

13,01

Отрицательная жесткость нанопленки интерметаллида FeAl

© К.А. Букреева¹, Р.И. Бабичева², С.В. Дмитриев¹, К. Zhou², Р.Р. Мулюков¹

¹ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН,
Уфа, Россия

² School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University,
Singapore, Singapore

E-mail: karina-buk@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 18 февраля 2013 г.)

Методом молекулярной динамики моделируется одноосное растяжение нанопленки интерметаллидного сплава FeAl. Обнаружено, что нанопленка упруго деформируется на 37%. На кривой напряжение–деформация имеется область, где деформация растет при снижении растягивающего напряжения, что указывает на отрицательную жесткость нанопленки в данной области. Однородная деформация при снижении растягивающего напряжения термодинамически неустойчива, что приводит к появлению в нанопленке доменов с разной степенью упругой деформации. Деформация в неустойчивой области развивается за счет движения доменных стенок, в результате чего домены с большей деформацией поглощают домены с меньшей деформацией. Подобный механизм деформирования был недавно описан Савиным с соавторами для молекулы ДНК.

1. Введение

Материалы, обладающие отрицательным коэффициентом Пуансона [1–7], отрицательной линейной сжимаемостью [8–13], отрицательным коэффициентом термического расширения [14–19], отрицательным показателем преломления [20,21], являются примерами так называемых „отрицательных“ материалов. Подобные материалы интересны как с теоретической, так и с практической точки зрения, поскольку их уникальные свойства могут находить новые применения в промышленности.

„Отрицательные“ материалы, вообще говоря, термодинамически устойчивы, а их необычные свойства могут быть объяснены особенностью их микроструктуры. В то же время, материалы, обладающие отрицательной жесткостью, являются термодинамически неустойчивыми, но, несмотря на это, с ними нередко приходится сталкиваться на практике, что вызывает к ним интерес исследователей. Например, уравнение состояния Ван-дер-Ваальса при достаточно низких температурах для реального газа описывает изотермы с возрастающим участком зависимости объема от давления [22]. Реальный газ термодинамически неустойчив в этой области параметров системы, что приводит к образованию смеси газообразной и жидкой фаз. Ячейка, составленная из предварительно напряженных упругих пружин с разными коэффициентами жесткости, может обладать отрицательным модулем сдвига [23]. Ферма Мизеса, арка или сферическая оболочка при поперечном нагружении проявляют неустойчивость, а при нагружении путем контроля перемещений на кривой зависимости силы от перемещения наблюдается спадающий участок, где жесткость конструкции отрицательна [24]. При одноосном растяжении на кривых напряжение–деформация для металлов и сплавов часто наблюдается спадающий участок после так называемого зуба текучести, появление которого

связано с неустойчивостью дефектных структур, развивающихся в процессе деформации [25]. Было показано, что композит, состоящий из изотропно-упругой матрицы с положительной жесткостью и изотропных включений с отрицательной жесткостью, при объеме включений ниже некоторой критической величины является стабильным и имеет положительный модуль сдвига, который выше, чем модуль сдвига матрицы [26]. Элементы с отрицательной жесткостью могут использоваться для повышения эффективности виброизолирующих систем [27,28].

Наноматериалы часто обладают прочностью, близкой к теоретической [29], а механизмы деформации и разрушения наноматериалов могут качественно отличаться от механизмов, присущих обычным объемным материалам [30]. В некоторых случаях нановолокна при растяжении демонстрируют необыкновенно большие обратимые деформации. В работе [31] с помощью молекулярно-динамического моделирования был обнаружен эффект сверхупругости в нановолокне с ОЦК-решеткой, связанный с обратимым механизмом двойникования структуры. Методом молекулярной динамики была смоделирована пластическая деформация интерметаллидного сплава NiAl при температуре 700 К [32]. При этом авторами наблюдалась аномально высокая пластичность (выше 700%), что связано с трансформацией структуры из кристаллической *B2*-фазы в аморфную фазу.

В серии работ по атомистическому моделированию процессов деформации интерметаллидных нановолокон NiAl и CuZr авторы описывают ряд интересных эффектов, таких как асимметрия деформирования при растяжении-сжатии, псевдоупругое/псевдопластическое поведение и др. [33–36]. Наблюдаемые при этом структурные изменения в нановолокнах авторы называют фазовыми превращениями. В настоящей работе показано, что в действительности авторы имели дело не с

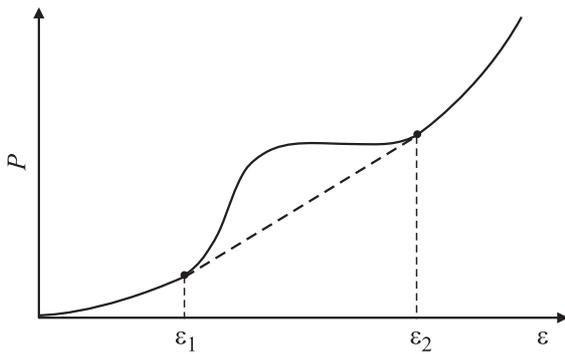


Рис. 1. Схематическое представление зависимости потенциальной энергии образца от деформации, имеющей область выпуклости в интервале $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$.

различными фазами, а с одной фазой при двух различных уровнях деформации.

Интересный механизм двухфазного деформирования описан Савиным с соавторами для цепочки ДНК [37]. Авторы показали, что если энергия растяжения в зависимости от удлинения мономера имеет область выпуклости (рис. 1), то растянутая полимерная цепочка в пределах данной области будет разделена на две фазы: со слабо и сильно деформированными мономерами. В пределах области двухфазного деформирования растяжение происходит при постоянном напряжении. Это обстоятельство связано с тем, что двухфазное растяжение не следует вогнутой зависимости $P(\varepsilon)$, а развивается вдоль прямолинейного участка с пониженной энергией, показанного на рис. 1 штриховой линией. Данный участок является касательной к кривой $P(\varepsilon)$. Линейная зависимость $P(\varepsilon)$ предполагает, что напряжение $\sigma \sim dP/d\varepsilon$ будет постоянным. В пределах $\varepsilon < \varepsilon_1$ наблюдается однофазное растяжение, а в области $\varepsilon_1 < \varepsilon < \varepsilon_2$ сосуществуют домены с деформацией ε_1 и ε_2 и удлинение цепочки осуществляется за счет поглощения слабодеформированных доменов сильнодеформированными. По достижении величины деформации ε_2 домены с меньшей степенью деформации исчезают, и дальнейшее деформирование протекает однородно. Отметим, что использование термина „фаза“ в работе [37] не является строгим, поскольку в действительности речь идет об одной фазе при двух различных уровнях деформации.

Отметим, что потенциалы, имеющие область вогнутости, использовались для континуального описания неоднородной пластической деформации [38,39].

В настоящей работе показано, что нанопленка интерметаллида FeAl проявляет механизм упругого деформирования, сходный с описанным в работе [37] для молекулы ДНК.

2. Описание модели

Методом молекулярно-динамического моделирования с использованием программного пакета LAMMPS [40]

исследовалось одноосное растяжение нанопленки интерметаллидного сплава FeAl. Для описания межатомного взаимодействия использовался многочастичный потенциал, рассчитанный в [41] методом погруженного атома. Шаг интегрирования уравнений движения атомов составлял 1 fs. Одноосное растяжение нанопленки проводилось путем контроля деформации с постоянной скоростью деформирования, составлявшей 1% за 20 ps. Моделирование проводилось при низкой температуре (1 K), чтобы предотвратить раннее термоактивированное зарождение дислокаций на поверхности нанопленки и увеличить область ее упругого деформирования.

Сплав FeAl имеет упорядоченную ОЦК-решетку со сверхструктурой B2, параметр решетки которой $a = 2.852 \text{ \AA}$ (рис. 2, a). Размеры расчетной области задавались в периодах решетки. Расчеты проводились для двух размеров расчетной области: $L_x = L_y = 100a$, $L_z = 3a$ (рис. 2, b) и $L_x = 3a$, $L_y = 100a$, $L_z = 3a$. В направлениях x и z задавались периодические граничные условия. Свободные поверхности нанопленки параллельны плоскости xz . Растягивающее напряжение σ_{xx} прикладывалось вдоль кристаллографического направления [100], остальные компоненты тензора напряжений поддерживались равными нулю за счет изменения соответствующих компонент деформации.

3. Результаты моделирования

Прежде всего опишем результаты, полученные для расчетной ячейки меньших размеров. На рис. 3, a представлены зависимости растягивающего напряжения σ_{xx} и потенциальной энергии на атом P от степени деформации ε_{xx} . Заметим, что σ_{xx} пропорционально $dP/d\varepsilon_{xx}$. Кривая $P(\varepsilon_{xx})$ имеет выпуклость в диапазоне деформации от $\varepsilon_{xx}^{(1)} = 0.019$ до $\varepsilon_{xx}^{(2)} = 0.21$, что приводит к

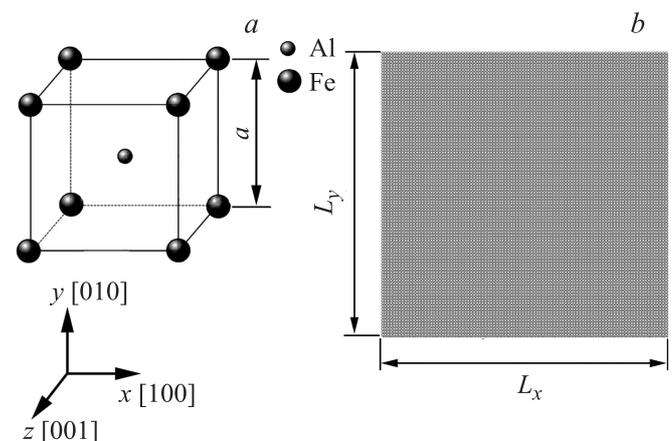


Рис. 2. a) Элементарная ячейка интерметаллида FeAl со сверхструктурой B2 на основе ОЦК-решетки. b) Расчетная область нанопленки сплава FeAl с размерами $L_x = L_y = 100a$, $L_z = 3a$, где a — параметр решетки. В расчетах также использовалась расчетная область меньших размеров: $L_x = 3a$, $L_y = 100a$, $L_z = 3a$.

появлению убывающего участка на кривой $\sigma_{xx}(\epsilon_{xx})$. В диапазоне $\sigma_{xx}^{(1,2)} \leq \sigma_{xx} \leq \sigma_{xx}^{(3,4)}$, где $\sigma_{xx}^{1,2} = 2.97$ GPa и $\sigma_{xx}^{3,4} = 8.81$ GPa, каждому значению растягивающего напряжения соответствуют два устойчивых значения деформации на участках 1–3 и 2–4 и третье термодинамически неустойчивое значение на убывающем участке 3–2. Если процесс растяжения нанопленки контролируется заданием напряжения, то σ_{xx} из точки 3 скачком переходит в точку 4. Если же, как в нашем случае, растяжение контролируется заданием деформации, то реализуется убывающий участок 3–2, где нанопленка находится в термодинамически неустойчивом состоянии с отрицательным модулем упругости $E = d\sigma_{xx}/d\epsilon_{xx}$ (рис. 3, *b*). Отметим, что нанопленка упруго деформируется вплоть до $\epsilon_{xx} = 0.376$, при этом растягивающее напряжение достигает величины, равной $\sigma_{xx} = 18.3$ GPa. При $\epsilon_{xx} > 0.376$ в материале образуются дислокации, и разрушение путем хрупкого распространения трещины происходит при $\epsilon_{xx} = 0.405$.

Заметим, что кривая $P(\epsilon_{xx})$ на рис. 3, *a* качественно похожа на кривую, представленную на рис. 1. По аналогии с отмеченным выше выпуклостью на кривой $P(\epsilon_{xx})$

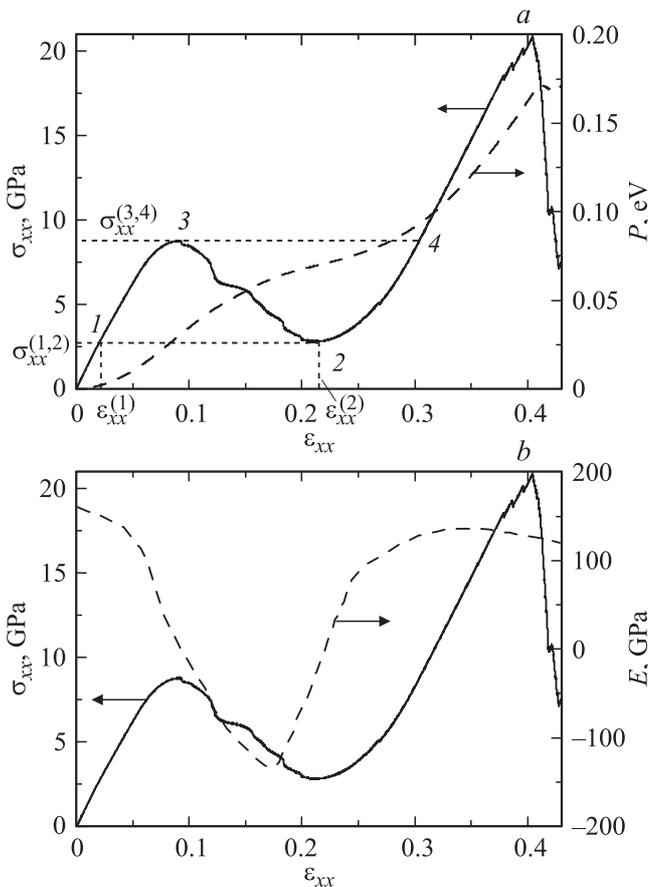


Рис. 3. Данные для расчетной ячейки малого размера. *a* — зависимости растягивающего напряжения σ_{xx} и потенциальной энергии на атом P от деформации; *b* — зависимость модуля упругости E от деформации. Кривая $\sigma_{xx}(\epsilon_{xx})$ приведена для сравнения.

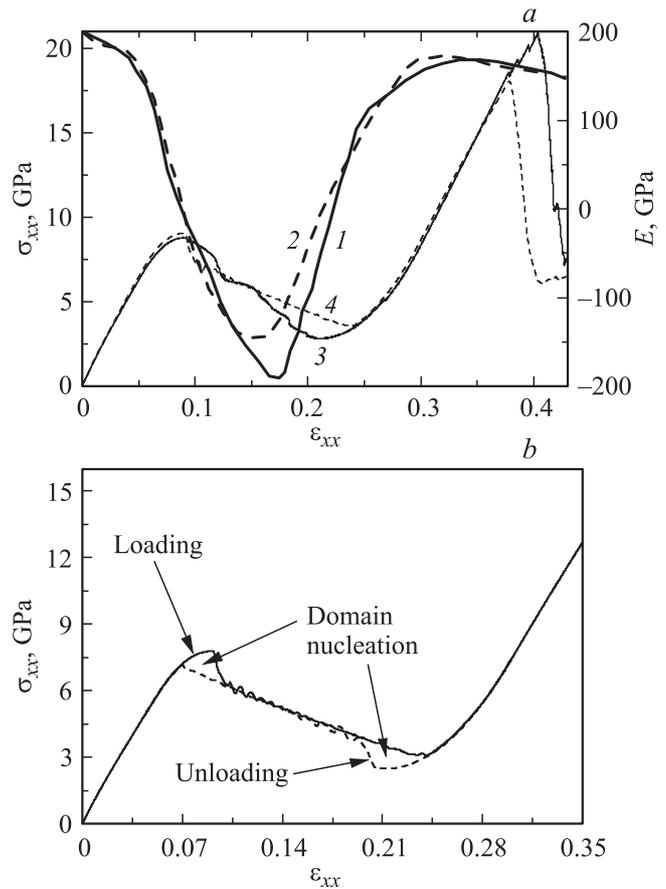


Рис. 4. *a*) Результаты моделирования для расчетной ячейки малого (*1, 3*) и большого (*2, 4*) размера. *1, 2* — $\sigma_{xx}(\epsilon_{xx})$, *3, 4* — $E(\epsilon_{xx})$. *b*) Результаты моделирования нагрузки и разгрузки для расчетной ячейки большого размера в термодинамически неустойчивой области.

может привести к деформированию вдоль касательной к данной кривой при появлении доменов с большей и меньшей степенью упругой деформации. Однако для образования доменов необходимо, чтобы расчетная ячейка была достаточно большой. Размер малой расчетной ячейки, использованной в наших расчетах, оказался меньше порогового предела, и домены не образовались.

Результаты моделирования для большой расчетной ячейки представлены на рис. 4, *a* (кривые *2, 4*), где для сравнения воспроизведены данные расчета для малой расчетной ячейки (кривые *1, 3*). На этом рисунке для двух исследуемых размеров расчетной ячейки представлены также зависимости изменения модуля упругости от степени деформации $E(\epsilon_{xx})$. На кривой напряжение–деформация для большой расчетной ячейки также видна область, в которой растягивающее напряжение σ_{xx} снижается с ростом ϵ_{xx} , т.е. модуль упругости имеет отрицательное значение. На рис. 4, *b* представлены кривые нагрузки (сплошная линия) и разгрузки (штриховая линия) в диапазоне термодинамической неустойчивости для расчетной ячейки большого размера.

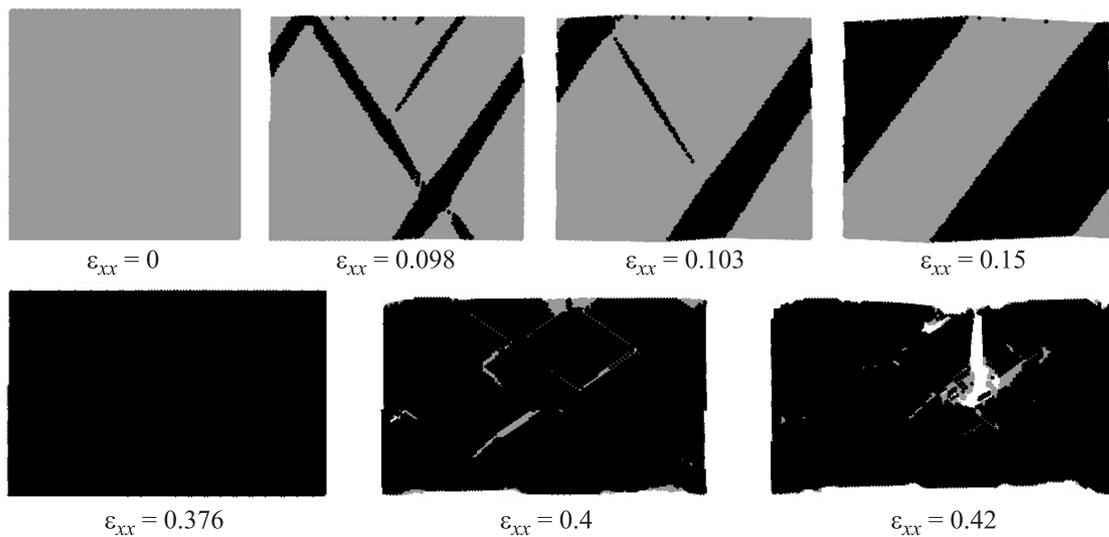


Рис. 5. Зарождение и распространение доменов в расчетной ячейке большого размера.

Из рис. 4, *a* видно, что данные, полученные для малой и большой расчетных ячеек, различаются лишь в области термодинамической неустойчивости и при приближении к пределу прочности нанопленки. Последнее различие объясняется тем, что в расчетной ячейке большого размера происходит более раннее зарождение дислокаций, поэтому разрушение нанопленки происходит быстрее и она обладает меньшим пределом прочности. Первое отличие связано с разным механизмом деформации нанопленок при моделировании с использованием малой и большой расчетных ячеек. В расчетной ячейке малого размера деформация развивается однородно, а в ячейке большого размера в области термодинамической неустойчивости сосуществуют домены с меньшей и большей степенью упругой деформации. В этой области удлинение нанопленки происходит за счет поглощения доменов с меньшей степенью деформации доменами с большей степенью деформации.

Из рис. 4, *b* видно, что существует лишь небольшое различие между кривыми нагрузки и разгрузки в области термодинамической неустойчивости, которое связано с зарождением доменов. За исключением областей зарождения доменов, нагрузка и разгрузка протекают по единой прямой линии с отрицательным наклоном. В этом состоит отличие от случая молекулы ДНК, описанного в [37], где деформация в пределах термодинамически неустойчивого участка протекала при постоянной нагрузке. Данное отличие объясняется тем, что ДНК представляет собой одномерный объект, где доменные стенки имеют нулевую топологическую размерность, в то время как в трехмерной нанопленке доменные стенки — это планарные дефекты, миграция которых связана с зарождением и распространением кинков, что более энергетически выгодно, чем смещение всей границы целиком на один параметр решетки. По-видимому, отрицательный наклон кривой в области термодинамической неустойчивости должен уменьшаться с ростом

температуры, потому что тепловые флуктуации атомов облегчат зарождение и движение кинков на доменных стенках.

В результате приложения одноосного растягивающего напряжения кубическая элементарная ячейка сверхструктуры *B2* трансформируется в тетрагональную ячейку с параметрами a_x и $a_y = a_z$. Для описания неоднородной упругой деформации введем локальную деформацию элементарной ячейки в направлении оси x , определяемую как $e_x = (a_x - a)/a$.

На рис. 5 для расчетной ячейки большого размера представлена структура доменов при различных деформациях ε_{xx} . Области с локальной деформацией $e_x < 0.15$ (> 0.15) показаны серым (черным). Отметим, что домены зарождаются на поверхности нанопленки. На начальных этапах формирования доменной структуры образуется несколько узких доменов, которые затем сливаются, что приводит к понижению общей потенциальной энергии системы из-за уменьшения протяженности доменных стенок, обладающих относительно большой энергией. Домены с большей и меньшей степенью деформации сосуществуют в интервале $0.095 < \varepsilon_{xx} < 0.23$. При деформации $\varepsilon_{xx} = 0.4$ видны плоскости скольжения дислокаций, которые начинают зарождаться при $\varepsilon_{xx} = 0.376$. При степени деформации $\varepsilon_{xx} = 0.405$, соответствующей напряжению, равному пределу прочности материала, в объеме кристалла происходит зарождение трещины. Образовавшаяся трещина достаточно быстро распространяется, приводя к разрушению материала.

4. Заключение

С помощью молекулярно-динамического моделирования одноосного растяжения нанопленки интерметаллического сплава FeAl было показано, что существует

термодинамически неустойчивая область деформации, где модуль упругости отрицателен. Деформация малой по размеру расчетной ячейки происходит однородно, тогда как при растяжении расчетной ячейки большого размера структура нанопленки в неустойчивой области расщепляется на домены с меньшей и большей степенью упругой деформации. В неустойчивой области деформация связана с ростом доменов с большей деформацией за счет доменов с меньшей деформацией. Подобный механизм деформирования недавно был описан для молекулы ДНК [37]. Основное отличие нашей работы от одномерной модели ДНК состоит в том, что в нашем случае доменные стенки являются планарными.

Предположительно область термодинамической неустойчивости с отрицательным наклоном кривой $\sigma_{xx}(\epsilon_{xx})$, обнаруженная для нанопленки FeAl, является результатом конкурирующего межатомного взаимодействия между атомами разных сортов, поэтому мало вероятно, что чистые металлы могут обладать отрицательным модулем упругости.

Отметим, что при одноосном растяжении наноразмерных объектов из упорядоченного сплава в направлении отличном от [100] наблюдается пластическая деформация материала, связанная с зарождением краевых дислокаций или с двойникованием структуры [42,43].

Список литературы

- [1] K. Evans, A. Alderson. *Adv. Mater.* **12**, 617 (2000).
- [2] A. Alderson, K.L. Alderson. *Proc. Inst. Mech. Eng. Pt G: J. Aerospace Eng.* **221**, 4, 565 (2007).
- [3] X.F. Wang, T.E. Jones, W. Li, Y.C. Zhou. *Phys. Rev. B* **85**, 134 108 (2012).
- [4] T. Tian, X.F. Wang, W. Li. *Solid State Commun.* **156**, 69 (2013).
- [5] J.W. Narojczyk, K.W. Wojciechowski. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 2026 (2010).
- [6] A.A. Vasiliev, S.V. Dmitriev, Y. Ishibashi, T. Shigenari. *Phys. Rev. B* **65**, 094 101 (2002).
- [7] A.U. Ortiz, A. Boutin, A.H. Fuchs, F.-X. Coudert. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 195 502 (2012).
- [8] A.D. Fortes, E. Suard, K.S. Knight. *Science* **331**, 742 (2011).
- [9] J.N. Grima, D. Attard, R. Gatt. *Science* **331**, 687 (2011).
- [10] J.N. Grima, D. Attard, R. Caruana-Gauci, R. Gatt. *Scripta Mater.* **65**, 565 (2011).
- [11] D.L. Barnes, W. Miller, K.E. Evans, A. Marmier. *Mech. Mater.* **46**, 123 (2012).
- [12] E.V. Vakarin, A.V. Talyzin. *Chem. Phys.* **369**, 19 (2010).
- [13] R.S. Lakes, K.W. Wojciechowski. *Phys. Status Solidi B* **245**, 3, 545 (2008).
- [14] J.N. Grima, B. Ellul, D. Attard, R. Gatt, M. Attard. *Compos. Sci. Technol.* **70**, 2248 (2010).
- [15] V. Gava, A.L. Martinotto, C.A. Perottoni. *Phys. Rev. Lett.* **109**, 195 503 (2012).
- [16] P.L. de Andres, F. Guinea, M.I. Katsnelson. *Phys. Rev. B* **86**, 144 103 (2012).
- [17] V.E. Fairbank, A.L. Thompson, R.I. Cooper, A.L. Goodwin. *Phys. Rev. B* **86**, 104 113 (2012).
- [18] A. Rebello, J.J. Neumeier, Z. Gao, Y. Qi, Y. Ma. *Phys. Rev. B* **86**, 104 303 (2012).
- [19] I.A. Stepanov. *J. Non-Cryst. Solids* **356**, 1168 (2010).
- [20] В.Г. Веселаго. *УФН* **92**, 7, 517 (1967).
- [21] V. Veselago, L. Braginsky, V. Shklover, C. Hafner. *J. Comput. Theor. Nanosci.* **3**, 2, 189 (2006).
- [22] И.Е. Дзялошинский, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский. *УФН* **73**, 3, 381 (1961).
- [23] R.S. Lakes, W.J. Drugan. *J. Mech. Phys. Solids* **50**, 979 (2002).
- [24] D. Shilkrut, E. Riks. *Stability on nonlinear shells*. Elsevier Sci., Netherlands (2002). 458 p.
- [25] X. Wang, H. Hamasaki, M. Yamamura, R. Yamauchi, T. Maeda, Y. Shirai, F. Yoshida. *Mater. Trans. (JIM)* **50**, 6, 1576 (2009).
- [26] A.V. Dyskin, E. Pasternak. *Int. J. Eng. Sci.* **58**, 45 (2012).
- [27] C.-M. Lee, V.N. Goverdovskiy. *J. Sound Vibration* **331**, 914 (2012).
- [28] A. Carrella, M.J. Brennan, T.P. Waters, K. Shin. *J. Sound Vibration* **315**, 712 (2008).
- [29] T. Zhu, J. Li. *Progr. Mater. Sci.* **55**, 7, 710 (2010).
- [30] J.R. Greer, J.T.M. De Hosson. *Prog. Mater. Sci.* **56**, 6, 654 (2011).
- [31] S. Li, X. Ding, J. Deng, T. Lookman, J. Li, X. Ren, J. Sun, A. Saxena. *Phys. Rev. B* **82**, 205 435 (2010).
- [32] V.K. Sutrarakar, D.R. Mahapatra. *Mater. Lett.* **64**, 879 (2010).
- [33] V.K. Sutrarakar, D.R. Mahapatra. *Intermetallics* **18**, 1565 (2010).
- [34] V.K. Sutrarakar, D.R. Mahapatra. *Nanotechnology* **20**, 295 705 (2009).
- [35] V.K. Sutrarakar, D.R. Mahapatra. *Intermetallics* **18**, 679 (2010).
- [36] V.K. Sutrarakar, D.R. Mahapatra. *Mater. Lett.* **63**, 1289 (2009).
- [37] A.V. Savin, I.P. Kikot, M.A. Mazo, A.V. Onufriev. *PNAS* **110**, 8, 2816 (2013).
- [38] C. Miehe, M. Lambrecht, E. Gurses. *J. Mech. Phys. Solids* **52**, 2725 (2004).
- [39] E. Gurses, C. Miehe. *J. Mech. Phys. Solids* **59**, 1268 (2011).
- [40] <http://lammmps.sandia.gov/>
- [41] M.I. Mendeleev, D.J. Srolovitz, G.J. Ackland, S. Han, J. Mater. Res. **20**, 208 (2005).
- [42] К.А. Букреева, А.М. Искандаров, В.И. Левит, С.В. Дмитриев, Р.Р. Мулюков. *Перспективные материалы. Спец. вып.* **12**, 66 (2011).
- [43] К.А. Букреева, А.М. Искандаров, С.В. Дмитриев, Р.Р. Мулюков. *Деформация и разрушение материалов* **10**, 17 (2011).