44})} \right]^{1/2}.$$
(3.7)

Для расчета K_e были использованы упругие постоянные c_{11} =246.3 ГПа, c_{12} =147.3 Гпа и c_{44} =124.7 ГПа, к которым подогнан потенциал метода погруженного атома для никеля [95]. Расчет дает K_e = 110 ГПа.

Зависимость энергии границ зерен от их разориентировки, рассчитанная при помощи компьютерного моделирования и в рамках дисклинационноструктурной модели, представлена на рисунке 3.3а. Наилучшее совпадение результатов расчета в дисклинационной модели с результатами молекулярнодинамического моделирования достигается при следующем выборе параметра α : α =10,6 в интервале 0,00°<0<38,21° и α =15 в интервале 38,21°<0<60,00°. Таким образом, путем выбора значения всего одного параметра в каждом интервале между специальными границами удается описать зависимость энергии границ наклона [111] во всем интервале угла разориентировки и достичь практически идеального совпадения результатов с данными молекулярно-динамического моделирования.

Кроме симметричных границ наклона были построены и исследованы асимметричные границы, которые при заданном угле разориентировки характеризуются еще одним параметром, так называемом угле инклинации *φ*, который представляет собой угол наклона плоскости границы вдоль оси разориентировки по отношению к симметричной границе. Таким образом, угол инклинации симметричной границы по определению равен нулю и в ГЦК решетке может изменяться в интервале от 0° до 30° . Зависимость энергии границ от угла φ была рассчитана для двух границ наклона: малоугловой Σ=57 (187) $(\theta=13,17^{\circ})$ и большеугловой $\Sigma=7$ (132) ($\theta=38,21^{\circ}$). На рисунке 3.36 представлены зависимость энергии асимметричных границ наклона от угла ф. Видно, что во всем интервале разориенировок энергия асимметричных границ в среднем на 0,1-0,2 Дж/м² выше энергии соответствующих симметричных границ наклона, то есть при росте угла инклинации ф в указанном выше интервале существенного изменения энергии границ зерен не происходит. Интересно отметить, что для двух рассмотренных границ при угле инклинации приблизительно равным 16° наблюдается небольшой характерный пик, связанный, по-видимому, с геометрическими особенностями кристаллической решетки.



Рисунок 3.3 – (а) зависимость энергии симметричных границ наклона [111] от угла разориентировки θ, рассчитанная на единицу площади. Кривая показывает результаты, рассчитанные в рамках дисклинационно-структурной модели; кружки – результаты настоящего молекулярно-динамического моделирования. (б) зависимость энергии асимметричных границ наклона [111] от угла

(б) зависимость энергии асимметричных границ наклона [111] от угла инклинации ϕ на единицу площади, рассчитанная для границ Σ =57 и Σ =7

3.3 Взаимодействие с малоугловыми симметричными границами наклона

Исследование взаимодействия дислокаций с малоугловыми границами с углами разориентации $\theta < 6^{\circ}$ оказалось невозможным в выбранной геометрии бикристалла, поскольку зернограничные дислокации, образующие малоугловую границу, не стабильны и смещаются под воздействием приложенной извне деформации в соседнее зерно, что приводит в итоге к потере целостности границы и ее разрушению. Такое поведение хорошо известно и в научной литературе называется зернограничной миграцией, вызванной приложенным внешним напряжением [29, 104]. Граница Σ =57 является в этом плане стабильной и потому была выбрана для дальнейшего исследования. Период этой границы довольно мал, что позволяет значительно уменьшить объем вычислений. Изучалось взаимодействие как "положительной", так и "отрицательной" решеточных дислокаций с симметричной границей наклона Σ=57. По схеме, предложенной ранее в работе [82], входящая дислокация вводилась в бикристалл по пяти различным неэквивалентным плоскостям скольжения, возможных для выбранной границы, которые схематически показаны на рисунке 3.4 а. При изменении положения плоскости скольжения будут изменяться точки пересечения между линией входящей дислокации И зернограничными дислокациями, а также их расстояние от свободной поверхности, что приведет к разным значениям напряжения, при которых дислокация будет зарождаться и затем проходить через границу в зерно 2. Однако, рассмотрение процесса скольжения дислокации по всем пяти возможным плоскостям позволяет рассмотреть все возможные случаи относительного расположение этих точек пересечения по отношению к свободной поверхности.

На рисунке 3.4 схематически показано расположение входящих и исходящих плоскостей скольжения для случаев как симметричной, так и асимметричной границ наклона. Видно, что в симметричной границе исходящая плоскость скольжения является зеркальным отражением входящей плоскости. В

то время как из-за наклона (инклинации) асимметричной границы по отношению к симметричной, такая зеркальная симметрия нарушается и появляется некоторый сдвиг между входящей и исходящей плоскостями (см. рисунок 3.3). Это, в свою обоснованием очередь, может служить дополнительным того, ЧТО ДЛЯ прохождения через асимметричные границы наклона дислокациям необходимы более высокие значения напряжения/деформации. С другой стороны, при определенных углах инклинации может случиться так, что входящая *n*-ая плоскость скольжения совпадет с соседней исходящей $(n \pm 1)$ -ой. В этом случае значения напряжения/деформации, при которых наблюдается прохождение дислокации через границу, не должны существенно изменяться.



Рисунок 3.4 – Схема, иллюстрирующая расположение входящих и исходящих плоскостей скольжения в симметричной и асимметричной границах наклона

Положительная дислокация и малоугловая симметричная граница наклона

Атомная структура симметричной малоугловой границы наклона Σ =57 (187) (θ =13,17°), а также все неэквивалентные входящие (исходящие) плоскости скольжения представлены на рисунке 3.5 а. Угол между вектором Бюргерса положительной дислокации и вектором Бюргерса зернограничных дислокаций равен 58°. Вхождение положительной дислокации локально повышает угол разориентировки между двумя зернами, что приводит к увеличению энергии границ (см. также рисунок 3.3 а).

На рисунках 3.6 а-г показаны четыре характерные этапа взаимодействия между решеточной дислокацией (в данном конкретном случае расположенной на плоскости скольжения 1) и границей Σ=57. Рисунок 3.6 а изображает момент, когда головная частичная дислокация уже вошла в границу, в то время как замыкающая частичная дислокация частично отталкивается границей и находится на некотором расстоянии от нее. Головная дислокация не может сразу пройти в соседнее зерно, однако несколько ее "зародышей" в виде изогнутых сегментов отчетливо видны между зернограничными дислокациями в зерне 2. В таком виде сегменты существуют до критического напряжения ε_{nucl} ≈1,04%, после чего отрываться ОТ дислокационный зародыш свободной первый начинает поверхности. В это время другой конец этого дислокационного зародыша попрежнему зацеплен за сетку зернограничных дислокаций. При достижении $\varepsilon_{trans}^{(1)} \approx 1,12\%$ деформации головная критической частичная дислокация полностью отцепляется от границы и проникает в зерно 2. Точки пересечения плоскости скольжения входящей дислокации с зернограничными дислокациями являются точками, за которые дислокация зацепляется при своем движении (см. рисунок 3.6 а). После того как головная дислокация начинает проникать в зерно 2, происходит полное поглощение замыкающей дислокации, то есть она полностью входит в границу зерна (рисунок 3.6 б).

На примере, показанном на рисунке 3.6, точки пересечения головной дислокации (в плоскости скольжения 1) со свободными поверхностями в точках z = 0 и $z = z_{max}$ располагаются между двумя зернограничными дислокациями. В результате чего головная дислокация может проникнуть относительно легко через границу прямо со свободной поверхности.

Сечение бикристалла вдоль плоскостей скольжения (111) в обоих зернах при деформации 0.88% показано на рисунке 3.7 а. Головная дислокация в точке зарождения имела компоненту, соответствующую ориентации винтовой дислокации. Рисунки 3.7 б-в иллюстрируют гидростатические и сдвиговые напряжения в исследуемой границе. Как видно, точкам закрепления дислокаций в

высоких границе соответствуют области гидростатических сжимающих напряжений. При ЭТОМ относительно высокие касательные напряжения наблюдаются между точками закрпления, где происходит зарождение дислокационных зародышей (рисунок 3.5 в).



Рисунок 3.5 – Атомная структура симметричных границ наклона (a) Σ=57 (187) (θ=13,17°) и (б) Σ=7 (132) (θ=38,21°). Ось наклона [111] перпендикулярна плоскости рисунка. Атомы трех неэквивалентных слоев (111) плоскости изображены кружками разного цвета. Неэквивалентные входящие (исходящие) плоскости скольжения показаны сплошными (пунктирными) линиями и обозначены цифрами 1-5. Вертикальная пунктирная линия показывает положение плоскости границы зерна

Дальнейшее увеличение деформации приводит к тому, что головная дислокация полностью проходит в зерно 2 (рисунок 3.6 в). После чего сразу в зерне 2 начинается зарождение и прохождение замыкающей частичной дислокации (рисунок 3.4 г). Поскольку критическая деформация $\varepsilon_{trans}^{(2)}$ необходимая для отцепления от границы замыкающей дислокации не может быть во всех случаях определена однозначно, в таблице 3.2 указывается только факт

полного прохождения дислокации в зерно 2. Интересно отметить, что зарождение замыкающей дислокации происходит на противоположном краю границы от того, где обычно зарождались головные дислокации.

Поглощение входящей дислокации приводит к появлению ступеньки между верхней и нижней частями границы (рисунок 3.6 г). Прохождение полной дислокации происходит по исходящей плоскости скольжения (111), вдоль которой в зерне 2 действовало самое высокое напряжение сдвига. Поскольку при переходе через границу полный вектор Бюргерса сохраняется, то вектор Бюргерса дислокации, оставшейся в границе после прохождения решеточной дислокации, может быть вычислен по формуле [105]:

$$\vec{b}_{res} = \vec{b}_1 - R \cdot \vec{b}_2,$$
 (3.8)

где $\vec{b_1}$ и $\vec{b_2}$ вектора Бюргерса решеточной дислокации в координатных системах зерна 1 и зерна 2, а *R* матрица вращения, преобразующая системы координат между двумя кристаллитами, которая для оси наклона [111] имеет вид:

$$R_{[111]} = \frac{1}{3} \begin{pmatrix} 1+2\cos\theta & 1-\cos\theta+\sqrt{3}\sin\theta & 1-\cos\theta-\sqrt{3}\sin\theta\\ 1-\cos\theta-\sqrt{3}\sin\theta & 1+2\cos\theta & 1-\cos\theta+\sqrt{3}\sin\theta\\ 1-\cos\theta+\sqrt{3}\sin\theta & 1-\cos\theta-\sqrt{3}\sin\theta & 1+2\cos\theta \end{pmatrix}.$$
 (3.9)

Для двух исследуемых в данной главе границ Σ=57 и Σ=7 матрицы поворота (3.9) запишутся как:

$$R_{[111]} = \frac{1}{57} \begin{pmatrix} 56 & 8 & -7 \\ -7 & 56 & 8 \\ 8 & -7 & 56 \end{pmatrix}_{13.17^{\circ}} \quad \mathbf{H} \ R_{[111]} = \frac{1}{7} \begin{pmatrix} 6 & 3 & -2 \\ -2 & 6 & 3 \\ 3 & -2 & 6 \end{pmatrix}_{38.21^{\circ}} . \quad (3.10)$$

Таким образом, прохождение положительной решеточной дислокации из зерна 1 в зерно 2 может быть записано в виде следующей дислокационной реакции:

$$\frac{a_0}{2} [\overline{1}0\overline{1}]_1 \to \frac{a_0}{2} [\overline{1}0\overline{1}]_2 + \frac{a_0}{114} [71\overline{8}]_{res}$$
(3.11)





Остаточная дислокация является дислокацией смешанного типа, то есть содержит как краевую, так и винтовую компоненты. Она увеличивает не только угол разориентировки, но также вызывает вращение одного зерна по отношению к другому. Для одиночной входящей дислокации такая вращающая компонента мала и не приводит к каким-либо заметным изменениям. Однако такая вращающая компонента, лежащая в плоскости границ зерен, будет играть важную роль для дислокационных скоплений, когда имеют место множественные случаи поглощения дислокаций. Как показал анализ, никакого движения остаточной зернограничной дислокации после прохождения через границу решеточной дислокации не наблюдается, она остается в том же самом месте.



Рисунок 3.7 – Вид сверху на плоскость скольжения (111) в обоих зернах при деформации 0,88%. Плоскость границы зерен перпендикулярна плоскости рисунка. Замыкающая дислокация находится в границе. Атомы покрашены согласно их (а) координационному числу; (б) среднему гидростатическому

напряжению на атомах (красный цвет соответствует сжатию, синий – растяжению); (с) сдвиговое напряжение на атомах (красный цвет соответствует сдвиговому напряжению σ_{xy} в направлении движения дислокации (направо), синий – в противоположном направлении (налево)). Напряжения на (б) и (в) изменяются в пределах от –20 ГПа (красный цвет) до 23 ГПа (синий) Моделирование взаимодействия дислокаций, входящих в границу по плоскостям 2-5, изображенным на рисунке 3.5 а, показало, что по всех случаях через границу проходят обе (головная и замыкающая) частичные дислокации. Никаких фундаментальных отличий от подробно описанного выше случая обнаружено не было, за исключением величины деформации, при которой наблюдается прохождение дислокаций. Все данные приведены в таблице 3.2.

Отрицательная дислокация и малоугловая симметричная граница наклона

Угол между вектором Бюргерса отрицательной входящей дислокацией и вектором Бюргерса зернограничных дислокаций составляет 122°. Вхождение отрицательной дислокации локально уменьшает угол разориентации между двумя зернами, вследствие чего уменьшается и энергия границы. Оказалось, что способность дислокации проходить через границу в этом случае зависит также от того по какой плоскости эта дислокация подходит к границе. Три различных сценария были обнаружены: для плоскостей 1 и 5 (сценарий I); для плоскостей 2 и 4 (сценарий II) и для плоскости 3 (сценарий III).

В сценарии I обе частичные дислокации входят в границу. Зародыши головной дислокации в зерне 2 не видны сразу после того как она вошла в границу. Они формируются только когда деформация становится близкой к критической. Зарождение и прохождение замыкающей дислокации происходит практически сразу после того как головная дислокация отцепилась от границы и соответственно при приблизительно той же величине деформации (см. таблицу 3.2). Исходящая дислокация скользит по плоскости $(1\overline{1}\overline{1})_2$, вдоль которой действуют максимальные сдвиговые напряжения, но расположенной двумя плоскостями ниже той плоскости, которая является зеркальным отражением входящей плоскости. Поглощение дислокации приводит к появлению ступеньки между верхней и нижней частями границы. Никакого дальнейшего движения остаточной зернограничной дислокации не обнаружено.

В сценарии II наблюдалось несколько попыток зарождения дислокации. Первая из них началась с изгиба дислокационного зародыша, расположенного ближе всего к свободной поверхности. Однако, далее он не смог полностью оторваться от границы и, поменяв плоскость скольжения на $(\overline{1}1\overline{1})_2$, имеющей второй по величине фактор Шмидта после плоскости $(1\overline{1}1)_2$, затем вошел обратно в границу. Дальнейшее попытки зарождения имели место при более высокой величине деформации и из других зародышей, расположенных в центре границы. Успешная попытка зарождения произошла из дислокационного зародыша, расположенного внутри границы, а не со свободной поверхности.



Рисунок 3.8 – Взаимодействие отрицательной дислокации с симметричной границей наклона Σ=57 (187) (θ=13,17°). Атомы покрашены в соответствии с их координационным числом. На рисунке показаны только атомы с координационным числом меньшим 12. (а) при деформации 0,72% сегменты головной и замыкающей дислокаций зарождаются вблизи свободной поверхности и частично проникают в зерно 2, в то время другие сегменты этих дислокаций остаются в границе; (б) прошедшие через границу сегменты обеих частичных дислокаций меняют плоскость скольжения с (111)2 на (111)2 и уходят обратно в границу при деформации 0,80%

Таблица 3.2 – Результаты атомистического моделирования взаимодействия решеточных дислокаций с симметричными границами наклона. θ и φ соответственно углы разориентировки и инклинации границы; ε⁽¹⁾_{trans} (%) – критическая деформация при которой головная дислокация проходит через границу; в колонке "замыкающая дислокация" указано наблюдается или нет прохождение замыкающей дислокации через границу.

входящая	знак	c (1)	исходящая	замыкающая	
плоскость	дислокации	^c trans	плоскость	дислокация	
	Σ=57 ($\overline{1}8\overline{7}$) (θ =13,17°, φ	=0,00°)		
1	_	1,52	4	да	
2	_	1,76	5	да	
3	_	нет	нет	нет	
4	_	1,76	2	да	
5	_	1,44	3	да	
1	+	1,12	1	да	
2	+	1,44	2	да	
3	+	1,20	3	да	
4	+	1,28	4	да	
5	+	1,12	5	да	
$\Sigma = 7(\overline{1}3\overline{2})(\theta = 38,21^{\circ}, \phi = 0,00^{\circ})$					
1	_	нет	нет	нет	
2	_	1,76	1	нет	
3	_	1,68	2	нет	
4	_	1,76	3	нет	
5	_	1,60	4	нет	
1-5	+	нет	нет	нет	

входящая	знак	c ⁽¹⁾	исходящая	замыкающая
плоскость	дислокации	e trans	плоскость	дислокация
	$\Sigma=57$	7 (θ=13,17°, φ=30	,00°)	
1	_	1,68		да
2	_	1,44		да
3	_	1,52		да
4	_	нет		нет
5	_	нет		нет
6	_	2,00		да
7	_	1,68		да
1	+	1,12		да
2	+	1,04		да
3	+	1,28		да
4	+	1,12		да
5	+	1,28		да
6	+	1,28		да
7	+	1,28		да

Таблица 3.2 (продолжение) – Результаты атомистического моделирования взаимодействия решеточных дислокаций с асимметричной границей наклона.

В сценарии III головная и замыкающая частичные дислокации зародились вблизи свободной поверхности и частично проникли в зерно 2, причем на большее расстояние, чем в сценарии II. Однако, бо́льшая часть обоих частичных дислокаций все еще оставалась в границе (рисунок 3.8 а). Очевидно, что сила, действующая на дислокации, оказалась недостаточной для того, чтобы преодолеть силу удерживающую ее в границе. Те части обоих частичных дислокаций, которые проникли в зерно 2, меняют затем плоскость скольжения на $(\overline{1}1\overline{1})_2$ и возвращаются обратно в границу (рисунок 3.8 б). Никакого дальнейшего выхода дислокации больше не наблюдалось вплоть до деформации 2%.

3.4 Взаимодействие с малоугловой асимметричной границей наклона

Для моделирования в качестве асимметричной границы была выбрана граница с углом разориентировки 13,17° и с углом инклинации 30,00°. Эта граница не имеет несоответствий и ее период относительно мал и равен 1,88 нм, что значительно меньше длины всей границы в расчетной ячейке. Энергия приблизительно на 0,15 Дж/м² выше энергии асимметричной границы соответствующей симметричной границы наклона (см. рисунок 3.3 б). Асимметричная граница состоит из более чем одной системы зернограничных дислокаций, в связи с чем ее детальная визуализация довольно сложна из-за малого расстояния между ними. Взаимодействие как положительных, так и отрицательных решеточных дислокаций с асимметричной границей изучалось путем введения решеточной дислокации по всем семи неэквивалентным плоскостям скольжения.

Критические деформации для прохождения дислокации через границу оказались сравнимыми с теми, что были обнаружены для симметричной границы Σ =57. Поскольку угол разориентировки между двумя кристаллитами для асимметричной границы тот же, что и для симметричной, то и остаточная дислокация будет иметь тот же самый вектор Бюргерса, то есть $\frac{a_0}{114}[71\overline{8}]_{res}$.

Полное прохождение через границу всегда наблюдалось для положительной входящей дислокации. Критические деформации лежали в интервале между 1,04% и 1,28%. Для отрицательной входящей дислокации эти деформации оказались значительно выше (между 1,44% и 2,00%). При этом в двух случаях (плоскости 4 и 5) при достижении максимальной деформации никакого прохождения дислокации через границу не наблюдалось. Если же дислокация попадала в зерно 2, то различные участки исходящей дислокации оказывались растянутыми более чем на одно межплоскостное расстояние и разделены ступеньками, соединяющими эти параллельные плоскости скольжения.





Рисунок 3.9 – Прохождение положительной дислокации через асимметричную границу наклона Σ=7 (132) (θ=38,21°). Три полупетли головной дислокации видны на различных параллельных плоскостях скольжения (111)₂. Показаны

только атомы с координационным числом меньшим 12

104

Для случая положительной входящей дислокации зарождение головной частичной дислокации могло происходить в различных местах границы. Так, например, одно такое место было обнаружено в объеме расчетной ячейки, а другое вблизи свободной поверхности (рисунок 3.9). Увеличение деформации привело к одновременному испусканию этих полупетель частичной дислокации, лежащих на различных плоскостях скольжения $(1\overline{1}1)_2$ в зерне 2. Хорошо видно, что две дислокационные ступеньки зацепляют головную дислокацию. При этом позади линии таких дислокационных ступенек образуются вакансии.

3.5 Взаимодействие с большеугловой симметричной границей наклона

Взаимодействие положительных и отрицательных решеточных дислокаций с симметричной большеугловой границей наклона $\Sigma=7$ ($\overline{1}3\overline{2}$) ($\theta=38,21^{\circ}$) изучалось также посредством введения решеточной дислокации по всем пяти неэквивалентным плоскостям скольжения (см. рисунок 3.3 б). Границе $\Sigma=7$ соответствует неглубокий минимум на кривой зависимости изображенной на рисунке 3.2 а.

Граница притягивает входящую отрицательную решеточную дислокацию, которая локально уменьшает угол разориентировки границы. Полное поглощение замыкающей дислокации происходит только после достижения определенной величины деформации. Головная дислокация не проникает сразу в зерно 2, ввиду того, что оказывается зацеплена зернограничными дислокациями. Испускание головной дислокации происходит по плоскости $(1\bar{1}\bar{1})_2$, расположенной на одно межплоскостное расстояние ниже входящей плоскости. Прохождения замыкающей дислокации через границу не наблюдалось вплоть до деформации 2%. Критические деформации $\varepsilon_{trans}^{(1)}$, при которых имело место прохождение головной дислокации, представлены в таблице 3.2.

Реакция, описывающая переход головной дислокации из зерна 1 в зерно 2, запишется в виде:

$$\frac{a_0}{2}[101]_1 \to \frac{a_0}{6}[211]_2 + \frac{a_0}{21}[4\overline{5}8]_{res}.$$
 (2.10)

После испускания головной частичной дислокации, остаточная дислокация в границе содержит также и замыкающую дислокацию. В течение всего процесса моделирования эта остаточная дислокация не двигается и остается на том же месте, куда вошла полная решеточная дислокация.

Взаимодействие положительной дислокации с большеугловой границей Σ =7 было также изучено. Оказалось, что на всех пяти неэквивалентных плоскостях скольжения ни головная, ни замыкающая дислокации не могут пройти в зерно 2. Решеточная дислокация полностью поглощается границей и при деформации 2% никакого видимого ее движения и образования дислокационных зародышей не наблюдается.

3.6 Критерии прохождения дислокации через границы зерен

Анализ взаимодействия дислокаций с малоугловыми границами зерен показал, что точки пересечения линии решеточной дислокации и линий дислокаций являются точками Эти зернограничных закрепления. точки препятствует движению дислокации вплоть до ее оцепления/прохождения в зерно 2. Для выбранной геометрии и ориентации расчетной ячейки число точек закрепления и расстояние между ними было одним и тем же для всех плоскостей скольжения. неэквивалентных Благодаря конечной толщине расчетной ячейки, точки закрепления, находящиеся ближе к свободной поверхности, оказывались не такими "сильными", в отличие от точек, находящихся в объеме. Повышенные локальные гидростатические сжимающие напряжения наблюдались во всех точках закрепления, что по-видимому является их общей особенностью, как уже ранее отмечалось в работах [106, 107].

Испускание частичных дислокации в зерно 2 всегда начиналось как из областей, расположенных между точками закрепления, так и со свободной поверхности, а также одновременно из них обоих. Находясь в объеме, дислокационный зародыш имеет две точки закрепления и изгибается между ними. В то время как зародыш вблизи свободной поверхности имеет только одну точку зацепления. Другой свободный конец частичной дислокации на поверхности ничем не закрепляется, что приводит к некоторой локальной переориентации дислокации и также к слабому эффекту зацепления поверхностью. Зарождение головной частичной дислокации происходило в большинстве случаев вблизи свободной поверхности: в 100% случаев для положительной дислокации, независимо от плоскости, на которой дислокация была расположена; для отрицательной дислокации это имело место в 60% случаев.

Рассмотрим случаи, когда прохождение дислокаций через границу имело место. Дислокационные зародыши появлялись почти сразу после поглощения входящей дислокации. Для полного прохождения дислокации критические деформации $\varepsilon_{trans}^{(1)}$ и $\varepsilon_{trans}^{(2)}$ должны быть достигнуты для того, чтобы преодолеть локальные силы зацепления, действующие со стороны зернограничных дислокаций. Таким образом, можно заключить, что зарождение частичной дислокации и ее прохождение в соседнее зерно являются двумя совершенно Полученный процессами. результат отдельными находится В полном соответствии с выводами, сделанными ранее авторами при изучении трехмерного нанокристаллического алюминия методом молекулярной динамики [107].

В случае малоугловых симметричных границ наклона зарождение и последующее прохождение головной, а затем и замыкающей частичной дислокации в соседнее зерно происходит по плоскости $(1\,\overline{1}\,\overline{1})_2$, имеющий максимальный фактор Шмидта (максимальное сдвиговое напряжение). Для положительных дислокаций переход через границу осуществляется по зеркальной по отношению к входящей плоскости, в то время как для отрицательных дислокаций наблюдается систематический сдвиг входящими между И исходящими плоскостями скольжения. Отрицательная дислокация, входя в границу, локально уменьшает разориентировку между зернами и, как следствие, энергию границ зерен. Поэтому повторное зарождение дислокации требует

значительно более высоких значений критической деформации. Кроме того, существует тенденция, что повторное зарождение происходит в разных областях границы, в рассмотренном выше случае двумя плоскостями ниже плоскости, по которой дислокация входит в границу.

Никакого движения остаточной дислокации или ее расщепления в границе не наблюдалось. Поскольку вектор Бюргерса остаточной дислокации не параллелен плоскости границы, то ее скольжение не происходило. Переползание также не наблюдалось в течение всего времени моделирования, которое составляло 100 пс.

Для малоугловых границ зерен переход дислокации имел место В подавляющем большинстве изученных случаев В симметричных И зерен. Полученные значения асимметричных границах ДЛЯ критической деформации $\varepsilon_{trans}^{(1)}$ были ниже для положительных дислокаций по сравнению с отрицательными дислокациями. Это может быть объяснено следующим образом. Энергия границ зерен локально уменьшается после встраивания отрицательной дислокации в сетку зернограничных дислокаций. В то время как в случае положительной дислокации, энергия границы локально увеличивается. Поэтому энергетически является более выгодным (чему соответствуют более низкие значения приложенной деформации) отцепить или вытащить положительную дислокацию из границы.

Проведем оценку деформации $\Delta \varepsilon$, необходимой для перехода положительной и отрицательной дислокации через границу, предполагая, что в основе этого лежит ориентационная зависимость энергии границы. Угол разориентировки θ для малоугловых границ зерен рассчитывается по формуле $D = (b/2)\sin(\theta/2)$, где b – вектор Бюргерса зернограничных дислокаций, а Dрасстояние между ними в границе. Положим, что входящая дислокация изменяет разориентировку в области сравнимой с величиной D, то есть становится равной θ_{pos} и θ_{neg} , и пренебрежем винтовыми компонентами положительной и отрицательной дислокаций. Соответствующие значения энергии границ зерен
$\gamma(\theta_{pos})$ и $\gamma(\theta_{neg})$ были получены используя результаты дисклинационноструктурной модели (см. рисунок 3.2 а). Углы разориентировки и энергии границ для двух симметричных границ наклона $\Sigma = 57$ и $\Sigma = 7$ до и после поглощения входящей дислокации представлены в таблице 3.3. Средние деформации для зарождения положительной и отрицательной дислокаций равны $\varepsilon_+ = 1,62\%$ и $\varepsilon_{-}=1,23\%$ (см. таблицу 3.2), тогда получаем, что $\Delta \varepsilon = 0,39\%$. Результаты моделирования показывают, что среднее расстояние между дислокационным зародышем и границей при критической деформации составляет $\Delta x = 2,5 \pm 0,5$ нм независимо от разориентации. Работа, совершаемая над дислокацией при деформации $\Delta \varepsilon$, равна $\Delta W = E \Delta \varepsilon b z_{max} \Delta x$, где E = 226 ГПа – модуль Юнга вдоль направления [11 $\overline{1}$], а *b* = 0,143 нм длина вектора Бюргерса частичной дислокации. Приравнивая ΔW и локальное изменение энергии границы равное [$\gamma(\theta_{pos})$ – $\gamma(\theta_{neg})]Dz_{max},$ где D = 1,085 нм – расстояние между зернограничными дислокациями, получаем Де=0,5%. Рассчитанное значение довольно близко к полученному при моделировании и равному 0,39%. Применимость описанного выше подхода к большеугловой границе наклона $\Sigma=7$ под вопросом, поскольку расстояние между зернограничными дислокациями мало, что приводит к их перекрытию. Разница между критическими напряжениями для положительных и отрицательных дислокаций при прохождении через малоугловую границу, очевидно, может быть связана с локальным изменением энергии границ зерен. Кроме того, разница может иметь отношение к локальному вращению зерен, которое вызывается попавшими в границу дислокациями. В тех случаях, когда имеет место множественное попадание в границу уменьшающих разориентировку дислокаций, может происходить коалесценция зерен при помощи вращения.

Как ни странно, инклинации границы приводит угол не к фундаментальному изменению сценария прохождение полной дислокации. Приведенный выше аргумент по влиянию энергии границ зерен на разницу в критической деформации, необходимый для прохождения положительных и отрицательных дислокаций, также хорошо описывает асимметричные

малоугловые границы, где прохождение отрицательных дислокаций через исследуемую границу в пределах до 2% деформации и на некоторых входящих плоскостях не наблюдалось вообще.

Таблица 3.3 – Изменение угла разориентировки θ и соответствующее ему изменение энергии границы зерен $\gamma(\theta)$ после вхождения в границу положительной (θ_{pos}) или отрицательной (θ_{neg}) дислокации.

θ	γ(θ), Дж/м ²	θ_{pos}	γ(θ _{pos}), Дж/м ²	θ_{neg}	γ(θ _{neg}), Дж/м ²
Σ=57 (θ=13,17°)	0,94	19,81°	1,12	6,57°	0,61
Σ=7 (θ=38,21°)	1,30	58,81°	1,06	18,84°	1,09

Для симметричных границ зерен и отрицательных входящих дислокаций критические деформации для отцепления головной и замыкающей частичных дислокаций во многих случаях были приблизительно одинаковы в пределах погрешности моделирования.

Переход через границу полной дислокации обнаружен только для малоугловых границ. Для специальной большеугловой границы в отдельных случаях наблюдалось прохождение только головой частичной дислокации. Никаких попыток зарождения замыкающей дислокации не было отмечено. Такое поведение, вероятно, связано с атомной структурой большеугловых границ зерен, в которых по сравнению с малоугловыми границами легче происходит аккомодация входящих решеточных дислокаций.

Для чтобы объяснить того разницу между малоугловыми И большеугловыми границами зерен с точки зрения возможности пропускать входящие дислокации, рассчитаем расстояние между точками закрепления. Они равны L=3,23 нм для малоугловой Σ=57 и L=1,09 нм для большеугловой Σ=7 границы. Напряжение, необходимое для отрыва дислокации от границы обратно пропорционально расстоянию между точками закрепления. Поскольку

 $L_{\Sigma=57} \approx 3 \cdot L_{\Sigma=7}$, то сдвиговые напряжения для этих двух случаях должны соотноситься как $\tau_{\Sigma=57} \approx 1/3 \cdot \tau_{\Sigma=7}$. Экстраполируя результаты, полученные для малоугловой границы, деформация, необходимая для испускания дислокации из большеугловой границы, должна составлять около 5%. Последнее говорит в пользу того, что большеугловая граница остается непроницаемой для входящих дислокаций. В самом деле, как угол между плоскостями скольжения входящей и исходящей дислокаций, так и величина вектора Бюргерса остаточной дислокации для большеугловой границы $\Sigma=7$ приблизительно в 2,9 раза больше чем для малоугловой границы $\Sigma=57$.

3.7 Краткие выводы по главе 3

- Переход дислокации через границу зависит от изменения угла разориентировки между зернами благодаря вектору Бюргерса входящей дислокации: положительная дислокация, которая увеличивает локальную разориентацию зерен, проникает более легко через границу, по сравнению с отрицательной дислокацией.
- Различие критической деформации, которая необходима для перехода положительной или отрицательной дислокации через малоугловую границу зерен, может быть объяснена при помощи различного локального изменения зернограничной энергии после поглощения входящей решеточной дислокации.
- 3. Зарождение первого зародыша частичной дислокации происходит при более низких напряжениях по сравнению с критическими напряжениями, необходимыми для отрыва от точек закрепления, которые в малоугловых границах представляют собой точки пересечения линий зернограничных дислокации и линии входящей решеточной дислокации. Для точек закрепления характерны повышенные гидростатические сжимающие напряжения.

- 4. Зарождение головной и замыкающей частичных дислокаций не происходит в одном и том же месте границы. Более того, дислокация во втором зерне не обязательно зарождается в том месте, куда в границу вошла решеточная дислокация, а может происходить, как ниже, так и выше этого места.
- Свободные поверхности, как правило, облегчают процесс зарождения дислокаций и последующее их прохождение через границу. Это происходит в частности из-за того, что они уменьшают эффективность центров закрепления, расположенных вблизи поверхности.
- 6. Угол инклинации границ зерен не оказывает большого влияния на наблюдаемый механизм перехода дислокаций и незначительно изменяет напряжения, необходимые дислокации для отцепления от границы.

Глава 4. ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО МЕТАЛЛА ПРИ ОДНООСНОМ НАГРУЖЕНИИ

Высокий предел текучести и чувствительность к скорости деформации, но в то же время ограниченное удлинение при растяжении до разрушения [108-110] являются характерными особенностями нанокристаллических металлов. Их свойства в основном объясняются особенностями микроструктуры: малым размером зерен, большой объемной долей границ зерен и наличием пористости, связанной с методом получения.

Экспериментальное неинтрузивное исследование нанокристаллических материалов в процессе деформации представляет собой значительные трудности, в то время как современные параллельные вычислительные платформы позволяют моделировать на атомарном уровне трехмерные нанокристаллические структуры с размерами зерен того же порядка, что и в реальных материалах [57, 84, 106, 107, 111-115]. Основным преимуществом молекулярно-динамического моделирования является возможность анализа деформационных процессов в очень небольших временных интервалах (порядка наносекунд).

Пластическая деформация крупнозернистых материалов в основном осуществляется при помощи дислокаций внутри зерен. Считается, что дислокации генерируются источниками, расположенными внутри зерен. Уменьшение размера зерна до нанометрового масштаба приводит к блокировке таких источников дислокаций. Многочисленные исследования при помощи компьютерного моделирования выявили следующие основные механизмы деформации в трехмерных нанокристаллических ГЦК-металлах.

- Дислокации испускаются границами зерен, проходят через все зерно и поглощаются в противоположных границах, не формируя при этом дислокационного леса [57, 113, 115].
- 2. Дислокации зарождаются на ступеньках и уступах в границах зерен. Эти уступы являются концентраторами сдвиговых и гидростатических

напряжений, возникающих из-за несовместимости плоскостей скольжения между соседними зернами [84, 106].

- 3. Зарождение и дальнейшее скольжение дислокации в зерне являются двумя отдельными процессами. Дислокационные "зародыши" часто появляются в границах, но не проникают далее в тело зерна. Для дальнейшего скольжения таких дислокационных "зародышей" необходимо чтобы произошло отцепление от границ зерен, что сильно зависит от температуры [84, 107].
- Тип наблюдаемой дислокационной активности (частичные или полные дислокации) можно объяснить при помощи обобщенной кривой энергии дефектов упаковки [112].
- Для очень малых размеров зерна (d < 10 нм) пластическая деформация осуществляется в основном при помощи аккомодационных процессов, происходящих в границах зерен [57, 111, 114, 115].

Исследования, приведенные в настоящей главе, являются частью совместной экспериментальной и теоретической работы по изучению деформации нанокристаллических ГЦК-металлов и сплавов. В качестве модельного материала был выбран палладий, поскольку он доступен как экспериментально, так и путем моделирования, и его можно легировать контролируемым образом. Кроме того, энергия дефекта упаковки в палладии достаточно высока, так что можно ожидать активность полных дислокаций.

полностью Исследований деформационного поведения трехмерных нанокристаллических структур палладия компьютерного с помощью [115]). (см. например Межатомный моделирования мало потенциал, использованный в работе [115], дает нереально низкую энергию дефекта упаковки 0,008 Дж/м² по сравнению с экспериментальным значением 0,180 Дж/м² [116]. Считается, что этот факт заметно влияет на деформационное поведение материала. Целью настоящей главы является изучение деформационных механизмов в нанокристаллическом палладии при комнатной температуре и различных скоростях деформации с помощью атомистического моделирования.

4.1 Описание модели и методика компьютерного моделирования

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось С помощью [94]. Релаксация выполнялась при помощи программы IMD алгоритма оптимизации локальной атомной структуры FIRE [96]. Для описания межатомного взаимодействия использовался потенциал метода погруженного атома для палладия [117], который был подогнан к расчетам, основанным на теории функционала плотности и энергии дефектов упаковки [118]. Этот потенциал был выбран потому, что он достаточно хорошо воспроизводит нестабильные и стабильные энергии дефектов упаковки и поэтому должен реалистично описывать структуру полных и частичных дислокаций. Тем не менее, потенциал дает низкую поверхностную энергию, что, в свою очередь, приводит к преждевременному межзеренному разрушению. Однако, это не мешает исследованию пластической деформации, а только лишь ограничивает применимость потенциала при растяжении.



Рисунок 4.1 – Трехмерный образец нанокристаллического палладия, содержащий 100 произвольно ориентированных зерен со средним размером 10 нм. Атомы окрашены в соответствии с их координационным числом. Атомы желтого цвета имеют координационное число 12 и соответствуют идеальной ГЦК-решетке



Рисунок 4.2 – Распределение зерен по размерам (а) и по ориентациям границ (б) в нанокристаллическом образце палладия, показанном на рисунке 4.1

Образец содержит 100 бездефектных и произвольно ориентированных зерен со средним размером около 10 нм. В расчетной ячейке находится приблизительно 4,6 миллиона атомов (см. рисунок 4.1). Распределение зерен по размерам и образце ориентациям границ В исследуемом показано на рисунке 4.2. Деформационное поведение именно этой нанокристаллической структуры было исследовано ранее для алюминия [119]. Процесс приготовления образца для настоящих исследований состоял ИЗ следующих этапов. Первоначально проводилась релаксация структуры и затем образец отжигался в течение 10 пс при 1360 K (85%) температуре OT температуры плавления, воспроизводимой потенциалом [117]), а затем выдерживался в течение 20 пс при 300 К. Плотность недеформированного образца при 300 К составляет 96,6% от идеальной плотности кристалла. Доля дефектных атомов в образце, то есть атомов с координационными числами не равными 12 и рассчитанная с радиусом обрезания 3,38Å, составляет 13,1%.

Одноосная деформация со скоростями 10⁷, 10⁸ и 10⁹ с⁻¹ осуществлялась путем непрерывного масштабирования атомных координат и размеров расчетной

116

ячейки вдоль направления деформации x. В двух других направлениях напряжения поддерживались равными нулю, поэтому система могла свободно изменять свой размер. На момент проведения исследований скорость деформации $10^7 \, {\rm c}^{-1}$ была самой низкой скоростью, при которой разумная пластическая деформация могла быть достигнута за приемлемое расчетное время с использованием доступных вычислительных ресурсов. Следует отметить, что вышеуказанные скорости деформации являются типичными для молекулярнодинамического моделирования, однако они на много порядков выше скоростей деформации, которые достижимы при экспериментальных исследованиях.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось при постоянной температуре 300 К. Периодические граничные условиями использовались во всех трех координатных направлениях.

Для выявления плоскостей двойникования и дефектов упаковки в зернах был применен анализ Ханикатта и Андерсена, который позволяет классифицировать атомы в соответствии с их локальным окружением [120]. Используя этот метод, были определены три различных класса атомов: атомы ГЦК решетки (зеленый), атомы ГПУ решетки (красный); все другие атомы (синие). Атомные структуры визуализировались при помощи программы AtomEye [98].

4.2 Деформационное поведение при одноосном растяжении

На рисунке 4.3 а показаны кривые напряжение-деформация при одноосном растяжении. Как хорошо видно, у нанокристаллического палладия имеется сильная чувствительность к скорости деформации (для используемых при моделировании скоростей). Кривые достигают своих максимумов при разных величинах деформации. Чем выше скорость деформации, тем выше напряжения и тем больше деформации, при которых кривая имеет максимум. Отклонение кривых от линейной зависимости наблюдается при деформации около 0,7%. Для

определения отклонения кривой деформации от линейного наклона использовался критерий 0,005% от пластической деформации.

На рисунке 4.3 б показаны результаты одноосного растяжения нанокристаллического палладия вдоль направлений *x*, *y* и *z*. Все три кривые практически не отличаются, и поэтому нет никаких существенных различий в каком из трех координатных направлений прикладывать одноосную деформацию. Это подтверждает отсутствие какой-либо анизотропии или кристаллографической текстуры в моделируемом образце.

На кривых деформация-напряжение на рисунке 4.3 а можно приблизительно выделить две области: I (от 0 до 3% растяжения) и II (выше 3% растяжения). Ниже деформационные механизмы и атомные конфигурации подробно анализируются в этих двух областях.

Область I (от 0 до 3% растяжения)

Отклонение кривой напряжение-деформация (при скорости деформации 10^8 c^{-1}) от линейной зависимости в палладии начинается при деформации 0,7%. Это примерно в два раза выше, чем сообщалось ранее для алюминия [121], и наводит на мысль о том, что соответствующие процессы аккомодации в нанокристаллическом алюминии начинают работать раньше и быстрее, чем в палладии.

За упругой областью следует небольшая область пластической деформации. Никаких частичных или полных дислокаций в зернах при этом не обнаруживается до 3% растяжения. Тем не менее, несколько дислокационных зародышей присутствуют в границах зерен. Максимальное количество зародышей, наблюдаемых в одном зерне, равно пяти. Эти зародыши не обязательно принадлежат одной и той же системе скольжения. Было обнаружено три возможных типа поведения дислокационных зародышей: (1) некоторые зародыши возникают после приложения деформации; (2) другие дислокационные зародыши уже существуют в исходной структуре и появляются в результате релаксации зернограничной структуры. Затем они либо остаются в границе без каких-либо видимых изменений, либо частично проходят в тело зерна; (3) некоторые дислокационные зародыши, которые существовали в исходной структуре, входят обратно в границу во время деформации. Участки границ, где происходит образование зародышей дислокаций, обычно соответствуют участкам границ, на которых до этого имела место концентрация гидростатического напряжения.



Рисунок 4.3 – Кривые напряжение-деформация для нанокристаллического палладия при одноосном растяжении: (а) при трех различных скоростях деформации и (б) при трех различных направлениях приложенной деформации

На рисунке 4.4 а-в показаны поперечные сечения различных зерен вдоль плоскостей скольжения (111) при 3% растяжения. Дислокационные зародыши хорошо видны в границах зерен (см. рисунки 4.4 а-б), которые не продвигаются далее в тело зерна. На рисунке 4.4 в показан единственный случай зарождения полной дислокации, который наблюдался при всех скоростях деформации. Зарождение полной дислокации начинается с испускания ведущей частичной дислокации. Замыкающая частичная дислокация после этого испускается вблизи



Рисунок 4.4 – Дислокационная активность в разных зернах при растяжении 3%. Зародыш частичной дислокации в зерне 11 (а) и зерне 79 (б); частичное прохождение зародыша полной дислокации в зерно 8 (в). Полная дислокация (в) имеет ступеньки и расположена на трех параллельных плоскостях скольжения (г). Атомы окрашены в соответствии с их локальной кристаллической структурой

на границе зерна. Однако, дислокация остается в положении, показанном на рисунке 4.4 в, в течение всего моделирования и не проходит дальше в зерно. Эта полная дислокация имеет ступеньки, то есть сегменты ее дислокационной линии находятся более чем на одной плоскости, как показано на рисунке 4.4 г. Фактор Шмида для данной системы скольжения составляет 0,45, а действующее вдоль плоскости скольжения напряжение сдвига равно 1,55 ГПа. Стоит отметить, что в действующей системе скольжения напряжение сдвига не максимально, и в

нанокристаллическом образце имеются другие зерна с уже существующими дислокационными зародышами и более высоким напряжением сдвига, в которых эти зародыши не проходят далее в зерно.

Это связано с наличием в границах зерен точек закрепления, которые препятствуют дальнейшему движению этих зародышей. Для сравнения, на рисунке 4.4 б показан зародыш ведущей частичной дислокации в зерне 79. Даже при 3% растяжения этот зародыш не может оторваться от границы и пройти в тело зерна, хотя плоскость скольжения почти идеально ориентирована по отношению к направлению приложенной деформации и потому испытывает большое напряжение сдвига, что хорошо заметно из малого радиуса кривизны этой частичной дислокации.

Полное отсутствие дислокационной активности в зернах, но явное отклонение от линейной зависимости кривой напряжение-деформация указывает на активность межзеренных аккомодационных процессов. Действительно, детальное изучение структур показывает наличие смещений атомов вблизи границ зерен. Это говорит о том, что процессы аккомодации границ зерен играют важную роль при деформации нанокристаллического палладия.

На рисунке 4.5 показаны три взаимно перпендикулярных сечения образца. Две нанокристаллические структуры – недеформированные (атомы синего цвета) и после 3%деформации растяжения (атомы красного цвета) – накладывались друг на друга в каждом выбранном поперечном сечении. Для более ясной визуализации, на рисунке 4.5 атомы с координационным числом 12 не показаны. Видно, что процессы аккомодации не связаны со значительной миграцией границ зерен. На некоторых границах зерен можно увидеть очень незначительные миграции границ зерен. В целом, зернограничная миграция по всем показанным на рисунке 4.5 сечениям очень мала. Было проведено сравнение и других сечений в изучаемом образце и во всех случаях ярко выраженной миграции границ, а также какого-либо значительного выпрямления тройных стыков до 3% растяжения не наблюдалось.

121



Рисунок 4.5 – Иллюстрация миграции границ зерен в нанокристаллическом палладии при одноосном растяжении. Три взаимно перпендикулярных сечения образца показаны разными цветами: красный (перпендикулярно оси *x*), зеленый (перпендикулярно оси *y*), синий (перпендикулярно оси *z*). Окрашенные в синий цвет атомы принадлежат поперечному сечению недеформированного образца, красные атомы – тому же поперечному сечению, но в образце при растяжении 3%. Для визуализации границ зерен, показаны только атомы с координационным числом не равным 12

В нанокристаллическом палладии были обнаружены многочисленные случаи зернограничного проскальзывания. На рисунке 4.6 показаны атомные перестройки вблизи границ зерен и тройных стыков. Толщина изображенных сечений зерен составляет 5Å. Атомы показаны в виде черных кружков в их положении до приложения одноосной деформации. Относительные атомные смещения показаны при помощи векторов смещения, которые указывают на разницу между положением атомов до деформации и при растяжении 3%. Стрелка вектора указывает на положение того же атома после деформации. Показана истинная (не увеличенная) длина вектора смещения. Атомные перестройки отличаются OT смещений типичных зернограничного для проскальзывания, которые были ранее обнаружены в нанокристаллическом никеле [122], прежде всего в том, что описанное здесь скольжение связано с сильно неоднородными упругими смещениями в зернах. Зерна иногда скользят целиком по одной из границ. Скольжение локализуется и приспосабливается к упругой деформации и изгибу частей зерна.

На рисунке 4.6 а показана граница зерен, скользящая между большим центральным и двумя верхними зернами. Хорошо видно, что центральное зерно не сдвигается как жесткое единое целое. Атомы вблизи верхних границ имеют упругие смещения, слегка наклоненные по отношению К направлению приложенной деформации, а значения относительных атомных смещений уменьшаются при приближении к центру зерна. Атомные перестройки вблизи другого тройного стыка показаны на рисунке 4.6 б. В этом случае только атомы в углу верхнего левого зерна упруго сдвинуты. Смещения атомов в двух других зернах вблизи этого тройного стыка довольно малы. Локальный анализ структур, изображенных 4.6 а-б. на рисунках не наличия каких-либо показал дислокационных зародышей вблизи границ зерен и тройных стыков, где наблюдались упругие смещения атомов. При моделировании вращения зерен в нанокристаллическом палладии не наблюдалось.

Образование небольших зародышей трещин начинается на границах зерен при растяжении выше 3%. Однако длины этих зародышей намного короче длины границы, на которой они образовались, и дальнейшего их распространения в соседние границы не происходит.



Рисунок 4.6 – Иллюстрация процессов аккомодации границ зерен в нанокристаллическом палладии: (а) скольжение границ зерен; (б) атомная активность вблизи тройного стыка. Синие штриховые линии показывают положение плоскостей границ зерен

Область II (> 3% растяжения)

Кривые зависимости напряжения от деформации на рисунке 4.3 достигают максимума, а затем начинают быстро уменьшаться для всех скоростей деформации. До момента, когда кривые достигают своих максимумов, никакого скольжения частичных или полных дислокаций не обнаруживается, притом, что многочисленные дислокационные зародыши присутствуют В границах. Отсутствие какой-либо дислокационной активности было подтверждено подробным анализом каждого зерна на наличие вектора сдвига, который появляется после прохождения дислокации. После этого образование трещин между зернами начинается независимо от скорости деформации. Трещины зарождаются зерен, которые ориентированы сначала на границах преимущественно перпендикулярно направлению приложенной деформации, а затем распространяются вдоль других соседних границ, как показано на рисунке 4.7. Межзеренное разрушение начинается на большеугловых границах зерен смешанного типа (наклон и кручение) с углами разориентировки в интервале между 26° и 45°, и наблюдается в тех же самых границах независимо от скорости деформации. Однако существуют большеугловые при ЭТОМ границы, ориентированные перпендикулярно направлению растяжения, В которых образования трещин не происходит. Более подробное исследование влияния разориентировок границ, а также их типа на межзеренное разрушение при одноосном растяжении рассмотрено ниже в разделе 4.4 настоящей главы.

Часть кривой напряжение-деформация, когда начинают зарождаться трещины, показана на рисунке 4.8 слева. Фрагмент нанокристаллической структуры в точках 1 (3,45% растяжения) и 2 (3,51% растяжения) показан справа на том же рисунке. Трещина начинает открываться в тройном стыке, а затем распространяется вдоль всей границы. Плоскость данной границы зерен ориентирована практически перпендикулярно направлению приложенной деформации. Падение кривой напряжение-деформация на рисунке 4.8 в точности

соответствует раскрытию трещины. Никакого движения дислокаций, связанного образованием трещины, не наблюдалось.



Рисунок 4.7 – Сечения образца вдоль плоскости *ху* при растяжении 4% (а) и 5% (б). На (а) ясно видно, что трещины зарождаются вдоль границ зерен, плоскости которых ориентированы преимущественно перпендикулярно приложенной деформации, а затем распространяются вдоль смежных границ зерен (б). Атомы окрашены в соответствии с их координационным числом

Трещинообразование обычно начинается в тройных стыках. Рисунок 4.6 соответствует моменту времени, предшествующему зарождению трещин. Смещения атомов в большом зерне влево от тройного стыка приводят к увеличению свободного объема границы и, в конечном итоге, к образованию трещин при увеличении приложенной деформации.

Образования трещин в нанокристаллической структуре видно также по изменению плотности в процессе деформации. На рисунке 4.9 показана зависимость относительной плотности образца от приложенной одноосной деформации. Хорошо видно, что при растяжении плотность образца практически линейно уменьшается с увеличением деформации в упругой и на ранней стадии пластического режима до 3% растяжения. При деформации выше 4% плотность значительно падает, что указывает на появление трещин.



Рисунок 4.8 – Часть кривой напряжение-деформации (слева) и фрагменты нанокристаллических структур при деформации 3,45% и 3,51% (справа).
Образование трещин начинается в тройном стыке, а затем продолжается вдоль границы, плоскость которой перпендикулярна направлению приложенной деформации. Падение напряжения на кривой соответствует раскрытию трещины на границе зерна. Атомы нанокристаллических структур окрашены в соответствии с их координационным числом



Рисунок 4.9 – Зависимости относительной плотности нанокристаллического палладия от приложенных одноосных деформаций растяжения и сжатия

127

4.3 Деформационное поведение при одноосном сжатии

На рисунке 4.10 а показаны кривые напряжения-деформации для одноосного сжатия. Как и для случая одноосного растяжения, более высокая скорость деформации приводит к более высокому пределу прочности. Кривые напряжения-деформации при разных скоростях деформации также достигают своих максимумов при различных величинах деформации. Отклонение от линейного наклона начинается при деформации приблизительно 1,0%. Это значение в 1,4 раза выше, чем при одноосном растяжении (см. выше рисунок 4.3). Приложение одноосного сжатия вдоль взаимно перпендикулярных направлений x, y и z при постоянной скорости деформации 10^8 с⁻¹ вновь не выявило существенных различий в механическом поведении нанокристаллического палладия (см. рисунок 4.10 б).



Рисунок 4.10 – Кривые напряжение-деформация для нанокристаллического палладия при одноосной деформации сжатия: (а) при двух различных скоростях деформации и (б) при трех различных направлениях приложенной деформации

На кривых напряжение-деформация на рисунке 4.10 можно условно выделить три области: I (от 0 до 3% сжатия), II (от 3 до 5% сжатия) и III (> 5%

сжатия). Ниже приведен подробный анализ деформационных механизмов и атомных конфигураций в каждой из этих трех областей.

Область I (от 0 до 3% сжатия)

Небольшая пластичность наблюдается после упругого режима (более 1,5% деформации). Никакой активности частичных или полных дислокаций не было обнаружено до 3% сжатия. Однако, многие зародыши частичных дислокаций, как и для одноосного растяжения, находятся в границах зерен. Эти зародыши не обязательно располагаются на одной и той же системе скольжения. Зарождение дислокаций при сжатии происходит на других границах и в других зернах, чем при растяжении, подробно рассмотренном выше. Почти в половине из всех зерен вообще отсутствуют дислокационные зародыши. Миграция границ в этой области очень незначительна и примерно того же порядка, что и для растяжения. В целом, наблюдаемые механизмы деформации в области I очень похожи на механизмы, описанные выше для соответствующей области растяжения.

Область II (от 3 до 5% сжатия)

Детальное исследование атомных конфигураций показывает, что испускание частичных дислокаций происходит после 3% деформации сжатия. Первая частичная дислокация, полностью прошедшая через все зерно, наблюдается при 3,46% сжатия, что соответствует 88% максимального напряжения. Число прошедших через зерна частичных дислокаций значительно увеличивается с увеличением деформации, и, как было обнаружено ранее для нанокристаллического алюминия [121], их общее количество приблизительно пропорционально величине пластической деформации. При 4% сжатия в зернах №5 и 77 были обнаружены только четыре частичные дислокации. Одна из этих дислокаций представлена на рисунке 4.11 а. Интересно еще раз отметить, что дислокаций происходит по наибольшим скольжение не плоскостям с напряжением сдвига.



Рисунок 4.11 – Активность частичных дислокаций в различных зернах при одноосном сжатии: (а) прошедшая через все зерно головная частичная дислокация при 4% сжатия; (б) прохождение головной дислокации через зерно при 5% сжатия; (в) скольжение по разным плоскостям в одном зерне при 5% сжатия; (г) процесс микродвойникования, когда замыкающая частичная дислокация испускается в соседней плоскости скольжения к головной дислокации, оставляя двойник позади себя. Атомы окрашены в соответствии с их локальной кристаллической структурой

Одиннадцать прошедших через все зерно частичных дислокаций, два случая пересечения частичных дислокаций и три случая микродвойникования зарегистрировано при 5% сжатия. Зарождение дислокаций в основном

происходит вблизи тройных стыков. Рисунок 4.11 б показывает бегущую головную частичную дислокацию, зародившуюся вблизи тройного стыка. Перед тем, как дислокация на рисунке 4.11 б достигла противоположной границы зерна, происходит зарождение замыкающей частичной дислокации (не показана на рисунке 4.11 б) на соседней плоскости скольжения, расположенной на одно межплоскостное расстояние Это первый этап формирования ниже. микродвойника. На рисунке 4.11 в показано поперечное сечение зерна, где видно, как происходит скольжение по двум разным плоскостям в одном зерне при 5% сжатия. Горизонтальная частичная дислокация зародилась раньше, после чего произошло зарождение второй дислокации на нижней границе зерна. Факторы Шмида для обеих плоскостей скольжения на рисунке 4.11 в примерно одинаковы. Движущаяся вторая частичная дислокация встречает на своем пути дефект упаковки, оставленный первой дислокацией, и не может преодолеть этот барьер данной деформации. при величине Это напоминает ситуацию В субмикрокристаллических материалах, где границы препятствуют зерен дальнейшему скольжению дислокаций, тем самым формируя дислокационные скопления, которые приводят к упрочнению материала. Более поздние этапы процесса двойникования показаны на рисунке 4.11 г. Замыкающая частичная дислокация испускается в соседней плоскости скольжения к головной дислокации и оставляет микродвойник позади (один слой ГЦК-атомов зеленого цвета между двумя слоями ГПУ-атомов красного цвета).

На рисунке 4.12 показаны три взаимно перпендикулярных сечения образца, обозначенные теми же цветами, что и на рисунке 4.5. Недеформированные нанокристаллические структуры (атомы синего цвета) и после 4% сжатия (атомы красного цвета) накладывались друг на друга в каждом поперечном сечении. Как и в случае одноосного растяжения, процессы аккомодации в этом интервале деформации практически не связаны с миграцией границ зерен. Изучение других сечений нанокристаллического образца так же показало отсутствие какой-либо существенной зернограничной миграции.

Область III (> 5% деформации сжатия)

В области III при сжатии более 5% наблюдались все виды дислокационной активности – прошедшие через зерна частичные дислокации, двойниковые и полные дислокации. После испускания первой ведущей частичной дислокации образование зародыша замыкающей частичной дислокации часто происходит еще до того, как ведущая дислокация достигла противоположной границы зерна. Возникновение замыкающей частичной дислокации на соседней плоскости скольжения, то есть двойникование, было зарегистрировано при более низкой деформации (\approx 5% сжатия), чем зарождение замыкающей частичной дислокации на той же плоскости скольжения, то есть испускание полной дислокации (\approx 6% сжатия). Наблюдалось несколько случаев роста трехслойных деформационных микродвойников.

Локализованное образование трещин началось при сжатии около 5% на границах зерен, ориентированных преимущественно параллельно направлению приложенной деформации. Эти трещины были очень маленькими и оставались локализованными в пределах границ зерен. Анализ атомных конфигураций показал, что образование трещин происходит на одних и тех же границах зерна независимо от скорости деформации. Существует связь между расположением зародыша трещин при растяжении и сжатии. Примерно в 50% случаев раскрытие трещин происходит в одних и тех же тройных стыках. Обширное межзеренное разрушение происходит в области III при увеличении деформации. Однако, в этом случае, трещины не распространялись вдоль соседних границ зерен, как это имело место при растяжении. Длина трещин никогда не превышала длины границ. Прямого доказательства того, что трещина зародилась в месте поглощения дислокации на границе зерна, о чем сообщалось ранее в работе [123], обнаружено не было.



Рисунок 4.12 – Иллюстрация миграции границ зерен в нанокристаллическом палладии при одноосном сжатии. Три взаимно перпендикулярных сечения образца показаны разными цветами: красный (перпендикулярно оси *x*), зеленый (перпендикулярно оси *y*), синий (перпендикулярно оси *z*). Окрашенные в синий цвет атомы принадлежат поперечному сечению недеформированного образца, красные атомы принадлежат тому же поперечному сечению, но в образце при растяжении 4% (верхний ряд) и 7% (нижний ряд). Для визуализации границ зерен, показаны только атомы с координационным числом не равным 12

Относительная плотность увеличивается до 4% сжатия, а затем монотонно уменьшается (см. рисунок 4.9). Значение ρ/ρ_{theo} при сжатии 5% немного меньше, чем при 4%, что подтверждается появлением крошечных трещин, которые наблюдались при прямом визуальном контроле нанокристаллических структур.

Таким образом, эволюция плотности при деформации является чувствительным инструментом для выявления процессов трещинообразования при сжатии.

дислокаций наблюдаются в границах Зародыши при деформации растяжения или сжатия ниже 3%, а их зарождение часто происходит на плоскостях скольжения, которые не обязательно имеют самый высокий фактор Шмида. Это находится в соответствии с подходом, предложенным Асаро и Сурешем [124], в котором дислокации зарождаются в основном в тех областях на границах где присутствует локальная концентрация напряжений. зерен, Дислокационные зародыши не сразу отрываются от границ и проходят в тело зерна. Для этого некоторое критическое напряжение сдвига должно быть достигнуто. Движение дислокации связано с преодолением точек закрепления, расположенных в границах зерен. По-видимому, это является особенностью нанокристаллических ГЦК-металлов, что уже отмечалось ранее в работе [107].

Переход дислокаций через границы зерен в соседнее зерно, который был ранее предложен в качестве важного механизма деформации в материалах с большим числом двойниковых границ [89, 90, 125, 126], в настоящих исследованиях не наблюдался вообще и только один раз был отмечен ранее при моделировании деформационного поведения трехмерного нанокристаллического алюминия [91]. Поэтому можно смело предположить, что прямой переход дислокаций из одного зерна в другое не играет существенной роли в пластической деформации нанокристаллических материалов.

Дислокационная активность в нанокристаллическом палладии наблюдалась только при сжатии. Ниже представлена оценка деформации, вызванной скольжением дислокаций по методу, предложенному в работе [57]. После проскальзывания одной дислокации с вектором Бюргерса **b** через зерно возникает деформация равная $\varepsilon_{xx} = b_x / h_x$, где $b_x -$ это x составляющая вектора Бюргерса, а h_x – размер расчетной ячейки в направлении оси x. Если дислокация проходит через одно зерно и покрывает при этом площадь S, то вклад в компоненту деформации ε_{xx} можно рассчитать следующим образом:

$$\varepsilon_{xx} = \frac{b_x}{h_x} \cdot \frac{s \cos\varphi\varphi}{h_y h_z} = \frac{b_x s \cos\varphi}{v}, \tag{4.1}$$

где $V = h_x \cdot h_y \cdot h_z$ – объем расчетной ячейки, φ – угол между плоскостью скольжения и плоскостью *уz*. Проекция вектора Бюргерса на направление нагрузки имеет вид $b_x = b \sin\varphi$, где $b = a / \sqrt{6}$ – вектор Бюргерса частичной дислокации Шокли, а a_0 – постоянная решетки. Полная деформация может быть записана как сумма отдельных событий скольжения

$$\varepsilon_{xx}^{total} = \frac{a_0}{2\sqrt{6}V} \cdot \sum_{i=1}^n S_i \sin(2\varphi_i)$$
(4.2)

Суммирование по всем частичным дислокациям, прошедшим полностью или частично через зерна, а также по всем зародышам дислокаций (больших, чем 20 атомов в дефекте упаковки) дает $\varepsilon_{xx}^{total} \approx 0.03\%$ при 4% сжатия. Для сравнения $\varepsilon_{xx}^{total} \approx 0.7\%$ при 7% сжатия. Таким образом, дислокации не вносят существенного вклада в наблюдаемую пластическую деформацию нанокристаллического палладия. Поэтому, можно заключить, что скольжение по границам зерен играет важную роль и является основным механизмом деформации между 1% и 7% растяжения и сжатия.

Скольжение по границам, когда одно зерно жестко скользит относительно другого, наблюдается только в зернах малого размера. В большинстве случаев, только атомы, близкие к границам зерен и тройным стыкам, значительно смещаются. Атомы в центре зерен остаются более или менее неподвижными (см. рисунок 4.6). Такой сильно неоднородный локализованный изгиб внутри зерен, конечно, зависит от структуры границ, встречающихся в тройном стыке. Некоторые из стыков могут быть "тверже" других, и в этом случае происходит изгиб вблизи границы только одного зерна, как показано на рисунок 4.6 б. Если же все границы зерен в тройном стыке имеют приблизительно одинаковую "твердость", то локализованный изгиб распределяется между всеми тремя зернами.

Очевидно, что этот вид упругого смещения атомов может вносить вклад в микронапряжения предварительно деформированного нанокристаллического

материала. В эксперименте это обычно регистрируется как асимметричное расширение пика при дифракции рентгеновских лучей. Исследования дифрактограмм недеформированных образцов с различными виртуальных размерами зерен [127] показали, что расширение брэгговских отражений возникает из-за дальнодействующих коррелированных полей смещений, которые простираются через зерна. Очевидно, что такие локализованные изгибы приведут этих полей смещений. Это регистрируется как увеличение К усилению микронапряжений сразу после начала деформации даже в номинально-упругом режиме при отсутствии дислокационной активности [128].

Дальнейшее увеличение деформации приводит К межзеренному 3% разрушению. После растяжения трещины возникают сначала на большеугловых границах смешанного типа, плоскость которых преимущественно перпендикулярна направлению приложенной деформации. Для них характерны самые высокие растягивающие напряжения. Это исключает такой механизм зернограничное проскальзывание. Затем релаксации как трещины распространяются вдоль соседних границ. Довольно часто трещина начинает зарождаться в тройных стыках. Это можно понять с точки зрения избыточного объема, который обычно выше в стыках зерен по сравнению с границами, что делает стыки "более слабыми". Кроме того, конечно, в тройных стыках возникает концентрация напряжений из-за анизотропного упругого поведения соседних зерен. Межзеренное разрушение также происходит при деформации сжатия выше 5%. Однако, эти трещины относительно малы. Они зарождаются на границах зерен, ориентированных параллельно направлению приложенной деформации, и остаются локализованными внутри этих границ. Рост этих трещин никогда не наблюдался при сжатии. Скорее всего, это связано с особенностями деформации. А именно, сжатие вызывает достаточно высокие растягивающие деформации, перпендикулярные направлению сжатия, только в границах, которые более или менее идеально ориентированы, в то время как все остальные границы зерен испытывают высокие сдвиговые и сжимающие деформации. И наоборот,

растяжение приводит к напряжениям, вызывающим раскрытие большинства границ в перпендикулярном направлении.

Подобное хрупкое поведение нанокристаллических образцов палладия со средним размером зерен в интервале от 10 до 65 нм было обнаружено [129]. работе экспериментально при растяжении В Хотя разрушение представляется неизбежным при растяжении, трещины могут иметь несколько происхождение В экспериментах, поскольку легкость иное разрушения исследованного нанокристаллического палладия связана заниженной С поверхностной энергией, которую дает используемый потенциал межатомного взаимодействия.

При увеличении сжимающей деформации наблюдаются все ВИДЫ дислокационной активности – частичные дислокации, двойникование и полные дислокации. Интересно отметить, что двойникование начинается при меньших деформациях, чем активность полных дислокаций. Однако анализ обобщенных энергетических кривых для дефектов упаковки и двойников для используемого потенциала фон Сидова показывает, что двойникование должно наблюдаться позже, чем образование полных дислокаций. Причина этого, как уже упоминалось в работе [112], локальная концентрация напряжений на границах зерен. После испускания головной частичной дислокации локальные напряжения в месте испускания этой дислокации уменьшаются, в то время как напряжения в соседних областях увеличиваются. Это способствует испусканию второй частичной дислокации поблизости к только что зародившейся первой. Этим можно объяснить несколько большую склонность нанокристаллических металлов к двойникованию.

На рисунке 4.13 показан фрагмент кривой напряжение-деформация для одноосного сжатия при скорости деформации 10⁸ с⁻¹. Кружком на кривой показан момент, когда наблюдалась первая частичная дислокация, прошедшая через все тело зерна. Как хорошо видно, полученные в настоящей главе результаты плохо согласуются с типичным макроскопическим критерием текучести, который

137

определяется как 0,2% от пластической деформации. Испускание дислокаций при сжатии происходит при 0,7% от пластической деформации. Критерий, предложенный в работе [130], предполагающий, что переход от микро к макропластичности происходит при трети модуля упругости *E*, дает гораздо лучшее согласие с результатами моделирования.



Рисунок 4.13 – Кривая напряжение-деформация при приложенном одноосном сжатии. Сравнение между различными определениями упругопластического перехода

4.4 Влияние разориентировок границ на межзеренное разрушение при одноосном растяжении

Границы зерна являются неотъемлемой частью дефектной структуры поликристаллических материалов. Уменьшение размера кристаллитов до нанометрового масштаба влечет за собой значительное увеличение объемной доли границ зерен [131]. Этот существенный факт ответственен за многие уникальные механические и функциональные свойства наноструктурных материалов [132]. Границы зерен характеризуются пониженной атомной плотностью (меньше атомных связей) и, как следствие, более высоким избыточным объемом по сравнению с идеальной решеткой [133]. Это приводит к более низкой прочности границ в отличие от монокристалла того же материала [134-136]. Последний факт говорит о том, что границы зерен по определению являются предпочтительными местами зарождения трещин. Таким образом, одним из возможных способов упрочнения нанокристаллических материалов является повышение прочности границ зерен на разрыв.

Концепция зернограничной инженерии, впервые предложенная Ватанабе [12], основана на улучшении желательных механических свойств посредством проектирования границ зерен. В частности, повышение стойкости материалов к межзеренному разрушению связано с увеличением доли специальных границ (с низкими значениями обратной плотности совпадающих узлов Σ), которые, как известно, более устойчивы к трещинообразованию [137-141].

Соотношение между распределением разориентировок границ зерен и разрушением поликристаллических материалов всегда привлекало пристальное внимание исследователей. Рат и Бернштейн [142] продемонстрировали, что восприимчивость границы зерен к вызванному водородом межзеренному растрескиванию в железе зависит, в частности, как от относительной ориентации двух соседних зерен, так и от плоскости границы. Влияние зернограничной структуры на коррозионное растрескивание межзеренного напряжения было широко изучено в работах [137, 140, 143-145]. Сомекава и соавторы [146] обнаружили, что вязкость разрушения магниевого сплава может быть повышена за счет формирования малоугловой зернограничной структуры. Аналогичная зависимость прочности на разрыв от частоты границ зерен с низким значением Σ была обнаружена в молибдене [147]. Увеличение доли специальных границ в микроструктуре может привести к снижению скорости ползучести В поликристаллическом никеле, то есть к увеличению прочности границ зерен [148].



Рисунок 4.14 – Распределение границ зерен в трехмерном образце нанокристаллического палладия. На (а) показаны все 784 разориентировки границ зерен, а на (б) все значения Σ для 67 специальных границ. Представлено также распределение разориентировок границ, где наблюдается межзеренное разрушение при одноосном растяжении в направлениях *x*, *y* и *z*. На (а) вертикальная пунктирная линия указывает область малоугловых границ зерен с углами разориентировки менее 15°, а на (б) она обозначена как Σ1

В настоящее время практически не предпринимаются попытки статистического анализа межзеренного разрушения при деформации в полностью трехмерных образцах, несмотря на тот факт, что молекулярно-динамическое моделирование широко используется и позволяет исследовать атомные процессы, происходящие при деформации и разрушении материала [149, 150]. В данном систематический разделе проводится анализ связи между межзеренным разрушением и ориентацией границ зерен в нанокристаллическом палладии при одноосном растяжении, методом молекулярной динамики.

140

Расчеты проводились в нанокристаллическом образце палладия, параметры и способ приготовления которого подробно были описаны выше в разделе 4.1. На рисунке 4.14 а показано распределение разориентировок границ зерен в образце, который содержит всего 784 границы. Построенное распределение имеет ярко выраженный максимум, который соответствует углам разориентации между 47,5° и 50°. Распределение значений Σ для 67 специальных границ зерен, классифицированных в соответствии с критериями Брэндона [151], представлено на рисунке 4.14 б. Малоугловые границы зерен с углами разориентировки менее 15° обозначены как Σ 1.

Ha рисунке 4.15 кривая напряжения-деформация показана ДЛЯ нанокристаллического палладия после приложения одноосного растяжения в направлениях x, y и z при постоянной скорости деформации 10⁸ с⁻¹. Все три кривые ведут себя очень сходным образом поскольку исследуемый образец, как уже указывалось В предыдущем разделе, не имеет анизотропии И кристаллографической текстуры.

При растяжении выше 3% напряжения начинают быстро уменьшаться, что соответствует образованию трещин и разрушению образца. Структурный анализ показывает отсутствие дислокационной активности до 3% растяжения, несмотря на то, что отклонение от линейного наклона начинается уже при сжатии около 0,7%. Предел прочности составляет около 3,5 ГПа и достигается при 3,2-3,4% растяжения вдоль трех ортогональных направлений. Таким образом, нанокристаллический палладий не демонстрирует пластического течения, и межзеренное разрушение наблюдается независимо от направления приложенной одноосной деформации.



Рисунок 4.15 – Кривые напряжение-деформация для нанокристаллического палладия для трех взаимно перпендикулярных направлений приложенной деформации растяжения. Вертикальные пунктирные линии приблизительно указывают интервалы деформаций, в которых отсутствуют трещины, происходит зарождение трещин или дальнейшее разрушение образца

Трехмерные распространения образце картины трещин В нанокристаллического палладия при растяжении 4%, 5% и 6% вдоль осей x, y и z показаны на рисунке 4.16. Зарождение трещин начинается на границах, плоскость которых ориентирована предпочтительно перпендикулярно направлению приложенной деформации. Трещины зарождаются в основном в тройных или четверных стыках зерен, а затем распространяются вдоль соседних границ, даже находится если ИХ плоскость под углом к направлению приложенной деформации. Однако в некоторых случаях уже образовавшиеся трещины не растут при дальнейшем увеличении деформации и остаются локализованными в пределах данных границ зерен.



Рисунок 4.16 – Межзеренное разрушение образца нанокристаллического палладия при растяжении вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. В верхнем ряду показана величина деформации растяжения, а с левой стороны направления приложенной деформации. Атомы окрашены в соответствии с их локальным окружением. Красный цвет соответствует ГЦК кристаллической структуре



Рисунок 4.17 – Распределение компонент наклона / кручения всех границ зерен в образце нанокристаллического палладия. Границы зерен, которые показывают межзеренное разрушение при одноосном растяжении вдоль осей *x*, *y* и *z*, обведены кружком на (а). Специальные границы зерен со значением Σ ≤ 11 и те из них, которые демонстрируют межзеренное разрушение, представлены на (б).

Прямоугольник с красными пунктирными линиями указывает область

малоугловых границ зерен с углами разориентировки менее 15°

Систематический анализ нанокристаллических структур показал, что зарождение трещин начинается на большеугловых границах зерен с углами разориентировки более 18°. В то же время существуют большеугловые границы, плоскости которых ориентированы перпендикулярно направлению деформации, в которых трещины не зарождаются. Межзеренного разрушения на малоугловых границах не наблюдалось. Обнаружено, что подавляющее большинство трещин открывается на границах зерен смешанного типа, что позволяет предположить, что компоненты наклона и кручения границы не играют существенной роли (см. рисунок 4.17 а). В то же время полученные результаты свидетельствуют о том, что границы "почти чистого" наклона (с компонентой кручения менее 3°) демонстрируют межзеренное разрушение чаще, чем границы "почти чистого"
кручения (с компонентой наклона менее 3°): 7 против 1, соответственно. Хотя это может быть связано с тем, что число границ "почти чистого" наклона больше, чем количество соответствующих границ кручения.

На рисунке 4.17 б показано распределение специальных границ зерен в образце нанокристаллического палладия. Как видно, большинство малоугловых границ имеют специальный характер (см. также рисунок 4.14 б). Большеугловые специальные границы распределены случайным образом по всему интервалу разориентировок. Межзеренное разрушение наблюдалось только в шести специальных границах в интервале разориентировок от 37° до 52° и с обратной плотностью совпадающих узлов в интервале $5 \le \Sigma \le 11$. Распределение значений Σ этих шести специальных границ зерен представлено на рисунке 4.14 б.

На рисунках 4.18 а-в показаны распределения разориентировок границ зерен, которые разрушаются при одноосной деформации для каждого направления отдельно. Несмотря на относительно небольшое количество границ, где образуются трещины, все представленные распределения имеют максимум, который наблюдается при разных углах разориентировки и иногда довольно размыт, как на рисунке 4.18 а. Максимум находится в интервале 35-40° для направления x, 42.5-45° для направления y и 50-55° для направления z. Суммирование этих трех распределений представлено на рисунке 4.18 г, где максимум становится более выраженным и соответствует разориентировкам между 47,5° и 50°. Отметим, что положение этого максимума совпадает с положением максимума для всех разориентировок границ зерен на рисунке 4.14 а.

Растяжение образца нанокристаллического палладия проводилось несколько раз в трех взаимно перпендикулярных направлениях, и во всех случаях межзеренное разрушение происходило на одних и тех же границах (для каждого направления), что свидетельствует о том, что разрушение не является случайным процессом и зависит как от (1) ориентации плоскости границы зерен относительно направления приложенной деформации, так и от (2) угла разориентировки между соседними кристаллитами.



Рисунок 4.18 – Распределение разориентировок границ зерен, в которых наблюдается межзеренное разрушение при одноосном растяжении вдоль направлений *x* (a), *y* (б) и *z* (в). На (г) представлено распределение разориентировок всех границ зерен, в которых происходит образование трещин. Вертикальная пунктирная линия указывает область малоугловых границ зерен с углами разориентировок менее 15°

- (1)Зарождение трещин происходит в границах зерен, плоскость которых предпочтительно ориентирована перпендикулярно направлению приложенной деформации, что логично с точки зрения механики. В то же время не все границы зерен с плоскостями, перпендикулярными направлению деформации, показывают межзеренное разрушение. Этот факт подтверждает существование "слабых" и "сильных" границ в моделируемой структуре палладия.
- (2) Установлено, что малоугловые границы зерен (с углом разориентировки менее 15°) устойчивы к межзеренному разрушению. Трещины наблюдаются только на большеугловых границах (с углами разориентировок в интервале от 18° до 59°). Этот результат прекрасно согласуется с предыдущими экспериментальными данными [137, 138, 140, 142, 143, 145-147].

Моделирование показало, что межзеренное разрушение может наблюдаться также и на специальных границах зерен с небольшим значением Σ (см. рисунок 4.17 б), которые, как известно, имеют более высокую прочность на разрыв по сравнению с границами общего типа. Это говорит о том, что ориентация плоскости границы, по-видимому, имеет бо́льшее значение при межзеренном разрушении поликристаллических материалов, чем прочность самой границы зерна. В то же время в некоторых исследованиях утверждается, что специальные границы в некоторых материалах демонстрируют поведение аналогичное большеугловым границам [138, 144, 145].

Распределение разориентировок границ зерен, у которых наблюдается межзеренное разрушение, в повторяет поведение целом распределения, показанного на графике разориентировок для всех границ в образце (см. рисунок 4.14 а). В частности, максимумы этих распределений совпадают, то есть большинство разориентировок границ зерен находятся в интервале от 47,5° до 50°. В случае, когда максимум распределения границ зерен смещается в сторону малоугловых ориентаций, число высокоугловых границ (потенциальных мест для значительно возникновения трещин) уменьшится, ЧТО улучшить может

сопротивление материала для трещинообразования, как указано в концепции зернограничной инженерии. В рамках настоящего исследования сложно сказать, как такой сдвиг может изменить распределение трещин на границах зерен. Для этого требуется провести отдельное исследование межзеренного разрушения в нанокристаллическом образце с другим распределением разориентировок границ зерен.

Очевидно, что распределение разориентировок границ зерен, в которых наблюдается образование трещин, должно коррелировать с зависимостью напряжения разрушения от угла разориентировки для данного материала. Это означает, что максимум в первом распределении должен соответствовать минимуму во втором. К сожалению, систематические исследования напряжения разрушения как функции от угла разориентировки границ зерен в ГЦКматериалах очень слабо представлены в научной литературе. Тем не менее, некоторые количественные данные доступны для симметричных границ зерен в [152-157], ОЦК-металлах ориентационная где зависимость напряжения разрушения была изучена для специальных границ со значением $\Sigma \leq 29$. Как отмечалось ранее многими исследователями, такие границы с низким Σ очень устойчивы к межзеренному разрушению, которое происходит преимущественно в большеугловых границах общего типа. В то же время молекулярно-динамические расчеты, выполненные в двумерном модельном материале, показали, что прочность сцепления границ зерен не является гладкой функцией от угла разориентировки [158]. А именно, был обнаружен разрыв прочности сцепления при углах разориентировки, близких к границам зерен с высокой симметрией. Таким образом, знание напряжений разрушения для специальных границ не позволяет точно получить соответствующие напряжения для промежуточных границ с помощью простой линейной интерполяции.

В работе [141] авторы исследовали разрушение различных границ зерен в бикристаллах Ni₃Al. Было обнаружено, что напряжения разрушения высоки для малоугловых границ зерен и уменьшаются примерно до 30°, а затем остаются

почти постоянными с увеличением угла разориентировки. Кроме того, специальные границы имели прочность сцепления, которая была в несколько раз больше, чем у границ зерен общего типа. Таким образом, в отличие от настоящего исследования, авторами [141] не было обнаружено выраженного пика в распределении напряжений разрушения от угла разориентировки. Это расхождение может быть вызвано следующими причинами.

- Трещиностойкость реальных поликристаллов зависит от наличия примесей, которые значительно препятствуют зарождению и последующему распространению трещин.
- 2. Испускание дислокаций из границ зерен во время деформации влияет на измеренное напряжение разрушения.
- Экспериментальные исследования разрушения проводились в основном на специальных границах зерен [152-157], в то время как данные о распределении разориентировок общих границ, в которых происходит межзеренное разрушение, отсутствуют.
- Тройные стыки, являющиеся местами первичного зарождения трещин, могут иметь более сложную геометрию и, как следствие, испытывать различное поведение при нагрузке в реальных поликристаллах.
- 5. Инклинация границ зерен также может оказывать влияние, которое еще практически не изучалось.

Несмотря на отсутствие данных, можно провести грубое сравнение с результатами работы [140], где было исследовано влияние зернограничной структуры на напряжения межзеренного коррозионного растрескивания в никель-X-750. хромовом сплаве Авторы выяснили, ЧТО распределение углов разориентировки, в которых происходит образование трещин, имеет форму с более длинным хвостом в сторону меньших углов и более коротким хвостом в направлении больших углов, а также четко выраженный максимум при угле разориентировки равным 47°, аналогичный показанному на рисунке 4.18 г. Хотя сравнение это носит приблизительных характер, данные работы [140] хорошо

согласуются с полученными выше результатами для нанокристаллического палладия, подвергнутого одноосному растяжению. Измерение повреждения поверхности поликристаллической меди при одноосном растяжении изучалось Филдом и Адамсом в работе [159]. Они выяснили, что наибольшее число разрушенных границ приходится на угол разориентировки 23°. Удивительным является тот факт, что границы с разориентировкой в интервале от 10° до 13° неожиданно высокую долю разрушения, что, вообще говоря, показали нехарактерно малоугловых границ зерен. Молекулярно-динамическое для [160] предел прочности моделирование показало, ЧТО при растяжении симметричных границ наклона <100> в бикристалле меди в зависимости от угла разориентировки ведет себя подобно тому, что было обнаружено в работе [141]. В то же время прочность на растяжение границ <110> увеличивается до угла разориентировки 109,5°, а затем резко падает при больших углах. Такое поведение авторы связывают со структурой границ зерен.

Моделирование одноосного растяжения нанокристаллического палладия показало, что зарождение трещин происходит в самых слабых точках структуры, то есть на границах зерен, обладающих меньшей прочностью на разрыв по сравнению с объемом. В настоящем исследовании, в отличие от работ [141, 161, 162], внутризеренного разрушения, то есть когда трещины зарождаются и затем распространяются внутри зерен, не наблюдалось. Это связано с тем, что необходимое условие, когда локальные напряжения превышают когезионная прочность монокристалла палладия, не выполнялось по той причине, что границы зерен оказались еще слабее, в частности, из-за особенностей использованного межатомного потенциала. Как недавно было показано в работе [162], механизм разрушения может изменяться от межзеренного к внутризеренному в зависимости от температуры деформации.

Бонд и Зикри [163] при помощи моделирования изучили микромеханический механизм, когда происходит переход от межзеренного к внутризеренному разрушению в ГЦК-поликристаллических структурах. Они

что структура, содержащая преимущественно большеугловые установили, границы зерен, демонстрирует межзеренное разрушение по большеугловым границам общего типа, причем дальнейшее распространение трещины проходило вдоль смежных большеугловых границ. В структуре с большой долей малоугловых границ происходит концентрация напряжений в области тройных стыков и, как следствие, распространение внутризеренных трещин. При этом было установлено, что для разрушения структуры с малоугловыми границами необходима примерно в три раза бо́льшая деформация, чем для структуры с Поскольку большеугловыми границами. исследованный образец нанокристаллического палладия содержит большую часть большеугловых границ, полученные выше, хорошо результаты, согласуются с механизмом, предложенным в работе [163].

4.5 Краткие выводы по главе 4

- 1. Деформационные механизмы в нанокристаллическом палладии отличаются при одноосном растяжении и одноосном сжатии.
- 2. Нанокристаллический палладий при растяжении разрушается. Зарождение трещин начинается главным образом на большеугловых границах зерен, плоскости которых ориентированы перпендикулярно направлению приложенной деформации и в подавляющем большинстве случаев независимо OT величины компонент наклона / кручения границы. Наблюдалось лишь несколько случаев образования трещин в специальных большеугловых границах. Малоугловые границы как общего, так и специального типа устойчивы к межзеренному разрушению. Таким образом, устойчивость материалов к межзеренному разрушению может быть повышена за счет увеличения доли как малоугловых, так и специальных границ зерен в структуре. Места, в которых образуются трещины, не зависят от скорости деформации.

- 3. При растяжении частичных или полных дислокаций в зернах не наблюдается. Несколько зародышей частичных и полных дислокаций находятся вблизи границ на плоскостях скольжения с необязательно самым высоким фактором Шмида. Эти зародыши оказываются сильно сцеплены с границами зерен.
- Сильный неоднородный локализованный изгиб внутри зерен является важным механизмом деформации в дополнение к процессам аккомодации границ зерен.
- 5. При деформации сжатия наблюдаются частичные дислокации. При более высоких деформациях механизм деформации включает в себя активность полных дислокаций и двойникование. Однако, дислокационный вклад в общую деформацию незначителен. Основным механизмом деформации является скольжение по границам зерен.
- Дальнейшее увеличение деформации приводит к зарождению трещин на границах зерен, параллельных направлению приложенной деформации. Эти трещины небольшие и локализованы в границах этих зерен.

Глава 5. УПРУГАЯ И ПЛАСТИЧЕСКАЯ АНИЗОТРОПИЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ НАНОСТРУКТУРНОГО МЕТАЛЛА

Нанокристаллические материалы своим уникальным механическим свойствам во многом обязаны значительной объемной доле границ зерен. В зависимости от методики приготовления существуют различные типы дефектных структур границ зерен. Неравновесные границы зерен, включая захваченные границами зерен решеточные дислокации, типичны для нанокристаллических металлов, полученных интенсивной пластической деформацией [74, 164]. Очень упорядоченные границы зерен обнаруживаются в сильно двойниковых нанокристаллических материалах, полученных импульсным электроосаждением [165]. Наличие значительного избыточного свободного объема и пор нанометрового размера в границах зерен, является характерной особенностью нанокристаллических материалов, полученных методом конденсации из инертного газа, и также обнаруживается в наноматериалах, электроосаждением интенсивной полученных ИЛИ методом пластической деформации [133, 166].

наиболее Модули упругости материала, вероятно, являются фундаментальными физическими параметрами, характеризующими его механическое поведение. Они зависят от природы межатомных связей и от ориентации кристаллов, но обычно не зависят от микроструктуры материалов, не имеющих ярко выраженной текстуры [167]. Различные методы приготовления крупнозернистых материалов могут вызывать изменения в микроструктуре и тем пластической самым кардинально изменять поведение материала при деформации, но обычно никак не влияют на модули упругости. Но последнее утверждение не относится к нанокристаллическим материалам, где сообщается о значительном вкладе границ зерен в модуль Юнга [166]. Следует отметить, что зависимость упругих свойств нанокристаллических металлов от предварительной деформации практически не изучалась в научной литературе. Это вопрос

несомненной является важным как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Целью настоящей главы является изучение механического поведения и эволюции модуля Юнга нанокристаллического палладия при одноосной деформации вдоль различных направлений.

5.1 Описание модели и методика компьютерного моделирования

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось на том же образце нанокристаллического палладия, приготовленным тем же способом и с использованием того же потенциала межатомного взаимодействия (см. подробное описание в разделе 4.1). Одноосное деформирование происходило с постоянной скоростью деформации 10⁸ с⁻¹ путем непрерывного масштабирования атомных координат и размеров расчетной ячейки вдоль выбранного направления. Снятие напряжений (разгрузка) также выполнялось при той же постоянной скорости 10^{8} c^{-1} деформации путем приложения одноосной деформации В противоположном направлении.

Отметим, что усредненные упругие модули для моделируемого образца нанокристаллического палладия ($E \approx 159$ ГПа, $v \approx 0,36$) оказываются несколько выше, чем экспериментально измеренные значения ($E \approx 117$ ГПа, $v \approx 0,37$) [109].

Для удобства, в данной главе использовались следующие обозначения истории нагрузки образца. Буквами x, y и z обозначались направления одноосного сжатия. Последующее число представляет собой деформацию, из которой была выполнена разгрузка. Если необходимо указать разгрузку, то используется символ u (от англ. unloading). Например, образец, обозначенный как Pd-x5y3z, имел следующую историю: первоначально был сжат в направлении оси x до деформации 5%, разгружен до нулевого напряжения, затем деформирован в направлении оси y до сжатия 3%, разгружен и, наконец, снова сжат в направлении z. При этом, модуль Юнга E_{x5y3z} обозначает упругий наклон кривой напряжение-деформация к оси абсцисс при деформации вдоль оси z.

На рисунке 5.1 а показана кривая зависимости напряжения от деформации сжатия. Модуль Юнга, определенный по наклону данной кривой в линейной области для скорости деформации 10^8 c^{-1} , равен $E_x = 159 \text{ ГПа}$. Модули Юнга вдоль двух других взаимно перпендикулярных направлений исследуемого образца нанокристаллического палладия $E_y = 159 \text{ ГПа}$ и $E_z = 155 \text{ ГПа}$, что еще раз подтверждает анизотропию исследуемого образца нанокристаллического палладия.

5.2 Одноосное сжатие с последующей разгрузкой

На рисунке 5.1 б показана упругая часть кривой напряжения-деформации, изображенной на рисунке 5.1 а. Кривая начинает отклоняться от линейной зависимости при деформации приблизительно 1%, где обнаружена пластическая деформация $\varepsilon_{pl} = 5 \times 10^{-5}$. Результаты разгрузки образца при предварительном сжатии 0,5% и 1% также показаны на рисунке 5.1 б. Хорошо видно, что деформация не является полностью упругой, поскольку имеется некоторая остаточная деформация. Для сравнения, на рисунке 5.1 б также показаны результаты разгрузки, выполненной от 1% деформации сжатия при более низкой скорости деформации 10^7 с⁻¹. В этом случае, наблюдается бо́льшая остаточная деформация 10^7 с⁻¹. В этом случае, то процессы межзеренной аккомодации зависят от времени.

Зависимость остаточной деформации от полной деформации сжатия показана на рисунке 5.1 в. Точками обозначены результаты моделирования, полученные при разгрузке от различных степеней сжатия. Интересно отметить, что даже при отсутствии какой-либо дислокационной активности образец, который разгружается после релаксации напряжений при 3% сжатия, имеет остаточную пластическую деформацию равную 0,65%.



Рисунок 5.1 – Кривая напряжение-деформация для нанокристаллического палладия при одноосном сжатии вдоль оси *x*. (б) Часть кривой напряжениедеформация, показанной на рисунке на (а) (красная сплошная линия). Кривые

разгрузки отображаются пунктирными линиями. Точки на оси абсцисс показывают значения остаточной деформации. SR (от англ. stress relaxation) обозначает релаксацию напряжений, проведенную в течение 500 пс.

(в) Зависимость величины остаточной деформации от общей деформации как при немедленной разгрузке, так и с релаксацией напряжений

156

Полная потенциальная энергия расчетной ячейки как функция деформации сжатия представлена на рисунке 5.1 а. Видно, что сначала деформация приводит к уменьшению потенциальной энергии, что указывает на то, что исходная структура нанокристаллического палладия не находилась в энергетическом минимуме, несмотря на проведенный предварительный отжиг. Аналогичный результат был получен в работе [168] при одноосном растяжении нанокристаллического алюминия и при скорости деформации 10⁷ с⁻¹.



Рисунок 5.2 – Полная потенциальная энергия и общий объем как функции деформации сжатия. Открытые кружки – это значения при одноосном сжатии, а сплошные – после разгрузки. Горизонтальные пунктирные линии показывают величины (а) полной потенциальной энергии и (б) общего объема в недеформированном образце

Полная потенциальная энергия после разгрузки уменьшается с увеличением предварительной деформации (см. рисунок 5.2 а). Из этого можно заключить, что одноосное сжатие с последующей разгрузкой еще более стабилизирует нанокристаллический образец. Энергетически наиболее выгодная конфигурация обнаруживается после разгрузки от 2% сжатия. Значительное увеличение

потенциальной энергии после разгрузки наблюдается только после начала дислокационной активности при сжатии более 3,5%.

Полный объем расчетной ячейки уменьшается до 4% сжатия, а затем немного увеличивается, как показано на рисунке 5.2 б. Такое увеличение объема после 4% сжатия подтверждается появлением крошечных трещин, которые можно наблюдать даже визуально при анализе структуры. Стоит отметить, что полный объем после разгрузки в зависимости от приложенной деформации ведет себя аналогично полной потенциальной энергии и имеет минимум при разгрузке от 2% сжатия.

Детальный анализ атомных структур выявил три различных типа поведения частичных дислокаций при разгрузке нанокристаллического образца.

- Несколько эмбрионов и уже прошедших в зерна частичных дислокаций, которые при нагрузке не были полностью поглощены границами, при разгрузке начинают скользить назад в область, где они изначально зародились.
- 2) Замыкающие частичные дислокации зарождаются на границах и скользят через тело зерен. Место зарождения головной частичной дислокации не совпадает с тем местом, где после этого происходит зарождение замыкающей дислокации. Скольжение этой замыкающей дислокации связано с преодолением точек закрепления, расположенных на границах соседних зерен. Сделанные наблюдения аналогичны тем, о которых сообщалось в работе [107] при исследовании нанокристаллического алюминия.
- Иногда никаких видимых изменений во взаимном расположении частичных дислокаций не наблюдалось.

5.3 Повторное одноосное нагружение вдоль различных направлений

На рисунке 5.3 показана кривая напряжение-деформация (красная сплошная линия) для образца нанокристаллического палладия, подвергнутого деформации

сжатия в направлении оси x. Точки на этой кривой показывают 3%, 4% и 5% деформации сжатия, из которых была выполнена последующая разгрузка. Красные пунктирные линии обозначают кривые разгрузки. Повторное одноосное сжатие в направлении оси x приводит с разумной точностью к тем же уровням напряжения, что и при первоначальной нагрузке. Соответствующие кривые повторной нагрузки изображены зелеными, синими и фиолетовыми линиями на рисунке 5.3.



Рисунок 5.3 – Кривые напряжение-деформация для одноосной деформации вдоль оси *x*. Красная сплошная линия показывает кривую напряжениедеформация при одноосном сжатии вдоль оси *x*. Кривые разгрузки отображаются красными пунктирными линиями. Точки на абсциссе указывают значения остаточной деформации

Тщательный анализ показывает, что поведение петель гистерезиса при нагрузке-разгрузке не характерно для крупнозернистых металлов. Во-первых, наблюдается рост гистерезиса кривых нагрузки-разгрузки, который может быть признаком накопления внутренних напряжений, как была указано в работе [130]. Во-вторых, модули Юнга $E_{x(\varepsilon)x}$ при повторном сжатии вдоль оси x существенно

больше по сравнению с начальным модулем, показанным на рисунке 5.4 а. Модуль Юнга изменяется в зависимости от величины деформации, из которой была выполнена разгрузка. Максимум $E_{x1.5x} = 168$ ГПа достигается при повторной нагрузке после разгрузки от деформации 1,5%. После этого модуль Юнга вдоль направления *x* снова уменьшается до 161 ГПа при деформации 4% и затем остается почти постоянным.

На рисунке 5.4 б показан коэффициент Пуассона ε_x^{tot} как функция полной деформации вдоль направления x до первой разгрузки. Здесь v_{ij} – это коэффициент Пуассона, который соответствует расширению в направлении j, когда сжатие 1% применяется в направлении i; верхний индекс обозначает историю нагрузки образца. Заметных изменений в поведении $v_{xy}^{x(\varepsilon)x}$ и $v_{xz}^{x(\varepsilon)x}$ не происходит, независимо от того, от какой деформации была выполнена разгрузка.



Рисунок 5.4 – (а) Модуль Юнга и (б) коэффициент Пуассона вдоль различных путей нагружения как функция полной деформации перед первой разгрузкой. Горизонтальная пунктирная линия показывает величину *E_x* на (а) и $v_{xz}^{\ x}$ и $v_{xy}^{\ x}$ на (б) для сравнения



Рисунок 5.5 – Кривые напряжение-деформация для одноосной деформации вдоль оси *y*. Красная сплошная линия показывает кривую напряжениедеформация при одноосном сжатии образца нанокристаллического палладия вдоль оси *y*. Точка на оси абсцисс указывает значение остаточной деформации

Если повторная деформация после разгрузки происходит вдоль оси у, перпендикулярной оси первичного деформирования, то наблюдается совсем поведение. Кривые напряжение-деформация другое для случая ЭТОГО представлены на рисунке 5.5. Красной сплошной линией показана кривая напряжение-деформация вдоль оси у. Зеленые, синие и фиолетовые линии показывают вдоль образцов, одноосное сжатие оси V разгруженных соответственно от 3%, 4% и 5% сжатия вдоль оси х. Увеличение предварительной деформации в направлении х приводит к уменьшению модуля упругости при повторной нагрузке в направлении у. На рисунке 5.4 а показаны также модули Юнга $E_{x(c)v}$. Их величина практически не изменяется до 1,5% сжатия, а затем линейно уменьшаться. Например, после 6% предварительного начинает

растяжения вдоль оси x модуль Юнга $E_{x6y} = 119$ Гпа, что на 25% ниже, чем значение модуля Юнга E_{x6x} .

Совершенно иное поведение коэффициента Пуассона наблюдается в образцах, подвергнутых повторному деформированию вдоль оси *y* (см. рисунок 5.4 б). Значения $v_{yx}^{x(\varepsilon)y}$ и $v_{yz}^{x(\varepsilon)y}$ существенно не изменяются вплоть до 1,5% сжатия. После чего они начинают вести себя ровно противоположным образом, а именно $v_{yx}^{x(\varepsilon)y}$ заметно увеличивается, в то время как $v_{yz}^{x(\varepsilon)y}$ уменьшается.

Удивительно, но даже такая большая анизотропия модуля Юнга оказывается обратимой. Разгрузка образца, который был повторно нагружен вдоль оси *y* до деформации сжатия 5%, дает новую начальную конфигурацию для второго повторного сжатия вдоль осей *x* или *y* (показаны коричневой и светлосиней линиями на рисунке 5.5). Соответствующие значения модуля Юнга оказываются в этом случае равными $E_{x5y5y} = 163$ ГПа и $E_{x5y5x} = 129$ ГПа (см. рисунок 5.4 а). Следует обратить внимание, что образец Pd-*x*5*y*5*u*, повторно нагружаемый вдоль оси *z*, демонстрирует модуль упругости $E_{x5y5z} = 129$ ГПа, который в точности равен E_{x5y5x} (см. рисунок 5.4 а). Отметим, что, независимо от предыстории деформирования исследуемого образца, максимальное напряжение, которое может быть достигнуто, составляет порядка 5 ГПа.

Выдержка образцов в течение некоторого времени проводилась для выяснения влияния релаксационных процессов, связанных с межзеренными процессами аккомодации. Для этого образцы, одноосно деформированные до 1%, 3% и 5% сжатия, удерживались при фиксированной длине вдоль оси x в течение 500 пс, в то время как вдоль двух других осей напряжения сохранялись равными нулю, то есть размеры ячейки вдоль них могли свободно меняться. После этого образцы разгружались со скоростью 10^8 c^{-1} , а затем сразу же снова сжимались вдоль осей x и y. Оказалось, что заметных изменений модулей Юнга в обоих направлениях по сравнению с соответствующими образцами без релаксации напряжений не обнаруживается. Однако при этом наблюдается значительное увеличение остаточной деформации по сравнению с немедленно разгруженными образцами, как показано на рисунке 5.1 в. Кроме того, чем больше деформация, тем больше разница между значениями остаточной деформации за тот же период времени.

Вместо релаксации напряжения перед разгрузкой, можно также сначала разгрузить образец, а затем провести релаксацию. Образец, разгруженный из 5% сжатия, выдерживался при постоянной деформации, затем подвергался последующему одноосному растяжению вдоль осей х и Релаксация *v*. проводилась при фиксированной длине вдоль оси х при нулевых напряжениях вдоль осей у и z для последующей деформации вдоль оси x. Аналогично, для деформации вдоль оси релаксация напряжений осуществлялась V при фиксированной длине вдоль оси у при нулевых напряжениях вдоль осей х и z. Зависимость модулей Юнга $E_{x5uSR(yz)x}$ и $E_{x5uSR(xz)y}$ от времени релаксации напряжений показана на рисунке 5.6 а.



Рисунок 5.6 – (а) Модули Юнга $E_{x5uSR(yz)x}$ и $E_{x5uSR(xz)y}$ в зависимости от времени релаксации напряжений. Горизонтальная пунктирная линия показывает величину E_x . (б) $\Delta E = -(E_{x5uSR(xz)y} - E_x)$ как функция времени релаксации напряжений. Пунктирная линия результат аппроксимации при помощи выражения (5.1)

Разность между модулями упругости в исходном образце и образце после разгрузки практически полностью исчезает после релаксации напряжений в течение 500 пс. Значение $E_{x5uSR(yz)x}$ за 100 пс уменьшается до исходного значения, в то время как $E_{x5uSR(xz)y}$ постепенно восстанавливается в течение 500 пс при релаксации напряжений. Зависимость ΔE от времени релаксации, изображенную на рисунке 5.6 б, можно аппроксимировать степенной функцией:

$$\Delta E(t) = \frac{\Delta E_0}{\frac{t}{\tau} + 1},\tag{5.1}$$

где характерное время релаксации $\tau = 72$ пс; $\Delta E_0 = 30,7$ ГПа в начальный момент времени.

Для проверки влияния скорости деформации на наблюдаемую упругую анизотропию, было проведено два расчета со меньшей скоростью деформации равной 10^7 c^{-1} . А именно, образцы Pd-x1u и Pd-x5u, предварительно деформированные со скоростью деформации 10^8 c^{-1} , были деформированы при скорости 10^7 c^{-1} соответственно вдоль осей x и y. Модули упругости в этом случае оказались равными $E_{x1ux} = 162 \Gamma\Pi a$ и $E_{x5uy} = 127 \Gamma\Pi a$, что практически совпадает с соответствующими значениями, полученными для более высокой скорости деформации 10^8 c^{-1} . На рисунке 5.4 а видно, что нет существенных различий между модулями Юнга при скоростях деформации $10^7 \text{ u} 10^8 \text{ c}^{-1}$.

Наблюдаемая зависимость модуля Юнга от скорости деформации, повидимому, является эффектом, связанным с использованием молекулярнодинамического подхода. При уменьшении скорости деформации от 10^9 до 10^8 с⁻¹ модуль Юнга образца уменьшился на 6 ГПа; дальнейшее уменьшение скорости деформации от 10^8 до 10^7 с⁻¹ приводит уже к уменьшению на 4 ГПа. Подобное изменение модуля упругости в зависимости от скорости деформации было обнаружено также в работе [168], где трехмерный нанокристаллический образец алюминия подвергался одноосному растяжению. Такая зависимость упругих свойств нанокристаллического палладия от скорости деформации при моделировании методами молекулярной динамики указывает на действие некоторых процессов структурной релаксации. Экспериментальные исследования, проведенные на электроосажденных нанокристаллических никелевых [169] и тонких нанопленках золота [170], не показывают какой-либо зависимости модуля упругости от скорости деформации. Ввиду того, что скорости деформации при использовании методов молекулярной динамики более чем на семь порядков превышают обычные экспериментальные значения, моделирование позволяет провести проверку различных релаксационных процессов, происходящих в масштабах пико и наносекунд.

Зависимость модуля Юнга от скорости деформации, наличие остаточной деформации даже после разгрузки из упругой области, а также уменьшение общей потенциальной энергии после разгрузки (по сравнению с недеформированным состоянием) являются признаками того, что, во-первых, изначально образец не был полностью релаксирован до абсолютного минимума энергии и, во-вторых, после любой нагрузки в структуре начинают происходить релаксационные процессы. Первый случай характерен для свежеприготовленных нанокристаллических металлов, где границы зерен обычно находятся в метастабильном неравновесном состоянии. При деформации наблюдалось значительное количество случаев скольжения по границам зерен, связанных с неоднородными смещениями в зернах. В исследуемом образце, который имеет случайные ориентации зерен, сгенерированные с использованием полиэдров Вороного, большинство границ зерен характеризуются неоптимизированными жесткими сдвигами. Оказалось, что даже продолжительная молекулярнодинамическая выдержка при постоянной температуре полностью не устраняет такое неравновесное состояние границ зерен, характеризующееся повышенной зернограничной энергией. Причины этого подробно разобраны в разделе 3.1 настоящей диссертации. С другой стороны, механическая нагрузка может привести к смещению границ и снижению их энергии, что связано С оптимизацией таких жестких сдвигов. Однако, после разгрузки может оказаться

165

так, что некоторые границы находятся в энергетически более выгодных положениях, что, следовательно, приводит к уменьшению полной энергии системы, но даже при этом продолжает происходить дальнейшая релаксация локально-неоднородных напряжений. Это также отражается в наличие остаточной пластической деформации, которая имеет место после разгрузки даже из "чисто" упругой области.

Разгрузка с меньшей скоростью деформации 10⁷ с⁻¹ приводит к бо́льшим остаточным деформациям по сравнению с более высокими скоростями деформации. Данный факт говорит о том, что существуют зависящие от времени процессы структурной релаксации, которые происходят любой после механической нагрузки. Это можно рассматривать как следствие неоднородной структуры нанокристаллических материалов. Внутри границ зерен существует широкий спектр атомных конфигураций, которые состоят, например, из локально сжатых и растянутых областей и удерживают, таким образом, друг друга в равновесии. Любая приложенная извне нагрузка может послужить спусковым крючком для перестройки некоторых метастабильных конфигураций, что приведет к внутреннему перераспределению нагрузки в образце. Разгрузка из такого состояния может также привести к нестабильности других областей в границах зерен. Ключевой вопрос заключается в том, при каких размерах и в течение какого времени происходят такие процессы.

На рисунке 5.7 показано распределение избыточного атомного объема в образце нанокристаллического палладия в разных состояниях. Для сравнения показано сечения xy одной и той же области. Свободный объем более или менее равномерно распределен по границам зерен в недеформированном образце (рисунок 5.7 а). Сжатие вдоль оси x приводит к уменьшению (увеличению) свободного объема на границах зерен, перпендикулярных (параллельных) направлению приложенной деформации (рисунок 5.7 б). Последующая разгрузка приводит к частичному возврату свободного объема к его первоначальному равномерному распределению. Однако, границы, плоскость которых параллельна

направлению приложенной деформации, все еще имеют бо́льший свободный объем, чем те, плоскость которых перпендикулярна направлению деформации, как показано на рисунке 5.7 в. Это особенно отчетливо видно для границ 1 и 2. Такой эффект миграции избыточного свободного объема не настолько сильно выражен, например, для границы 3, которая наклонена по отношению к оси деформации.



Рисунок 5.7 – Иллюстрация миграции избыточного свободного объема в нанокристаллических структурах. Сечения вдоль плоскости *ху* одной и той же области образца показана в разных состояниях: (а) до деформации, (б) при 5% сжатия, (в) и после разгрузки из 5% сжатия. Атомы окрашены в соответствии

с объемом соответствующей ячейки Вороного. Трехмерное построение Вороного было выполнено согласно методу предложенному в работе [171]

Как было показано выше, повторное нагружение образца в направлении предыдущей деформации приводит к увеличению модуля Юнга, в то время как повторное нагружение в перпендикулярном направлении приводит к уменьшению модуля упругости. Величина увеличения или уменьшения модуля Юнга зависит от величины деформации, из которой была выполнена разгрузка (см. рисунок 5.4 а). Из научной литературы до настоящего времени не известны какие-либо попытки экспериментально измерить такое поведение упругих модулей в нанокристаллических материалах, однако, следует отметить, что структурная анизотропия в упругом режиме была обнаружена в металлических стеклах при одноосном растяжении и одноосном сжатии как экспериментально [172, 173], так и с помощью молекулярно-динамического моделирования [174].

Наблюдения за миграцией свободного объема позволяют сформулировать очень простую структурную модель, которая может объяснить такие изменения модуля Юнга. В этой модели предполагается, что дефицит плотности образца, который на 3,4% ниже плотности монокристалла, распределен по границам зерен и тройным стыкам. Тогда одно зерно в нанокристаллическом образце может быть схематически рассмотрено, как это показано на рисунке 5.8. Количество избыточного объема в образце не является недостатком предлагаемой модели, но является неотъемлемым свойством нанокристаллических металлов со случайной ориентацией зерен [133, 166].

Если предположить, что избыточный свободный объем до деформации приблизительно равномерно распределен по всем границам, как в границах аморфного зерна, то сжатие вдоль оси х вызывает сжимающие напряжения на границах, перпендикулярных направлению приложенной деформации И растягивающие напряжения в границах параллельных направлению приложенной деформации. Если избыточный объем может частично мигрировать, что является вполне правомерным предположением, то это приводит к миграции свободного объема из сжатых областей в области растяжения, как показано стрелками внутри зерна на рисунке 5.8 б. В результате горизонтальные границы будут собирать большее "количество" избыточного свободного объема по сравнению с вертикальными границами зерен. Последующая разгрузка может привести к частичному возврату свободного объема из границ, параллельных направлению деформации, к границам перпендикулярным ему (см. рисунок 5.8 в). По сравнению с начальной конфигурацией образец теперь содержит границы зерен с различными атомными плотностями, то есть параллельные и перпендикулярные направлению предварительного сжатия. В этом случае вполне естественно предположить, что менее плотные границы, с бо́льшим свободным объемом, также имеют более низкие модули упругости.

Все сделанные при моделировании наблюдения можно сравнить с эффективной миграцией избыточного объема в границах зерен, которые ведут себя как в металлических стеклах. Сжатие и вязкая деформация границ, конечно, должны приводить к постоянной пластической деформации, а также к структурным отличиям между ориентированными по-разному границами зерен. Релаксация должна перераспределить избыточный объем, но не может обратить деформацию. Полная обратимость модуля упругости, наблюдаемая во время моделирования путем изменения направления приложенной деформации, а также путем релаксации напряжений, может быть объяснена с помощью модели, основанной на миграции избыточного свободного объема в границах зерен.



Рисунок 5.8 – Схема, иллюстрирующая миграцию избыточного свободного объема на границах зерен нанокристаллических материалов в зависимости от направления приложенной деформации. Упругие свойства в направлении предыдущего сжатия (а-в), как ожидается, будут выше, чем в перпендикулярном к нему направлении. Сжатие в перпендикулярном направлении (г-е) может обратить такие изменения упругих свойств

Поведение коэффициентов Пуассона, показанных на рисунке 5.4 б, также согласуется с предложенной выше моделью миграции избыточного свободного объема. Коэффициенты Пуассона $v_{xy}^{x(\varepsilon)x}$ и $v_{xz}^{x(\varepsilon)x}$ остаются неизменными даже при довольно большом предварительном сжатии 6%, поскольку после при нагрузке вдоль оси x избыточный свободный объем на границах зерен распределяется приблизительно равномерно в направлениях y и z. Избыток или недостаток избыточного свободного объема на границах зерен приводит к высокой или низкой сжимаемости и, как следствие, соответственно, к низким или высоким коэффициентам Пуассона $v_{yz}^{x(\varepsilon)y}$ и $v_{yx}^{x(\varepsilon)y}$ при повторном растяжении вдоль оси y.

Восстановление модуля Юнга происходит постепенно при релаксации напряжений, как показано на рисунке 5.6. Постоянная времени в выражении (5.1) для восстановления модуля упругости указывает на наличие происходящих за короткое время релаксационных процессов. Константа релаксации $\tau = 72$ пс и связанный с этим относительный перенос на большие расстояния указывают на локальные сдвиги по границам зерен. Такая локализованная деформация сдвига, как было подробно исследовано в главе 4 настоящей диссертации [175], дает основной вклад в пластическую деформацию нанокристаллического палладия.

Альтернативный сценарий, основанный на атомном диффузионном переносе свободного объема, оказывается слишком медленным и не подходящим для объяснения процессом. Для оценки используем выражение для ползучести Кобла $\dot{\varepsilon} = 148\delta D_b \sigma \Omega/k_B T d^3$ из работы [176], где скорость деформации $\dot{\varepsilon} = \varepsilon/t_c$ и напряжение в упругой области $\sigma = E\varepsilon$, тогда легко получить характерное время для ползучести, контролируемой зернограничной диффузией:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{k_B T d^3}{148 \delta D_b \Omega E},\tag{5.2}$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, d – размер зерна, δD_b – ширина диффузионной границы, умноженная на коэффициент зернограничной самодиффузии, Ω – атомный объем, а E – модуль Юнга. Предполагая диффузионные константы для палладия $\delta D_{b0} = 5 \times 10^{-15} \text{ м}^3 \text{c}^{-1}$, $Q_b = 143 \text{ кДж моль}^{-1} [177]$ и $\Omega = 1.48 \times 10^{-29} \text{ м}^3$, можно получить характерное время релаксации $t_c = 2 \times 10^{10}$ с. Как видно, значение t_c на много порядков превышает характерное время $\tau = 72$ пс, полученное выше в выражении (5.1) при аппроксимации зависимости изменения модуля Юнга от времени релаксации напряжений, что говорит о том, что такая релаксация в классическом смысле не контролируются диффузионными процессами. Таким образом, можно заключить, что релаксация модуля Юнга в таком пикосекундном временном интервале может играть существенную роль в высокочастотных устройствах, работающих в гигагерцевых режимах.

5.4 Влияние внутренних напряжений на деформационное поведение наноструктурного металла

Границы зерна в неравновесном состоянии характеризуются избыточным свободным объемом по сравнению с равновесным состоянием [178, 179]. Этот избыточный объем связан, в частности, с пористостью, которая всегда присутствует в нанокристаллических материалах [133, 166, 180, 181]. Наличие избыточного свободного объема на границах зерен приводит к увеличению энергии и нарушению периодичности структуры. Это, в свою очередь, напрямую оказывает влияние на различные структурные и механические свойства [166, 182-184], диффузионную кинетику переноса атомов [185], обусловленную значительной объемной долей атомов в границах зерен и тройных стыках в нанокристаллических материалах [186].

Отжиг при умеренных температурах может влиять на деформационное поведение нанокристаллических металлов, вызывая повышение их предела текучести [187-190]. Одной из причин такого явления упрочнения отжигом является переход границ зерен в более равновесное состояние. Вследствие этого границы зерен становятся более непроницаемыми для решеточных дислокаций и более устойчивыми к зернограничному проскальзыванию, что в итоге приводит к упрочнению материала [187, 188, 191]. Нанокристаллические материалы, полученные различными методами, могут иметь различные типы неравновесной структуры границ зерен и, вследствие этого, различное деформационное поведение при одних и тех же размерах зерен.

Развитие методов молекулярной динамики открыло большие возможности для моделирования различных видов неравновесных зернограничных структур. Авторы в работе [66] ввели дополнительный структурный беспорядок путем случайного смещения атомов границ зерен от их положений равновесия. Такер и Макдауэлл [192] построили неравновесные границы зерен, удаляя случайно выбранные атомы из границ, вводя, таким образом, избыточный свободный объем в первоначально равновесные границы зерен. Очевидно, что оба эти вида неравновесности вызывают только короткодействующие внутренние напряжения, релаксация которых может осуществляться путем локальных атомных перестроек. Назаров и Мурзаев [193, 194] предложили метод построения содержащих внесенные неравновесных границ зерен, в границы зерен решеточные дислокации. Это другой "истинный" вид неравновесного состояния, который характеризуется дальнодействующими полями упругих напряжений и может релаксировать только либо диффузным переползанием внесенных дислокаций, либо их эмиссией в тело зерна, то есть процессами, происходящими в масштабах зерен. Как было установлено, неравновесное состояние границ зерен может существенно влиять на деформационное поведение нанокристаллических материалов [66, 191, 192].

В настоящем разделе проводится исследование влияния внутренних напряжений на деформационное поведение нанокристаллического палладия. В отличие от предыдущих работ, никаких искусственных изменений в структуре межзеренных границ, связанных с введением дополнительного структурного беспорядка, удалением атомов из границ или решеточными дислокациями не делалось. Вместо этого другой уровень внутренних напряжений естественным образом достигался путем проведения релаксации напряжений из предварительно деформированного состояния.

172

Изначально образец сжимался до 3%, а затем выполнялась процедура релаксации напряжений, то есть размеры расчетной ячейке поддерживались неизменными вдоль оси x, но могли свободно меняться вдоль осей y и z. Такая релаксация внутренних напряжений проводилась в течение 500 пс. Были выбраны два образца, релаксированные в течение 50 и 500 пс, и далее подвергнуты одноосному сжатию вдоль оси x с постоянной скоростью деформации 10^8 с⁻¹.

Объем Вороного для каждого атома рассчитывался с помощью стандартной утилиты для программы IMD [195]. После этого "истинный" тензор напряжений (в данном случае только σ_{xx} компонента) вычислялся по стандартной процедуре путем деления исходного тензора напряжений (то есть атомного объема, умноженного на атомное напряжение) каждого атома на объем его ячейки Вороного.

Кривая напряжение-деформация для нанокристаллического палладия показана на рисунке 5.9. Структура, соответствующая 3% сжатия (обозначена как Pd-3%), была взята и подвергнута релаксации напряжений в течение 50 (обозначена как Pd-3%-50, точка A на рисунке 5.10) и 500 пс (Pd-3%-500, точка B на рисунке 5.10). Кривая релаксации как функция времени показана на рисунке 5.10. Как видно, значительное снижение напряжения происходит в течение первых 50 пс, после чего скорость релаксации значительно уменьшается. Например, уменьшение внутренних напряжений в течение первых 50 пс примерно такое же, как и в течение последующих 450 пс. Этот факт свидетельствует о наличии как быстрой, так и медленной стадии в процессе релаксации внутренних напряжений.

Образцы Pd-3%-50 и Pd-3%-500 затем деформировались в тех же условиях, что и Pd-3% вдоль оси *х*. Кривые напряжение-деформация для этих образцов показаны на рисунке 5.10. Хорошо видно, что предельная прочность релаксированных образцов Pd-3%-50 и Pd-3%-500 выше по сравнению с таковой для образца без релаксации Pd-3%. Оказалось, что увеличение времени

173

релаксации приводит к увеличению предела прочности. Последний равен 4,95 ГПа для Pd-3% и соответственно 4,99 и 5,07 ГПа для Pd-3%-50 и Pd-3%-500.



Рисунок 5.9 – Кривые напряжение-деформация для одноосного сжатия: точка М – соответствует 3% сжатия (образец Pd-3%); точки А и В соответствуют релаксации напряжений в течение 50 и 500 пс (образцы Pd-3% -50 и Pd-3% -500 соответственно). На вставке показан увеличенный фрагмент кривой напряжение-деформация

Чтобы отделить вклад от границ и тел зерен, статистические распределения атомных напряжений и объемов Вороного на атом рассчитывались отдельно для атомов с координационным числом 12, которые принадлежат телу зерен в ГЦКрешетке и для всех других атомов с координационными числами отличными от 12. Поскольку находящимися В границах зерен. В исследуемой нанокристаллической структуре палладия число зародышей частичных дислокаций, сцепленных с границами зерен, невелико (подробнее см. главу 4), их вкладом в распределение атомных напряжений можно пренебречь.



Рисунок 5.10 – Зависимость напряжения вдоль направления сжатия *x* от времени

На рисунке 5.11 а показано статистическое распределение атомных напряжений в направлении приложенной деформации для всех исследованных нанокристаллических структур. Как видно, распределения для всех атомов и атомов с координационным числом 12 очень похожи. Это связано с тем, что в структуре большинство атомов ($\approx 80\%$) расположены в теле зерен, а атомы на границах составляют всего около 20% от общего числа атомов. Максимум распределения (-0.6 ГПа для недеформированного состояния) слегка смещен влево по отношению к нулю, что свидетельствует о том, что изначально и зерна, и границы испытывают напряжения растяжения, то есть находятся в неравновесном состоянии. Значительное смещение пиков для 12 и не 12-координированных атомов происходит при 3% сжатия. Уменьшение высоты и уширение кривых образца Рd-3% распределения отчетливо видны для по сравнению С недеформированным состоянием. Как и ожидалось, после релаксации напряжений пики смещаются в сторону пика, соответствующего исходной структуре. Пик для Pd-3%-500 расположен левее, что подчеркивает факт более глубокой релаксации атомных напряжений как внутри зерен, так и по границам зерен.



Рисунок 5.11 – Статистические распределения (а) атомных напряжений вдоль оси деформации *x* и (б) объема Вороного на атом во всех исследованных нанокристаллических структурах, рассчитанные для всех атомов в расчетной ячейке, а затем отдельно для атомов с координационным числом 12 (связанных с телом зерен) и для атомов с координационным числом отличным от 12 (границы зерен). Для сравнения приведены также соответствующие распределения в исходном недеформированном состоянии. Ось ординат показывает количество атомов в определенном интервале энергий, отнесенное к общему количеству атомов в расчетной ячейке. Вертикальные пунктирные линии показывают нулевые атомные напряжения на (а) и максимум в распределении атомного объема для всех атомов в недеформированном состоянии на (б)

176

Распределения атомных напряжений для атомов с координационным числом отличным от 12 значительно шире, что подтверждает тот факт, что в общем случае атомные напряжения зернограничных атомов лежат в более широком интервале, чем внутри зерен. Пик кривой распределения для недеформированного состояния находится в точке (-2,4) ГПа, то есть атомы на границах зерен испытывают более высокие напряжения растяжения, чем атомы внутри зерен. Тем не менее, такие более высокие напряжения атомов в границах не оказывают заметного влияния на сдвиг пика распределения для всех атомов, который находится в том же положении, что и пик для не 12-координированных атомов, то есть (-0,6) ГПа. Стоит отметить, что положения пиков распределения для деформированных и затем релаксированных образцов Pd-3%, Pd-3%-50 и Pd-3%-500 близки к 0 ГПа, что свидетельствует о значительном снижении внутренних атомных напряжений на границах зерен по сравнению с исходным недеформированным состоянием.

Статистические распределения объема Вороного, приходящегося на атом, представлены на рисунке 5.11 б. Объем, соответствующий максимуму распределения до деформации исследуемого нанокристаллического палладия, равен 14,97 Å³. Следует обратить внимание, что это значение не соответствует равновесному объему, характерному для идеальной решетки, поскольку, как уже упоминалось, границы зерен находятся в неравновесном состоянии. Очевидно, что одноосное сжатие приводит к уменьшению атомного объема и смещению всех пиков в сторону более низких значений. Как и в случае атомных напряжений, распределения для всех атомов и атомов с координационным числом 12 очень похожи, в то время как пики для не 12-координированных атомов имеют неправильную форму с длинным хвостом в области больших атомных объемов. Это характерно для атомов с низкими координационными числами, расположенных на линиях тройных стыков, то есть областей, содержащих меньше структурного порядка и обладающих повышенным свободным объемом по сравнению с границами зерен. Кроме того, более широкие распределения для не

177

12-координированных атомов указывают на наличие широкого спектра границ зерен, характеризующихся различными коэффициентами упаковки атомов и, как следствие, различными значениями свободного объема. Пик для зернограничных атомов в недеформированном состоянии находится в точке 15,70 Å³, что, очевидно, выше, чем для тела зерен. Уменьшение высоты пика с одновременным его уширением во время релаксации напряжений происходит за счет миграции атомного объема, механизм которого был описан выше в главе 4. Следует отметить, что соответствующие сдвиги пиков для зернограничных атомов больше, чем для атомов с координационным числом 12. Последний факт говорит о том, что при пластической деформации атомный объем в границах зерен более значительно, что опять меняется же указывает на активность зернограничных процессов. Релаксация напряжений вызывает более заметную релаксацию избыточного атомного объема внутри границ зерен и, как следствие, переход в более равновесное состояние.

Величины предельной прочности для образцов Pd-3%, Pd-3%-50 и Pd-3%-500, значения, полученные экспериментальные превышают для ультрамелкозернистого палладия, полученного методом кручения под высоким давлением (≈0,76 ГПа [196]). Это можно связать с типичным недостатком молекулярной динамики, в первую очередь связанным с использованием гораздо более высоких скоростей деформации по сравнению с экспериментальными значениями. Тем не менее, скорость деформации 10⁸ с⁻¹, выбранную для моделирования, можно считать оптимальной. Как было показано выше, уменьшение скорости деформации на один порядок от 10⁸ до 10⁷ с⁻¹ несколько снижает предел прочности с 5,0 до 4,6 ГПа и не приводит к значительному изменению механизмов деформации. Подобные результаты были получены ранее другими авторами для нанокристаллической меди [57, 197] и алюминия [198] с методов молекулярной динамики. Дальнейшее снижение использованием скорости деформации до 10⁶ с⁻¹ и ниже связано со значительным увеличением расчетного времени и поэтому пока не исследовалось.

Обнаруженный эффект увеличения предела прочности при увеличении времени релаксации напряжений можно объяснить следующим образом. Предыдущие исследования [57, 175] показали, что процессы аккомодации в границах зерен, связанные с зернограничным проскальзыванием, являются пластической основным механизмом деформации нанокристаллических материалов, в то время как вклад дислокационного скольжения в общую пластическую деформацию значительно меньше. Поскольку при релаксации напряжений при комнатной температуре дислокационная активность в зернах не наблюдается, основной вклад связан с релаксацией внутренних напряжений и атомного объема как внутри, так и на границах зерен (см. Рисунки 5.11 а-б). Таким образом, границы зерен переходят в более равновесное состояние, характеризующееся пониженной энергией, в частности, за счет оптимизации жесткого сдвига между соседними зернами [60, 63, 199]. Это означает, что для того, чтобы совершить элементарный акт пластической деформации, то есть сдвиг вдоль их общей границы зерна, необходимо приложить некоторое напряжение. Этот вывод подтверждается также результатами, полученными на основе перколяционной модели [200] и методов молекулярной динамики [191, 192], где было обнаружено, что неравновесная структура границ зерен может существенно влиять на деформационное поведение поликристаллических материалов, вызывая снижение предела текучести и предела прочности. Авторы [201, 202] обнаружили, что повторная нагрузка также влияет на релаксацию зернограничной структуры в нанокристаллических материалах. В результате чего наблюдалось увеличение износостойкости и упрочнение, связанное с перестройками в границах зерен и устранением локальных концентраторов напряжений.

Многочисленные экспериментальные исследования [133, 166, 178-185, 203] показывают, что повышенные атомные напряжения и избыточный объем характерны для неравновесных границ зерен. Как показано на рисунке 5.11, перед деформацией границы зерен слегка растянуты и характеризуются избыточным свободным объемом. Такое неравновесное состояние является характерной

особенностью моделируемых нанокристаллических структур, даже несмотря на высокотемпературный молекулярно-динамический отжиг [66, 204]. Во-первых, при одноосном сжатии происходит значительная релаксация атомных напряжений на границах зерен (см. рисунок 5.11 а). Во-вторых, границы, плоскости которых ориентированы перпендикулярно направлению приложенной деформации, естественным образом испытывают уменьшение свободного объема, как границы, ориентированные вдоль направления В то время сжатия, демонстрируют увеличение свободного объема. На рисунке 5.11 б хорошо видно, что объем ячейки Вороного для не 12-координированных атомов уменьшается при деформации, то есть в выбранном интервале деформации сжатие границ зерен преобладает над растяжением. Последующая релаксация напряжений приводит к уменьшению высоты пика и его расширению, при этом положение пиков остается практически неизменным. Наблюдаемое увеличение предельной прочности может быть напрямую связано с релаксацией атомных напряжений и уменьшением избыточного атомного объема в границах зерен, что означает переход границ в более равновесное состояние и, таким образом, влияет на механическое поведение исследуемого нанокристаллического палладия.

Наличие зависимости предела прочности времени релаксации ОТ напряжений позволяет предположить, что подобные эффекты можно наблюдать при высокочастотной циклической нагрузке наноструктурных материалов. А именно, при определенных частотах, значительно превышающих продолжительность первой стадии быстрой релаксации, может происходить увеличение предельной прочности материала. Представляет интерес изучить это экспериментальным путем. Однако, поскольку экспериментальные значения скоростей деформации на много порядков ниже, чем те, которые обычно используются для атомистического моделирования, следует ожидать, что увеличение предельной прочности увеличением времени с релаксации напряжений будет менее выраженным.
Таким образом, не только наличие пор [205, 206], отжиг при умеренных температурах [187, 188, 191], примеси других элементов [207-211], но также и неравновесное состояние границ зерен, связанное с повышенными внутренними напряжениями и избыточным свободным объемом могут влиять на механическое поведение нанокристаллического палладия при пластической деформации.

5.5 Краткие выводы по главе 5

- 1. Как упругое, так и пластическое поведение образца демонстрируют выраженную зависимость от истории деформации.
- Модуль Юнга значительно увеличивается, если направление и знак предыдущей одноосной деформации совпадают с направлением последующей деформации и уменьшается, если направление предыдущей одноосной деформации перпендикулярно направлению последующего деформирования.
- 3. Изменение модуля Юнга зависит от величины предварительной деформации. Некоторые из этих изменений оказываются обратимыми, например, путем приложения деформации в перпендикулярном направлении или изменения направления деформирования.
- 4. Зависимость от деформации и обратимость модуля Юнга является следствием миграции свободного объема в границах зерна.
- 5. Релаксация модуля Юнга связана с временным интервалом 0,1 нс, и поэтому может играть существенную роль в устройствах, работающих в гигагерцевых режимах.
- 6. Внутренние напряжения, связанные с неравновесными границами зерен, могут привести к изменению поведения при пластической деформации нанокристаллического палладия, а именно к увеличению предела прочности. Релаксация напряжений предварительно деформированной структуры сопровождается релаксацией внутренних напряжений и уменьшением атомного объема как внутри зерен, так и в границах.

 Наблюдаемая предельная прочность нанокристаллического палладия, подвергнутого последующему сжатию в том же направлении, увеличивается с увеличением времени релаксации напряжений.

Глава 6. ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОРИСТОГО НАНОСТРУКТУРНОГО МЕТАЛЛА ПРИ ОДНООСНОМ СЖАТИИ

Метод, которым были получены нанокристаллические материалы, сильно влияет на их микроструктуру и механические свойства [108, 212]. Пористость можно рассматривать как ахиллесову пяту нанокристаллов. Из-за ограниченности методов синтеза наноматериалы, полученные конденсацией из инертного газа, электроосаждением или интенсивной пластической деформацией [109, 133, 166, 181], всегда имеют поры нанометрового размера. Поры могут зарождаться в локальных концентраторах напряжений (границах зерен и тройных стыках) во время пластической деформации и приводить к межзеренному разрушению [108, 213]. Пористость также может возникать в результате облучения материала нейтронами высоких энергий [214].

Экспериментальные [109, 212, 215] и теоретические исследования [57, 216-218] демонстрируют, что наличие пор в структуре оказывает глубокое влияние на механические свойства нанокристаллических материалов и приводит к уменьшению модулей упругости, механической прочности и пластичности при растяжении. Например, наличие в структуре пор может значительно снизить пластичность при растяжении [109].

Используя компьютерное моделирование, Зугич и др. [218] исследовали влияние пористости на упругое поведение как монокристалла, так и бикристалла никеля, содержащего границу кручения Σ =5[100], варьируя как объемную долю, так и диаметр пор. Они показали, что размер пор играет решающую роль в уменьшении модуля Юнга. Шиотц с соавторами [57] провел атомистическое моделирование одноосного растяжения пористого трехмерного образца нанокристаллической меди со средним размером зерен равным 5,2 нм при температуре 300°К. Исследовались различные типы пор: эллипсоидальные поры, отсутствующие зерна и сферические поры, расположенные в границах зерен. Авторы [57] пришли к выводу, что сферические поры оказывают наибольшее влияние на свойства исследуемого материала.

Следует отметить, что в настоящее время отсутствуют количественные экспериментальные данные о преимущественном расположении пор в нанокристаллических материалах. Обычно считается, что поры располагаются в границах зерен и тройных стыках [133]. Однако, поры наблюдались также внутри зерен в нанокристаллах, полученных методом конденсации из инертного газа [181]. В экстремальных условиях, таких как нейтронное облучение, поры, зародившиеся внутри зерен, могут мигрировать к границам соседних зерен [219].

Целью настоящей главы является изучение деформационных механизмов при одноосном сжатии в пористом нанокристаллическом палладии при комнатной температуре с помощью атомистического моделирования. Отдельно исследуется вопрос о влиянии распределения пор в нанокристаллической структуре на ее деформационное поведение. Рассматриваются только изначально сферические поры одного диаметра для каждой структуры.

6.1 Описание модели и методика компьютерного моделирования

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось на том же образце нанокристаллического палладия, приготовленным тем же способом и с использованием того же потенциала межатомного взаимодействия (см. подробное описание методики моделирования в разделе 4.1). Одноосное сжатие проводилось с постоянной скоростью деформации $10^8 \, c^{-1}$ путем непрерывного масштабирования атомных координат и размеров расчетной ячейки вдоль выбранного направления.

Поры в нанокристаллической структуре создавались следующим образом. Случайно выбирался атом *i* с координатами (x_i , y_i , z_i). Все атомы, расположенные в радиусе *r* вокруг этого атома *i*, удалялись из структуры. Это приводило к созданию поры с диаметром d = 2r. Созданные таким образом поры могут располагаться как внутри зерен, так и на границах. Очевидно, что поры,

184

выбранные случайным образом при помощи процедуры описанной выше, могут оказаться рядом друг с другом и соответственно перекрываться. Поэтому пористость v в исследуемом нанокристаллическом образце рассчитывалась по количеству атомов, которые фактически были удалены, то есть рассматривалось отношение $N_{removed} / N_{total}$, где $N_{removed}$ – число удаленных атомов, а N_{total} – полное число атомов в расчетной ячейке.

6.1. Таблица Характеристики исследуемых исходных пористых И нанокристаллических образцов. Здесь *d* – диаметр пор, а *v* – начальная пористость; N – количество созданных пор; t_a – время молекулярнодинамического отжига; р/р_{theo} – относительная плотность образца после процедуры подготовки и до начала деформации, *р_{theo}* – теоретическая плотность монокристалла палладия; v_{res}/v – отношение, показывающее, какой процент пор остается в образце после выдержки при комнатной температуре; Е – модуль Юнга, определяемый по наклону кривой напряжение-деформация в линейной области; σ_f – предел прочности, определяемый как максимум кривой напряжениедеформация.

образец	<i>d</i> , нм	v (%)	N	<i>ta</i> , пс	ρ/ρ_{theo} (%)	v_{res}/v (%)	Е, ГПа	<i>σ_f</i> , ГПа
Pd	0	0	0	10	96.75	_	159.2	4.95
Pd	0	0	0	500	96.90	—	165.4	5.26
Pd_d1v1	1.0	1	1118	500	96.56	35.4	163.5	5.19
Pd_d1v2	1.0	2	2267	500	96.28	32.1	161.3	5.16
Pd_d1v3	1.0	3	3422	500	95.95	32.5	160.2	5.09
Pd_d2.5v1	2.5	1	85	500	96.47	44.3	160.9	5.13
Pd_d2.5v2	2.5	2	171	500	96.16	38.2	162.5	5.09
Pd_d2.5v3	2.5	3	259	500	95.67	42.0	158.5	4.99
Pd_d4v1	4.0	1	21	500	96.34	57.0	162.7	5.07
Pd_d4v2	4.0	2	43	500	95.74	59.0	161.7	4.97
Pd_d4v3	4.0	3	66	500	94.90	67.6	156.8	4.81

Было создано девять образцов с тремя различными начальными пористостями 1%, 2% и 3% и тремя различными диаметрами пор 1.0, 2.5 и 4.0 нм. Все данные представлены в таблице 6.1. Поры диаметром 1.0 нм содержат в среднем 41 вакансии, поры диаметром 2.5 нм – 540 вакансий, самые большие поры диаметром 4.0 нм – 2164 вакансий. Нанокристаллический образец с объемной долей пор 2% и пространственное распределение в нем пор показаны на рисунках 6.1 а-б. Все девять образцов были отожжены в течение 500 пс при температуре 1357°К с использованием термодинамического ансамбля NVT (постоянное число атомов, постоянный объем и температура) и затем приведены в 300°К равновесие изотермической выдержкой В течение 20 пс при С использованием ансамбля NPT (постоянное давление).



Рисунок 6.1 – (а) Нанокристаллический образец палладия Pd_d4v2, содержащий 2% случайно распределенных пор диаметром 4 нм. Для визуализации пор показана только "внутренняя" часть образца.

(б) Пространственное распределение пор в трехмерном образце. Показаны только атомы на поверхности пор, остальные атомы в расчетной ячейке сделаны невидимыми. Видно, что не все поры расположены отдельно друг от друга, некоторые поры перекрываются. Атомы окрашены в соответствии с их координационным числом Часть свободного объема, оставшегося в образце после выдержки при комнатной температуре, который назовем остаточной пористостью и обозначим v_{res} , была оценена, полагая среднюю плотность образца без пор, равной $\rho = M / V$, где M – масса, а V – объем образца. Создание в образце пор, связанное с удалением атомов, естественным образом уменьшает массу до величины M_V . Поскольку после отжига и выдержки при постоянном нулевом внешнем давлении масса образца не изменяется, то плотность окажется равной $\rho_f = M_V / V_f$, где V_f – конечный объем образца после отжига и выдержки. Предполагая, что средняя плотность части нанокристаллической структуры не имеющей пор такая же, как и в беспористом образце, объем, связанный с остаточными порами, можно легко выразить как $V_{res} = V_f - M_V / \rho$. Здесь M_V / ρ – объем "чистого" (без пор) материала в пористом образце. Остаточная пористость тогда может быть вычислена следующим образом

$$\nu_{res} = \frac{\nu_{res}}{\nu_f} = 1 - \frac{N_V}{N} \cdot \frac{V}{V_f},\tag{6.1}$$

где N_V и N – число атомов соответственно в пористых и беспористых образцах.

Программа визуализации OVITO [220] использовалась для классификации атомов в соответствии с их локальной кристаллической структурой [120]. Такое цветовое кодирование облегчает идентификацию сдвоенных плоскостей скольжения и дефектов упаковки в зернах. Используя эту технику классификации, были определены три различных класса атомов: ГЦК атомы (зеленые), ГПУ атомы (красные) и все остальные атомы (синие). Кроме того, программа OVITO также использовалась для идентификации атомных кластеров (зерен). Угол равный 2° был принят в качестве критерия разделения между двумя соседними зернами.

Для простоты в настоящей главе используются следующие обозначения образцов: $Pd_d#v#$, где *d* и *v* соответственно диаметр пор (нм) и начальная пористость (в %). Например, образец, обозначенный как Pd_d4v3 , имел начальную пористость 3% и начальный диаметр сферических пор равный 4.0 нм.

Характеристики всех исследованных нанокристаллических образцов (пористых и не содержащих поры) обобщены в Таблице 6.1.

6.2 Деформационное поведение при одноосном сжатии

Характеристики свежеприготовленных образцов

Беспористые образцы. Отжиг образца без пор проводился при температуре 1357 К в течение 10 и 500 пс. Распределение размеров зерен для этих двух случаев показано на рисунке 6.2 а. Увеличение времени отжига приводит к заметному росту зерен. Значительная миграция границ зерен наблюдается только при температуре отжига и практически отсутствует в процессе выдержки при 300 К. Несколько зерен вырастают до размеров 16-18 нм, и более 10 зерен в структуре сжимаются до диаметров менее 6 нм. Однако средний размер зерен в нанокристаллическом образце после отжига в течение 500 пс практически не изменятся и остается приблизительно равным 11 нм.



Рисунок 6.2 – (а) Распределение зерен по размерам в отожженных в течение различного времени нанокристаллических образцах без пор. (б) Сравнение распределений по размерам зерен в пористых и беспористых образцах

Рисунок 6.3 демонстрирует появление зародышей двойников отжига (один ряд окрашенных в красный цвет ГПУ атомов) в нанокристаллической структуре

без пор, после отжига в течение 500 пс. Аналогичное появление нанодвойников при молекулярно-динамическом моделировании было обнаружено В нанокристаллической меди при повышенных температурах [221, 222]. Как видно на рисунке 6.3 б, двойники отжига часто образуются вблизи тройных стыков и делят зерно на две, в общем случае, неравные части. Поскольку угол разориентировки между двумя субзернами часто оказывается больше чем 2°, который используется в качестве критерия разделения зерен, это создает "новые" мелкие зерна с диаметром D < 6 нм (см. рисунок 6.2 а). Некоторые зерна также сжимаются или полностью исчезают во время отжига, так что общее количество зерен в образце существенным образом не изменяется и находится в интервале от 97 до 104.

На рисунке 6.2 б показан тот факт, что после отжига в течение 500 пс нет существенной разницы между распределением зерен по размерам в образце без пор и образцах с различной пористостью и различным диаметром пор (представлены результаты только для двух образцов Pd_d1v1 и Pd_d4v3). Все нанокристаллические структуры имеют очень похожие распределения по размеру зерен со средним размером равным 11-12 нм.

Пористые образцы. Сравнение нанокристаллических структур палладия (в одном и том же поперечном сечении) в исходном (после геометрического создания пор) и в свежеприготовленном (после процедуры отжига и выдержки) состояниях показано на рисунках 6.4 а-е. Самые маленькие поры с диаметром d = 1 нм исчезают после отжига и последующей выдержки, если они расположены в границах зерен (см. рисунок 6.4 а, б). Это не зависит от величины начальной пористости. Значительная усадка более крупных пор с диметром d > 1 нм также наблюдалась на границах зерен, как хорошо видно на рисунках 6.4 г-д и 6.4 ж-з. Однако большинство этих крупных пор не исчезают полностью. Поры, расположенные на границах зерен, усаживаются намного сильнее во время отжига, в то время как поры внутри зерен показывают очень незначительную усадку. Независимо от диаметра, поры теряют свою начальную сферическую

форму. Некоторые из пор образуют кластеры, содержащие 2-4 поры в образцах с пористостью 2% и 3%. Какой-либо заметной подвижности пор обнаружено не было (см. рисунки 6.4 б, д, з). Поры начинают "чувствовать друг друга" и коалесцировать (слипаться), только в том случае, если они непосредственно соприкасаются. Слияние двух таких пор можно увидеть на рисунках 6.4 г, д. Некоторые поры поглощаются мигрирующими границами (см. рисунки 6.4a, б и д, е). Интересно отметить, что поры служат точками закрепления для мигрирующей границы, и движение границы фактически прекращается если она встречает на пути своего движения пору. После того, как произошла аккомодация пор границей зерна, что, очевидно, происходит значительно быстрее при повышенных температурах, точки закрепления исчезают, и граница может мигрировать дальше. Образование двойников отжига было обнаружено как в образце без пор, так и в пористых структурах независимо от величины начальной пористости (см. рисунки 6.4 а, б, д, е ж, з).



Рисунок 6.3 – (а) Одно и то же поперечное *ху*-сечение отожженных в течение разного времени (а) 10 пс и (б) 500 пс беспористых нанокристаллических образцов. Черный круг на (б) показывает частичную дислокацию Шокли, вызывающую миграцию двойника. Атомы окрашены в соответствии с их локальной кристаллической структурой: ГЦК атомы (зеленый), ГПУ атомы (красный) и все остальные атомы (синий)



Рисунок 6.4 – Одно и то же поперечное сечение пористой структуры палладия: исходные (после создания пор), свежеприготовленные (после отжига в течение 500 пс и выдержки при комнатной температуре) и при

5% сжатия: (а-в) Pd_d1v3; (г-е) Pd_d2.5v3; (ж-и) Pd_d4v3. Поры, обведенные кружками, были поглощены мигрирующей границей зерна.

Атомы окрашены в соответствии с их локальной кристаллической

структурой



Рисунок 6.5 – Относительная плотность свежеприготовленных образцов нанокристаллического палладия как функция начальной пористости.
Горизонтальные пунктирные и штрихпунктирные линии показывают соотношение ρ / ρ_{theo} в беспористых образцах с различным временем отжига (10 и 500 пс). Пунктирные точки, соединенные одноименной линией, демонстрируют теоретические значения относительной плотности соответствующие 1%, 2% и 3% начальной пористости

Относительная плотность свежеприготовленных образцов как функция начальной пористости показана на рисунке 6.5. Хорошо видно, что увеличение времени отжига с 10 до 500 пс приводит к уплотнению беспористого образца и увеличению относительной плотности р / р_{theo} от 96.7 до 96.9%. Последующая выдержка при комнатной температуре отожженных пористых образцов приводит потере свободного объема И еще более значительному увеличению к относительной плотности. Например, если изначально образец Pd d4v3 содержал 3% пор, что соответствует $\rho / \rho_{\text{theo}} = 93.8\%$, то после выдержки пористость 2%, уменьшилась относительная до а плотность достигла значения $\rho / \rho_{\text{theo}} = 94.9\%$ (см. рисунок 6.5). Аккомодация пор меньшего диаметра происходит значительно легче. Это хорошо видно из наклона зависимостей $\rho / \rho_{\text{theo}}(v)$ на рисунке 6.5.



Рисунок 6.6 – Относительная остаточная пористость *v_{res}/v* как функция времени отжига. Образец Pd_d1v3 после отжига выдерживался в течение 20 пс при комнатной температуре. Пунктирными линиями показано логарифмическое фитирование при помощи выражения (6.2)

Рисунок 6.6 показывает временную зависимость относительной остаточной пористости v_{res}/v на примере образца Pd_d1v3 при двух различных температурах отжига: $0.38T_m = 600$ К и $0.85T_m = 1357$ К. Во время начальной стадии отжига (первые 20 пс) при 1357°К образец теряет около 40% от своей начальной пористости. После этого скорость процесса усадки пор постепенно уменьшается. При низкой температуре отжига 600°К пористость снижается только в течение первых 20 пс, а затем остается практически неизменной. Полученная зависимость v_{res}/v от времени отжига была фитирована логарифмической функцией, которая широко используется для фитирования кривых релаксации напряжений:

$$\frac{v_{res}}{v}(t) = \frac{v_{res}}{v}(0) - A \cdot ln\left(1 + \frac{t}{B}\right),\tag{6.2}$$

где $v_{res}/v(0) = 97.9\%$. Относительная остаточная пористость рассчитывалась в отожженных образцах, которые были затем подвергнуты выдержке при комнатной температуре в течение 20 пс. Подгоночные константы в

выражении (6.2) для двух кривых, представленных на рисунке 6.6, равны: A = 8.36%, B = 0.23 пс для T = 1357 К и A = 1.07%, B = 5.63 пс для T = 600 К.

Одноосное сжатие

Механическое поведение нанокристаллического палладия при одноосном сжатии изучалось как для отожженных образцов без пор, так и для девяти пористых образцов со случайно распределенными порами различного диаметра.

Беспористые образцы. Кривые напряжение-деформация для одноосного сжатия для беспористых образцов с различным временем отжига Pd_10 и Pd_500 показаны на рисунке 6.7 а. Более длительный отжиг приводит к упрочнению материала. Модули Юнга соответственно равны 159 ГПа и 165 ГПа, а предел прочности 5 ГПа и 5.3 ГПа для образцов Pd_10 и Pd_500 (см. также таблицу 6.1).

На рисунке 6.9 показана зависимость числа ГПУ атомов от деформации сжатия. Видно, что более длительный отжиг приводит к образованию в зернах двойников отжига, что в свою очередь только незначительно отражается на увеличении общего количества ГПУ атомов в структуре примерно на 0.1%. Однако, стоит отметить, что более длительный предварительный отжиг не приводит к раннему началу активности частичных дислокаций, которая происходит после 3% сжатия.

Пористые образцы. На рисунках 6.7 б-г показаны кривые напряжениедеформация для нанокристаллических образцов с различными диаметрами пор и различной пористостью. Как и следовало ожидать, чем выше пористость, тем мягче материал. На рисунке 6.7 б видно, что самые маленькие поры с диаметром d = 1 нм, по крайней мере, до начальной пористости 3%, не оказывают заметного влияния на механическое поведение образца. Большие поры значительно изменяют механическое поведение, причем эти изменения увеличивается с увеличением диаметра пор (см. рисунки 6.7 в-г).



Рисунок 6.7 – Кривые напряжения-деформации при одноосном сжатии нанокристаллических образцов без пор (а) и образцов с порами разных диаметров: (б) 1 нм, (в) 2.5 нм и (г) 4 нм

195



(B)

Рисунок 6.8 – Модуль Юнга (а), предел прочности (б) и коэффициент Пуассона (в) как функции остаточной пористости нанокристаллических образцов.

Наклонные красная, синяя и коричневая пунктирные линии на (a) соответственно являются экспоненциальным фитированием с использованием выражений (6.3) и (6.4). Синяя и красная сплошные линии на (в) результат фитирования при помощи выражения (6.5)

196

На рисунке 6.8 а представлена зависимость модуля Юнга от остаточной пористости. Модуль Юнга определялся как угол наклона кривой напряжениедеформация к оси абсцисс. Наименьшее уменьшение модуля упругости примерно на 1% по сравнению с беспористым образцом, отожженным в течение 500 пс, наблюдалось для Pd d1v1, а наибольшее снижение на 3% для Pd d4v3.

Влияние пор на предел прочности показано на рисунке 6.8 б. Под пределом прочности здесь понимается максимальное напряжение на кривой напряжениедеформация. Как видно из рисунка 6.8 б, предел прочности уменьшается практически линейно с увеличением пористости. Наибольшее снижение предела прочности (около 9%) обнаруживается для образца Pd *d4v3*.

На рисунке 6.8 в показана зависимость коэффициента Пуассона от остаточной пористости. Были рассчитаны обе компоненты v_{xy} и v_{xz} . Здесь v_{ij} – коэффициент Пуассона, который соответствует расширению в направлении *j*, когда 1% сжатие происходит в направлении *i*. Как видно на рисунке 6.8 в, поры в нанокристаллических структурах не оказывают существенного влияния на коэффициент Пуассона, по крайней мере, для начальной пористости менее 3% и для диаметра, не превышающего 4 нм.

Эволюция числа ГПУ атомов в зависимости от приложенной деформации сжатия показана на рисунке 6.9. Наличие пор в структуре, независимо от их диаметра (d < 4 нм) и объемной доли (v < 3%), не способствует более раннему началу дислокационной активности, которая для всех рассмотренных пористых структур начинается только после 3% сжатия. Однако, после отжига в течение 500 пс в образцах с порами обнаруживается несколько большее число ГПУ атомов по сравнению с беспористым образцом. Доля ГПУ атомов после начала пластической деформации также возрастает быстрее в образцах с порами.

Нанокристаллические структуры палладия с различным диаметром пор показаны на рисунках 6.4 в, е, и в деформированном состоянии (при 5% сжатия) на рисунке 6.4 и. При деформации не наблюдалось значительной миграции границ зерен. Аналогичным образом, не имело место какой-либо миграции пор к границам зерен, и не было зарегистрировано ни одного случая зарождения дислокаций с поверхности пор независимо от их положения – внутри зерен или на границах. Во всех исследованных образцах наблюдается зарождение частичных дислокаций на границах зерен. Эти дислокации затем распространяются через и поглощаются на противоположной границе. Активные зерно системы скольжения в зернах не обладают наивысшим фактором Шмида. Следует отметить, что повышенная дислокационная активность наблюдалась в крупных зернах, где зарождение дислокаций происходит в двух или иногда трех разных (111) плоскостях скольжения. Интересно, что диаметр пор и начальная пористость в образце влияли на дислокационную активность очень локально. Это видно из того факта, что одно и то же зерно в образцах с различной пористостью демонстрировало несколько различную дислокационную активность. Бегущие частичные дислокации часто останавливались порами, причем чем больше диаметр пор, тем сильнее зацепление частичной дислокации.



Рисунок 6.9 – Доля ГПУ атомов в исследованных нанокристаллических образцах в зависимости от приложенной деформации сжатия

Образование локализованных трещин начинается примерно при 5% сжатия на границах зерен, ориентированных приблизительно параллельно направлению приложенной деформации и независимо от величины пористости и диаметра пор, точно так же как в беспористом образце (см. подробности в главе 4).

На более поздних стадиях одноосного сжатия (ε > 5%) нанокристаллического палладия обнаруживаются все виды дислокационной активности, а именно частичные дислокации, полные дислокации и миграция двойниковых границ.

В исследованных нанокристаллических образцах поры распределялись случайным образом. Очевидно, что такое положение пор является несколько искусственным И далеким от равновесия состоянием. Однако, нанокристаллические материалы после процесса приготовления всегда находятся в неравновесном состоянии. Кроме того, в настоящее время отсутствуют экспериментальные данные, в которых были бы подробно представлены характеристики распределения количественные пор зернах для В нанокристаллического палладия. Поэтому для имитации более равновесных условий и для снятия внутренних напряжений, выполнялся "длинный" (в масштабе молекулярной динамики) высокотемпературный предварительный отжиг моделируемых структур.

Отжиг исходных нанокристаллических структур при повышенной температуре (0.85 T_m) всего за 500 пс приводит к значительному росту зерен, который происходит за счет миграции границ зерен как в пористом, так и в свободном от пор нанокристаллическом палладии. На рисунках 6.2-6.4 видно, что некоторые зерна действительно очень сильно растут почти на половину своего диаметра за довольно короткий промежуток времени 500 пс, в то время как для других зерен такого роста не наблюдается. Следует отметить, что такой существенный рост одних зерен и соответственно уменьшение размеров других вполне ожидаем, поскольку исходная структура не выращивалась зерен естественным путем, а была построена искусственно путем заполнения атомами полиэдров Вороного. Следовательно, зеренная структура даже локально не находится в равновесии и, поэтому, может по-прежнему испытывать сравнительно большие движущие силы, которые могут вызывать миграцию как одних зеренных границ, так и силы препятствующие миграции других границ.

В предыдущих молекулярно-динамических исследованиях подобных нанокристаллических структур систематического исследования роста зерен не проводилось, ввиду того, что при моделировании либо времена отжига были слишком короткими (как в главе 4 настоящей диссертации), либо температуры отжига были слишком низкими [119], либо потому, что расчетная ячейка делалась искусственно очень симметричной, где движущие силы могли возникать только из-за различий энергии границ зерен, зависящих от угла разориентировки, как в гексагональных квазидвумерных структурах [223]. Быстрая миграция межзеренных границ, связанная с аномальным ростом зерен, также наблюдалась при in situ отжиге в чистом нанокристаллическом никеле, полученным импульсным лазерным напылением [224].

Несколько удивительным оказался тот факт, что наличие пор в нанокристаллических образцах, по-видимому, не оказывает существенного влияния на общий рост зерен при высокотемпературном отжиге. Однако сделанные выше наблюдения (см. рисунок 6.4) показывают, что поры действительно взаимодействуют с границами зерен, и, в частности, более крупные поры могут зацеплять и тормозить движение мигрирующих границ. С другой стороны, все поры, находящиеся в границах зерен, значительно усаживаются и тем самым привносят свободный объем в границы, что может существенным образом приводить к ускорению диффузионных процессов. Однако роль избыточного свободного объема в миграции границ зерен пока остается до конца не выясненной. По крайней мере, из полученных выше результатов нельзя заключить, что аккомодация свободного объема приводит к усилению миграции границ зерен, так как в образцах с небольшими порами, где происходит наиболее значительная аккомодация свободного объема, этого не

200

наблюдается. Во всяком случае, миграция границ зерен в них происходит даже медленнее, что видно на рисунке 6.2 из несколько более центрированного и менее широкого распределения зерен по размерам.

Аккомодация значительного количества объема, первоначально связанного с порами, происходит во время отжига в течение 500 пс при температуре 0.85 T_m (см. рисунок 6.5). Чем меньше поры, тем больший объем может аккомодироваться за одно и то же время моделирования. Несмотря на то, что только треть самых малых пор диаметром 1 нм находится в непосредственной близости к границам зерен, две трети объема пор теряются при отжиге. Это происходит не из-за усадки пор во внутренней части зерна, а вследствие того, что остальная треть пор оказывается в границах зерен при миграции границ, а затем имеет место их короткого аккомодация В течение довольно промежутка времени. В противоположность к этому, около 75% больших пор диаметром 4 нм находятся в границах зерен, но только треть всего объема этих пор теряется во время отжига. Это можно объяснить тем, что небольшие поры, очевидно, выталкивают свободный объем в границы зерен с гораздо большим капиллярным давлением, связанным с более высокой кривизной поверхности. Процесс диффузии и аккомодации в границах зерен, по-видимому, происходит достаточно быстро, чтобы полностью поглощать маленькие поры за довольно короткий интервал времени 500 пс. Как следствие, в отожженном образце имеются только поры, расположенные внутри зерен. Напротив, более крупные поры являются гораздо менее эффективным источником свободного объема и поэтому выдерживают отжиг в течение 500 пс, даже в том случае, если они располагаются на границах зерен.

Как и ожидалось, процессы аккомодации сильно зависят от температуры (см. рисунок 6.6) и, скорее всего, могут быть отнесены к зернограничной диффузии, которая усиливается при наличии пор как эффективных источников свободного объема или вакансий на границах зерен. Перераспределение избыточного свободного объема на границах зерен в беспористых образцах может эффективно происходить даже при таких низких температурах отжига, как было показано в главе 5. Отметим, что быстрые диффузионные и аккомодационные процессы на границах зерен в нанокристаллическом палладии наблюдались ранее и были истолкованы как источник ползучести Кобла [223].

Несмотря на то, что сравнение полученных выше результатов для нанокристаллического палладия С экспериментом следует проводить С осторожностью, необходимо отметить, что некоторые экспериментальные наблюдения хорошо согласуются с результатами моделирования. Перераспределение свободного объема, а также медленное сжатие и уплотнение наблюдались при комнатной температуре в образцах нанокристаллического палладия, полученных методом конденсации из инертного газа при отсутствии какой-либо внешней нагрузки [30]. Это уменьшение общего избыточного объема авторы связывают с уменьшением общей площади границ из-за роста зерен, а также со структурными перестройками в границах. Кроме того, сделанные авторами [30] наблюдения четко указывают на значительную подвижность атомов в границах зерен при комнатной температуре.

Нанокристаллический материал, полученный методом конденсации из инертного газа, обычно содержит значительный избыточный объем, а также поры, которые часто находятся в границах зерен [109, 133, 181]. Однако аналогия с исследованными выше модельными образцами нанокристаллического палладия является лишь поверхностной, поскольку поры в реальных материалах, скорее всего, заполнены газом и поэтому не могут легко исчезнуть, как это происходит при моделировании.

Образование двойников отжига в исследованных образцах также не является чем-то удивительным. Оно происходит путем зарождения частичных дислокаций в границах зерен и роста двойников посредством испускания других частичных дислокаций. Сделанные наблюдения аналогичны механизму, сформулированному ранее в работе [225], а также результатам, полученным методом молекулярной динамики [221]. Рост двойников при движении отдельных частичных дислокаций показан на рисунке 6.3 б (обведено кружком). Поскольку наблюдаемая плотность двойников отжига в исследованных образцах относительно низкая (в среднем 1 двойник на 10 зерен), то можно заключить, что они не оказывают существенного влияния на механические свойства всего нанокристаллического образца.

Упругие свойства пористых структур ожидаемо отличаются от беспористых. Модуль Юнга значительно уменьшается с увеличением пористости. Результаты моделирования на рисунке 6.8 а хорошо фитируются при помощи соотношения Спригтса [226]:

$$E(v) = E_0 \cdot exp(-\beta v), \tag{6.3}$$

где модуль Юнга *E* уменьшается от некоторого начального значения E_0 по экспоненциальному закону, где в показателе экспоненты стоит пористость *v*, а β – это некоторая константа. Константа фитирования $\beta = 2,8$ очень близка к значению $\beta = 2,4$, полученному ранее в работе [109] для нанокристаллического палладия, приготовленного методом конденсации из инертного газа и подвергнутого растяжению.

Крстич и Эриксон вывели другую зависимость модуля Юнга от объемной доли сферических пор [227]

$$E(v) = \frac{E_0}{1+4v(1-v^2)\phi\pi^{-1}},$$
 где $\phi = \frac{3}{2} \left(\frac{9-5v}{7-5v}\right)$ (6.4)

которая неудовлетворительно фитирует полученные при моделировании данные. Здесь v - коэффициент Пуассона, для которого принято усредненное значение, а именно $v = (v_{xy} + v_{xz}) / 2 \approx 0.37$.

Оказалось, что коэффициент Пуассона почти нечувствителен к пористости, по крайней мере, до объемной доли пор 3%. Такая нечувствительность коэффициента Пуассона к объемной доле пор сферических пор была теоретически обоснована в работе [228], а также подтверждена для монокристалла никеля с помощью молекулярно-динамического моделирования [218]. Однако, при этом изменение формы пор может привести к заметному уменьшению коэффициента Пуассона. Соотношение между коэффициентом Пуассона и пористостью, вызванной сферическими порами, было получено в работе [228]:

$$\nu(v) = \frac{2\nu_0(5\nu_0 - 7) + \nu(5\nu_0 - 3)(\nu_0 + 1)}{2(5\nu_0 - 7) + \nu(15\nu_0 - 13)(\nu_0 + 1)},\tag{6.5}$$

где v₀ – коэффициент Пуассона беспористого материала. Рисунок 6.8 в показывает, что соотношение (6.5) хорошо фитирует полученные выше результаты моделирования.

Присутствие пор в образцах слабо влияет на пластическую деформацию нанокристаллического палладия. Первое зарождение частичных дислокаций и, следовательно, вызванная дислокациями пластичность материала начинается примерно после 3% сжатия во всех исследованных нанокристаллических структурах независимо от пористости. Все дислокации зарождаются на границах зерен или в тройных стыках, и затем проходят через зерно и поглощаются на противоположной границе. Случаев зарождения дислокаций с поверхности пор не наблюдалось. Макроскопическое напряжение, при котором происходит зарождение дислокаций, несколько уменьшается с увеличением пористости, что связано с уменьшением упругой жесткости пористых образцов. Это уменьшение похоже на уменьшение предела прочности, показанного на рисунке 6.8 б. Линейное снижение предела прочности при увеличении пористости связано с облегчением процессов аккомодации в границах зерен, которые, как было установлено, в частности, в главе 4, являются основными механизмами деформации в нанокристаллических материалах. Этот вывод согласуется с предыдущими наблюдениями сделанными в работах [57, 109, 217]. Диаметр пор, по-видимому, не имеет особого значения для пластической деформации, за исключением объемной доли остаточных пор, которая определяет насколько велико уменьшение модуля Юнга и предела прочности.

Поры, находящиеся внутри зерен, действуют как препятствия для движущихся дислокаций, некоторые из которых могут "застревать" на них.

Поскольку это некоррелированные отдельные события, то, по-видимому, такие зацепления дислокаций не имеют дальнейших последствий для пластической деформации пористого материала.

Значительного снижения пластичности отожженных образцов по сравнению с неотожженными, как это было установлено в работе [66], в нанокристаллическом палладии не наблюдалось. Небольшое увеличение предела прочности при отжиге, ранее также наблюдавшееся авторами [222] при молекулярно-динамическом моделировании, хорошо видно на рисунке 6.7 а.

6.3 Влияние распределения пор на деформационное поведение

Как уже указывалось выше в главе 4, вклад аккомодационных процессов в границах зерен в общую деформацию нанокристаллического образца намного превышает вклад дислокаций [57, 114]. Исходя из этого, наличие пор, расположенных преимущественным образом в границах зерен, а также в тройных облегчить четверных зерен, заметно зернограничное И стыках может проскальзывание и, таким образом, привести к изменению деформационного поведения. В данном разделе методом молекулярной динамики анализируется влияние распределения пор на деформационное поведение нанокристаллического палладия.

Поры в нанокристаллической структуре создавались по следующей схеме. Сначала атом *i* выбирался случайным образом, который мог располагаться как внутри зерен, так и на тройных или четверных стыках зерен. Затем все атомы, расположенные внутри сферы с центром в атоме *i* и радиусом 2 нм, удалялись. Таким образом, для моделирования были подготовлены четыре различные структуры:

- 1. неотожженный образец Pd-R0, содержащий случайно распределенные поры;
- образец Pd-R500, полученный из Pd-R0 путем отжига в течение 500 пс при 1360°К при постоянном объеме и выдержке в течение 20 пс при 300°К и при нулевом внешнем напряжении;

- 3. неотожженный образец Pd-TJ0, содержащий поры, расположенные на тройных или четверных стыках зерен;
- 4. образец Pd-TJ500, полученный из Pd-TJ0 после отжига и выдержки при тех же условиях, что образец (2).

Все сферические поры после построения имели одинаковый диаметр d = 4 нм, и содержали в среднем 2164 вакансий. Выбор этого диаметра обусловлен тем фактом, что поры меньшего диаметра демонстрируют высокий процент усадки (см. подробности выше в разделе 6.2). Всего в указанных четырех нанокристаллических образцах было создано 66 пор, что соответствует 3% пористости.

На рисунках 6.10 а и 6.10 г показано одно и то же сечение неотожженных образцов Pd-R0 и Pd-TJ0 до деформации. Как видно, обе структуры характеризуются отсутствием двойников и частичных дислокаций, несмотря на наличие небольшого количества зародышей дислокаций в границах зерен. Отжиг образцов Pd-R0 и Pd-TJ0 при повышенной температуре приводит к появлению небольшого количества двойников в зернах (в среднем один двойник на десять зерен), как видно на рисунках 6.10 б и 6.10 д. Отметим, что образование таких двойников при молекулярно-динамическом отжиге также обнаруживалось ранее другими авторами при высокотемпературном отжиге нанокристаллической меди не содержащей пор [221, 229].

Микроскопический механизм образования двойников отжига включает в себя следующие этапы: (1) зарождение и распространение ведущей частичной (2)зарождение и распространение замыкающей частичной дислокации; дислокации в соседней плоскости скольжения; (3) последующее зарождение и распространение частичных дислокаций на соседних плоскостях скольжения, что приводит к росту двойника. Наблюдаемая испускание дислокаций из границ зерен при отсутствие какой-либо внешней деформации является прямым подтверждением неравновесного состояния этих границ. Следует отметить, что зарождение и испускание решеточных дислокаций из неравновесных границ

206

зерен является обычным механизмом их релаксации и перехода в более равновесное состояние. Например, недавно авторы [230, 231] при помощи молекулярно-динамического моделирования продемонстрировали испускание дислокаций неравновесными границами зерен в квазитрехмерной столбчатой структуре, подверженной действию осциллирующих напряжений растяжениясжатия, имитирующих ультразвуковое воздействие.



(a)

(г)

(б)

(B)

(e)



Рисунок 6.10 – Иллюстрация одного и того же поперечного сечения в исследованных нанокристаллических структурах палладия: (a) Pd-R0 до деформации; (б) Pd-R500 до деформации; (с) Pd-R500 при 5% одноосного сжатия; (d) Pd-TJ0 до деформации; (е) Pd-TJ500 до деформации; (f) Pd-TJ500 при 5% одноосного сжатия. Атомы окрашены в соответствии с их локальной кристаллической структурой

(д)

Отжиг при повышенной температуре вызывает заметный рост зерен, как показано на рисунках 6.10 б и 6.10 д. При этом более выраженная миграция границ зерен приводит к росту 4 зерен до размеров 16-18 нм и естественному уменьшению размеров других зерен. Этот факт проявляется в небольшом уширении кривой распределения размера зерна, но при этом средний размер зерна остается неизменным и равным 11 нм. Таким образом, образцы Pd-R500 и Pd-TJ500 после отжига содержат 4 более крупных и 15 более мелких зерен по сравнению с неотожженными структурами Pd-R0 и Pd-TJ0.

6.2. Таблица Характеристики пористых исследованных исходных И нанокристаллических образцов палладия. Здесь ρ/ρ_{theo} – относительная плотность образца после процедуры приготовления и до деформации; v_{res} – остаточная пористость после отжига; Е – модуль Юнга, определяемый по наклону кривой напряжение-деформация в линейной области (до 1% сжатия); σ_f и ε_u – соответственно предельная прочность и предельная деформация. Предельная соответствующее прочность определяется как напряжение, предельной деформации. Для сравнения также представлены данные для беспористого образца (обозначен как Pd).

образец	ρ/ρ_{theo} (%)	v_{res} (%)	<i>Е</i> , ГПа	<i>σu</i> , ΓΠα	$\varepsilon_u, \%$
Pd	96.75	_	159.2	4.95	4.64
Pd-R0	93.80	3.00	149.2	4.67	4.55
Pd_R500	94.90	2.03	156.8	4.81	5.33
Pd_TJ0	93.91	3.00	147.7	4.41	4.63
Pd_TJ500	95.26	1.73	157.3	4.92	4.31

Помимо роста зерна отжиг приводит также к значительному уменьшению свободного объема и, как следствие, к увеличению плотности. Например, образцы Pd-R0 Pd-TJ0 3% И изначально содержали по пористости, но после высокотемпературного отжига в них соответственно осталось только 2,03% и 1,73% пористости, что соответствует изменению относительной плотности ρ/ρ_{theo} на 1,10% и 1,35% (см. таблицу 6.2). Интересно отметить, что в отличие от Pd-R500, образец Pd-TJ500 теряет больше свободного объема. Это объясняется тем, что все поры, непосредственно примыкающие к тройным стыкам, сжимаются и могут выталкивать часть своего свободного объема в линии тройных стыков и смежные границы зерен. Процесс перераспределения свободного объема более затруднен для пор, расположенных внутри зерен, и поэтому их усадка менее выражена. Во время отжига наблюдалось слияние только тех пор, которые изначально после построения располагались в непосредственной близости друг к другу.



Рисунок 6.11 – Кривые напряжение-деформация при одноосном сжатии для четырех исследованных в данном разделе нанокристаллических пористых образцов. Для сравнения также показана кривая напряжение-деформация для беспористого образца (обозначен как Pd)

На рисунке 6.11 показаны кривые напряжение-деформация для одноосного сжатия четырех исследованных образцов. Все результаты собраны в таблице 6.2. Модуль Юнга для образца Pd-R0 на 1.5 ГПа меньше, чем для Pd-TJ0, тогда как после отжига он увеличивается соответственно на 5,1% и 6,5% для Pd-R500 и Pd-TJ500. Такие изменения модуля Юнга хорошо коррелируют с соответствующим изменением относительной плотности.

Независимо от расположения пор, отжиг приводит к упрочнению как образца Pd-R500, так и Pd-TJ500 (см. рисунок 6.11). Увеличение предела прочности напрямую связано с уменьшением пористости, происходящей при отжиге. Значение σ_u для образца Pd-TJ0 меньше, чем для Pd-R0 (при приблизительно равных значениях соответствующей деформации сжатия). Предел прочности для обоих отожженных образцов Pd-R500 и Pd-TJ500 практически одинаков, а значения соответствующих деформаций ε_u заметно отличаются. Для ориентира, на рисунке 6.11 показана также кривая напряжение-деформация для беспористого образца (обозначен как Pd), деформированного при тех же условиях. Как и следовало ожидать, модуль Юнга и предел прочности для Pd выше по сравнению со всеми исследованными в данном разделе пористыми структурами.

Поскольку общее количество двойников отжига в структуре относительно невелико, то существенного влияния на деформационное поведение и механизм пластической деформации, связанного с блокированием движения решеточных дислокаций границами двойников, ожидать не приходится [232, 233]. Одни и те же поперечные сечения нанокристаллических образцов Pd-R500 и Pd-TJ500 при 5% сжатия показаны соответственно на рисунках 6.10в и 6.10е. Дислокационная активность в Pd-R500 наблюдается в других зернах в отличие от Pd-TJ500. Это связано, прежде всего, с иным распределением пор в структуре. Обычно зарождение частичных дислокаций происходит на границах зерен или тройных стыках на плоскости, которая не обязательно обладает наивысшим фактором

Шмида. После чего дислокация движется через зерно и поглощается на противоположной границе.

Рисунок 6.12 демонстрирует эволюцию числа ГПУ атомов в отожженных образцах Pd-R500 и Pd-TJ500. Как видно, дислокационная активность не наблюдается в интервале от 0 до 2,5% сжатия, и основной механизм деформации связан с процессами аккомодации в границах зерен, подробно описанный выше в главе 4. Доля ГПУ атомов в Pd-R500 несколько выше, чем в Pd-TJ500. С одной стороны, это связано с тем, что при создании пор, расположенных на стыках зерен, из структуры были вырезаны несколько дислокационных зародышей, что привело к незначительному уменьшению числа ГПУ атомов. С другой стороны, это указывает на несколько большее количество и протяженность двойников отжига. Первичное зарождение головных частичных дислокаций в границах зерен при деформации от 2,5 до 3,0% сопровождается небольшим увеличением доли ГПУ атомов. Пластическая деформация, связанная с дислокационной активностью, начинается после 3% сжатия в обоих образцах и вызывает резкое увеличение дефектов упаковки, а значит и числа ГПУ атомов. Это увеличение у Pd-TJ500 даже при деформации выше 3% все еще меньше, чем у Pd-R500. Последнее говорит о том, что образцу Pd-TJ500 в общем нужно меньшее количество частичных дислокаций для аккомодации приложенной деформации, указывает на более высокий вклад межзеренных И В то же время аккомодационных процессов в общую пластическую деформацию.

Анализ нанокристаллических структур показал, что только в небольшом количестве зерен имеет место дислокационная активность в интервале от 3 до 5% сжатия, в то время как в значительном количестве других зерен дислокаций нет вообще. Как уже отмечалось в предыдущем разделе, поры тормозят движущиеся частичные дислокации и препятствуют их дальнейшему распространению внутри зерен. Для дальнейшего скольжения дислокациям необходимо преодолеть некоторый барьер, о котором сообщалось ранее в работе [234].



Рисунок 6.12 – Зависимость доли ГПУ атомов от приложенной деформации сжатия для образцов Pd-R500 и Pd-TJ500

При пластической деформации происходит только незначительная миграция границ зерен (см. рисунок 6.10). Однако мигрирующая граница может зацепляться порой, которая затрудняет ее дальнейшую миграцию. Такой элементарный акт поглощения границами пор может быть причиной увеличения числа пор, расположенных в границах зерен.

Образование локализованных трещин происходит только при деформации сжатия выше 5% вблизи тройных стыков и вдоль границ зерен, плоскости которых ориентированы параллельно направлению приложенной деформации. Дальнейшего распространения трещин вдоль соседних границ зерен не наблюдалось. Во время сжатия не было обнаружено зарождения "новых" пор в отличие от одноосного и трехосного растяжений [235, 236]. Последнее очевидно связано с ограниченной пластичностью при сжатии.

Распределение пор в нанокристаллической структуре влияет на упругие свойства, что видно из сравнения модуля Юнга для неотожженных образцов Pd-R0 и Pd-TJ0. Как было показано в главе 5 для того же образца, наличие остаточной деформации после разгрузки нанокристаллического палладия из упругой области является свидетельством вязкопластического поведения и важности процессов аккомодации на границах зерен даже на ранних стадиях деформации. Поскольку поры, расположенные в стыках зерен, заметно облегчают межзеренные процессы, это, естественно, приводит к более выраженному снижению модуля Юнга для образца Pd-TJ0, в отличие от Pd-R0. Подобная зависимость модуля Юнга от скорости деформации была обнаружена ранее для нанокристаллической меди в работе [57].

Несмотря на то, что значения для модуля Юнга (см. таблицу 6.2) относительно близки к тем, которые были измерены для нанокристаллического палладия, полученного конденсацией из инертного газа с последующей компактизацией (в интервале 117-129 ГПа [109]), прямое сравнение результатов моделирования и экспериментальных результатов очень похоже на "хождение по тонкому льду", и поэтому его следует выполнять очень осторожно. Скорости деформации, обычно используемые при атомистическом моделировании, на используемые много порядков превышают при экспериментальных Молекулярно-динамическое трехмерных исследованиях. моделирование нанокристаллических структур [57, 198] показало, что снижение скорости деформации на два порядка с 10⁹ до 10⁷ с⁻¹, приводит к уменьшению модуля Юнга и предельной прочности до значений более близких к экспериментальным. Этот факт говорит 0 наличии структурных, зависящих времени, OT релаксационных процессов. Тем большинство не менее, процессов, происходящих на микроуровне во время моделирования, В основном обусловлены высокими напряжениями [198]. Стоит отметить, что экспериментальные исследования [169, 170, 237] не подтверждают зависимость модуля Юнга от скорости деформации, что наводит на мысль о том, что наблюдаемый выше эффект может быть артефактом молекулярно-динамического моделирования. С другой стороны, полученные результаты могут быть полезны

для анализа экспериментов с ударной нагрузкой, а также для некоторых высокочастотных устройств, работающих в гигагерцевых режимах.

Наличие пор в тройных и четверных стыках может заметно облегчить релаксацию неоптимизированных жестких сдвигов, которые, как показано в главе 3, являются одним из типов неравновесной структуры наноструктурных материалов [60, 63, 199]. Поскольку в этом случае устраняется ограничение на смещение соседних зерен, такие жесткие сдвиги могут способствовать уменьшению энергии границы зерен и снятию внутренних напряжений. Как было показано на основе перколяционной модели [200, 238] и молекулярнодинамического моделирования [191, 192], неравновесная структура границ зерен существенно влияет на деформационное поведение поликристаллических материалов, что приводит к снижению их текучести и предела прочности. Поэтому, следует ожидать, что релаксация жестких сдвигов приведет к упрочнению материала. В то же время присутствие пор в стыках зерен способствует облегчению скольжения межзеренных границ, который, как уже отмечалось выше. является основным механизмом деформации нанокристаллических материалов [57, 114, 175]. Таким образом, имеется два конкурирующих фактора:

1. более глубокая релаксация границ зерен вызывает упрочнение;

2. облегченное скольжение по границам зерен вызывает разупрочнение.

Баланс между этими двумя факторами определяет окончательное механическое поведение материала, содержащего поры в стыках зерен. Поскольку фактор (2) почти отсутствует в образце Pd-R0 (только несколько пор находятся вблизи тройных стыков), то фактор (1) полностью определяет механическое поведение и, в конечном итоге, приводит к упрочнению Pd-R0 в отличие от образца Pd-TJ0 (см. рисунок 6.11).

Кратковременный отжиг увеличивает предел прочности как Pd-R500, так и Pd-TJ500 по сравнению с неотожженными образцами Pd-R0 и Pd-TJ0. При этом предел прочности Pd-R500 несколько меньше, чем у Pd-TJ500. Как было

установлено в работе [57], модуль Юнга и предел прочности значительно уменьшаются с увеличением пористости, в то время как остаточная пористость также уменьшается с увеличением времени отжига. Поскольку значение *v_{res}* для Pd- TJ500 больше, чем для Pd-R500, то этот факт напрямую объясняет более высокую прочность Pd-TJ500. Таким образом, третий фактор, влияющий на механическое поведение пористого материала, должен быть добавлен к двум вышеупомянутым. А именно,

 чем больше пористость, оставшаяся после отжига в структуре, тем более выражено разупрочнение.

В отличие от результатов представленных в настоящей главе, значительно больший вклад дислокаций ($\approx 50\%$) в общую пластическую деформацию был получен для нанокристаллической меди с размером зерна 5 нм при деформации с постоянной скоростью 10^8 с⁻¹ [222]. Несколько более низкая оценка в 30% была получена для меди с почти тем же размером зерна в работе [57]. Такой высокий вклад дислокаций в пластическую деформацию, вероятно, связан с тем, что энергия неустойчивого дефекта упаковки, то есть барьер, который должна преодолеть частичная дислокация, чтобы образоваться, в меди примерно в два раза ниже, чем в палладии [112].

Случаев зарождения дислокаций с поверхности пор в исследованных структурах не наблюдалось. Согласно модели, разработанной Ваном и соавторами в работе [239], критическое напряжение для испускания дислокации из поры диаметром d = 4 нм находится в интервале 0.08-0.11 G, где G – модуль сдвига. Для простоты предполагалось, что дислокация испускается вдоль направления максимального напряжения сдвига. Оценка для палладия дает значение в интервале 4.6-6.3 ГПа, что сопоставимо с предельными значениями прочности 4.81 ГПа для Pd-R500 и 4.92 ГПа для Pd-TJ500. Стоит отметить, что аналогичные значения критического напряжения были получены с помощью молекулярно-динамического моделирования при изучении эмиссии дислокационных петель из сферических пор в меди [240]. Принимая во внимание тот факт, что диаметр пор немного уменьшается во время отжига (происходит усадка), то модель Ванга [239] даст еще более высокие значения критического напряжения. Таким образом, испускание дислокаций оказывается энергетически невыгодным с поверхности пор диаметром меньшим 4 нм, что хорошо согласуется с наблюдениями, сделанными выше.

6.4 Краткие выводы по главе 6

- Высокотемпературный отжиг нанокристаллического палладия приводит к росту зерен за довольно короткий промежуток времени. Поры не оказывают какого-либо существенного влияния на рост зерен, однако значительная часть первоначального объема пор аккомодируется на границах зерен во время отжига. Отжиг приводит к увеличению модуля Юнга и увеличению предела прочности.
- 2. Модуль Юнга и предел прочности уменьшаются линейно с увеличением пористости. Коэффициент Пуассона почти нечувствителен к пористости. Наличие пор не приводит к более раннему проявлению дислокационной активности по сравнению с беспористым образцом. Большинство дислокаций зарождается в границах зерен. Зарождения дислокаций с поверхности пор не было обнаружено.
- 3. Распределение пор в нанокристаллической структуре может влиять на ее деформационное поведение. Поры, расположенные в тройных или четверных стыках, значительно облегчают процессы аккомодации границ зерен, что приводит к уменьшению модуля Юнга и разупрочнению материала. Во время отжига усадка пор в стыках зерен происходит быстрее по сравнению с порами, расположенными внутри зерен. Это приводит к потере порами их первоначального объема, увеличению модуля Юнга и упрочнению при пластической деформации.
4. Сформулированы три фактора, влияющих на деформационное поведение нанокристаллических материалов, содержащих поры в стыках зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью настоящей диссертационной работы являлось выяснение деформационных закономерностей аккомодационных И процессов В наноструктурных металлах. Поставленная цель была достигнута с помощью расчетов, проведенных на основе континуальной теории диффузионного переноса вещества, а также при помощи методов дискретно-дислокационного И молекулярно-динамического моделирования. Основные выводы, которые можно сформулировать на основе проделанных работ, следующие.

- 1. Если число краевых дислокаций в стенке в тонкой пленке больше некоторого критического числа (в данном случае равного 18), то головные дислокации переползают и достигают свободных поверхностей co скоростью, которая уменьшается по мере уменьшения числа дислокаций. Скорость вызванного этим процессом вращения зерен при этом изменяется обратно пропорционально кубу толщины пленки. Зерна, содержащие границы с менее чем 18 дислокациями, в тонких пленках не вращаются, так как дислокационная стенка релаксирует до метастабильного состояния, и дальнейшего переползания дислокаций не происходит из-за наличия энергетического барьера. Таким образом, некоторые границы зерен конечного размера в тонких пленках могут оставаться метастабильными, а вращение может прекращаться при некоторой определенной ИХ разориентировке.
- 2. Квадруполь дисклинаций дефектом, стыковых является типичным обусловливающим неравновесное состояние границ зерен В нанокристаллических материалах, полученных методами интенсивной пластической деформации. Аккомодация мощности и энергии этой системы дисклинаций В деформированных поликристаллах происходит ПО экспоненциальному закону с характерным временем, пропорциональным кубу размера зерен.
- 3. Границы зерен с неоптимизированным состоянием жесткого сдвига в

нанокристаллах представляют собой один из видов неравновесных границ и при достаточно высокой температуре могут релаксировать путем жесткого сдвига и принять равновесную конфигурацию, обладающую упорядоченной атомной структурой. Аккомодация жесткого сдвига происходит по экспоненциальному закону с характерным временем, пропорциональным квадрату размера зерен. При комнатной температуре неравновесное состояние границ зерен с неоптимизированным жестким сдвигом может сохраняться в зависимости от материала в течение длительного промежутка времени.

- 4. В зависимости от размера зерен и температуры существует некоторая последовательность характерных времен возврата в границах зерен. В области нанокристаллических размеров зерен $(d \approx 10 - 100 \text{ HM})$ с относительная роль дисклинационной уменьшением размера зерна компоненты неравновесной структуры границ зерен убывает, в то время как относительная роль неоптимизированного жесткого сдвига, наоборот, возрастает.
- 5. При взаимодействии решеточных дислокаций с границами наклона в тонких пленках возможность перехода дислокации через границу зависит от того, каким образом входящая дислокация изменяет угол разориентировки. Условно положительная дислокация, которая локально увеличивает разориентацию зерен, может легче пройти через границу по сравнению с отрицательной дислокацией, локально уменьшающей разориентировку между зернами. Различие критической деформации, необходимой для дислокаций положительной отрицательной перехода ИЛИ через малоугловую границу зерен, может быть объяснено различием изменения границы, вызванной поглощением дислокации. Зарождение энергии первого зародыша частичной дислокации во втором зерне происходит при напряжениях, более низких по сравнению с критическими напряжениями, которые необходимо преодолеть, чтобы оторваться от точек закрепления.

Последние в малоугловых границах представляют собой точки пересечения линий зернограничных дислокации И линии входящей решеточной дислокации. Точки закрепления дислокаций характеризуются повышенными гидростатическими сжимающими напряжениями. Зарождение головной и замыкающей частичных дислокаций не происходит в одном и том же месте границы, а может быть, как ниже, так и выше этого места. Свободные поверхности облегчают процесс зарождения дислокаций и последующее их прохождение через границу. Большеугловые границы зерен оказались практически непроницаемыми для решеточных дислокаций независимо от их знака. Угол инклинации границ зерен не оказывает большого влияния на наблюдаемый механизм перехода дислокаций и незначительно изменяет критические напряжения.

- 6. При одноосном растяжении в нанокристаллическом палладии практически не наблюдается пластической деформации. Зарождение трещин начинается в основном на большеугловых границах зерен, плоскости которых перпендикулярно преимущественно ориентированы направлению приложенной деформации и в подавляющем большинстве случаев наклона / кручения независимо ОТ величины компонент границы. Малоугловые границы как общего, так и специального типа устойчивы к межзеренному разрушению. Места, в которых образуются трещины, не зависят от скорости деформации. При растяжении никакой дислокационной активности в зернах не наблюдается, несмотря на то, что зародыши дислокаций находятся вблизи границ на плоскостях скольжения с не самым высоким фактором Шмида. Эти зародыши сильно сцеплены с границами Сильный неоднородный локализованный изгиб внутри зерен зерен. является важным механизмом деформации в дополнение к процессам аккомодации границ зерен.
- 7. При одноосном сжатии нанокристаллического палладия в пластической области наблюдаются частичные дислокации. При более высоких

деформациях начинается активность полных дислокаций и двойникование. Вклад дислокаций в общую деформацию незначителен. Основным механизмом деформации является скольжение по границам зерен. Дальнейшее увеличение деформации приводит к зарождению трещин в границах зерен, параллельных направлению приложенной деформации. Эти трещины небольшие и локализованы в границах зерен.

- 8. Упругое и пластическое поведение нанокристаллического палладия зависит от истории деформации. Модуль Юнга значительно увеличивается, если направление и знак предыдущей одноосной деформации совпадают с направлением последующей деформации, и уменьшается, если направление одноосной деформации предыдущей перпендикулярно направлению последующего деформирования. Изменение модуля Юнга зависит от величины предварительной деформации. Некоторые из этих изменений обратимы. Зависимость от деформации и обратимость модуля Юнга объясняется миграцией свободного объема в границах зерна. Релаксация модуля Юнга связана с временным интервалом 0,1 нс, и поэтому может играть существенную роль в устройствах, работающих в гигагерцевых режимах.
- 9. Внутренние напряжения, связанные с неравновесными границами зерен, пластической деформации могут привести К изменению нанокристаллического палладия, а именно К увеличению предела прочности. Релаксация напряжений предварительно деформированной структуры сопровождается уменьшением атомного объема как внутри зерен, так границах. Наблюдаемая предельная И В прочность нанокристаллического палладия, подвергнутого последующему сжатию в том же направлении, увеличивается с увеличением времени релаксации напряжений.
- 10.Высокотемпературный отжиг пористого нанокристаллического палладия приводит к росту зерен за довольно короткий промежуток времени. Поры

не оказывают какого-либо существенного влияния на рост зерен, однако значительная часть первоначального объема пор, находящихся в границах зерен, аккомодируется. Отжиг приводит к увеличению модуля Юнга и предела прочности. Модуль Юнга и предел прочности уменьшаются линейно с увеличением пористости. Коэффициент Пуассона почти нечувствителен к пористости. Наличие в структуре пор не приводит к более раннему проявлению дислокационной активности по сравнению с беспористым образцом. Большинство дислокаций зарождается в границах зерен. Зарождения дислокаций с поверхности пор не обнаружено.

11.Распределение пор в нанокристаллической структуре может влиять на ее деформационное поведение. Поры, расположенные в стыках, значительно облегчают процессы аккомодации границ зерен, что приводит к уменьшению модуля Юнга и разупрочнению материала. Во время отжига усадка пор в стыках зерен происходит быстрее по сравнению с расположенными внутри зерен. Это приводит к потере порами их первоначального объема, увеличению модуля Юнга и упрочнению при пластической деформации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Ввиду того что докторская диссертация подводит своего рода определенную черту под исследованиями, которым была посвящена значительная часть жизни, то хочется объять необъятное и поблагодарить тех людей, которые пусть даже и не принимали непосредственного участия в получении и обсуждении результатов, но оставили незабываемый след на тернистом научном и жизненном пути. Автор выражает глубокую признательность и безграничную благодарность:

д.ф.-м.н. Айрату Ахметовичу Назарову, научному руководителю кандидатской диссертации, научному консультанту настоящей диссертационной работы, человеку, полностью изменившему судьбу автора, благодаря которому сразу после окончания университета автор оказался в стенах ИПСМ РАН и встал на путь теоретика, человеку, без которого эта работа никогда бы не смогла увидеть свет;

д.ф.-м.н. Анатолию Ивановичу Пшеничнюку, человеку безграничных знаний, необыкновенной человечности, обладавшему удивительно тонким чувством юмора, умевшему на пальцах объяснять сложные вещи;

к.ф.-м.н. Валерию Николаевичу Даниленко за тесное знакомство с наковальней Бриджмена и идею как можно применить полученные автором теоретические результаты для анализа кинетики вращения зерен в ультрамелкозернистой структуре при отжиге;

к.ф.-м.н. Рамилю Тухфатовичу Мурзаеву, доброму другу, с которым автор вместе начал аспирантский путь в секторе 26 ИПСМ РАН, за его неиссякаемый оптимизм и уравновешенность в любых ситуациях;

д.ф.-м.н. Михаилу Юрьевичу Гуткину и д.ф.-м.н. Алексею Евгеньевичу Романову за их замечательную работу, посвященную расчету полей напряжений прямолинейной краевой дислокации в тонкой двухслойной пластине, а также за опечатку в статье, позволившей автору лучше разобраться в хитросплетениях и симметрии формул; д.ф.-м.н. Сергею Владимировичу Дмитриеву, человеку широчайшего научного кругозора, за его человечность, постоянную поддержку и мотивацию заняться докторской диссертацией, а также за долгое и плодотворное сотрудничество;

Prof. Dr.-Ing. Jörg Weißmüller за приглашение на стажировку в университет Саарланда и возможность заняться интересной и, как оказалось, непростой задачей о поведении дислокационной стенки в тонкой пленке;

Prof. Dr. Peter Gumbsch за интересное и плодотворное сотрудничество в стенах университета города Карлсруэ;

к.ф.-м.н. Павлу Валерьевичу Владимирову за предоставленную возможность сконцентрироваться и заняться написанием настоящей диссертации;

д.ф.-м.н. Владимиру Павловичу Чакину за совместные обсуждения и заразительный пример начать заниматься «докторской»;

к.т.н. Ангелине Халитовне Ахуновой и к.т.н. Светлане Камильевне Нуриевой (Киселевой) за молодость и «штурмы» театров города Уфы;

к.ф.-м.н. Аскару Раитовичу Кильмаметову, его замечательной супруге Елене Диасовне за совместные «аусфлюги», «вандерунги» и «ауфгусы»;

старым добрым друзьям (к.т.н. Уралу Маратовичу Абуталипову, Виктору Юрьевичу Болдыреву, к.т.н. Сергею Александровичу Вахрушеву, Руслану Раяновичу Музафину, Дамиру Фанилевичу Мухаметьянову, Александру Сергеевичу Хазову) просто за то, что они есть;

Елене Алексеевне Коненко, добровольно взявшей на себе нелегкий труд музы и, несмотря на расстояние в 3259 км, постоянно мотивировавшей автора продолжать работу над диссертацией;

Frau Dr. med. Ulrike Rönnebeck, durch die sich dem Autor der Reichtum der deutschen Sprache erschloβ und Farbe in den grauen Alltag kam;

сестре Ольге за её единственность и неповторимость, постоянную и всестороннюю поддержку, и племянникам за их безграничную фантазию и детскую непосредственность; и, конечно же, самая главная благодарность родителям – маме и отцу, светлой памяти которого и посвящается эта диссертация.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. R.P. Feynman. There's plenty of room at he bottom: an invitation to enter a new field of physics // Handbook of nanoscience, engineering and technology. – Boca Raton: CRC Press, 2002. – P. 1-9.

H. Gleiter. Nanocrystalline Materials // Progress in Materials Science. – 1989. – V.
 33, № 4. – P. 223-315.

3. H. Gleiter. Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure // Acta Materialia. – 2000. – V. 48, № 1. – C. 1-29.

4. A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov. In: Handbook of Nanoscience, Engineering, and Technology. / A.A. Nazarov, R.R. Mulyukov; ed. by W. Goddard D. B., S. Lyshevski and G. Iafrate. – Boca Raton: CRC Press, 2003.

5. R.Z. Valiev, I.V. Aleksandrov. Bulk Nanostructural SPD Materials with Advanced Properties, Nanostructures: Synthesis, Functional Properties and Applications. / R.Z. Valiev, I.V. Aleksandrov; ed. by Tsakalos T. – Moscow: Akademkniga, 2007. – 398 c.

6. T. Daniel Thangadurai, N. Manjubaashini, Sabu Thomas, H.J. Maria. Nanostructured Materials. / T. Daniel Thangadurai, N. Manjubaashini, Sabu Thomas, H.J. Maria: Springer, 2020.

7. R.Z. Valiev, R.K. Islamgaliev, I.V. Alexandrov. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation // Progress in Materials Science. – 2000. – V. 45, № 2. – P. 103-189.

8. A.P. Sutton. Grain-boundary structure // International metals reviews. - 1984. V. 29, № 5. - P. 377-402.

9. E. Arzt, G. Dehm, P. Gumbsch, O. Kraft, D. Weiss. Interface controlled plasticity in metals: dispersion hardening and thin film deformation // Progress in Materials Science.
- 2001. - V. 46, № 3-4. - P. 283-307.

10. G. Dehm, T.J. Balk, B. von Blanckenhagen, P. Gumbsch, E. Arzt. Dislocation dynamics in sub-micron confinement: recent progress in Cu thin film plasticity // Zeitschrift Fur Metallkunde. – 2002. – V. 93, N_{2} 5. – P. 383-391.

11. B. von Blanckenhagen, E. Arst, P. Gumbsch. Discrete dislocation simulation of plastic deformation in metal thin films // Acta Materialia. – 2004. – V. 52, № 3. – P. 773-784.

12. T. Watanabe. An approach to grain-boundary design for strong and ductile polycrystals // Res Mechanica. – 1984. – V. 11, № 1. – P. 47-84.

13. R.D. Doherty. The deformed state and nucleation of recrystallization // Metal Science. – 1974. – V. 8, № 1. – P. 132-142.

14. K.E. Harris, V.V. Singh, A.H. King. Grain rotation in thin films of gold // Acta Materialia. – 1998. – V. 46, № 8. – P. 2623-2633.

15. H. Hu. Recovery and recrystallization of metals. / H. Hu – New York: Wiley, 1963.

16. A.H. King, K.E. Harris. Grain rotation and microstructure development in thin films of gold // Grain Growth in Polycrystalline Materials Ii, Pts 1 and 2. – 1996. – V. 204-. – P. 355-360.

17. L. Klinger, E. Rabkin. Shape evolution by surface and interface diffusion with rigid body rotations // Acta Materialia. – 2011. – V. 59, № 17. – P. 6691-6699.

18. P.G. Shewmon. Recrystallisation, grain growth and textures. / P.G. Shewmon: American Society for Metals, Metals Park, OH 1966.

19. H. Sautter, H. Gleiter, G. Baro. Effect of solute atoms on energy and structure of grain-boundaries // Acta Metallurgica. – 1977. – V. 25, № 4. – P. 467-473.

20. H. Mykura. Grain-boundary energy and the rotation and translation of cu spheres during sintering onto a substrate // Acta Metallurgica. – 1979. – V. 27, № 2. – P. 243-249.

21. H. Kuhn, G. Baero, H. Gleiter. Energy-misorientation relationship of grainboundaries // Acta Metallurgica. – 1979. – V. 27, № 6. – P. 959-963. 22. G. Herrmann, H. Gleiter, G. Baro. Investigation of low-energy grain-boundaries in metals by a sintering technique // Acta Metallurgica. – 1976. – V. 24, № 4. – P. 353-359.

23. S.W. Chan, R.W. Balluffi. Study of energy vs misorientation for grain-boundaries in gold by crystallite rotation method. 2. Tilt boundaries and mixed boundaries // Acta Metallurgica. – 1986. – V. 34, № 11. – P. 2191-2199.

24. S.W. Chan, R.W. Balluffi. Study of energy vs misorientation for grain-boundaries in gold by crystallite rotation method. 1. [001] Twist boundaries // Acta Metallurgica. – 1985. – V. 33, N_{2} 6. – P. 1113-1119.

25. Z.W. Shan, S.X. Mao. Direct evidence of a deformation mechanism crossover in nanocrystalline nickel // Advanced Engineering Materials. – 2005. – V. 7, № 7. – P. 603-606.

26. D. Moldovan, D. Wolf, S.R. Phillpot. Theory of diffusion-accommodated grain rotation in columnar polycrystalline microstructures // Acta Materialia. – 2001. – V. 49, № 17. – P. 3521-3532.

27. D. Moldovan, D. Wolf, S.R. Phillpot, A.J. Haslam. Role of grain rotation during grain growth in a columnar microstructure by mesoscale simulation // Acta Materialia. – 2002. – V. 50, № 13. – P. 3397-3414.

28. J.W. Cahn, J.E. Taylor. A unified approach to motion of grain boundaries, relative tangential translation along grain boundaries, and grain rotation // Acta Materialia. – 2004. – V. 52, No 16. – P. 4887-4898.

29. A.J. Haslam, D. Moldovan, V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter. Stressenhanced grain growth in a nanocrystalline material by molecular-dynamics simulation // Acta Materialia. -2003. - V. 51, No 7. - P. 2097-2112.

30. J. Markmann, P. Bunzel, H. Rosner, K.W. Liu, K.A. Padmanabhan, R. Birringer, H. Gleiter, J. Weissmuller. Microstructure evolution during rolling of inert-gas condensed palladium // Scripta Materialia. – 2003. – V. 49, № 7. – P. 637-644.

31. W.T. Read, W. Shockley. Dislocation models of crystal grain boundaries // Physical Review. – 1950. – V. 78, № 3. – P. 275-289.

32. J.W. Cahn. Sintering of advanced ceramics. / J.W. Cahn; ed. by. C.A. Handwerker J.E. B., W. Kaysser. American Ceramic Society, Westerville, OH, 1990.

33. A.H. King, L. Balasubramanian. Grain-boundaries of finite-length // Interfaces Ii. – 1995. – V. 189-. – P. 143-148.

34. Y. Ashkenazy, R.S. Averback, K. Albe. Nanocluster rotation on Pt surfaces: Twist boundaries // Physical Review B. – 2001. – V. 64, № 20.

35. J.P. Hirth, J. Lothe. Theory of dislocations. / J.P. Hirth, J. Lothe – New York: Wiley, 1982. – 600 c.

36. M.Y. Gutkin, A.E. Romanov. Straight edge dislocation in a thin 2-phase plate .1.
Elastic stress-fields // Physica Status Solidi a-Applied Research. – 1991. – V. 125, № 1.
– P. 107-125.

37. V.I. Vladimirov, A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov. Wedge disclinations in an elastic plate // The Physics Of Metals And Metallography. – 1985. – V. 60, № 6. – P. 1106-1115.

38. K. Jagannadham, M.J. Marcinkowski. Comparison of image and surface dislocation models // Physica Status Solidi a-Applied Research. – 1978. – V. 50, № 1. – P. 293-302.

39. M.J. Marcinkowski. Unified theory of the mechanical behavior of matter. / M.J. Marcinkowski: Wiley, New York, 1979.

40. T. Mura. Advances in material research. / T. Mura; ed. by Herman H.: Interscience, New York 1968.

41. E. Arzt, M.F. Ashby, R.A. Verrall. Interface controlled diffusional creep // Acta Metallurgica. – 1983. – V. 31, № 12. – P. 1977-1989.

42. I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust. Fundamentals of grain and interphase boundary diffusion. / I. Kaur, Y. Mishin, W. Gust: Wiley, Chichester, 1995.

43. D.V. Bachurin, A.A. Nazarov. On the annealing of junction disclinations in deformed polycrystals // Philosophical Magazine. – 2003. – V. 83, № 23. – P. 2653-2667.

44. A.A. Nazarov. Kinetics of grain boundary recovery in deformed polycrystals // Interface Science. – 2000. – V. 8, № 4. – P. 315-322.

45. G. Martin. Driving force and mobility for microstructural evolutions - the rate of grain rotation across a grain-boundary // Physica Status Solidi B-Basic Research. – 1992. – V. 172, № 1. – P. 121-131.

46. I. Kaur, W. Gust, L. Kozma. Handbook of grain and interface boundary diffusion data. / I. Kaur, W. Gust, L. Kozma – Stuttgart: Ziegler Press, 1989.

47. V.N. Danilenko, D.V. Bachurin, R.R. Mulyukov. In-situ measurements of grain rotation during annealing in ultrafine grained aluminum alloy // Letters on materials. – 2014. – V. 4, № 4. – P. 233-236.

48. V.N. Danilenko, D.V. Bachurin, A.A. Nazarov. Annealing-induced grain rotation in ultrafine-grained aluminum alloy // Reviews on Advanced Materials Science. – 2018. – V. 55, № 1-2. – P. 69-77.

49. P. Keblinski, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter. Structure of grain boundaries in nanocrystalline palladium by molecular dynamics simulation // Scripta Materialia. – 1999. – V. 41, N_{2} 6. – P. 631-636.

50. A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev. Random disclination ensembles in ultrafine-grained materials produced by severe plastic deformation // Scripta Materialia. – 1996. – V. 34, № 5. – P. 729-734.

51. V.V. Rybin. Large plastic deformations and fracture of metals. / V.V. Rybin – Moscow: Metallurgiya, 1986. – 223 p.

52. W. Krakow. Multiplicity of atomic-structure for sigma = 17/[001] symmetrical tilt boundaries in gold // Acta Metallurgica Et Materialia. – 1990. – V. 38, № 6. – P. 1031-1036.

53. G.J. Wang, A.P. Sutton, V. Vitek. A computer-simulation study of (001) and (111)
tilt boundaries - the multiplicity of structures // Acta Metallurgica. – 1984. – V. 32, № 7.
– P. 1093-1104.

54. P. Keblinski, S.R. Phillpot, D. Wolf, H. Gleiter. Thermodynamic criterion for the stability of amorphous intergranular films in covalent materials // Physical Review Letters. – 1996. – V. 77, № 14. – P. 2965-2968.

55. P. Keblinski, S.R. Phillpot, D. Wolf, H. Gleiter. Amorphous structure of grain boundaries and grain junctions in nanocrystalline silicon by molecular-dynamics simulation // Acta Materialia. – 1997. – V. 45, № 3. – P. 987-998.

56. S.R. Phillpot, D. Wolf, H. Gleiter. A structural model for grain-boundaries in nanocrystalline materials // Scripta Metallurgica Et Materialia. – 1995. – V. 33, № 8. – P. 1245-1251.

57. J. Schiotz, T. Vegge, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen. Atomic-scale simulations of the mechanical deformation of nanocrystalline metals // Physical Review B. – 1999. – V. 60, № 17. – P. 11971-11983.

58. H. Van Swygenhoven, D. Farkas, A. Caro. Grain-boundary structures in polycrystalline metals at the nanoscale // Physical Review B. – 2000. – V. 62, № 2. – P. 831-838.

59. J.R. Spingarn, W.D. Nix. Model for creep based on the climb of dislocations at grain-boundaries // Acta Metallurgica. – 1979. – V. 27, № 2. – P. 171-177.

60. D.V. Bachurin, A.A. Nazarov. Effect of a relative shift induced by an applied stress on the structure and energy of the Sigma 5 (210)[001] tilt boundary in nickel // Physics of Metals and Metallography. -2004. - V. 98, No 1. - P. 9-15.

61. R. Wurschum, A. Kubler, S. Gruss, P. Acharwaechter, W. Frank, R.Z. Valiev, R.R. Mulyukov, H.E. Schaeffer. Tracer diffusion and crystallite growth in ultra-fine-grained Pd prepared by severe plastic deformation // Annales De Chimie-Science Des Materiaux. – 1996. – V. 21, No 6-7. – P. 471-482.

62. P. Ballo, N. Kioussis, G. Lu. Grain boundary sliding and migration: Effect of temperature and vacancies // Physical Review B. – 2001. – V. 64, № 2. – P. 024104.

63. D.V. Bachurin, A.A. Nazarov, O.A. Shenderova, D.W. Brenner. Diffusionaccomodated rigid-body translations along grain boundaries in nanostructured materials // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2003. – V. 359, № 1-2. – P. 247-252. 64. S.M. Foiles, M.I. Baskes, M.S. Daw. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Physical Review B. – 1986. – V. 33, № 12. – P. 7983-7991.

65. L. Lu, M.L. Sui, K. Lu. Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature // Science. – 2000. – V. 287, № 5457. – P. 1463-1466.

66. A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet. On non-equilibrium grain boundaries and their effect on thermal and mechanical behaviour: a molecular dynamics computer simulation // Acta Materialia. -2002. - V. 50, No 15. - P. 3927-3939.

67. J. Loffler, J. Weissmuller. Grain-boundary atomic-structure in nanocrystalline palladium from x-ray atomic distribution-functions // Physical Review B. – 1995. – V. 52, № 10. – P. 7076-7093.

68. A. Tschope, R. Birringer. Thermodynamics of nanocrystalline platinum // Acta Metallurgica Et Materialia. – 1993. – V. 41, № 9. – P. 2791-2796.

69. A.A. Nazarov, D.V. Bachurin, O.A. Shenderova, D.W. Brenner. On the origin and energy of triple junction defects due to the finite length of grain boundaries // Interface Science. -2003. - V. 11, No 4. - P. 417-424.

70. A.J. Haslam, S.R. Phillpot, H. Wolf, D. Moldovan, H. Gleiter. Mechanisms of grain growth in nanocrystalline fcc metals by molecular-dynamics simulation // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. -2001. - V.318, No 1-2. - P.293-312.

71. J. Weissmuller, J. Loffler, M. Kleber. Atomic structure of nanocrystalline metals studied by diffraction techniques and exafs // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6, N_{2} 1-4. – P. 105-114.

72. A.A. Nazarov. A revision of the models for the accommodation of extrinsic grain boundary dislocations // Interface Science. -2000. - V. 8, $N_{2} 1. - P. 71-76$.

73. W.A.T. Clark, D.A. Smith. Interaction of Lattice Dislocations with Periodic Grain-Boundary Structures // Journal of Materials Science. – 1979. – V. 14, № 4. – P. 776-788. 74. R.Z. Valiev, A.V. Korznikov, R.R. Mulyukov. Structure and properties of ultrafinegrained materials produced by severe plastic-deformation // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 1993. – V. 168, № 2. – C. 141-148.

75. R.M. Keller, S.P. Baker, E. Arzt. Quantitative analysis of strengthening mechanisms in thin Cu films: Effects of film thickness, grain size, and passivation // Journal of Materials Research. – 1998. – V. 13, N_{2} 5. – P. 1307-1317.

76. O. Kraft, M. Hommel, E. Arzt. X-ray diffraction as a tool to study the mechanical behaviour of thin films // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2000. – V. 288, № 2. – P. 209-216.

77. N.S. Dellas, J.M.E. Harper. Effect of deposition angle on fiber axis tilt in sputtered aluminum nitride and pure metal films // Thin Solid Films. – 2006. – V. 515, № 4. – P. 1647-1650.

78. D.S. Park, Y.H. Kim. Texture enhancement of Al films on Ti underlayers by radiofrequency bias sputtering // Journal of Electronic Materials. – 2002. – V. 31, № 10. – P. 1009-1015.

79. R.P. Vinci, E.M. Zielinski, J.C. Bravman. Thermal strain and stress in copper thinfilms // Thin Solid Films. – 1995. – V. 262, № 1-2. – P. 142-153.

80. T.C. Lee, I.M. Robertson, H.K. Birnbaum. An in situ transmission electronmicroscope deformation study of the slip transfer mechanisms in metals // Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science. – 1990. – V. 21, № 9. – P. 2437-2447.

 A. Gemperle, J. Gemperlova, N. Zarubova. Interaction of slip dislocations with grain boundaries in body-centered cubic bicrystals // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2004. – V. 387. – P. 46-50.

82. Y. Cheng, M. Mrovec, P. Gumbsch. Atomistic simulations of interactions between the 1/2(111) edge dislocation and symmetric tilt grain boundaries in tungsten // Philosophical Magazine. – 2008. – V. 88, No 4. – P. 547-560.

83. M. de Koning, R.J. Kurtz, V.V. Bulatov, C.H. Henager, R.G. Hoagland, W. Cai, M. Nomura. Modeling of dislocation-grain boundary interactions in FCC metals // Journal of Nuclear Materials. – 2003. – V. 323, № 2-3. – P. 281-289.

84. P.M. Derlet, P. Gumbsch, R. Hoagland, J. Li, D.L. McDowell, H. Van Swygenhoven, J. Wang. Atomistic simulations of dislocations in confined volumes // Mrs Bulletin. – 2009. – V. 34, № 3. – P. 184-189.

85. M.P. Dewald, W.A. Curtin. Multiscale modelling of dislocation/grain boundary interactions. II. Screw dislocations impinging on tilt boundaries in Al // Philosophical Magazine. – 2007. – V. 87, № 30. – P. 4615-4641.

86. M.P. Dewald, W.A. Curtin. Multiscale modelling of dislocation/grain-boundary interactions: I. Edge dislocations impinging on Sigma 11 (113) tilt boundary in Al // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2007. – V. 15, № 1. – P. S193-S215.

87. H. Jang, D. Farkas. Interaction of lattice dislocations with a grain boundary during nanoindentation simulation // Materials Letters. – 2007. – V. 61, № 3. – P. 868-871.

88. Z.H. Jin, H.J. Gao, P. Gumbsch. Energy radiation and limiting speeds of fast moving edge dislocations in tungsten // Physical Review B. – 2008. – V. 77, № 9. – P. 094303.

89. Z.H. Jin, P. Gumbsch, K. Albe, E. Ma, K. Lu, H. Gleiter, H. Hahn. Interactions between non-screw lattice dislocations and coherent twin boundaries in face-centered cubic metals // Acta Materialia. -2008. - V. 56, No 5. - P. 1126-1135.

90. Z.H. Jin, P. Gumbsch, E. Ma, K. Albe, K. Lu, H. Hahn, H. Gleiter. The interaction mechanism of screw dislocations with coherent twin boundaries in different face-centred cubic metals // Scripta Materialia. -2006. - V. 54, No 6. - P. 1163-1168.

91. C. Brandl, E. Bitzek, P.M. Derlet, H. Van Swygenhoven. Slip transfer through a general high angle grain boundary in nanocrystalline aluminum // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 91, № 11 – P. 111914.

92. A.G. Froseth, P.M. Derlet, H. Van Swygenhoven. Dislocations emitted from nanocrystalline grain boundaries: nucleation and splitting distance // Acta Materialia. – 2004. – V. 52, № 20. – P. 5863-5870.

93. H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, A. Hasnaoui. Atomic mechanism for dislocation emission from nanosized grain boundaries // Physical Review B. – 2002. – V. 66, № 2. – P. 024101.

94. IMD: http://imd.itap.physik.uni-stuttgart.de/.

95. Y. Mishin. Atomistic modeling of the gamma and gamma '-phases of the Ni-Al system // Acta Materialia. – 2004. – V. 52, № 6. – P. 1451-1467.

96. E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gahler, M. Moseler, P. Gumbsch. Structural relaxation made simple // Physical Review Letters. – 2006. – V. 97, № 17 – P. 170201.

97. A.P. Sutton, V. Vitek. On the structure of tilt grain-boundaries in cubic metals .1. asymmetrical tilt boundaries // Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences. – 1983. – V. 309, № 1506. – P. 37-54.

98. J. Li. AtomEye: an efficient atomistic configuration viewer // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. -2003. - V. 11, No 2. - P. 173-177.

99. A.P. Sutton, V. Vitek. On the structure of tilt grain-boundaries in cubic metals .1. symmetrical tilt boundaries // Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences. – 1983. – V. 309, № 1506. – P. 1-36.

100. R.Z. Valiyev, V.I. Vladimirov, V.Y. Gertsman, A.A. Nazarov, A.Y. Romanov. Disclination-structural model and grain-boundary energy in metals with fcc lattice // The Physics Of Metals And Metallography. – 1990. – V. 69, N_{2} 3. – P. 30-37.

101. A.A. Nazarov, O.A. Shenderova, D.W. Brenner. On the disclination-structural unit model of grain boundaries // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2000. – V. 281, № 1-2. – P. 148-155.

102. A.A. Nazarov, O.A. Shenderova, D.W. Brenner. Elastic models of symmetrical < 002 > and < 011 > tilt grain boundaries in diamond // Physical Review B. - 2000. - V.61, No 2. - P. 928-936. 103. K.K. Shih, J.C.M. Li. Energy of grain-boundaries between cusp misorientations // Surface Science. – 1975. – V. 50, № 1. – P. 109-124.

104. J.W. Cahn, Y. Mishin, A. Suzuki. Coupling grain boundary motion to shear deformation // Acta Materialia. – 2006. – V. 54, № 19. – P. 4953-4975.

105. J.P. Hirth, R.C. Pond. Steps, dislocations and disconnections as interface defects relating to structure and phase transformations // Acta Materialia. – 1996. – V. 44, N_{2} 12. – P. 4749-4763.

106. P.M. Derlet, A. Hasnaoui, H. Van Swygenhoven. Atomistic simulations as guidance to experiments // Scripta Materialia. – 2003. – V. 49, № 7. – P. 629-635.

107. H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, A.G. Froseth. Nucleation and propagation of dislocations in nanocrystalline fcc metals // Acta Materialia. – 2006. – V. 54, № 7. – P. 1975-1983.

108. K.S. Kumar, H. Van Swygenhoven, S. Suresh. Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys // Acta Materialia. – 2003. – V. 51, № 19. – P. 5743-5774.

109. P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium // Acta Materialia. – 1997. – V. 45, № 10. – P. 4019-4025.

110. J. Schiotz, F.D. Di Tolla, K.W. Jacobsen. Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes // Nature. – 1998. – V. 391, № 6667. – P. 561-563.

111. K. Kadau, T.C. Germann, P.S. Lomdahl, B.L. Holian, D. Kadau, P. Entel, M. Kreth, F. Westerhoff, D.E. Wolf. Molecular-dynamics study of mechanical deformation in nano-crystal line aluminum // Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science. – 2004. – V. 35a, № 9. – P. 2719-2723.

112. H. Van Swygenhoven, P.M. Derlet, A.G. Froseth. Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metals // Nature Materials. – 2004. – V. 3, № 6. – P. 399-403.

113. H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro. Microscopic description of plasticity in computer generated metallic nanophase samples: A comparison between Cu and Ni // Acta Materialia. – 1999. – V. 47, № 10. – P. 3117-3126. 114. H. Van Swygenhoven, M. Spaczer, A. Caro, D. Farkas. Competing plastic deformation mechanisms in nanophase metals // Physical Review B. – 1999. – V. 60, N_{2} 1. – P. 22-25.

115. V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, A.K. Mukherjee, H. Gleiter. Deformationmechanism map for nanocrystalline metals by molecular-dynamics simulation // Nature Materials. -2004. - V. 3, No 1. - P. 43-47.

116. I.L. Dillamore, R.E. Smallman. The stacking-fault energy of F.C.C. metals // Philosophical Magazine. – 1965. – V. 12, № 115. – P. 191-193.

117. B. von Sydow, J. Hartford, G. Wahnstrom. Atomistic simulations and Peierls-Nabarro analysis of the Shockley partial dislocations in palladium // Computational Materials Science. – 1999. – V. 15, № 3. – P. 367-379.

118. J. Hartford, B. von Sydow, G. Wahnstrom, B.I. Lundqvist. Peierls barriers and stresses for edge dislocations in Pd and Al calculated from first principles // Physical Review B. – 1998. – V. 58, № 5. – P. 2487-2496.

119. S. Brandstetter, P.M. Derlet, S. Van Petegem, H. Van Swygenhoven. Williamson-Hall anisotropy in nanocrystalline metals: X-ray diffraction experiments and atomistic simulations // Acta Materialia. – 2008. – V. 56, № 2. – P. 165-176.

120. J.D. Honeycutt, H.C. Andersen. Molecular-dynamics study of melting and freezing of small lennard-jones clusters // Journal of Physical Chemistry. – 1987. – V. 91, № 19. – P. 4950-4963.

121. E. Bitzek, P.M. Derlet, P.M. Anderson, H. Van Swygenhoven. The stress-strain response of nanocrystalline metals: A statistical analysis of atomistic simulations // Acta Materialia. – 2008. – V. 56, № 17. – P. 4846-4857.

122. H. Van Swygenhoven, P.A. Derlet. Grain-boundary sliding in nanocrystalline fcc metals // Physical Review B. – 2001. – V. 64, № 22. – P. 224105.

123. Y. Cheng, M. Mrovec, P. Gumbsch. Crack nucleation at the Sigma 9(2(2)overbar1) symmetrical tilt grain boundary in tungsten // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2008. – V. 483-84. – P. 329-332. 124. R.J. Asaro, S. Suresh. Mechanistic models for the activation volume and rate sensitivity in metals with nanocrystalline grains and nano-scale twins // Acta Materialia. -2005. - V.53, No 12. - P.3369-3382.

125. L. Lu, Y.F. Shen, X.H. Chen, L.H. Qian, K. Lu. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper // Science. – 2004. – V. 304, № 5669. – P. 422-426.

126. X. Zhang, A. Misra, H. Wang, M. Nastasi, J.D. Embury, T.E. Mitchell, R.G. Hoagland, J.P. Hirth. Nanoscale-twinning-induced strengthening in austenitic stainless steel thin films // Applied Physics Letters. – 2004. – V. 84, № 7. – P. 1096-1098.

127. A. Stukowski, J. Markmann, J. Weissmuller, K. Albe. Atomistic origin of microstrain broadening in diffraction data of nanocrystalline solids // Acta Materialia. – 2009. – V. 57, № 5. – P. 1648-1654.

128. J. Markmann, D. Bachurin, L. Shao, P. Gumbsch, J. Weissmuller. Microstrain in nanocrystalline solids under load by virtual diffraction // Epl. – 2010. – V. 89, № 6. – P. 66002.

129. H. Rosner, N. Boucharat, J. Markmann, K.A. Padmanabhan, G. Wilde. In situ transmission electron microscopic observations of deformation and fracture processes in nanocrystalline palladium and Pd90Au10 // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2009. – V. 525, № 1-2. – P. 102-106.

130. L. Thilly, S. Van Petegem, P.O. Renault, F. Lecouturier, V. Vidal, B. Schmitt, H. Van Swygenhoven. A new criterion for elasto-plastic transition in nanomaterials: Application to size and composite effects on Cu-Nb nanocomposite wires // Acta Materialia. -2009. - V. 57, No 11. - P. 3157-3169.

131. Y. Zhou, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo. The effects of triple junctions and grain boundaries on hardness and Young's modulus in nanostructured Ni-P (vol 48, pg 825, 2003) // Scripta Materialia. – 2003. – V. 49, № 1. – P. 105-105.

132. S. Kobayashi, S. Tsurekawa, T. Watanabe. A new approach to grain boundary engineering for nanocrystalline materials // Beilstein Journal of Nanotechnology. – 2016. – V. 7. – P. 1829-1849.

133. S. Van Petegem, F. Dalla Torre, D. Segers, H. Van Swygenhoven. Free volume in nanostructured Ni // Scripta Materialia. – 2003. – V. 48, № 1. – P. 17-22.

134. O.A. Shenderova, D.W. Brenner, A. Omeltchenko, X. Su, L.H. Yang. Atomistic modeling of the fracture of polycrystalline diamond // Physical Review B. – 2000. – V. 61, № 6. – P. 3877-3888.

135. O.A. Shenderova, D.W. Brenner, A. Omeltchenko, X. Su, L.H. Yang, A.A. Nazarov. Multiscale modeling of polycrystalline diamond // Proceedings of the Second International Conference on the Modeling and Simulation of Microsystems, Actuators and Sensors –, 1999. – P. 61-64.

136. H. Vehoff, P. Ochmann, M. Goken, M.G. Gehling. Deformation processes at crack tips in NiAl single- and bicrystals // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 1997. – V. 240. – P. 378-385.

137. B. Alexandreanu, B. Capell, G.S. Was. Combined effect of special grain boundaries and grain boundary carbides on IGSCC of Ni-16Cr-9Fe-xC alloys // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. -2001. - V. 300, No 1-2. - P. 94-104.

138. T. Kim, K.T. Hong, K.S. Lee. The relationship between the fracture toughness and grain boundary character distribution in polycrystalline NiAl // Intermetallics. -2003. - V. 11, No 1. - P. 33-39.

139. H. Lin, D.P. Pope. Weak grain-boundaries in Ni3Al // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 1995. – V. 192. – P. 394-398.

140. Y. Pan, B.L. Adams, T. Olson, N. Panayotou. Grain-boundary structure effects on intergranular stress corrosion cracking of alloy X-750 // Acta Materialia. – 1996. – V.
44, № 12. – P. 4685-4695.

141. J.Q. Su, M. Demura, T. Hirano. Grain-boundary fracture strength in Ni3Al bicrystals // Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties. – 2002. – V. 82, № 8. – P. 1541-1557.

142. B.B. Rath, I.M. Bernstein. Relation between grain-boundary orientation and intergranular cracking // Metallurgical Transactions. – 1971. – V. 2, № 10. – P. 2845-2851.

143. M.A. Arafin, J.A. Szpunar. A new understanding of intergranular stress corrosion cracking resistance of pipeline steel through grain boundary character and crystallographic texture studies // Corrosion Science. – 2009. – V. 51, № 1. – P. 119-128.

144. V.Y. Gertsman, S.M. Bruemmer. Study of grain boundary character along intergranular stress corrosion crack paths in austenitic alloys // Acta Materialia. – 2001.
– V. 49, № 9. – P. 1589-1598.

145. H. Lin, D.P. Pope. The influence of grain-boundary geometry on intergranular crack-propagation in Ni3Al // Acta Metallurgica Et Materialia. – 1993. – V. 41, № 2. – P. 553-562.

146. H. Somekawa, A. Singh, T. Inoue, T. Mukai. Enhancing fracture toughness of magnesium alloy by formation of low-angle grain boundary structure // Advanced Engineering Materials. – 2010. – V. 12, N_{2} 9. – P. 837-842.

147. S. Tsurekawa, S. Kokubun, T. Watanabe. Effect of grain boundary microstructures of brittle fracture in polycrystalline molybdenum // Towards Innovation in Superplasticity Ii. – 1999. – V. 304-3. – P. 687-692.

148. E.M. Lehockey, G. Palumbo. On the creep behaviour of grain boundary engineered nickel // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 1997. – V. 237, № 2. – P. 168-172.

149. D. Farkas, S. Van Petegem, P.M. Derlet, H. Van Swygenhoven. Dislocation activity and nano-void formation near crack tips in nanocrystalline Ni // Acta Materialia. – 2005. – V. 53, № 11. – P. 3115-3123.

150. R.Z. Qiu, C.C. Li, T.H. Fang. Mechanical properties and crack growth behavior of polycrystalline copper using molecular dynamics simulation // Physica Scripta. – 2017.
– V. 92, № 8. – P. 085702.

151. D.G. Brandon. Structure of high-angle grain boundaries // Acta Metallurgica. – 1966. – V. 14, № 11. – P. 1479-1484.

152. K. Ikeda, K. Morita, H. Nakashima, H. Abe. Misorientation dependence of grain boundary fracture strength and grain boundary energy for molybdenum < 001 >symmetric tilt boundaries // Journal of the Japan Institute of Metals. – 1999. – V. 63, No 2. – P. 179-186.

153. A. Kedharnath, A.S. Panwar, R. Kapoor. Molecular dynamics simulation of the interaction of a nano-scale crack with grain boundaries in alpha-Fe // Computational Materials Science. – 2017. – V. 137. – P. 85-99.

154. H. Kurishita, S. Kuba, H. Kubo, H. Yoshinaga. Misorientation dependence of grain-boundary fracture in molybdenum bicrystals with various (110) twist boundaries // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1985. – V. 26, No 5. – P. 332-340.

155. H. Kurishita, A. Oishi, H. Kubo, H. Yoshinaga. Grain-boundary fracture in molybdenum bicrystals with various (110) symmetric tilt boundaries // Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1985. – V. 26, No 5. – P. 341-352.

156. T. Tanaka, S. Tsurekawa, H. Nakashima, H. Yoshinaga. Misorientation dependence of fracture-stress and grain-boundary energy in molybdenum with [110] symmetrical tilt-boundaries // Journal of the Japan Institute of Metals. – 1994. – V. 58, $N_{\rm P}$ 4. – P. 382-389.

157. S. Tsurekawa, T. Tanaka, H. Yoshinaga. Grain-boundary structure, energy and strength in molybdenum // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 1994. – V. 176, № 1-2. – P. 341-348.

158. V.R. Coffman, J.P. Sethna. Grain boundary energies and cohesive strength as a function of geometry // Physical Review B. – 2008. – V. 77, № 14. – P. 144111.

159. D.P. Field, B.L. Adams. Interface cavitation damage in polycrystalline copper // Acta Metallurgica Et Materialia. – 1992. – V. 40, № 6. – P. 1145-1157.

160. D.E. Spearot, M.A. Tschopp, K.I. Jacob, D.L. McDowell. Tensile strength of < 100 > and < 110 > tilt bicrystal copper interfaces // Acta Materialia. - 2007. - V. 55, No 2. - P. 705-714.

161. G.L. Pioszak, R.P. Gangloff. Hydrogen environment assisted cracking of modern ultra-high strength martensitic steels // Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science. – 2017. – V. 48A, № 9. – P. 4025-4045.

162. W.J. Zhang, X.Y. Song, S.X. Hui, W.J. Ye. In-situ SEM observations of fracture behavior of BT25y alloy during tensile process at different temperature // Materials & Design. – 2017. – V. 116. – P. 638-643.

163. D.M. Bond, M.A. Zikry. Differentiating between intergranular and transgranular fracture in polycrystalline aggregates // Journal of Materials Science. -2018. - V. 53, No 8. - P. 5786-5798.

164. R.Z. Valiev, E.V. Kozlov, Y.F. Ivanov, J. Lian, A.A. Nazarov, B. Baudelet.
Deformation-behavior of ultra-fine-grained copper // Acta Metallurgica Et Materialia. –
1994. – V. 42, № 7. – P. 2467-2475.

165. K. Lu, L. Lu, S. Suresh. Strengthening materials by engineering coherent internal boundaries at the nanoscale // Science. – 2009. – V. 324, № 5925. – P. 349-352.

166. Y. Zhou, S. Van Petegem, D. Segers, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo. On Young's modulus and the interfacial free volume in nanostructured Ni-P // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2009. – V. 512, № 1-2. – P. 39-44.

167. G.E. Dieter. Mechanical Metallurgy. / G.E. Dieter: 3rd ed. McGraw-Hill, New York, 1986.

168. C. Brandl. Deformation mechanism in nanocrystalline FCC metals studied by atomistic simulations; École polytechnique fédérale de Lausanne, 2009.

169. C.D. Gu, J.S. Lian, Q. Jiang, W.T. Zheng. Experimental and modelling investigations on strain rate sensitivity of an electrodeposited 20nm grain sized Ni // Journal of Physics D-Applied Physics. -2007. - V. 40, No 23. - P. 7440-7446.

170. K. Jonnalagadda, N. Karanjgaokar, I. Chasiotis, J. Chee, D. Peroulis. Strain rate sensitivity of nanocrystalline Au films at room temperature // Acta Materialia. – 2010. – V. 58, № 14. – P. 4674-4684.

171. M.P. Allen, D.J. Tildesley. Computer Simulation of Liquids. / M.P. Allen, D.J. Tildesley: Clarendon, Oxford, 1989.

172. T.C. Hufnagel, R.T. Ott, J. Almer. Structural aspects of elastic deformation of a metallic glass // Physical Review B. – 2006. – V. 73, № 6. – P. 064204.

173. N. Mattern, J. Bednarcik, S. Pauly, G. Wang, J. Das, J. Eckert. Structural evolution of Cu-Zr metallic glasses under tension // Acta Materialia. – 2009. – V. 57, № 14. – P. 4133-4139.

174. Y. Zhang, N. Mattern, J. Eckert. Effect of uniaxial loading on the structural anisotropy and the dynamics of atoms of Cu50Zr50 metallic glasses within the elastic regime studied by molecular dynamics simulation // Acta Materialia. – 2011. – V. 59, $N_{\rm O}$ 11. – P. 4303-4313.

175. D.V. Bachurin, P. Gumbsch. Accommodation processes during deformation of nanocrystalline palladium // Acta Materialia. – 2010. – V. 58, № 16. – P. 5491-5501.

176. R.L. Coble. A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials // Journal of Applied Physics. – 1963. – V. 34, № 6. – P. 1679-1682.

177. R. Würschum, U. Brossmann, H.E. Schaefer. // Diffusion in Nanocrystalline Materials / Koch C. C.William Andrew, New York, 2001.

178. H.E. Schaefer, R. Wurschum, R. Birringer, H. Gleiter. Structure of nanometersized polycrystalline iron investigated by positron lifetime spectroscopy // Physical Review B. – 1988. – V. 38, № 14. – P. 9545-9554.

179. B. Oberdorfer, B. Lorenzoni, K. Unger, W. Sprengel, M. Zehetbauer, R. Pippan,
R. Wurschum. Absolute concentration of free volume-type defects in ultrafine-grained
Fe prepared by high-pressure torsion // Scripta Materialia. – 2010. – V. 63, № 4. –
P. 452-455.

180. P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman. Pore distributions in nanocrystalline metals from small-angle neutron scattering // Acta Materialia. – 1998. – V. 46, № 12. – P. 4195-4202.

181. S.R. Agnew, B.R. Elliott, C.J. Youngdahl, K.J. Hemker, J.R. Weertman. Microstructure and mechanical behavior of nanocrystalline metals // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2000. – V. 285, № 1-2. – P. 391-396.

182. P.P. Chattopadhyay, P.M.G. Nambissan, S.K. Pabi, I. Manna. Polymorphic transformation and lattice expansion in nanocrystalline niobium revealed by positron annihilation at grain boundaries // Applied Surface Science. – $2001. - V. 182, N_{2} 3-4. - P. 308-312.$

183. P.P. Chattopadhyay, P.M.G. Nambissan, S.K. Pabi, I. Manna. Polymorphic bcc to fcc transformation of nanocrystalline niobium studied by positron annihilation // Physical Review B. -2001. - V. 63, No 5. - P. 054107.

184. P.P. Chattopadhyay, S.K. Pabi, I. Manna. On the inverse Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials // Zeitschrift Fur Metallkunde. – 2000. – V. 91, № 12. – P. 1049-1051.

185. P.P. Chattopadhyay, S.K. Pabi, I. Manna. On the enhancement of diffusion kinetics in nanocrystalline materials // Materials Chemistry and Physics. – 2001. – V. 68, № 1-3. – P. 80-84.

186. G. Palumbo, S.J. Thorpe, K.T. Aust. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials // Scripta Metallurgica Et Materialia. -1990. - V. 24, No 7. - P. 1347-1350.

187. R.Z. Valiev, A.V. Sergueeva, A.K. Mukherjee. The effect of annealing on tensile deformation behavior of nanostructured SPD titanium // Scripta Materialia. -2003. - V. 49, No 7. - P. 669-674.

188. X.X. Huang, N. Hansen, N. Tsuji. Hardening by annealing and softening by deformation in nanostructured metals // Science. – 2006. – V. 312, № 5771. – P. 249-251.

189. Y.M. Wang, S. Cheng, Q.M. Wei, E. Ma, T.G. Nieh, A. Hamza. Effects of annealing and impurities on tensile properties of electrodeposited nanocrystalline Ni // Scripta Materialia. – 2004. – V. 51, № 11. – P. 1023-1028.

190. A.J. Detor, C.A. Schuh. Microstructural evolution during the heat treatment of nanocrystalline alloys // Journal of Materials Research. – 2007. – V. 22, № 11. – P. 3233-3248.

191. X.H. Tong, H. Zhang, D.Y. Li. Effect of annealing treatment on mechanical properties of nanocrystalline alpha-iron: an atomistic study // Scientific Reports. – 2015.
– V. 5. – P. 8459.

192. G.J. Tucker, D.L. McDowell. Non-equilibrium grain boundary structure and inelastic deformation using atomistic simulations // International Journal of Plasticity. – 2011. - V. 27, No 6. - P. 841-857.

193. A.A. Nazarov, R.T. Murzaev. A method for the construction of initial structures for molecular dynamics simulations of nanocrystals with nonequilibrium grain boundaries containing extrinsic dislocations // Letters on Materials. – 2018. – V. 8, No 1. – P. 5-10.

194. A.A. Nazarov, R.T. Murzaev. Nonequilibrium grain boundaries and their relaxation under oscillating stresses in columnar nickel nanocrystals studied by molecular dynamics // Computational Materials Science. – 2018. – V. 151. – P. 204-213.

195. http://imd.itap.physik.uni-stuttgart.de/. //.

196. L. Kurmanaeva, Y. Ivanisenko, J. Markmann, C. Kubel, A. Chuvilin, S. Doyle, R.Z. Valiev, H.J. Fecht. Grain refinement and mechanical properties in ultrafine grained Pd and Pd-Ag alloys produced by HPT // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2010. – V. 527, № 7-8. – P. 1776-1783.

197. N.Q. Vo, R.S. Averback, P. Bellon, S. Odunuga, A. Caro. Quantitative description of plastic deformation in nanocrystalline Cu: Dislocation glide versus grain boundary sliding // Physical Review B. – 2008. – V. 77, № 13. – P. 134108.

198. C. Brandl, P.M. Derlet, H. Van Swygenhoven. Strain rates in molecular dynamics simulations of nanocrystalline metals // Philosophical Magazine. – 2009. – V. 89, № 34-36. – P. 3465-3475.

199. D.V. Bachurin, A.A. Nazarov. Relaxation of nonequilibrium grain-boundary structure in nanocrystals // Physics of Metals and Metallography. – 2004. – V. 97, № 2. – P. 133-136.

200. J. Languillaume, F. Chmelik, G. Kapelski, F. Bordeaux, A.A. Nazarov, G. Canova,
C. Esling, R.Z. Valiev, B. Baudelet. Microstructures and hardness of ultrafine-grained
Ni3A1 // Acta Metallurgica Et Materialia. – 1993. – V. 41, № 10. – P. 2953-2962.

201. T.J. Rupert, C.A. Schuh. Sliding wear of nanocrystalline Ni-W: Structural evolution and the apparent breakdown of Archard scaling // Acta Materialia. – 2010. – V. 58, № 12. – P. 4137-4148.

202. T.J. Rupert, C.A. Schuh. Mechanically driven grain boundary relaxation: a mechanism for cyclic hardening in nanocrystalline Ni // Philosophical Magazine Letters. – 2012. – V. 92, № 1. – P. 20-28.

203. R. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. / R. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon – Hoboken: Wiley, 2013.

204. D.V. Bachurin, P. Gumbsch. Elastic and plastic anisotropy after straining of nanocrystalline palladium // Physical Review B. – 2012. – V. 85, № 8. – P. 085407.

205. D.V. Bachurin. Influence of voids distribution on the deformation behavior of nanocrystalline palladium // Solid State Communications. – 2018. – V. 275. – P. 43-47.

206. D.V. Bachurin, P. Gumbsch. Atomistic simulation of the deformation of nanocrystalline palladium: the effect of voids // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. -2014. - V. 22, N 2. - P. 025011.

207. T.J. Rupert, J.C. Trenkle, C.A. Schuh. Enhanced solid solution effects on the strength of nanocrystalline alloys // Acta Materialia. – 2011. – V. 59, № 4. – P. 1619-1631.

208. T.J. Rupert. Solid solution strengthening and softening due to collective nanocrystalline deformation physics // Scripta Materialia. – 2014. – V. 81. – P. 44-47.

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

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

211. D.D. Zhao, O.M. Lovvik, K. Marthinsen, Y.J. Li. Segregation of Mg, Cu and their effects on the strength of Al Sigma 5 (210)[001] symmetrical tilt grain boundary // Acta Materialia. – 2018. – V. 145. – P. 235-246.

212. M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson. Mechanical properties of nanocrystalline materials // Progress in Materials Science. – 2006. – V. 51, № 4. – P. 427-556.

213. K.S. Kumar, S. Suresh, M.F. Chisholm, J.A. Horton, P. Wang. Deformation of electrodeposited nanocrystalline nickel // Acta Materialia. – 2003. – V. 51, № 2. – P. 387-405.

214. G.S. Was. Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys. / G.S. Was: Berlin: Springer, 2007.

215. C.J. Youngdahl, P.G. Sanders, J.A. Eastman, J.R. Weertman. Compressive yield strengths of nanocrystalline Cu and Pd // Scripta Materialia. – 1997. – V. 37, № 6. – P. 809-813.

216. S. Brach, L. Dormieux, D. Kondo, G. Vairo. A computational insight into voidsize effects on strength properties of nanoporous materials // Mechanics of Materials. – 2016. – V. 101. – P. 102-117.

217. C. Zheng, Y.W. Zhang. A molecular dynamics study of the effect of voids on the deformation behavior of nanocrystalline copper // Journal of Nanomaterials. – 2007. – V. 64589. – P. 1-6.

218. R. Zugic, B. Szpunar, V.D. Krstic, U. Erb. Effect of porosity on the elastic response of brittle materials: An embedded-atom method approach // Philosophical

Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties. – 1997. – V. 75, № 4. – P. 1041-1055.

219. V.P. Chakin, Z.Y. Ostrovsky. Evolution of beryllium microstructure under highdose neutron irradiation // Journal of Nuclear Materials. – 2002. – V. 307. – P. 657-663. 220. A. Stukowski. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18, $N_{\rm D}$ 1. – P. 015012.

221. D. Farkas, E. Bringa, A. Caro. Annealing twins in nanocrystalline fcc metals: A molecular dynamics simulation // Physical Review B. – 2007. – V. 75, № 18. – P. 184111.

222. N.Q. Vo, R.S. Averback, P. Bellon, A. Caro. Limits of hardness at the nanoscale: Molecular dynamics simulations // Physical Review B. – 2008. – V. 78, № 24. – P. 241402(R).

223. V. Yamakov, D. Wolf, S.R. Phillpot, H. Gleiter. Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular-dynamics simulation // Acta Materialia. – 2002.
– V. 50, № 1. – P. 61-73.

224. J. Kacher, I.M. Robertson, M. Nowell, J. Knapp, K. Hattar. Study of rapid grain boundary migration in a nanocrystalline Ni thin film // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2011. – V. 528, N_{2} 3. – P. 1628-1635.

225. S. Mahajan, C.S. Pande, M.A. Imam, B.B. Rath. Formation of annealing twins in f.c.c. crystals // Acta Materialia. – 1997. – V. 45, № 6. – P. 2633-2638.

226. R.M. Spriggs. Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide // Journal of the American Ceramic Society. -1961. - V.44, No 12. -P.628-629.

227. V.D. Krstic, W.H. Erickson. A model for the porosity dependence of young modulus in brittle solids based on crack opening displacement // Journal of Materials Science. – 1987. – V. 22, № 8. – P. 2881-2886.

228. K.K. Phani, D. Sanyal. Critical reevaluation of the prediction of effective Poisson's ratio for porous materials // Journal of Materials Science. – 2005. – V. 40, № 21. – P. 5685-5690.

229. N.Q. Vo, R.S. Averback, P. Bellon, A. Caro. Yield strength in nanocrystalline Cu during high strain rate deformation // Scripta Materialia. – 2009. – V. 61, № 1. – P. 76-79.

230. A.A. Nazarov. Molecular dynamics simulation of the effect of ultrasonic vibrations on the structure of nonequilibrium [112] tilt grain boundaries in nickel // Reviews on Advanced Materials Science. -2016. - V. 47, No 1-2. - P. 42-48.

231. A.A. Nazarov. Molecular dynamics simulation of the relaxation of a grain boundary disclination dipole under ultrasonic stresses // Letters on Materials. – 2016. – V. 6, N_{2} 3. – P. 179-182.

232. A. Stukowski, K. Albe, D. Farkas. Nanotwinned fcc metals: strengthening versus softening mechanisms // Physical Review B. – 2010. – V. 82, № 22. – P. 224103.

233. T. Zhu, H.J. Gao. Plastic deformation mechanism in nanotwinned metals: An insight from molecular dynamics and mechanistic modeling // Scripta Materialia. – 2012. – V. 66, № 11. – P. 843-848.

234. T. Hatano, H. Matsui. Molecular dynamics investigation of dislocation pinning by a nanovoid in copper // Physical Review B. -2005. - V. 72, No 9. - P. 094105.

235. A.M. Dongare, A.M. Rajendran, B. LaMattina, M.A. Zikry, D.W. Brenner. Atomic scale studies of spall behavior in nanocrystalline Cu // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 108, № 11. – P. 113518.

236. R.E. Rudd, J.F. Belak. Void nucleation and associated plasticity in dynamic fracture of polycrystalline copper: an atomistic simulation // Computational Materials Science. – 2002. – V. 24, № 1-2. – P. 148-153.

237. I.S. Choi, R. Schwaiger, L. Kurmanaeva, O. Kraft. On the effect of Ag content on the deformation behavior of ultrafine-grained Pd-Ag alloys // Scripta Materialia. – 2009. – V. 61, N_{2} 1. – P. 64-67.

238. A.A. Nazarov, A.E. Romanov, R.Z. Valiev, B. Baudelet. The role of internal stresses in the deformation behavior of nanocrystals // 10th Int. Conf. on the Strength of Materials / ed. by H. Oikawa и др. – Sendai, Japan, 1994. – P. 877-879.

239. L. Wang, J.Q. Zhou, Y.G. Liu, S. Zhang, Y. Wang, W. Xing. Nanovoid growth in nanocrystalline metal by dislocation shear loop emission // Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing. – 2011. – V. 528, № 16-17. – P. 5428-5434.

240. E.M. Bringa, S. Traiviratana, M.A. Meyers. Void initiation in fcc metals: effect of loading orientation and nanocrystalline effects // Acta Materialia. – 2010. – V. 58, № 13. – P. 4458-4477.