

**СТРУКТУРА,  
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 538.911

**ДЕФОРМАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ РАСТВОРЕНИЕ  
ЧАСТИЦЫ Ni<sub>3</sub>Al В НИКЕЛЕ. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

© 2019 г. А. Р. Кузнецов<sup>a, b, \*</sup>, С. А. Стариков<sup>a</sup>, В. В. Сагарадзе<sup>a, b</sup>, Л. Е. Карькина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, Екатеринбург, 620108 Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

\*e-mail: a\_kuznetsov@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 13.06.2019 г.

После доработки 02.07.2019 г.

Принята к публикации 15.07.2019 г.

Проведено моделирование методом молекулярной динамики растворения частицы интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al в матрице никеля при низкой температуре. Необходимая величина деформации оказалась соизмеримой с величиной деформации, полученной ранее при растворении данных частиц при низких температурах (вплоть до 77 К) в аустенитных сталях экспериментально при сдвиге под давлением. Следует отметить важную роль двойникования в процессе растворения. Обсуждается влияние условий деформации, кинетика и возможный механизм растворения.

*Ключевые слова:* молекулярная динамика, деформация, деформационно-индуцированное растворение

**DOI:** 10.1134/S001532301912009X

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы при изучении процесса низкотемпературного деформационно-индуцированного наноструктурирования (в том числе, при криогенных температурах до 77 К) экспериментально при сдвиге под давлением была показана возможность аномального растворения частиц интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al в матрице аустенитного сплава Fe–Ni–Al [1, 2]. Растворение частиц одной фазы в другой при сравнительно низких температурах (например, комнатной) ранее объяснялось процессами баллистического перемешивания [3, 4], но при этом отмечалось, что детали этих процессов недостаточно ясны. На основе оценки подвижности различных дефектов авторы [1, 2] предположили, что важную роль в процессе растворения может играть краудионный механизм.

В данной работе предпринята попытка проанализировать растворение частиц на микроскопическом уровне, с использованием методов атомистического моделирования. При этом особое внимание обращается на роль процессов двойникования в растворении частиц. Известно (см., напр., [5–10]), что часто основным деформационным механизмом в наноструктурных материалах (металлах и сплавах), в полосах локализации деформации, при больших или интенсивных пластических деформациях и в ряде других случаев является двойникование, а также стимулированные напряжением мартенситные превращения. Показана возможность действия неполюсных ме-

ханизмов двойникования путем движения двумерного фронта переориентации. Можно провести аналогию с “волновой” природой мартенситного перехода в металлах при нестабильности акустических фононов, приводящей в конечном итоге к формированию системы двойниковых границ [11–16].

В [4] предложен подход к исследованию интенсивной деформации материала методом молекулярной динамики (МД), и проведено моделирование деформационно-индуцированного растворения наночастиц чистых металлов в матрице меди. В данной статье, используя методику [4], проведено МД-моделирование деформационно-индуцированного низкотемпературного растворения наночастицы Ni<sub>3</sub>Al в матрице никеля, и показана важная роль двойникования в этом процессе.

### МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

МД-моделирование проводилось с использованием пакета LAMMPS (<https://lammps.sandia.gov/>) и программы визуализации OVITO [17], а также пакета XMD (<http://xmd.sourceforge.net/>) с входящей в него программой визуализации. Используются межатомные потенциалы Ni–Al: (1) из работы [18], (2) – [19] в LAMMPS и (3) – [20, 21] в XMD, построенные в рамках метода погруженного атома (embedded atom method, EAM) и доступные к использованию с указанными пакета-

ми. Моделирование с использованием обоих пакетов и соответствующих потенциалов дало сходные результаты. С целью исследовать растворение частиц при низких температурах [1, 2] моделирование проведено при постоянной  $T = 100$  К ( $NVT$  ансамбль). Шаг по времени составил 1 фс. В центр кристаллита из 50–200 тыс. атомов помещалась частица интерметаллида Ni<sub>3</sub>Al, размером до 3000 атомов. Для получения равновесной структуры интерфейса частица-матрица проводился предварительный отжиг длительностью до 1000 пс при температуре  $T = 600$  К.

Как и в [4], различные ориентации частицы в матрице давали сходные результаты (в частности, скорости растворения частицы при большой деформации). Поэтому ниже представлены результаты для частицы исходно практически когерентной с матрицей. После предварительного релаксационного отжига кристаллит с частицей подвергался деформации сжатием на 20% ( $e = 0.2$ ) вдоль одной из осей (направление  $\langle 100 \rangle$  в кристаллите) с сохранением объема. Далее проводилось растяжение вдоль данной оси, в результате чего восстанавливалась форма кристаллита. Затем такая же деформация проводилась вдоль двух других взаимно перпендикулярных осей. Это составляло один полный цикл деформации. В работе проводилась деформация вплоть до нескольких десятков таких циклов. Используются различные скорости деформации в интервале  $8 \times 10^7 - 8 \times 10^9$  с<sup>-1</sup>.

Ниже приведены результаты моделирования для кристаллита никеля ~50000 атомов с частицей Ni<sub>3</sub>Al ~3000 атомов, с потенциалами межатомного взаимодействия (1) при скорости деформации  $8 \times 10^7$  с<sup>-1</sup>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1, 2 представлены микроструктура и дислокационная структура кристаллита соответственно, а на рис. 3 – отдельно структура частицы интерметаллида при деформации от 1 до 5 циклов ( $e = 6.0$ ). Проанализирован процесс формирования микроструктуры и дислокационной структуры (табл. 1), а также изменение степени порядка в ходе деформации для исходно упорядоченной частицы со сверхструктурой  $L1_2$  (табл. 2). Также для некоторых атомов частицы проанализированы траектории движения в процессе деформации.

На рис. 1 показан содержащий частицу кристаллит до деформации (рис. 1а) и после деформации  $e = 0.2$  (рис. 1б–1г). На фоне кристаллита с гранецентрированной кубической (ГЦК) решеткой видны более темные полосы гексагональной плотноупакованной (ГПУ) фазы, соответствующие границам двойников (рис. 1б). На рис. 1в показаны только атомы частицы (здесь и ниже на рисунках темные атомы – Ni, светлые – Al). Вид-

**Таблица 1.** Наблюдаемые в кристаллите дислокации последовательно в течение пяти циклов деформации. Приведено количество сегментов и в скобках длина (нм)

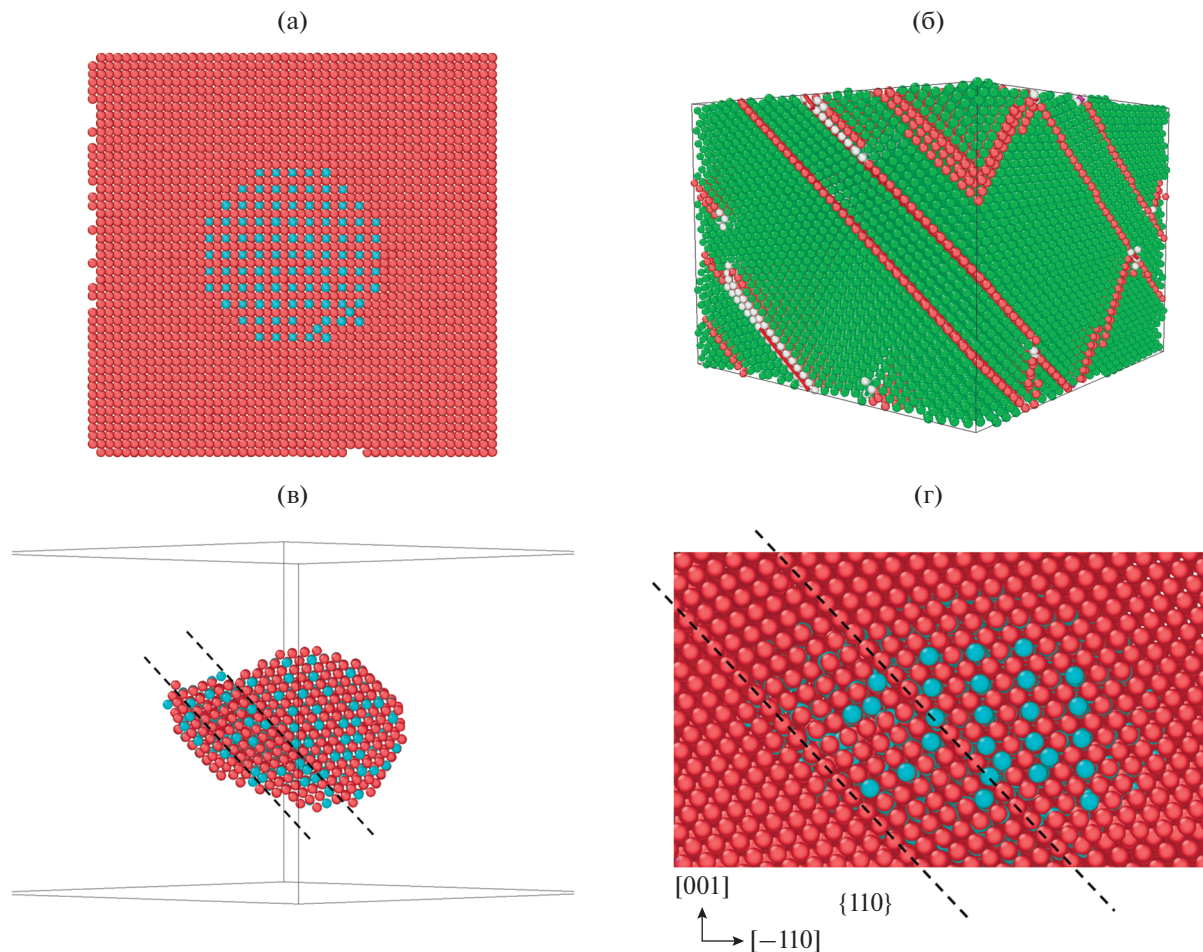
Тип дислокации	№ цикла		
	1	3	5
Другие	1(0.7)	10(11.6)	3(3.1)
1/2(110)	0(0)	1(0.4)	4(2.6)
(полная)			
1/6(112)	9(16.2)	38(55.2)	58(116.7)
(Шокли)			
1/6(110)	2(5.1)	23(32.1)	19(18.1)
(вершинная)			
1/3(001)	1(0.9)	0(0)	5(3.6)
(Хирта)			
1/3(111)	0(0)	0(0)	0(0)
(Франка)			

**Таблица 2.** Параметры Уоррена–Каули ближнего порядка типа  $L1_2$  для частицы Ni<sub>3</sub>Al (для идеальной решетки Ni<sub>3</sub>Al  $\alpha_1 = -1/3, \alpha_2 = 1$ )

№ цикла деформации	Деформация ( $e$ )	$\alpha_1$	$\alpha_2$
Без деформации	0	$-3.23 \times 10^{-1}$	$8.99 \times 10^{-1}$
1	1.2	$-2.29 \times 10^{-1}$	$4.34 \times 10^{-1}$
2	2.4	$-1.35 \times 10^{-1}$	$3.74 \times 10^{-2}$
3	3.6	$-9.48 \times 10^{-2}$	$-4.21 \times 10^{-2}$
4	4.8	$-6.71 \times 10^{-2}$	$1.40 \times 10^{-2}$

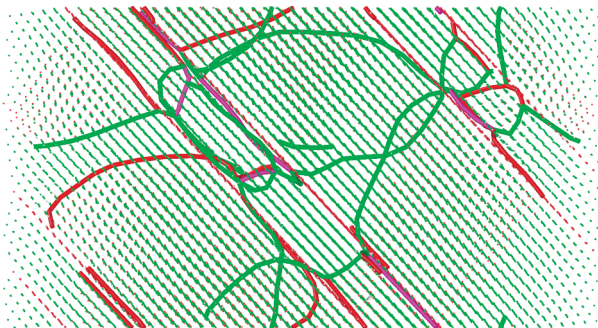
но, что произошло пересечение частицы двойником (область между штриховыми линиями). При этом частица заметно изменила форму. На рис. 1г приведена проекция на плоскость {110} фрагмента кристаллита, рассеянного плоскостью {110}, с удалением одной из его частей для возможности наблюдения процесса передачи деформации из матрицы в частицу. Границы двойника обозначены штриховыми линиями. Хорошо видно, особенно в верхней части частицы, что при переходе через границу двойника ряды атомов претерпевают излом, который одинаков, как в матрице, так и в частице. Выше линии границы двойника в частице видна проекция хорошо упорядоченной элементарной ячейки частицы. Видно, что в области двойникования в частице происходит изменение порядка.

На рис. 2 приведена дислокационная структура кристаллита после деформации  $e = 0.2$ . Видно, что преобладающие дислокации в кристаллите – частичные дислокации Шокли. Также наблюда-



**Рис. 1.** Кристаллит с частицей  $\text{Ni}_3\text{Al}$  (а), (б), (г) и только атомы частицы (в): (а) – недеформированное состояние, плоскость  $\{100\}$ ; (б)–(г) после деформации  $e = 0.2$ . Перспективы двойника в кристаллите (б) и пересечения им частицы с образованием двойника (в). Проекция фрагмента рассеянного кристаллита на плоскость  $\{110\}$  (г). На рис. (б) светлые атомы (зеленые) – ГЦК, темные (красные) – ГПУ. На рис. (а), (в), (г) темные атомы (красные) – Ni, светлые (бирюзовые) – Al.

ется некоторое количество вершинных (с вектором Бюргера  $1/6\langle 001 \rangle$ ) и других (тип которых не определен) дислокаций. Действующей является

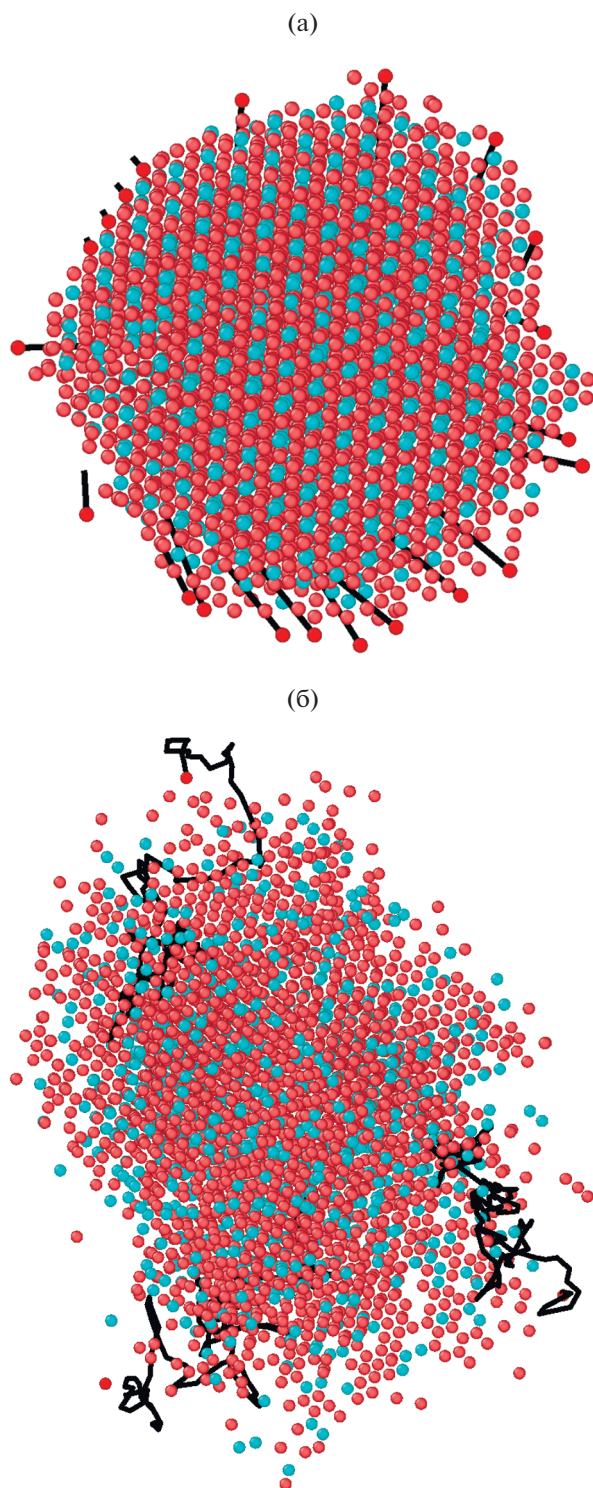


**Рис. 2.** Дислокационная структура кристаллита после деформации  $e = 0.2$  (проекция на плоскость  $\{110\}$ ): светлые линии (зеленые) – частичные дислокации Шокли; темные линии – вершинные (розовые) и другие (бордовые) дислокации.

октаэдрическая система скольжения, что соответствует данным для Ni [7] и  $\text{Ni}_3\text{Al}$  [22].

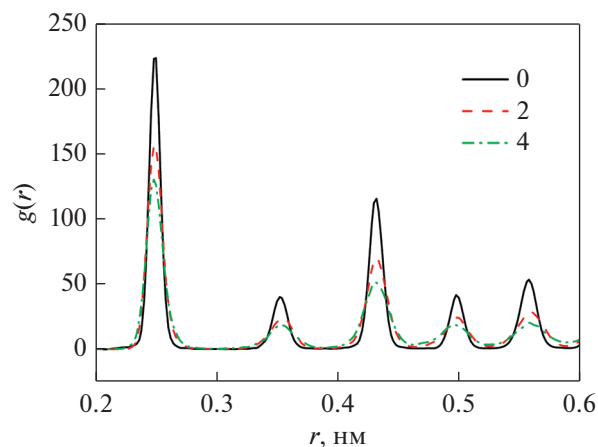
В табл. 1 приведены типы дислокаций в кристаллите с частицей в зависимости от степени деформации. Видно, что основные дислокации в кристаллите – частичные дислокации Шокли. После первого цикла деформации наблюдается рост количества сегментов и общей длины дислокаций. Далее идет увеличение количества сегментов как дислокаций Шокли, так и вершинных дислокаций. По-видимому, часть дислокаций Шокли, относящихся к различным двойникам, при взаимодействии превращаются в вершинные.

На рис. 3а показан вид частицы в проекции на плоскость  $\{111\}$  после одного цикла деформации. Также показаны траектории смещения в процессе деформации некоторых атомов, перешедших из частицы в матрицу (соединены исходные и конечные координаты атомов). Следует отметить, что более удаленными от частицы оказались ато-



**Рис. 3.** Частица Ni<sub>3</sub>Al после одного (а) и пяти (б) циклов деформации ( $e = 1.2$  и  $6.0$  соответственно) в проекции на плоскость  $\{111\}$ . Показаны траектории атомов.

мы в области пересечения двойника с частицей, где, по-видимому, проявилось наибольшее воздействие деформации на частицу.



**Рис. 4.** Графики функции радиального распределения  $g(r)$  для недеформированной частицы (самые высокие пики, сплошная линия), после второго (пики промежуточной высоты, штриховая линия) и четвертого (самые низкие пики, штрихпунктирная линия) циклов деформации:  $r$  – расстояние до координационной сферы.

На рис. 3б приведена частица после 5 циклов деформации ( $e = 6.0$ , истинная деформация  $e_{true} = 2.0$ ) с траекториями трех удаленных от частицы атомов за время от начала до конца деформации. Каждый прямолинейный участок построен с усреднением по одинаковому большому числу временных шагов. Видно, что при увеличении деформации происходит существенное растворение частицы при одновременном сильном искажении ее формы. Траектории содержат, наряду с короткими участками, протяженные прямолинейные участки, т.е. смещение атомов было неравномерным во времени. Также можно отметить приблизительно одинаковую скорость удаления атомов алюминия и никеля от частицы.

В табл. 2 приведены значения параметров Уоррена–Каули [23, 24]  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  ближнего порядка в первой и второй координационных сферах, соответственно. После пяти циклов деформации значения параметров становятся  $\sim 10^{-2}$ , это говорит о том, что ближний порядок практически исчезает в обеих координационных сферах, что согласуется с видом кристаллита на рис. 3.

На рис. 4 приведены графики функции радиального распределения для атомов частицы без учета сорта атомов при различной степени деформации. Видно, что исходная структура является ГЦК, и в процессе деформации происходит уширение пиков из-за накопления искажений, обусловленных дефектами.

## ОБСУЖДЕНИЕ

Представленные результаты демонстрируют, что основной модой деформации никелевого сплава в условиях интенсивного нагружения является двойникование, что согласуется с результатами моделирования деформации других ГЦК-металлов [4]. Известно [9], что высокие скорости деформации (реализующиеся, в частности, при МД-моделировании) способствуют двойникованию. В результате пересечения двойников с частицей  $\text{Ni}_3\text{Al}$  наблюдается существенное изменение формы частицы (см. рис. 1), сопровождающееся значительными смещениями атомов в области двойникования (см. траектории атомов на рис. 3), что, по-видимому, способствует растворению частицы. Отметим, что двойникование является типичной модой деформации в ГПУ-кристаллах, что было продемонстрировано при МД-моделировании сжатия ГПУ магния [25].

Можно предположить, что растворению частицы способствует также ее разупорядочение (см. табл.2), облегчающее движение в ней двойников и дислокаций. После пяти циклов деформации при  $e = 6.0$  ( $e_{\text{true}} = 2.0$ ) наблюдается существенное изменение формы и растворение частицы. Эта величина деформации оказывается соизмеримой с деформацией, при которой экспериментально наблюдалось растворение таких частиц ( $e_{\text{true}} = 3.4$ ) [1, 2].

По-видимому, наличие двойникования и изменение формы частицы в значительной степени способствуют растворению частицы. Но при низкой температуре деформирования должна отсутствовать вакансионная диффузия. Поэтому, весьма вероятно, что смещения атомов в процессе растворения происходят вдоль плотноупакованных цепочек атомов по краудионному механизму [26], роль которого, с учетом подвижности краудионов при низких температурах [1, 2, 26–28], может быть существенной.

Отметим, что в работе также было исследовано растворение частицы при скорости деформации кристаллита, увеличенной на два порядка величины, при этом качественно картина растворения сохраняется, но растворение идет несколько интенсивнее. Также качественно картина растворения сохраняется для всех трех использованных в работе многочастичных ЕАМ-потенциалах межатомного взаимодействия.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано растворение частицы  $\text{Ni}_3\text{Al}$  при низкой температуре, причем необходимая величина деформации соизмерима с величиной деформации, полученной при растворении данных частиц экспериментально при сдвиге под давлением [1, 2]. Следует отметить важную роль двойни-

кования в процессе растворения. При моделируемой в работе интенсивной деформации в условиях низкой температуры и при наличии двойникования создаются высокие напряжения, которые, по-видимому, обеспечивают действие механизмов перемещения и растворение частицы [29]. Проведен анализ кинетики разупорядочения и растворения частицы, рассмотрена эволюция дислокационной структуры, обсужден возможный механизм растворения. Микроскопический механизм растворения требует дополнительного изучения.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБНАУКИ России (темы “Структура”, № АААА-А18-118020190116-6 и “Давление”, № АААА-А18-118020190104-3). В работе использован суперкомпьютер “Уран” ИММ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sagaradze V.V., Shabashov V.A., Kataeva N.V., Zavalishin V.A., Kozlov K.A., Kuznetsov A.R., Litvinov A.V., Pilyugin V.P. Deformation-induced dissolution of the intermetallics  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  and  $\text{Ni}_3\text{Al}$  in austenitic steels at cryogenic temperatures // *Phil. Mag.* 2016. V. 96. № 17. P. 1724–1742.
2. Sagaradze V.V., Shabashov V.A., Kataeva N.V., Kozlov K.A., Kuznetsov A.R., Litvinov A.V. Anomalous diffusion processes “dissolution-precipitation” of  $\gamma$  Phase  $\text{Ni}_3\text{Al}$  in Fe–Ni–Al alloy during lowtemperature deformation // *Mater. Lett.* 2016. V. 172. P. 207–210.
3. Pochet P., Tominez E., Chaffron L., Martin G. Order-disorder transformation in Fe–Al under ball milling // *Phys. Rev. B.* 1995. V. 52. P. 4006.
4. Ashkenazy Y., Vo N.Q., Schwen D., Robert S. Averbach R.S., Bellon P. Shear induced chemical mixing in heterogeneous systems // *Acta Mater.* 2012. V. 60. P. 984–993.
5. Сагарадзе В.В., Уваров А.И. Упрочнение и свойства аустенитных сталей. Екатеринбург: УрО РАН, 2013. 720 с.
6. Zhu Y.T., Liao X.Z., Wu X.L. Deformation twinning in nanocrystalline materials // *Prog. Mater. Sci.* 2012. V. 57. P. 1–62.
7. Энштейн Г.Н. Строение металлов, деформированных взрывом. М.: Металлургия, 1988. 280 с.
8. Korchuganov A.V., Tyumentsev A.N., Zolnikov K.P., Litovchenko I.Yu., Kryzhevich D.S., Gutmanas E., Li S., Wang Z., Sergey G. Psakhie S.G. Nucleation of dislocations and twins in fcc nanocrystals: Dynamics of structural transformations // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35. P. 201–206.
9. Zepeda-Ruiz L.A., Stukowski A., Opperstrup T., Bulatov V.V. Probing the limits of metal plasticity with molecular dynamics simulations // *Nature.* 2017. V. 550. P. 492–495.
10. Gludovatz B., Hohenwarter A., Keli V.S. Thurston K.V.S., Bei H., Wu Z., George E.P., Ritchie R.O. Exceptional damage-tolerance of a mediumentropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures // *Nature Commun.* 2016. V. 7. P. 10602.
11. Горностырев Ю.Н., Кацнельсон М.И., Кузнецов А.Р. Микроскопическое описание кинетики мартенситного перехода в реальных кристаллах: ОЦК-

- ГПУ переход в Zr // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70. № 6. С. 376–380.
12. *Kuznetsov A.R., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I., Trefilov A.V.* Effect of the dislocations on the kinetics of a martensitic transition MD simulation of bcc–hcp transformation in Zr // *Mater. Sci. Engin. A.* 2001. V. 309–310. P. 168–172.
  13. *Кацнельсон М.И., Трефилов А.В.* Динамика и термодинамика кристаллической решетки. М.: Энергоатомиздат, 2002. 383 с.
  14. *Gornostyrev Yu.N., Urteev V.N., Zalalutdinov M.K., Entel P., Kaptsan A.V., Kuznetsov A.R.* Reconstruction of grain boundaries during austenite–ferrite transformation // *Scripta Mater.* 2005. V. 53. P. 153–158.
  15. *Карькина Л.Е., Яковенкова Л.И.* Моделирование атомной структуры дефектов в кристаллах. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 463 с.
  16. *Кащенко М.П., Чащина В.Г.* Динамическая модель сверхзвукового роста мартенситных кристаллов // *УФН.* 2011. Т. 181. № 4. С. 345–364.
  17. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the Open Visualization Tool // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2010. V. 18. P. 015012.
  18. *Purja Pun G.P., Mishin Y.* Development of an interatomic potential for the Ni–Al system // *Phil. Mag.* 2009. V. 89. № 34–36. P. 3245–3267.
  19. *Baskes M.I., Shaz X., Angelox J.E., Moody N.R.* Trapping of hydrogen to lattice defects in nickel // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 1997. V. 5. P. 651–652.
  20. *Voter A.F., Chen S.P.* Accurate Interatomic Potentials for Ni, Al, and Ni<sub>3</sub>Al // *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1987. V. 82. P. 175–180.
  21. *Voter A.F.* The Embedded Atom Method / in *Intermetallic Compounds: Principles and Practice*, by ed. Westbrook J.H. and Fleischer R.L., John Wiley and Sons, Ltd, 1995. V. 1. P. 77.
  22. *Гринберг Б.А., Иванов М.А.* Интерметаллиды Ni<sub>3</sub>Al и TiAl: микроструктура, деформационное поведение. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 368 с.
  23. *Cowley J.M.* An approximate theory of order in alloys // *Phys. Rev.* 1950. V. 77. P. 669.
  24. *Cowley J.M.* Short- and long-range order parameters in disordered solid solutions // *Phys. Rev.* 1960. V. 120. P. 1648.
  25. *Власова А.М., Никонов А.Ю.* Образование дислокаций и двойников в результате одноосного сжатия монокристаллов магния: моделирование методом молекулярной динамики // *Кристаллография.* 2018. V. 63. № 3. P. 379–387.
  26. *Bayazitov A.M., Korznikova E.A., Shepelev I.A., Chetverikov A.P., Khadiullin S.Kh., Sharapov E.A., Zakharov P.V., Dmitriev S.V.* Scenarios of mass transfer in fcc copper: the role of point defects // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2018. V. 447. 012040.
  27. *Головин Ю.И.* Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикророботах, тонких приповерхностных слоях и пленках // *ФТТ.* 2008. Т. 50. № 12. С. 2205–2236.
  28. *Маркидинов А.В., Старостенков М.Д., Неверова Т.И., Барчук А.А.* Динамическое торможение краудионных комплексов // *Письма о материалах.* 2011. Т. 1. С. 102–106.
  29. *Разумов И.К., Горностырев Ю.Н., Ермаков А.Е.* Сценарии неравновесных фазовых превращений в сплавах в зависимости от температуры и интенсивности пластической деформации // *ФММ.* 2018. Т. 119. С. 1195–1202.