

07

## Влияние температуры на неоднородную упругую деформацию и отрицательную жесткость нанопленок из сплавов NiAl и FeAl

© К.А. Букреева<sup>1</sup>, Р.И. Бабичева<sup>2</sup>, А.Б. Султангужина<sup>3</sup>, С.В. Дмитриев<sup>1,4</sup>, К. Zhou<sup>2</sup>, Р.Р. Мулюков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,  
Уфа, Россия

<sup>2</sup> School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University,  
Singapore, Singapore

<sup>3</sup> Башкирский государственный университет,  
Уфа, Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск, Россия

E-mail: karina-buk@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 14 октября 2013 г.)

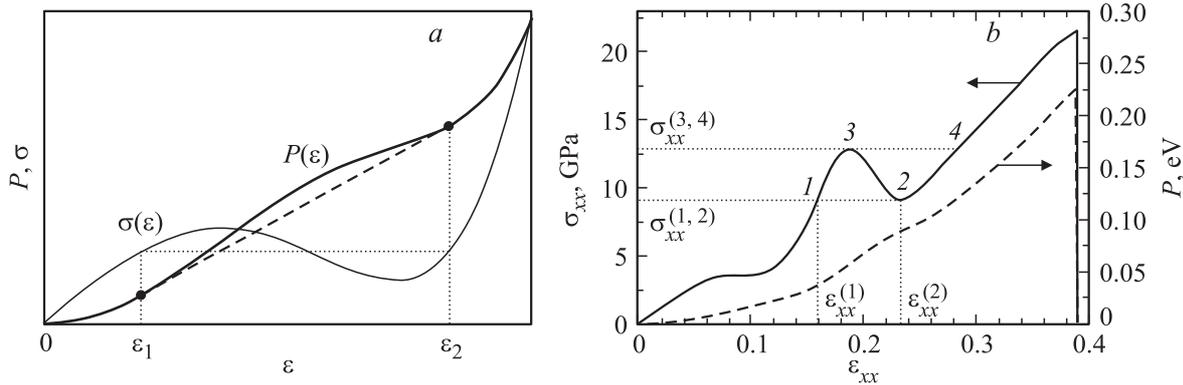
Методом молекулярной динамики исследуется одноосное растяжение нанопленок из интерметаллидных сплавов NiAl и FeAl при различных температурах. Ранее было показано, что при 0 К нанопленки деформируются упруго почти на 40%, причем на кривых напряжение–деформация при деформационно контролируемом растяжении обнаружена область, где рост деформации сопровождается снижением растягивающего напряжения, т.е. жесткость нанопленок отрицательна. Деформация пленок в области термодинамической неустойчивости связана с появлением доменов с разной величиной упругой деформации. Исследуется влияние температуры на данные эффекты. В частности, показано, что с ростом температуры уменьшаются как величина упругой деформации, так и величина отрицательной жесткости нанопленок. Для FeAl неоднородная упругая деформация и отрицательная жесткость наблюдаются в более широком температурном интервале (до 1000 К), чем для NiAl (до 300 К), что составляет 0.16 и 0.65 от температуры плавления данных материалов соответственно.

### 1. Введение

Наноматериалы привлекают внимание исследователей благодаря их необычным механическим и физическим свойствам. Поскольку прочность таких материалов может приближаться к теоретической [1,2], механизмы их деформации и разрушения могут иметь качественно новые черты [3]. Нановолокна при некоторых условиях растяжения демонстрируют необыкновенно большие обратимые деформации. Так, в работе [4] с помощью молекулярной динамики в нановолокне из металла с ОЦК-решеткой был обнаружен эффект сверхупругости, который авторы связывают с механизмом обратимого двойникования структуры. В серии работ по атомному моделированию растяжения нановолокон из NiAl и CuZr обсуждается ряд интересных эффектов, таких как асимметрия деформации при растяжении/сжатии, псевдоупругое/псевдопластическое поведение и др. [5–9]. Структурные изменения, наблюдаемые в образцах при их деформировании, авторы называют фазовыми превращениями. Однако в недавних работах по одноосному растяжению нанопленок и нановолокон из упорядоченных сплавов FeAl и NiAl было установлено, что деформация таких объектов связана с расщеплением структуры на домены с большей и меньшей степенью упругой деформации [10–12]. Такое сосуществование доменов с разной степенью деформации возможно потому, что зависимость потенциальной энергии

$P$  от деформации  $\varepsilon$  при растяжении имеет область выпуклости (жирная сплошная линия на рис. 1, *a* и штриховая линия на рис. 1, *b*). Дело в том, что двухфазное растяжение следует не выпуклому участку кривой  $P(\varepsilon)$ , а развивается по касательной к кривой  $P(\varepsilon)$ , где энергия ниже (жирная штриховая линия на рис. 1, *a*). Линейная зависимость  $P(\varepsilon)$  предполагает, что напряжение  $\sigma(\varepsilon) = dP/d\varepsilon$  будет постоянным в интервале  $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$  (показано горизонтальной пунктирной прямой на рис. 1, *a*). В данном диапазоне удлинение нанообъекта осуществляется за счет поглощения менее деформированных доменов ( $\varepsilon_1$ ) более деформированными ( $\varepsilon_2$ ). По достижении величины деформации  $\varepsilon_2$  домены с деформацией  $\varepsilon_1$  полностью исчезают, и дальнейшее растяжение протекает однородно. Наличие для наноразмерных объектов участка кривой  $\sigma(\varepsilon)$  с отрицательным наклоном означает отрицательность константы упругости  $E = d\sigma/d\varepsilon$ , т.е. термодинамическую неустойчивость деформации. Это приводит к неоднородной деформации наноразмерных объектов. Подобный механизм двухфазного деформирования был обнаружен и описан Савиным с соавторами для цепочки ДНК [13]. Отметим, что введение в нанопленку призматических дислокаций приводит к ее упрочнению, при этом неоднородность упругой деформации сохраняется [14,15].

Термодинамически неустойчивые среды и материалы давно привлекают внимание исследователей [16–30] из-



**Рис. 1.** а) Схематическое представление зависимости плотности потенциальной энергии  $P$  и напряжения  $\sigma = dP/d\epsilon$  от деформации для мономера молекулы ДНК [13]. б) Зависимость растягивающего напряжения  $\sigma_{xx}$  (сплошная линия) и потенциальной энергии на атом  $P$  (штриховая линия) от степени деформации  $\epsilon_{xx}$  нанопленки из сплава NiAl при 0 К [10]. Кривые  $P(\epsilon)$  имеют область выпуклости вверх в интервале  $\epsilon_1 < \epsilon < \epsilon_2$  (а) и  $\epsilon_{xx}^{(1)} < \epsilon_{xx} < \epsilon_{xx}^{(2)}$  (б), а кривые  $\sigma(\epsilon)$  имеют неустойчивый участок с отрицательной константой упругости  $E = d\sigma/d\epsilon$ .

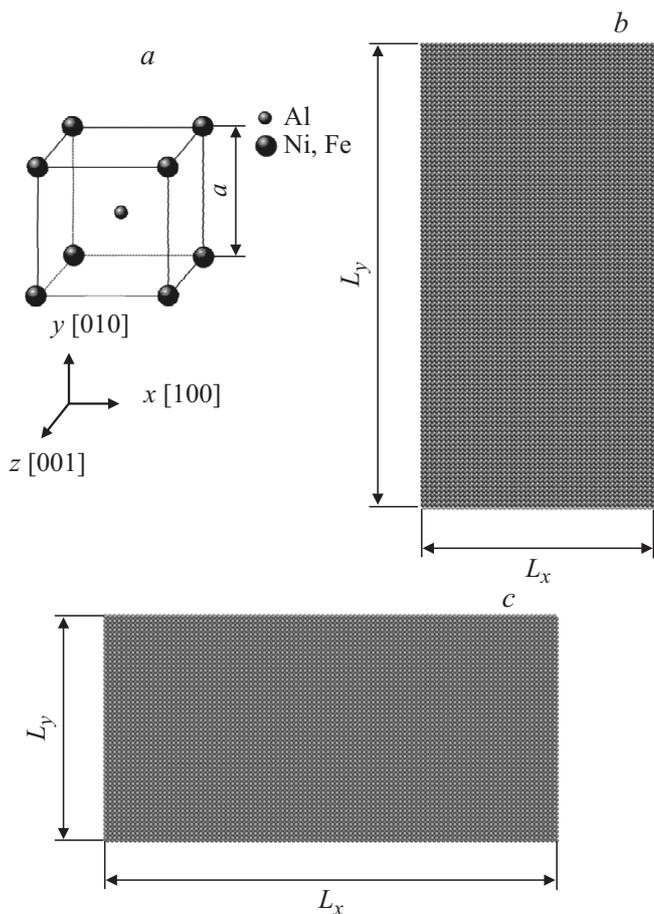
за уникальности их свойств. Изотермы Ван-дер-Ваальса при достаточно низких температурах имеют термодинамически неустойчивый участок, где наблюдается смесь газообразной и жидкой фаз [18]. Механические системы, включающие элементы или фазы с отрицательной жесткостью, изучались экспериментально [19,20] и теоретически [21]. Была продемонстрирована возможность создания термодинамически устойчивых композиционных материалов при использовании включений с отрицательной жесткостью [22,23]. Такие композиты могут повысить виброизоляцию [24,25] или иметь аномально высокую жесткость [26,27]. Среды с невыпуклой зависимостью плотности потенциальной энергии от деформации нередко используются для описания неоднородной пластической деформации [28–30].

Поскольку наноматериалы, обладающие отрицательной жесткостью, могут найти новые приложения, их изучение представляется интересным. В наших недавних работах [10–12,14,15] были рассмотрены особенности одноосного растяжения наноразмерных объектов из сплавов NiAl и FeAl при температуре 0 К. Было показано, что полностью обратимая упругая деформация интерметаллидных нанопленок может протекать неоднородно, а их жесткость при неоднородном деформировании может быть отрицательной. Однако влияние температуры на отрицательную жесткость и неоднородную упругую деформацию нанопленок не рассматривалось. Отметим, что существует ряд работ [5,7,8,31–33], в которых исследовалось влияние температуры на механизм одноосного растяжения нановолокон из сплавов и чистых металлов. Было установлено, что рост температуры не приводит к изменению механизма деформации, однако из-за облегчения зарождения дефектов в кристалле снижалось растягивающее напряжение. В настоящей работе изучается влияние температуры на отрицательную жесткость нанопленок из сплавов NiAl и FeAl при одноосном растяжении и проводится оценка температурной стабильности области неоднородного деформирования.

## 2. Описание модели

ОЦК-решетка сплавов NiAl и FeAl имеет упорядоченную сверхструктуру типа B2 с параметром решетки  $a = 2.8712$  и  $2.852 \text{ \AA}$  соответственно (рис. 2, а). Моделирование одноосного растяжения проводилось для расчетных ячеек (РЯ), содержащих 30 000 атомов. На рис. 2, б и с изображены РЯ для интерметаллидных сплавов NiAl и FeAl соответственно. Путем задания периодических граничных условий в направлениях  $x$  и  $z$  моделировалась бесконечная нанопленка со свободными поверхностями, перпендикулярными оси  $y$ . В [10] показано, что результаты моделирования не чувствительны к размеру РЯ в направлении оси  $z$  и к размерам РЯ в направлениях  $x$  и  $y$ , если они превышают  $3a$  (где  $a$  — параметр решетки). В настоящей работе для сплава NiAl использовался размер РЯ  $L_x = 50a$ ,  $L_y = 100a$ ,  $L_z = 3a$  (рис. 2, б), а для сплава FeAl —  $L_x = 100a$ ,  $L_y = 50a$ ,  $L_z = 3a$  (рис. 2, с).

Одноосное растяжение нанопленок из сплавов NiAl и FeAl исследовалось с использованием программного пакета LAMMPS [34]. Описание межатомного взаимодействия осуществлялось с помощью хорошо апробированных многочастичных потенциалов, рассчитанных методом погруженного атома Мишиным [35] и Менделевым [36] для сплавов NiAl и FeAl соответственно. Уравнения движения атомов интегрировались с помощью метода Верле четвертого порядка с шагом по времени 1 fs. В работе задавались одинаковые условия деформации исследуемых сплавов. Одноосное растяжение нанопленки осуществлялось путем контроля деформации с постоянной скоростью деформирования, равной  $\dot{\epsilon}_{xx} = 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Тестовые расчеты показали, что уменьшение скорости растяжения не приводит к заметному изменению представленных результатов [15]. Растягивающее напряжение  $\sigma_{xx}$  прикладывалось вдоль кристаллографического направления [100], соответствующе-



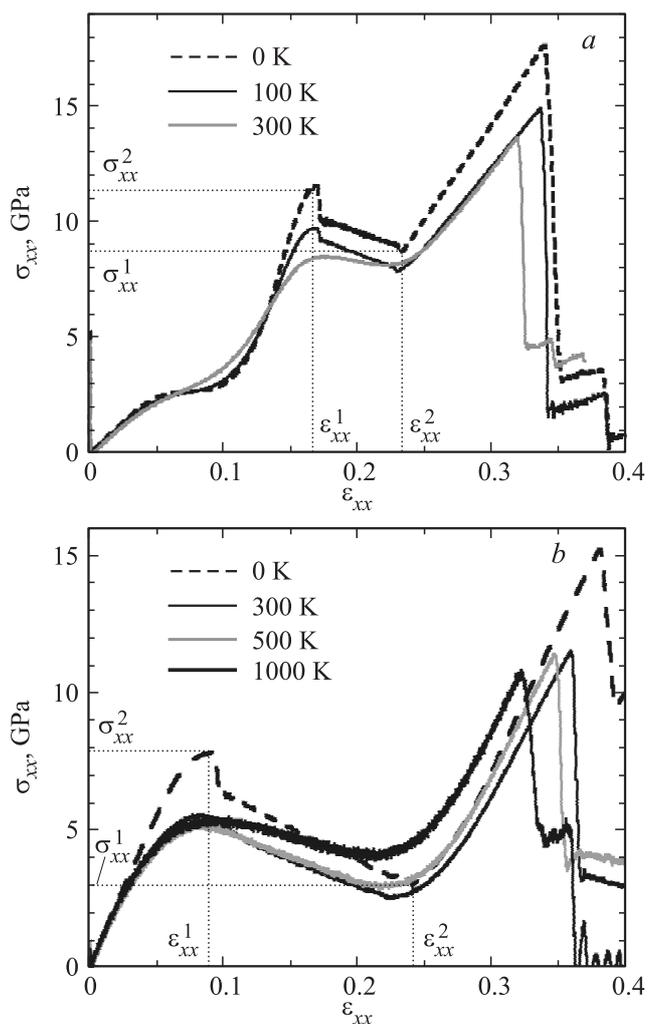
**Рис. 2.** а) Элементарная ячейка интерметаллидного сплава со сверхструктурой B2 на основе ОЦК-решетки с параметром решетки  $a$ . б) Расчетная ячейка нанопленки сплава NiAl с размерами  $L_x = 50a$ ,  $L_y = 100a$ ,  $L_z = 3a$ . в) Расчетная ячейка нанопленки сплава FeAl с размерами  $L_x = 100a$ ,  $L_y = 50a$ ,  $L_z = 3a$ .

го оси  $x$ , а остальные компоненты тензора напряжений поддерживались равными нулю с использованием процедуры Паринелло–Рамана. При поддержании нулевыми всех компонент тензора напряжений, кроме растягивающего напряжения, происходило уменьшение толщины нанопленки с увеличением деформации растяжения, что приводило к учету коэффициента Пуассона. Моделирование проводилось при разных температурах: для сплава NiAl были выбраны температуры 0, 100 и 300 К, а для FeAl — 0, 300, 500 и 1000 К (выбор температур пояснен далее). Температура контролировалась с помощью термостата Нозе–Гувера (Nose–Hoover) [37]. Отметим, что в классической молекулярной динамике квантовые эффекты не учитываются, поэтому при моделировании температур, близких к абсолютному нулю, рассматриваются ненулевые, но достаточно малые температуры, когда роль квантовых эффектов уже не столь заметна, а влияние тепловых колебаний еще пренебрежимо мало. В наших расчетах в качестве такой температуры бралась температура 10 К.

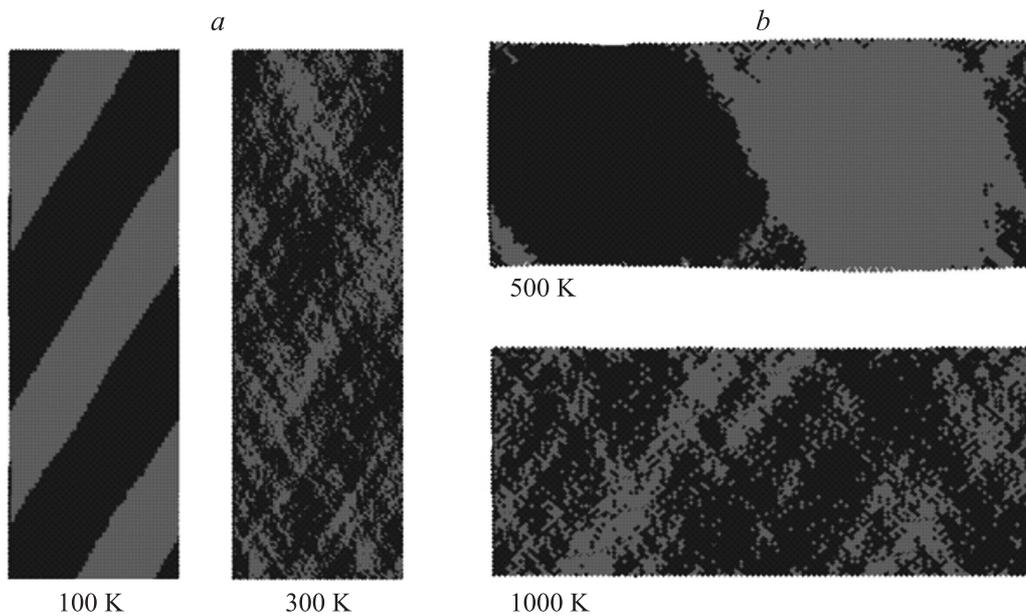
### 3. Результаты моделирования

Кривые напряжение–деформация, рассчитанные для одноосного растяжения нанопленок из сплавов NiAl и FeAl при различных температурах, представлены на рис. 3, а и б соответственно. Отметим, что для обоих сплавов максимальное растягивающее напряжение  $\sigma_{xx}^{\max}$ , которое соответствует началу пластической деформации и разрушению пленки, снижается с возрастанием температуры, падая примерно на 30% при 300 К по сравнению со случаем деформации при 0 К. Это связано с тем, что при повышении температуры облегчается зарождение дислокаций на поверхности нанопленки за счет термоактивационных процессов. Максимальная степень упругой деформации нанопленок тоже снижается с ростом температуры, и при 300 К она примерно на 6% ниже, чем при 0 К.

Как видно из рис. 3, а и б, на кривых  $\sigma_{xx}(\epsilon_{xx})$  для всех исследованных температур существует область



**Рис. 3.** Зависимость растягивающего напряжения  $\sigma_{xx}$  от деформации  $\epsilon_{xx}$  для нанопленок из интерметаллидных сплавов NiAl (а) и FeAl (б) при различных температурах.



**Рис. 4.** Доменная структура нанопленок из сплава NiAl при  $\varepsilon_{xx} = 0.2$  (a) и FeAl при  $\varepsilon_{xx} = 0.15$  (b) при разных температурах. Серая и черная области соответствуют доменам с меньшей и большей степенью деформации.

термодинамической неустойчивости, где растягивающее напряжение снижается с ростом деформации образца. В работах [10–12] было установлено, что деформация в данной термодинамически неустойчивой области связана с расщеплением структуры нанопленки на домены с большей и меньшей степенью упругой деформации.

Интервал термодинамически неустойчивой деформации  $\Delta\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{xx}^2 - \varepsilon_{xx}^1$  различен для нанопленок из сплавов NiAl и FeAl. При нулевой температуре для NiAl он равен  $\Delta\varepsilon_{xx}^{\text{NiAl}} = 0.065$ , а для FeAl он шире и составляет  $\Delta\varepsilon_{xx}^{\text{FeAl}} = 0.152$ . Отметим, что различается и степень снижения растягивающего напряжения в этой области деформации  $\Delta\sigma_{xx} = \sigma_{xx}^2 - \sigma_{xx}^1$ . При нулевой температуре для NiAl и FeAl имеем  $\Delta\sigma_{xx}^{\text{NiAl}} = 2.51$  GPa и  $\Delta\sigma_{xx}^{\text{FeAl}} = 4.7$  GPa. Кроме того, выигрыш в плотности энергии при неоднородном деформировании по сравнению с однородным у FeAl выше, чем у NiAl. Эти различия свидетельствуют о том, что эффект неоднородной упругой деформации для сплава FeAl должен наблюдаться при более высоких температурах, чем для NiAl. Этим обусловлен выбор температур деформирования изученных сплавов. В результате моделирования было обнаружено, что формирование доменной структуры при растяжении для нанопленки из сплава NiAl наблюдается вплоть до температур 300–400 K ( $(0.16\text{--}0.21)T_m$ , где  $T_m$  — температура плавления), в то время как для сплава FeAl — вплоть до температур 1000–1100 K ( $(0.65\text{--}0.72)T_m$ ) (рис. 3). При более высоких температурах деформация нанопленок происходит однородно. Данный факт иллюстрируется рис. 4 для нанопленок из сплава NiAl при  $\varepsilon_{xx} = 0.2$  (a) и FeAl при  $\varepsilon_{xx} = 0.15$  (b). Серая область соответствует доменам с

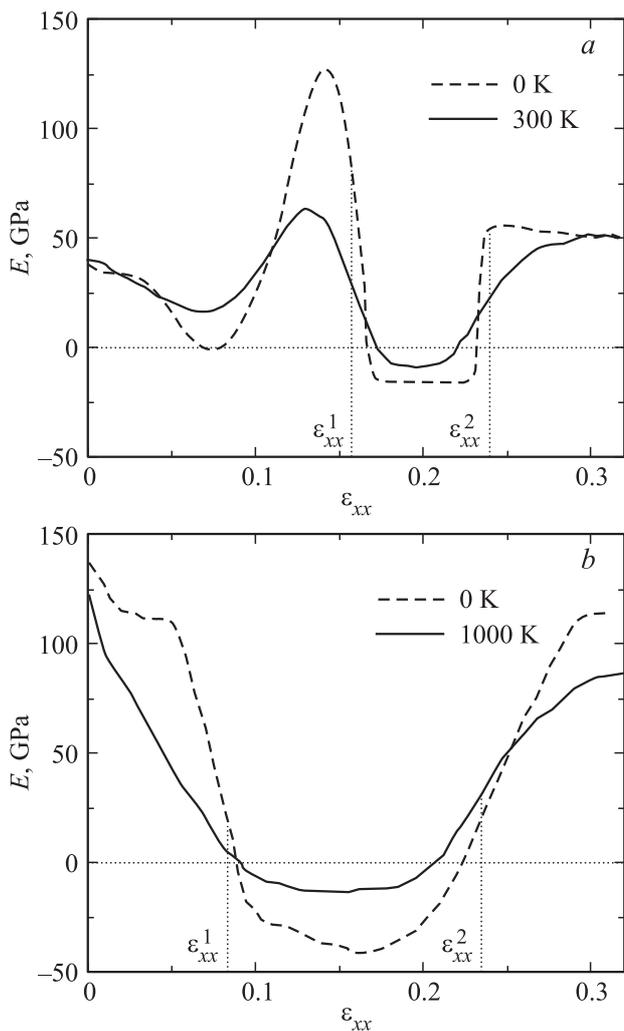
меньшей степенью деформации, а черная — доменам с большей степенью деформации. Из рис. 4, a видно, что при температуре 100 K доменные границы сплава NiAl практически не возмущены тепловыми колебаниями, но при 300 K они сильно размываются, а при 400 K уже полностью исчезают (на рисунке не показано). В то же время в случае нанопленки сплава FeAl домены сохраняются при значительно более высоких температурах, что можно наблюдать на рис. 4, b.

Размытие доменных границ при повышенных температурах приводит к сглаживанию пика на кривых напряжение–деформация, отчетливо наблюдаемого при переходе в область неоднородной деформации в случае низких температур деформации (рис. 3).

В работах [10,11] было показано, что в режиме неоднородной упругой деформации при 0 K жесткость нанопленок отрицательна. При повышенных температурах, как отмечено выше, деформация происходит однородно, что приводит к исчезновению отрицательной жесткости нанопленок. На рис. 5 представлены зависимости модуля упругости  $E = d\sigma_{xx}/d\varepsilon_{xx}$  от степени деформации  $\varepsilon_{xx}$  нанопленки при температурах 0 и 300 K для NiAl (a) и 0 и 1000 K для FeAl (b). Хорошо видно, что с повышением температуры уменьшаются интервал деформаций (где наблюдается отрицательная жесткость) и абсолютное значение отрицательной жесткости.

## 4. Заключение

Молекулярно-динамическое моделирование одноосного растяжения нанопленок из сплавов NiAl и FeAl



**Рис. 5.** Зависимость модуля упругости  $E = d\sigma_{xx}/d\varepsilon_{xx}$  от степени деформации  $\varepsilon_{xx}$  нанопленок из сплавов NiAl (a) и FeAl (b) для повышенных температур в сравнении с деформацией при 0 К.

показало, что с ростом температуры снижаются прочность и максимальная степень упругой деформации нанопленок, что связано с более легким зарождением краевых дислокаций на поверхности нанопленок при повышенных температурах. Тем не менее в исследованном температурном интервале степень упругой деформации для обоих материалов остается выше 30%.

Обнаруженная в работах [10,11] область упругой деформации нанопленок, где растяжение при 0 К происходит неоднородно путем роста доменов с большей деформацией за счет поглощения доменов с меньшей деформацией, существует вплоть до 300 К для NiAl и до 1000 К для FeAl, что составляет 0.16 и 0.65 от температуры плавления этих материалов соответственно. В этих же температурных интервалах сохраняется отрицательная жесткость нанопленок. Более широкий интервал температур неоднородной упругой деформации у FeAl по сравнению с NiAl объясняется тем, что для

FeAl выигрыш в плотности энергии при неоднородном деформировании по сравнению с однородным выше, чем у NiAl [10,11].

Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания композиционных наноматериалов с включениями, имеющими отрицательную жесткость, не только при нулевой, но и при повышенных температурах.

## Список литературы

- [1] T. Zhu, J. Li. *Progr. Mater. Sci.* **55**, 7, 710 (2010).
- [2] A.M. Iskandarov, S.V. Dmitriev, Y. Umeno. *Phys. Rev. B* **84**, 224 118 (2011).
- [3] J.R. Greer, J.T.M. De Hosson. *Progr. Mater. Sci.* **56**, 6, 654 (2011).
- [4] S. Li, X. Ding, J. Deng, T. Lookman, J. Li, X. Ren, J. Sun, A. Saxena. *Phys. Rev. B* **82**, 205 435 (2010).
- [5] V.K. Sutrar, D.R. Mahapatra. *Intermetallics* **18**, 1565 (2010).
- [6] V.K. Sutrar, D.R. Mahapatra. *Nanotechnology* **20**, 295 705 (2009).
- [7] V.K. Sutrar, D.R. Mahapatra. *Intermetallics* **18**, 679 (2010).
- [8] V.K. Sutrar, D.R. Mahapatra. *Mater. Lett.* **63**, 1289 (2009).
- [9] А.В. Яшин, М.Д. Старостенков, Н.В. Синеца. *Письма о материалах* **3**, 1, 45 (2013).
- [10] R.I. Babicheva, K.A. Bukreeva, S.V. Dmitriev, K. Zhou, R.R. Mulyukov. *Comp. Meth. Sci. Technol.* **19**, 3, 127 (2013).
- [11] К.А. Букреева, Р.И. Бабичева, С.В. Дмитриев, К. Zhou, Р.Р. Мулюков. *ФТТ* **55**, 9, 1847 (2013).
- [12] К.А. Букреева, Р.И. Бабичева, С.В. Дмитриев, К. Zhou, Р.Р. Мулюков. *Письма в ЖЭТФ* **98**, 2, 100 (2013).
- [13] A.V. Savin, I.P. Kikot, M.A. Mazo, A.V. Onufriev. *PNAS* **110**, 8, 2816 (2013).
- [14] R.I. Babicheva, K.A. Bukreeva, S.V. Dmitriev, K. Zhou. *Comp. Mater. Sci.* **79**, 52 (2013).
- [15] R.I. Babicheva, K.A. Bukreeva, S.V. Dmitriev, K. Zhou, R.R. Mulyukov. *Intermetallics* **43**, 171 (2013).
- [16] C. Mische, M. Lambrecht, E. Gurses. *J. Mech. Phys. Solids* **52**, 2725 (2004).
- [17] E. Gurses, C. Mische. *J. Mech. Phys. Solids* **59**, 1268 (2011).
- [18] Дзялошинский И.Е., Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. *УФН* **73**, 381 (1961).
- [19] T. Jaglinski, D. Kochmann, D. Stone, R.S. Lakes. *Science* **315**, 620 (2007).
- [20] R.S. Lakes, T. Lee, A. Bersie, Y.C. Wang. *Lett. Nature* **410**, 565 (2001).
- [21] Y.C. Wang, J.G. Swadener, R.S. Lakes. *Thin Solid Films* **515**, 3171 (2007).
- [22] W.J. Drugan. *Phys. Rev. Lett.* **98**, 055 502 (2007).
- [23] D.M. Kochmann, W.J. Drugan. *Proc. Roy. Soc. A* **468**, 2230 (2012).
- [24] C.-M. Lee, V.N. Goverdovskiy. *J. Sound Vibration* **331**, 914 (2012).
- [25] A. Carrella, M.J. Brennan, T.P. Waters, K. Shin. *J. Sound Vibration* **315**, 3, 712 (2008).
- [26] A.V. Dyskin, E. Pasternak. *Int. J. Eng. Sci.* **58**, 45 (2012).
- [27] J. Yang, Y.P. Xiong, J.T. Xing. *J. Sound Vibration* **332**, 1, 167 (2013).

- [28] T. Yalcinkaya, W.A.M. Brekelmans, M.G.D. Geers. *J. Mech. Phys. Solids* **59**, 1, 1 (2011).
- [29] T. Yalcinkaya, W.A.M. Brekelmans, M.G.D. Geers. *Int. J. Solids Struct.* **49**, 2625 (2012).
- [30] B. Klusemann, T. Yalcinkaya. *Int. J. Plasticity* **48**, 168 (2013).
- [31] Q. Cheng, H.A. Wu, Y. Wang, X.X. Wang. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 021911 (2009).
- [32] V.K. Sutrar, D.R. Mahapatra. *Mater. Lett.* **64**, 879 (2010).
- [33] H.S. Park. *Nano Lett.* **6**, 5, 958 (2006).
- [34] <http://lammmps.sandia.gov/>
- [35] G.P. Purja Pun, Y. Mishin. *Phil. Mag.* **89**, 3245 (2009).
- [36] M.I. Mendeleev, D.J. Srolovitz, G.J. Ackland, S. Han. *J. Mater. Res.* **20**, 208 (2005).
- [37] S. Nose. *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).