

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ ЛЕГКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА СКОЛЬЖЕНИЕ КРАЕВОЙ ДИСЛОКАЦИИ В НИКЕЛЕ И СЕРЕБРЕ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

*Г. М. Поletaев<sup>a\*</sup>, И. В. Зоря<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> *Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова  
656049, Барнаул, Россия*

<sup>b</sup> *Сибирский государственный индустриальный университет  
654041, Новокузнецк, Россия*

Поступила в редакцию 3 марта 2020 г.,  
после переработки 3 марта 2020 г.  
Принята к публикации 17 марта 2020 г.

Методом молекулярной динамики проведено исследование влияния примесей легких элементов С, N, O на скольжение краевой дислокации в ГЦК-металлах Ni и Ag. Введение примесных атомов приводило к значительному повышению порогового напряжения скольжения дислокации: от 10 МПа для чистых металлов при температуре 300 К до 1000–2000 МПа при введении 10 ат. % примесных атомов. Причиной роста порогового напряжения с ростом концентрации примесных атомов являлся механизм Сузуки, т. е. закрепление примесных атомов на дефекте упаковки между частичными дислокациями. Для рассматриваемых металлов были найдены энергии связи примесных атомов с дефектами упаковки. С ростом температуры скорость скольжения дислокаций в чистых металлах снижалась, однако при введении примесных атомов наблюдалась обратная зависимость — скорость дислокаций с ростом температуры, напротив, постепенно увеличивалась.

DOI: 10.31857/S0044451020090072

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Образование, движение и взаимодействие дислокаций друг с другом и другими дефектами являются основными вопросами, поиск ответов на которые необходим для развития представлений о механизмах пластической деформации кристаллических материалов. Многообразие кристаллических систем, систем скольжения и типов дислокаций, а также вариантов взаимодействия дислокаций с другими дефектами порождает сложность и комплексность данного явления. Дислокациям в металлах посвящено много работ, в том числе выполненных с помощью компьютерного моделирования [1–6]. Помимо сложных процессов взаимодействия дислокаций с различными дефектами и их движения при наличии примесей, внимание в них зачастую обра-

щено и на относительно простые вопросы: например, зависимость скорости скольжения дислокации от температуры и скорости деформирования [2, 6]. С ростом скорости деформирования скорость дислокаций, как известно, сначала растет, а затем достигает некоторого предела, который, как правило, меньше скорости звука в данном материале, причем разные авторы приводят разные значения этого предела в отношении к скорости звука [2, 6–8]. С ростом температуры, как отмечает большинство исследователей, скорость скольжения дислокаций снижается [2, 6, 7]. В качестве причин этого снижения называют фононное рассеяние, изменение модуля сдвига с температурой и т. д. Для учета факторов, тормозящих дислокацию, введен специальный коэффициент сопротивления [2, 6], для которого продолжается поиск как численных значений, так и эмпирических выражений.

Наличие примесных атомов в решетке металла усложняет процесс движения дислокаций. Примесные атомы легких элементов (например, кислород,

\* E-mail: gmpoletaev@mail.ru

азот, углерод) уже при низкой концентрации сильно влияют на механические свойства металлов и сплавов. Взаимодействуя с дислокациями и препятствуя их движению, примеси приводят к повышению прочности, твердости и фрикционных свойств металлов вместе, как правило, с хрупкостью [9–11]. Энергия их связи с дислокациями положительна, вследствие чего они имеют тенденцию закрепляться на дислокациях и образовывать так называемую атмосферу Коттрелла [9, 12, 13]. Помимо механизма Коттрелла примеси, как и большинство других дефектов, являются эффективными стопорами для движущихся дислокаций, что было подтверждено не только экспериментальными исследованиями, но и работами, выполненными с помощью компьютерного моделирования [12–15]. В работе [14], например, с помощью молекулярной динамики было получено, что критическое напряжение, при котором начинается скольжение дислокации в  $\alpha$ -Fe, растет с повышением концентрации атомов углерода. В работе [15], также выполненной с помощью метода молекулярной динамики, было показано, что с ростом концентрации углерода снижается скорость скольжения дислокаций в железе. В металлах с ГЦК-решеткой дополнительно к упомянутым механизмам торможения дислокаций примесями подключается еще механизм Сузуки — закрепление примесных атомов на дефекте упаковки между частичными дислокациями [9, 11].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния примесей легких элементов С, N, O на скольжение краевой дислокации в ГЦК-металлах Ni и Ag. Рассмотрены вопросы влияния скорости сдвига и температуры на скорость дислокации в чистых и содержащих примесные атомы металлах, влияния примесей на пороговое напряжение скольжения дислокаций. Выбор металлов Ni и Ag обусловлен тем, что они имеют существенно различающиеся радиусы атомов (1.44 Å для Ag и 1.24 Å для Ni [9]), но при этом имеют почти одинаковую электроотрицательность (1.93 для Ag и 1.91 для Ni по шкале Полинга [16]). Другими словами, данные металлы по отношению к взаимодействию с примесными атомами отличает преимущественно размерный фактор — параметры кристаллических решеток.

## 2. ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

В кристаллах с ГЦК-решеткой, к которым относится ряд металлов, в том числе никель и серебро, преимущественной является система скольже-

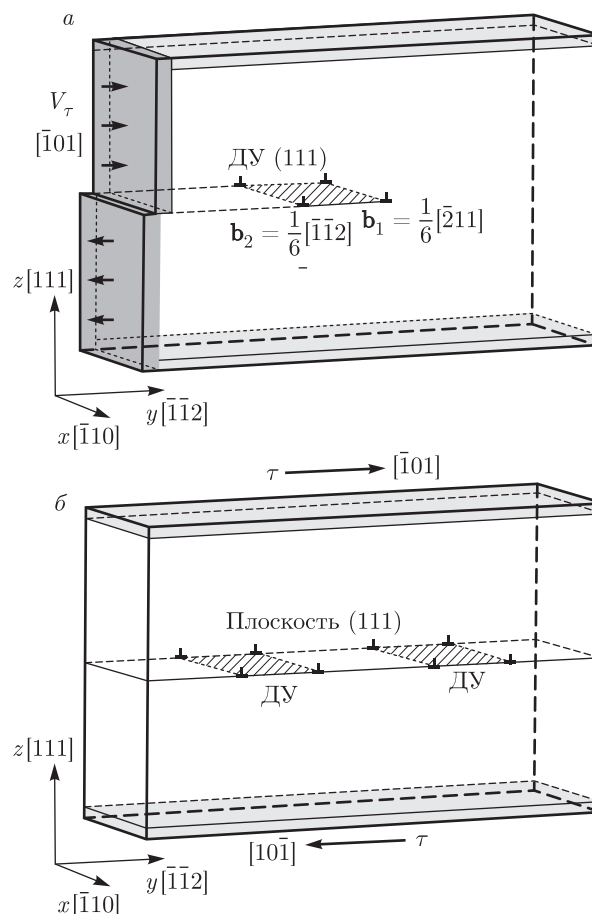


Рис. 1. Модели движущейся краевой дислокации в ГЦК-металле: а — модель I, б — модель II, ДУ — дефект упаковки

ния  $\{111\}\langle 110 \rangle$  [7, 8]. Вектор Бюргера полной дислокации в этом случае равен  $1/2\langle 110 \rangle$ , которая в ГЦК-металлах, как правило, расщепляется на две частичные дислокации  $1/6\langle 116 \rangle$ , разделенные дефектом упаковки.

Для моделирования движущейся краевой дислокации в работе использовались две разные модели (рис. 1), исследование с помощью которых дополняли друг друга. В обоих случаях создавалась расчетная ячейка в форме прямоугольного параллелепипеда, содержащая примерно 60000 атомов, с ориентацией осей:  $x - [\bar{1}10]$ ,  $y - [\bar{1}\bar{1}2]$ ,  $z - [111]$ . Плоскость  $xy$  (рис. 1) в данном случае соответствует плоскости скольжения дислокации (111).

В первой модели (модель I), для инициации движения дислокации создавался сдвиг от торца расчетного блока (рис. 1а). На рисунке изображена схема создания движущейся полной краевой дислокации  $\frac{1}{2}[\bar{1}10](111)$ . Темно-серые области с левого торца перемещались как единое целое вдоль направлений,

показанных на рисунке: верхняя часть торца смещалась вдоль плотноупакованного направления  $[\bar{1}01]$ , нижняя — вдоль противоположного направления  $[10\bar{1}]$ . Атомы внутри окрашенной области в процессе компьютерного моделирования смещались только вдоль указанных направлений с варьируемой скоростью сдвига  $V_T$ . Граничные условия с этой стороны, таким образом, были жесткими. Вдоль оси  $x$ , т. е. вдоль ядра дислокации, граничные условия задавались периодическими. По другим границам мы использовали специальный тип граничных условий — условно жесткий: все атомы вблизи края расчетной ячейки сверху, снизу и справа на рис. 1а в процессе моделирования имели возможность двигаться только вдоль плоскости  $xy$ , движение вдоль оси  $z$  исключалось. Этого было достаточно для удержания, с одной стороны, заданной прямоугольной формы расчетного блока и, с другой стороны, свободного выхода дислокаций за пределы расчетной ячейки с правого торца.

В случае модели II (рис. 1б) вдоль осей  $x$  и  $y$  задавались периодические граничные условия, а сверху и снизу расчетной ячейки, как и в модели I, использовались условно жесткие условия. В отличие от модели I, дислокация в данном случае вводилась сразу путем сжатия верхней части расчетной ячейки и растяжения нижней вдоль оси  $y$  на одинаковую величину — на одно межатомное расстояние. Длина расчетной ячейки вдоль оси  $y$  выбиралась достаточно большой, для того чтобы данная деформация в относительном выражении была сравнительно небольшой и не приводила к появлению существенных внутренних напряжений при последующем моделировании. В случае модели II в расчетную ячейку, таким образом, вводились сразу две пары частичных дислокаций, разделенных дефектами упаковки (рис. 1б). Одной полной дислокации для сохранения сплошности кристалла до и после нее и использования периодических граничных условий вдоль оси  $y$  недостаточно — для этого необходимы две полные дислокации.

Сдвиг в случае модели II инициировался путем приложения сил к атомам в верхней серой области на рис. 1б в направлении  $[\bar{1}01]$ , т. е. вдоль плоскости  $xy$ . Область, окрашенная в серый цвет, в процессе компьютерного эксперимента перемещалась как единое целое. Перемещение остальных атомов в расчетной ячейке никак не ограничивалось, оно описывалось классическими уравнениями движения Ньютона.

Межатомные взаимодействия в металлах Ni и Ag описывались с помощью многочастичных потен-

циалов Клери и Росато [17]. Для описания взаимодействий примесных атомов C, N, O с атомами металлов и атомов примесей друг с другом использовались потенциалы Морзе [18]. Потенциалы обоих типов хорошо зарекомендовали себя в ряде расчетов, выполненных ранее методом молекулярной динамики [18–20]. В работе [18] потенциалы для взаимодействия атомов металлов с атомами примесей были найдены с учетом эмпирических зависимостей и известных характеристик, таких как температура плавления или разложения соответствующего химического соединения металла с легким элементом и энергия активации диффузии примесного атома в кристаллической решетке металла. Для описания взаимодействий атомов примеси друг с другом в кристаллической решетке металлов в работе [18] за основу были взяты потенциалы, предложенные другими авторами. Для связи C–C был взят потенциал из [21], для связей N–N и O–O — потенциалы из работ [22, 23].

Температура в модели задавалась через начальные скорости атомов согласно распределению Максвелла. При задании температуры учитывалось тепловое расширение металлов. Для сохранения постоянной температуры в процессе моделирования использовался термостат Нозе–Гувера. Шаг интегрирования по времени в методе молекулярной динамики был равен 2 фс.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При проведении исследований с помощью модели I, верхняя и нижняя части левого торца (рис. 1а) расчетной ячейки смещались относительно друг друга со скоростью сдвига  $V_T$ , которая оставалась постоянной в течение компьютерного эксперимента. В некоторый момент времени сдвиг в левой части расчетного блока провоцировал появление дислокации. Полная дислокация появлялась сразу в виде расщепленной на пару частичных дислокаций Шокли, разделенных дефектом упаковки в плоскости (111). Реакция расщепления имела вид

$$\frac{1}{2} [\bar{1}01] \rightarrow \frac{1}{6} [\bar{2}11] + \frac{1}{6} [\bar{1}\bar{1}2].$$

Расстояние между частичными дислокациями определяется, как известно, энергией дефекта упаковки. В настоящей работе оно составляло несколько нанометров (в зависимости от скорости сдвига), что согласуется с результатами моделирования других авторов, например, [2–4].

С ростом скорости сдвига  $V_T$ , как известно, средняя скорость дислокации увеличивается. Но это

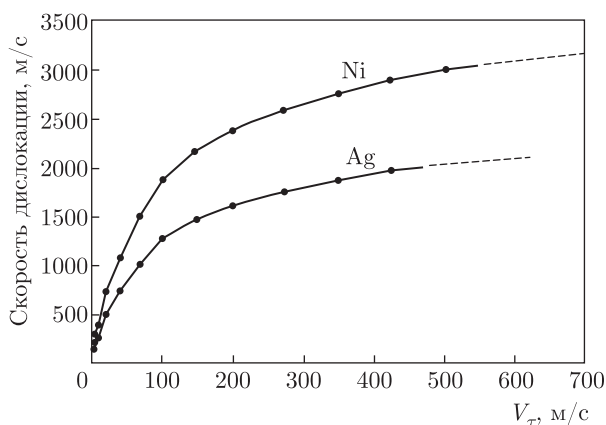


Рис. 2. Зависимость средней скорости краевой дислокации от скорости сдвига в Ni и Ag при температуре 50 К

происходит до определенного предела, зависящего от скорости звука в металле [2, 6–8]. На рис. 2 приведены зависимости средней скорости краевой дислокации в Ni и Ag от скорости сдвига  $V_\tau$  при температуре 50 К. Скорость дислокации в модели I не была постоянной в течение ее движения в расчетной ячейке: сначала, при появлении, она «выстреливала» со стороны левого торца на рис. 1а, затем скорость ее замедлялась, достигая минимума на расстоянии 3–4 нм от места инициации, после чего, по мере продолжения сдвига со стороны левого торца, скорость ее скольжения постепенно увеличивалась до тех пор, пока она не покидала расчетную ячейку с правой стороны. На рис. 2 приведены зависимости средней скорости, измеренной между двумя «реперными точками» внутри расчетной ячейки, расстояние между которыми составляло 12 нм.

Как видно на рис. 2, сначала, примерно до  $V_\tau = 100$  м/с, скорость дислокации с ростом скорости сдвига растет почти линейно, но при приближении скорости дислокации к своему пределу график становится все более горизонтальным.

На рис. 2 при скорости сдвига выше примерно 500 м/с зависимости изображены штриховой линией. Это обусловлено тем, что при таких скоростях, всего лишь в несколько раз меньших скорости звука в металле, деформирование на атомном уровне часто сопровождалось дополнительным дефектообразованием, а при скоростях выше 700 м/с даже разрушением кристаллической структуры и аморфизацией.

С ростом температуры, согласно различным источникам, например, [2, 6–8], скорость дислокации снижается. На это влияют фононное рассеяние, изменение модуля сдвига с температурой и т. д. Для

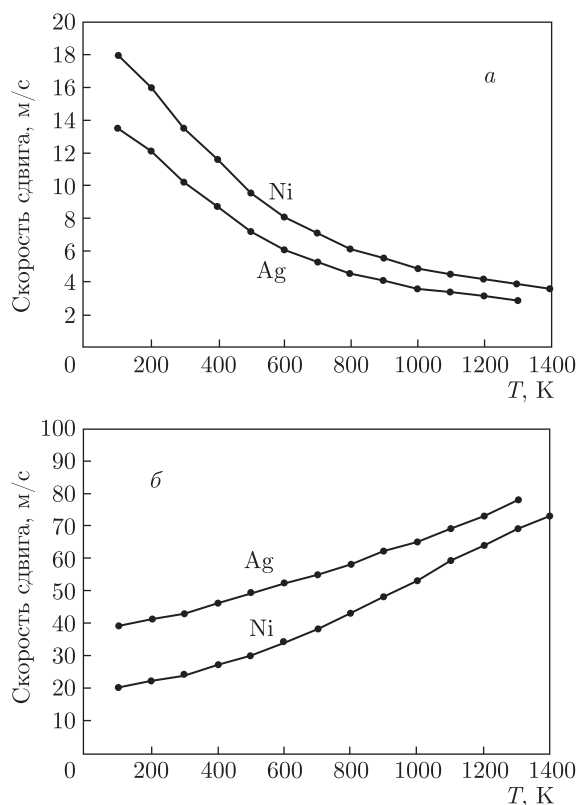


Рис. 3. Зависимости скорости скольжения дислокаций Ni и Ag от температуры при касательном напряжении: а — 20 МПа в чистых металлах, б — 1000 МПа при содержании 2 ат. % примеси кислорода

учета факторов, тормозящих дислокацию, введен так называемый коэффициент сопротивления (drag coefficient)  $B$  [6]

$$B = 3kzT/10b^2c_s.$$

Здесь  $k$  — постоянная Больцмана,  $z$  — число атомов в элементарной ячейке,  $T$  — температура и  $c_s$  — скорость поперечной волны.

Результаты исследований показывают, что скорость дислокации обратно пропорциональна коэффициенту сопротивления [2, 6]. В работе [6] предложена следующая формула для скорости дислокации:

$$\nu = \frac{\tau b}{B} \exp\left(-\frac{\Delta G_{kp}}{2kT}\right),$$

где сделан учет энергии образования  $\Delta G_{kp}$  пары изломов на дислокации, необходимых для ее перемещения. Здесь  $\tau$  — сдвиговое напряжение,  $b$  — модуль вектора Бюргерса.

Таким образом, с ростом температуры скорость дислокации уменьшается, что также подтверждает

ся в нашей компьютерной модели. На рис. 3а изображены зависимости средней скорости краевой дислокации в Ni и Ag от температуры при постоянном касательном напряжении 20 МПа. В данном случае (модель II) постоянной являлась не скорость сдвига, а касательное напряжение, приложенное к верхней и нижней частям расчетной ячейки (рис. 1б). Скорость дислокаций вычислялась по смещению верхней и нижней частей относительно друг друга, поэтому ординаты на рис. 3 подписаны как «скорость сдвига».

При введении в металлы примесных атомов легких элементов ситуация менялась и скорость дислокаций, напротив, постепенно увеличивалась с ростом температуры (рис. 3б). При этом для инициации их движения из-за наличия примесей требовалось уже гораздо большее касательное напряжение, чем в случае чистых металлов. Зависимости на рис. 3б получены при напряжении 1000 МПа при содержании 2 ат. % примесных атомов кислорода в решетке металлов. Примесные атомы вводились случайно по всему объему расчетной ячейки в октаэдрические пустоты кристаллической решетки металла. Как известно, примесные атомы легких элементов занимают октаэдрические пустоты в ГЦК-решетке металлов [9, 11]. Введение примесных атомов приводило к снижению скорости сдвига. Причем для Ni это оказалось более выражено, чем для Ag.

Для определения порогового сдвигового напряжения, при котором инициируется движение комплекса из двух пар частичных дислокаций в модели II (рис. 1б) использовалась следующая методика. Сдвиговое напряжение ступенчато повышалось в течение компьютерного эксперимента через равные промежутки времени, обычно равные 20 пс. По графику смещения верхней части расчетной ячейки относительно нижней определялось напряжение, при котором происходил их необратимый сдвиг относительно друг друга. На рис. 4 приведены полученные зависимости порогового напряжения от концентрации примесных атомов в рассматриваемых металлах при температуре 300 К. Как можно видеть, введение примесных атомов приводило к значительному росту порогового напряжения: от примерно 10 МПа для чистых металлов при температуре 300 К до 1000–2000 МПа при введении 10 ат. % примесных атомов. Для обоих металлов влияние на пороговое напряжения увеличивалось в направлении C–N–O.

В работах [9, 11] говорится, что даже при малых добавках (0.01–0.001 %) примеси образование атмосфер Коттрелла вокруг дислокаций способствуют

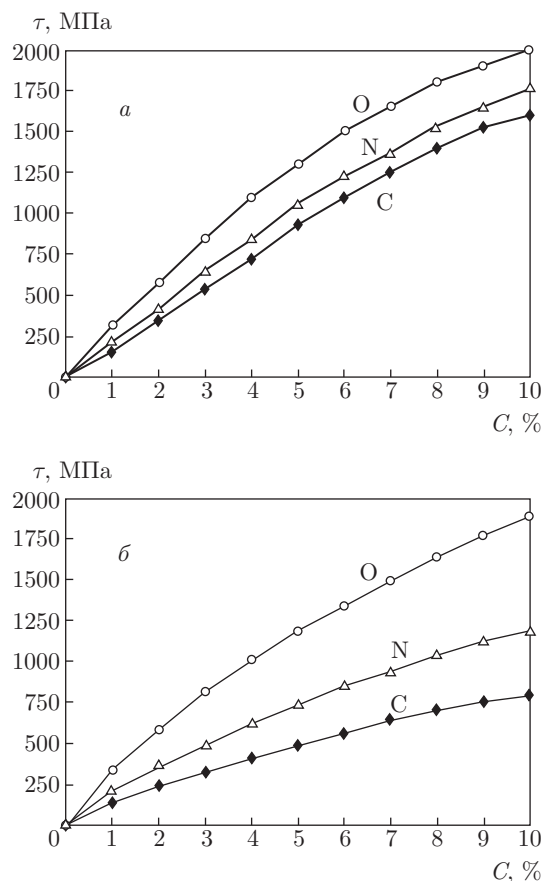


Рис. 4. Зависимости порогового напряжения сдвига верхней части расчетной ячейки относительно нижней в модели II от концентрации примесных атомов в Ni (а) и Ag (б) при температуре 300 К

существенному упрочнению металла. Однако в используемой нами модели причина роста порогового напряжения при введении примесей другая, поскольку времени молекулярно-динамического эксперимента недостаточно для миграции примесных атомов к ядрам дислокаций и образования атмосфер Коттрелла. Известно, что примесные атомы, имея положительную энергию связи с дефектом упаковки в ГЦК-металлах, блокируют системы из пар частичных дислокаций, закрепляясь на дефектах упаковки между ними [9, 11], образуя так называемую атмосферу Сузуки. Для проверки предположения о том, что в рассматриваемых случаях основным механизмом влияния на пороговое напряжение скольжения дислокации является механизм Сузуки, были найдены энергии связи примесных атомов с дефектами упаковки в рассматриваемых металлах.

Энергия связи примесного атома с дефектом упаковки (ДУ) в настоящей работе вычислялась как



разность двух значений потенциальной энергии расчетной ячейки: содержащей разделенные друг от друга ДУ и примесный атом в первом случае и содержащей атом примеси в ДУ во втором. В обоих случаях проводилась структурная релаксация, а позиция примесного атома подбиралась энергетически наиболее выгодной.

Энергия связи с ДУ в никеле составила 0.05 эВ для С, 0.06 эВ для N и 0.07 эВ для О. В серебре — соответственно 0.02 эВ, 0.03 эВ и 0.06 эВ. Полученные значения сравнительно небольшие, однако они получены для единственного примесного атома. Учитывая аддитивное действие всех примесных атомов в ДУ на общий барьер Пайерлса–Набарро, можно сделать вывод о значительном вкладе механизма Сузуки в повышение порогового напряжения с ростом концентрации примесей в рассматриваемой модели. По полученным значениям также видно, что атомы кислорода имеют наибольшую энергию связи с дефектом упаковки, вследствие чего по сравнению с углеродом и азотом сильнее оказывают влияние на пороговое напряжение (рис. 4).

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярной динамики проведено исследование скольжения краевой дислокации в ГЦК-металлах Ni и Ag в условиях отсутствия и наличия примесных атомов легких элементов С, N, О. Получены зависимости скорости скольжения краевой дислокации от скорости сдвига и температуры. С ростом скорости сдвига скорость возрастала до определенного предела, зависящего от скорости звука в металле. С ростом температуры скорость скольжения дислокаций в чистых металлах снижалась, однако при введении примесных атомов наблюдалась обратная зависимость — скорость дислокаций, напротив, постепенно увеличивалась с ростом температуры.

Введение примесных атомов приводило к значительному повышению порогового напряжения скольжения дислокации: от 10 МПа для чистых металлов при температуре 300 К до 1000–2000 МПа при введении 10 ат. % примесных атомов. Причиной роста порогового напряжения с ростом концентрации примесных атомов являлся механизм Сузуки, т. е. закрепление примесных атомов на дефекте упаковки между частичными дислокациями. Для рассматриваемых металлов были найдены энергии связи примесных атомов с дефектами упаковки.

При этом наибольшие значения были получены для кислорода и наименьшие для углерода, что объясняет увеличение влияния на пороговое напряжение в направлении С–N–О для обоих рассматриваемых металлов

#### ЛИТЕРАТУРА

1. D. L. Olmsted, L. G. Hector Jr, W. A. Curtin et al., *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **13**, 371 (2005).
2. Sh. Zhao, Yu. N. Osetsky, and Y. Zhang, *J. Alloys Compd.* **701**, 1003 (2017).
3. D. Rodney, L. Ventelon, E. Clouet et al., *Acta Mater.* **124**, 633 (2017).
4. A. Hunter, I. J. Beyerlein, T. C. Germann et al., *Phys. Rev. B* **84**, 144108 (2011).
5. C. Chen, F. Meng, P. Ou et al., *J. Phys.: Condens. Matter.* **31**, 315701 (2019).
6. G. Po, Y. Cui, D. Rivera et al., *Acta Mater.* **119**, 123 (2016).
7. Ж. Фридель, *Дислокации*, Мир, Москва (1967).
8. Дж. Хирт, И. Лоре, *Теория дислокаций*, Атомиздат, Москва (1972).
9. Н. J. Goldschmidt, *Interstitial Alloys*, Butterworths, London (1967).
10. И. И. Корнилов, Н. М. Матвеева, Л. И. Прякина и др., *Металлохимические свойства элементов периодической системы*, Наука, Москва (1966).
11. L. E. Toth, *Transition Metal Carbides and Nitrides*, Academic Press, New York (1971).
12. E. Clouet, S. Garruchet, H. Nguyen et al., *Acta Mater.* **56**, 3450 (2008).
13. R. G. A. Veiga, H. Goldenstein, M. Perez et al., *Scripta Mater.* **108**, 19 (2015).
14. F. Granberg, D. Terentyev, and K. Nordlund, *J. Nucl. Mater.* **460**, 23 (2015).
15. K. D. Njoroge, G. O. Rading, J. M. Kihiu et al., *Int. J. Comp. Engin. Res.* **4**, 5 (2014).
16. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca (1960).
17. F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).

18. G. M. Poletaev, I. V. Zorya, R. Y. Rakitin et al., *Mat. Phys. Mech.* **42**, 380 (2019).
19. Г. М. Полетаев, И. В. Зоря, М. Д. Старостенков и др., *ЖЭТФ* **155**, 96 (2019).
20. G. M. Poletaev, I. V. Zorya, D. V. Novoselova et al., *Int. J. Mater. Res.* **108**, 785 (2017).
21. M. Ruda, D. Farkas, and G. Garcia, *Comp. Mater. Sci.* **45**, 550 (2009).
22. P. Vashishta, R. K. Kalia, A. Nakano et al., *J. Appl. Phys.* **103**, 083504 (2008).
23. M. A. San Miguel and J. F. Sanz, *Phys. Rev. B* **58**, 2369 (1998).