

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ  
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО”  
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

**Солдатенко Оксана Михайлівна**

УДК: 53.03; 539.2; 539.5

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**ПРИСКОРЕНЕ МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ ЗА РАХУНОК РУХОМИХ**  
**ДИСЛОКАЦІЙ ПРИ ІМПУЛЬСНОМУ НАВАНТАЖЕННІ**

132 Матеріалознавство

13 Механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

\_\_\_\_\_ Солдатенко О. М.  
(підпис, ініціали та прізвище здобувача)

Науковий керівник: **Філатов Олександр Валентинович**, доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник

## АНОТАЦІЯ

*Солдатенко О.М.* Прискорене масоперенесення за рахунок рухомих дислокацій при імпульсному навантаженні. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2023.

Дисертаційна робота присвячена вивченню атомних механізмів дефектоутворення в металевих наночастинках з гранецентрованою кубічною ґраткою, атомному механізму прискореного масоперенесення при імпульсному навантаженні в металах з об'ємцентрованою кубічною ґраткою та механізмам атомної міграції на границі розділу двох матеріалів з різною кубічною ґраткою.

Дисертація складається з п'яти розділів, присвячених аналізу літературних джерел щодо властивостей однокомпонентних металевих наночастинок, способів їх дослідження, а також їхнього практичного застосування, впливу температури та деформації на процеси масопереносу в металах і методів покращення властивостей матеріалів шляхом деформаційної та хімічної модифікації поверхні (Розділ 1), опису методів і параметрів досліджень (Розділ 2), механізмам дефектоутворення і масоперенесення в металах з кубічною ґраткою під впливом імпульсного навантаження (Розділ 3), міграції атомів та структурним змінам на границі розділу металів з різною кубічною ґраткою (Розділ 4) і деформаційно-дифузійним процесам в алюмінієвому сплаві Д16 при механічному легуванні його поверхні методом ультразвукової ударної обробки (Розділ 5). В останньому розділі на макроскопічному рівні показуються наслідки деформаційно-дифузійних процесів, що протікають в металах на атомному рівні на прикладі результатів ультразвукової ударної обробки бойком із Армко-заліза широко застосовуваного в аерокосмічній галузі алюмінієвого сплаву Д16 (2024).

Дослідження механізмів дефектоутворення в ГЦК кристалах проводилось на основі молекулярно-динамічного моделювання наночастинок срібла різної будови, які на сьогодні знаходять застосування в сенсорних панелях, електродах для сонячних панелей, та ін. і можуть бути використані при створенні мікро- та наноелектромеханічних систем. За основу було взято наночастинки по типу нанострижня і нанотрубки, для яких досліджувались їхня температурна стабільність, механічні та теплові властивості. Проведено дослідження стабільності срібних нанотрубок різної будови: з графеноподібною будовою атомів у площині стінки нанотрубки (структурно нестабільна за кімнатної температури), нанотрубка отримана шляхом скручування тонкої плівки з ГЦК структурою (обмежено стабільна, оскільки сильно деформується в процесі релаксації, що призводить до неконтрольованої зміни діаметру нанотрубки та спотворень її геометричної форми) і нанотрубка, отримана шляхом видалення внутрішнього об'єму атомів із суцільного циліндра з ГЦК будовою. Останній варіант побудови срібної нанотрубки проявляє структурну стабільність за умови, що вісь нанотрубки співпадає з напрямком  $[110]$  ГЦК ґратки, її зовнішній діаметр становить 4,1 нм, а внутрішній – 2,3 нм. Така наночастинка структурно стабільна до температури 450 К та обмежено стабільна до температури 550 К, при якій вільні кінці нанотрубки закриваються, зберігаючи порожнину всередині наноструктури. Срібні нанострижні діаметром  $> 3,6$  нм структурно стабільні до 950 К, а нанострижні діаметром 1,2 – 3,6 нм – до 450 К. також за умови, що вісь наночастинки співпадає з напрямком  $[110]$  ГЦК ґратки.

Дослідження впливу деформації на структуру срібних наночастинок показало, що деформаційні процеси в срібних нанотрубках і нанострижнях з ГЦК будовою супроводжуються появою і рухом часткових дислокацій Шоклі. Розраховані на основі моделювання модулі Юнга для нанотрубки і нанострижня становлять 111 ГПа та 101 ГПа відповідно, що на 25-30 % перевищує модуль Юнга для макроскопічного срібла, а межа втрати стійкості для обох наночастинок становить 4,9 ГПа. Припускається, що такі високі

показники механічних властивостей срібних наночастинок, у порівнянні з макроскопічним сріблом можуть бути наслідком виникнення на поверхні наночастинок стискаючих напружень, які протидіють деформації розтягу. До того ж, на відміну від макроскопічних зразків, де процеси деформації супроводжуються рухом уже наявних дислокацій, для утворення дислокацій в наночастинках потрібні значно більші напруження.

Дослідження теплових властивостей структурно стабільної срібної нанотрубки та срібних нанострижнів різного діаметру (1,2 – 30 нм) показали, що коефіцієнт лінійного теплового розширення наночастинок малого діаметру (до 10,8 нм) зменшується зі зростанням температури, що пояснюється як вплив поверхні, яка відіграє ключову роль у властивостях нанорозмірних об'єктів. Встановлено можливість існування срібного нанострижня, який проявляє незмінний коефіцієнт лінійного теплового розширення в інтервалі температур 150 – 450 К. За результатами дослідження запропоновано спосіб отримання прецизійного матеріалу на основі срібних нанострижнів, діаметром 10-12 нм з орієнтацією осі, яка співпадає з напрямком [110] ГЦК ґратки.

Для з'ясування атомних механізмів аномального масоперенесення було змодельовано кристал чистого ОЦК заліза з наявними в ньому крайовими дислокаціями та власним міжвузловим атомом, який піддавали деформації зі швидкостями  $10^8 - 10^9 \text{ c}^{-1}$ . Встановлено, що механізм аномального масоперенесення полягає у взаємодії рухомих крайових дислокацій з міжвузловими атомами, а саме в тому що поля напружень рухомих крайових дислокацій взаємодіють з полями напружень навколо міжвузлових атомів, що приводить до руху міжвузлового атома в бік ядра дислокації, і в подальшому така дислокація продовжує свій рух з наявним міжвузловим атомом у її ядрі. Це є основним механізмом протікання дифузійних процесів у металах при низьких температурах, наприклад, при температурі рідкого азоту – 77 К.

Для дослідження атомно-транспортних процесів в умовах імпульсного навантаження на межі роділу матеріалів з різним типом кубічної ґратки було змодельовано зразок, який складався з шару ГЦК алюмінію та ОЦК заліза, які

прилягали один до одного і утворювали границю розділу. Результати дослідження показали, що на межі розділу двох матеріалів з різним типом кубічної ґратки процеси масоперенесення при імпульсному впливі протікають за рахунок утворення поблизу межі розділу дислокацій та міжвузлових атомів. При русі дислокацій МА наближаються до ядра рухомих дислокацій і далі МА дифундують по дислокаційним лініям. Таким чином, якщо лінія дислокації перпендикулярна до границі розділу, то МА з одного матеріалу по ядру дислокації рухатимуться в бік границі розділу, де потраплятимуть в область впливу ядра дислокації іншого матеріалу і продовжуватимуть свій рух по дислокаційній лінії в об'єм іншого матеріалу. За рахунок цього поблизу границі розділу утворюється перехідна зона з плавною зміною концентрації елементів. Розрахунок коефіцієнтів взаємної дифузії Al та Fe поблизу границі розділу показав високі коефіцієнти на початку деформаційного впливу та їх падіння з тривалістю деформації. Це пов'язано з активізацією механізмів дефектоутворення та аномального масоперенесення на початку прикладення напружень, як описано в розділі 1, а в подальшому зі скупченням в процесі деформації надмірної кількості дислокацій поблизу границі розділу, внаслідок чого ускладнюється їх рух, і атомно-транспортні процеси протікають не так інтенсивно. Взаємна кристалографічна орієнтація двох матеріалів з різною кубічною ґраткою також впливає на дифузійні та деформаційні процеси на границі розділу. Якщо площини найлегшого ковзання дислокацій перпендикулярні до границі, то подрібнення структури матеріалів при малій тривалості деформаційного впливу в моделюванні не спостерігається, на відміну від такої взаємної орієнтації кристалів, при якій площини найлегшого ковзання паралельні границі розділу. Дифузійні процеси на границі розділу найбільш інтенсивно протікають, якщо лінії наявних або утворених в матеріалі дислокацій перпендикулярні границі розділу.

На основі отриманих результатів рекомендується підбирати такі режими деформаційного впливу на матеріал, при яких в матеріалі забезпечуватиметься

протікання дифузійних процесів без підвищення температури, але при цьому не виникатиме подрібнення структури.

Отримані в молекулярно динамічних дослідженнях результати щодо взаємної міграції атомів на границі розділу матеріалів з різним типом кубічної ґратки та утворення перехідної зони з плавною зміною концентрації елементів порівнювались з результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії поперечного перерізу зразків сплаву Д16 після ультразвукової залізним бойком. Результати дослідження показали, щов процесі легування алюмінієвого сплаву бойком із Армко-заліза на поверхні утворюється легований шар, а в області зразка, що прилягає до легованого шару, формується дифузійна зона, яка становить 3.1 мкм при 90 с обробки та 4.6 мкм при 180 с обробки. Розраховані при цьому коефіцієнти взаємної дифузії Al та Fe зменшуються зі збільшенням тривалості обробки, що може свідчити про зростання кількості дислокацій поблизу границі розділу легованого шару і основи сплаву Д16, внаслідок чого їх рухливість погіршується і атомно-транспортні процеси на границі розділу сповільнюються.

**Ключові слова:** срібні нанотрубки, срібні нанострижні, дефектоутворення, аномальне масоперенесення, молекулярна динаміка, дифузія, межа розділу фаз, імпульсне навантаження, ультразвукова ударна обробка.

## ABSTRACT

*Soldatenko O.M.* Accelerated mass transfer due to moving dislocations under pulse loading.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in speciality 132 - Materials Science - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, 2023.

The dissertation is devoted to the study of atomic mechanisms of defect formation in metal nanoparticles with a face-centred cubic lattice, the atomic mechanism of accelerated mass transfer under pulse loading in metals with a volume-centred cubic lattice and mechanisms of atomic migration at the phase interface of two materials with different cubic lattices.

The thesis consists of five chapters devoted to the analysis of literature sources on the properties of single-component metal nanoparticles, methods of their study, as well as their practical application, the effect of temperature and strain on mass transfer processes in metals, and methods of improving the properties of materials by deformation and chemical modification of the surface (Chapter 1), description of research methods and parameters (Section 2), mechanisms of defect formation and mass transfer in metals with a cubic lattice under the influence of pulse loading (Section 3), atomic migration and structural changes at the interface of metals with different cubic lattices (Section 4), and strain-diffusion processes in aluminium alloy D16 during mechanical alloying of its surface by ultrasonic impact treatment (Section 5). The last chapter shows the effects of deformation-diffusion processes occurring in metals at the atomic level on the macroscopic level by the example of the results of ultrasonic impact treatment with an Armco-iron pin of the aluminium alloy D16 (2024), which is widely used in the aerospace industry.

The study of the mechanisms of defect formation in FCC crystals was carried out on the basis of molecular dynamics modelling of silver nanoparticles of various structures, which are currently used in sensor panels, electrodes for solar panels, etc. and can be used to create micro- and nanoelectromechanical systems. Nanoparticles

of the nanorod and nanotube type were used as a basis for studying their temperature stability, mechanical and thermal properties. The stability of silver nanotubes with different structures was studied: A nanotube with a graphene-like structure of atoms in the plane of the nanotube wall (structurally unstable at room temperature), a nanotube obtained by twisting a thin film with a FCC structure (limitedly stable, since it is strongly deformed during relaxation, which leads to uncontrolled changes in the diameter of the nanotube and distortions of its geometric shape), and a nanotube obtained by removing the internal volume of atoms from a solid cylinder with a FCC structure. The latter variant of the silver nanotube construction exhibits structural stability, provided that the nanotube axis coincides with the direction [110] of the FCC lattice, its external diameter is 4.1 nm and the inner diameter is 2.3 nm. Such a nanoparticle is structurally stable up to a temperature of 450 K and limitedly stable up to a temperature of 550 K, at which the free ends of the nanotube close, preserving the cavity inside the nanostructure. Silver nanorods with a diameter of  $> 3.6$  nm are structurally stable up to 950 K, and nanorods with a diameter of 1.2 - 3.6 nm - up to 450 K. Also, provided that the nanoparticle axis coincides with the direction [110] of the FCC lattice.

The study of the effect of strain on the structure of silver nanoparticles has shown that deformation processes in silver nanotubes and nanorods with FCC structure are accompanied by the appearance and movement of partial Shockley dislocations. The modelled Young's modulus for the nanotube and nanorod are 111 GPa and 101 GPa, respectively, which is 25-30 % higher than the Young's modulus for macroscopic silver, and the stability loss limit for both nanoparticles is 4.9 GPa. It is assumed that such high values of the mechanical properties of silver nanoparticles, compared to macroscopic silver, may be due to the occurrence of compressive stresses on the surface of nanoparticles that counteract tensile deformation. In addition, unlike macroscopic samples, where deformation processes are accompanied by the movement of existing dislocations, the formation of dislocations in nanoparticles requires much higher stresses.



The study of the thermal properties of a structurally stable silver nanotube and silver nanorods of different diameters (1.2-30 nm) has shown that the coefficient of linear thermal expansion of nanoparticles of small diameter (up to 10.8 nm) decreases with temperature increasing, which is explained by the influence of the surface, which plays a key role in the properties of nanoscale objects. The possibility of the existence of a silver nanorod, which exhibits a constant coefficient of linear thermal expansion in the temperature range of 150 - 450 K, has been established. A method for obtaining a precision material based on silver nanorods with a diameter of 10-12 nm and an axis orientation that coincides with the direction [110] of the FCC lattice was proposed based on the results of the study,

To elucidate the atomic mechanisms of the abnormal mass transfer, a crystal of pure BCC iron with edge dislocations and its own interstitial atom was modelled and subjected to deformation at rates of  $10^8 - 10^9 \text{ s}^{-1}$ . It has been established that the mechanism of abnormal mass transfer consists in the interaction of moving edge dislocations with interstitial atoms, namely, that the stress fields of moving edge dislocations interact with the stress fields around interstitial atoms, which leads to the movement of the interstitial atom towards the dislocation nucleus, and subsequently such a dislocation continues its movement with the existing interstitial atom in its nucleus. This is the main mechanism of diffusion processes in metals at low temperatures, for example, at the temperature of liquid nitrogen - 77 K.

To study atomic transport processes under pulse loading at the interface of materials with different types of cubic lattice, a sample consisting of a layer of FCC aluminium and BCC iron adjacent to each other and forming an interface was modelled. The results of the study showed that at the interface of two materials with different types of cubic lattice, mass transfer processes under pulse impact occur due to the formation of dislocations and interstitial atoms near the interface. When the dislocations move, the interstitials approach the nucleus of the moving dislocations and then the interstitials diffuse along the dislocation lines. Thus, if the dislocation line is perpendicular to the interface, the interstitials from one material along the dislocation nucleus will move towards the interface, where they will fall into the area

of influence of the dislocation nucleus of another material and continue their movement along the dislocation line into the volume of the other material. As a result, a transition zone with a smooth change in the concentration of elements is formed near the interface. The calculation of the coefficients of mutual diffusion of Al and Fe near the interface showed high coefficients at the beginning of the deformation effect and their decrease with the duration of deformation. This is due to the activation of the mechanisms of defect formation and abnormal mass transfer at the beginning of stress application, as described in Section 1, and subsequently to the accumulation of an excessive number of dislocations near the interface during deformation, which hinders their movement and atomic transport processes are not as intense. The mutual crystallographic orientation of two materials with different cubic lattices also affects diffusion and deformation processes at the interface. If the planes of easiest slip of dislocations are perpendicular to the interface, then the crushing of the material structure at a short duration of deformation is not observed in the simulation, in contrast to the mutual orientation of crystals, in which the planes of easiest slip are parallel to the interface. Diffusion processes at the interface are most intensive if the lines of dislocations existing or formed in the material are perpendicular to the interface.

Based on the obtained results, it is recommended to select such modes of deformation impact on the material that will ensure the diffusion processes in the material without increasing the temperature, but will not cause the structure to be crushed.

The results obtained in molecular dynamics studies on the mutual migration of atoms at the interface of materials with different types of cubic lattice and the formation of a transition zone with a smooth change in the concentration of elements were compared with the results of energy dispersive X-ray spectroscopy of the cross-section of 2024 alloy samples after ultrasonic iron alloying. The results of the study showed that during the alloying of an aluminium alloy with an Armco-iron pin, an alloyed layer forms on the surface, and a diffusion zone is formed in the sample area adjacent to the alloy layer, which is 3.1  $\mu\text{m}$  after 90 s of treatment and 4.6  $\mu\text{m}$  after

180 s of treatment. The calculated coefficients of mutual diffusion of Al and Fe decrease with increasing treatment duration, which may indicate an increase in the number of dislocations near the interface between the alloyed layer and the 2024mass alloy base, resulting in their mobility deterioration and slower atomic transport processes at the interface.

**Key words:** silver nanotubes, silver nanorods, defect formation, abnormal mass transfer, molecular dynamics, diffusion, interface, pulse loading, ultrasonic impact treatment.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Filatov, O., Soldatenko, S. & **Soldatenko, O.** The determination of temperature stability of silver nanotubes by the molecular dynamics simulation. *Appl Nanosci* **9**, 853–857 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0770-4>. (Q2, індексується базою даних Scopus).
2. Filatov, O., **Soldatenko, O.** Size dependence of thermal expansion of silver nanowires. *Appl Nanosci* **10**, 4827–4830 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01487-8>. (Q2, індексується базою даних Scopus).
3. O. V. Filatov and **O. M. Soldatenko**, Influence of Glide Dislocation Motion on Self-Diffusion in b.c.c. Fe. A Molecular Dynamics Study, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 1–9 (2020). <https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0001>. (Q3, індексується базою даних Scopus).
4. **O. M. Soldatenko**, O. V. Filatov, B. M. Mordyuk, and S. M. Soldatenko, Mechanism of Diffusion-Zone Formation at the Al–Fe Phase Interface under Impact Loading Conditions, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 65–73 (2023). <https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0065>. (Q3, індексується базою даних Scopus).
5. Спосіб одержання прецизійного наноматеріалу на основі срібних нанострижнів зі сталим температурним коефіцієнтом розширення / Філатов О. В., Погорелов О. Є., **Солдатенко О. М.** / Патент на винахід № 127523 від 20.09.2023.
6. The influence of nanoparticles size on the coefficient of linear thermal expansion / **Soldatenko O. M.**, Soldatenko S. M., Filatov O. V. / 12th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, pp. 141-142. – 18-19 April, 2019, Kyiv, Ukraine.
7. The influence of glide dislocation motion on the self-diffusion in bcc Fe. A molecular dynamics study / Filatov O.V., **Soldatenko O.M.** / International

conference “Functional materials for innovative energy”, p.74. – 13-15 May, 2019, Kyiv, Ukraine.

8. The influence of the nanoparticles size on the coefficient of linear thermal expansion of Ag / Filatov O.V., Soldatenko **O.M.**, Soldatenko S.M. / 7<sup>th</sup> International conference “Nanotechnologies and nanomaterials” NANO-2019, p. 590. – 27-30 August, 2019, Lviv, Ukraine.

9. Size influence of silver nanoparticles on the coefficient of Ag linear thermal expansion / Filatov O.V., **Soldatenko O.M.**, Soldatenko S.M. / X Internantional Scientific Conference “Functional Basis of Nanoelectronics”, pp. 99-101. – 16-21 September, 2019, Odesa, Ukraine.

10. Mechanical properties of silver nanotubes and nanowires / Filatov O.V., **Soldatenko O.M.** / International conference “Functional materials for innovative energy”, p. 31. – 9-11 Jun, 2020, Kyiv, Ukraine.

11. Формування дифузійної зони в стопі Д16 в процесі ультразвукової ударної обробки залізним бойком / **О. М. Солдатенко**, О. В. Філатов, Б. М. Мордюк / «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», с. 104. --25-27 травня, 2021, Київ, Україна.

12. Dislocation-enhanced diffusion in cubic metals at nanoscale level / **Soldatenko O.M.**, Filatov O.V. / 9<sup>th</sup> International conference “Nanotechnologies and nanomaterials” NANO-2021, p. 309. – 25-27 August, 2021, Lviv, Ukraine.

13. Срібні нанострижні як основа монокомпонентного матеріалу з прецизійними властивостями / **О.М. Солдатенко**, О.В. Філатов / IV Всеукраїнська конференція молодих вчених "Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2023", с. 10. - 5-6 жовтня, 2023, Київ, Україна.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	17
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	24
1.1 Основні процедури обчислювального матеріалознавства.....	24
1.1 Властивості однокомпонентних металевих наночастинок та їхнє практичне застосування .....	29
1.2 Вплив температури та деформації на процеси масопереносу в металах	35
1.3 Покращення властивостей матеріалів шляхом обробки поверхні .....	36
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ.....	38
2.1 Методики молекулярно-динамічного моделювання нанокристалів срібла для дослідження їхніх теплових та механічних властивостей .....	38
2.1.1 Вибір об'єктів моделювання, потенціалу міжатомної взаємодії та початкових умов.....	38
2.1.2 Методика моделювання срібної нанотрубки з графеноподібною будовою стінки.....	41
2.1.3 Методика моделювання срібної нанотрубки з тонкої плівки з ГЦК структурою.....	41
2.1.4 Методика моделювання срібної нанотрубки на основі циліндра з ГЦК будовою.....	42
2.1.5 Методика моделювання срібних нанострижнів .....	43
2.1.6 Спосіб визначення рівноважного періоду ґратки .....	43
2.1.7 Вибір граничних умов .....	44
2.1.8 Методика моделювання процесу деформації срібних нанотрубок і нанострижнів.....	45
2.1.9 Спосіб розрахунку коефіцієнта лінійного теплового розширення ...	46
2.2 Методика молекулярно-динамічного моделювання процесу механоактивованої дифузії в залізі .....	46
2.2.1 Параметри розрахункової комірки, вибір потенціалу міжатомної взаємодії, початкових та граничних умов .....	46
2.2.2 Спосіб розрахунку коефіцієнтів масопереносу .....	50
2.3 Методика молекулярно-динамічного моделювання двокомпонентної системи Al-Fe з границею розділу, вибір потенціалу, початкових та граничних умов	50
2.4 Методика ультразвукової ударної обробки.....	54

2.4.1	Спосіб та параметри ультразвукової ударної обробки.....	54
2.4.2	Визначення ефективного часу ультразвукової ударної обробки.....	55
2.5	Методики та параметри мікроструктурного та хімічного аналізів .....	55
РОЗДІЛ 3 ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ ТА МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ В МЕТАЛАХ З КУБІЧНОЮ ГРАТКОЮ ПІД ВПЛИВОМ ІМПУЛЬСНОГО НАВАНТАЖЕННЯ .....		58
3.1	Вплив частки поверхневих атомів в нанострижнях і нанотрубках на стабільність і механічні властивості ГЦК металів на прикладі срібла .....	58
3.1.1	Вплив кристалографії на стабільність структур срібних нанострижнів та нанотрубок .....	58
3.1.2	Зародження та рух дефектів у срібних нанотрубці та нанострижні під впливом одновісної деформації розтягу.....	68
3.1.3	Механічні властивості срібних нанотрубки та нанострижня з однаковим ефективним діаметром.....	69
3.1.4	Теплові властивості срібної нанотрубки та срібних нанострижнів різного діаметру .....	73
3.2	Механоактивована самодифузія в залізі в умовах прикладеної імпульсної деформації .....	79
3.2.1	Взаємодія рухомої крайової дислокації з власним міжвузловим атомом.....	80
3.2.2	Швидкість руху дислокації в залежності від швидкості деформації, температури та наявності міжвузлового атому в ядрі.....	83
3.2.3	Вплив температури на масоперенос в $\alpha$ -залізі в умовах імпульсної деформації .....	85
3.2.4	Вплив деформації на масоперенос в $\alpha$ -залізі.....	87
РОЗДІЛ 4 МІГРАЦІЯ АТОМІВ КРІЗЬ ГРАНИЦЮ РОЗДІЛУ ТА СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ПОБЛИЗУ НЕЇ В БІНАРНІЙ СИСТЕМІ AL-FE В УМОВАХ ДІЇ ІМПУЛЬСНОГО НАВАНТАЖЕННЯ.....		90
Висновки до розділів 3 і 4 .....		103
РОЗДІЛ 5 ДЕФОРМАЦІЙНО-ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ В АЛЮМІНІЄВОМУ СПЛАВІ Д16 ПРИ МЕХАНІЧНОМУ ЛЕГУВАННІ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ УДАРНОЇ ОБРОБКИ ЗАЛІЗНИМ БОЙКОМ .....		105
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....		116
ДОДАТОК А.....		118
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....		120

**ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І СКОРОЧЕНЬ**

МД – молекулярна динаміка

ГЦК – гранецентрована кубічна

СНТ – срібна нанотрубка

СНС – срібний нанострижень

ОЦК – об'ємоцентрована кубічна

МА – міжвузловий атом

УЗУО – ультразвукова ударна обробка

ЕДС – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

ЕАМ – метод втіленого атома (embedded atom method)



## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Зростання попиту на нові матеріали з покращеними фізико-технічними характеристиками приводить як до розширення функцій уже відомих методів їх створення, обробки, так і до винайдення нових методик, в тому числі й нових методів досліджень. Часто використовуваними є імпульсні методи обробки матеріалів шляхом прикладання знакозмінних напружень, коли деформаційні процеси призводять до диспергування структури приповерхневих шарів оброблюваних матеріалів, і роль поверхні в таких умовах набуває вагомого значення. Сюди можна віднести такі методи обробки, як ударний стиск / розтяг, ультразвукова ударна обробка, імпульсне лазерне опромінення, електро-іскрове легування, іонне бомбардування та ін.

Як процеси деформації, так і процеси масоперенесення зароджуються на поверхні та найбільш інтенсивно протікають в приповерхневих шарах оброблюваного матеріалу або на границях зерен, межах розділу фаз. Це, в свою чергу, схоже на протікання подібних процесів у наноматеріалах, де, із-за малих розмірів об'єктів, вклад поверхні дуже суттєвий, а процеси, що відбуваються в усьому об'ємі наночастинки, нагадують процеси, що протікають в приповерхневій області макрооб'єкту. Деформаційні процеси можуть сприяти збільшенню швидкості масопереносу, викликаючи аномальну рухливість атомів. Це, зокрема, проявляється в явищі прискореного масопереносу, спричиненого дією різних видів імпульсного навантаження. Процеси масопереносу в твердих тілах впливають на фізико-хімічні, механічні властивості системи, а також на її стабільність, а роль міграції атомів значно зростає для нанорозмірних структур. Крім того, масоперенесення може бути відповідальним за довговічність метастабільних структур, що, в першу чергу, проявляється для нанорозмірних структур.

Одним із найпопулярніших напрямків створення нових матеріалів є розробка нанорозмірних кристалічних структур, серед яких найбільш

впізнаваними на сьогоднішній день є нанотрубки та фулерени. Зокрема, вуглецеві нанотрубки зробили революцію в науковій сфері. Пізніше і багато інших наноструктур, таких як нанокластери різної форми, нановолокна, нанострижні та металеві нанотрубки здобули широкого прикладного значення як альтернативні матеріали в різних областях. На сьогоднішній день широкого застосування набули нанострижні срібла та золота різної будови і геометрії. Ще одним прикладом нановимірних матеріалів з широким застосуванням є наноплівки – двовимірні наноструктури з широким прикладним значенням. Однією з особливостей нанорозмірних об'єктів є велика кількість атомів на поверхні, в порівнянні з кількістю атомів в об'ємі, що приводить до виникнення в таких структурах додаткових напружень, внаслідок чого властивості матеріалу можуть сильно відрізнятись від тих, що притаманні макроскопічним об'єктам.

Окрім того, виникнення наноструктур спостерігається і в процесі обробки матеріалів. Одним із прикладів є диспергування приповерхневих шарів оброблюваного матеріалу до нанорозмірних складових в процесі прикладення знакозмінних напружень. В такому випадку, поведінка та характеристики наноструктурованих шарів будуть подібними до тих, що проявляють нанооб'єкти.

Елементарним рівнем, з якого починається деформація в твердих тілах, яка, в свою чергу, спричиняє прискорене масоперенесення, є атомний. Тож, для свідомого керування масоперенесенням і деформаційним впливом під час імпульсної деформації в металах, постає необхідність дослідження деформаційних і транспортних процесів на атомному рівні з метою з'ясувати, які процеси лежать в їх основі.

Найкращим інструментом для таких досліджень на сьогодні є комп'ютерне моделювання, яке дає змогу отримувати дані, що неможливо зафіксувати шляхом експериментальних методик. Завдяки моделюванню можна дослідити фундаментальні процеси, що відбуваються в матеріалах в умовах імпульсного деформування, а саме, механізми деформації та

прискореного масоперенесення на атомному рівні. Також, на основі результатів комп'ютерного моделювання, можна суттєво зменшити об'єм фізичних експериментів і передбачити стабільність нанорозмірних структур, їхні механічні і теплові характеристики.

**Зв'язок роботи з науковими темами, програмами.** Частина дисертаційної роботи виконувалась в рамках держбюджетної теми КПП ім. Ігоря Сікорського № 2405ф «Структурно-фазові механізми керування комплексом поверхневих властивостей конструкційних і функціональних сплавів комбінованими тепловими, іонними та деформаційними впливами» (0121U109752). Інша частина роботи виконувалась в рамках тем «Динамічні явища на поверхнях розмежування металічних матеріалів під імпульсними навантаженнями» (0117U002133) та ««Нерівноважні транспортні явища у матеріалах із шаруватою структурою» (0122U002366) відповідно до науково-дослідних програм МОН України.

**Метою дослідження** є з'ясування механізмів дефектоутворення та міграції атомів у приповерхневих шарах металів з кубічною ґраткою в умовах імпульсного і знакозмінного навантаження для розробки нового класу матеріалів з унікальними властивостями та розробки рекомендацій щодо режимів обробки конструкційних матеріалів з ціллю покращення їх фізико-технічних характеристик.

**Задачі дослідження:**

- 1) З'ясувати механізми дефектоутворення в наноструктурах з ГЦК-ґраткою в умовах деформації.
- 2) Дослідити атомні механізми масопереносу в умовах імпульсної деформації в металах з кубічною ґраткою.
- 3) Визначити способи впливу на механічні, теплові та дифузійні властивості матеріалів, шляхом зміни їхньої структури.
- 4) З'ясувати закономірності формування структури і складу матеріалів з різною ґраткою поблизу границі їх розділу в умовах знакозмінного деформування.

Об'єкти дослідження: змодельовані методом молекулярної динаміки срібні нанотрубки та нанострижні, кристали чистого заліза з крайовими дислокаціями та міжвузловими атомами, двошарові структури з алюмінію та заліза, а також алюмінієвий сплав Д16 після ультразвукової ударної обробки залізом.

Предмет дослідження:

- процеси дефектоутворення в металічних наночастинках з кубічною ґраткою за умови прикладення зовнішнього навантаження на прикладі нанокристалів срібла;
- теплові властивості срібних наночастинок, зокрема коефіцієнт лінійного термічного розширення;
- процеси масоперенесення в металах з кубічною ґраткою в умовах прикладення дотичних і знакозмінних навантажень.

У роботі було використано наступні **методи досліджень**: метод молекулярної динаміки з використанням потенціалів міжатомної взаємодії на основі методу втіленого атому (EAM, MEAM) для дослідження атомних механізмів масопереносу та дефектоутворення в процесі імпульсного деформування; скануюча електронна мікроскопія на мікроскопі Tescan Vega 3 для дослідження структури поверхні та приповерхневих шарів сплаву Д16 після ультразвукової ударної обробки залізом; енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія за допомогою енергодисперсійного мікроаналізатора OXFORD X-MAX 50 mm<sup>2</sup> для дослідження хімічного складу поверхні та поперечного перерізу сплаву Д16 після ультразвукової ударної обробки залізом.

**Наукова новизна отриманих результатів:**

1. Запропоновано метод керування коефіцієнтом лінійного теплового розширення чистого металу за рахунок зміни його структури шляхом модифікації поверхні, встановивши можливість існування наночастинок срібла

зі сталим температурним коефіцієнтом розширення в інтервалі температур 150 К – 450 К. Отримано патент «Спосіб отримання матеріалу з прецизійними властивостями на основі срібних нанострижнів», діаметром 10-12 нм з орієнтацією осі, яка співпадає з напрямком [110] ГЦК ґратки (Патент на винахід №127523 від 20.09.2023).

2. З'ясовано атомний механізм аномального масоперенесення в ОЦК ґратці заліза і поблизу межі розділу металів з різним типом кубічної ґратки внаслідок імпульсної деформації. Він полягає в тому, що поля напружень рухомих крайових дислокацій взаємодіють з полями напружень навколо міжвузлових атомів (наявними або утвореними внаслідок імпульсного впливу), що приводить до руху МА в бік ядра дислокації, і в подальшому така дислокація продовжує свій рух з наявним міжвузловим атомом у її ядрі. Якщо лінія утвореної в процесі деформації дислокації перпендикулярна до границі розділу, то МА з одного матеріалу по ядру дислокації рухатимуться в бік границі розділу, де потраплятимуть в область впливу ядра дислокації іншого матеріалу і продовжуватимуть свій рух по дислокаційній лінії в об'єм іншого матеріалу. За рахунок цього поблизу границі розділу утворюється перехідна зона з плавною зміною концентрації елементів.

### **Практичне значення одержаних результатів.**

1) Надано рекомендації щодо режимів імпульсної обробки матеріалів для забезпечення оптимальних фізико-технічних характеристик, а саме: для збільшення ширини дифузійної зони при збереженні структури поверхневого шару (запобігання його розтріскування) рекомендується зменшити частоту імпульсного впливу ультразвукової ударної обробки за рахунок збільшення прогальності між імпульсами та збільшити загальну тривалість обробки. Рекомендується підбирати такі режими деформаційного впливу на матеріал, при яких в матеріалі забезпечуватиметься протікання дифузійних процесів без підвищення температури, але при цьому не виникатиме подрібнення структури,

що має особливо велике значення при створенні контакту між монокристалічними матеріалами.

2) Запропоновано метод і отримано патент України на спосіб отримання прецизійного матеріалу на основі срібних нанострижнів, діаметром 10-12 нм з орієнтацією осі, яка співпадає з напрямком [110] ГЦК ґратки. Такий матеріал є однокомпонентним аналогом сплавів з прецизійними властивостями, відомих як «ковари», які на сьогодні мають складний стехіометричний склад компонентів, що обмежує їх використання при створенні деталей нано- та мікро-метрових розмірів, наприклад для складових мікро- і нано-електроніки. Однокомпонентний матеріал з прецизійними властивостями дає можливість для використання його в нано- і мікро-електромеханічних системах.

### **Особистий внесок здобувача.**

Здобувач брала активну участь у всіх етапах дослідження: з'ясуванні актуальності, формулюванні мети і задач дослідження, створенні і підготовці об'єктів дослідження, проведенні молекулярно-динамічних розрахунків та експериментальних досліджень, аналізі, систематизації та узагальненні отриманих результатів, підготовці наукових публікацій і апробації роботи на науково-дослідних конференціях.

Формулювання мети, задач, аналіз молекулярно-динамічних моделей, узагальнення результатів, підготовка наукових публікацій та формулювання основних положень і висновків роботи здійснювалось здобувачем під керівництвом та консультуванням наукового керівника, д. ф.-м. н, Філатова О. В.

Особистий внесок здобувача в наукових роботах, опублікованих у співавторстві полягає в наступному: у роботах [12, 17] здобувач здійснила побудову молекулярно-динамічних моделей срібних нанострижнів та розрахунки коефіцієнтів лінійного теплового розширення; у роботі [59] здобувач побудувала молекулярно-динамічну модель та здійснив розрахунки коефіцієнтів масопереносу; в роботі [63] здобувачем був проведений аналіз

розподілу хімічних елементів по глибині досліджуваних зразків та зроблено атомістичне моделювання двокомпонентної системи Al-Fe з границею розділу. У патенті на винахід [58] здобувач провела розрахунок температурних коефіцієнтів розширення, пошук найближчих аналогів та опис винаходу. Окрім того, у всіх роботах здобувач брала участь в обговоренні результатів, оформленні матеріалів і підготовці текстів публікацій.

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 13 наукових праць, серед яких 4 статті у наукових виданнях, що індексуються наукометричними базами Scopus і Web of science, 1 патент на винахід, 8 матеріалів конференцій.

Результати пройшли апробацію на 8 конференціях міжнародного та національного значення: IV Всеукраїнська конференція молодих вчених "Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2023" (Київ, Україна, 2023), 9<sup>th</sup> International conference "Nanotechnologies and nanomaterials" NANO-2021 (Lviv, Ukraine, 2021), «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем» (Київ, Україна, 2021), International conference "Functional materials for innovative energy" (Kyiv, Ukraine, 2020), X Internantional Scientific Conference "Functional Basis of Nanoelectronics" (Odesa, Ukraine, 2019), 7<sup>th</sup> International conference "Nanotechnologies and nanomaterials" NANO-2019 (Lviv, Ukraine, 2019), International conference "Functional materials for innovative energy" (Kyiv, Ukraine, 2019), 12th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference "Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design" (Kyiv, Ukraine, 2019).

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків та списку використаної літератури (63 джерела). Загальний обсяг дисертації – 126 сторінок. Дисертація містить 55 рисунків та 6 таблиць.

## РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

В епоху нанорозмірного цифрового виробництва *in-situ* моніторинг процесів, які протікають в нанометрових масштабах, став критично важливим. Потреба в нових матеріалах створює середовище для розробки нових методів їх створення і дослідження властивостей. За останні десятиліття практика моделювання нових матеріалів перед експериментальним синтезом стала чи не основним інструментом для створення нанорозмірних систем.

### 1.1 Основні процедури обчислювального матеріалознавства

Те, що відбувається в будь-яких матеріалах за будь-яких обставин, описується електромагнітною взаємодією між ядрами, електронами та атомами. Базуючись на цьому, основні процедури обчислювального матеріалознавства, згідно з [1], можна сформулювати наступним чином:

- визначення, що потрібно обчислювати;
- створення моделі системи, яка належним чином представляє реальну систему, але є спрощеною відносно незначних деталей процесів, якими можна нехтувати;
- вибір відповідного підходу (обирається класична механіка чи квантова механіка, необхідна теорія, алгоритми, тощо);
- вибір програми або написання власного коду для виконання розрахунків;
- виконання моделювання, аналіз результатів, якщо потрібно, то уточнення параметрів моделювання;
- отримання необхідних даних з результатів моделювання, порівняння їх із даними інших досліджень та експериментів.

Релевантність отриманих результатів моделювання впливає з дещо спрощених моделей і тому, якщо є така можливість, повинна бути критично досліджена з використанням експериментальних даних.



Різні методи моделювання мають переваги та обмеження щодо розміру системи, яку можна досліджувати та часу моделювання. Зі збільшенням масштабу часу або розміру системи від електронів до атомів, їх скупчень і, нарешті, до окремих деталей або механізмів, акцент в моделюванні змінюється з фізики на матеріалознавство та інженерію.

Моделювання матеріалів і процесів є масштабованим методом дослідження, який включає і макроскопічні інженерні розрахунки, і фундаментальні квантово-механічні моделі. Серединне місце займає молекулярно-динамічне моделювання (рис. 1.1), яке використовує квантово-механічні розрахунки для моделювання атомних взаємодій у матеріалі і прогнозування властивостей матеріалів на нано- та макроскопічному рівнях. Молекулярна динаміка (МД) широко використовується для вивчення різних трибологічних проблем, включаючи процеси мікромашинобудування.

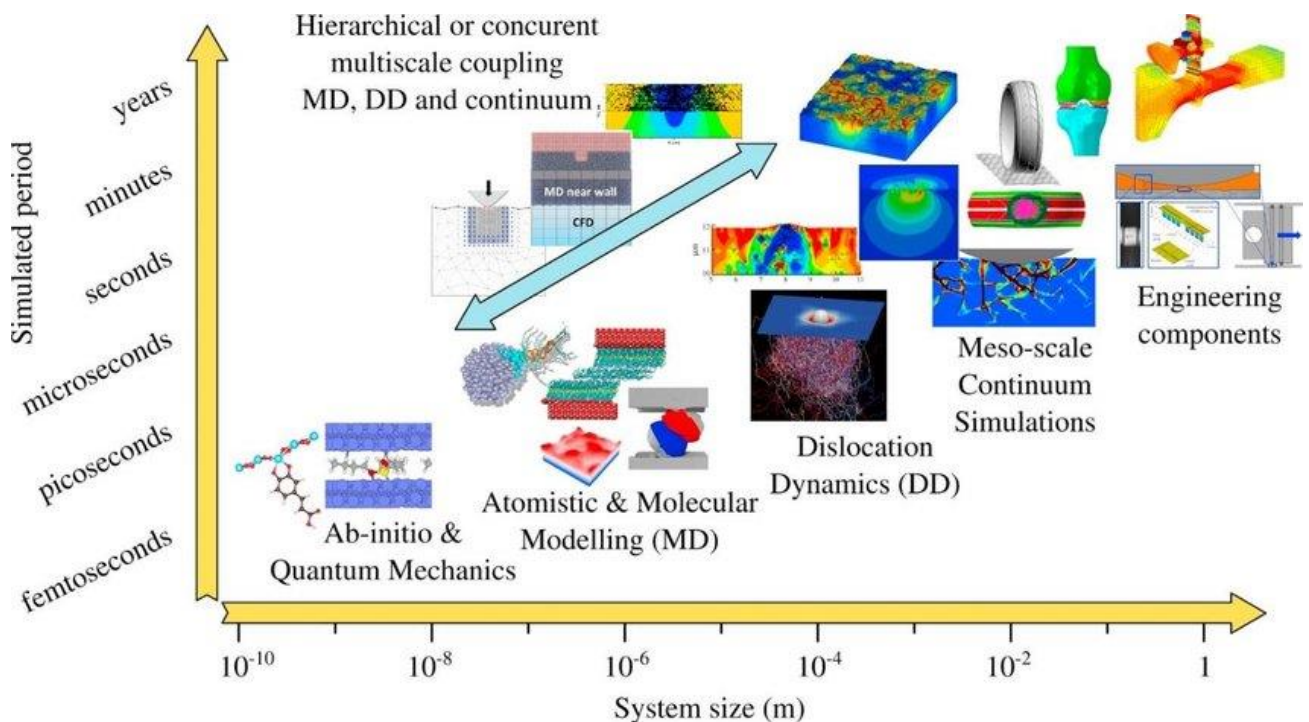


Рисунок 1.1 – Представлення методів моделювання відносно часового та просторового масштабів у застосуванні до вивчення різноманітних проблем мікровиробництва та трибології [2]

Молекулярна динаміка дозволяє спостерігати за процесами на атомному рівні, особливо на коротких часових інтервалах – від фемтосекунд до кількох наносекунд, які неможливо дослідити ні методами інженерного моделювання, ні експериментальними методиками. МД дає розуміння процесів «з низу вгору», а не «з верху вниз», за рахунок чого можна досягти розуміння, наприклад, того що лежить в основі деформаційних процесів, як от пластичність, спричинена дислокаціями, чи дифузійних процесів на рівні міграції атомів. Сам метод МД ґрунтується на ньютонівській механіці взаємодії в ансамблях атомів і молекул [2].

Тут можна визначити кілька ключові особливості класичної механіки, що дають необхідні основи для виконання МД розрахунків [1]:

- знаючи поточне положення і швидкість атома, його майбутні і минулі траєкторії можна точно розрахувати за допомогою рівнянь руху Ньютона;
- зміни енергії в процесі стрибка є неперервними від самого дна потенціальної ями (точки нульової енергії) до максимуму;
- якщо енергія атома менша, ніж потенційні бар'єри, атом не може стрибати через ці бар'єри.

МД - це інтегрування рівнянь руху Ньютона відносно часу для отримання часової еволюції системи та, отже, досліджуваних властивостей матеріалів. Знаючи початкові положення і швидкості кожного атома та використовуючи заданий міжатомний потенціал, розраховуються сили, що діють на кожний атом. Використовуючи цю інформацію, початкові положення переміщуються в напрямку більш низьких енергетичних станів протягом короткого інтервалу часу (називаного кроком часу,  $\Delta t$ ), що приводить до нових положень, швидкостей і т. д. З використанням цих нових даних вищевказані кроки повторюються, зазвичай протягом тисяч таких кроків часу, доки не досягнута рівновага, і властивості системи не змінюються з часом.

Під час та після досягнення рівноваги зберігаються різноманітні первинні дані для кожного або деяких кроків часу, що включають в себе атомні

положення та моменти, енергії, сили і т. д. З цих даних можна обчислити різні властивості безпосередньо або здійснюючи статистичний аналіз, такий як:

- основні енергетичні, структурні та механічні властивості (зауважте, що деякі з цих даних використовуються для емпіричного налаштування потенціалів, застосовуваних в МД);
- коефіцієнт теплового розширення, точка плавлення та фазова діаграма в залежності від тиску і об'єму;
- дефектна структура та дифузія, структура зеренних меж та ковзання;
- теплоємність, вільна енергія різниці між фазами та теплопровідність;
- радіальна функція розподілу та коефіцієнт дифузії для рідин;
- описи процесів і явищ, таких як розсіювання, відкладання парофаз, швидкий пластичний потік, ріст тріщин та швидке руйнування, наноіндентування, поширення ударної хвилі, детонація, опромінення, іонне бомбардування та ін.

Розрахунки сил, що діють на атоми здійснюються за допомогою потенціалів міжатомної взаємодії.

Коли атоми знаходяться достатньо близько один до одного, відбувається рівновага між притяганням і відштовхуванням, і це визначається так званим міжатомним потенціалом. Атоми, в кінцевому рахунку, розміщуються в положеннях з мінімальною потенціальною енергією на рівноважних відстанях, слідуючи рівнянням руху Ньютона. Сума всіх сил, що діють на атом,  $F$ , задається формулою (1.1):

$$F = ma = m \frac{dv}{dt} = m \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{dp}{dt} \quad (1.1)$$

де:  $a$  - прискорення,  $v$  - швидкість,  $t$  - час,  $r$  - положення,  $p$  - імпульс.

Оскільки положення  $r$  - це вектор, його перша і друга похідні,  $v$  і  $a$ , а також відповідні  $p$  і  $F$ , також є векторами.

Якщо загальна енергія  $E$  є постійною у часі ( $dE/dt = 0$ ), що є випадком ізольованої системи для МД-симуляцій, то сила  $F$  пов'язана з від'ємним градієнтом потенціалу щодо положення:

$$F = -\Delta U \rightarrow F = -\Delta U(r_1, r_2, \dots, r_n) \quad (1.2)$$

де  $U$  – потенціал

Таким чином, якщо ми знаємо потенціал системи як функцію міжatomної відстані, то можемо отримати сили, що діють на атоми  $i$ , отже, можемо вирішити вищевказане рівняння для еволюції системи в часі.

Потенціали для конкретних систем генеруються за допомогою підгонки певних функцій з параметрами експериментальних даних або з обчисленими даними з методів перших принципів. Експериментальні дані, які використовуються для підгонки, включають рівноважний параметр ґратки, когерентну енергію, об'ємний модуль, пружний модуль, енергії утворення вакансій, коефіцієнт теплового розширення, діелектричні константи, спектр коливань та поверхневу енергію.

МД дає можливість спрогнозувати властивості матеріалів та їхню поведінку в умовах зміни температури, напруженого стану й т. п. і є теоретичним методом, що дозволяє проводити дослідження з мінімальними витратами ресурсів.

Розглядаючи процеси зародження дефектів в умовах напруженого стану та поведінку атомів в процесі деформації або зміни температури можна спрогнозувати поведінку нано-, мікро- або макроскопічного матеріалу в умовах прикладеного напруження та при зміні температури, орієнтовно визначити модулі пружності, коефіцієнти масоперенесення та багато іншого.

Найбільшого прикладного значення молекулярна динаміка знайшла при розробці наноматеріалів. На сьогодні широко розробляються наноматеріали на

основі електропровідних та напівпровідних металів, які можуть бути застосовані в сучасній електроніці. Метод МД дозволяє спрогнозувати структуру та властивості розроблюваних матеріалів і визначити найбільш ефективні способи їх створення і сфери їхнього можливого застосування. Також на основі молекулярно-динамічних розрахунків можна прогнозувати, як вплине механічна чи термічна обробка матеріалу на його властивості та підбирати оптимальні параметри модифікації структури і властивостей матеріалів ще до початку фізичного експерименту.

Автори робіт [3, 4] показали, що нанорозмірні об'єкти зручні для моделювання з використанням підходів молекулярної динаміки, а найменші об'єкти — за допомогою моделювання з перших принципів. Метод молекулярної динаміки, в порівнянні з експериментальними методами, було використано в [5] для вивчення закономірностей росту та контролю форми наночастинок срібла. Завдяки моделюванню поведінки срібних наночастинок під дією поверхнево активних речовин, вдалося досягти добре контрольованих форм частинок, включаючи нанодиски, трикутні нанопластили та наносфери.

### 1.1 Властивості однокомпонентних металевих наночастинок та їхнє практичне застосування

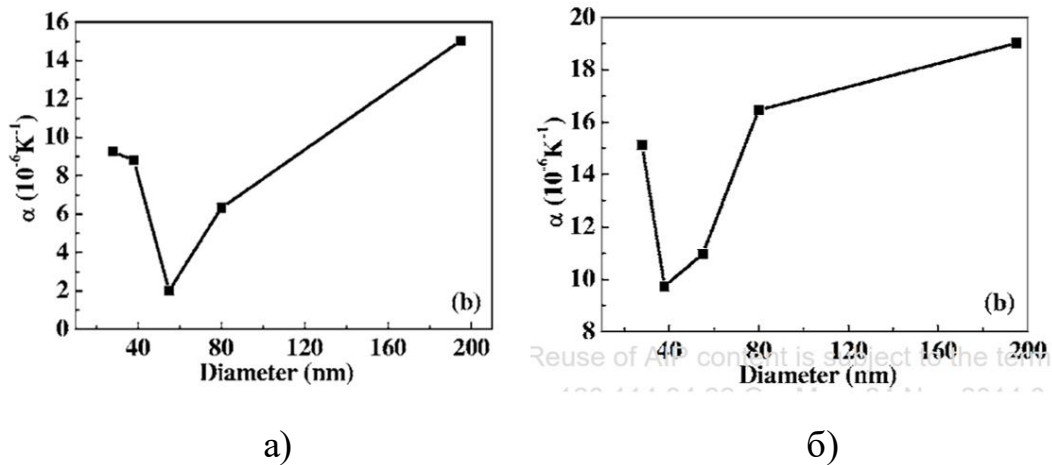
Однією з характеристик наночастинок, таких, наприклад, як нанотрубки, яка часто відмінна від такої ж характеристики в макроскопічних матеріалах, є коефіцієнт лінійного теплового розширення (КЛТР), який дає розуміння того, як матеріал чи частинка поводить себе в різних температурних умовах, що, в свою чергу, окреслює можливі сфери їхнього застосування. Наприклад, КЛТР вуглецевих нанотрубок, а саме його радіальна складова, при температурах нижче кімнатної зростає зі зростанням температури [6]. У діапазоні температур від 290 К до 1600 К радіальна компонента теплового розширення вуглецевих нанотрубок зменшується і має негативні значення [7], що означає, що КЛТР також має негативні значення, а нанотрубка радіально стискається. На відміну

від цього, автори праці [8] стверджують, що коефіцієнт радіального теплового розширення багат шарових нанотрубок буде практично ідентичний коефіцієнту теплового розширення вздовж осі. Пояснення ґрунтується на топології: на відміну від графенових листів у графіті, лист графену в нанотрубці скручується сам на себе, таким чином радіальне розширення повністю регулюється ковалентними зв'язками вуглецю. У багат шарових нанотрубок взаємодія сил Ван-дер-Ваальса між вкладеними циліндрами є випадковою щодо радіального теплового розширення. Виходячи із цього, автори [8] очікують, що коефіцієнт теплового розширення є ізотропним у бездефектних одношарових та багат шарових нанотрубках.

У металевих матеріалів і не тільки КЛТР зазвичай не є нульовим та, як правило, змінюється з температурою [9]. Проте відомі методи вирішення задачі зі створення матеріалів з нульовим [10-11] та сталим КЛТР [12]. Інколи для цього використовують магнітні перетворення, щоб скомпенсувати теплове розширення внаслідок ангармонізму коливань атомів [13-14].

Відомо, що властивості атомів на поверхні можуть суттєво відрізнятись від об'ємних властивостей матеріалу [15]. Але саме атоми поверхні визначають більшість властивостей матеріалів, особливо в нанометровому масштабі [16-17].

У дослідженні [18] описуються залежні від розміру теплові властивості [110]-орієнтованих срібних нанострижнів (СНС) різного діаметру (28 – 195 нм), вбудованих в анодні алюмінієві мембрани. Дослідження проводились за допомогою експериментальних методик на реальних зразках. Графік залежності зміни КЛТР зі збільшенням діаметру нанострижнів у даному випадку має «V»-подібну форму (рис. 1.2).



а) – до відпалу; б) – після відпалу при 800°C

Рисунок 1.2 – Залежність коефіцієнту лінійного теплового розширення срібних нанострижнів, вбудованих в анодні алюмінієві мембрани від їхнього діаметру [18]

Автори роботи [18] стверджують, що КЛТРи срібних нанострижнів менші, ніж КЛТР макроскопічного срібла і залежать від високого рівня поверхневих напружень в СНС на противагу об'ємним ефектам у макроскопічному сріблі разом з наявними в його кристалічній структурі вакансіями.

Окрім теплових властивостей, не менше значення мають і механічні властивості наноматеріалів. Моделювання поведінки ОЦК-кристалічної наноструктури в процесі деформації розтягу [19] показало, що при переході від пружної до пластичної деформації в наноструктурі виникають ділянки локальної нестабільності, внаслідок чого відбувається локальна перебудова кристалічної ґратки, що призводить до утворення тріщин в такій ділянці наноструктури.

Під дією прикладених напружень, макроскопічні матеріали та матеріали нанометрових розмірів проявляють фундаментально різні механічні відповіді. Опір механічній деформації монокристалічних нелегованих матеріалів характеризується лінійною ділянкою пружної деформації за якою слідує пластична деформація. Величина напружень при цьому, як правило, не

перевищує мегапаскального (МПа) діапазону [20]. Проте в матеріалах нанометрового розміру міцність сягає гігапаскального (ГПа) діапазону (рис.1.3), а загальна реакція на прикладені напруження характеризується серією дискретних ділянок текучості, що призводить до руйнування [21–23].

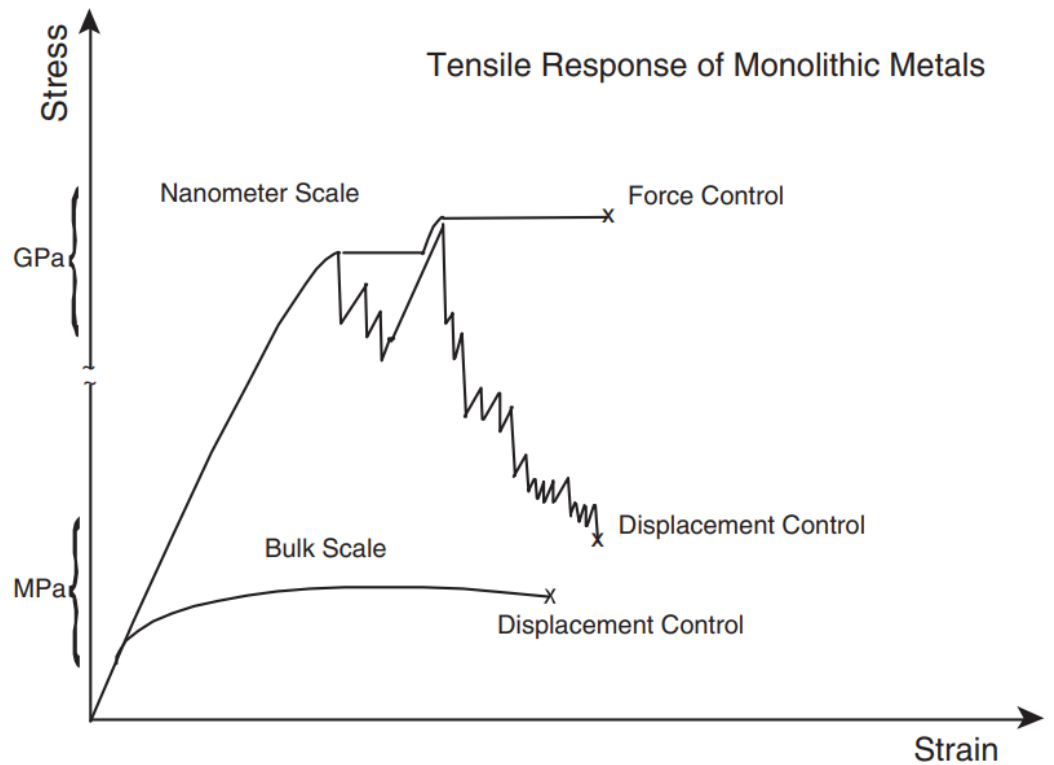


Рисунок 1.3 – Схематичне зображення реакції макроскопічних монолітних металів і нанорозмірних частинок на прикладену деформацію розтягу [24]

У роботі [19] за допомогою МД досліджувались механічні властивості [110]-орієнтованих срібних нанострижнів з різною геометричною формою поперечного перерізу (рис. 1.4). В цій же ж роботі представлено залежність межі текучості нанострижнів від їх будови та розміру.



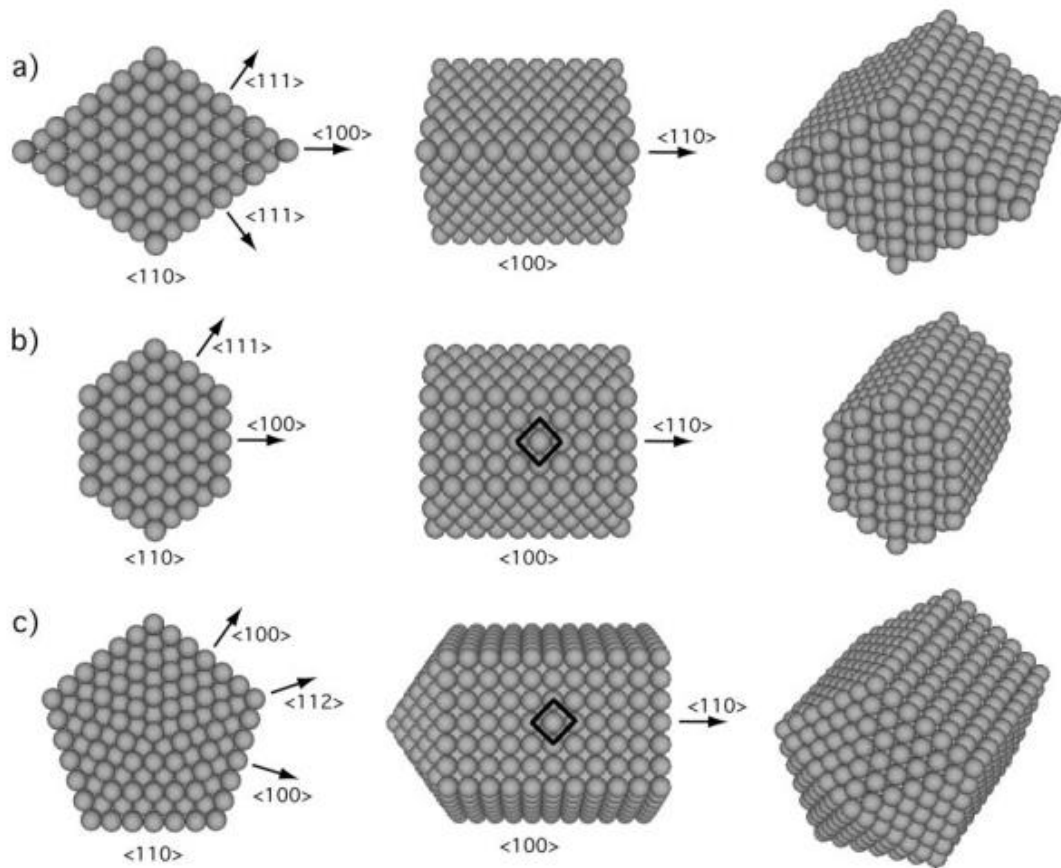


Рисунок 1.4 – Атомна будова срібних нанострижнів різної геометрії [24]

За даними [24] найвищу міцність з представлених на рис. 1.4 нанострижнів проявила структура з п'ятикутною будовою поперечного перерізу, що приписується внутрішній жорсткості структури та підвищеному опору деформації за рахунок внутрішніх двійникових границь наносрижня.

Автори роботи [25] вимірювали механічні властивості п'ятикутних срібних нанострижнів до та після відпалу за допомогою атомно-силової мікроскопії при використанні методу бічного згину. Отримані в даній роботі результати, як і результати, отримані в роботі [24], показують, що механічні властивості нанострижнів залежать від їх кристалічної структури.

Срібні нанострижні знаходять застосування в якості електродів для сонячних панелей [26–27], прозорих обігрівачів [28–29], OLED-дисплеїв за рахунок електролюмінісцентних властивостей [30–31], у сенсорних панелях [32–

33] та в інших галузях в основному за рахунок високої електропровідності таких наночастинок [34–35].

Разом із нанострижнями створюються методи синтезу металевих нанотрубок. Практичні результати зі створення срібних нанотрубок отримали автори роботи [36], виготовивши срібні нанотрубки з товщиною стінки 70 – 90 нм (рис. 1.5) з гранецентрованою кубічною (ГЦК) структурою. Довжина таких нанотрубок значно перевищує величину 100 нм.

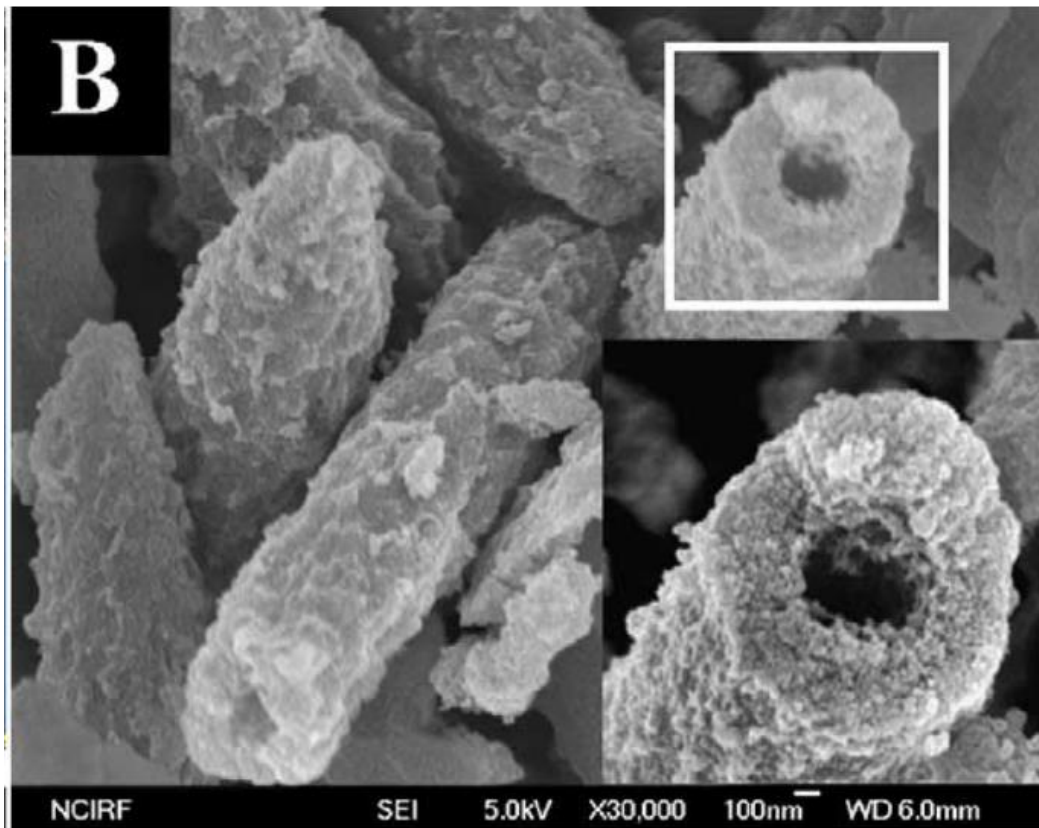


Рисунок 1.5 – Срібні нанотрубки, синтезовані в роботі [36]

Отримані в роботі [36] срібні нанотрубки є доволі масивними, як для одновимірних нанорозмірних матеріалів, проте це демонструє можливість синтезу подібних наночастинок.

## 1.2 Вплив температури та деформації на процеси масопереносу в металах

В ряді робіт [19, 37] приводяться дані, отримані шляхом молекулярно-динамічних розрахунків, щодо зародження дефектів в кристалах з кубічною ґраткою в процесі їх деформування. Активне дефектоутворення сприяє не лише подрібненню кристалічної структури приповерхневих шарів оброблюваного матеріалу, але й приводить до механічної активації процесів масоперенесення в областях поблизу ділянки імпульсного впливу. Для прикладу, велика швидкість деформації приводить до прискорення дифузійних процесів у матеріалі [38–40]. Хоча здебільшого масоперенесення в металах відбувається за допомогою вакансійного механізму, але при високоенергетичному випромінюванні, імпульсному впливі, при іонній імплантації мають місце дифузійні механізми за рахунок міграції міжвузлових атомів [39, 41–42]. Також ряд досліджень присвячено комп'ютерному моделюванню міграції власних міжвузлових атомів [41] та взаємодії крайових дислокацій з домішковими атомами [43].

На даний момент також відомі роботи, що стосуються атомістичних досліджень процесів масопереносу вздовж ядра дислокації. Для прикладу, як показує МД моделювання, в Al-Mg сплавах при наявності дислокацій має місце дифузія вакансій вздовж ядра дислокацій [44], при цьому енергія активації такої дифузії приблизно на 25 % менша за дані для енергії активації в масивному матеріалі.

В іншій роботі [45], за допомогою квантово-механічного / молекулярно-механічного методу встановлено, що рухливість міжвузлових атомів Si вздовж ядра крайової дислокації в кристалічній ґратці Al за температури 700 K на 6-7 порядків перевищує показники об'ємної дифузії для цього ж матеріалу за такої ж температури.

МД дослідження процесів самодифузії вздовж ядер крайової та гвинтової дислокацій в Al при високих температурах (750 – 100 K) показало, що ядро дислокації є ефективним джерелом/стоком точкових дефектів, а вплив уже

існуючих точкових дефектів на коефіцієнт дифузії вздовж ядра зменшується із ростом температури [46].

Вплив інтенсивної деформації на процеси самодифузії в Cu при відносно низьких температурах (300 та 500 K) за наявності крайових дислокацій та міжвузлових атомів досліджувались методами МД в роботах [38, 40]. За результатами даних робіт встановлено, що ядро крайової дислокації є стоком для власних міжвузлових атомів, а зростання коефіцієнтів дифузії в порівнянні з такими для об'ємної міді є свідченням того, що при заданих умовах процеси масопереносу не є термічно активованими.

### 1.3 Покращення властивостей матеріалів шляхом обробки поверхні

Для покращення механічних властивостей макроскопічних матеріалів вдаються до методів, що базуються на імпульсній обробці, наприклад ударне механічне зміцнення, ультразвукова ударна обробка (УЗУО), дробоструменева обробка, обробка імпульсним магнітним полем та ін.. Часто такі види обробки та зміцнення поверхні поєднуються з поверхневим хімічним легуванням оброблюваного матеріалу, в результаті чого, на поверхні утворюються нові фази або сполуки, що покращують механічні властивості деталі. Сюди можна віднести електро-іскрове легування, лазерну абляцію, а також УЗУО при застосуванні певних видів бойків для обробки. Наприклад, при здійсненні ультразвукової ударної обробки алюмінієвих сплавів залізними бойками, відбувається масоперенесення матеріалу бойка на поверхню оброблюваного матеріалу, в результаті чого на поверхні формується легований шар [47]. Оброблені такими способами матеріали проявляють не лише покращення механічних властивостей, а й можуть сприяти корозійній стійкості [48] матеріалу. До того ж, механічне легування поверхні приводить до утворення в приповерхневих шарах оброблюваного матеріалу великої кількості дефектів – здебільшого дислокацій та міжвузлових атомів.

Алюмінієвий сплав Д16 (2024) є одним із найбільш застосовуваним в аерокосмічній галузі [49–50]. Тож актуальним залишається питання визначення способів і механізмів, які призводитимуть до покращення властивостей даного сплаву, що дозволить розширити межі його застосування.

Отже, розглядаючи нанооб'єкти, досліджуючи їхні властивості, зокрема КЛТР, який суттєво впливає на зміну модулів пружності, вивчаючи процеси дефектоутворення в нанорозмірних об'єктах та їхні механічні властивості можна прогнозувати, які процеси протікатимуть та якими характеристиками володітимуть приповерхневі шари макроскопічного об'єкту в умовах, що призводять до його наноструктуризації, оскільки більшість процесів дефектоутворення та масоперенесення зароджуються саме на поверхні, де найбільший вклад нескомпенсованих напружень, а нанооб'єкти, в свою чергу, піддаються найбільш істотному впливу поверхні через їхні малі розміри.

## РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Методики молекулярно-динамічного моделювання нанокристалів срібла для дослідження їхніх теплових та механічних властивостей

#### 2.1.1 Вибір об'єктів моделювання, потенціалу міжатомної взаємодії та початкових умов

Для дослідження процесів дефектоутворення в нанокристалах з кубічною ґраткою було змодельовано декілька різних монокомпонентних срібних наноструктур циліндричної форми – нанотрубки та нанострижні. Обґрунтування вибору саме срібних наноструктур базується на їхньому уже відомому як практичному застосуванні [36, 18, 26–33], так і на достатньо широких теоретичних дослідженнях їхніх форм та властивостей [19, 24–25].

Період ґратки срібла в ненапруженому стані в макроскопічних зразках при кімнатній температурі  $a = 0,409$  нм, атомний радіус  $r = 0,144$  нм.

Основним методом дослідження обрано метод молекулярної динаміки з використанням потенціалу на основі методу втіленого атома для системи Ag–Cu [51].

У металах та перехідних металах атоми (або іони) розташовані в середині електронного моря та в основному оточені 8 – 12 іншими атомами. Кулонівські взаємодії між ними є далекодіючими, охоплюючи десятки атомів. Значні зусилля були спрямовані на включення цих ефектів в рамках емпіричних потенціалів. Метод втіленого атома (Embedded atom method – EAM) розглядає ефективну електронну щільність в заданому атомному положенні як один із параметрів, таким чином захоплюючи деякі електронні ефекти, зберігаючи при цьому простоту потенціалу.

Валентні електрони в металах делокалізовані як електронна хмара і тим самим виявляють додаткове притягування до атомних ядер (ядра плюс оболонкові електрони). ЕАМ враховує як внесок парного потенціалу, так і вбудовану енергію, яка апроксимує відсутній N-атомний ефект у парному потенціалі [1].

Енергія втілення - це апроксимована енергія, яка потрібна для вбудовування позитивно заряджених атомних ядер в електронну хмару (щільність електронів). Ця енергія буде від'ємною, оскільки між позитивно зарядженими ядрами і негативно зарядженою електронною хмарию сама по собі відбуватиметься взаємодія. Зауважимо, що парні взаємодії в основному є відштовхуючими. Таким чином, математична форма потенціалу ЕАМ,  $U_{EAM}$ , має дві складові: доданок для парної взаємодії та доданок для енергії втілення як функції електронної густини  $p_i$  на атомі  $i$ :

$$U_{EAM} = \sum_{i < j} U_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(p_i) \quad (2.1)$$

де  $F_i(p_i)$  – функція енергії втілення,  $r_{ij}$  – скалярна відстань між атомами.

Для запуску молекулярно-динамічного обчислення спершу визначають щільності електронів на різних ділянках, а потім оцінюють відповідні енергії втілення та додають їх до парних потенціалів. Найбільший внесок у розподіл щільності електронів на будь-якій ділянці роблять найближчі атоми. Зазвичай енергія втілення утворює повільно змінювану криву з щільністю електронів: починається з нуля при щільності електронів рівній нулю і зменшується до більш від'ємних значень при збільшенні щільності електронів до того моменту, коли від'ємні заряди щільності електронів приблизно відповідають позитивним зарядам ядер іонів. Найближчі іонні ядра та щільності електронів утворюють найсильніші зв'язки.

Цей тип потенціалу добре працює для більшості металів і перехідних металів, особливо для металів з ГЦК ґратками. Цей тип потенціалу розширено застосовується у методі втіленого атома з включенням (MEAM), який може обробляти навіть напрямлені зв'язки [1].

Потенціали на основі методу втіленого атома можуть бути застосовані для атомістичного моделювання точкових дефектів, процесів дифузії, пластичної деформації та ін.. Як стверджують автори [51], розроблений ними потенціал демонструє дуже добре узгодження з як з встановленими, так і з передбаченими властивостями, включаючи пружні константи, фононні частоти, теплове розширення, енергії дефектів ґратки та енергії альтернативних структур, добре підходить для вивчення фазових перетворень в частинках нанометрового розміру.

З ініціацією розрахункової комірки усім атомам задавалися початкові швидкості відповідно до розподілу Максвелла при визначеній температурі. Після цього застосовувалась процедура статичної релаксації системи. Часовий крок процедури моделювання становив  $\Delta t = 3,5$  фс. Оскільки атоми в твердому кристалічній ґратці коливаються з періодом порядку  $10^{-14}$  секунд, то ми повинні проводити одиниці молекулярно-динамічного обчислення в діапазоні  $10^{-15}$  секунд (фс). Цей короткий проміжок часу називається кроком часу,  $\Delta t$ , і припускається, що швидкість, прискорення та сила кожного атома залишаються сталими протягом цього кроку часу, щоб можна було виконувати прості алгебраїчні обчислення.

У роботі використовувався мікроканонічний (NVE) ансамбль частинок. Мікроканонічний ансамбль фіксує кількість атомів (N), об'єм комірки (V) та загальну енергію (E) і є ізольованою системою, яка не може обмінюватись ані речовиною, ані енергією з оточуючим середовищем. Цей ансамбль найчастіше використовується в молекулярній динаміці, оскільки він найкращим чином відображає реальні системи. При використанні мікроканонічного ансамблю рівняння руху для атомів є звичайним рівнянням Ньютона.



Час релаксації системи становив  $0,12 - 0,4$  нс, в залежності від будови та розмірів наноструктури.

### 2.1.2 Методика моделювання срібної нанотрубки з графеноподібною будовою стінки

Така нанотрубка була змодельована шляхом побудови моноатомної площини з атомів срібла, вибудуваних у шестигранники, на подібні структури графену, та подальшого її скручування у форму циліндра. Було побудовано два варіанти графеноподібною срібної нанотрубки, різниця між якими полягає у відмінності величини міжатомної відстані в площині нанотрубки між двома найближчими атомами: в першому випадку ця відстань становила  $4,09 \text{ \AA}$ , що відповідає періоду ґратки срібла, а в другому –  $2,89 \text{ \AA}$ , що відповідає міжатомній відстані в сріблі в напрямку найщільнішого пакування. Діаметр таких нанотрубок в обох випадках становив  $20 \text{ \AA}$ .

### 2.1.3 Методика моделювання срібної нанотрубки з тонкої плівки з ГЦК структурою

Срібна нанотрубка на основі тонкої плівки з ГЦК структурою була отримана шляхом побудови та подальшого скручування в циліндр тонкої плівки вздовж напрямку  $[010]$  ГЦК ґратки. Емпірично встановлено, що таку нанотрубку можна утворити за умови, що її внутрішній діаметр становить не менше  $100 \text{ \AA}$ , а товщина стінки складає 4 атомних площини в напрямку  $[001]$  ГЦК ґратки, що відповідає приблизно  $6 \text{ \AA}$ . Зовнішня та внутрішня поверхні такої нанотрубки є атомно гладкими у вихідному стані.

#### 2.1.4 Методика моделювання срібної нанотрубки на основі циліндра з ГЦК будовою

Ще один спосіб побудови нанотрубки полягає в попередній побудові суцільного циліндра за допомогою алгоритмів програмного середовища та подальшого видалення з середини об'єму цього циліндра атомних площин, які займають внутрішній простір, утворюючи таким чином порожнисту структуру (рис. 2.1). Порожнина всередині нанотрубки утворює додаткову атомну поверхню в будові наночастинки.

При достатньо малих розмірах об'єктів, утворених з кубічних матеріалів, неможливо отримати таку структуру округлого поперечного перерізу, поверхня якої була б атомно гладкою, і завжди має місце огранка зовнішньої поверхні, то атоми із внутрішнього об'єму видаляються таким чином, щоб товщина стінки утвореної нанотрубки була однаковою в кожному напрямку, а сама нанотрубка в перерізі була симетричною відносно своєї осі.

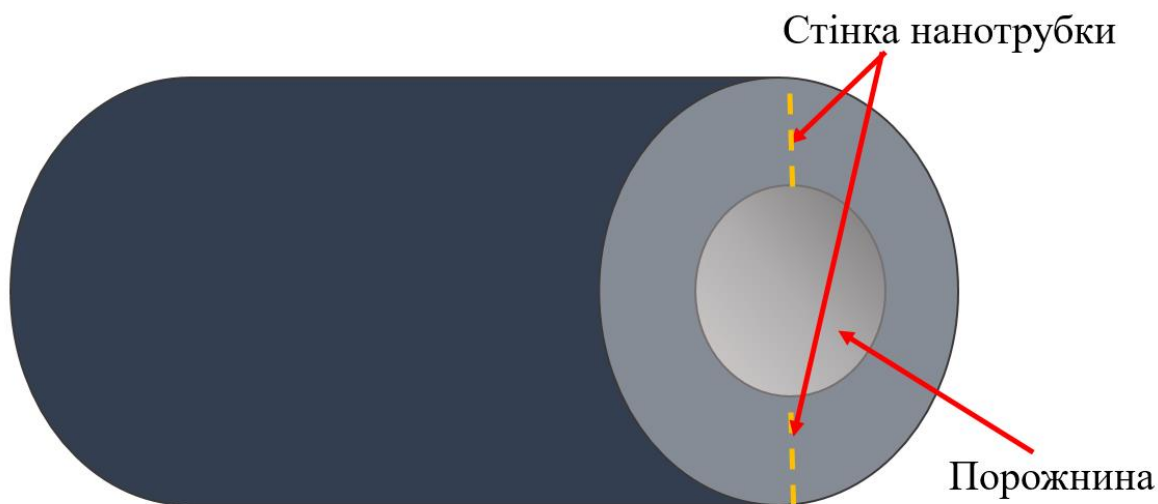


Рисунок 2.1 – Схематичне зображення срібної нанотрубки, утвореної з суцільного циліндра з ГЦК ґраткою

У цій роботі досліджувалась срібна нанотрубка з внутрішнім діаметром – 23 Å, зовнішнім діаметром – 41 Å та довжиною – 300 Å. Оскільки даний нанооб'єкт має порожнисту структуру з внутрішнім і зовнішнім діаметром, а

товщина стінки нанооб'єкта дорівнює різниці цих діаметрів ( $18 \text{ \AA}$ ), то доцільно ввести поняття ефективного діаметру. В цьому випадку ефективний діаметр дорівнює двом товщинам стінки нанотрубки і становить  $36 \text{ \AA}$ . Окрім того, досліджувались декілька варіантів таких нанотрубок, в яких основна вісь співпадала з різними напрямками ГЦК ґратки: в одному випадку нанотрубку було побудовано вздовж напрямку  $[100]$  гранецентрованої кубічної комірки, а в іншому – вздовж напрямку  $[110]$  такої ж елементарної комірки.

### 2.1.5 Методика моделювання срібних нанострижнів

Срібні нанострижні було отримано з циліндра з ГЦК будовою стінок без подальшого видалення атомів із внутрішнього об'єму. Для дослідження механічних властивостей срібного нанострижня було створено нанострижень, діаметр якого складав  $36 \text{ \AA}$ , а довжина –  $100 \text{ \AA}$ . Ефективний діаметр нанострижня дорівнює величині діаметру його поперечного перерізу. Такий нанострижень за довжиною і величиною ефективного діаметру аналогічний срібній нанотрубці, описаній в п. 1.1.4, але має лише одну поверхню.

При дослідженні теплових властивостей срібних нанооб'єктів циліндричної форми було змодельовано 8 нанострижнів різного діаметру (табл. 3.2) та однакової довжини. Відмінність діаметрів срібних нанострижнів приводить до різної частки атомів, що утворюють їхню поверхню, по відношенню до всіх атомів, що формують наноструктуру. Для всіх нанострижнів визначити рівноважні параметри ґраток, за описаною нижче методикою, при кожній із досліджуваних температур.

### 2.1.6 Спосіб визначення рівноважного періоду ґратки

Для коректного комп'ютерного моделювання для кожного змодельованого зразка, описаного нижче, при кожній із досліджуваних

температур в діапазоні 50 – 1150 К визначався рівноважний період ґратки, який надалі застосовувався в молекулярно-динамічних розрахунках. Нерівноважний параметр ґратки спричиняє в системі напруження стиску або розтягу. Якщо параметр ґратки є рівноважним, середнє напруження системи має нульове значення. Рівноважні параметри ґратки срібла було розраховано для дванадцяти температур від 50 К до 1150 К з температурним кроком 100 К. При кожній температурі зразок релаксували впродовж 40 пс і релаксацію проводили сім разів, кожного разу з відмінним від попереднього на 0,01 Å параметром ґратки в бік збільшення та зменшення відносно теоретично відомого ( $a = 4,09$  Å), тобто брались всі параметри ґратки в інтервалі  $a = 4,02 \dots 4,16$  Å з кроком 0,01 Å (загалом 15 молекулярно-динамічних моделей для визначення одного рівноважного параметра ґратки при одній заданій температурі). Потім розраховувалось середнє напруження в трьох координатних напрямках. Використовуючи залежність напруження від параметра ґратки, для кожної з досліджуваних температур було знайдено рівноважний параметр ґратки срібла для кожної зі змодельованих срібних наночастинок, при якому модуль середнього напруження рівний нулю. За цією ж методикою розраховувались рівноважні параметри ґраток для наноструктур різного розміру та геометрії при кожній з температур дослідження.

### 2.1.7 Вибір граничних умов

При дослідженні температурної стабільності срібних наноструктур, до змодельованих зразків застосовувались вільні граничні умови.

При дослідженні процесу зародження дефектів та визначенні механічних властивостей у наночастинках срібла в напрямку осі наночастинки до одного кінця застосовувались жорсткі граничні умови з фіксацією двох крайніх атомних площин, до протилежного – вільні з фіксацією та переміщенням також

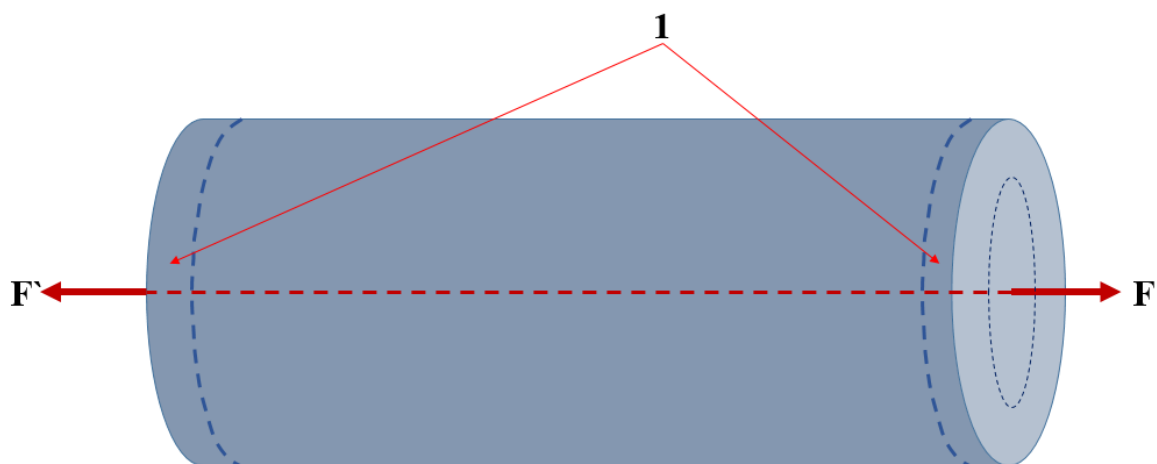
двох крайніх площин. В інших напрямках застосовувались вільні граничні умови.

При дослідженні коефіцієнтів лінійного теплового розширення до наночастинок в напрямку їх осі застосовувались періодичні граничні умови, а в інших напрямках – вільні.

Ще один зразок було змодельовано з періодичними граничними умовами в усіх напрямках. Цей зразок був аналогом макроскопічного срібла, створеного для порівняння результатів моделювання з експериментальними даними для макроскопічного срібла – з одного боку, та для співставлення властивостей макроскопічного срібла з нанорозмірними структурами срібла – з іншого.

#### 2.1.8 Методика моделювання процесу деформації срібних нанотрубок і нанострижнів

Деформація змодельованих срібних наночастинок здійснювалась шляхом одновісного розтягу в напрямку осі наночастинок (рис. 2.2).



1 – зафіксовані атомні площини на кінцях циліндричної наночастинок;  $F$ ,  $F'$  – напрямки сили деформації

Рисунок 2.2 – Схема деформування срібних наночастинок. Червона пунктирна лінія – вісь наночастинок

Для цього 3 атомні площини з кожного кінця циліндричної наночастинки фіксувались та одночасно зміщувались вздовж осі наночастинки зі швидкістю 1 м/с в кожному напрямку – F та F' на рис. 2.2. Таким чином, швидкість розтягу срібної наночастинки становила 2 м/с.

#### 2.1.9 Спосіб розрахунку коефіцієнта лінійного теплового розширення

Коефіцієнти лінійного теплового розширення срібних наноструктур розраховувались за рівнянням 2.2.

$$\alpha = \frac{\Delta a}{a_0 \Delta T} \quad (2.2)$$

де  $a$  – параметр ґратки,  $T$  – температура;  $a_0$  – параметр ґратки за попередньої температури.

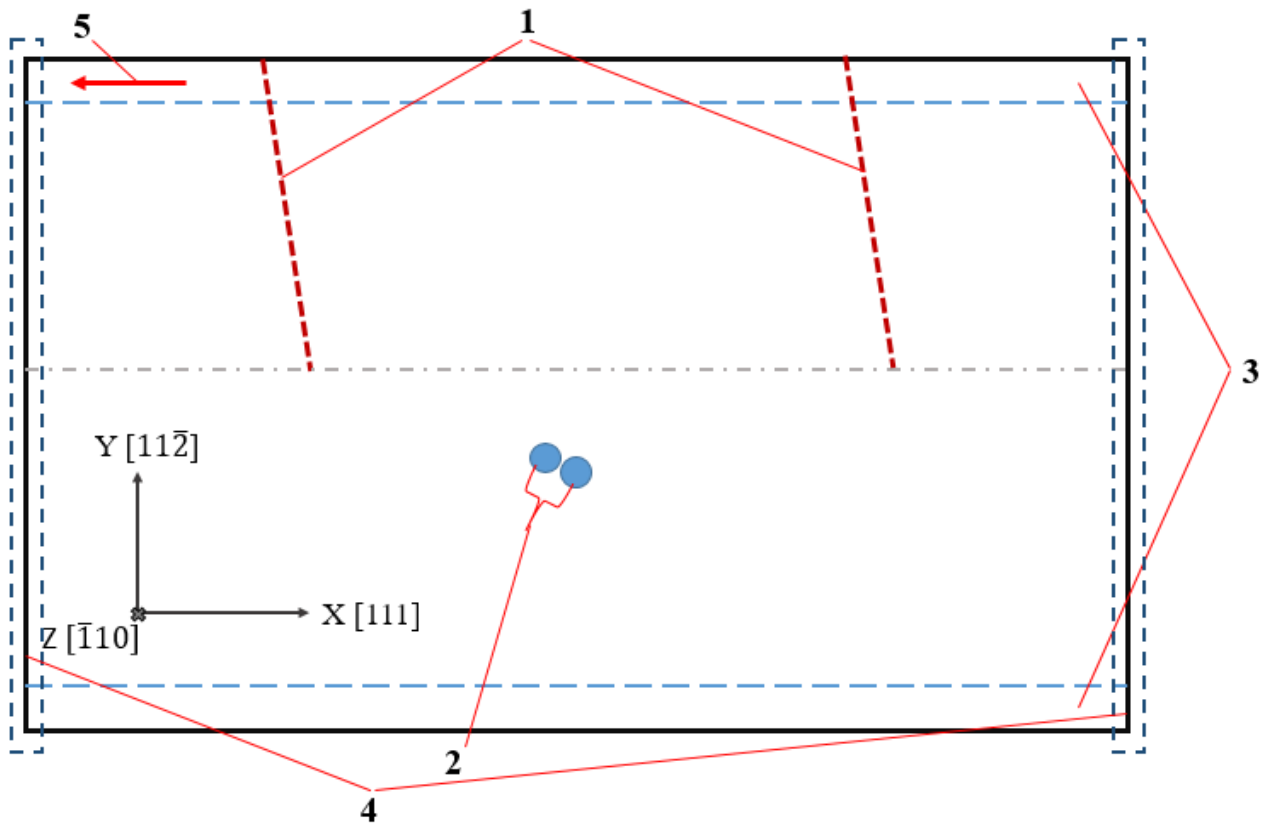
В розрахунку використовувались лише рівноважні параметри ґраток (методику розрахунку описано в п. 2.1.6), визначені для кожної окремо срібної наночастинки при різних температурах. Для прикладу, для побудови залежності коефіцієнта лінійного теплового розширення від температури для однієї наночастинки в діапазоні температур 50 – 1150 К з кроком 100 К кількість моделей становила 180 (12 температур \* 15 періодів ґратки).

### 2.2 Методика молекулярно-динамічного моделювання процесу механоактивованої дифузії в залізі

#### 2.2.1 Параметри розрахункової комірки, вибір потенціалу міжатомної взаємодії, початкових та граничних умов

Для дослідження було змодельовано зразок у формі паралелепіпеда з чистого заліза в  $\alpha$ -модифікації, який складався з 26255 атомів. Моделювання

проводилось із використанням ЕАМ-потенціалу для трикомпонентної системи Cu-Fe-Ni. Для спостереження за процесами механоактивованої дифузії, в зразку додатково створювались крайові дислокації та власний міжвузловий атом. Розміри зразка становили: 17,9 нм вздовж осі ОХ, 8,6 нм вздовж осі ОУ та 2 нм вздовж осі ОZ. Моделювання проводилось для трьох різних температур – температури рідкого азоту (77 К), кімнатної (300 К) та половини температури плавлення (900 К), і трьох швидкостей деформації (табл. 3.3) при кожній з обраних температур. Як відомо з [34], напрямком найщільнішого пакування в ОЦК ґратці є напрямок [111], площинами найлегшого ковзання в такій структурі є площини (112) та (110). Відповідно, для наглядного спостереження за рухом дислокацій, координати в системі розташовувались наступним чином: вісь ОХ співпадала з напрямком [111] ОЦК-структури, вісь ОУ співпадала з напрямком  $[11\bar{2}]$  та вісь ОZ – з напрямком  $[\bar{1}10]$ . В даній моделі лінії дислокацій співпадають з віссю ОZ, а нормаль до площини ковзання – з віссю ОУ (рис. 2.3). Для утворення дислокацій, з середини нижньої частини кристалу видалялись шість напівплощин, а решта атомних площин, що залишились в цій частині кристалу, зміщувались в напрямку центру таким чином, щоб заповнити утворену пустоту. Внаслідок такої операції в зразку утворювались дві повні дислокації з векторами Бюргерса  $b = \frac{a}{2}(111)$ . Щільність дислокацій в змодельованому зразку становила  $6,6 \times 10^{15} \text{ м}^{-2}$ .



1 – дислокації; 2 – вузловий та міжвузловий атоми в гантельній конфігурації; 3 – зафіксовані площини атомів; 4 – границі розрахункової комірки з періодичними умовами; 5 – напрямок деформування

Рисунок 2.3 – Схематичне зображення проекції розрахункової комірки з чистого заліза з двома крайовими дислокаціями та власним міжвузловим атомом

В описаній вище системі координат площиною ковзання дислокацій є площина  $(11\bar{2})$ . Для утворення міжвузлового атому видалявся один довільний атом у нижній бездефектній області кристалу, а замість нього поміщались два атоми в гантельній конфігурації, при цьому гантельна конфігурація розташовувалась в напрямку  $[110]$ , який є найбільш ймовірним для утворення гантелі в ОЦК ґратці [35]. На розрахункову комірку вздовж осей OZ та OX накладались періодичні граничні умови. В напрямку OY дві верхні і дві нижні площини фіксувались для подальшого забезпечення в системі пластичної деформації. Деформація, яка викликає рух дислокацій в системі, здійснювалась



шляхом зміщення зафіксованих верхніх площин (рис. 2.3, 5) із заданою швидкістю (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Змодельовані швидкості деформації в залежності від швидкості руху двох верхніх зафіксованих площин

Швидкість руху зафіксованих площин, м/с	Швидкість деформації, с <sup>-1</sup>
23,9	$2,78 \cdot 10^9$
11,9	$1,39 \cdot 10^9$
2,4	$2,78 \cdot 10^8$

Швидкість деформації в табл. 2.1 розраховувалась як похідна від величини деформації, описаної рівнянням Орована [54]:

$$\varepsilon = \frac{b}{h}, \quad (2.3)$$

де  $\varepsilon$  – величина деформації;  $b$  – вектор Бюргерса;  $h$  – розмір кристалу в напрямку, перпендикулярному площині ковзання дислокації (в описаній моделі, це розмір кристалу в напрямку осі ОУ).

$$\dot{\varepsilon} = \frac{b}{h} \cdot \frac{1}{t}, \quad (2.4)$$

де  $t$  - час, протягом якого дислокація пройде весь зразок.

Задані швидкості зміщення верхніх зафіксованих площин обирались з міркувань відповідності реалізованих у моделюванні швидкостей деформації таким, які забезпечуються в умовах імпульсного навантаження. Зокрема, в цій роботі забезпечувались швидкості деформації, наближені до швидкостей деформації при імпульсній лазерній обробці в режимі модульованої добротності ( $10^6 \text{ с}^{-1}$ ).

### 2.2.2 Спосіб розрахунку коефіцієнтів масопереносу

Аналіз взаємодії дислокацій із власним міжвузловим атомом проводився на основі розрахунків коефіцієнтів масоперенесення при кожній із реалізованих температур та швидкостей деформації за формулою (2.5).

$$D_i = \frac{\sum_i^N \Delta^2}{6 \cdot N \cdot t}, \quad (2.5)$$

де  $N$  - кількість атомів в системі;  $\Delta^2$  - квадрат зміщення атома в заданому напрямку;  $t$  - час дифузії.

Варто врахувати, що число «6» у знаменнику рівняння 2.5 вказує на кількість степенів вільності атомів. Тобто, якщо ми розраховуємо коефіцієнт масоперенесення в усьому об'ємі комірки, то в кожного атома є 6 степенів вільності – по 2 в кожному координатному напрямку. А якщо розраховувати одновимірний варіант дифузії, тобто вздовж якогось одного координатного напрямку, то кількість степенів вільності в цьому випадку становитиме 2.

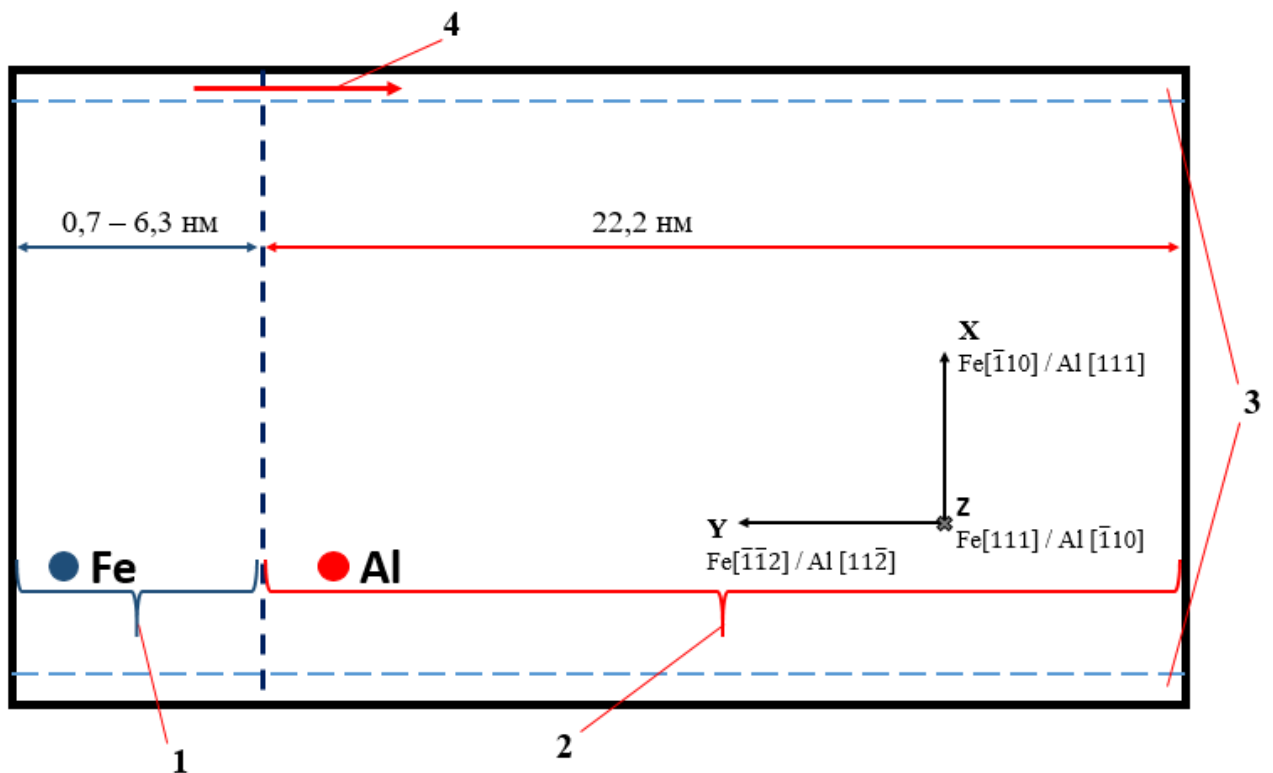
У розрахунках  $\Delta^2$  враховувалися тільки ті переміщення, які перевищують зміщення, викликані тепловими коливаннями. Для ОЦК ґратки такими переміщеннями в проекції на вісь  $X$  є:  $a\sqrt{3/16}$  в напрямку  $[111]$  і  $a\sqrt{1/16}$  в двох інших напрямках, де  $a$  — період ґратки. Зміщення атомів у верхній частині кристалу, де розташовуються дислокації, не враховувалися, оскільки рух дислокації не є процесом масопереносу.

### 2.3 Методика молекулярно-динамічного моделювання двокомпонентної системи Al-Fe з границею розділу, вибір потенціалу, початкових та граничних умов

Для дослідження процесів дефектоутворення та міграції атомів на границі розділу Al-Fe під впливом зовнішньої деформації, було змодельовано

розрахункову комірку, яка складалась з шару ГЦК-алюмінію та ОЦК-заліза. Така система є спрощеним аналогом для досліджень процесів, які протікають в процесі УЗУО алюмінієвого сплаву залізним бойком. Моделювання здійснювалось методами молекулярної динаміки із застосуванням потенціалу міжатомної взаємодії [55] на основі модифікованого методу втіленого атому.

Оскільки, в процесі УЗУО, прогнозовано, що товщина легованого шару буде змінюватись пропорційно часу обробки, то для моделювання було створено декілька розрахункових комірок (рис. 2.4) з різною товщиною шару заліза та однаковою товщиною шару алюмінію. За товщину шару в цих моделях беруться розміри розрахункової комірки в напрямку осі ОУ. Товщина шару алюмінію складала 22,2 нм, а товщини шарів заліза – 0,7 нм, 2,1 нм та 6,3 нм.



1 – шар з атомами заліза; 2 – шар з атомами алюмінію; 3 – зафіксовані площини атомів; 4 – напрямок деформування

Рисунок 2.4 – Схематичне зображення проекції розрахункової комірки двокомпонентної системи Al-Fe з границею розділу

**Система 1.** В одному випадку ґратки алюмінію та заліза орієнтувались одна відносно одної таким чином, щоб площини найлегшого ковзання дислокацій в кожній окремій ґратці співпадали, тобто були перпендикулярними до границі розділу, і цим самим забезпечувалась максимальна ймовірність міграції дефекту крізь границю розділу фаз. Вісь OX у цій системі (рис. 2.4) співпадала з напрямками  $[\bar{1}10]$  ОЦК ґратки та  $[111]$  ГЦК ґратки, вісь OY – з напрямками  $[111]$  ОЦК ґратки та  $[\bar{1}10]$  ГЦК ґратки, вісь OZ – з напрямками  $[11\bar{2}]$  ОЦК ґратки та  $[\bar{1}\bar{1}2]$  ГЦК ґратки.

**Система 2.** В іншому випадку ґратки поєднувались таким чином, щоб площини найлегшого ковзання були паралельними до границі розділу і можна було порівняти, як впливає взаємна орієнтація ґраток на міграцію атомів крізь границю розділу фаз. Вісь OX у цій системі співпадала з напрямками  $[\bar{1}10]$  ОЦК ґратки та  $[111]$  ГЦК ґратки, вісь OY – з напрямками  $[\bar{1}\bar{1}2]$  ОЦК ґратки та  $[11\bar{2}]$  ГЦК ґратки, вісь OZ – з напрямками  $[111]$  ОЦК ґратки та  $[\bar{1}10]$  ГЦК ґратки.

Розмір комірки в напрямку OX – 18,6 нм для *системи 1* і 9,1 нм для *системи 2*, в напрямку OZ – 3,1 нм для *системи 1* і 5,8 нм для *системи 2*. Для напрямків OZ і OY застосовувались періодичні граничні умови. В напрямку OX застосовувались жорсткі граничні умови з фіксацією крайніх атомних площин з метою подальшої можливості реалізації деформації в системі, шляхом зміщення верхніх зафіксованих площин, аналогічно як описано в п. 2.2.1. Розміри комірок для кожної із систем підбирались таким чином, щоб забезпечувалось максимальне співпадіння повторюваності атомних площин з розрахунком на періодичність граничних умов в кожному з напрямків, в тому числі й для напрямку OX, до якого в результаті було застосовано жорсткі граничні умови.

Реалізована швидкість деформування (зміщення верхніх площин, як показано на рис. 2.4, 4), як для *системи 1*, так і для *системи 2*, сягала 13 м/с, яка є близькою до швидкостей деформації при ультразвуковій ударній обробці.

Дослідження проводились для температури 300 К. Попередньо кожна система повільно нагрівалась від 1 К до 300 К, після чого до зразка прикладалось навантаження та записувались відповідні положення атомів. Крок по часу становив 0,003 пс, загальний час моделювання для зразків *системи 1* – 66 пс, для зразків *системи 2* – 36 пс. Загальне зміщення зафіксованих атомних площин в результаті всього часу моделювання не перевищувало 2-ох періодів ґратки ОЦК заліза.

Для максимальної коректності розрахунків та кращої збіжності періодичності граничних умов, для кожної фази розраховувались рівноважні періоди ґраток при температурах 1 К та 300 К (табл. 2.2) за використання потенціалу міжатомної взаємодії [55].

Таблиця 2.2 – Рівноважні періоди ґраток ОЦК заліза та ГЦК алюмінію при різних температурах для обраного потенціалу

Температура, К	Параметр ґратки $a$ , Å	
	Al	Fe
1	4.0335	2.8553
300	4.0377 (4.04 [56])	2.8572 (2.86 [56])

Окрім цього, було створено різні розрахункові комірки з вище описаними параметрами, в яких у вихідному стані структура або була бездефектною, або в ній були наявні крайові дислокації. Це робилось для того, щоб порівняти, як впливає наявність дефектів у системі у вихідному стані на подальше дефектоутворення та міграцію атомів крізь границю розділу в умовах прикладеного навантаження. Дефектна структура створювалась шляхом видалення атомних площин в частині кристалу в об'ємі більш масивного шару, тобто в об'ємі алюмінію, та подальшого зміщення решти площин таким чином,

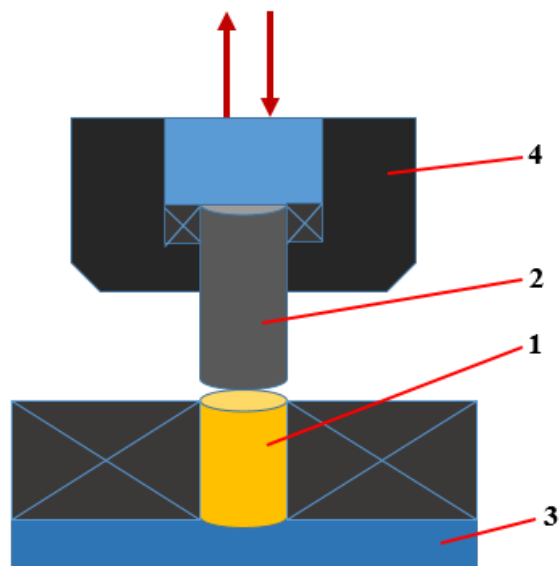
щоб закрити утворену порожнечу, аналогічно способу описаному в п. 2.2.1. В результаті у вихідному стані в товщині шару алюмінію утворювались крайові дислокації.

За результатами моделювання було отримано файли з координатами атомів, які змінювались у часі. На основі цих файлів, із застосуванням формули (2.5) та мови програмування Java, було написано програмний код для обрахунку переміщення атомів з кожним кроком моделювання і побудовано залежності зміни коефіцієнтів взаємної дифузії з часом моделювання.

## 2.4 Методика ультразвукової ударної обробки

### 2.4.1 Спосіб та параметри ультразвукової ударної обробки

Для дослідження явища масопереносу в умовах імпульсного впливу було обрано два ідентичних зразки з конструкційного алюмінієвого сплаву Д16 (2024), широко застосовуваного в авіаційній промисловості, які піддавали УЗУО бойком із Армко-заліза (рис. 2.5). Обробка проводилась на повітрі.



1 – оброблюваний зразок; 2 – бойок; 3 – ковадло; 4 – вібратор з ударною  
ГОЛОВКОЮ

Рисунок 2.5 – Схема установки для ультразвукової ударної обробки

Амплітуда ультразвукового перетворювача становила 25 мкм, час обробки становив 90 с для першого зразка та 180 с – для другого. Оброблювані зразки були циліндричної форми з діаметром 7,95 мм та висотою 6,96 мм.

#### 2.4.2 Визначення ефективного часу ультразвукової ударної обробки

Враховуючи те, що тривалість ультразвукового імпульсу обмежена в часі, було визначено величину прогальності між імпульсами при ультразвуковій ударній обробці з наведеними вище параметрами. Прогальність ( $S$ ), в даному випадку, розраховувалась як співвідношення періоду повторення імпульсу ( $T_i$ ) до ефективної тривалості імпульсу ( $\tau_i$ ):

$$S = \frac{T_i}{\tau_i} \quad (2.6)$$

Розрахована таким чином величина прогальності ультразвукового імпульсу становить 2. Відповідно, ефективний час обробки, який визначається як відношення усього часу обробки до прогальності, для першого зразка становить 45 с, для другого – 90 с. Більш детально про визначення величини прогальності описано в розділі 5.

#### 2.5 Методики та параметри мікроструктурного та хімічного аналізів

Мікроструктура поверхні та поперечних перерізів оброблених зразків досліджувались за допомогою скануючого електронного мікроскопу (СЕМ) Tescan Vega 3. Результати електронної мікроскопії представляються в двох варіантах – зображення, отримані за рахунок пружно відбитих електронів (BSE – Backscattered Electrons) та зображення, отримані за рахунок вторинних електронів (SE – Secondary Electrons).

Хімічний аналіз здійснювався методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДС) поверхні та поперечних перерізів зразків за допомогою ЕДС мікроаналізатора OXFORD X-MAX 50 mm<sup>2</sup>. В цьому методі аналізується характеристичне рентгенівське випромінювання, утворене внаслідок взаємодії електронного пучка СЕМ з хімічними елементами досліджуваного зразка. Для кожного хімічного елемента є визначений свій спектр характеристичного рентгенівського випромінювання.

Параметри СЕМ були наступними: висока напруга – 20 кВ, збільшення – 10 kX, інтенсивність променя – 13, робоча відстань – 15 нм, прискорюючий струм – 450 пА. Діаметр електронного пучка при ЕДС становив 180 нм. При проведенні лінійного хімічного аналізу зразків уздовж поперечного перерізу, крок між найближчими точками збору даних становив 0.18 мкм.

При взаємодії високоенергетичних електронів електронного пучка з матеріалом відбувається їх проникнення в товщину приповерхневих шарів досліджуваного матеріалу. Отримані внаслідок такої взаємодії спектри характеристичного рентгенівського випромінювання показують розподіл хімічних елементів не лише на поверхні досліджуваного зразка, а і в приповерхневому об'ємі (рис. 2.6).



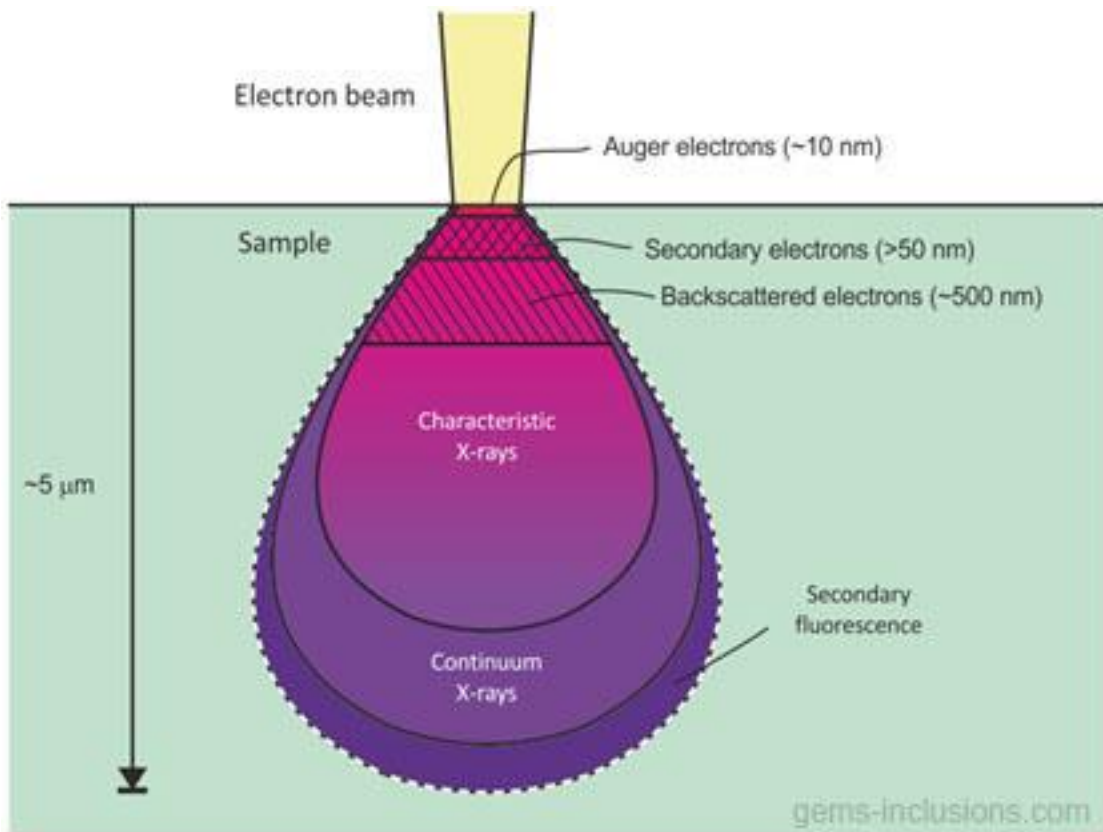


Рисунок 2.6 – Взаємодія електронного пучка з матеріалом досліджуваного зразка [57]

Отже, отримані при ЕДС результати в кожній точці забору даних ілюструють розподіл хімічних елементів в товщині матеріалу на глибині  $\sim 3$  мкм. Об'єм, з якого генерується характеристичний рентгенівський спектр в кожній точці забору даних становить  $7 - 9$  мкм<sup>3</sup> і залежить від матеріалу досліджуваного зразка (зокрема його модулів пружності, які характеризують силу міжатомної взаємодії) та параметрів електронного пучка.

### **РОЗДІЛ 3 ДЕФЕКТОУТВОРЕННЯ ТА МАСОПЕРЕНЕСЕННЯ В МЕТАЛАХ З КУБІЧНОЮ ГРАТКОЮ ПІД ВПЛИВОМ ІМПУЛЬСНОГО НАВАНТАЖЕННЯ**

#### **3.1 Вплив частки поверхневих атомів в нанострижнях і нанотрубках на стабільність і механічні властивості ГЦК металів на прикладі срібла**

##### **3.1.1 Вплив кристалографії на стабільність структур срібних нанострижнів та нанотрубок**

Оскільки на практиці можуть бути використані лише стабільні наночастинки, то необхідно з'ясувати, яка кристалічна будова доцільна при дослідженні срібних нанострижнів (СНС) та срібних нанотрубок (СНТ), за якої дані нанооб'єкти проявлятимуть стабільність в широкому інтервалі температур.

У випадку нанострижня – це суцільний циліндр, отриманий шляхом відсікання зайвих площин з ГЦК кристалу срібла. В перерізі такий циліндр має не ідеально гладку поверхню, а дещо наближену до круглої і утворену із кристалографічних площин відповідної кристалічної ґратки (рис. 3.1). В залежності від діаметру нанострижнів, різна частка атомів по відношенню до всіх атомів об'єму міститиметься на поверхні (табл. 3.2). Атоми поверхні мають некомпенсовані зв'язки, що, ймовірно, призводитиме до вищого рівня напружень на поверхні та в приповерхневій області. Таким чином, чим менший діаметр нанострижня і частка атомів поверхні більша по відношенню до всіх атомів об'єму, тим вищий рівень напружень в системі у вихідному стані.

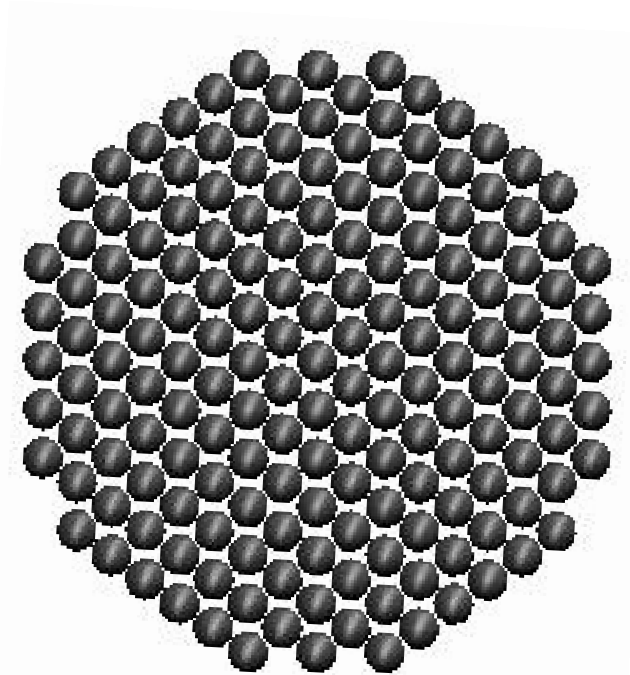


Рисунок 3.1 – Будова поперечного перерізу срібного нанострижня, діаметром 3,6 нм

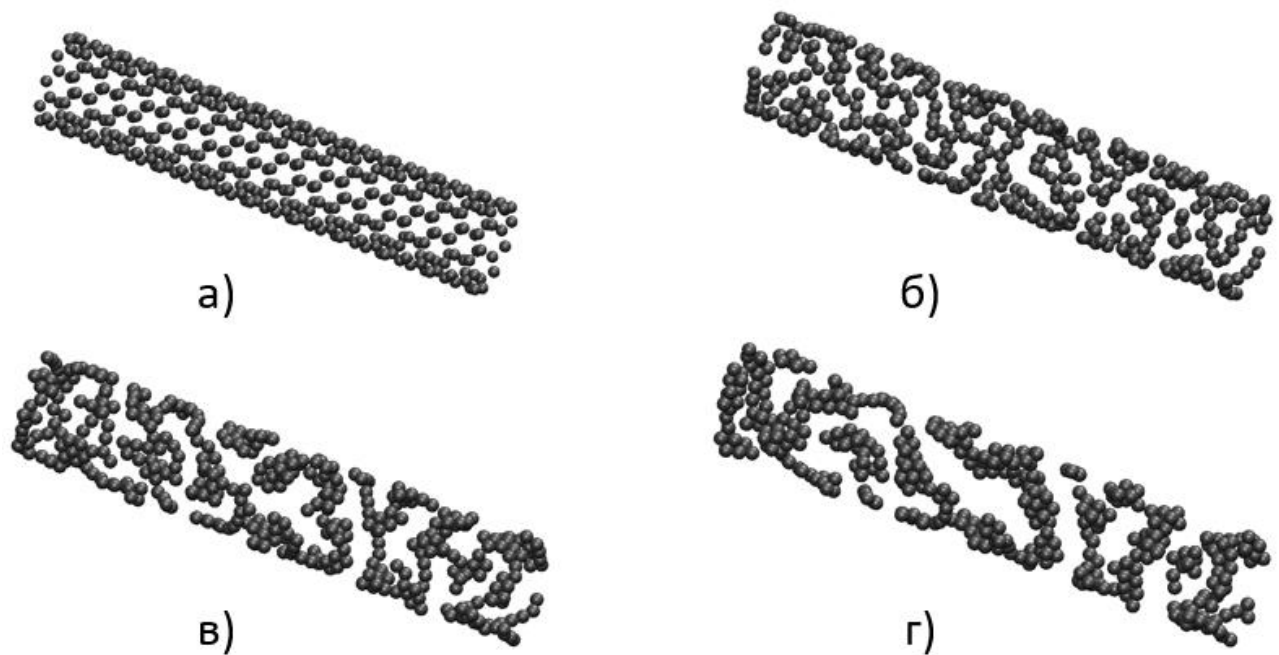
З підвищенням температури та, як наслідок, зростанням періоду коливань атомів, рівень напружень в системі зростає ще більше, а сама структура втрачає стабільність форми і розмірів. З огляду на це отримуємо, що нанострижні меншого діаметру будуть температурно стабільними в меншому діапазоні температур, ніж нанострижні більшого діаметру. Результати моделювання показали, що срібні нанострижні діаметром 1,2 нм – 3,5 нм проявляють температурну стабільність до 450 К, нанострижні діаметром 3,6 нм – до 850 К, нанострижні діаметром 7,2 нм – 30 нм – до 950 К, що приблизно дорівнює 0,77 температури плавлення макроскопічних зразків срібла. Втрата стабільності супроводжується деформацією нанострижня як вздовж осі наноб'єкта, так і в перпендикулярних до неї напрямках, що приводить до зміни форми поперечного перерізу.

У випадку з нанотрубками ситуація дещо інша, оскільки сама будова нанотрубки передбачає дві поверхні – зовнішню та внутрішню, внаслідок чого, рівень напружень у вихідному стані в нанотрубки буде суттєво вищим, ніж у

нанострижня такого ж діаметру. Було розглянуто декілька варіантів створення срібних нанотрубок з позиції їх стабільності при кімнатній температурі.

Першою було розглянуто срібну нанотрубку, побудовану за прикладом одношарових вуглецевих нанотрубок: моноатомна площина з гексагональним розташуванням атомів срібла в ній, що за будовою аналогічна до графену, скручувалась в нанотрубку. В процесі релаксації такі нанотрубки самовільно деградували за температури 300 К, а характер деградації структури залежав від величини міжатомної відстані в площині нанотрубки.

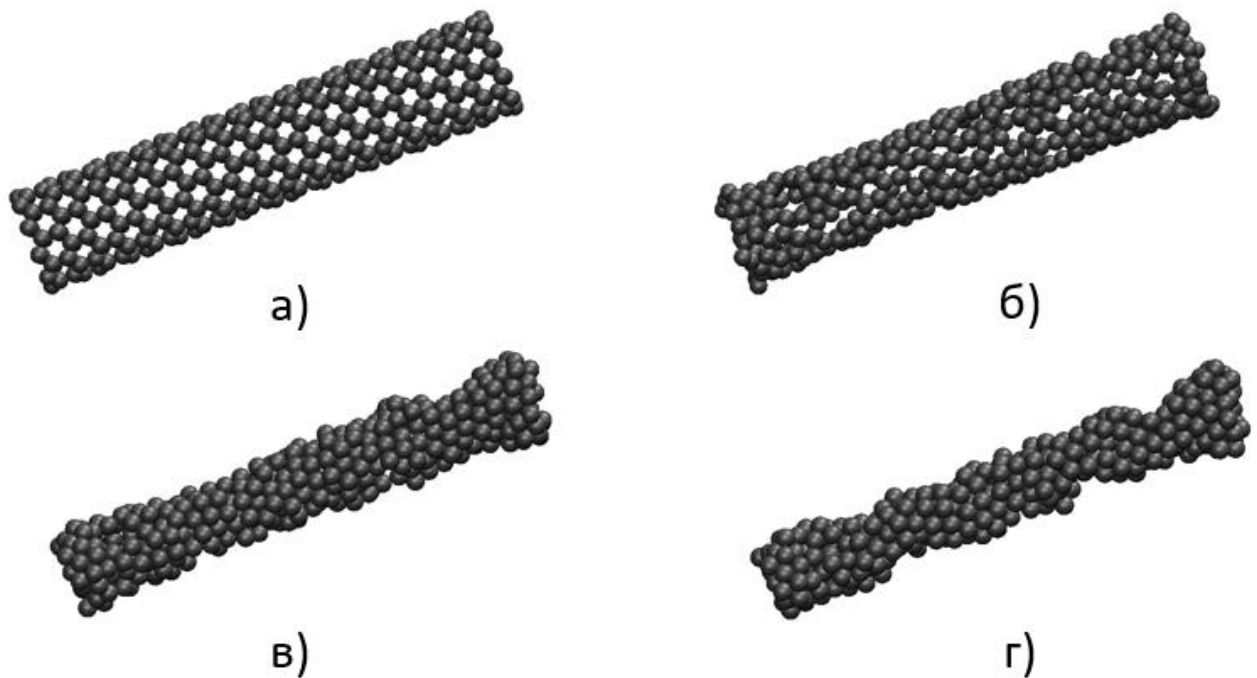
Графеноподібна срібна нанотрубка з відстанню між найближчими атомами в площині нанотрубки, яка дорівнює періоду ГЦК ґратки срібла ( $a = 4,09 \text{ \AA}$ ), в процесі релаксації деградує з розпаданням на менші структурні елементи (рис. 3.2).



а) – вихідний стан; б) – після 0.6 пс релаксації; в) – після 1.8 пс релаксації; г) – після 3 пс релаксації

Рисунок 3.2 – Графеноподібна срібна нанотрубка з відстанню між найближчими атомами в площині нанотрубки  $4,09 \text{ \AA}$

Якщо відстань між найближчими атомами в площині графеноподібної срібної нанотрубки дорівнює відстані між найближчими атомами в напрямку найщільнішого пакування ГЦК ґратки срібла ( $2,892 \text{ \AA}$ ), то характер деградації структури дещо інший – нанотрубка стискається вздовж своєї осі, а порожнина всередині нанотрубки з часом релаксації зникає (рис. 3.3).



а) – вихідний стан; б) – після 0.6 пс релаксації; в) – після 1.8 пс релаксації; г) – після 3 пс релаксації

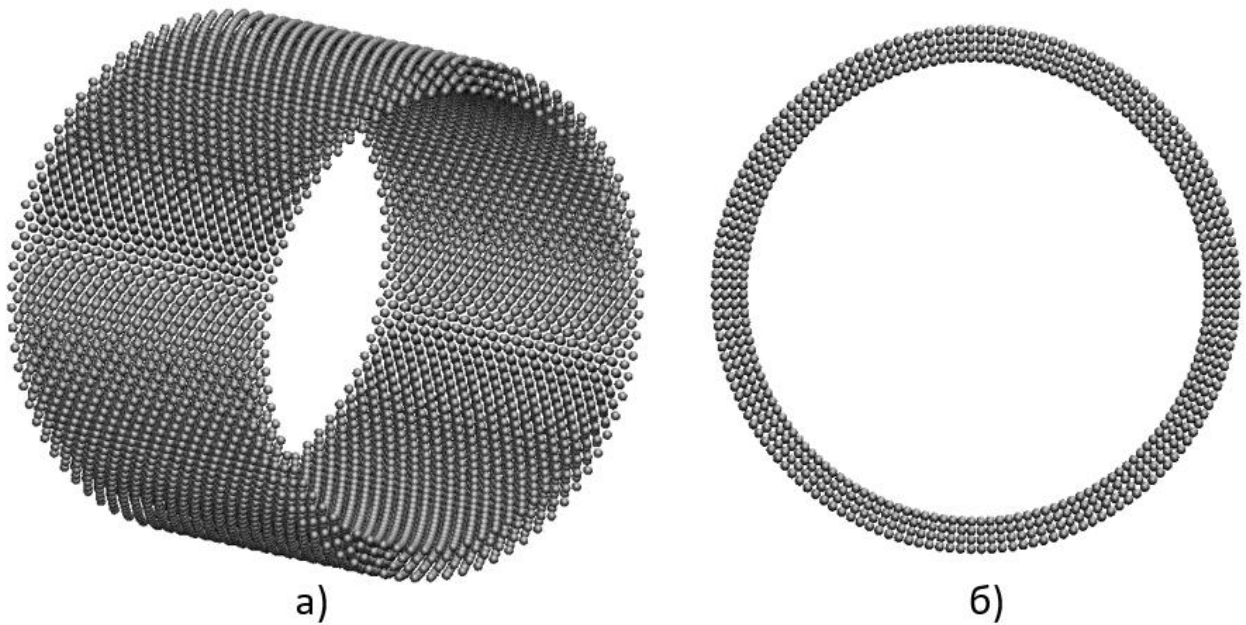
Рисунок 3.3 – Графеноподібна срібна нанотрубка з відстанню між найближчими атомами в площині нанотрубки  $2,892 \text{ \AA}$

Відмінність у характері самовільного деформування структури графеноподібних срібних нанотрубок з різною міжатомною відстанню в площині нанотрубки спричинений різними величинами напружень, що виникають в площині нанотрубки, викликаних невідповідністю кристалічної будови змодельованих графеноподібних площин ГЦК ґратці кристалів срібла.

Моделювання показало, що не існує такої рівноважної відстані між найближчими атомами, яка б забезпечувала стабільну структуру графеноподібної СНТ моноатомної товщини. Отже, срібні нанотрубки на

основі моноатомної графеноподібної площини з атомів срібла є структурно нестабільними та не будуть використані для подальших досліджень.

Іншим прикладом змодельованих срібних нанотрубок є нанотрубка, утворена шляхом скручування тонкої плівки з ГЦК структурою (рис. 3.4).



а) – вільний кінець нанотрубки (частина нанотрубки); б) – поперечний переріз нанотрубки

Рисунок 3.4 – Срібна нанотрубка, утворена шляхом скручування тонкої плівки з ГЦК структурою

В процесі релаксації стінка нанотрубки деформується та набуває кристалографічної огранки (рис. 3.5), при цьому порожнина всередині зберігається, а її зовнішній і внутрішній діаметри зменшуються.

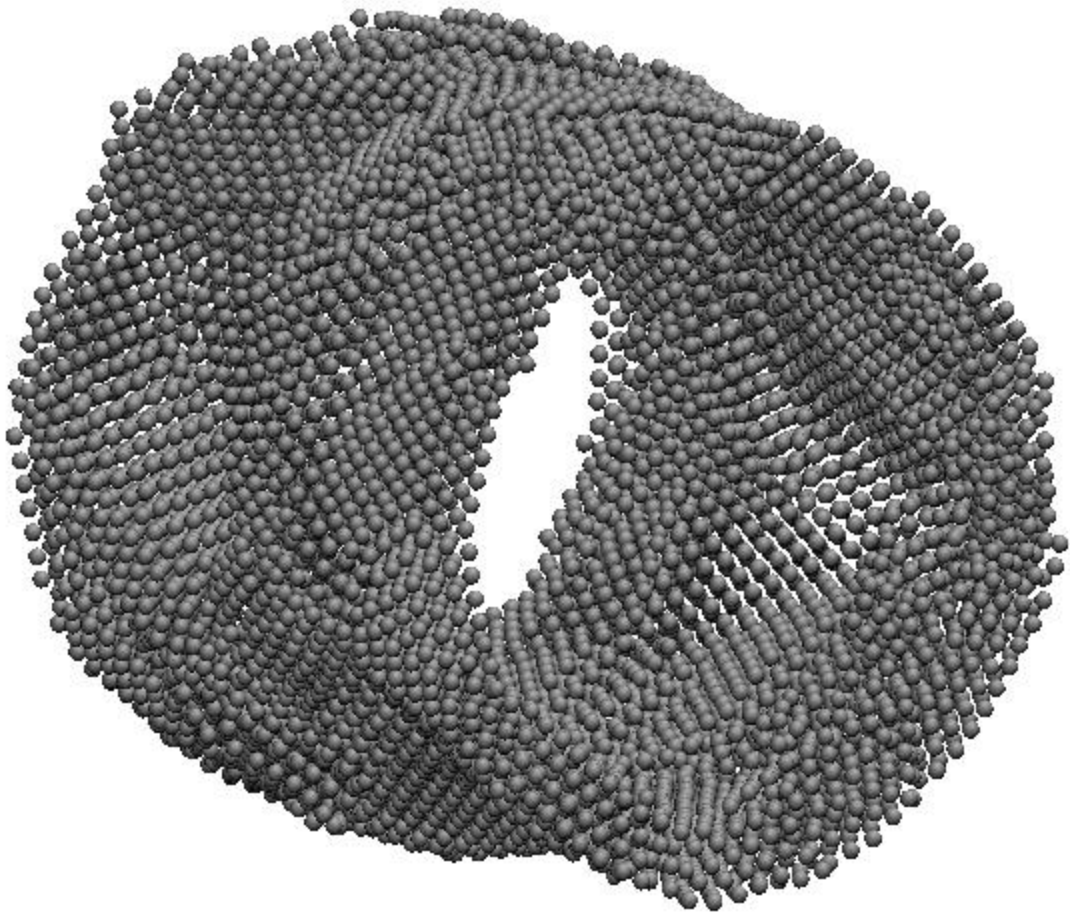


Рисунок 3.5 – Будова срібної нанотрубки, утвореної із тонкої плівки, після релаксації при 200 К. Частина змодельованого зразка

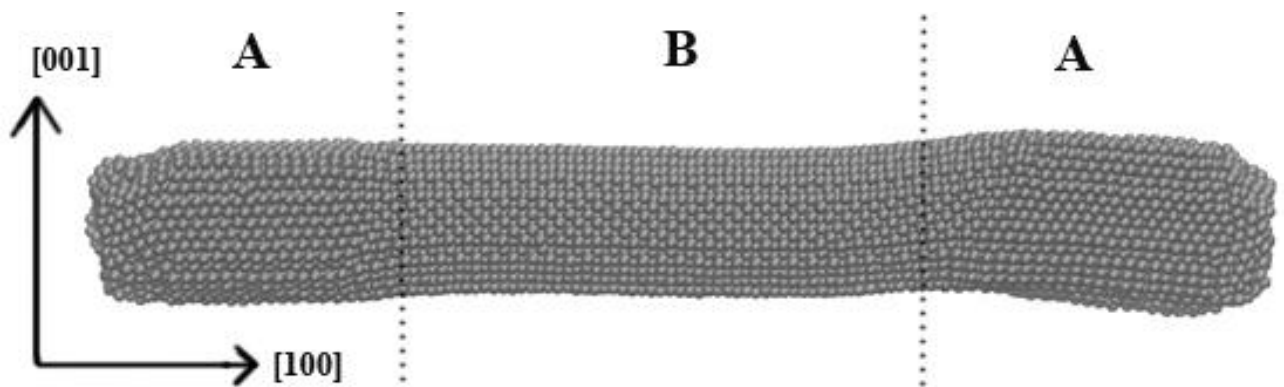
Дана структура СНТ стабільна лише коли стінка нанотрубки складається з чотирьох атомних площин ( $\sim 1,5$  періоди ґратки  $a$ ,  $a = 4,09 \text{ \AA}$ ), що відповідає приблизно  $6 \text{ \AA}$ , а внутрішній її діаметр становить  $100 \text{ \AA}$  у вихідному стані (до релаксації). Якщо змінювати товщину стінки нанотрубки, тобто збільшувати або зменшувати кількість атомних площин, що утворюють стінку, то її структура руйнується. Це, ймовірно, відбувається за рахунок напружень, викликаних наявністю радіусу кривизни в площині стінки. Те саме стосується й більшого або меншого діаметру такої нанотрубки. Стабільність описаної наноструктури зберігається до температури  $700 \text{ K}$ , після чого внутрішня поверхня руйнується і порожнина зникає. Нанотрубка таких розмірів є доволі складним об'єктом для моделювання, в якому час розрахунків

прямопропорційний квадрату кількості атомів, що, при збільшенні розмірів наночастинки, або товщини її стінки, суттєво впливає на час розрахунків.

Враховуючи обмежену стабільність даної СНТ та сильну деформацію стінки, яка призводить до неконтрольованої зміни діаметру нанотрубки та спотворень її геометричної форми, в подальших дослідженнях вона розглядатись не буде.

Ще одним прикладом змодельованих СНТ є нанотрубка, утворена шляхом видалення внутрішнього об'єму атомів із срібного циліндра (нанострижня) з ГЦК кристалічною огранкою поверхні (п. 2.1.3).

В процесі моделювання було встановлено, що якщо вісь СНТ співпадає з кристалографічним напрямком  $[100]$  ГЦК ґратки, то така нанотрубка є нестабільною, і в процесі релаксації її атоми зміщуються таким чином, щоб вісь нанотрубки співпадала з напрямком  $[110]$  ГЦК ґратки, який є напрямом найщільнішого пакування для даної структури (рис. 3.6).



А – зміна орієнтації ґратки, напрямок  $[110]$  ГЦК ґратки збігається з віссю нанотрубки; В – вихідний стан, вісь нанотрубки збігається з напрямком  $[100]$

ГЦК ґратки

Рисунок 3.6 – Перебудова структури зі зміною кристалографічної орієнтації осі нанотрубки від кінців до центру [17]

Зміна орієнтації осі нанотрубки приводить до падіння загального рівня напружень в системі (рис. 3.7).



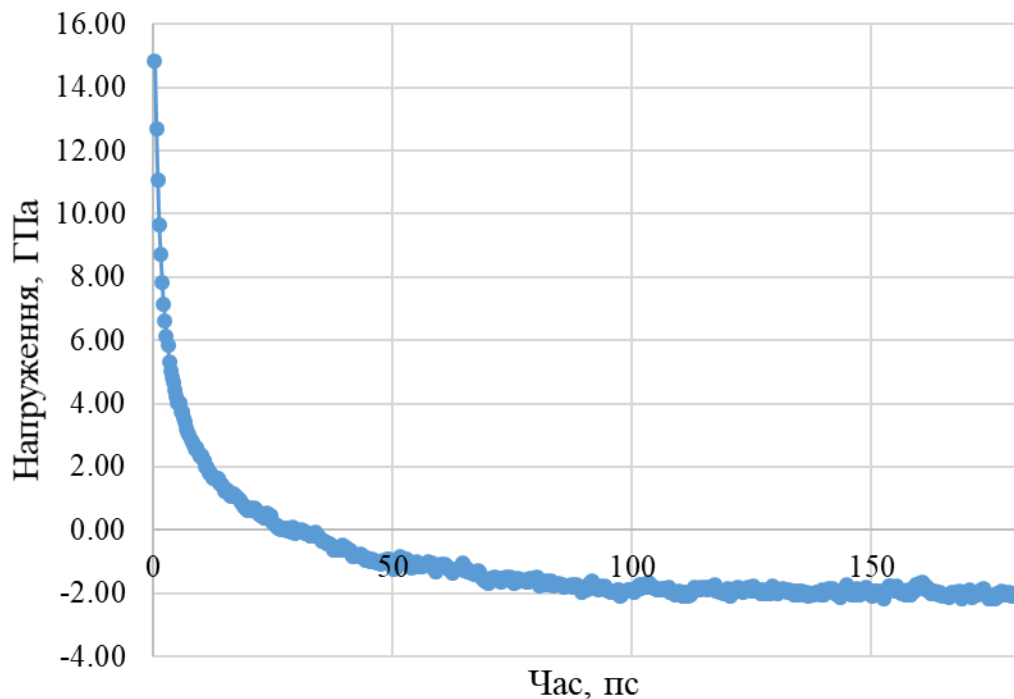


Рисунок 3.7 – Зміна величини і рівня напружень в процесі релаксації і перебудови [100]-орієнтованої срібної нанотрубки на [110]-орієнтовану

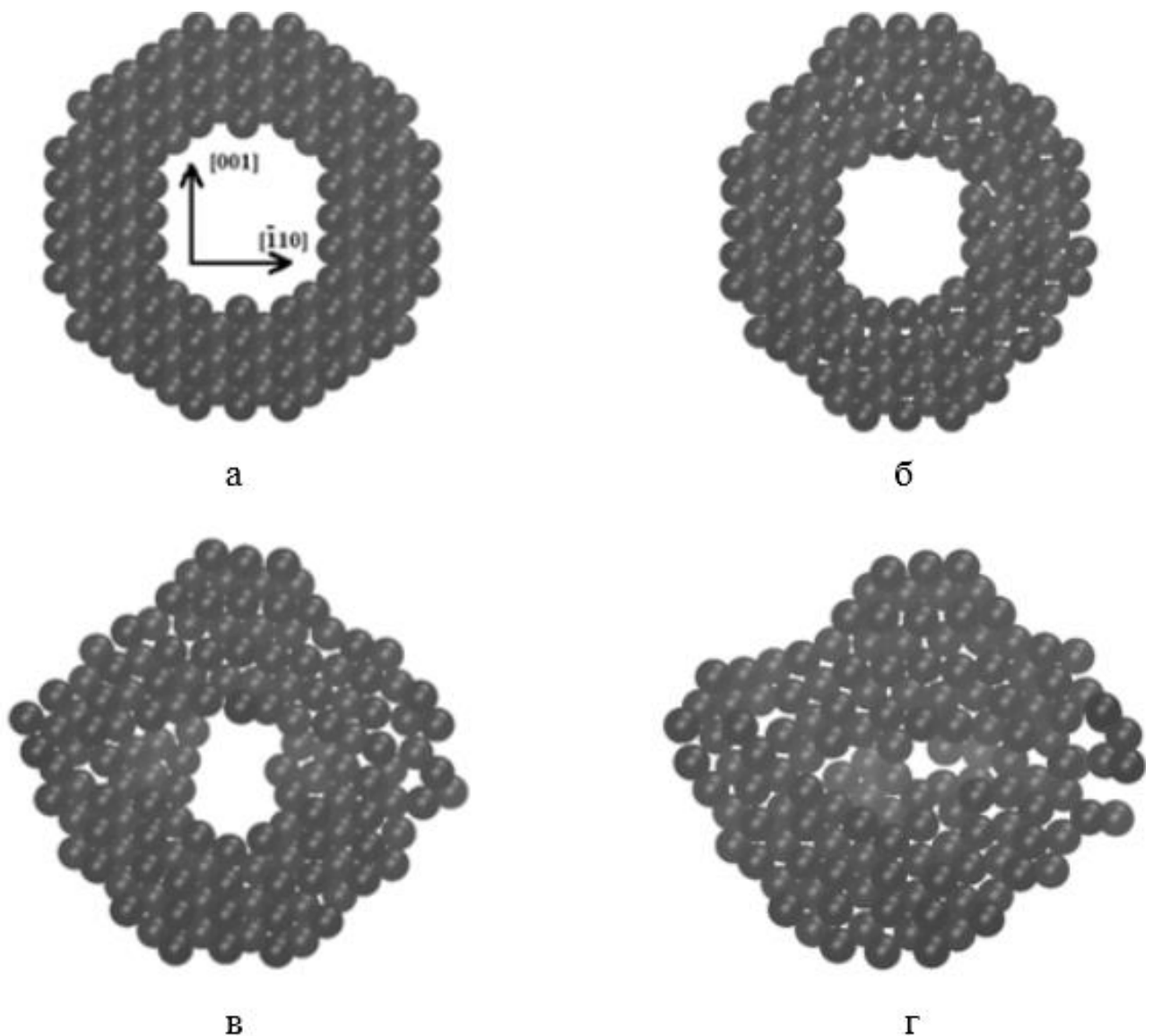
Як видно з рис. 3.7, в процесі релаксації [100]-орієнтованої срібної нанотрубки, рівень напружень в наночастинці суттєво знижується при зміні орієнтації осі СНТ на [110]. Після релаксації в системі залишаються стискаючі напруження. Значна величина цих напружень спричинена залишковою деформацією в товщині стінки нанотрубки, викликаній процесом атомної перебудови.

Отже, з огляду на стабільність, найбільш доцільною для подальшого вивчення є срібна нанотрубка, вісь якої у вихідному стані співпадає з напрямком [110] ГЦК ґратки, тобто з напрямком найщільнішого пакування.

Щоб дослідити температурну стабільність [110]-орієнтованої нанотрубки срібла, її піддавали релаксації при різних температурах.

Як показало моделювання, до температури 450 К нанотрубка не зазнає структурних змін. При температурі 550 К, що відповідає приблизно половині температури плавлення макроскопічних зразків срібла, вільні кінці нанотрубки

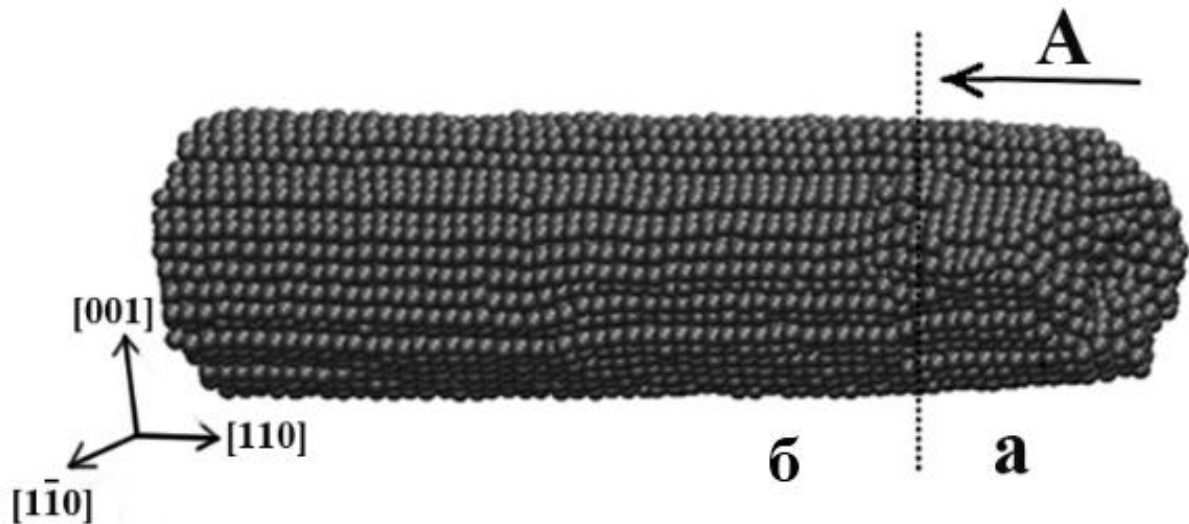
закриваються, зберігаючи порожнину всередині наноструктури. Процес закриття показаний на рис. 3.8. Ця структура зберігається протягом усього часу моделювання (0,12 нс). Даний ефект виникає через те, що закриття вільних кінців нанотрубки супроводжується зменшенням кількості некомпенсованих зв'язків у атомів на поверхні, внаслідок чого зменшується поверхнева енергія наноструктури, що робить її більш стабільною.



а – початковий стан (до релаксації); б – після релаксації протягом 15 пс; в – після релаксації протягом 22,5 пс; г – після релаксації протягом 30 пс

Рисунок 3.8 – Етапи закриття вільного кінця нанотрубки при температурі 550 К в процесі статичної релаксації [17]

При досягненні температури 600 К порожнина в структурі нанотрубки зникає. Цей процес нагадує схлопування, при якому протилежні стінки внутрішньої порожнини нанотрубки, наближаючись одна до одної, замикаються (рис. 3.9).



а – схлопнута область; б – ще не деформована область (зберігається порожнина всередині)

Рисунок 3.9 – Процес та напрямок схлопування внутрішньої порожнини срібної нанотрубки при температурі 600 К (показана лише права половина нанотрубки) [17]

Стрілка «А» на рис. 3.8 показує напрямок схлопування порожнини нанотрубки. Спочатку кінці нанотрубки виглядають, як на рис. 3.8, після цього внутрішня поверхня руйнується в напрямку «А». Перетворення структури розповсюджується зі швидкістю  $1130 \text{ м/с} \pm 40 \text{ м/с}$ . Для порівняння, поперечна швидкість звуку в сріблі становить  $1600 \text{ м/с}$ . Самовільна перебудова структури СНТ при 600 К вказує на нестабільність нанотрубки за даної чи вищої температури.

### 3.1.2 Зародження та рух дефектів у срібних нанотрубці та нанострижні під впливом одновісної деформації розтягу

Розглянемо поведінку [110] орієнтованих СНС та СНТ з однаковими ефективними діаметрами (3,6 нм) в процесі пластичного деформування. Для цього було застосовано схему одновісного розтягу цих наноструктур. Для симуляції навантаження атоми на кінцях СНС та СНТ зафіксувались в одному положенні та з певним періодом часу переміщувались в напрямку розтягу, який збігався з напрямком осі наноструктур. Швидкість деформації в кожному випадку була постійною та складала  $1,25 \times 10^8 \text{ с}^{-1}$ . Це значно менше швидкості розповсюдження зсувних хвиль в сріблі (1600 м/с). Температура, при якій проводилось дослідження, становила 300 К та зберігалась такою впродовж всього часу моделювання процесу деформації.

В процесі одновісного розтягу, як срібного нанострижня, так і срібної нанотрубки, спостерігається деформування наноструктури шляхом зародження часткових дислокацій Шоклі та подальший їх рух і утворення шийки в місці локальної нестабільності структури (рис. 3.10). Нестабільність ґратки в локальній області наночастинки виступає критичним чинником, який обмежує рівень напружень, що можуть бути досягнуті у таких наночастинках.

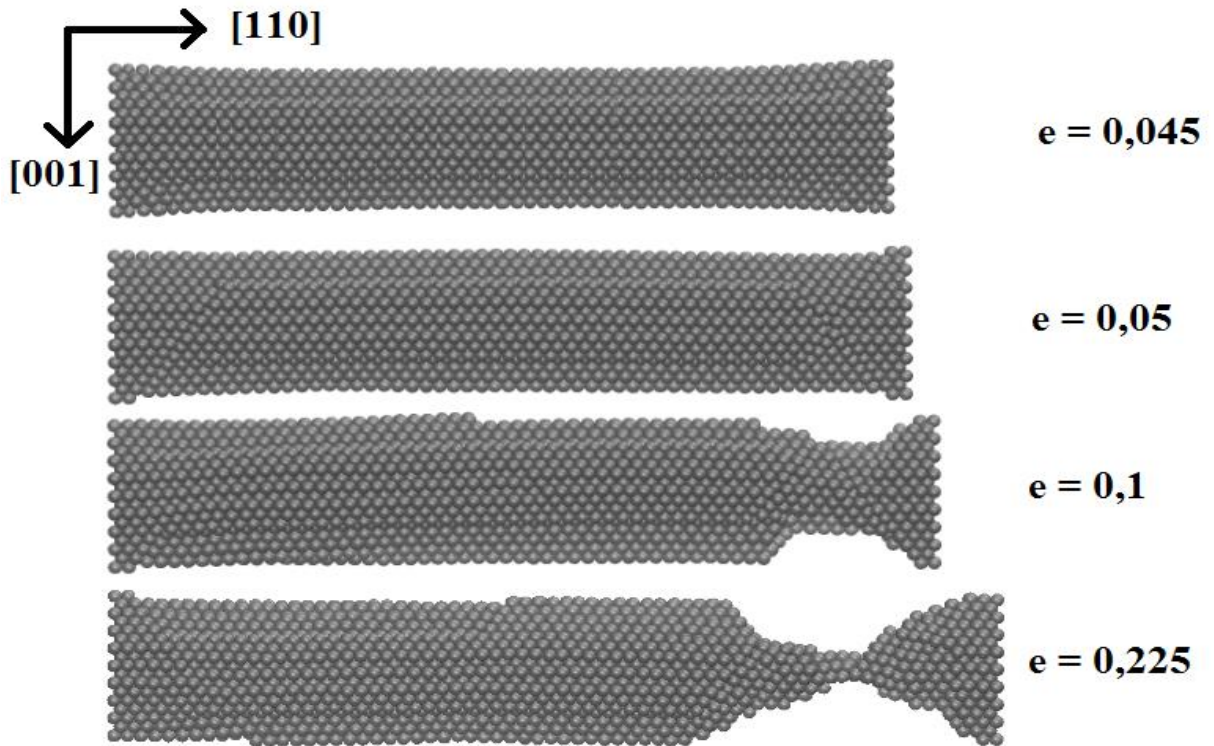


Рисунок 3.10 – Зміна структури і поверхні СНТ під дією одновісного навантаження в напрямку  $[110]$

Утворені дислокації мають системи ковзання  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$   $[112]$  та  $(\bar{1}\bar{1}1)$   $[112]$ . Швидкість руху дислокації в напрямку  $[112]$  становить  $1240 \text{ м/с} \pm 40 \text{ м/с}$ , що не перевищує швидкості поперечної звукової хвилі в сріблі ( $1600 \text{ м/с}$ ).

### 3.1.3 Механічні властивості срібних нанотрубки та нанострижня з однаковим ефективним діаметром

Згідно з результатами комп'ютерного моделювання було розраховано напруження у процесі розтягу СНТ та СНС однакового ефективного діаметру та однієї довжини і було побудовано залежність у координатах напруження–істинна деформація (рис. 3.11).

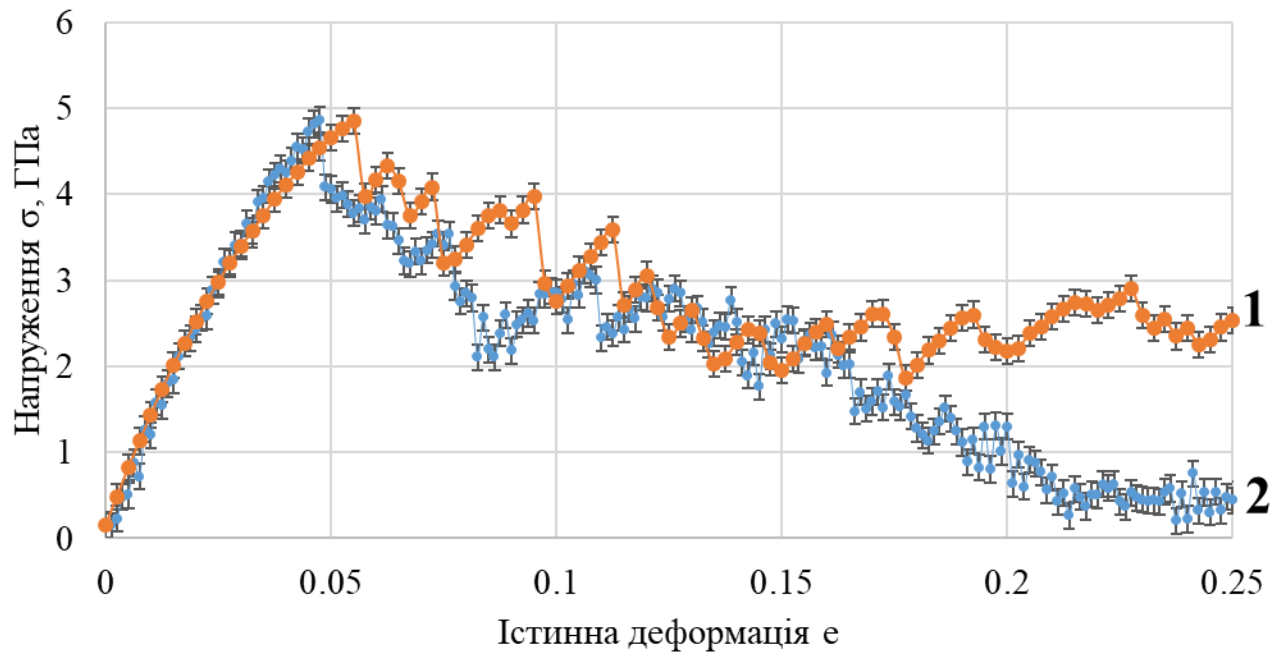


Рисунок 3.11 – Криві навантаження для срібного нанострижня (1) та срібної нанотрубки (2)

Виходячи із даних кривих навантаження, було розраховано модуль Юнга, межу пластичності та максимальну пружну деформацію СНС і СНТ при 300 К (табл. 3.1).

Таблиця 3.1 – Константи пружності срібних нанотрубки та нанострижня

Нанотрубка	Нанострижень
Модуль Юнга $E$ , ГПа	
$111 \pm 5$	$101 \pm 5$
Максимальна пружна деформація $e_T$ , %	
4,75	5,5
Границя пружності $\sigma_{пр}$ , ГПа	
$4,9 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$

В даному випадку наведено усереднений модуль Юнга, який було визначено як тангенс кута нахилу апроксимованої методом найменших квадратів прямої, що будувалася в області пружної деформації, до осі деформації. Також, границя пружності  $\sigma_{пр}$  для наночастинок є нічим іншим, як напруженням втрати стійкості такою частинкою, оскільки, із-за малих розмірів наночастинки, поява навіть однієї дислокації може призводити до суттєвої пластичної деформації.

Для порівняння, в експериментальному дослідженні в роботі [25] значення модулів Юнга для срібних нанострижнів різного діаметру в межах 11 – 16 нм після відпалу становить у середньому 100 – 110 ГПа, що узгоджується з отриманими результатами, а для макроскопічних зразків срібла значення модуля Юнга сягає відмітки 83 ГПа (рис. 3.12), що показано пунктирною лінією.

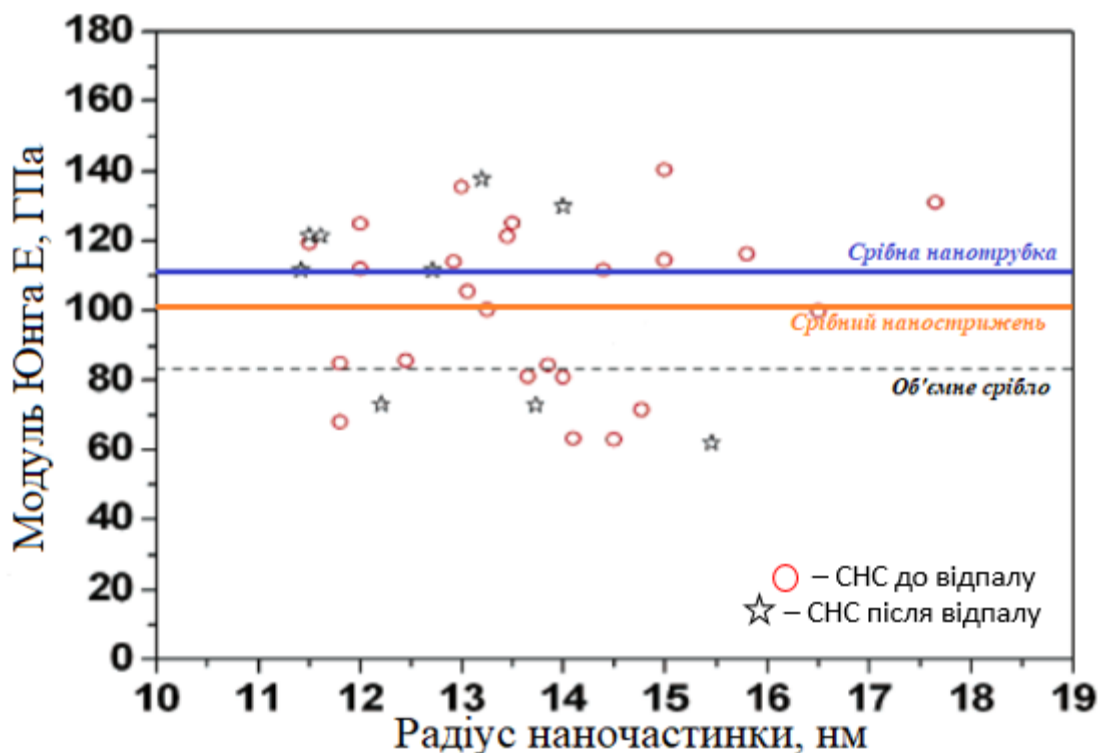


Рисунок 3.12 – Залежність модуля Юнга від радіусу срібних наночастинок: зірочками та кружечками наведено дані, отримані авторами роботи [25], суцільні лінії – значення модулів, отримані в цій роботі

У роботі [24], в якій шляхом моделювання досліджувались механічні властивості срібних нанострижнів різної геометрії, автори подають напруження втрати стійкості срібними нанострижнями при прикладеній деформації одновісного розтягу як межу міцності на розтяг (рис. 3.13).

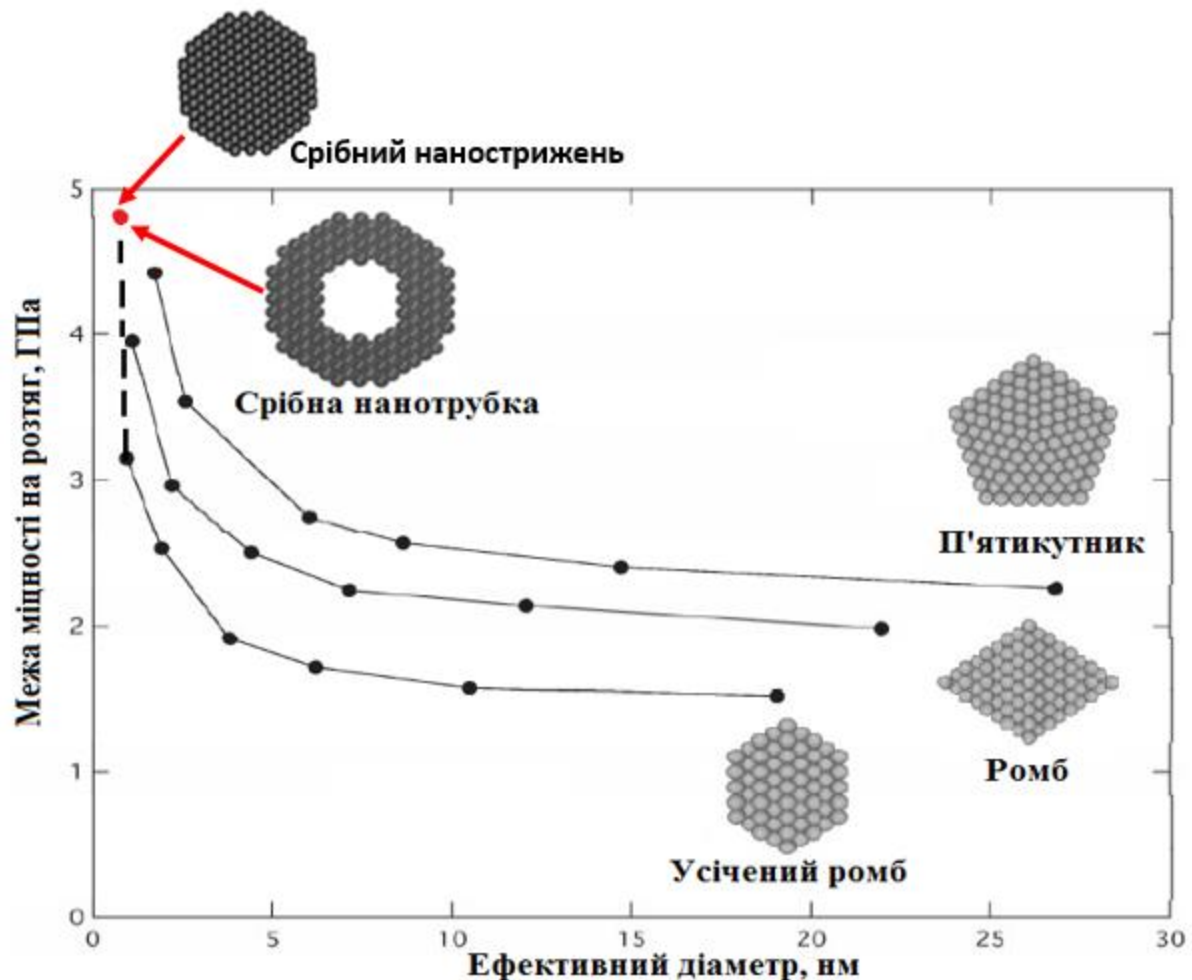


Рисунок 3.13 – Залежність межі міцності на розтяг для срібних нанострижнів різного діаметру та геометрії поперечного перерізу і срібної нанотрубки: чорними точками на графіку відмічені залежності, отримані авторами [24], червоною точкою відмічено результат, отриманий в даній роботі

За формою поперечного перерізу досліджені в даній роботі срібні нанотрубка та нанострижень наближені до форми усіченого ромба, дослідженого в роботі [24], та все ж мають більш згладжену кристалографічну огранку зовнішнього контуру. Отримані величини межі міцності на розтяг для



срібних нанострижня і нанотрубки, досліджених в даній роботі, добре узгоджуються з кривими залежності величини міцності від ефективного діаметру наночастинки, описаних у роботі [24], що свідчить про достовірність та відтворюваність отриманих результатів.

Межа втрати стійкості срібних наночастинок приблизно на 2 порядки перевищує  $\sigma_t$  для макроскопічних зразків срібла (10 – 50 МПа). Така суттєва різниця величин пов'язана із відсутністю у вихідному стані під час моделювання в наночастинках дислокацій, які зазвичай присутні в макроскопічних зразках. Тому пластична деформація в макроскопічних зразках починається з руху наявних дислокацій при перевищенні бар'єра Паєрлса, а в бездислокаційних нанокристалах — з утворення дислокацій, для чого потрібні значно більші напруження. Крім того, певну роль відіграє наявність в срібних наночастинках стискаючих напружень, викликаних вкладом поверхні в напружений стан, які в процесі одновісного деформування протидіють прикладеній деформації розтягу.

Як видно з рис. 3.13, межа міцності на розтяг залежить як від діаметру, так і від форми поперечного перерізу наночастинок. Зростання значення межі міцності зі зменшенням ефективного діаметру наночастинки може бути викликане зростанням ролі поверхні та, як наслідок, збільшенням рівня наявних у системі напружень.

#### 3.1.4 Теплові властивості срібної нанотрубки та срібних нанострижнів різного діаметру

За методикою, описаною в розділі 2.1.4, розраховано коефіцієнт лінійного теплового розширення нанострижнів та нанотрубок срібла. Для порівняння також проведено моделювання і виконано розрахунок коефіцієнта лінійного теплового розширення для макроскопічного срібла за допомогою використання періодичних граничних умов. На рис. 3.14 наведені відповідні

розрахункові дані [17] і експериментально визначені літературні дані [9] для масивного срібла.

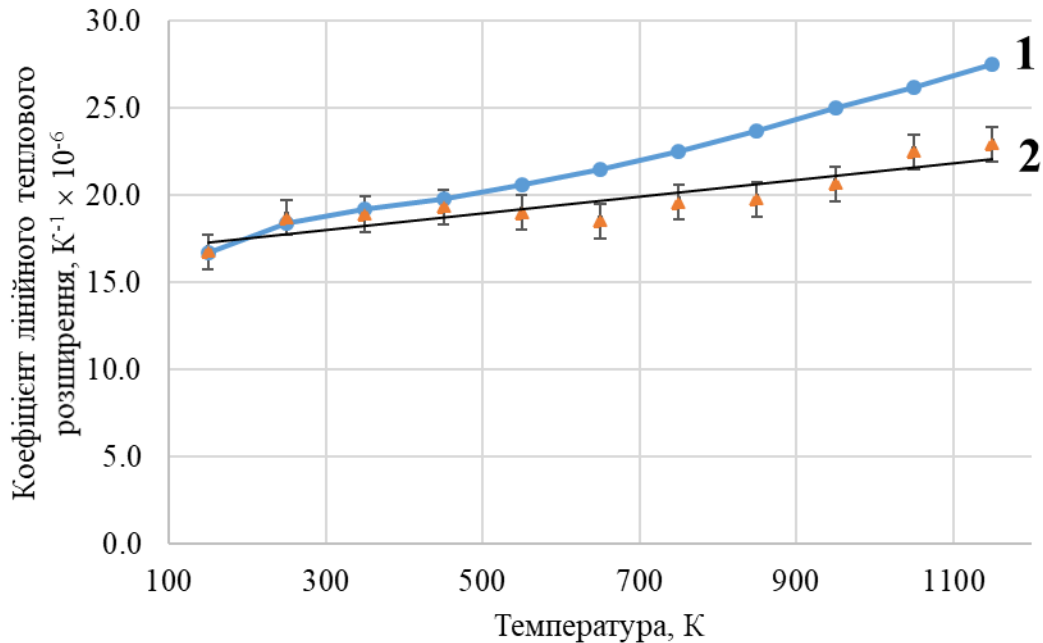


Рисунок 3.14 – Залежність коефіцієнта лінійного теплового розширення від температури для змодельованого макроскопічного срібного зразка (2) та експериментально визначеного значення для макроскопічного зразка з літературних даних [9] (1)

Подібний характер кривих лінійного розширення для змодельованого макроскопічного срібла та експериментального значення для масивного срібла вказують на правильність розрахунків моделювання. Молекулярно-динамічна модель, створена для розрахунку КЛТР в макроскопічному сріблі, не враховує утворення вакансій, а отже, і не включає зміну розмірів зразка за рахунок їх утворення. Відмінність між розрахунковими та літературними даними в усьому інтервалі температур складає менше 10 %. Для діапазону температур 150 – 450 K, що відповідає діапазону температурної стабільності срібної нанотрубки, різниця в КЛТР становить менше 1 %.

Залежність КЛТР срібної нанотрубки та срібного нанострижня однакового ефективного діаметру та однієї довжини в порівнянні з літературними даними КЛТР масивного срібла представлено на рис. 3.15.

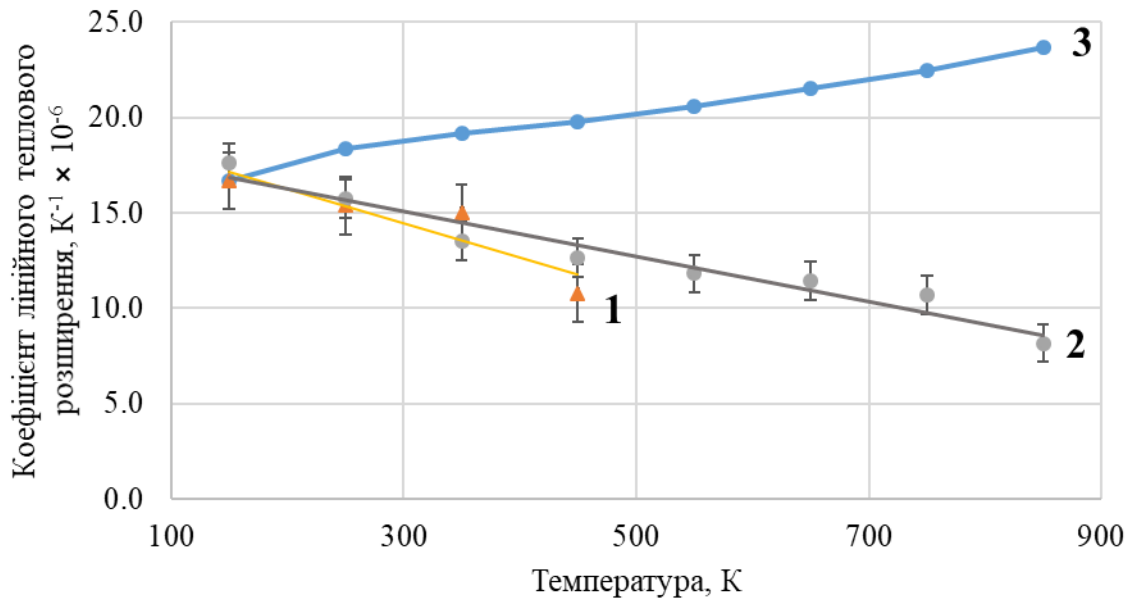


Рисунок 3.15 – Залежність коефіцієнтів лінійного теплового розширення від температури для срібної нанотрубки (1) та срібного нанострижня (2) в порівнянні з літературними даними [9] для макроскопічного срібла (3)

Зменшення КЛТР нанотрубки та нанострижня зі зростанням температури, в порівнянні з літературними даними, може бути пов'язане з малими розмірами зразків та зі значним впливом поверхні. До того ж, нанотрубка має додаткову внутрішню поверхню, що впливає на більш стрімке падіння значень КЛТР у порівнянні з нанострижнем. Для нанотрубки частка атомів, що формують обидві її поверхні становить 49 % від усіх атомів, для нанострижня частка атомів поверхні – 25 %. Діапазон приведених значень КЛТР срібної нанотрубки обмежений температурною стабільністю даної структури.

Якщо для макроскопічного срібла, як у випадку літературних даних, наведених у [9], так і у випадку змодельованого макроскопічного зразка, КЛТР зростає з температурою, а у випадку наночастинок – зменшується, то можна

припустити, що існує така структура, розміри і геометрія якої дозволили б отримати сталий КЛТР в певному інтервалі температур.

Подальші дослідження КЛТР срібних наночастинок проводились на основі срібних нанострижнів, оскільки на даний момент такі частинки вже знайшли своє застосування в багатьох сферах прикладного матеріалознавства, зокрема в мікро- та наноелектроніці, в якості фільтрів для рідин і ін. До того ж, молекулярно-динамічні дослідження стабільності срібних наночастинок та зміни їхнього коефіцієнту теплового розширення показали, що при однаковій відносній кількості атомів, які утворюють поверхню наночастинок (одна поверхня в нанострижня або дві поверхні в нанотрубки), властивості цих наночастинок практично не відрізняються. Це можна простежити, порівнявши кути нахилу прямих для КЛТР срібної нанотрубки з 49 % атомів поверхні (на рис. 3.15, 1) та для КЛТР срібного нанострижня з 48,6 % атомів поверхні (на рис. 3.16 коричнева пряма, яка бере початок у верхньому лівому куті графіка), які є практично ідентичними.

Для дослідження було відібрано 8 нанострижнів однієї довжини з різними діаметрами в межах 1,2 – 30 нм. Відмінність діаметрів нанострижнів приводить до різного відсотку атомів поверхні (табл. 3.2), і це може спричинити різницю у властивостях.

Таблиця 3.2 – Частки атомів поверхні срібних нанострижнів у залежності від їх діаметру [12]

Діаметр срібного нанострижня, нм	Частка атомів поверхні, %
30,0	5,0
10,8	8,9
8,8	10,8
7,6	12,5
7,2	13,0
3,6	25,0
2,0	48,6
1,2	63,0

Дослідження КЛТР нанострижнів срібла з діаметрами від 1,2 нм до 30 нм показало, що КЛТР зменшується зі зростанням температури у випадку дуже малих перерізів нанострижнів, де 12 % атомів або більше знаходиться на поверхні наноструктури. Це може бути пов'язано з високим рівнем некомпенсованих напружень на поверхнях наноструктур. Як видно з рис. 3.16, збільшення розміру наноструктури змінює нахил прямої. КЛТР нанострижня з 5 % атомів поверхні збільшується в діапазоні температур дослідження а нахил апроксимованої прямої наближається до кута нахилу для змодельованого макроскопічного срібла (0 % атомів поверхні у змодельованого зразка. В масивних зразках вкладом поверхні можна нехтувати в порівнянні з об'ємом). Під поверхнею в даному дослідженні мається на увазі один зовнішній моноатомний шар срібного нанострижня.

КЛТР нанострижня з 8,9 % атомів поверхні є найбільш стабільним у всьому діапазоні температур, як показано на рис. 3.16 (виділено товстою лінією) та відповідає срібному нанострижню діаметром 10,8 нм.

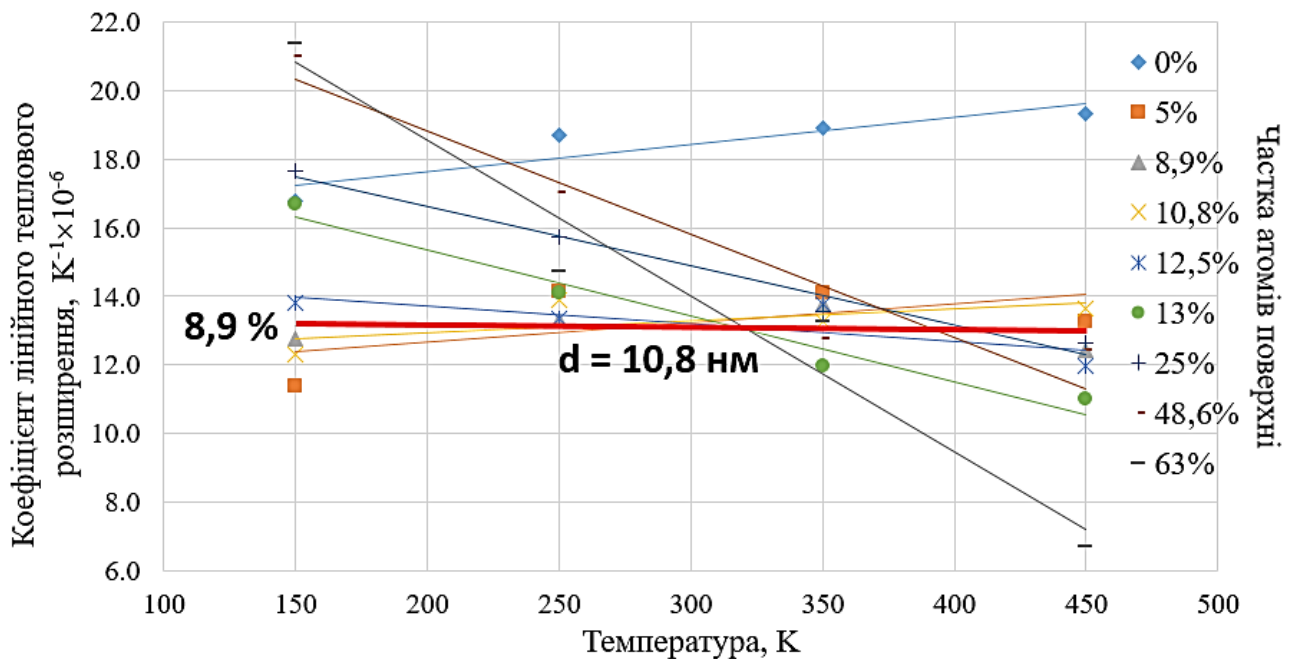


Рисунок 3.16 – Залежність коефіцієнтів лінійного теплового розширення для срібних нанострижнів з різною часткою поверхневих атомів [15]

Довірчі інтервали на рис. 3.16 аналогічні довірчим інтервалам на рис. 3.15.

Результати дослідження вперше відкривають можливість деякою мірою керувати КЛТР чистих металів і показують можливість створення однокомпонентного прецизійного наноматеріалу по типу ковару.

Найбільш застосовуваною робочою температурою для пристроїв, де можуть використовуватись срібні нанострижні, є температура 350 К. На рис. 3.16 показано розраховані КЛТР для нанострижнів різних діаметрів при температурі 350 К.

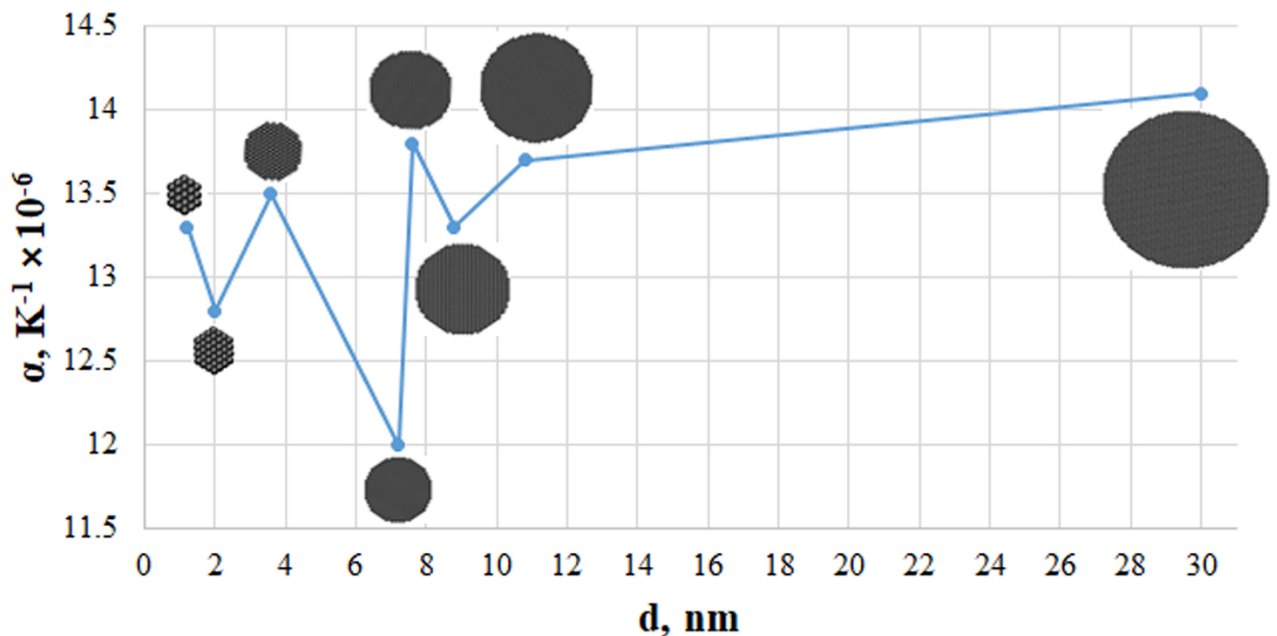


Рисунок 3.17 – Залежність коефіцієнту лінійного теплового розширення від діаметру срібного нанострижня при температурі 350 К [12]

Як видно з рис. 3.17, збільшення діаметру приводить до зміни морфології поверхні – збільшується кількість площин, які утворюють форму поперечного перерізу, що, в свою чергу, приводить до зміни поверхневої енергії. Це пояснює різкі зміни значень КЛТР зі збільшенням діаметрів нанострижнів. КЛТР для срібного нанострижня діаметром 30 нм добре узгоджується з експериментальними даними, отриманими в [18].

За результатами дослідження отримано патент на винахід №127523 [58], в якому вперше запропоновано методику створення однокомпонентного матеріалу зі сталим температурним коефіцієнтом розширення на основі срібних нанострижнів.

### 3.2 Механоактивована самодифузія в залізі в умовах прикладеної імпульсної деформації

Для дослідження масоперенесення в металах з кубічною ґраткою під впливом імпульсного навантаження було обрано чисте залізо. З одного боку, це зручний модельний об'єкт, з іншого боку, він широко використовуваний як основа конструкційних матеріалів.

Відомо, що дифузійні процеси в макроскопічних зразках залежать від наявного градієнту концентрації речовин та активізуються при підвищенні температури. Та деякі дослідження, наприклад [37], показують, що не лише температура, але й різноманітні дефекти кристалічної структури можуть суттєво впливати на дифузійні процеси в твердих тілах. Наприклад, велика швидкість деформації прискорює дифузійні процеси [38–40], що може бути наслідком утворення і руху крайових дислокацій, а також формування великої кількості міжвузлових атомів. Такі крайові дислокації можуть виступати як рушійна сила для атомно-транспортних процесів [39, 41–42].

Для дослідження атомно-транспортних процесів в металах з кубічною ґраткою під впливом імпульсного навантаження було змодельовано зразок з чистого заліза в  $\alpha$ -модифікації (рис. 3.18).



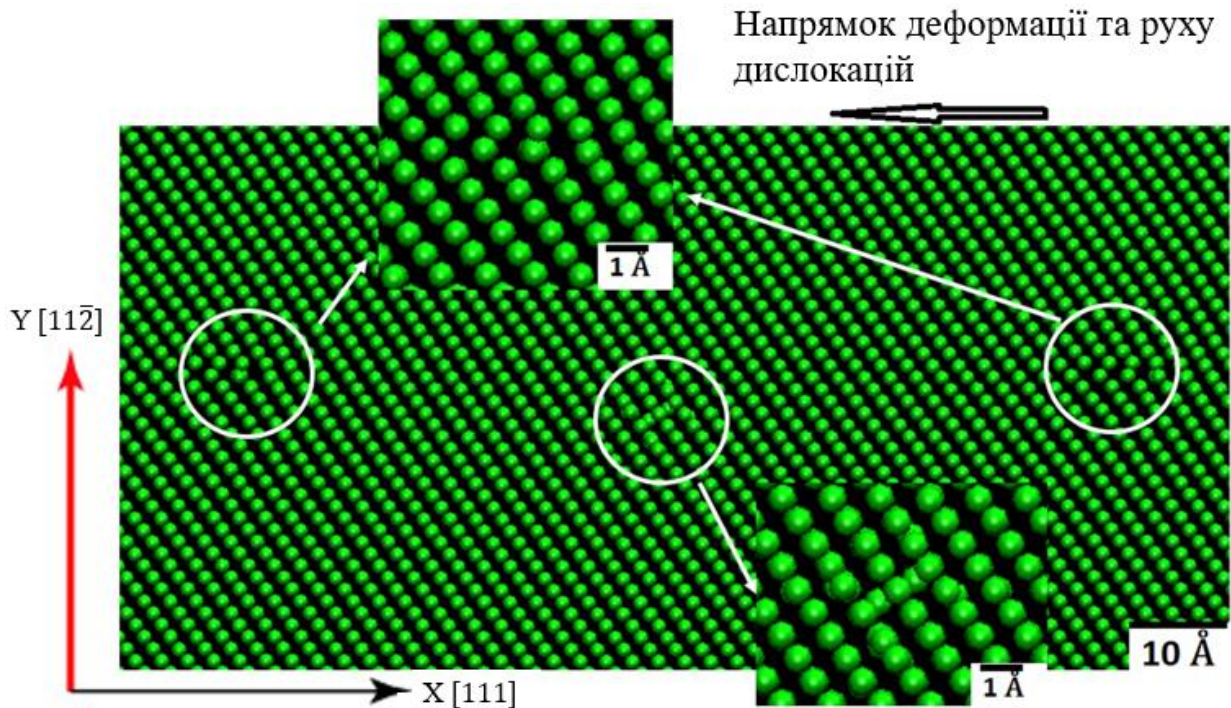


Рисунок 3.18 – Частина змодельованого зразка чистого  $\alpha$ -заліза з двома крайовими дислокаціями та власним міжвузловим атомом (по центру) у гантельній конфігурації [41]

Для аналогії з реальними зразками, які піддаються впливу імпульсного навантаження, в змодельованому зразку (рис. 3.18) було створено дві крайові дислокації та власний міжвузловий атом (показані на рис. 3.18 в кружечках і зі збільшенням), як описано в п. 2.2, а сам зразок в процесі моделювання піддавався імпульсному деформуванню за рахунок зміщення зафіксованих верхніх атомних площин із заданою швидкістю як описано в п. 2.2.1.

### 3.2.1 Взаємодія рухомої крайової дислокації з власним міжвузловим атомом

Як показало моделювання, в процесі нагріву до температури 300 K та релаксації системи, дислокації та міжвузловий атом коливаються поблизу свого положення рівноваги, проте залишаються у вихідному положенні, на відміну від металів з ГЦК ґраткою [40], де, навіть за відсутності прикладеної



деформації, міжвузловий атом починає рухатись в бік ядра найближчої дислокації. Така різна поведінка власних міжвузлових атомів в ОЦК і ГЦК ґратках може бути спричинена різною щільністю пакування елементарних комірок та різною величиною бар'єра Пайєрлса. В ОЦК комірці відстань між найближчими атомами більша, ніж в більш щільно упакованій ГЦК ґратці, внаслідок чого власні міжвузлові атоми в ГЦК комірці створюють більше викривлення ґратки довкола свого положення, і напруження довкола точкових дефектів і дефектів пакування в більш щільно упакованих ГЦК кристалах діють на більші відстані, ніж в ОЦК кристалах. Наявність деформації та високого поля напружень приводить до того, що міжвузловий атом може витіснити атом із сусіднього вузла, зайнявши його положення, а той, в свою чергу, буде витіснити наступний. Таким чином, в умовах більш щільно упакованої комірки власні міжвузлові атоми є більш рухомими, що пояснює підвищену рухливість власного міжвузлового атому в ГЦК матеріалі в порівнянні з ОЦК матеріалом.

З початком деформаційного зміщення верхніх зафіксованих площин (схема наведена на рис. 2.1) дислокації починають рухатись в напрямку зміщення цих площин. При наближенні ядра ближньої дислокації до місця розташування міжвузлового атома, напруження, що діють у ядрі дислокації, спричиняють рух і наближення міжвузлового атома в бік ядра цієї дислокації. Це викликано наявністю високого рівня напружень розтягу в області під екстраплощиною (рис. 3.19) та протилежних за знаком напружень стиску довкола МА.

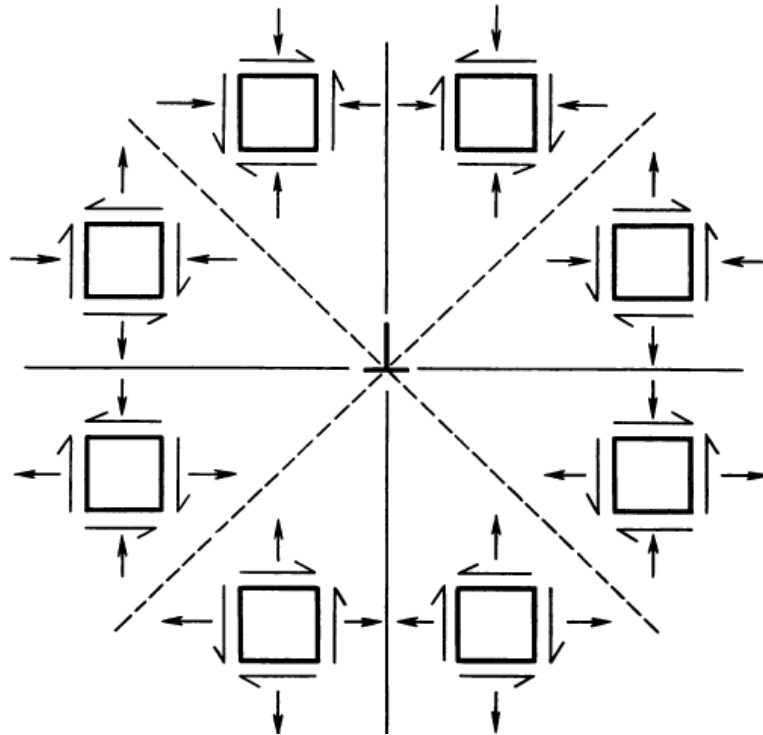


Рисунок 3.19 – Схематичне зображення поля напружень довкола крайової дислокації [52]

При наближенні міжвузлового атому до ядра дислокації, ця дислокація спочатку дещо сповільнює свій рух, далі міжвузловий атом потрапляє в ядро дислокації і закріплюється під екстраплощиною (рис. 3.20), після чого дислокація продовжує свій рух з вихідною швидкістю в напрямку прикладеної деформації разом з міжвузловим атомом в ядрі.

Поведінка власного МА в ядрі дислокації та сама його взаємодія з дислокацією ілюструє взаємодію крайових дислокацій з атмосферою Коттрелла, а енергія зв'язку між ними зумовлена пружною взаємодією.

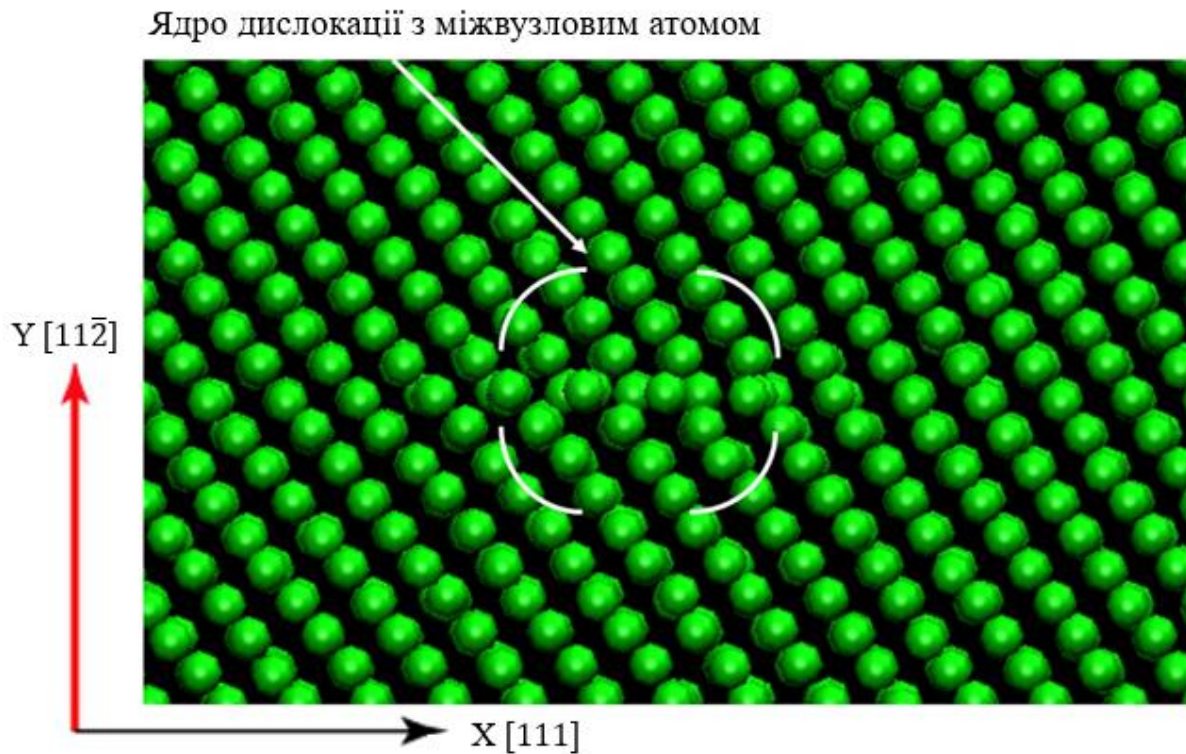


Рисунок 3.20 – Положення міжвузлового атома в ядрі дислокації [59]

В моделі спостерігалось, що при високих температурах (900 К) міжвузловий атом не завжди фіксується у ядрі дислокації. При швидкості деформації  $1,39 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$  МА рухається під ядром дислокації, але не попадає в площину ковзання дислокації і не фіксується у її ядрі. До того ж, в процесі моделювання МА може рухатись від ядра однієї дислокації до ядра іншої. Така поведінка міжвузлового атому в даному випадку, при доволі високій температурі, може бути спричинена більшим вкладом температури в масоперенос, ніж вплив механічних напружень. При таких високих швидкостях деформації подібна ситуація має місце, але не є типовою.

### 3.2.2 Швидкість руху дислокації в залежності від швидкості деформації, температури та наявності міжвузлового атому в ядрі

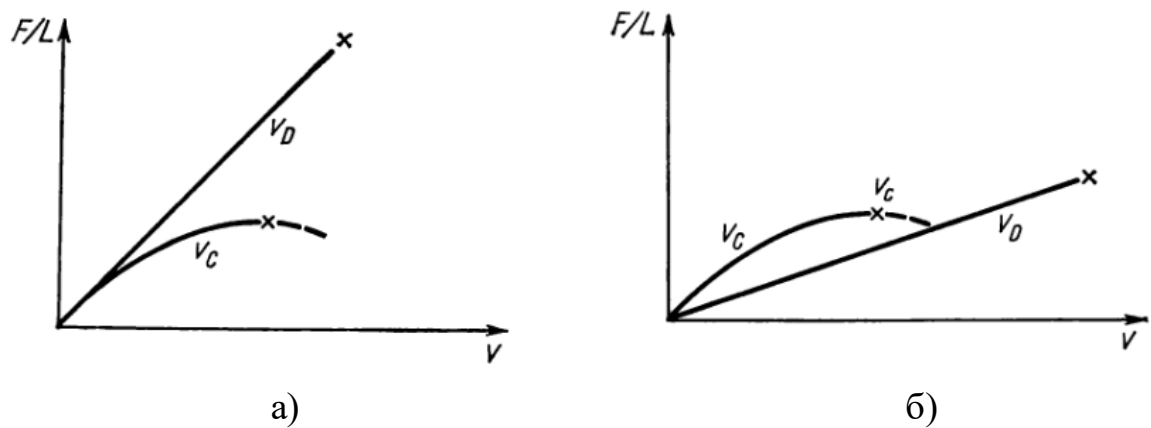
Швидкість руху дислокації визначається багатьма факторами, наприклад, температурою і швидкістю деформації. Описана система має дві дислокації та

один власний міжвузловий атом. Тільки одна дислокація взаємодіє з МА, а інша продовжує свій рух без МА. Отже, можна визначити, як МА впливає на рух дислокації. Для цього можна виміряти швидкість руху дислокації з МА в ядрі та без нього. Результати моделювання наведені в табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Швидкість руху дислокації з міжвузловим атомом в ядрі та без нього зі збільшенням температури та швидкості деформації [59]

	Температура, К	Швидкість деформації, с <sup>-1</sup>		
		2,78·10 <sup>8</sup>	1,39·10 <sup>9</sup>	2,78·10 <sup>9</sup>
		1	2	3
		Швидкість руху дислокації без МА в ядрі, м/с		
1	77	90 ± 10	450 ± 50	750 ± 100
2	300	80 ± 10	250 ± 50	650 ± 100
3	900	70 ± 10	200 ± 50	650 ± 100
		Швидкість руху дислокації з МА в ядрі, м/с		
4	77	90 ± 10	450 ± 50	750 ± 100
5	300	80 ± 10	400 ± 50	750 ± 100
6	900	80 ± 10	400 ± 50 (МА не фіксується ядром)	650 ± 100

Швидкість руху дислокації в усіх випадках не перевищувала швидкість зсувної хвилі в ОЦК залізі (3250 м/с). Збільшення швидкості деформації в 10 разів збільшує швидкість руху дислокації також в 10 разів. Підвищення температури викликає невелике зменшення швидкості руху дислокації. Це пов'язано зі збільшенням амплітуди коливань атома та зменшенням модуля пружності при високих температурах. І хоча атмосфери Коттрелла, які в реальних кристалах утворені із домішкових атомів втілення, як і атмосфери Снука, сприяють гальмуванню дислокацій (рис. 3.21), то наявність лише одного власного МА в ядрі дислокації практично не впливає на швидкість її руху і лежить в межах похибки вимірювання.



а) – при низьких температурах; б) – при високих температурах

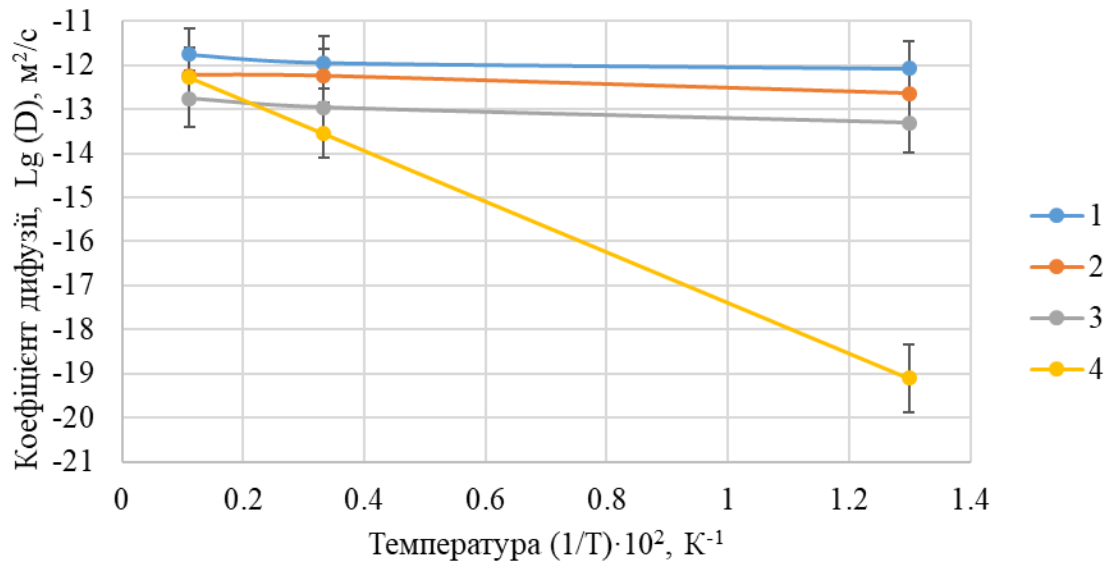
Рисунок 3.21 – Криві залежності сили від швидкості руху дислокації для гальмування атомами домішки, розчиненими в ядрі [52]

З рис. 3.21, б низькі швидкості руху дислокацій зумовлені гальмуванням домішкою. Поблизу значень сили гальмування дислокації, які близькі до максимальних, дислокація може відірватись від атмосфери Коттрелла чи Снука і прискоритись [52], що і спостерігається в окремих випадках при температурі 900 К, коли МА не фіксується ядром дислокації (стовпчик 2, рядок 3 і 6 у табл. 3.3).

### 3.2.3 Вплив температури на масоперенос в $\alpha$ -залізі в умовах імпульсної деформації

У цьому дослідженні реалізовано дифузію за механізмом випадкових блукань з участю власного міжвузлового атома за наявності рушійної сили. Слід зазначити, що при високоенергетичних імпульсних навантаженнях рушійна сила занадто велика, а випадкові блукання атомів вносять незначний вклад в загальний процес масоперенесення. У цьому випадку переважно відбувається спрямований рух атомів. Це встановлено в результаті дослідження

форми концентраційних профілів [60]. На рис. 3.22 показано залежність коефіцієнта самодифузії  $\alpha$ -заліза від температури.



1 – швидкість деформації становить  $2,78 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ , 2 — швидкість деформації становить  $1,39 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ , 3 – швидкість деформації становить  $2,78 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ , 4 – дані для ОЦК заліза з власним міжвузловим атомом за відсутності деформації, розраховані з використанням експериментально визначених [61] параметрів дифузії

Рисунок 3.22 – Залежність коефіцієнту самодифузії  $\alpha$ -заліза від температури під впливом імпульсного навантаження [59]

З підвищенням температури від 77 К до 900 К, розрахований за результатами молекулярно-динамічної моделі коефіцієнт дифузії з пластичною деформацією зростає мало, в порівнянні з розрахунковими даними на основі експериментально визначених параметрів дифузії [61] для недеформованого  $\alpha$ -заліза з міжвузловими атомами в концентрації  $c = 1/26000$ . Це означає, що вплив температури на процес масопереносу при імпульсному навантаженні незначний, що добре узгоджується з експериментальними даними [39, 62].

Значний інтерес представляють високі значення коефіцієнтів дифузії при криогенних температурах в умовах імпульсного навантаження (права частина рис. 3.20), які майже на 6 порядків перевищують значення дифузії в умовах, коли імпульсний вплив на матеріал відсутній. Це дає можливість керувати дифузійними процесами, уникаючи нагріву матеріалу, або прискорити дифузійні процеси в умовах невисоких температур.

Це також пояснює механізм формування зони масоперенесення, майже як дифузійна – з поступовою зміною концентрації, але за низьких температур. Тобто, наприклад, в деяких випадках експериментально отримати можливість утворення твердого розчину замість інтерметалідів в зоні контакту двох металів згідно діаграми стану, тому що за низьких температур і високій швидкості процесу вони не встигають утворитися.

#### 3.2.4 Вплив деформації на масоперенос в $\alpha$ -залізі

Описана модель імітує пластичну деформацію за рахунок швидкого теплового розширення при імпульсному лазерному впливі. У разі високошвидкісних деформацій механічне навантаження дає істотний внесок у коефіцієнт масопереносу. Поведінку коефіцієнта самодифузії в  $\alpha$ -залізі зі збільшенням швидкості деформації показано на рис. 3.23.

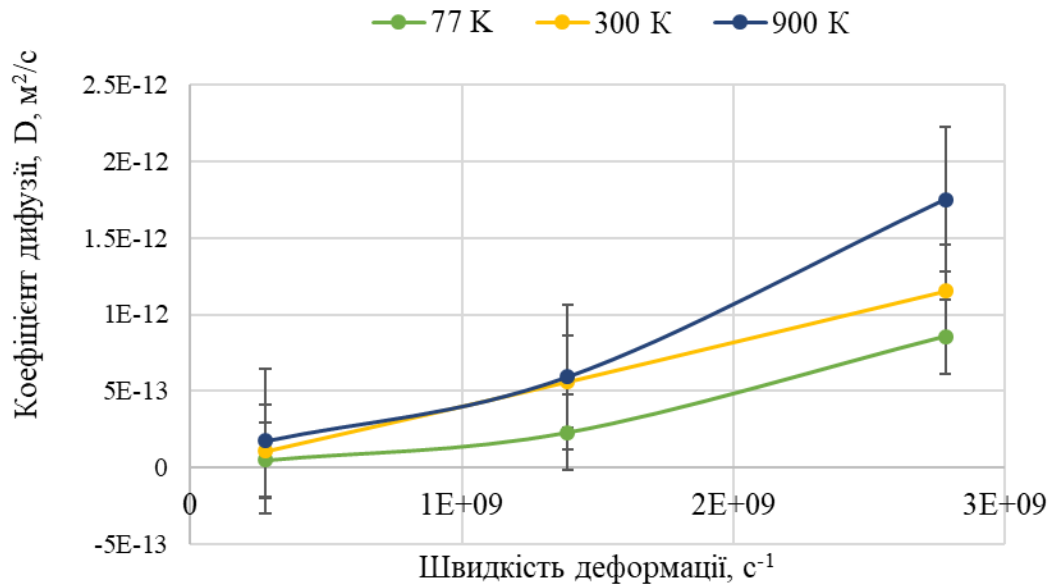


Рисунок 3.23 – Залежність коефіцієнта самодифузії від швидкості деформації в  $\alpha$ -залізі при різних температурах [59]

При збільшенні швидкості деформації в 10 разів коефіцієнт самодифузії  $\alpha$ -залізі також збільшується в 10 разів (точні значення обчислених коефіцієнтів самодифузії, які подано на рис. 3.22–3.23, представлено в табл. 3.4). Це добре узгоджується за порядком величини з даними [51], де розраховане методом молекулярної динаміки значення коефіцієнту самодифузії в залізі для міжвузлового механізму після імпульсного впливу становить  $6 \cdot 10^{-12}$  м²/с і підтверджує припущення про значний внесок рухомих дислокацій у процеси масопереносу.

Таблиця 3.4 – Зміна коефіцієнта дифузії зі швидкістю деформації при різних температурах

Температура, К	Швидкість деформації, с <sup>-1</sup>		
	2,78·10 <sup>9</sup>	1,39·10 <sup>9</sup>	2,78·10 <sup>8</sup>
	Коефіцієнт дифузії, м²/с		
77	8.6·10 <sup>-13</sup>	2.3·10 <sup>-13</sup>	4.9·10 <sup>-14</sup>
300	1.2·10 <sup>-12</sup>	5.6·10 <sup>-13</sup>	1.1·10 <sup>-13</sup>
900	1.7·10 <sup>-12</sup>	5.9·10 <sup>-13</sup>	1.7·10 <sup>-13</sup>



Разом з цим, якщо дислокації закріплені на місці і МА залишається в своєму положенні рівноваги, то і коефіцієнт самодифузії в такому випадку рівний нулю.

#### РОЗДІЛ 4 МІГРАЦІЯ АТОМІВ КРІЗЬ ГРАНИЦЮ РОЗДІЛУ ТА СТРУКТУРНІ ЗМІНИ ПОБЛИЗУ НЕЇ В БІНАРНІЙ СИСТЕМІ AL-Fe В УМОВАХ ДІЇ ІМПУЛЬСНОГО НАВАНТАЖЕННЯ

Оскільки в умовах імпульсного навантаження процеси масопереносу спричинені утворенням і рухом дефектів, зокрема крайових дислокацій, а найбільш дефектними областями кристалів є границі зерен та межі розділу фаз, було досліджено, як протікають процеси масопереносу на границі розділу двох матеріалів з різними кубічними ґратками. Для дослідження було обрано ГЦК кристал Al та ОЦК кристал Fe, які розміщувались в одній розрахунковій комірці та утворювали границю розділу. Методику побудови розрахункових комірок та варіанти взаємного розміщення кристалітів з ОЦК і ГЦК ґратками описано в п. 2.3. У деяких зразках у вихідному стані, ще до початку деформування, в товщині алюмінію попередньо утворювали 1-2 крайові дислокації.

У *системі 1*, яку описано в п. 2.3, де площини найлегшого ковзання дислокацій (площина (112) для ОЦК заліза та площина (111) для ГЦК алюмінію) у кожному з шарів паралельні границі розділу, в процесі пластичного деформування із зародженням і рухом крайових дислокацій відбувається подрібнення шару Fe з утворенням зеренної та субзеренної структури, як видно на рис. 4.1. Особливо це помітно у зразку з товщиною шару заліза 6,3 нм.

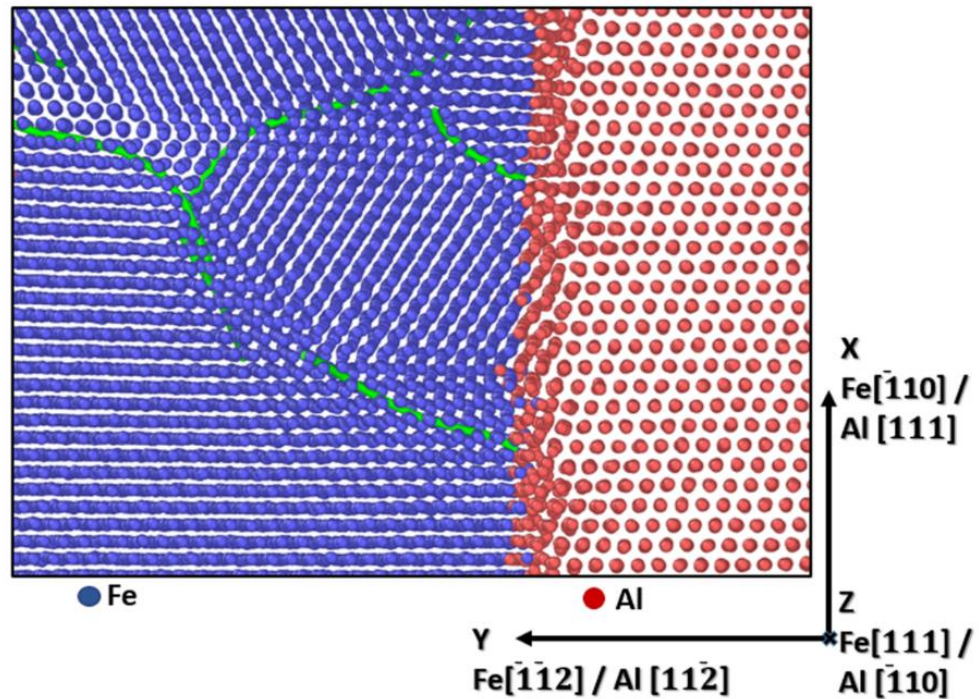


Рисунок 4.1 – Поява зеренної структури в об’ємі шару Fe (атоми зображені синім кольором), товщиною 6,3 нм, поблизу границі розділу в системі Al-Fe. Частина змодельованого зразка. Зелені лінії на рисунку – лінії дислокацій [63]

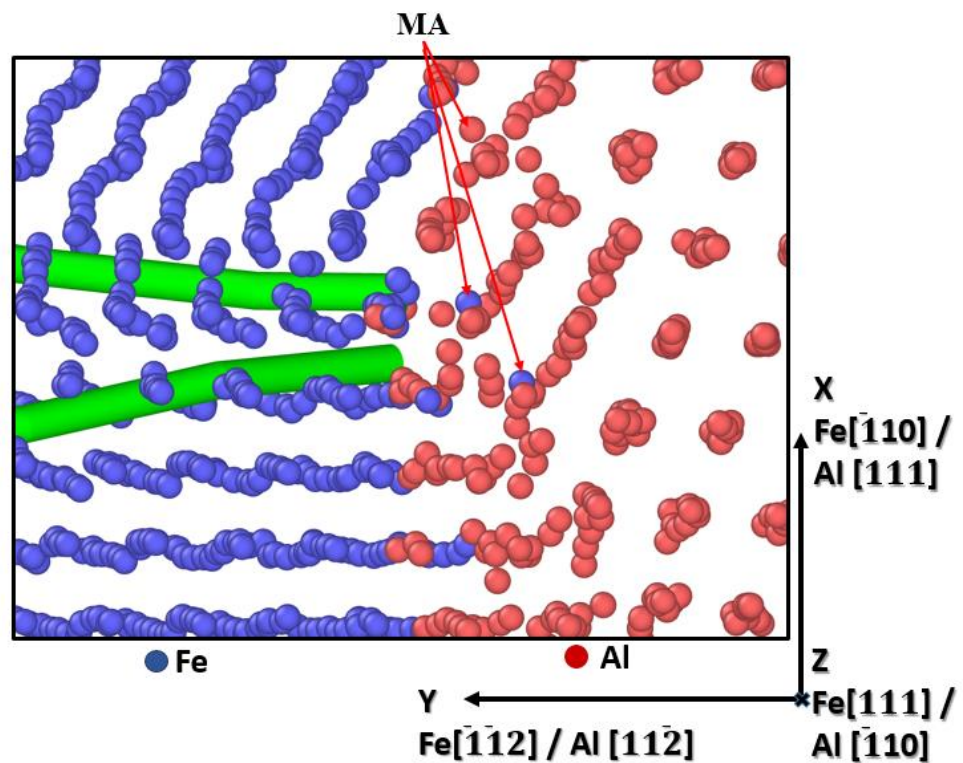
В процесі деформування шляхом прикладення дотичних напружень, як описано в п. 2.2–2.3, до бінарної системи Al-Fe, спостерігається утворення великої кількості дислокацій, більшість з яких зароджується поблизу границі розділу.

Дислокаційна будова в кожному окремо шарі системи Al-Fe, види дислокацій, вектори Бюргерса та їх напрямки аналізувались за допомогою програмного забезпечення OVITO (The Open Visualization Tool).

В шарі ОЦК-Fe деформація, реалізована за рахунок прикладання дотичних напружень, приводить до утворення великої кількості повних дислокацій з векторами Бюргерса  $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ . Зі збільшенням тривалості деформації кількість дислокацій біля границь розділу зростає, що в подальшому приводить до утворення наддислокацій та диспергування

структури шару, чого не спостерігається в шарі Al впродовж реалізованого в моделюванні часу 66 пс.

Разом з утворенням великої кількості дислокацій, спостерігається й утворення великої кількості міжвузлових атомів у процесі деформування, особливо поблизу границі розділу, де присутні найбільші спотворення кристалічних ґраток. З формуванням зеренної структури в шарі заліза, найбільш інтенсивна міграція атомів Fe крізь границю розділу Al-Fe спостерігається по лініях дислокацій (рис. 4.2), що беруть початок на границі розділу. У цьому випадку реалізується механізм, описаний в п. 3.2, де ядро дислокації є стоком для міжвузлових атомів, які у великій кількості можуть виникати в кристалах в умовах імпульсних навантажень, а лінія дислокації є областю, по якій міжвузловим атомам найлегше дифундувати.



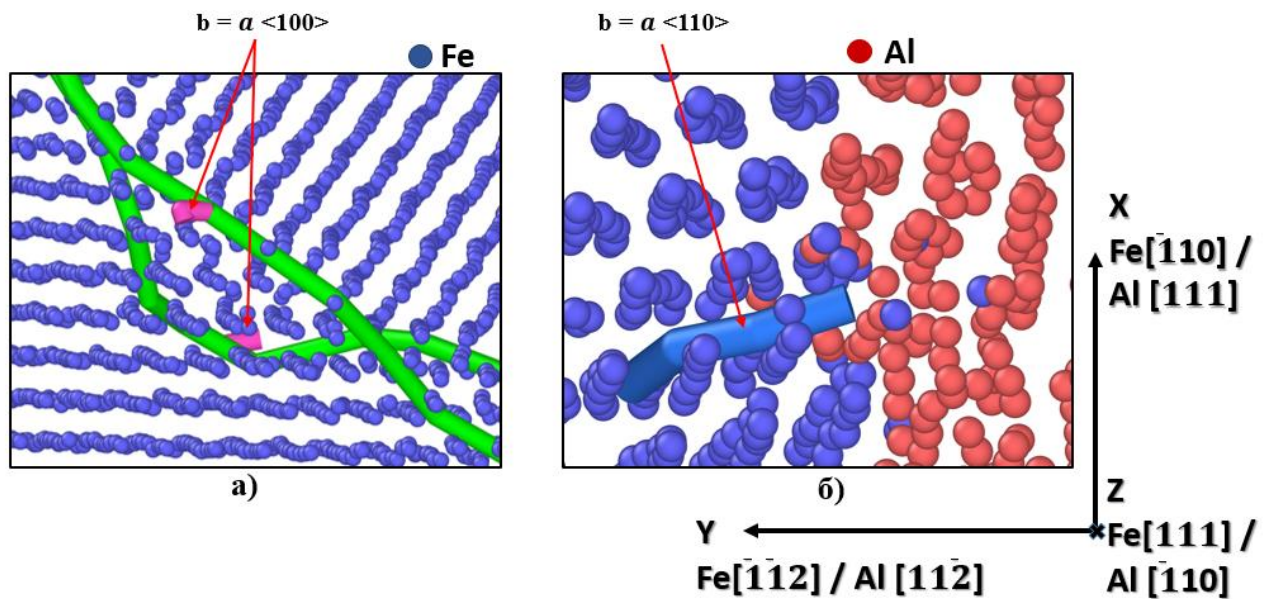
МА – міжвузловий атом

Рисунок 4.2 – Атомна будова шарів Al та Fe поблизу границі розділу.

Зелені лінії – лінії дислокацій в ОЦК залізі з векторами Бюргерса  $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ .

Частина змодельованого зразка

У зразках з товщиною шару заліза 6,3 нм, в процесі деформації та формування зеренної структури, на границях утворених зерен виникають ще поодинокі дислокації з вектором Бюргерса  $b = \frac{a}{2} \langle 100 \rangle$  (рис. 4.3, а), а на границі розділу з Al – поодинокі дислокації з вектором Бюргерса  $b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$  (рис. 4.3, б).



а) – кінці дислокації з вектором Бюргерса  $b = \frac{a}{2} \langle 100 \rangle$  на границі зерен; б)  
– лінія дислокації з вектором Бюргерса  $b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$  поблизу межі розділу Fe з  
Al

Рисунок 4.3 – Дислокаційна будова в шарі Fe (атоми позначені синім кольором), товщиною 6,3 нм в системі Al-Fe. Зелені лінії – лінії дислокацій з векторами Бюргерса  $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$

Утворення точкових і лінійних дефектів та їхнє скупчення на границі розділу сприяє міграції атомів крізь границю розділу (рис. 4.2, рис. 4.4). Найбільш помітним цей процес є в зразках з товщиною шару заліза 0,7 нм (рис. 4.4), де із-за малої товщини шару Fe та застосованих граничних умов в напрямку ОУ змодельованого зразка, обидві межі розділу фаз близько



прилягають одна до одної. В таких умовах можна припустити, що напруження, які виникають на кожній з границь розділу, діють у всьому об'ємі шару Fe і товщини шару Fe недостатньо для релаксації утворених напружень. Як наслідок, в ньому виникає велика кількість зон стиску і розтягу, які, в сукупності з утворенням великої кількості дефектів, сприяють міграції атомів крізь границі розділу.

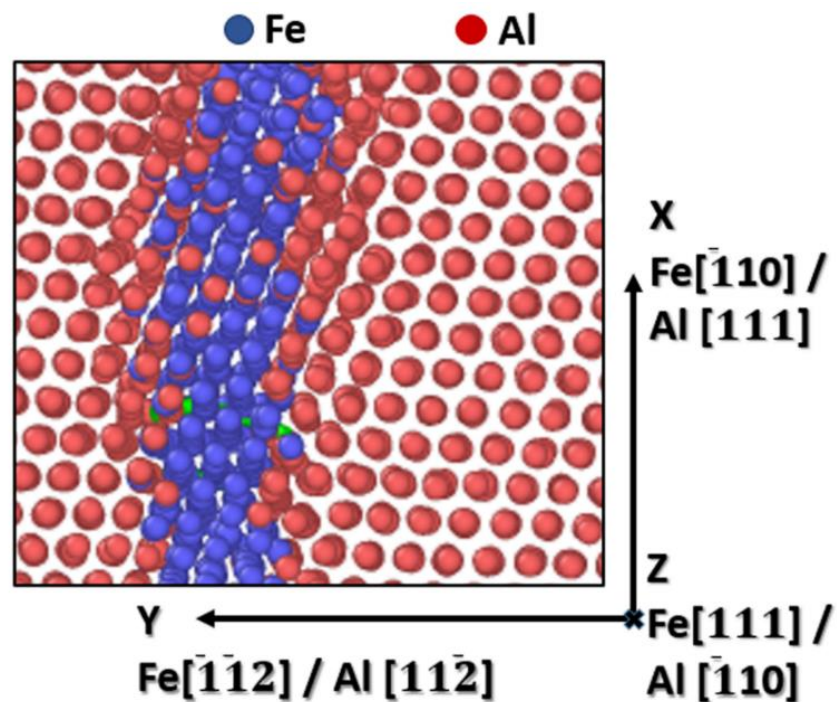


Рисунок 4.4 – Міграція атомів на границі розділу Al-Fe у зразку з товщиною шару Fe 0,7 нм. Частина змодельованого зразка [63]

До того ж, в зразку з тонким шаром ОЦК-Fe (0,7 нм) ще до початку деформування, в процесі нагріву системи, утворюється невелика кількість дислокацій з векторами Бюргерса  $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ , що не характерно для зразків з товщинами шарів заліза 2,1 нм та 6,3 нм, в яких перші дислокації з'являються лише з початком деформування. Така поведінка в тонких шарах ймовірно пов'язана зі значним вкладом напружень, що утворюються на границях розділу, подібно як вклад поверхні в наночастинках, який приводить до деформування



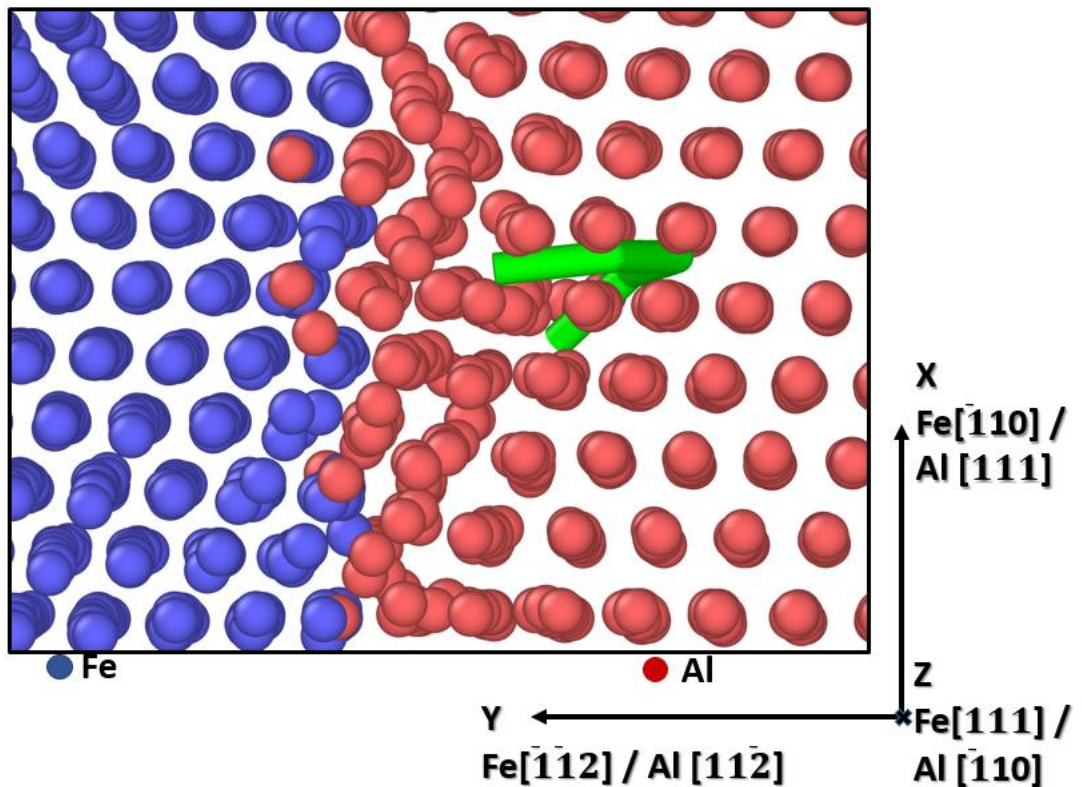


Рисунок 4.6 – Утворення часткової дислокації Шоклі з вектором Бюргерса  $b = \frac{a}{6} \langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$  в шарі Al (атоми позначені червоним кольором, лінія дислокації – зеленим) поблизу границі розділу в системі Al-Fe. Частина змодельованого зразка

До вищесказаного, в шарі алюмінію, поблизу границі розділу із залізом, можуть виникати часткові дислокації Франка з векторами Бюргерса  $b = \frac{a}{3} \langle 111 \rangle$  (рис. 4.7). Вони виникають лише в процесі деформування та можуть зникати при наближенні до них часткових дислокацій Шоклі. В результаті утворюється повна дислокація, яка згодом або зникає в границі розділу, або може дисоціювати на дві часткові дислокації, зменшуючи цим самим енергію в системі.



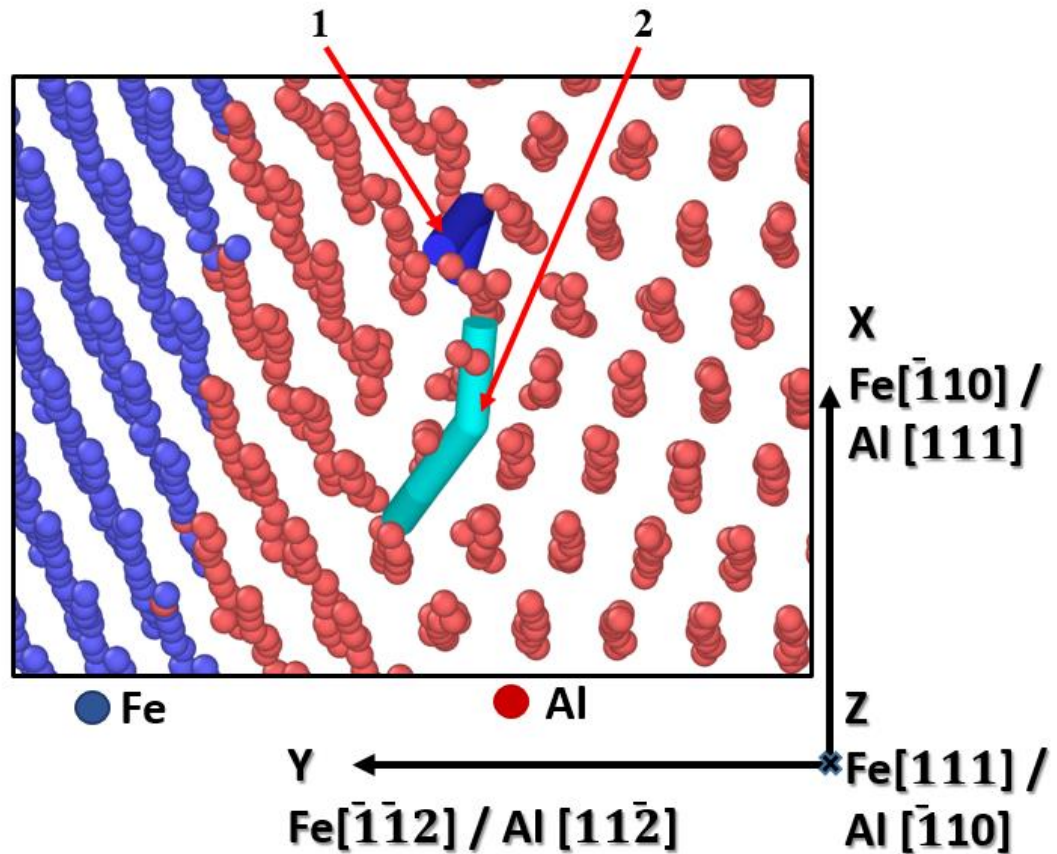
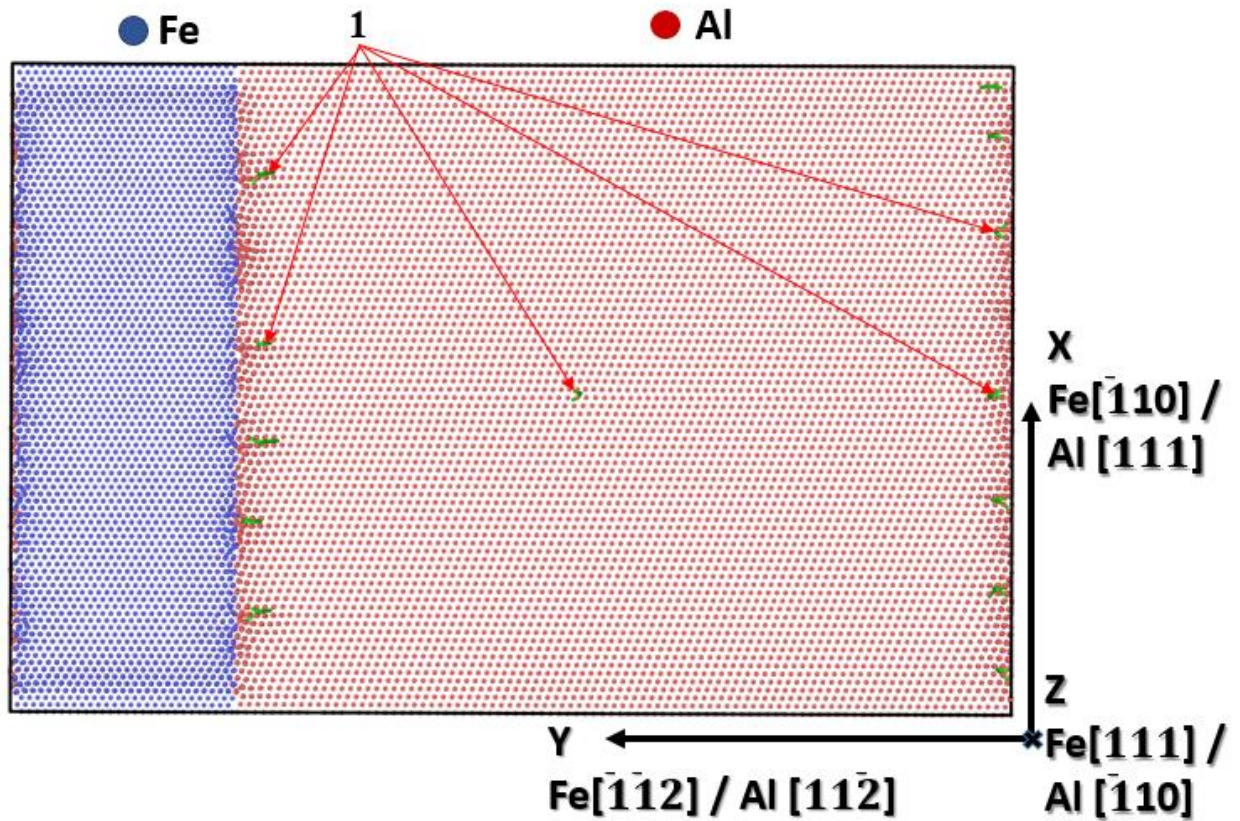


Рисунок 4.7 – Утворення повної та часткової дислокації Франка з в шарі Al (атоми позначені червоним кольором) поблизу границі розділу в системі Al-Fe. Частина змодельованого зразка

Примітним є те, що, на відміну від деформаційних процесів у шарі ОЦК заліза, в товщині шару алюмінію структурних змін не відбувається. Дислокації, які зароджуються в товщині шару алюмінію, і навіть ті, які були створені в ньому у вихідному стані, рухаються до границі розділу і частково «розчиняються» в ній (це більше притаманно повним дислокаціям з вектором Бюргерса  $b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ ), а частково залишаються поблизу границі розділу (цьому випадку частіше відповідають часткові дислокації Шоклі з вектором Бюргерса

$b = \frac{a}{6} \langle 112 \rangle$ ) незалежно від взаємної кристалографічної орієнтації ґраток Fe та Al (рис. 4.8).



1 – часткові дислокації Шоклі з векторами Бюргерса  $b = \frac{a}{6} \langle 112 \rangle$

Рисунок 4.8 – **Система 1** з однією створеною дислокацією у вихідному стані (по центру) та 12-ма утвореними частковими дислокаціями Шоклі поблизу границь розділу в процесі релаксації системи впродовж 0,24 пс (до початку деформування)

Дослідження показали, що наявність крайових дислокацій у вихідному стані в змодельованих зразках не впливає на процеси масопереносу поблизу границі розділу внаслідок імпульсного навантаження.

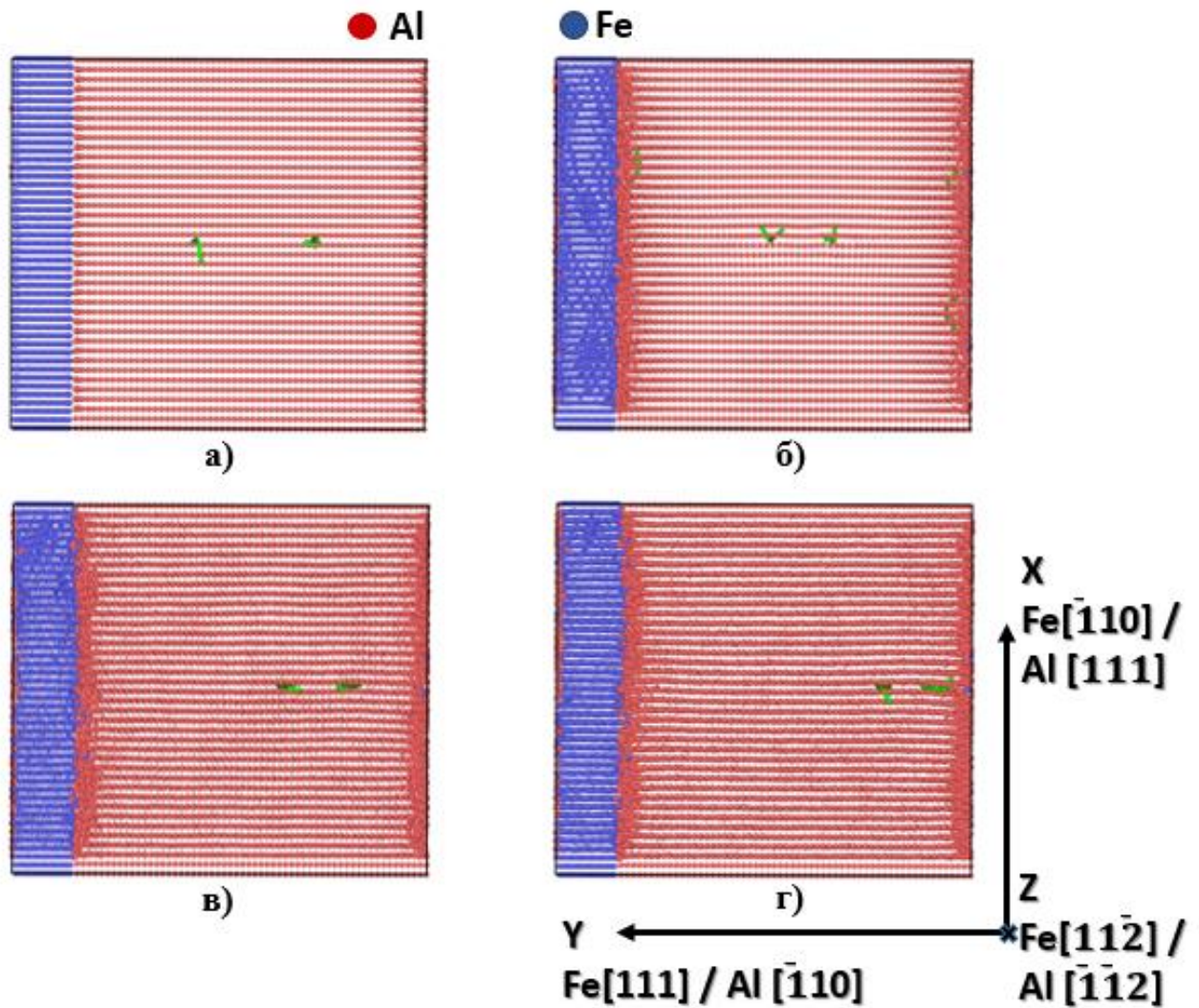
Дещо інша ситуація спостерігається у випадку, коли площини найлегшого ковзання дислокацій (площина (112) для ОЦК заліза та площина (111) для ГЦК алюмінію) спрямовані перпендикулярно до границі розділу

(*система 2*, описана в п. 2.3). В цьому випадку не спостерігається суттєвого подрібнення структури шару заліза, оскільки дислокації, які утворюються в шарі Fe, рухаються по площинах найлегшого ковзання до границі розділу, внаслідок чого їх концентрація в об'ємі шару зменшується і стає недостатньою для утворення дислокаційних комплексів - наддислокацій, та подрібнення структури.

В *системі 2* спостерігається аналогічна *системі 1* структура шару Al впродовж усього часу моделювання (якщо не враховувати наявні крайові дислокації в *системі 2* у вихідному стані) і відмінна від *системи 1* структура шару Fe, яка не подрібнюється в *системі 2* (див. рис. 4.9). Для формування зеренної структури в цьому випадку потрібний більший час деформації, ніж той, що реалізований в моделі (36 пс для *системи 2*). Отже, формування структури шарів поблизу області деформаційного впливу залежить від взаємної кристалографічної орієнтації ґраток, що деформуються та часу деформації.

Утворена у вихідному стані крайова дислокація в шарі Al в *системі 2* дисоціює на дві часткові дислокації Шоклі з векторами Бюргерса  $b_1 = \frac{a}{6} \langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$   
 $b_2 = \frac{a}{6} \langle \bar{2}11 \rangle$ , які, в процесі релаксації, спочатку наближаються одна до одної на відстань 6-ти міжатомних площин в напрямку  $[\bar{1}10]$  ГЦК ґратки (рис. 4.9, б), що, ймовірно, є рівноважною відстанню для цих дислокацій, а потім, зберігаючи цю відстань постійною, рухаються до границі розділу з Fe (рис. 4.9, в-г), де по черзі «розчиняються» в границі розділу.





а) – через 0,3 пс моделювання; б) – через 1,86 пс моделювання; в) – через 5,28 пс моделювання; г) – через 7,68 пс моделювання (через 1,68 пс після початку деформування системи)

Рисунок 4.9 – Поведінка *системи 2* в процесі релаксації і деформування. Зелені лінії – лінії часткових дислокацій Шоклі

При рівноважній відстані між частковими дислокаціями, згідно з [52], сила притягування між ними рівна за величиною силі відштовхування, але протилежна їй за знаком. Із цього та з рис. 4.9 можна припустити, що ядро кожної дислокації в ГЦК ґратці викликає найбільші напруження і спотворення довкола себе на відстані 3-ох атомних площин, і якщо відстань між дислокаціями перевищує 6 атомних площин в напрямку найщільнішого

пакування, то такі дислокації будуть притягуватись, а якщо відстань менша, то дислокації будуть відштовхуватись..

Утворення поблизу границі розділу фаз власних міжвузлових атомів та дислокацій в обох шарах і подальший рух цих дислокацій, спричинений реалізованою в зразках деформацією зсуву, приводить до прискореного масопереносу на границі розділу фаз, внаслідок чого поблизу границі розділу утворюється дифузійна зона (на рис. 4.2, рис. 4.4 і рис. 4.6 характерна взаємною міграцією атомів Al та Fe в товщини шарів один одного), яка в реальних кристалах забезпечує адгезію легованого шару, отриманому при імпульсній обробці (в процесі електро-іскрового легування, ультразвукової ударної обробки з перенесенням матеріалу бойка на матеріал-основу, газодинамічного напилення та ін.), з матеріалом-осною.

Розрахунок коефіцієнтів взаємної дифузії поблизу границі розділу, яка включає 6 атомних площин Fe та 6 атомних площин Al, найближчих до межі їх розділу, показав, що з часом деформування коефіцієнти взаємної дифузії падають (рис. 4.10).

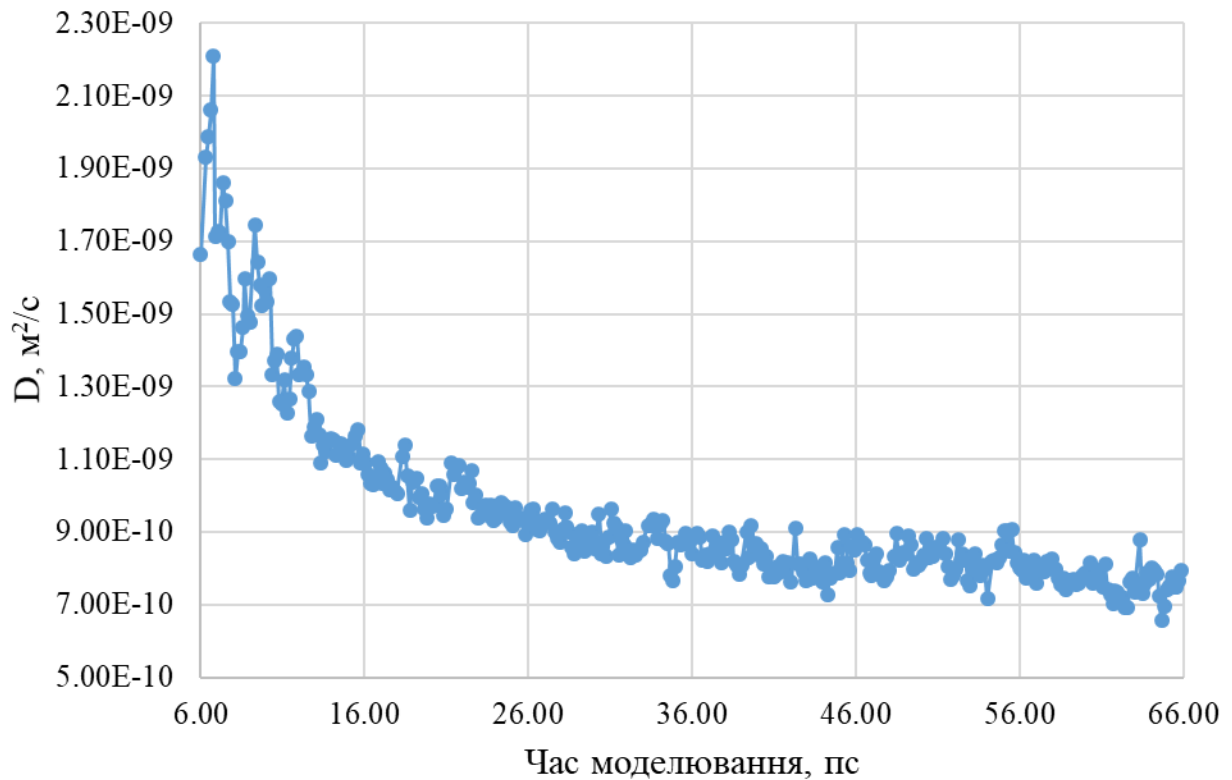


Рисунок 4.10 – Зміна коефіцієнту взаємної дифузії Al-Fe з тривалістю моделювання (початок деформації – на 6-й пс моделювання). Довірчі інтервали співрозмірні з величиною точок

Рис. 4.10 демонструє коефіцієнти дифузії, обчислені за рівнянням (2.5), в якому брались до уваги переміщення атомів лише в напрямку, перпендикулярному границі розділу, тобто в напрямку ОУ. Розраховані величини коефіцієнтів дифузії поблизу границі розділу включають як взаємну дифузію атомів Al і Fe, так і самодифузію в кожному з матеріалів в межах 6 атомних площин в напрямку ОУ.

Високі показники коефіцієнту взаємної дифузії на початку деформаційного впливу пов'язані з утворенням і рухом крайових дислокацій та перенесенням ядрами цих дислокацій утворених внаслідок імпульсного деформування міжвузлових атомів за механізмом, описаним у п. 3.2. Подальше падіння коефіцієнту взаємної дифузії пов'язане зі скупченням надмірної

кількості дислокацій поблизу границі розділу, внаслідок чого ускладнюється їх рух, і атомно-транспортні процеси протікають не так інтенсивно.

### **Висновки до розділів 3 і 4**

- Наявні дислокації у вихідному стані в матеріалах при прикладенні імпульсної деформації сприятимуть активізації процесів дифузії, навіть в умовах низьких температур. А в бездефектних монокристалічних матеріалах (наприклад, наночастинки різної форми і геометрії) для активізації деформаційно-дифузійних процесів необхідно прикласти значно вищий рівень напружень (ГПа-діапазону), щоб в структурі спочатку утворились дислокації, які сприятимуть масоперенесенню.

- На межі розділу двох матеріалів з різним типом кубічної ґратки процеси масоперенесення при імпульсному впливі протікають за рахунок утворення поблизу межі розділу дислокацій та міжвузлових атомів. При русі дислокацій МА наближаються до ядра рухомих дислокацій і далі МА дифундують по дислокаційним лініям. Таким чином, якщо лінія дислокації перпендикулярна до границі розділу, то МА з одного матеріалу по ядру дислокації рухатимуться в бік границі розділу, де потраплятимуть в область впливу ядра дислокації іншого матеріалу і продовжуватимуть свій рух по дислокаційній лінії в об'єм іншого матеріалу. За рахунок цього поблизу границі розділу утворюється перехідна зона з плавною зміною концентрації елементів. Наявність дифузійної зони в матеріалах сприяє покращенню адгезійних властивостей, і чим більша ширина цієї зони, тим краща адгезія за рахунок плавного переходу від властивостей одного матеріалу до властивостей іншого.

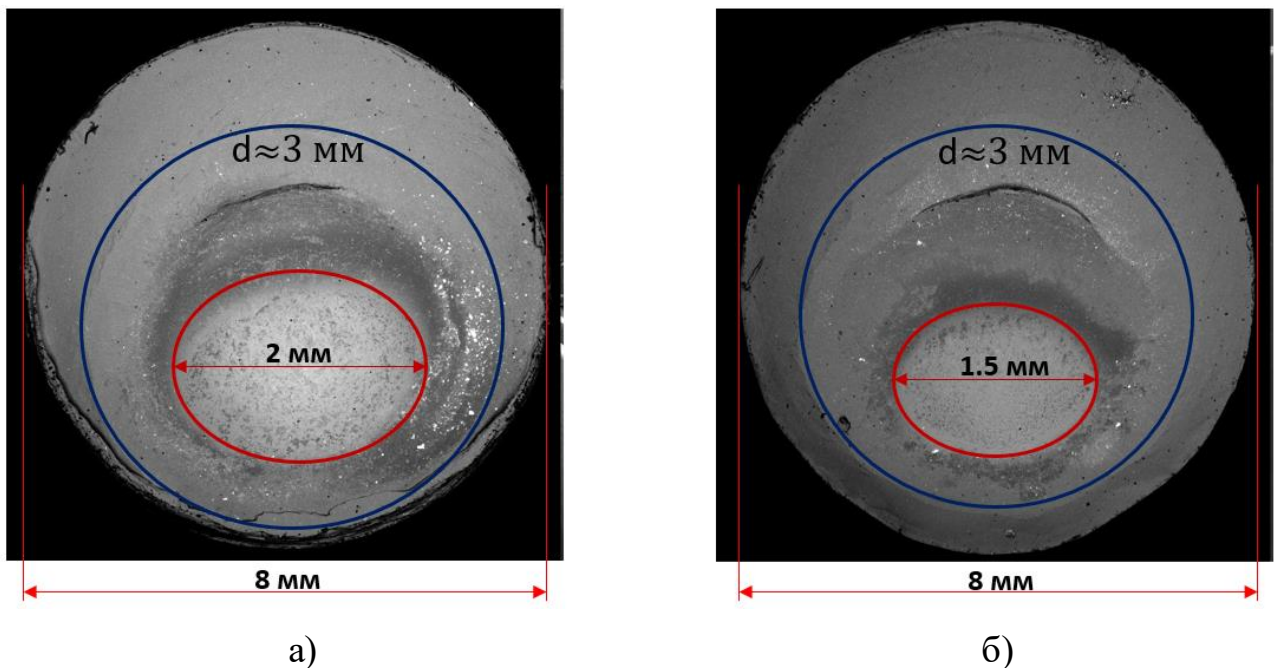
- Взаємна кристалографічна орієнтація двох матеріалів з різною кубічною ґраткою також впливає на дифузійні та деформаційні процеси на границі розділу. Якщо площини найлегшого ковзання дислокацій перпендикулярні до границі, то подрібнення структури матеріалів при малій

тривалості деформаційного впливу в моделюванні не спостерігається, на відміну від такої взаємної орієнтації кристалів, при якій площини найлегшого ковзання паралельні границі розділу. Дифузійні процеси на границі розділу найбільш інтенсивно протікають, якщо лінії наявних або утворених в матеріалі дислокацій перпендикулярні границі розділу. На основі отриманих результатів рекомендується підбирати такі режими деформаційного впливу на матеріал, при яких в матеріалі забезпечуватиметься протікання дифузійних процесів без підвищення температури, але при цьому не виникатиме подрібнення структури, що має особливо велике значення при створенні контакту між монокристалічними матеріалами, наприклад, в стінках термоядерних реакторів, де використовуються монокристали вольфраму.



## РОЗДІЛ 5 ДЕФОРМАЦІЙНО-ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ В АЛЮМІНІЄВОМУ СПЛАВІ Д16 ПРИ МЕХАНІЧНОМУ ЛЕГУВАННІ МЕТОДОМ УЛЬТРАЗВУКОВОЇ УДАРНОЇ ОБРОБКИ ЗАЛІЗНИМ БОЙКОМ

В процесі ударної обробки з ультразвуковою частотою алюмінієвого сплаву Д16 виникає часткова деформація поверхні в місці, що піддається безпосередньому впливу бойка (рис. 5.1). Тобто енергія удару і частота цих ударів достатні для того, щоб у зразку відбувалась пластична деформація.

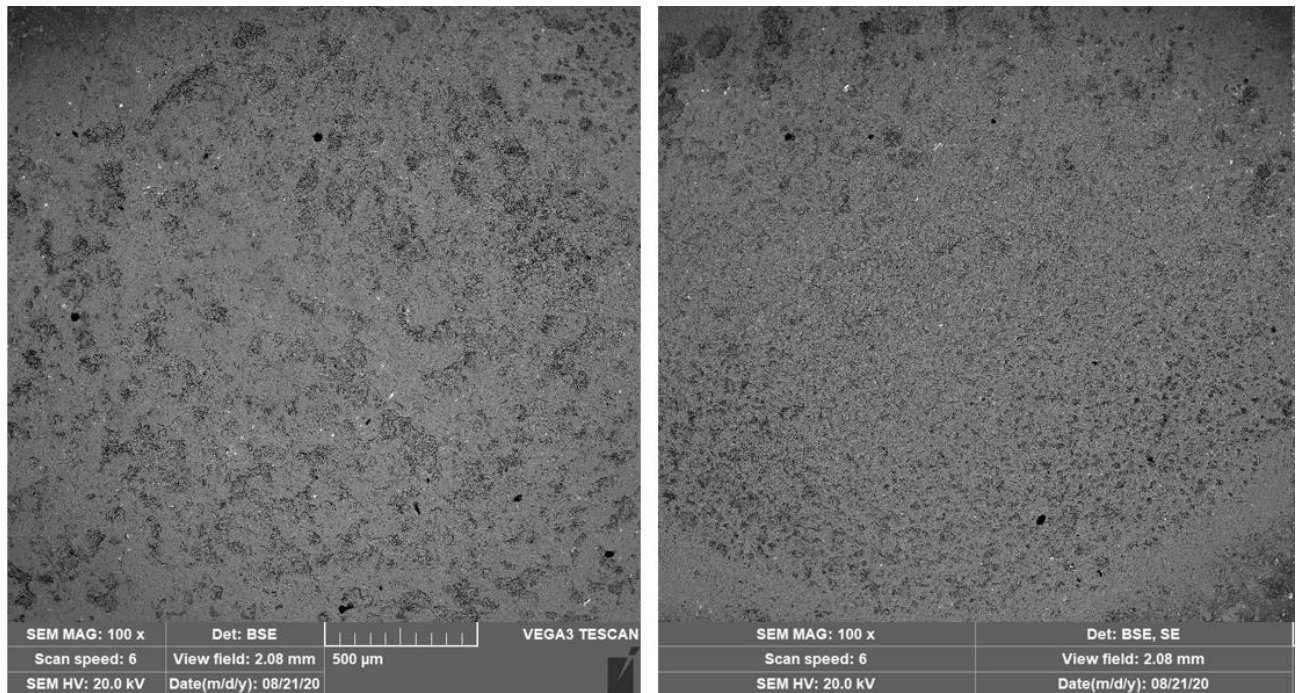


а) – після УЗУО впродовж 90 с.; б) – після УЗУО впродовж 180 с

Рисунок 5.1 – Зображення у відбитих електронах поверхні зразків сплаву Д16 після УЗУО залізним бойком

В процесі УЗУО, внаслідок інтенсивної пластичної деформації, на поверхні зразка виникають тріщини. Поверхня бойка, яка контактує з матеріалом оброблюваного зразка, також пластично деформується, внаслідок чого область контакту між оброблюваним зразком та бойком (на рис. 5.1 виділена червоним еліпсом) зменшується зі збільшенням тривалості обробки.





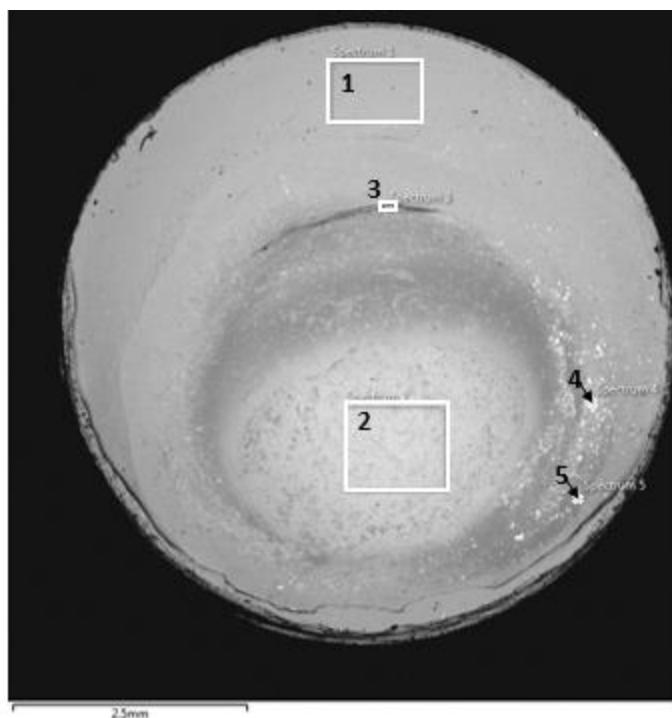
а)

б)

а) – структура поверхні після УЗУО впродовж 90 с; б) – структура поверхні після УЗУО впродовж 180 с

Рисунок 5.3 – Зміна структури поверхні сплаву Д16 в процесі ультразвукової ударної обробки бойком із армко-заліза. Вид зверху

За результатами енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, на поверхні оброблюваного матеріалу спостерігається зміна хімічного складу із застосуванням УЗУО (рис. 5.4–5.5).



Спектр	O	Mg	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Cu	Total
1	3.45	1.46	89.14	0.4	0.28	0.52	0.49	4.27	100
2	30.09	0.45	30.16	0.3		0.53	36.97	1.5	100
3	31.41	0.95	59.03	0.35		0.31	5.48	2.48	100
4	5.44	0.27	13.25	0.39	0.18	0.69	79.35	0.43	100
5	3.56		8.6	0.46		0.57	86.36	0.46	100

Рисунок 5.4 – Результати хімічного аналізу (в масових %) різних ділянок поверхні сплаву Д16 після УЗУО впродовж 90 с

Спектр 1 на рис. 5.4 відповідає області, яка не піддавалась впливу бойка, спектр 2 відповідає області, яка увесь час обробки піддавалась впливу бойка, спектр 3 відповідає області, де відбулось розтріскування поверхні оброблюваного зразка в процесі УЗУО, спектри 4 і 5 відповідають точковим світлим ділянкам на краю області впливу бойка. Ці ділянки є налипшими на поверхню зразка частинками, які, ймовірно, відкололись від залізного бойка в процесі УЗУО, що може бути пов'язано з окрихчуванням бойка внаслідок деформації та окислення, подібно як окисляється поверхня оброблюваної зони, що видно з різниці вмісту кисню в ділянках спектру 1 та спектру 2 (рис. 5.4–5.5).

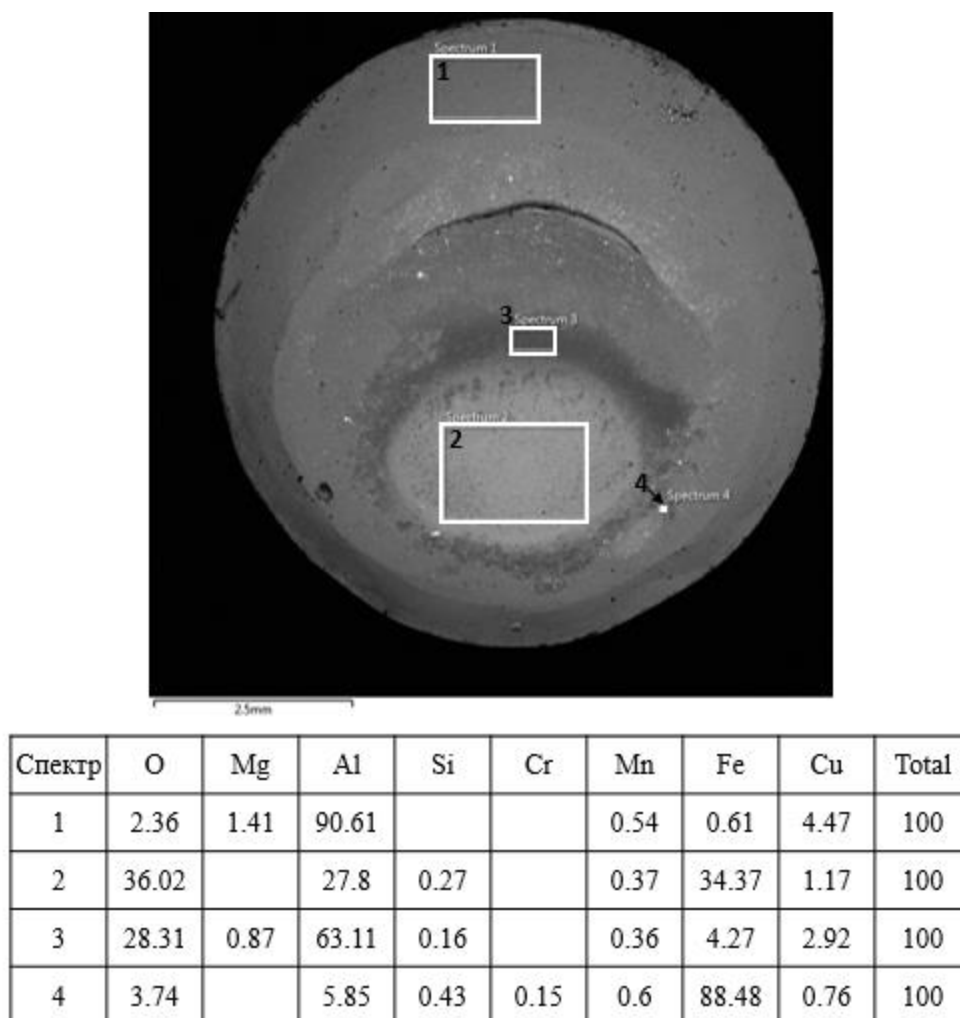


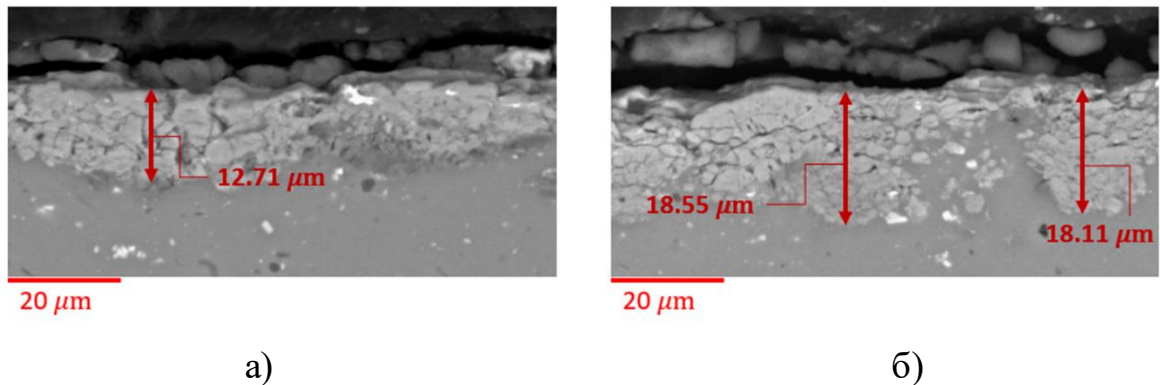
Рисунок 5.5 – Результати хімічного аналізу (в масових %) різних ділянок поверхні сплаву Д16 після УЗУО впродовж 180 с

Спектр 1 на рис. 5.5 відповідає області, яка не піддавалась впливу бойка, спектр 2 відповідає області, яка увесь час обробки піддавалась впливу бойка, спектр 3 відповідає області, яка виникла внаслідок поперечного деформування зразка під дією УЗУО (область «текучості» матеріалу-основи), спектр 4 відповідають точковій світлій ділянці на краю області впливу бойка.

Як видно з рис. 5.4 та рис. 5.5, в областях постійного впливу бойка спостерігається підвищена концентрація заліза, в той час як концентрація алюмінію на цих ділянках падає від 90% в необробленій зоні до 27 – 30 % на обробленій ділянці. Це свідчить про формування на поверхні оброблюваного сплаву Д16 легованого шару, який утворився внаслідок перенесення матеріалу

бойка на оброблюваний сплав в процесі УЗУО та його взаємодії з матеріалом-основою.

Утворений в процесі УЗУО легований шар сплаву Д16 потовщується зі збільшенням тривалості обробки, про що свідчать мікроструктури поперечного перерізу зразків (рис. 5.6).



а) – товщина легованого шару після УЗУО впродовж 90 с; б) – товщина легованого шару після УЗУО впродовж 180 с

Рисунок 5.6 – Структура поперечного перерізу шару сплаву Д16 після УЗУО залізним бойком

Відповідно до електронно-мікроскопічних зображень поперечних перерізів зразків сплаву Д16 після УЗУО залізним бойком, товщина утвореного в процесі обробки легованого залізом шару змінюється від 12,7 мкм після 90 с УЗУО до 18,1 – 18,5 мкм після 180 с УЗУО. Разом зі збільшенням товщини легованого шару, спостерігається подрібнення його структури в процесі обробки, що може бути наслідком утворення і міграції дефектів у приповерхневій області в процесі імпульсного навантаження, як і у випадку моделювання, описаного в розд. 4.

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія поперечного перерізу зразків сплаву Д16 після УЗУО залізним бойком вказує на формування дифузійної зони на межі розділу легованого шару з матеріалом-основою (рис. 5.7–5.8). Формування дифузійної зони сприятиме покращенню адгезійних



властивостей між матеріалом-основою та утвореним в процесі УЗУО легованим шаром.

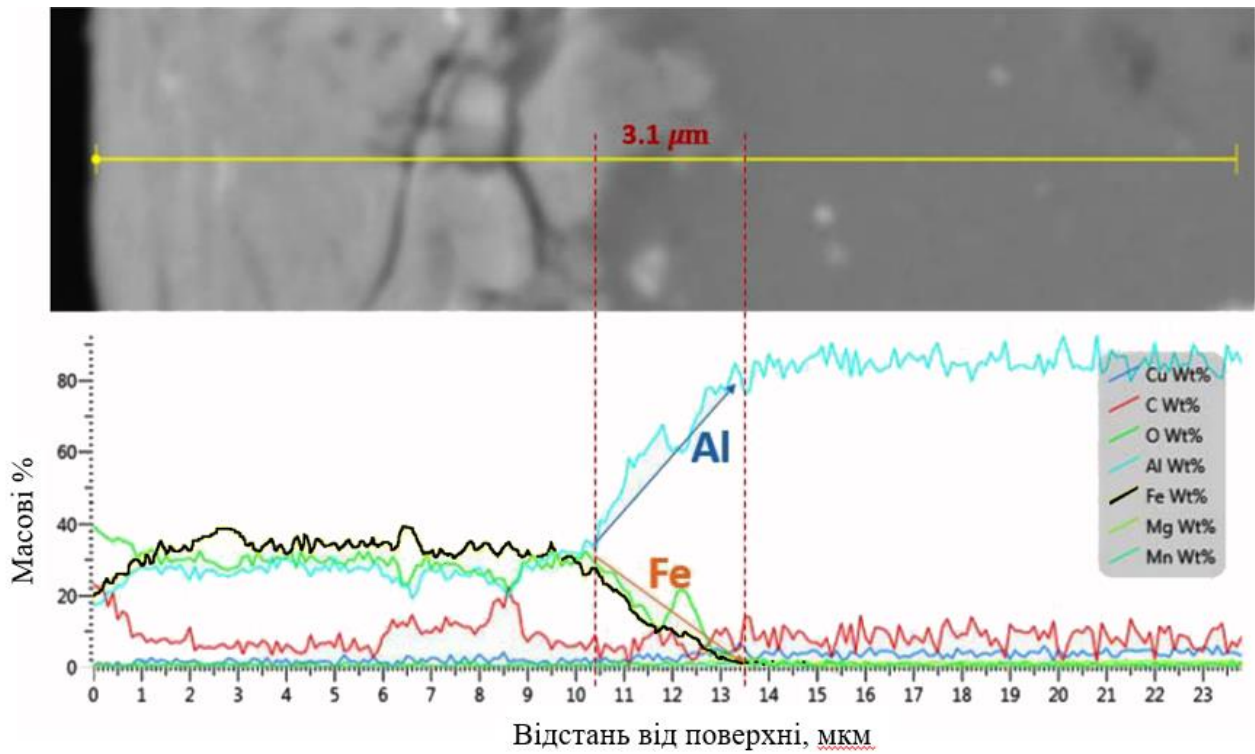


Рисунок 5.7 – Формування дифузійної зони в сплаві Д16 після УЗУО залізним бойком впродовж 90 с

Як видно з концентраційних профілів, ширина дифузійної зони змінюється від 3,1 мкм після 90 с УЗУО до 4,6 мкм після 180 с УЗУО. Дифузійна зона є перехідною областю на межі розділу легованого шару та матеріалу основи, де спостерігається різка зміна концентрації елементів – зростання кількості основного елементу оброблюваного матеріалу (Al) та зменшення кількості основного елементу матеріалу бойка (Fe).

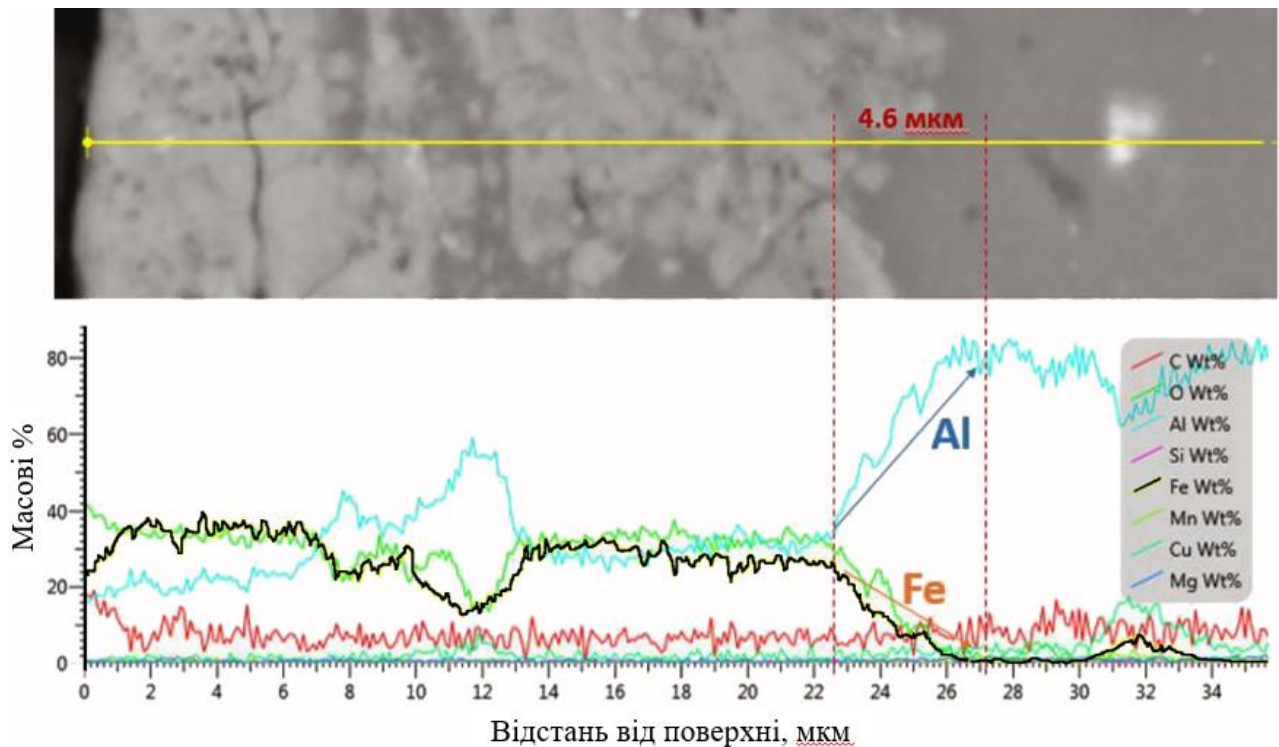


Рисунок 5.8 – Формування дифузійної зони в сплаві Д16 після УЗУО залізним бойком впродовж 180 с

В деяких частинах зразка, де структура легованого шару після 180 с УЗУО є більш дрібнозернистою, товщина дифузійної зони зростає до 7,5 мкм.

Утворений легований шар не є однорідним, а Fe утворює сегрегації в приповерхневому об'ємі алюмінієвого сплаву. Сформовані частинки легованого шару, збагачені залізом і твердіші за оброблюваний матеріал, в процесі імпульсного впливу втілюються в об'єм алюмінієвого сплаву, який є більш пластичним, внаслідок чого місцями утворюються сегрегації алюмінієвого сплаву в приповерхневій області.

За зміною ширини дифузійної зони, використовуючи рівняння (5.1), було розраховано коефіцієнти взаємної дифузії Al та Fe (рис. 5.11).

$$\Delta x = \sqrt{2D\tau} \quad (5.1)$$

де  $\Delta x$  – різниця товщин дифузійних зон;  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $\tau$  – ефективний час УЗУО.



Під ефективним часом УЗУО в рівнянні (5.1) мається на увазі тривалість обробки з урахуванням прогальності між ударами – відношення періоду повторення імпульсу ( $T_i$ ) до тривалості цього імпульсу ( $\tau_i$ ), як показано на рис. 5.9.

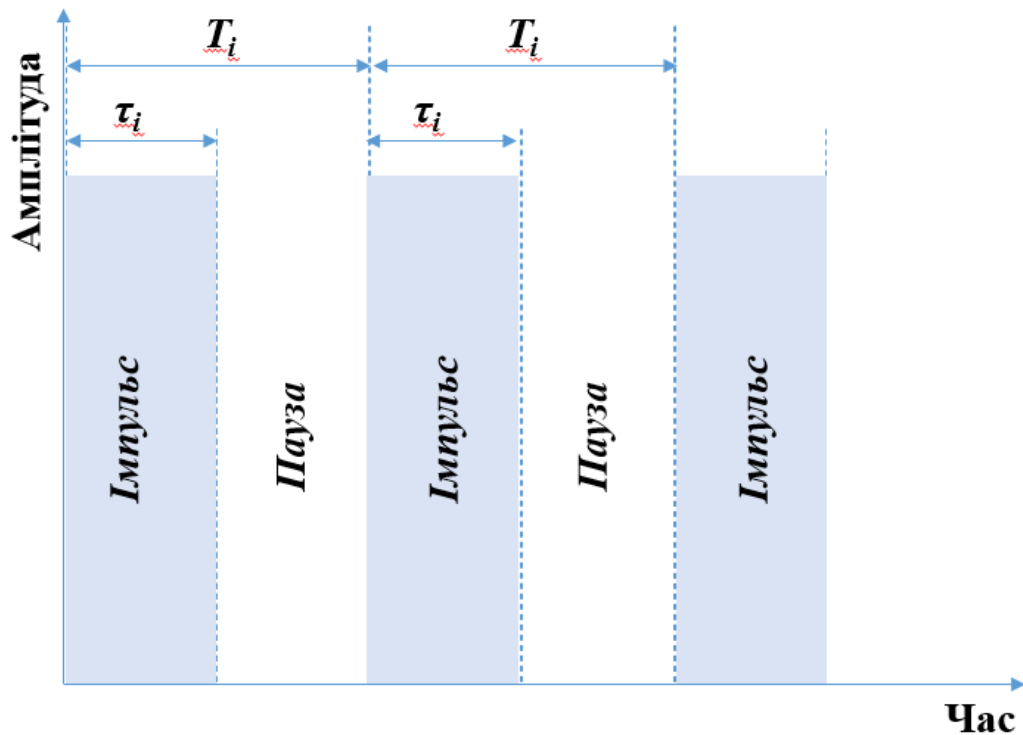


Рисунок 5.9 – Прогальність прямокутних імпульсів

Ефективна тривалість імпульсу залежить від пластичності матеріалів, які контактують, від енергії і частоти ударів. Чим більша пластичність матеріалу, тим меншою буде прогальність між імпульсами.

Розрахувати величину прогальності можна з осцилограми сили удару бойка при УЗУО (рис. 5.10), співвідносячи між собою ширину розгортки з сумарною шириною піків на половині їх висоти.

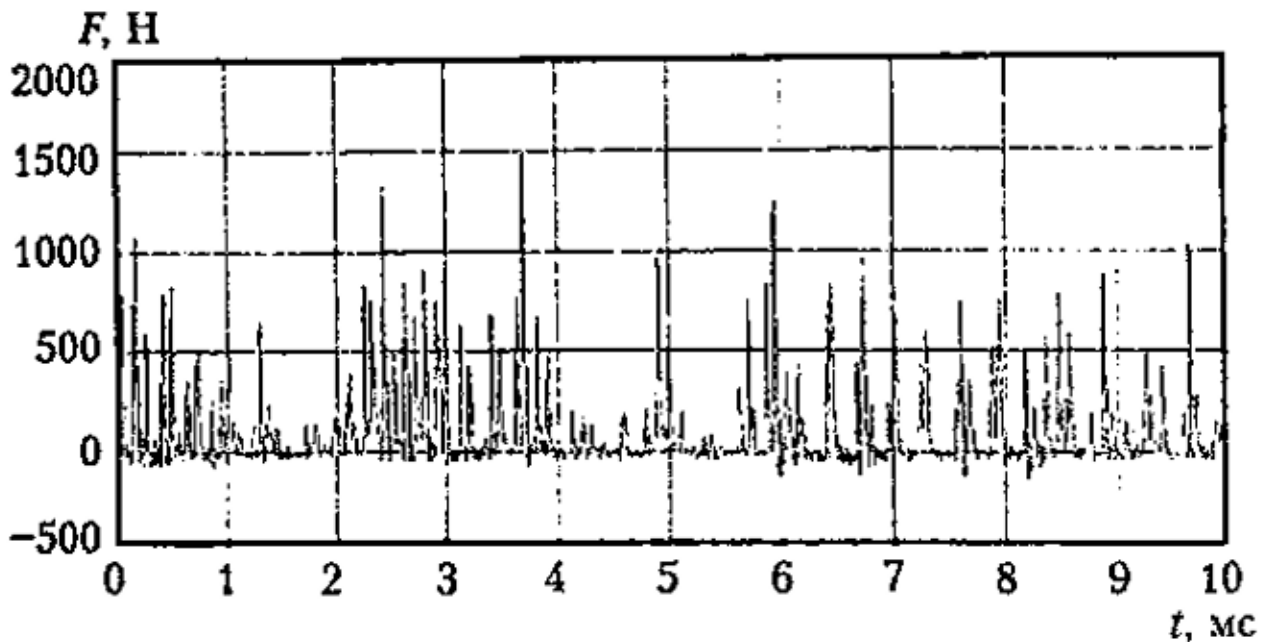


Рисунок 5.10 – Осцилограма сили удару бойка, записана з розгорткою у часі впродовж 10 мс

З рис..5.10. видно, що існує неоднорідність сили ударів, яка пов'язана з тим, що між генератором УЗ коливань і поверхнею рухається бойок зі значно меншою частотою коливань. Але в середньому можна вважати, що ширина імпульсів становить приблизно половину періоду повтору ударів або коливань бойка. Таким чином прогальність, розрахована в даному дослідженні з рівняння (2.6), становить 2, що означає, що ефективна тривалість обробки вдвічі менша за загальну тривалість УЗУО.

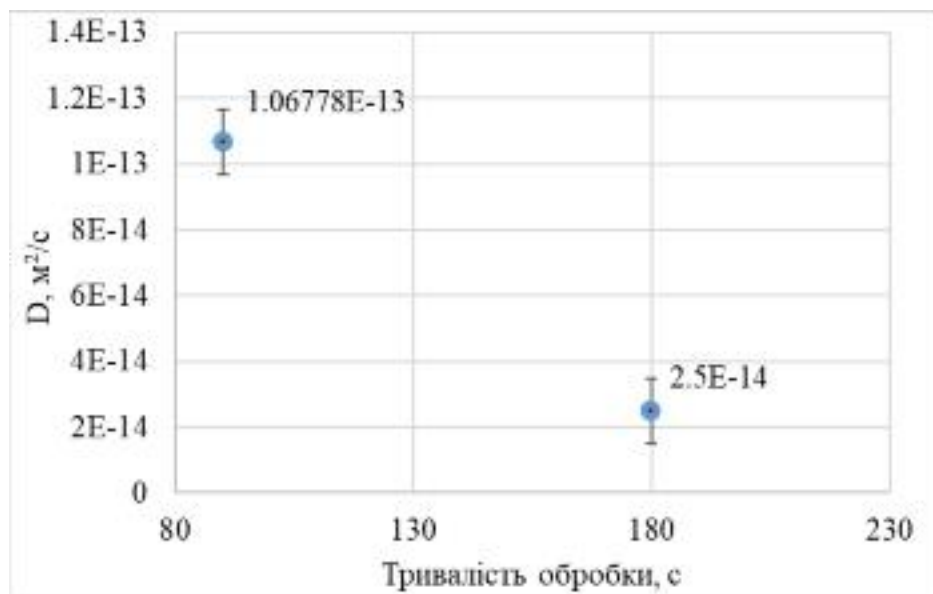


Рисунок 5.10 – Зміна коефіцієнту взаємної дифузії Al та Fe зі збільшенням тривалості УЗУО

Як видно з рис. 5.11, зі зростанням тривалості обробки коефіцієнт дифузії зменшується. Наведені на рис. 5.11 величини коефіцієнта дифузії отримані шляхом розрахунків з рівняння (5.1) на основі попередньо отриманих експериментальних даних ширини дифузійних зон при різних тривалості УЗУО (показані червоними пунктирними лініями на рис. 5.7–5.8).

Зменшення коефіцієнту взаємної дифузії зі збільшенням тривалості обробки може свідчити про зростання кількості дислокацій поблизу границі розділу легованого шару і основи сплаву Д16, внаслідок чого їх рухливість погіршується і атомно-транспортні процеси на границі розділу сповільнюються. Отримані експериментальні дані підтверджують результати, описані в розд. 4 даної роботи, де, при зростанні кількості дислокацій на границі розділу Al-Fe та досягненні певної величини їх концентрації, атомно-транспортні процеси крізь границю розділу сповільнюються, а натомість ініціюються структурні зміни в товщинах матеріалів.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Срібні нанотрубки та нанострижні з діаметром до 4 нм проявляють стабільність структури в інтервалі температур 0 К – 450 К, а нанострижні з діаметром від 7 нм до 30 нм стабільні до температури 950 К за умови, що вісь цих наночастинок співпадає з напрямком [110] ГЦК ґратки, що є напрямком найщільнішого пакування.

2. В наночастинках з ГЦК ґраткою процеси пластичної деформації супроводжуються появою і рухом часткових дислокацій Шоклі, на відміну від макроскопічних зразків, де процеси деформації супроводжуються рухом уже наявних дислокацій та появою нових повних дислокацій, які можуть розщеплюватись на часткові дислокації Шоклі.

3. Модулі пружності срібних наночастинок становлять 111 ГПа та 101 ГПа для нанотрубки та нанострижня відповідно, що на 25-30 % перевищує модуль пружності для макроскопічних зразків срібла, що може бути наслідком виникнення на поверхні наночастинок стискаючих напружень, які протидіють прикладеній деформації розтягу.

4. Коефіцієнт лінійного теплового розширення срібних наночастинок зменшується з підвищенням температури, що, ймовірно, пов'язано з наявністю великої кількості некомпенсованих зв'язків в атомів поверхні, враховуючи, що частка поверхневих атомів по відношенню до кількості атомів в об'ємі наночастинок різного діаметру становить від 5 до 63%.

5. З'ясовано атомний механізм аномального масоперенесення в ОЦК ґратці заліза внаслідок імпульсної деформації зі швидкістю  $10^8 \text{ c}^{-1}$ . Він полягає в тому, що поля напружень рухомих крайових дислокацій взаємодіють з полями напружень навколо міжвузлових атомів, що приводить до руху МА в бік ядра дислокації, і в подальшому така дислокація продовжує свій рух з наявним міжвузловим атомом у її ядрі.

6. Молекулярно-динамічні дослідження поведінки атомів на межі розділу фаз між ГЦК-структурою Al та ОЦК-структурою Fe при ударній

деформації показали, що межа розділу фаз є джерелом утворення дислокацій в обох матеріалах, що приводить до взаємної міграції атомів через границю розділу і може сприяти прискореному масопереносу при ударній обробці в оброблюваному зразку на додаток до утворення великої кількості вакансій на межі розділу фаз у реальних кристалах.

7. УЗУО сплаву Д16 бойком із армко-заліза приводить до формування легованого шару в приповерхневій області оброблюваного зразка, товщина якого зростає від 12.7 мкм, при тривалості обробки 90 с, до 18.5 мкм, при тривалості обробки 180 с.

8. Зі збільшенням тривалості УЗУО структура приповерхневого легованого шару стає більш дисперговою – зменшуються розміри кристалітів, які утворюють легований шар, що є наслідком утворення та руху дефектів у даній області.

9. В процесі УЗУО в області зразка, що прилягає до легованого шару, формується дифузійна зона, яка становить 3.1 мкм при 90 с обробки та 4.6 мкм при 180 с обробки, що є бажаним для кращої адгезії легованого шару з матеріалом основи.

## ДОДАТОК А

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Filatov, O., Soldatenko, S. & **Soldatenko, O.** The determination of temperature stability of silver nanotubes by the molecular dynamics simulation. *Appl Nanosci* **9**, 853–857 (2019). <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0770-4>. (Q2, індексується базою даних Scopus).
2. Filatov, O., **Soldatenko, O.** Size dependence of thermal expansion of silver nanowires. *Appl Nanosci* **10**, 4827–4830 (2020). <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01487-8>. (Q2, індексується базою даних Scopus).
3. O. V. Filatov and **O. M. Soldatenko**, Influence of Glide Dislocation Motion on Self-Diffusion in b.c.c. Fe. A Molecular Dynamics Study, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 1–9 (2020). <https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0001>. (Q3, індексується базою даних Scopus).
4. **O. M. Soldatenko**, O. V. Filatov, B. M. Mordyuk, and S. M. Soldatenko, Mechanism of Diffusion-Zone Formation at the Al–Fe Phase Interface under Impact Loading Conditions, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **45**, No. 1: 65–73 (2023). <https://doi.org/10.15407/mfint.45.01.0065>. (Q3, індексується базою даних Scopus).
5. Спосіб одержання прецизійного наноматеріалу на основі срібних нанострижнів зі сталим температурним коефіцієнтом розширення / Філатов О. В., Погорелов О. Є., **Солдатенко О. М.** / Патент на винахід № 127523 від 20.09.2023.
6. The influence of nanoparticles size on the coefficient of linear thermal expansion / **Soldatenko O. M.**, Soldatenko S. M., Filatov O. V. / 12th International Students, Postgraduates and Young Scientists Conference “Perspective technologies on the base of advanced physical materials science research and computer materials design”, pp. 141-142. – 18-19 April, 2019, Kyiv, Ukraine.

7. The influence of glide dislocation motion on the self-diffusion in bcc Fe. A molecular dynamics study / Filatov O.V., **Soldatenko O.M.** / International conference “Functional materials for innovative energy”, p.74. – 13-15 May, 2019, Kyiv, Ukraine.
8. The influence of the nanoparticles size on the coefficient of linear thermal expansion of Ag / Filatov O.V., Soldatenko **O.M.**, Soldatenko S.M. / 7<sup>th</sup> International conference “Nanotechnologies and nanomaterials” NANO-2019, p. 590. – 27-30 August, 2019, Lviv, Ukraine.
9. Size influence of silver nanoparticles on the coefficient of Ag linear thermal expansion / Filatov O.V., **Soldatenko O.M.**, Soldatenko S.M. / X Internantional Scientific Conference “Functional Basis of Nanoelectronics”, pp. 99-101. – 16-21 September, 2019, Odesa, Ukraine.
10. Mechanical properties of silver nanotubes and nanowires / Filatov O.V., **Soldatenko O.M.** / International conference “Functional materials for innovative energy”, p. 31. – 9-11 Jun, 2020, Kyiv, Ukraine.
11. Формування дифузійної зони в стопі Д16 в процесі ультразвукової ударної обробки залізним бойком / **О. М. Солдатенко**, О. В. Філатов, Б. М. Мордюк / «Сучасні проблеми фізики металів і металічних систем», с. 104. --25-27 травня, 2021, Київ, Україна.
12. Dislocation-enhanced diffusion in cubic metals at nanoscale level / **Soldatenko O.M.**, Filatov O.V. / 9<sup>th</sup> International conference “Nanotechnologies and nanomaterials” NANO-2021, p. 309. – 25-27 August, 2021, Lviv, Ukraine.
13. Срібні нанострижні як основа монокомпонентного матеріалу з прецизійними властивостями / **О.М. Солдатенко**, О.В. Філатов / IV Всеукраїнська конференція молодих вчених "Сучасне матеріалознавство. Матеріали та технології. СММТ-2023", с. 10. - 5-6 жовтня, 2023, Київ, Україна.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Lee, June Gunn. *Computational Materials Science: An Introduction*. London, New York, CRC Press, 2017.
2. Goel, S., et al. *Horizons of modern molecular dynamics simulation in digitalised solid freeform fabrication with advanced materials*. Materials Today Chemistry, 2020, DOI: 10.1016/j.mtchem.2020.100356.
3. Medasani, B., Park, Y. H., Vasiliev, I. *Theoretical study of the surface energy, stress, and lattice contraction of silver nanoparticles*. Physical review, vol. 75, 2007.
4. Garzel, G., Janczak-Rusch, J., Zabdyr, L. *Reassessment of the Ag-Cu phase diagram for nanosystems including particle size and shape effect*. Calphad, vol. 36, 2012, pp. 52-56.
5. Zeng, Q., Jiang, X., Yu, A., Lu, G. *Growth mechanism of silver nanoparticles: a molecular dynamics study*. Nanotechnology, vol. 18, 2007.
6. Dolbin, A. V., Esel'son, V. B., Gavrilko, V. G., et al. *Radial thermal expansion of single-walled carbon nanotube bundles at low temperatures*. Fiz. Nizk. Temp., vol. 34(8), 2008, pp. 860-862.
7. Yosida, Y. *High-temperature shrinkage of single-walled carbon nanotube bundles up to 1600 K*. Journal of Applied Physics, vol. 87(7), 2000, pp. 3338–3341.
8. Ruoff, R. S., Lorents, D. C. *Mechanical and thermal properties of carbon nanotubes*. Carbon, vol. 33(7), 1995, pp. 925–930.
9. Лариков, Л. Н. *Тепловые свойства металлов и сплавов: Справочник*. Киев: Наукова думка, 1985.
10. Liu, J., Maynard-Casely, H. E., Brand, H. E., & Sharma, N. *Sc<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> Exhibits Zero Thermal Expansion between 4 and 1400 K*. Chemistry of Materials, vol. 33(10), 2021, pp. 3823–3831.
11. Sun, L., Sneller, A., & Kwon, P. *ZrW<sub>2</sub>O<sub>8</sub>-containing composites with near-zero coefficient of thermal expansion fabricated by various methods*:



*Comparison and optimization*. Composites Science and Technology, vol. 68(15-16), 2008, pp. 3425–3430.

12. Filatov, O., and Soldatenko, O. *Size dependence of thermal expansion of silver nanowires*. Appl. Nanosci., vol. 10(12), 2020, pp. 4827-4830. doi:10.1007/s13204-020-01487-8.

13. Gavriljuk, V., Nadutov, V. *Hyperfine structure and properties of new invar alloy FeNiC at low temperatures*. Cryogenics, vol. 34, 1994, pp. 485–488. doi:10.1016/s0011-2275(05)80112-2.

14. Nadutov, V. M., Kosintsev, S. G., Svystunov, Y. O., et al. *Anti-Invar properties and magnetic order in fcc Fe–Ni–C alloy*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 323(22), 2011, pp. 2786–2791. doi:10.1016/j.jmmm.2011.05.053.

15. Vasiliev, M. A. *Surface effects of ordering in binary alloys*. Journal of Physics D: Applied Physics, vol. 30(22), 1997, pp. 3037–3070. doi:10.1088/0022-3727/30/22/002.

16. Kotrechko, S., Filatov, O., & Ovsjannikov, O. *Peculiarities of Plastic Deformation and Failure of Nanoparticles of B.C.C. Transition Metals*. Materials Science Forum, vol. 567-568, 2007, pp. 65–68. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.567-568.65.

17. Filatov, O., Soldatenko, S., & Soldatenko, O. *The determination of temperature stability of silver nanotubes by the molecular dynamics simulation*. Appl Nanosci, vol. 9(5), 2018, pp. 853–857. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0770-4>

18. Xu, X. J., Fei, G. T., Yu, W. H., et al. *In situ x-ray diffraction study of the size dependent thermal expansion of silver nanowires*. Appl. Phys. Lett., vol. 89(18), 2006, p. 181914.

19. Kotrechko, S.A., Filatov, A.V., Ovsjannikov A.V., et al. *Molecular dynamics simulation of deformation and failure of nanocrystals of bcc metals*. Theoretical and Applied Fracture Mechanics 45 (2006) 92–99. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2006.02.002>

20. Boyer, H. E. *Atlas of Stress-Strain Curves*. ASM Int., 1987.

21. Agrait, N., Rubio G., Vieira S. *Plastic Deformation of Nanometer-Scale Gold Connective Necks*. Phys. Rev. Lett. 1995, 74, 3995. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.3995>.
22. Marszalek, P. E., et al. *Atomic force microscopy captures quantized plastic deformation in gold nanowires*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2000, 97, 6282.
23. Stalder, A., Durig, U. J. *Study of plastic flow in ultrasmall Au contacts*. Vac. Sci. Technol. B 1996, 14, 1259. <https://doi.org/10.1116/1.588527>.
24. Leach, A., McDowell, M., Gall, K. *Deformation of Top-Down and Bottom-Up Silver Nanowires*. Advanced Functional Materials, vol. 17, 2007, pp. 43–53.
25. Wu, B., Heidelberg, A., Bolland, J. *Microstructure-Hardened Silver Nanowires*. Nano Letters, vol. 6, 2006, pp. 468–472.
26. Yang, L., et al. *Solution-Processed Flexible Polymer Solar Cells with Silver Nanowire Electrodes*. ACS Applied Materials & Interfaces, vol. 3, no. 10, 2011, pp. 4075–4084. DOI: 10.1021/am2009585.
27. Chen, C-C., et al. *Visibly transparent polymer solar cells produced by solution processing*. ACS Nano, vol. 6, 2012, pp. 7185–90.
28. Celle, C., et al. *Highly flexible transparent film heaters based on random networks of silver nanowires*. Nano Research, vol. 5, no. 6, 2012, pp. 427–433. DOI: 10.1007/s12274-012-0225-2.
29. Kim, T., et al. *Uniformly Interconnected Silver-Nanowire Networks for Transparent Film Heaters*. Advanced Functional Materials, vol. 23, no. 10, 2012, pp. 1250–1255. DOI: 10.1002/adfm.201202013.
30. Li, L., et al. *Efficient Flexible Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes Based on Silver Nanowire-Polymer Composite Electrode*. Advanced Materials, vol. 23, no. 46, 2011, pp. 5563–5567. DOI: 10.1002/adma.20110318.
31. Yu, Z., et al. *Highly Flexible Silver Nanowire Electrodes for Shape-Memory Polymer Light-Emitting Diodes*. Advanced Materials, vol. 23, no. 5, 2010, pp. 664–668. DOI: 10.1002/adma.201003398.

32. Mayousse, C., et al. *Improvements in purification of silver nanowires by decantation and fabrication of flexible transparent electrodes. Application to capacitive touch sensors*. Nanotechnology, vol. 24, no. 21, 2013, 215501. DOI: 10.1088/0957-4484/24/21/215501.
33. Hu, W., et al. *Elastomeric transparent capacitive sensors based on an interpenetrating composite of silver nanowires and polyurethane*. Applied Physics Letters, vol. 102, no. 8, 2013, 083303. DOI: 10.1063/1.4794143.
34. Langley, D., et al. *Flexible transparent conductive materials based on silver nanowire networks: a review*. Nanotechnology, vol. 24, no. 45, 2013, 452001. DOI: 10.1088/0957-4484/24/45/452001.
35. Zhang, P., et al. *Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications*. Materials Science and Engineering: B, vol. 223, 2017, pp. 1–23. DOI: 10.1016/j.mseb.2017.05.002.
36. Park, J., Oh, S., Jo, B. *Fabrication of silver nanotubes using functionalized silica rod as templates*. Materials Chemistry and Physics, vol. 87, 2004, pp. 301-310.
37. Shima, Y., Ishikawa, Y., Nitta, H., et al. *Self-Diffusion along Dislocations in Ultra High Purity Iron* Mater Trans., 43: 2 (2002). <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.173>.
38. Filatov, O., Pogorelov, A., Kropachev, D., Dmitrichenko, O. *Dislocation Mass-Transfer and Electrical Phenomena in Metals under Pulsed Laser Influence*. Defect and Diffusion Forum, 363 (2015). <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.363.173>.
39. Hertsryken, D. S., Mazanko, V. F., Fal'chenko, V. M. *Impul'snaya obrabotka i massoperenos v metallakh pri nizkikh temperaturakh [Pulsed processing and mass transfer in metals at low temperatures]*. Kyiv, 1991. (in Russian).
40. Kropachev, D. A., Pogorelov, A. E., Filatov, A. V. *Vliyanie podvizhnosti kraevykh dislokatsiy na massoperenos v GTsK-kristalle [The influence of moving dislocations on mass transfer in FCC crystal]*. Metallofizika i noveishie tekhnologii, vol. 35(6), 2013, pp. 793-805. (in Russian).

41. Zepeda-Ruiz, L. A., Rottler, J., Wirth, B. D., Car, R., Srolovitz, D. J. *Self-interstitial transport in vanadium*. Acta Mater., 53 (2005)." doi:10.1016/j.actamat.2005.01.010.
42. Filatov, O. V. *Obrazovanie mezhuzel'nykh atomov v metallakh v usloviyakh impul'snogo szhatiya [The formation of interstitial atoms in metals under pulse compression]*. Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, vol. 9, 2004, pp. 80-82. (in Russian).
43. Tapasa, K., Osetsky, Yu. N., Bacon, D. J. *Computer simulation of interaction of an edge dislocation with a carbon interstitial in  $\alpha$ -iron and effects on glide*. Acta Mater., 55 (2007)." doi:10.1016/j.actamat.2006.08.015.
44. Picu, R. C., & Zhang, D. *Atomistic study of pipe diffusion in Al–Mg alloys*. Acta Materialia, vol. 52(1), 2004, pp. 161–171. doi:10.1016/j.actamat.2003.09.002.
45. Zhang, X., & Lu, G. *Calculation of fast pipe diffusion along a dislocation stacking fault ribbon*. Physical Review B, vol. 82(1), 2010. doi:10.1103/physrevb.82.012101.
46. Purja Pun, G. P., & Mishin, Y. *A molecular dynamics study of self-diffusion in the cores of screw and edge dislocations in aluminum*. Acta Materialia, vol. 57(18), 2009, pp. 5531–5542. doi:10.1016/j.actamat.2009.07.048.
47. Vasylyev, M. A., Mordyuk, B. M., Sidorenko, S. I., et al. *Features of Deformation, Hardening and Mass Transfer After Ultrasonic Impact Surface Treatment of an Aluminium Alloy D16 by Various Strikers*. Metallofiz. Noveishie Tekhnol., vol. 39, No. 8, 2017, pp. 1097–1117. (in Ukrainian) doi: 10.15407/mfint.39.08.1097.
48. Vasylyev, M. A., Mordyuk, B. N., Sidorenko, S. I., et al. *Corrosion of 2024 alloy after ultrasonic impact cladding with iron*. Surface Engineering, vol. 34(4), 2018, pp. 324-329. doi: 10.1080/02670844.2017.1334377.
49. Heinz, A., et al. *Recent development in aluminium alloys for aerospace applications*. Materials Science and Engineering: A, vol. 280, no. 1, 2000, pp. 102–107. DOI: 10.1016/s0921-5093(99)00674-7.

50. Nakai, M., T. Eto. *New aspect of development of high strength aluminum alloys for aerospace applications*. Materials Science and Engineering: A, vol. 285, no. 1-2, 2000, pp. 62–68. DOI: 10.1016/s0921-5093(00)00667-5.
51. Williams, P. L., Mishin, Y., Hamilton, J. C. *An embedded-atom potential for the Cu-Ag system*. Modelling Simul. Mater. Sci., vol. 14, 2006, pp. 817–833.
52. Hirth, J., Lothe, J. *Theory of Dislocations*. Krieger Publishing Company, 1982.
53. Новиков, И. И. *Дефекты кристаллического строения металлов: Учебное пособие для вузов*. М.: Металлургия, 1983.
54. Пуарье, Ж. П. *Ползучесть кристаллов. Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах*. Мир, 1988.
55. Mendelev, M. I., Srolovitz, D. J., Ackland, G. J., & Han, S. *Effect of Fe segregation on the migration of a non-symmetric  $\Sigma 5$  tilt grain boundary in Al* J. Mater. Res., 20, 208-218 (2005). <https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0024>.
56. Jette, E. R., & Foote, F. *Precision Determination of Lattice Constants*. J. Chem. Phys., 3, 605 (1935). <https://doi.org/10.1063/1.1749562>.
57. *Scanning electron microscopy with EDX*. [Online] <https://www.gems-inclusions.com/inclusions-studies/analytical-methods/sem-eds-wds-analysis/>.
58. Філатов, О.В., О.Є. Погорелов, and О.М. Солдатенко. *Способ одержання прецизійного наноматеріалу на основі срібних нанострижнів зі сталим температурним коефіцієнтом розширення*. Патент на винахід №127523 від 20.09.2023.
59. Filatov, O.V., and O.M. Soldatenko. *Influence of Glide Dislocation Motion on Self-Diffusion in b.c.c. Fe. A Molecular Dynamics Study*. Metallofiz. Noveishie Tekhnol., vol. 42, no. 1, 2020, pp. 1–9. DOI: 10.15407/mfint.42.01.0001.
60. Masanko, V. F., Filatov, O. V., Vorona, S. P. *Pereraspredelenie atomov v ob"eme metalla v usloviyakh impul'snogo vozdeystviya [Redistribution of the atoms in metal bulk under pulse treatment]*. Metallofizika i noveishie tekhnologii, vol. 17(9), 1995, pp. 74-76. (in Russian).

61. Filatov, O. V. *Mihratsiya atomiv pry udarniy deformatsiyi ideal'nykh metalevykh krystaliv [Migration of atoms under shock deformation of ideal metal crystals]*. Thesis, G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 2005. (in Ukrainian).
62. Сидоренко, С. І., О. В. Філатов, and С. М. Волошко. *Аномальне масоперенесення. Закономірності та механізми: Навчальний посібник для студентів технічних спеціальностей вищих навчальних закладів*. Політехніка, 2008.
63. Soldatenko, O. M., et al. *Mechanism of diffusion zone formation on the phase interface Al-Fe under impact loading conditions*. *Metallfiz. Noveishie Tekhnol.*, vol. 45, 2023. DOI: 10.15407/mfint.45.01.0065.