



Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta aplikovaných věd
Katedra fyziky

Diplomová práce

Simulace deformace a studium dislokační struktury v FCC krystalu

Plzeň, 2021

Bc. Anna Benediktová

vedoucí práce: Doc. RNDr. Dagmar Jandová, Ph.D.
odborný konzultant: Ing. Jan Očenášek, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a výhradně s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

V Plzni dne 26. 5. 2021

Bc. Anna Benediktová

Poděkování

Děkuji doc. RNDr. Dagmar Jandové, Ph.D. za ochotu a cenné rady a především za čas, který věnovala vedení mé diplomové práce, Ing. Janu Očenáškov, Ph.D. za přínosné odborné konzultace a celé svojí rodině za podporu během studia.

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá studiem plastické deformace FCC krystalu na submikroskopické úrovni. Byla simulována 5% deformace hliníku, nelegované oceli a Cantorovy slitiny pomocí molekulární dynamiky v programu LAMMPS a transmisním elektronovým mikroskopem (TEM) byla pozorována a analyzována dislokační struktura chrómmanganové oceli a Cantorovy slitiny. V simulacích i v TEM bylo shodně vyhodnoceno, že deformace se uskutečňuje výhradně skluzem dislokací, byly nalezeny shodné typy dislokací, interakce mezi nimi a tvar dislokačních čar.

Klíčová slova: transmisní elektronová mikroskopie, molekulární dynamika, FCC krystal, chrómmanganová ocel, Cantorova slitina, vysokoentropická slitina.

Abstract

This diploma thesis deals with the study of plastic deformation of the FCC crystal at the submicroscopic level. The 5% deformation of aluminium, unalloyed steel and Cantor alloy was simulated using molecular dynamics in the LAMMPS software, and the dislocation structures of chromium-manganese steel and Cantor alloy were observed and analyzed using the transmission electron microscopy (TEM). In both the simulations and the TEM, it was evaluated that the deformation carried out only by sliding of dislocations, and the same types of dislocations, interactions between them and the shape of dislocation lines were found.

Keywords: Transmission electron microscopy, molecular dynamics, FCC crystal, chromium manganese steel, Cantor alloy, high entropy alloy.

Obsah

Úvod	1
1 Mechanismy plast. deformace FCC kryst.	2
1.1 Dislokace a jejich vliv na plastickou deformaci	2
1.2 Plošné poruchy a jejich vliv na plastickou deformaci	9
2 Modelování plastické deformace	14
2.1 Molekulární dynamika	14
2.2 Empirické potenciály	16
2.3 Viriální síly	19
2.4 Nosého–Hooverův termostat	21
3 Pozorování krystalových poruch TEM	23
3.1 Konstrukce transmisního elektronového mikroskopu	23
3.2 Vznik obrazu v TEM	26
3.3 Amplituda rozptýlené vlny	28
3.4 Kontrast na krystalových poruchách	30
4 Experimentální část	35
4.1 Cíle diplomové práce	35
4.2 Experimentální program	35
4.3 Charakteristika experimentálního materiálu	36
4.4 Simulace v programu LAMMPS	37
4.5 Pozorování dislokační struktury TEM	54
5 Diskuze	71
Závěr	74
Literatura	75

Úvod

Kovové polykrystalické materiály s FCC strukturou jsou hojně využívány v mnoha technických oborech pro své typické mechanické vlastnosti, jako je vysoká pevnost kombinovaná s dobrou tvárností a houževnatostí až do nízkých teplot. Lze je ještě vylepšit vhodným legováním a termomechanickým zpracováním. Příčinou mnoha těchto užitečných vlastností je specifické chování dislokací v FCC krystalu při působení vnějšího napětí.

Tato diplomová práce je zaměřena na studium dislokační struktury v materiálech tohoto typu při deformaci tahem nebo tlakem a na numerické simulace této deformace v programu LAMMPS. Budou pozorovány vzorky dvou polykrystalických jednofázových FCC materiálů, a to chrommanganové oceli P900 a v současnosti pro své vynikající mechanické vlastnosti intenzivně studované vysokoentropické Cantorovy slitiny (high entropy alloy), které se od sebe zásadně liší svojí substrukturou.

Práce je členěna do pěti kapitol. V první kapitole jsou popsány obecné mechanismy plastické deformace se zaměřením na deformační procesy v FCC polykrystalu v mikroskopickém a submikroskopickém měřítku. Druhá kapitola shrnuje principy metod numerických simulací plastické deformace využitých v této práci a třetí kapitola je věnována popisu transmisního elektronového mikroskopu a jeho využití pro pozorování krystalových poruch úzce souvisejících s plastickou deformací. Ve čtvrté kapitole jsou představeny experimentální výsledky, a to jak z pozorování vzorků polykrystalických FCC materiálů při různých stupních deformace, tak z numerických simulací deformace v tahu nebo tlaku. V páté kapitole jsou pak shrnuty a diskutovány obdržené výsledky.

Kapitola 1

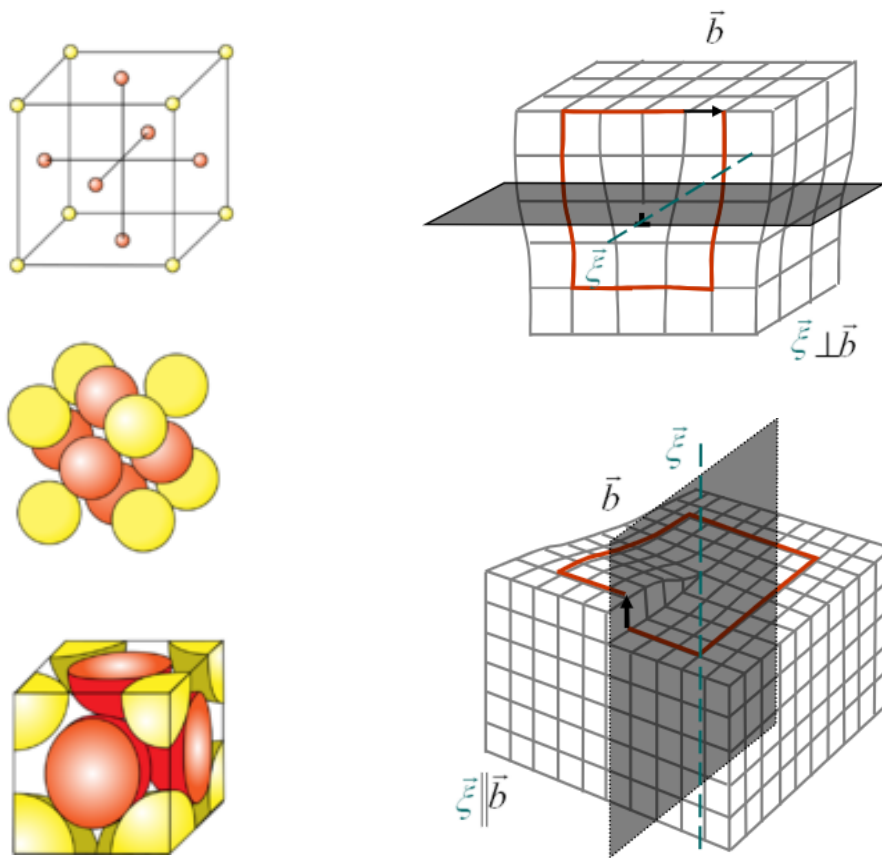
Mechanismy plastické deformace FCC krystalu

1.1 Dislokace a jejich vliv na plastickou deformaci

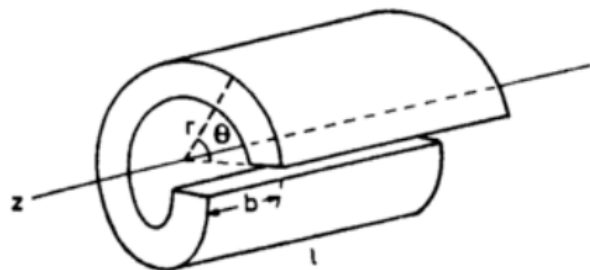
Mechanické vlastnosti polykrystalických kovových materiálů jsou dané jejich strukturou a prostředím, které na tuto strukturu může působit. Struktura závisí především na chemickém složení a tepelně-mechanickém zpracování těchto materiálů, přičemž z hlediska mechanických vlastností jsou zásadní typy chemických vazeb a elektronová struktura vůbec, způsob uspořádání atomů (iontů) v krystalech a odchylky od tohoto pravidelného uspořádání, tzv. krystalové poruchy. V této práci se zaměříme na jednofázové polykrystalické materiály, jejichž jednotlivé krystality (zrna) mají kubickou plošně centrovanou (face centered cubic – FCC) strukturu, viz obr. 1.1, a kovově-kovalentní vazby.

Reálný krystal se od ideálního krystalu, tvořeného periodickým opakováním elementární buňky ve všech třech směrech, liší už jen tím, že je konečný, a má tudíž hranici a atomová báze mřížky není statická, ale dochází k tepelným kmitům atomů. Může obsahovat také řadu dalších krystalových poruch, které lze rozdělit podle počtu jejich dimenzí na bodové (vakance, atomy příměsí jako intersticiály a substituce), čárové (dislokace), plošné (povrchy a mezipovrchy, vrstevné chyby) a objemové (dutiny, precipitáty a další). Všechny tyto faktory mají zásadní vliv na mechanické vlastnosti materiálu, přičemž hlavní roli hrají dislokace, které mají úzkou souvislost i s ostatními defekty.

Dislokace je porušení pravidelnosti krystalové mříže podél určité čáry. Dva základní typy dislokací, hranová a šroubová, jsou schematicky znázor-



Obrázek 1.1: Vlevo: Schematické znázornění FCC elementární buňky [1]. Vpravo nahoře: Znázornění hranové dislokace a jejího Burgersova vektoru \vec{b} . Vpravo dole: Znázornění šroubové dislokace a jejího Burgersova vektoru \vec{b} [2].



Obrázek 1.2: Volterrův model šroubové dislokace [3].

něny na obr. 1.1. V reálném krystalu se však nejčastěji vyskytují dislokace smíšené. Hranovou dislokaci si lze představit jako polorovinu vsunutou mezi dvě krystalové roviny. Hraniční přímka této poloroviny se nazývá dislokační čára. Uzavřená orientovaná křivka v rovině kolmé na vloženu polorovinu procházející uzlovými body mřížky, uvnitř které leží průsečík s hraniční přímkou, je oproti křivce bez vložene poloroviny delší o Burgersův vektor \mathbf{b} , který je v případě hranové dislokace kolmý na jednotkový vektor ve směru dislokační čáry \mathbf{u} . Polorovina může být vsunuta nad nebo pod rovinou skluzu (šedě znázorněnou rovinou na obr. 1.1), dislokace se pak označují jako kladná a záporná. V případě šroubové dislokace se z geometrického hlediska jedná o vzájemné posunutí dvou částí krystalu o mřížový vektor (viz obr. 1.1). Burgersův vektor je v tomto případě rovnoběžný s dislokační čarou a orientovaná křivka neleží v jedné rovině [4, 5].

Napěťové pole vzniklé přítomností dislokace způsobuje elastickou deformaci okolních atomových rovin (distorzi krystalové mřížky), jejíž velikost a směr závisí na Burgersově vektoru \mathbf{b} [6]. Potenciální energie krystalu se tím zvyšuje o elastickou deformační energii dislokace. Šroubová dislokace způsobuje distorzi jen v rovině, kde leží její Burgersův vektor a její deformační energii (na jednotku délky dislokace) $E_{\text{el}}^{\text{screw}}$ lze určit z Volterrova modelu šroubové dislokace (obr. 1.2) jakožto válcového mezistěnu o vnějším poloměru r a vnitřním poloměru r_0 za předpokladu, že dislokace se nachází v elasticky izotropním kontinuu. Uvažujeme válcové souřadnice (r, ϕ, z) . Z objemové hustoty energie

$$E_{\text{el}}^{\text{V}} = \frac{1}{2} \tau \epsilon = \frac{1}{2} \frac{Gb}{2\pi r} \frac{b}{2\pi r} = \frac{Gb^2}{8\pi^2 r^2},$$

kde τ je smykové napětí, ϵ je deformace (smyk), G je modul pružnosti ve smyku a $b = |\mathbf{b}|$, získáme transformací do válcových souřadnic a integrací E_{el}^{V} přes ϕ a r předpis pro deformační energii dislokace

$$E_{\text{el}}^{\text{screw}} = \int_{r_0}^r \int_0^{2\pi} E_{\text{el}}^{\text{V}} r' d\phi dr' = \int_{r_0}^r \frac{Gb^2}{8\pi^2 r'^2} 2\pi r' dr' = \frac{Gb^2}{4\pi} \int_{r_0}^r \frac{dr'}{r'} = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{r}{r_0}.$$

Hranová dislokace navíc deformuje i skluzovou rovinu a roviny k ní rovnoběžné a její deformační energie $E_{\text{el}}^{\text{edge}}$ je dána předpisem

$$E_{\text{el}}^{\text{edge}} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \int_{r_0}^r \frac{dr'}{r'} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r}{r_0},$$

kde ν je Poissonova konstanta. Elastická deformační energie na jeden atom v dislokační čáře je v řádu jednotek elektronvoltů a energie hranové dislokace je zhruba o polovinu větší než energie šroubové dislokace [3, 4, 5].

Energie dislokace je úměrná její délce, diverguje pro $r \rightarrow \infty$ nebo $r_0 \rightarrow 0$ a závisí tedy na velikosti krystalu, kterou je r omezeno [5]. Dojde-li v důsledku napětí k prohnutí (a tím prodloužení) dislokační čáry, vzniklá síla ve směru normály se jí snaží narovnat, tedy zkrátit [4].

Jako jádro dislokace označujeme oblast mřížky kolem dislokační čáry do vzdálenosti r_0 (obecně není konstantní), ve které značné vychýlení sousedních atomů přesahuje mez pružnosti a ve které je charakter interakcí mezi atomy silně nelineární, neplatí pro ně tedy lineární teorie elasticity. Jádro přispívá k celkové energii dislokace energií E_{core} pocházející od sil působících mezi jednotlivými značně vychýlenými atomy, zahrnující odlišnou topologii chemických vazeb. Na velikosti (obvykle b až $5b$) a tvaru dislokačního jádra závisí schopnost dislokace pohybovat se krystalem při působení vnějších sil, neboť její pohyb ve skluzové rovině spočívá v postupném přemísťování atomů jádra (a tím i přeskupení vazeb) do následující rovnovážné polohy, tedy o jednu mezirovinnou vzdálenost, přičemž musí překonat Peierlsovu energetickou bariéru. Při tomto postupném přesunu není dislokační čára (na submikroskopické úrovni) rovná, ale dochází k tzv. vybočení (kink) odpovídajícímu kompromisu mezi polohou s minimální energií (ostrý „schod“) a délkou čáry. FCC krystal má velmi malou hodnotu Peierlsovy bariéry (zhruba $0.005 \frac{\text{eV}}{b}$), a to díky nízké energii jádra (zhruba $1/2$ eV) a jeho planárnímu charakteru (velikost jádra závisí na energii vrstevné chyby, viz dále), a proto se jinak neporušeným krystalem pohybuje relativně snadno, a to i při nízkých teplotách, protože k překonání tak nepatrné Peierlsovy bariéry stačí i malé tepelně vybuzené kmity atomů [3, 7, 8].

Právě přesun atomů pohybem dislokací (skluzem) vlivem vnějšího smykového napětí je jedním z hlavních mechanismů plastické deformace v FCC krystalech. Projde-li dislokace celým krystalem, na jeho povrchu se vytvoří stupínek a v případě velkého množství dislokací je tento přenos hmoty makroskopicky pozorovatelný – došlo k plastické deformaci. Tento pohyb probíhá v těch krystalových rovinách, jimiž prochází dislokační čára a jsou rovnoběžné s příslušným Burgersovým vektorem. Bývají to roviny a směry (skluzové systémy) nejhustěji obsazené atomy, pro které je to energeticky nejméně náročné. Skluz hranové a šroubové dislokace se poněkud liší: Zatímco hranová dislokace se může pohybovat jen v jedné skluzové rovině (případně šplhat za vysokých teplot nebo při silně nestabilní koncentraci vakancí), šroubová má skluzových rovin celou řadu – její dislokační čára je osou zóny¹ a dislokace se

¹Jako osnovu rovin nazýváme soubor vzájemně rovnoběžných krystalových rovin, jako zónu rovin pak označujeme soubor aspoň dvou krystalových rovin rovnoběžných s daným směrem $[uvw]$, který se nazývá osa zóny. Jestliže pro rovinu (hkl) platí $uh + vk + wl = 0$, potom tato rovina patří do zóny definované osou $[uvw]$. Osu zóny lze určit vektorovým součinem Millerových indexů dvou rovin patřících k zóně $[uvw] = (h_1k_1l_1) \times (h_2k_2l_2)$.

může pohybovat v libovolné rovině této zóny tzv. příčným skluzem, čímž má možnost i obcházet drobné překážky, které se nacházejí v aktuální skluzové rovině. Krystaly s FCC mřížkou se vyznačují velkým množstvím skluzových systémů, a to skluzovými rovinami typu $\{111\}$ a směry skluzu $\langle 110 \rangle$ (tedy celkem 12). Skluz dislokací nastane tehdy, dosáhne-li smykové napětí v některém skluzovém systému kritické hodnoty. Velikost kritického smykového napětí tedy závisí na orientaci krystalu vůči vnějším silám. Jako kritické skluzové napětí τ_k se označuje takové, které uvede dislokace do hromadného pohybu, přičemž jeho velikost závisí na mnoha faktorech, v polykrystalických materiálech například na velikosti zrn. Může ho být dosaženo i ve více než dvou skluzových systémech najednou (na rozdíl od hexagonální těsně uspořádané struktury). Platí

$$\tau_k = R_e \cos \varphi \cos \lambda = R_e m ,$$

kde R_e je mez kluzu monokrystalu odpovídající začátku plastické deformace, φ je úhel mezi směrem působící vnější síly a normály ke skluzové rovině, λ je úhel mezi směrem vnější síly a směrem skluzu a m je Schmidův faktor, jehož maximální hodnota $m = 0.5$ pro monokrystal odpovídá skluzu v rovinách a směrech svírajících se směrem vnější síly úhel 45° [5, 6, 9, 10]. V případě polykrystalu ale nemůžeme uvažovat stejnoměrnou deformaci jako u monokrystalu, protože se v jednotlivých zrnech i v různých oblastech jednoho zrna může lišit a deformaci polykrystalu významně ovlivňují hranice zrn. Makroskopicky pozorovatelná plastická deformace nastane, bude-li se deformace šířit od zrna k zrnu. Mechanické vlastnosti polykrystalu se tedy značně liší od vlastností monokrystalu. FCC polykrystal vykazuje větší zpevnění, začne se deformovat při vyšším napětí, má tedy vyšší mez kluzu. Střední hodnota Schmidova faktoru je zhruba $\bar{m} = 3$ [4].

Mezi dislokacemi dochází k vzájemné interakci v důsledku velkého dosahu jejich napěťových polí a dislokace (nejen) ve stejné skluzové rovině mají tendenci minimalizovat svou elastickou deformační energii vzájemným přitahováním i anihilací (mají-li opačnou orientaci) nebo odpuzováním (mají-li stejnou orientaci). Může ale docházet i k protínání dislokací z různých skluzových systémů (dislokace lesa), vytváření systémů stabilních dislokací jakožto hranic subzrn nebo štěpení úplných dislokací na parciální, které jsou úzce spojené s výskytem vrstevných chyb. Rozvinutý Thompsonův čtyřstěn (obr. 2.3) názorně ukazuje možné reakce dislokací v FCC krystalu. Úsečka mezi velkými písmeny představuje úplnou dislokaci a úsečka mezi velkým písmenem a písmenem alfabety představuje parciální dislokaci. Pro FCC krystal jsou typické dva typy parciálních dislokací, a to Frankova a Shockleyova. Úplná dislokace s Burgersovým vektorem \mathbf{b} typu $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ se může rozštěpit na dvě parciální Shockleyovy dislokace s Burgersovými vektory \mathbf{b}_1

a \mathbf{b}_2 typu $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ např. podle vztahu

$$\frac{1}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{1}{6}[\bar{2}1\bar{1}] + \frac{1}{6}[\bar{1}21],$$

v Thompsonově čtyřstěnu se jedná o reakci

$$AB = A\gamma + \gamma B.$$

Frankova ukotvená (nepohyblivá) parciální dislokace vznikne vsunutím nebo vyjmutím těsně uspořádané atomové poloroviny s Burgersovým vektorem $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ v důsledku zhroucení mřížky kolem dutiny. Setká-li se ale při deformaci s vhodnou Shockleyovou dislokací, můžou spolu vytvořit úplnou skluzovou dislokaci podle vztahu

$$\frac{1}{6}[1\bar{1}\bar{2}] + \frac{1}{3}[1\bar{1}1] \rightarrow \frac{1}{2}[1\bar{1}0],$$

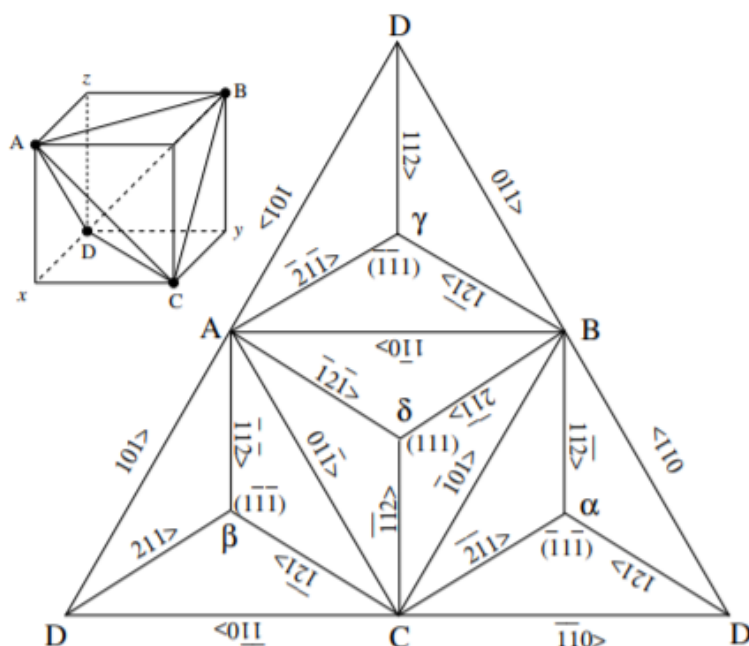
$$B\alpha + \alpha A = BA.$$

Dislokace z různých skluzových systémů se mohou protínat, čímž si vzájemně brání v dalším pohybu a dochází tak k deformačnímu zpevnění materiálu. Dvě takové dislokace mohou například vytvořit zakotvenou koutovou dislokaci, jedna koutová a dvě Shockleyovy dislokace mohou vytvořit Lomerovu–Cottrellovu bariéru, která brání skluzu dislokací hned ze dvou skluzových rovin [4, 5, 9].

Na pohyblivost dislokací má vliv celá řada faktorů. Interakce dislokací s periodickou krystalovou strukturou při jejich pohybu nespočívá jen v přeuspořádání sousedních atomů, ale kvůli velkému dosahu jejich napěťových polí i v anharmonické interakci s fonony a rozptylu fononů na pohybujících se dislokacích (fononový vítr) a tato odporová síla pohyb dislokací zpomaluje. Tento vliv je vyjádřen koeficientem odporu B ve vztahu

$$F = Bv$$

pro sílu F potřebnou k dosažení rychlosti dislokace v . Pro vysoké rychlosti v je B nelineárně závislé na v [11, 12]. V polykrystalických slitinách dochází při plastické deformaci i k interakcím s dalšími krystalovými defekty, které mohou dislokaci zpomalit nebo dokonce zastavit, čímž se materiál zpevňuje. Přítomnost velkého koncentrátoru napětí, vyvolaného například příliš mnoha nahromaděnými nepohyblivými dislokacemi lesa, může ale způsobit i vznik zárodku trhliny. Dále dislokace interagují s (malými) napěťovými poli atomů příměsí a dalších bodových poruch, kdy malý (obvykle intersticiální) atom příměsí i velký substituční atom způsobují tlaková pnutí. Dále interagují mezi sebou, jak už bylo řečeno, i s plošnými a objemovými poruchami.



Obrázek 1.3: Thompsonův čtyřstěn a rozvinutý Thompsonův čtyřstěn [7].

Dislokace se v polykrystalickém materiálu vyskytnou už při tuhnutí – po tepelném zpracování bývá obvyklá hustota dislokací řádově 10^{12} až 10^{13} m^{-2} a působením vnějšího smykového napětí se v něm nejen začnou pohybovat, ale aktivují se i zdroje generující další dislokace, jejichž hustota ρ (celková délka v jednotce objemu) může při vysokém stupni plastické deformace dosáhnout až hodnoty $\rho = 10^{16} \text{ m}^{-2}$. Frankův–Readův zdroj například generuje ohýbáním ukotvené dislokace uzavřené dislokační smyčky a další ukotvené dislokace, mechanismem dvojitého příčného skluzu vznikají dislokační dipóly (páry rovnoběžných dislokací s opačně orientovanými Burgersovými vektory [13]) a smyčky, dislokace s velkou kinetickou energií při protnutí povrchu zformují dislokaci opačné orientace. Zdrojem dislokací mohou být některé hranice zrn a další plošné poruchy jako volný povrch, dvojčatové hranice, případná mezifázová rozhraní. Plošné poruchy jsou z hlediska mechanismů plastické deformace velmi významné [5].

1.2 Plošné poruchy a jejich vliv na plastickou deformaci

Energie plošných poruch je stejně jako u ostatních defektů vždy větší než energie v neporušeném objemu materiálu, neboť atomy v plošných poruchách nejsou uspořádány pravidelně, z čehož plynou odlišné konfigurace vazeb mezi danými atomy (deformace úhlů, chybějící vazby, ...), než mělo původní, stabilnější uspořádání, a tedy i jiné rozložení hustoty volných elektronů, jež je energeticky méně výhodné. Míra odlišnosti od pravidelného uspořádání je úměrná velikosti energie poruchy: Nekoherentní plošné poruchy jako vysokoúhlové hranice zrn se vyznačují relativně velkou energií ($\gamma_{\text{bound}} = 0.5 \text{ J/m}^2$), zatímco koherentní poruchy jako vrstevné chyby nebo některé dvojčatové hranice mívají mnohem menší energie (menší než $\gamma_{\text{bound}} = 0.1 \text{ J/m}^2$), přesto energie vrstevné chyby hraje významnou roli v mechanických vlastnostech materiálu [3].

Jak bylo řečeno, úplná dislokace s Burgersovým vektorem \mathbf{b} typu $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ se může rozštěpit na dvě parciální Shockleyovy dislokace. Ač toto rozštěpení snižuje elastickou deformační energii (součet deformačních energií parciálních dislokací je menší než energie úplné dislokace), proběhne jen za předpokladu, že může vzniknout stabilní nízkoenergetická vrstevná chyba. Ta v FCC krystalu vzniká mezi těmito dvěma parciálními dislokacemi, a to nejčastěji v rovinách typu $\{111\}$. Burgersův vektor Shockleyovy neúplné dislokace leží v rovině vrstevné chyby, u dislokací tohoto typu tedy může dojít ke skluzu, na rozdíl od Frankových a koutových, jejichž Burgersovy vektory ve skluzové rovině neleží.

Vrstevná chyba je chyba v pravidelném uspořádání vrstev atomů ABCA... Obsahuje-li krystal vrstevnou chybu, pak jsou dvě jeho části vůči sobě posunuty o vektor $\mathbf{R}_i(\mathbf{r})$, $i = 1, 2, 3$. $\mathbf{R}_1(\mathbf{r})$ například může představovat posunutí vrstvy A na místo B. Vrstevné chyby vznikají takovým posunutím, ve kterém je buď vrstva navíc (extrinsic), nebo vrstva chybí (intrinsic). Vektory $\mathbf{R}(\mathbf{r})$ mají potom opačný směr a typ vrstevné chyby lze určit analýzou snímku z TEM. Ke vzniku vrstevné chyby je potřeba dodat určité množství energie, a proto se tyto poruchy vyskytují častěji v deformovaných kovech [3, 7, 14].

Chyba v uspořádání má za následek zvýšení potenciální energie krystalu o již zmiňovanou energii vrstevné chyby γ_{sf} , na jejíž hodnotě závisí velikost dislokačního jádra a tedy do určité míry i jeho pohyblivost. Je-li distribuce elektronové hustoty kolem atomů (iontů) báze v určité rovině taková, že vytváří vysokou polaritu, bude γ_{sf} vysoké a naopak [15]. Velké, tedy méně pohyblivé dislokační jádro se formuje pro nízkou hodnotu energie γ_{sf} , vznikají parciální

dislokace a úplné šroubové dislokace nejsou schopny překonat příčným skluzem překážku v podobě vrstevné chyby ani při velkém smykovém napětí. V takovém krystalu se na druhou stranu snadněji generují nové dislokace a deformační dvojčata. To je případ např. mědi (FCC), která má energii vrstevné chyby $\gamma_{sf} \sim 41 \text{mJ/m}^2$ [16]. Menší, pohyblivější jádro bude zformováno v případě velkého γ_{sf} a bude možný příčný skluz šroubových dislokací, ale nové dislokace se budou generovat obtížněji, jako je tomu např. u hliníku (FCC) s energií $\gamma_{sf} \sim 166 \text{mJ/m}^2$ pro intrinsic vrstevnou chybu [17]. Hliník je proto velmi tvárný. Pohyblivost jádra závisí ale i na jeho tvaru. Jádro v FCC krystalu má rovinný charakter, což je z hlediska jeho pohyblivosti výhodné. FCC materiály mívají nejmenší energii vrstevné chyby v rovině $\{111\}$, která tím pádem bývá výhradní skluzovou rovinou, ale u hliníku byl pozorován skluz i v rovině $\{001\}$, která je druhou nejtěsněji uspořádanou rovinou v FCC krystalu [7, 18]. Pro polykrystaly s nízkou energií vrstevné chyby, a tedy nemožností příčného skluzu, je pro uskutečnění plastické deformace zásadní počet skluzových systémů, a to minimálně pět (Misesovo kritérium). To nesplňuje např. hořčík (hexagonální těsně uspořádaná struktura), který je velmi křehký, ač je hodnotou vrstevné chyby podobný tvárné mědi [19].

Vrstevná chyba působí přitažlivou silou na Shockleyho parciální dislokace \mathbf{b}_1 a \mathbf{b}_2 , jejichž napěťová pole se zase vzájemně odpuzují. Rovnovážná vzdálenost d_0 mezi těmito dislokacemi se ustálí podle vztahu

$$d_0 = \frac{G\mathbf{b}_1\mathbf{b}_2}{\gamma_{sf}}, \quad (1.1)$$

ve kterém G je modul pružnosti ve smyku. Ze vztahu (1.1) lze vypočítat energii γ_{sf} [9].

V polykrystalickém materiálu, vznikajícím nukleací a růstem jednotlivých krystalitů z taveniny, jsou mezi sebou dva disorientované sousední krystality svázány přechodovým mezipovrchem o malé tloušťce, tzv. hranicemi zrn, které mají většinou neuspořádaný charakter a ve kterých se často vyskytuje mnoho bodových poruch i dislokací. Podle stupně vzájemné disorientace daných zrn je dělíme na nízkoúhlové (do 15°) a vysokoúhlové (od 15°), přičemž se zvětšujícím se úhlem disorientace roste hustota dislokací a od hodnoty zhruba 20° už mluvíme o superpozici dislokačních hranic [5, 20].

Jednotlivá zrna bývají složena z mírně disorientovaných subzrn spojených tzv. hranicemi subzrn, které jsou tvořeny jednotlivými dislokacemi. Mějme dvě sousední zrna A a B . Předpokládejme, že zrno B se může zorientovat stejně jako A rotací o úhel φ . Je-li rotační osa rovnoběžná s hranicí, nazývá se tato hranice sklonová (tilt) a je-li kolmá k hranici, nazývá se zkrutová (twist).

Obecně mají hranice smíšený charakter. Nejjednodušším případem je symetrická sklonová hranice subzrn tvořená řadou za sebou umístěných, stejně orientovaných stabilních hranových dislokací (dislokační stěnou). Dislokace v hranici obecně mohou mít Burgersův vektor menší než mřížový vektor. Pro (malý) úhel disorientace θ a střední vzdálenost mezi dislokacemi h platí

$$\theta \sim \frac{b}{h}.$$

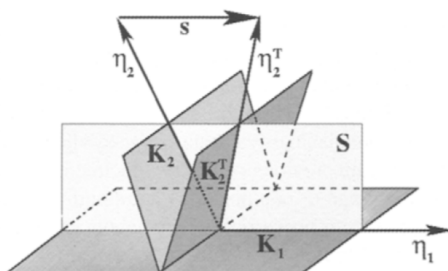
Energie takové hranice je dána vztahem [21]

$$\gamma_{\text{bound}} = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \left(1 + \ln \frac{b}{2\pi r_0} - \ln \theta \right), \quad (1.2)$$

kde r_0 je poloměr dislokačního jádra. Pro daný počet dislokací je dosaženo nižší energie γ_{bound} , pokud jsou uspořádány v menším počtu hranic s větším úhlem θ . Nejjednodušší zkrutová hranice je tvořena jedním souborem rovnoběžných šroubových dislokací, ke kterému v hranici existuje podobný soubor dislokací kolmý na první. Pak spolu dislokace příliš neinteragují a hranice sestává ze čtvercové sítě dislokací. [5, 20, 22, 23].

Struktura vysokoúhlových hranic zrn bývá poměrně složitá. Tyto hranice sestávají z oblastí s různou mírou shody mezi dvěma sousedními zrny, při určitých vzájemných orientacích dochází pro některé mřížové body zrna A k překryvu s některými mřížovými body zrna B a vzniku nadstruktury. Na základě toho byl vytvořen koncept mříže shodných bodů (coincidence site lattice – CSL), která je nejmenší společnou podmřížkou. Převrácená hodnota poměru CSL bodů k počtu mřížových bodů se značí Σ a vyjadřuje míru symetrie pro rotaci o určitý úhel φ podle určité rotační osy (jen lichá čísla, čím větší, tím menší symetrie) [20, 24]. Tyto symetricky uspořádané hranice vykazují oproti hranicím s náhodným uspořádáním nízké energie, odolnost vůči interkrystalickému lomu a pro určitá Σ i schopnost hranic zrn migrovat. [24, 25].

Hranice zrn mají při plastické deformaci několik úloh: Působí jako překážka (podle velikosti jejich energie a geometrického uspořádání buď překonatelná nebo nepřekonatelná) pro pohyb dislokací, čímž dochází ke zpevnování materiálu. Podle známého Hallova–Petchova vztahu se se zmenšující se velikostí zrna (zvětšující se koncentrací hranic v jednotce objemu) zvyšuje mez kluzu. Mohou být i zdroji nových dislokací, například dislokace v nich ukotvené mohou působit jako Frankův–Readův zdroj. Jejich prostřednictvím se při působení smykového napětí natačejí jednotlivá zrna tak, aby jejich krystalová orientace byla výhodná pro skluz dislokací. Dislokace ze sousedních zrn na sebe působí prostřednictvím napěťových polí. Většina hranic zrn je energeticky nestabilních a polykrystal se snaží jejich energii γ_{bound} minimalizovat,

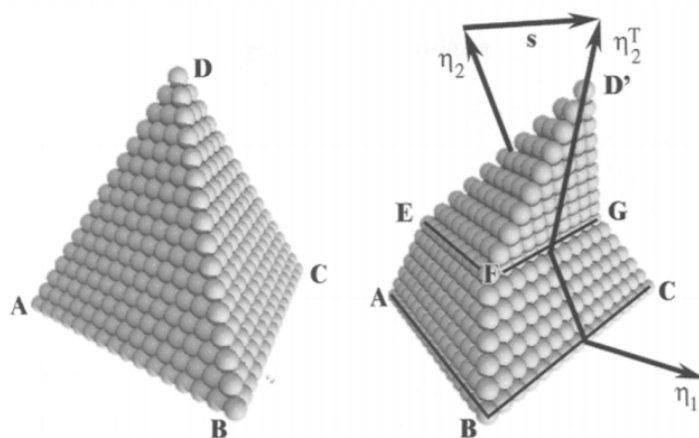


Obrázek 1.4: Krystalografické parametry dvojčatění [26].

a to přitahováním dislokací nebo pohybem (migrací) hranic tak, aby se minimalizoval poměr mezi celkovým mezipovrchem (hranicí) a objemem zrn. Velká zrna tedy mají tendenci růst a malá zanikat. Na segregaci a precipitaci na hranicích zrn také závisí odolnost materiálu vůči interkrystalickému lomu [5, 20, 22].

Dalším důležitým mechanismem plastické deformace je dvojčatění, při němž se (na rozdíl od skluzu dislokací) naráz přemístí celý úsek mřížky o zlomek mezirovinné vzdálenosti. Tento způsob deformace je tedy velmi rychlý. Jako dvojče nazýváme takovou strukturu, jejíž krystalová mřížka je zrcadlovým obrazem původní nedeformované mřížky. Dvojčata nevznikají jenom při působení vnějších sil, ale mohou se vyskytnout už při tuhnutí taveniny, při fázových přeměnách, případně v průběhu rekrystalizace. U FCC polykrystalů k němu obvykle dochází až po uskutečnění určité části deformace skluzem dislokací, dvojčatění tedy vyžaduje vyšší smyková napětí. Následně se při zvyšování napětí polykrystal může deformovat oběma mechanismy, ať už současně nebo střídavě.

Krystalografické vztahy mezi dvojčetem a původní (matečnou) mřížkou lze popsat čtyřmi parametry – dvěma rovinami K_1 , K_2 a dvěma směry η_1 a η_2 , které jsou znázorněny na obr. 2.3. Rovina K_1 představuje rovinu dvojčatění neboli rovinu habitu, v ní leží směr dvojčatění η_1 . Tato rovina nepodléhá deformaci – je invariantní. Druhou invariantní rovinou je tzv. reciproká dvojčatová rovina K_2 náležející matečné mřížce a obsahující sdružený směr dvojčatění η_2 a která se při působení určitého smykového napětí otáčí do polohy roviny K_2^T se směrem η_2^T , ležící už v mřížce dvojčete. Osa této rotace leží v rovině K_1 a je kolmá ke směru dvojčatění η_1 . Velikost smyku s je dána vztahem $s = 2 \tan \alpha$, kde α je poloviční úhel mezi směry η_1 a η_2 . Všechny parametry dvojčatění je možné opět reprezentovat Thompsonovým čtyřstěnem zobrazeným na obr. 1.5. Dvojčatění v FCC krystalu probíhá v rovinách typu $\{111\}$ a směrech $\langle 112 \rangle$. V deformovaném Thompsonově čtyřstěnu na obrázku jsou všechny vrstvy rovin typu $\{111\}$ nad rovinou dvojčatění EFG vychýleny



Obrázek 1.5: Thompsonův čtyřstěn před a po dvojčatění [26].

o $n \cdot \frac{a}{6} \langle 112 \rangle$, kde a je mřížková konstanta a $n \in \mathbb{N}$.

Proces dvojčatění zahrnuje nukleaci a růst dvojčete. Předpokládalo se, že nukleace může být homogenní (v téměř dokonalém krystalu) z čočkovitého zárodku s dvojčatovými dislokacemi na hranicích zárodku nebo častěji heterogenní, kdy dvojčatové zárodky vznikají na nečistotách nebo krystalových poruchách s vhodnou konfigurací. Současné teoretické výpočty a experimentální výsledky však teorii homogenní nukleace nepodporují. Existuje mnoho modelů heterogenní nukleace dvojčat, a to i zahrnujících štěpení úplných dislokací na parciální se současným vytvářením vrstevných chyb, které představují zárodek dvojčete. Podle Cottrellovy a Bilbyho teorie [27] se v prostorově centované kubické mřížce (BCC) tvoří zárodky dvojčat rotací parciální dislokace kolem dislokačního dipólu úplné dislokace s Burgersovým vektorem kolmým k rovině dvojčatění. Pro FCC krystal podle této teorie takto vznikne monovrstva vrstevné chyby. Venables [28] navrhl pozměněný mechanismus, který umožní kontinuální růst vrstevné chyby, jehož výsledkem je mikroskopické dvojče. Jedná se o rozštěpení úplné dislokace, která leží ve dvou rovinách – obsahuje stupeň (jog) – na Shockleyovu a Frankovu dislokaci a jejich interakci, v Thompsonově zápisu (viz obr. 2.3)

$$AC = A\alpha + \alpha C.$$

I při dvojčatění tedy hraje roli skluz dislokací, který je iniciačním a růstovým mechanismem. Při růstu dvojčete významně převládá rychlost jeho růstu ve směru dvojčatění a dvojčata proto mívají lamelární tvar. V polykrystalech jsou nukleace i růst ovlivněny řadou faktorů jako je velikost zrn, energie vrstevné chyby, absolutní teplota, rychlost deformace a dalšími [9, 26, 29].

Kapitola 2

Modelování plastické deformace

2.1 Molekulární dynamika

Fyzikálně-matematické modelování pevných látek a počítačové simulace jejich chování na atomové úrovni hrají důležitou roli ve fyzice pevných látek a materiálovém výzkumu, protože představují efektivní, rychlou a levnou alternativu ke klasickým experimentálním metodám. Pomocí tohoto modelování lze simulovat deformační procesy v pevné látce při působení vnějších sil, fázové transformace, šíření trhliny materiálem, radiační poškození, chování materiálu při vysokých teplotách a spoustu dalších. Síla počítačových simulací nespočívá jen v napodobení reálného experimentu, ale i v možnosti modelování experimentů, které nejsou technicky možné nebo jsou těžko proveditelné, i v možnosti předpovídání chování materiálů, a tím i k navrhování nových funkčních materiálů.

Chceme-li vyšetřovat vlastnosti systému vzájemně interagujících atomů v pevné látce, mohli bychom řešit příslušnou Schrödingerovu rovnici, ale výsledku se dobereme jen pro několik speciálních případů. Proto existuje řada aproximativních metod počítačového modelování, které využívají různé způsoby popisu interakcí mezi atomy, ať už je to popis pomocí empirických potenciálů nebo popis zahrnující kvantově-mechanické vlastnosti atomů (Hartree–Fockova metoda, Density Functional Theory), případně jejich kombinace. K počítačovému modelování (simulaci) časového vývoje souboru vzájemně interagujících atomů nebo molekul se v současném výzkumu často používá deterministická metoda zvaná molekulární dynamika [30, 31].

Molekulární dynamika (MD) vychází z pohybových rovnic klasické fyziky pro systém N atomů s danou počáteční konfigurací – počátečními pozicemi $\mathbf{r}_1^0, \dots, \mathbf{r}_N^0$ a počátečními rychlostmi $\mathbf{v}_1^0, \dots, \mathbf{v}_N^0$, $N \in \mathbb{N}$. Známe-li pozice atomů, můžeme definovat $r_{ij} \equiv \|\mathbf{r}_{ij}\| = \|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\|$ jako vzdálenost mezi dvěma atomy

označenými jako i a j a $V_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$ jako potenciální energii interakce atomů i a j . Celková potenciální energie systému atomů (meziatomový potenciál) je potom

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i>j}^N V_{ij}(\mathbf{r}_{ij})$$

a síla, kterou působí j -tý atom na i -tý, je dána vztahem

$$\mathbf{f}_{j \rightarrow i} = -\nabla V_{ij}(\mathbf{r}_{ij}),$$

a tedy celková síla působící na i -tý atom je

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i}^N \mathbf{f}_{j \rightarrow i}.$$

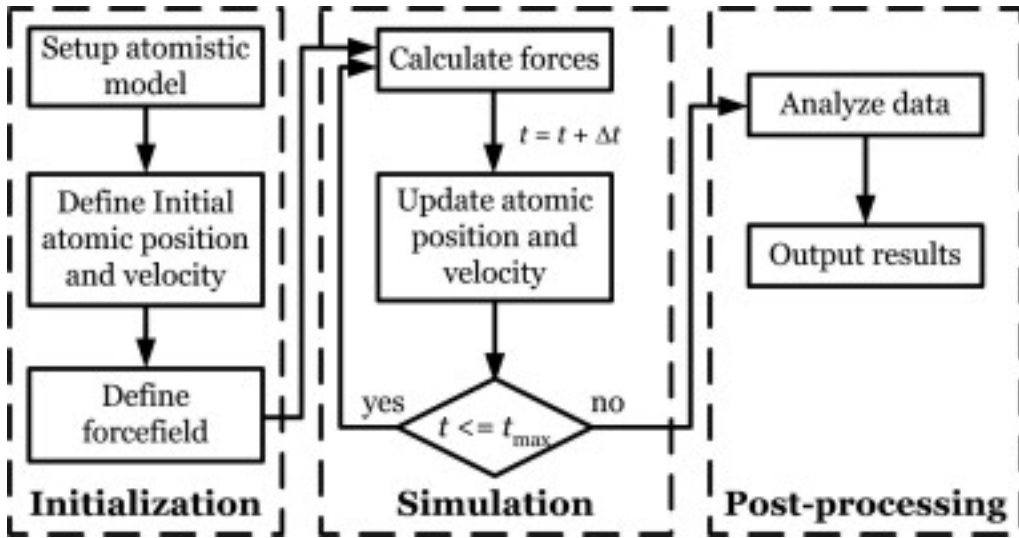
Uvažujeme-li pouze translační pohyb atomů (molekul), k popisu pohybu i -tého atomu o hmotnosti m_i v poloze \mathbf{r}_i , na který působí síla \mathbf{f}_i daná potenciální energií popisující interakce daného atomu s $N - 1$ ostatními atomy v systému, se k získání zrychlení atomu i používá klasická Newtonova pohybová rovnice

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i. \quad (2.1)$$

Známe-li zrychlení, můžeme určit pozici a rychlost atomu i po určitém čase numerickou integrací a nahradit výchozí konfiguraci hodnotami novými. Poté se celý cyklus opakuje po zvolený počet iterací a získáme konečnou konfiguraci atomů a jejich rychlosti, z čehož určíme i termodynamické vlastnosti sledovaného systému jako je teplota a tlak, který definuje i napětí, čímž dostaneme informace i o mechanických vlastnostech systému. Schéma výpočtu je znázorněno na obr. 2.1 [32, 33].

Pro N atomů máme N diferenciálních rovnic (2.1) druhého řádu, které ale počítač nedokáže snadno vyřešit. Proto se přistupuje k numerické integraci – časové diskretizaci a převodu těchto rovnic na soustavu algebraických rovnic. Uvažujeme-li vývoj systému atomů po určitý čas t_{end} , rozdělíme tuto dobu na l krátkých časových úseků $\Delta t = \frac{t_{\text{end}}}{l}$. Je řada způsobů, jak diskretizovat pohybové rovnice a vyjádřit z nich člen s druhou derivací. V molekulární dynamice se často používá Verletův algoritmus a jeho obměny, který spočívá v Taylorově rozvoji funkce $\mathbf{r}_i(t)$ v bodech $\mathbf{r}_i(t + \Delta t)$ a $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$, tedy

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \Delta t^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 \mathbf{r}_i}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4) \\ \mathbf{r}_i(t - \Delta t) &= \mathbf{r}_i(t) - \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \Delta t + \frac{1}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \Delta t^2 - \frac{1}{6} \frac{d^3 \mathbf{r}_i}{dt^3} \Delta t^3 + O(\Delta t^4). \end{aligned}$$



Obrázek 2.1: Schéma výpočtu v MD [34].

Sečtením těchto rovnic vypadnou členy s první derivací $\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i$ a třetí derivací. Chceme-li znát rychlosti \mathbf{v}_i (např. pro kontrolu teploty pomocí termostatu), naopak jejich odečtením získáme předpis

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2)$$

[32, 31, 35].

2.2 Empirické potenciály

Sílu \mathbf{f}_i získáme z celkové potenciální energie systému atomů $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, kterou je vhodné vyjádřit jako funkci souřadnic atomů. Klasická molekulární dynamika využívá k popisu interakcí mezi atomy empirické potenciály, ve kterých se předpokládá, že atomy jsou pružně se srážející kuličky. Některé potenciály popisují interakce mezi dvojicemi atomů (Lennardův–Jonesův, Buckinghamův, ...), kde energie závisí jen na vzdálenosti mezi atomy (krátkodohová část), případně může být přítomen i coulombický člen působící na delší vzdálenosti. Takové potenciály se hodí k modelování iontových krystalů. Jiné typy empirických potenciálů zahrnují i parametry jako např. úhly mezi vazbami, koordinační čísla apod.

Tersoffův potenciál uvažuje i řád vazeb a úhly mezi nimi a byl vytvořen k popisu systémů s kovalentními vazbami, úspěšně se však používá i při modelování materiálů s kovalentně-kovovými vazbami. Hlavní Tersoffovou

myšlenkou bylo uvažování geometrie nejbližšího okolí sledovaného atomu, jako je počet a rozmístění nejbližších susedů, které přímo ovlivňují řád a tím i sílu vazeb. Řád vazby je nepřímo úměrný koordinačnímu číslu, s kompromisem mezi řádem vazeb a počtem vazeb určujících rovnovážnou koordinaci. Celková energie E je dána součtem vazebných energií V_{ij}

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V_{ij}, \quad V_{ij} = f_C(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})],$$

kde i a j (v dalších výpočtech i a k) značí jednotlivé atomy a r_{ij} vzdálenost mezi i -tým a j -tým atomem. Funkce

$$f_R(r) = Ae^{-\lambda_1 r}$$

reprezentuje odpudivý párový potenciál,

$$f_A(r) = -Be^{-\lambda_2 r}$$

přitažlivý párový potenciál. Fitované koeficienty A a B mají význam energie a koeficienty $\frac{1}{\lambda_1}$ a $\frac{1}{\lambda_2}$ mají význam délek.

$$f_C(r) = \begin{cases} 1 & \text{pokud } r < R - D, \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left(\frac{\pi(r-R)}{2D}\right) & \text{pokud } R - D < r < R + D, \\ 0 & \text{pokud } r > R + D \end{cases}$$

je funkce omezující rozsah potenciálu (cutoff function) kvůli snížení výpočetní náročnosti. Součet délek $R + D$ je vzdálenost uvažovaná pro výpočet (cutoff distance). Funkce b_{ij} , která je zde klíčová, byla zvolena jako

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \eta_{ij}^n)^{-\frac{1}{2n}}, \quad \eta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ik}) \gamma_{ijk} g(\theta_{ijk}) e^{\lambda_3^m (r_{ij} - r_{ik})^m}.$$

Zatímco bezrozměrové parametry β a n jsou použity pro dvouatomové interakce, ve funkci η_{ij} již vystupuje tříatomová (three-body) interakce mezi centrálním atomem i , atomem j s vazbou na i a atomem k , jenž ovlivňuje vazbu atomů i a j ve smyslu řádu jejich vazby – zde je onen vliv nejbližšího okolí na řád vazby. Funkce η_{ij} vyjadřuje tzv. zobecněné koordinační číslo, které nemusí být celočíselné. Funkce

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2}$$

závisí na úhlu θ_{ijk} mezi vazbami atomů ij a ik . Zde vystupující parametry výpočtu (původně použité v Tersoffově modelu) $m = 3$, h , c , d , $\cos \theta$,

$\gamma = 1$ jsou bezrozměrové, $\frac{1}{\lambda_3}$ má význam délky a všechny se vztahují jen k tříatomové interakci. Koeficient a_{ij} slouží k omezení dosahu odpudivého potenciálu [31, 36, 37, 38].

Potenciál založený na odpudivé coulombické interakci mezi dvěma částicemi vytvořili např. Ziegler, Biersack a Littmark (ZBL). Zde nevystupují žádné fitované parametry, nejsou brány v úvahu mechanismy vazeb a potenciální energie závisí pouze na atomových číslech Z_1, Z_2 . Vazebné energie jsou vyjádřeny jako

$$V_{ij} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r_{ij}} \phi\left(\frac{r_{ij}}{a}\right),$$

kde

$$a = \frac{0.8854a_0}{Z_1^{0.23} + Z_2^{0.23}}$$

je délka závisící na atomových číslech a Bohrově radiu a_0 a exponenciálně klesající funkce

$$\phi(x) = 0.1818e^{-3.2x} + 0.5099e^{-0.9423x} + 0.2802e^{-0.4029x} + 0.02817e^{-0.2016x}$$

závisí na bezrozměrové vzdálenosti x [31, 39].

Díky empirickým potenciálům můžeme modelovat velké množství atomů (až 10^8 atomů) v relativně krátkých časech, ale na úkor přesnosti – nebereme v úvahu chování elektronů, také počet fitovaných parametrů někdy bývá vysoký. Větší přesnost výpočtů nabízejí poloempirické potenciály, ve kterých se některé parametry nafitují podle experimentálně zjištěných vlastností a chování elektronů je popsáno metodami kvantové mechaniky. Tato *ab initio* molekulární dynamika (AIMD) je však výpočetně daleko náročnější a počet atomů v systému i časový interval je značně omezen.

Na počátku 80. let 20. století vypracovali Murray S. Daw a M. I. Baskes [40] podle schématu starší metody kvaziatomu tzv. metodu vnořenému atomu (embedded-atom method – EAM) k výpočtu poloempirického potenciálu. Vycházeli z Hohenbergova–Kohnova teorému, že elektronová hustota jednoznačně určuje energii systému. V EAM se na každý atom nahlíží jako na vnořený v elektronovém oblaku o dané hustotě, který vytvářejí ostatní atomy. Potenciální energie souboru N atomů pak závisí jak na párové interakční energii mezi jádry atomů i a j , tak na příspěvku každého atomu k elektronovému oblaku (electron cloud contributing function) a na energii plynoucí z toho, že atom v tomto oblaku sám sedí (embedding function F_i).

Volbou vhodné funkce F_i se určí energie V_i^{emb} i -tého atomu v poloze \mathbf{r}_i , který přispívá k celkové elektronové hustotě, jako

$$V_i^{\text{emb}} = F_i(\rho_i^{\text{M}}),$$

kde ρ_i^M představuje elektronovou hustotu atomů matrice bez příspěvku atomu i . Předpokládáme-li, že tato hustota je součtem elektronových hustot atomů ρ_j^{atom} , pro $j \neq i$ a že elektronová hustota jednotlivých atomů závisí jen na jejich vzdálenosti $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, můžeme hustotu ρ_i^M vyjádřit jako

$$\rho_i^M = \sum_{j=1, j \neq i}^N \rho_j^{\text{atom}}(r_{ij}).$$

Párová repulzivní interakční energie V_i^{pair} se vyjádří pomocí funkcí Z_i , které představují efektivní náboje a popisují krátkodosahové efekty (několik Angströmů), jako

$$V_i^{\text{pair}} = \frac{1}{2} \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{Z_i(r_{ij})Z_j(r_{ij})}{r_{ij}}$$

a sečtením všech členů získáme výraz pro celkový potenciál

$$V = \sum_{i=1}^N \mathcal{F}_i \left(\sum_{j=1, j \neq i}^N \rho_j^{\text{atom}}(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N \frac{Z_i(r_{ij})Z_j(r_{ij})}{r_{ij}}. \quad (2.2)$$

Hodnoty parametrů F_i a Z_i v rovnici (2.2) se nařizují podle typu modelovaného materiálu, například s využitím interpolace kubickými B-splíny, a elektronové hustoty atomů ρ_j^{atom} se vypočítají např. pomocí Hartreeho-Fockovy aproximace nebo metodami teorie funkcionálu hustoty.

Tento potenciál je vhodný zejména k modelování materiálů s (převážně) kovovými vazbami. Předpokládá se, že elektronový oblak kolem každého atomu je kulově symetrický, tedy že potenciální energie nezávisí na orientaci vazeb. Tato aproximace je vhodná pro přechodové kovy s FCC strukturou, protože ty mívají buď jen málo nebo naopak téměř úplně zaplněný d -orbital a (oproti s -orbitalům a p -orbitalům) lokalizovanější elektrony d -orbitalu tvoří spíše kovalentnější, tedy více směrové vazby. Pro výpočet energií, které jsou závislé i na úhlech mezi vazbami, byla vytvořena modified embedded-atom method, ve které se uvažuje anizotropní elektronový oblak [30, 31, 40, 41].

2.3 Viriální síly

V molekulární dynamice se tlak a teplota systému často počítá metodou založenou na Clausiově viriálním teorému. Clausius při odvození stavové rovnice vycházel z formálního výrazu

$$m_i \frac{d}{dt} \left(\mathbf{r}_i \cdot \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right) = m_i \mathbf{r}_i \cdot \frac{d^2\mathbf{r}_i}{dt^2} + m_i \left(\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \right)^2.$$

Dále použil sumaci přes všechny atomy a všechny členy rovnice zprůměroval. Uvažujeme-li izolovaný systém atomů, je člen na levé straně rovnice představující vnější síly roven nule. S ohledem na fyzikální význam daných výrazů pak získáme vztah

$$0 = \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i \right\rangle + \left\langle \sum_{i=1}^N m_i \cdot \mathbf{v}_i^2 \right\rangle, \quad (2.3)$$

kde první člen na pravé straně je střední hodnota kvantity, kterou Clausius nazval viriál W a druhý člen je zřejmě dvojnásobek střední hodnoty kinetické energie K . Termodynamická teplota T systému atomů a jeho střední kinetická energie K spolu podle ekvipartičního teorému souvisejí vztahem

$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} N k_b T,$$

kde k_b je Boltzmannova konstanta. Teplotu lze tedy vyjádřit jako

$$T = \frac{2}{3Nk_b} K = \frac{2}{3Nk_b} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i^2.$$

Ve viriálu W vystupuje síla F_i , kterou můžeme rozložit na dvě složky

$$F_i = f_i^P + f_i.$$

Uvažujme působení vnějšího hydrostatického tlaku na atomy na hranici modelované oblasti a člen f_i^P je síla závisující na tomto tlaku. Máme-li krychlovou modelovanou oblast (simulační buňku) o délce hrany L a počátek souřadnicové soustavy v rohu buňky, síla f_i^P působí na atomy na pozicích $x = 0$, $x = L$, $y = 0$, $y = L$, $z = 0$ a $z = L$ a příspěvek této síly k viriálu je

$$\left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i^P \right\rangle = 3(0 - L \cdot PL^2) = -3PV.$$

Potom lze rovnici (2.3) napsat jako výslednou stavovou rovnici ve tvaru

$$0 = 3Nk_b T + \left\langle \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i \right\rangle - 3PV$$

nebo v ekvivalentním tvaru

$$PV = Nk_b T - \frac{1}{3} \left\langle \sum_{i,j < i}^N \mathbf{r}_{ij} \cdot \frac{\partial V_{ij}}{\partial \mathbf{r}_{ij}} \right\rangle,$$

ze které se určí tlak a teplota systému atomů [42].

2.4 Nosého–Hooverův termostat

Použitím technik ke kontrole teploty a tlaku je možné pomocí MD generovat statistická data, z nichž lze vypočítat různé energetické, termodynamické, strukturní i dynamické vlastnosti. V molekulární dynamice se často využívají dva přístupy: Buď předpokládáme, že je systém izolovaný, tedy že nedochází k přestupu energie ani hmoty mezi systémem a jeho okolím a celková energie $E = V + K$, počet atomů N celkový objem V se zachovávají (microcanonical ensemble NVE), nebo předpokládáme, že nemůže dojít k přenosu hmoty, ale může docházet k přenosu energie a zachovává se termodynamická teplota $T \sim K$, objem (resp. tlak) a počet atomů (canonical ensemble NVT, resp. NPT). Takový systém si lze představit jako ponořený do tepelné lázně o konstantní teplotě [31, 43].

Konstantní teplotu lze udržovat přeškálováním rychlostí atomů po každém kroku, hladší změny rychlostí dokážou zajistit tzv. termostaty fungující na různých principech. V simulacích uvedených v této práci je použit Nosého–Hooverův termostat, díky němuž lze simulovat systémy, které se asymptoticky blíží statistickému souboru NVT nebo NPT. Hlavní myšlenkou Nosého [44] je rozšíření systému atomů (tedy i stupňů volnosti) o externí systém (imaginární tepelnou lázeň) definováním další, fiktivní dynamické proměnné \tilde{s} . Interakce mezi reálným a rozšířeným systémem je vyjádřena pomocí přeškálování času a rychlostí atomů podle vztahu

$$dt = \tilde{s} d\tilde{t}, \quad \tilde{\mathbf{v}}_i \equiv \frac{d\tilde{\mathbf{r}}_i}{d\tilde{t}} = \tilde{s} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \equiv \tilde{s} \dot{\mathbf{r}}_i,$$

kde vlnka značí veličiny v rozšířeném systému. To lze interpretovat jako výměnu tepla mezi reálným a externím systémem. Potenciální energii $V^{\tilde{s}}$ a kinetickou energii $E_{\text{kin}}^{\tilde{s}}$ spojené s proměnnou \tilde{s} definujeme jako

$$V^{\tilde{s}} = (f + 1)k_{\text{b}}T^{\text{ex}} \ln \tilde{s} \quad \text{a} \quad E_{\text{kin}}^{\tilde{s}} = \frac{1}{2}Q\dot{\tilde{s}}^2,$$

kde f je počet stupňů volnosti reálného systému, T^{ex} je teplota externího systému a efektivní hmotnost $Q > 0$ určuje frekvenci termostatu, tedy rychlost oprav teploty. $V^{\tilde{s}}$ je zvolena tak, aby systém odpovídal kanonickému souboru NVT a $E_{\text{kin}}^{\tilde{s}}$ tak, aby bylo možné sestavit pohybovou rovnici pro \tilde{s} . Pohybové rovnice pro $\tilde{\mathbf{r}}_i = \mathbf{r}_i$ a \tilde{s} se získají z Lagrangeovy rovnice

$$\frac{d}{d\tilde{t}} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{A}} \right) = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial A},$$

kam za A dosadíme $\tilde{\mathbf{r}}_i$ a \tilde{s} a příslušný lagrangián má tvar

$$\mathcal{L} = \sum_i \frac{1}{2} m_i \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^2 \tilde{s}^2 - V(\tilde{\mathbf{r}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{r}}_N) + \frac{1}{2} Q \dot{\tilde{s}}^2 - (f + 1) k_{\text{b}} T^{\text{ex}} \ln \tilde{s}.$$

Pohybové rovnice mají pak tvar

$$m_i \frac{d^2 \tilde{\mathbf{r}}_i}{dt^2} \equiv m_i \ddot{\tilde{\mathbf{r}}}_i = -\frac{1}{\tilde{s}^2} \nabla_{\tilde{\mathbf{r}}_i} V(\tilde{\mathbf{r}}_1, \dots, \tilde{\mathbf{r}}_N) - m_i \frac{2\dot{\tilde{s}}}{\tilde{s}} \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i$$

$$Q \frac{d^2 \tilde{s}}{dt^2} \equiv Q \ddot{\tilde{s}} = \sum_i m_i \dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i^2 \tilde{s} - \frac{(f+1)k_b T^{\text{ex}}}{\tilde{s}}.$$

Přeskálování času nicméně není úplně praktické a je poněkud neintuitivní. Hoover [45] navrhl obměnu této metody, ve které se využije transformace souřadnic a substituce

$$s = \tilde{s}, \dot{s} = \tilde{s}\dot{\tilde{s}}, \ddot{s} = \tilde{s}^2 \ddot{\tilde{s}} + \tilde{s}\dot{\tilde{s}}^2, \mathbf{r}_i = \tilde{\mathbf{r}}_i, \dot{\mathbf{r}}_i = \tilde{s}\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i, \ddot{\mathbf{r}}_i = \tilde{s}^2 \ddot{\tilde{\mathbf{r}}}_i + \tilde{s}\dot{\tilde{s}}\dot{\tilde{\mathbf{r}}}_i, \gamma = \frac{\dot{s}}{s}$$

a pohybové rovnice lze pak napsat v proměnných reálného systému jako

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) - m_i \gamma \dot{\mathbf{r}}_i$$

$$Q \dot{\gamma} = \sum_i m_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - (f+1)k_b T^{\text{ex}},$$

ze kterých je zřejmé, že člen $m_i \gamma \dot{\mathbf{r}}_i$ má význam jisté třecí nebo "urychlovací" síly, protože γ může být i záporné. Pohybovou rovnici pro γ lze napsat i ve tvaru

$$Q \dot{\gamma} = f k_b T(t) \left(1 - \frac{(f-1)T^{\text{ex}}}{fT(t)} \right).$$

Na základě tohoto termostatu byly vyvinuty další, robustnější metody, např. v Nosého–Hooverových řetězcích (Nosé–Hoover chains) se uvažuje několik externích systémů a původní systém atomů je rozšířen o další stupně volnosti, ale za cenu toho, že tento systém není hamiltonovský [31, 44, 45, 46, 47].

Kapitola 3

Pozorování krystalových poruch transmisním elektronovým mikroskopem

3.1 Konstrukce transmisního elektronového mikroskopu

Vývoj transmisního elektronového mikroskopu (TEM) Maxem Knollem a Ernstem Ruskou ve 30. letech 20. století představoval milník v pozorování struktur, které nejsou rozlišitelné světelným mikroskopem. V TEM namísto viditelného světla prochází tenkým vzorkem proud elektronů urychlených napětím 100–400kV, tedy elektronových vln o velmi krátké (o mnoho řádů menší než viditelné světlo) vlnové délce a skleněné čočky jsou nahrazeny elektromagnetickými. TEM se skládá ze čtyř hlavních částí: tubusu s elektronovou optikou, vakuového systému (nesmí docházet k rozptylu elektronů na molekulách vzduchu), elektroniky (k napájení čoček, zdroj vysokého napětí) a řídicího a vyhodnocovacího softwaru.

Tubus se dělí na osvětlovací a zobrazovací část, kde osvětlovací soustavu tvoří tryska (elektronové dělo) s kondenzorovými čočkami a zobrazovací soustava zahrnuje objektiv, mezičočky a projektiv. Elektrony jsou extrahovány z elektronové trysky, kterou bývá termoemísni nebo autoemísni katoda (často se používá Schottkyho katoda), protínají se v křižišti a pohybují se soustavou elektromagnetických čoček a clon. Kondenzory usměrňují svazek elektronů do optické osy a přenášejí elektronový paprsek z křižiště na vzorek. Transmisní elektronový mikroskop a schematické znázornění tubusu jsou na obrázcích 3.2 a 3.1.

Kromě Wehneltova válce obklopujícího elektronové dělo, který má funkci

elektrostatické čočky a formuje křižště, bývají obvykle ostatní čočky elektromagnetické. Tyto čočky vytvářejí velmi nehomogenní rotačně symetrické magnetické pole, jímž jsou urychlené elektrony fokusovány, a to v důsledku působení Lorentzovy síly. Trajektorií letícího elektronu je šroubovice. Obraz získaný v TEM je převrácený a pootočený, a to v závislosti na velikosti budícího proudu I ve vinutí čočky. Elektromagnetické čočky nelze sestavit jako rozptylné, pouze jako spojné, přičemž se rozptylné čočky nahrazují několika různými spojnými čočkami za sebou. Rozlišovací schopnost TEM je omezena aberacemi elektromagnetických čoček a typově to jsou stejné vady jako u těch skleněných (sférická vada, astigmatismus, chromatická vada, koma). Pro redukci aberací se používají speciální sestavy čoček, např. stigmátory.

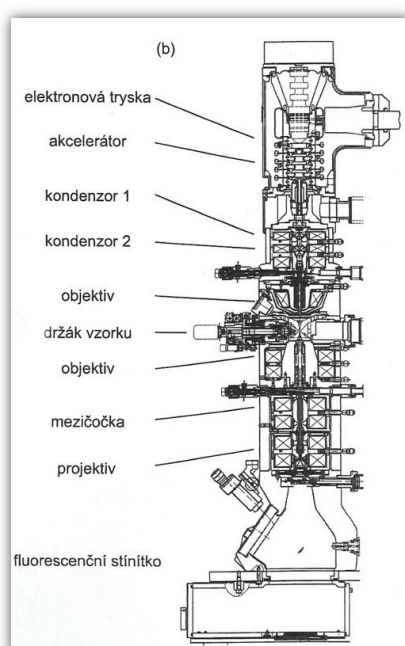
Objektiv představuje nejvýkonnější čočku mikroskopu – poskytuje největší zvětšení. Především na jeho kvalitě závisí teoretická rozlišovací schopnost TEM, která je pro sférickou vadu objektivu C_S a vlnovou délku elektronu (při urychlovacím napětí $U = 200$ kV je $\lambda = 2.51$ pm) definována vztahem

$$\delta = 0.91(C_S\lambda^3)^{\frac{1}{4}}.$$

Rozlišovací schopnost δ lze tedy zlepšit ještě větším urychlením elektronů, což s sebou ale nese úskalí v podobě finanční náročnosti a velké pravděpodobnosti radiačního poškození vzorku, nebo zmenšením sférické vady. Sférická vada objektivu je zhruba rovna ohniskové vzdálenosti objektivové čočky (0.5–6 mm), a její pólové nastavce tudíž musejí být velmi blízko u sebe. Vzhledem k tomu, že držák vzorku je umístěn mezi nimi, možnost naklápění vzorku se tím značně omezí. Konstrukce objektivu bývá často kompromisem mezi rozlišovací schopností a možnostmi naklápění vzorku.

Mezičočky a projektivové čočky slouží k dalšímu zvětšení. Svazek následně dopadne na fluorescenční stínítko a obraz je snímán např. CCD kamerou.

Velkou výhodou TEM je, že kromě vysokorozlišovacího mikroskopu zastává i funkci difraktografu, případně spektroskopu, pokud je vybaven energiově disperzním spektrometrem (EDX) nebo spektrometrem energiových ztrát elektronů (EELS), a lze tudíž provádět i lokální chemickou mikroanalýzu. V některých TEM lze provádět i in-situ experimenty. Kromě snímků s vysokým, až atomovým rozlišením, můžeme získat pomocí jednoho přístroje (mimo jiné) i informace o krystalové struktuře, orientaci i složení jednotlivých fází, informace o parametrech krystalových poruch a další [14, 48, 49].



Obrázek 3.1: Schematické znázornění tubusu TEM [14].



Obrázek 3.2: JEOL JEM-2200FS [14].

3.2 Vznik obrazu v TEM

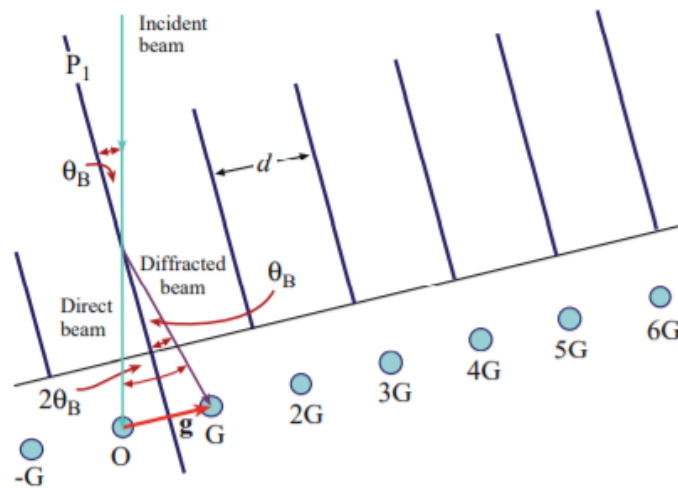
Interakcí elektronů z primárního svazku se vzorkem dochází k jejich rozptylu, což má za následek nerovnoměrné rozložení intenzity elektronů na spodní straně vzorku. Tuto intenzitu následně snímáme. Přispívá k ní hlavně elastický rozptyl, neelasticky rozptýlené elektrony tvoří pozadí obrazu. Elektronová vlna může při průchodu vzorkem změnit jak svoji amplitudu, tak fázi, přičemž oba mechanismy přispívají k vytváření kontrastu ve výsledném obrazu. Amplitudový kontrast je dán především lokální tloušťkou a prvkovým složením komponent vzorku (hmotový-tloušťkový kontrast), kdy s rostoucí tloušťkou a zvětšující se hustotou ve vzorku klesá intenzita elektronů v důsledku jejich většího rozptylu. Fázový kontrast vzniká interferencí elektronových vln a díky němu můžeme pozorovat např. tloušťkové kontury, Fresnelovy proužky atd. Změny intenzity způsobené lineárními, plošnými i objemovými krystalovými poruchami jsou způsobeny kombinací těchto dvou základních druhů kontrastu – amplitudového a fázového.

Takto vzniklý kontrast samotný ale obecně nebývá dostatečný pro pozorování, a proto se k jeho zlepšení používají další metody, např. přidání objektivové clony, která zachycuje elektrony rozptýlené pod úhlem větším než přísluší poloměru clony (rozptylový kontrast). V krystalických materiálech se často využívá i difrakčního kontrastu.

Difrakce spočívá v elastickém koherentním rozptylu elektromagnetických vln na překážce, jež je svou velikostí srovnatelná s vlnovou délkou působícího záření. Sekundární vlny jsou pak vyzářeny jen z těch částí vlnoplochy, kterým překážka nebrání v šíření, dochází k jejich vzájemné interferenci a výsledná amplituda pole za překážkou je podle Huygens–Fresnelova principu superpozicí těchto elementárních vln. Překážkou pro elektronové vlny jsou jádra stíněná elektronovými obaly atomů tvořících krystalové roviny (více o difrakci např. v [50]). Rozptýlený svazek je oproti primárnímu ve fázovém posuvu o 90° . Elektrony jsou v závislosti na krystalové struktuře rozptylovány do různých směrů. Difrakce na osnově rovin je schematicky znázorněna na obr. 3.3.

Difrakční obrazec sestává v případě materiálů zkoumaných v této práci z izolovaných difrakčních stop (Braggových reflexí), z nichž stopa ve středu difraktogramu O náleží přímému svazku a ostatní stopy G difraktovaným svazkům a představují uzly reciproké mříže. Jedna řada difrakčních stop vzniká při difrakci na vzájemně rovnoběžných krystalových rovinách (osnovách rovin) přímé mříže typu (hkl) . Vektor reciproké mříže \mathbf{g}_{hkl} je normálou k osnově rovin (hkl) .

Difrakční kontrast, převážně amplitudový, získáme výběrem oblasti vzorku selekční clonou v obrazové rovině objektivu, přepnutím mikroskopu do



Obrázek 3.3: Difrakce na osnově rovin [48].

difrakčního režimu, tj. přestřelením mezičočky, a zobrazením projektivem zvětšené zadní ohniskové roviny objektivu. Tento typ difrakce se označuje jako selected area diffraction. Vycloněním primárního svazku objektivovou clonou získáme po přepnutí do obrazového režimu obraz ve světlém poli, vycloněním difraktovaného svazku zobrazení v tmavém poli. Při zobrazení ve světlém poli tedy k intenzitě obrazu přispívají pouze elektrony z primárního svazku a ty části vzorku, na kterých elektrony difraktovaly, se jeví jako tmavé, neboť difraktované elektrony byly zachyceny objektivovou clonou a nepřispívají k výsledné intenzitě. Při zobrazení v tmavém poli se naopak části vzorku, ze kterých vzešel daný difraktovaný svazek, jeví světlé a k intenzitě obrazu nepřispívají elektrony z přímého ani ostatních difraktovaných svazků. Kontrast v obou polích lze zlepšit částečným odfiltrováním neelasticky rozptýlených elektronů, které přispívají k difúznímu pozadí obrazu.

Difrakční kontrast se významně mění se změnou orientace krystalových rovin vůči primárnímu svazku. Je žádoucí najít na vzorku místo s takovou orientací, která je blízko Braggovy polohy, případně ho do této polohy naklopit. Vzhledem k typickým rozměrům krystalové mřížky a vlnové délky elektronu (v závislosti na jeho urychlení) vychází podle Braggovy rovnice

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda,$$

kde d_{hkl} je meziorovinná vzdálenost a n řád difrakce, Braggův úhel θ velmi malý – většinou menší než 1° , takže k difrakci dochází, jsou-li krystalové roviny téměř rovnoběžné s primárním svazkem. Avšak Braggova podmínka může být např. v blízkosti osy některé zóny splněna pro více svazků, a tak je

intenzita přímého svazku značně ochuzena o difraktované elektrony. Rovněž dochází k interakci mezi silnými svazky, což ztěžuje interpretaci obrazu. Proto je často výhodné naklopit vzorek do tzv. dvousvazkové polohy, ve které je excitován jediný silný difraktovaný svazek \mathbf{g}_{hkl} . Volbou \mathbf{g}_{hkl} volíme osnovu krystalových rovin hkl nacházející se v difrakční poloze [14, 48, 50, 51, 52].

3.3 Amplituda rozptýlené vlny

V této podkapitole je použita kinematická aproximace difrakce, v níž předpokládáme pouze elastický koherentní rozptyl na atomech, neuvažujeme vícenásobný rozptyl ani změnu intenzity dopadající vlny.

V důsledku uspořádání atomů v krystalové mřížce FCC dochází při difrakci na některých krystalových rovinách k destruktivní interferenci sekundárních elektronových vln, což se projeví v difrakčním obrazci chybějícími stopami od daných rovin (extinkce neboli vyhasínání difrakčních stop). Tento fenomén je popsán tzv. strukturním faktorem.

Vlnovou funkci primárního svazku elektronů v závislosti na polohovém vektoru vztažného atomu $\psi_0(\mathbf{r})$ uvažujeme jako rovinnou elektromagnetickou vlnu

$$\psi_0(\mathbf{r}) = \phi_0 e^{2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}},$$

kde ϕ_0 je amplituda této nerozptýlené vlny a \mathbf{k}_0 její vlnový vektor (definovaný v reciprokném prostoru), zatímco vlnovou funkci $\psi_g(\mathbf{r})$ vlny rozptýlené vztažným atomem jako kulovou vlnu

$$\psi_g(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \phi_g(\mathbf{k}) \frac{e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r},$$

kde $\phi_g(\mathbf{k})$ je amplituda rozptýlené vlny v závislosti na vlnovém vektoru \mathbf{k} a můžeme ji vyjádřit jako

$$\phi_g(\mathbf{k}) = f(\theta) e^{2\pi i (\mathbf{k} - \mathbf{k}_0) \cdot \mathbf{r}}. \quad (3.1)$$

Funkce $f(\theta)$ se nazývá *atomový rozptylový faktor* a charakterizuje schopnost jednoho atomu rozptylovat elektromagnetické vlnění podle vztahu (odvození např. v [48])

$$f(\theta) = \frac{m_0 e^2}{8\pi \epsilon_0 h^2} \left(\frac{\lambda}{\sin \theta} \right)^2 (Z - f_{\text{rtg}}),$$

závisí tedy na vlnové délce λ dopadajícího záření, Braggově úhlu θ a atomovém čísle Z charakterizujícím elastický nekoherentní rozptyl na jádru atomu. Výraz f_{rtg} představuje atomový rozptylový faktor pro fotony rentgenového záření, které se rozptyluje jen na elektronovém obalu a popisuje

koherentní rozptyl elektronové vlny. Atomový rozptylový faktor f_i i -tého atomu v základní buňce je Fourierovou transformací elektrostatického potenciálu daného atomu $V_{\text{at}}^i(\mathbf{r}_i)$.

Definujme difrakční vektor jako $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, který při splnění Laueho podmínek (viz [50]), tj. platí-li $\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g}_{hkl}$, udává difrakční úhel 2θ , který primární svazek \mathbf{k}_0 svírá s difraktovaným svazkem \mathbf{k} . V první Bornově aproximaci lze vlnovou funkci rozptýlené elektronové vlny N atomů s polohovými vektory \mathbf{r}_j vyjádřit předpisem

$$\psi_g(\mathbf{r}, \Delta\mathbf{k}) = \frac{e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r} \sum_{j=1}^N f(\mathbf{r}_j) e^{2\pi i \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j}.$$

Položme $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_m + \mathbf{r}_i$, kde \mathbf{r}_m představuje polohové vektory bodu se souřadnicemi $[uvw]$ Bravaisovy mřížky a \mathbf{r}_i polohové vektory atomů báze v buňce. Zanedbáním faktoru $\frac{e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}}{r}$ (neboť budeme uvažovat druhou mocninu) a uvážením vztahu daným translační symetrií (periodicitou) krystalové mříže $f(\mathbf{r}_i) = f(\mathbf{r}_m + \mathbf{r}_i)$ dostaneme výraz

$$\psi_g(\Delta\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}_m} e^{2\pi i \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m} \sum_{\mathbf{r}_i} f(\mathbf{r}_i) e^{2\pi i \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i},$$

ve kterém člen

$$L(\Delta\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}_m} e^{2\pi i \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m}$$

nazýváme *tvarový faktor* a člen

$$F(\Delta\mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{r}_i} f(\mathbf{r}_i) e^{2\pi i \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$$

strukturní faktor, který představuje celkovou amplitudu vlny rozptýlené elementární buňkou (daleko od překážky). Vzhledem k tomu, že platí

$$\Delta\mathbf{k} = \mathbf{g}_{hkl} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \text{ a } \mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a} + y_i\mathbf{b} + z_i\mathbf{c},$$

kde $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$ jsou vektory elementární reciproké buňky, x_i, y_i, z_i zlomkové souřadnice i -tého atomu a $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ vektory elementární buňky přímé mřížky, které jsou s vektory reciproké mříže ortonormální, získáme pro strukturní faktor v přesné Braggově poloze výraz

$$F(\Delta\mathbf{k}) = F_{hkl} = \sum_i f(\mathbf{r}_i) e^{2\pi i (hx_i + ky_i + lz_i)}, \quad (3.2)$$

který po dosazení souřadnic FCC mřížky přejde na tvar

$$F_{hkl} = f(1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)}).$$

Pokud jsou všechny indexy jen sudá nebo jen lichá čísla, je $F_{hkl} = 4f$, pokud jsou ale indexy smíšené, je $F_{hkl} = 0$ a došlo k destruktivní interferenci jednotlivých sekundárních elektronových vln. Toto platí, uvažujeme-li v bázi krystalu stejné atomy (stejný rozptylový faktor), v případě různých atomů se na místě zakázané reflexe může objevit slabá reflexe nadstruktury.

Je-li krystal mírně vychýlený z přesné Braggovy polohy, pak píšeme

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g} + \mathbf{s}_g,$$

kde $\mathbf{s}_g = s_x \mathbf{a}^* + s_y \mathbf{b}^* + s_z \mathbf{c}^*$ nazýváme *excitační vektor*, který v kolmém směru na \mathbf{g} spojuje Ewaldovu kouli [50] s bodem G reciproké mříže, kterým by koule procházela, kdyby krystal v Braggově poloze byl. Velikost excitačního vektoru se označuje jako excitační chyba.

Celkovou intenzitu elektronové vlny difraktované celým krystalem v kinematické aproximaci můžeme vyjádřit vztahem (odvození viz [14])

$$|\psi(\Delta \mathbf{k})|^2 = \frac{|F_{hkl}|^2}{r^2 \Omega^2} \frac{\sin^2(\pi s_x N_x a)}{(\pi s_x a)^2} \frac{\sin^2(\pi s_y N_y b)}{(\pi s_y b)^2} \frac{\sin^2(\pi s_z N_z c)}{(\pi s_z c)^2},$$

kde Ω je objem elementární buňky, N_x, N_y, N_z jsou počty elementárních buněk o velikosti a, b, c podél os x, y, z a předpokládáme ideální krystal o tvaru pravouhlého rovnoběžnostěnu. Čitatel zde vyjadřuje oscilace intenzity v závislosti na složkách excitačního vektoru \mathbf{s}_g . Amplituda vlny difraktované krystalem je Fourierovou transformací elektrostatického potenciálu všech jeho atomů [14, 50, 52, 53].

3.4 Kontrast na krystalových poruchách

Díky difrakčnímu kontrastu můžeme pozorovat krystalové poruchy, a to dislokace, vrstevné chyby, nízkoúhlové i vysokoúhlové hranice zrn, precipitáty i další poruchy. Kontrast snímaného obrazu závisí na typu defektu, jeho poloze ve vzorku a difrakčních podmínkách.

Je-li vzorek ve dvousvazkové poloze, na difraktogramu tedy pozorujeme jen dvě silné stopy – od přímého a difraktovaného svazku a ostatní reflexe jsou zanedbatelné, můžeme pro vyjádření vlnové funkce uvnitř krystalu využít dvousvazkovou aproximaci ve tvaru

$$\psi(\mathbf{r}) = \phi_0 e^{2\pi i \mathbf{k}_0 \cdot \mathbf{r}} + \phi_g e^{2\pi i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}},$$

kde \mathbf{k}_0 je vlnový vektor přímého a \mathbf{k} difraktovaného svazku. Jedná se o jednoduchou aproximaci v dynamické teorii difrakce, ve které uvažujeme vícenásobnou difrakci a vzájemné ovlivňování svazků, což vede k periodickým

změnám jejich amplitud a tím i intenzit. Vzájemné provázání amplitud je popsáno Howie–Whelanovou soustavou dvou obyčejných diferenciálních rovnic pro ideální krystal

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_0 e^{-2\pi i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{r}} + \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_g$$

$$\frac{d\phi_0}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g e^{2\pi i(\mathbf{k}-\mathbf{k}_0)\cdot\mathbf{r}} + \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_0,$$

kde ξ_0 je extinkční délka dopředného rozptylu, tedy charakteristická vzdálenost ve vzorku, na které se intenzita svazků difraktujících do původního směru zeslabí na nulu a ξ_g je extinkční délka svazků difraktujících ve směru vektoru \mathbf{k} . Ve většině kovů se hodnota ξ_g pohybuje mezi 20 až 50 nm.

Vliv krystalových poruch lze popsat funkcí $\mathbf{R}(\mathbf{r})$, jež vyjadřuje posunutí vzhledem k poloze \mathbf{r} v ideální krystalové mřížce. Vezmeme-li v úvahu vysokou rychlost elektronů v primárním svazku, bude úhel rozptylu při difrakci velmi malý a můžeme (stačí-li nám rozlišení v řádu několika nanometrů) použít sloupcovou aproximaci: Označíme libovolný bod na spodní straně vzorku, odkud je snímán obraz, jako \mathbf{P} . V tomto bodě se počítají amplitudy ϕ_0 a ϕ_g a elektrony, které k těmto hodnotám přispívají, pocházejí z objemu vzorku vymezeném kuželem s vrcholem v bodě \mathbf{P} , vrcholovým úhlem zhruba o velikosti Braggova úhlu 2θ a podstavou o průměru d . Kužel se nahradí válcem o průměru $d/2$ a těmito úzkými válci (sloupci), vzájemně nezávislými z hlediska difrakce, se aproximuje celý krystal. Howie–Whelanovy rovnice, v nichž využijeme vztahu $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = \mathbf{g} + \mathbf{s}$ a uvažujeme jen složky vektorů rovnoběžné se svazkem, tj. jen z -ové složky, a zahrnující vliv poruchy krystalové mříže, pak lze napsat ve tvaru

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_0 e^{-2\pi i(sz+\mathbf{g}\cdot\mathbf{R})} + \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_g \quad (3.3)$$

$$\frac{d\phi_0}{dz} = \frac{i\pi}{\xi_g} \phi_g e^{2\pi i(sz+\mathbf{g}\cdot\mathbf{R})} + \frac{i\pi}{\xi_0} \phi_0. \quad (3.4)$$

Je-li vektor reciproké mříže \mathbf{g} kolmý na vektor posunutí v důsledku poruchy \mathbf{R} , potom je jejich skalární součin nulový a rovnice (3.3) a (3.4) pak představují rovnice ideálního krystalu. Tyto rovnice lze vyřešit analyticky (viz [48]) a dostaneme důležitý výsledek pro intenzitu difraktovaného svazku ve dvousvazkové aproximaci dynamické difrakce

$$I_g = |\phi_g|^2 = \left(\frac{\pi t}{\xi_g}\right)^2 \cdot \frac{\sin^2(\pi t s_{\text{eff}})}{(\pi t s_{\text{eff}})^2},$$

kde t je tloušťka vzorku a s_{eff} efektivní chyba daná vztahem

$$s_{\text{eff}} = \sqrt{s^2 + \frac{1}{\xi_g^2}}.$$

Intenzita přímého svazku je komplementární – platí $I_0 = 1 - I_g$. Intenzity jsou tedy periodické a jejich perioda závisí jak na tloušťce vzorku, tak na efektivní chybě, což se projevuje pozorováním tloušťkových a deformačních kontur.

Jestliže je $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 0$, nejsou krystalové poruchy viditelné. Díky této extinkční podmínce můžeme určit velikost i směr posunutí \mathbf{R} výběrem různých vektorů \mathbf{g} . Takto lze vyšetřovat lineární, ale i plošné a objemové poruchy.

Označme fázový posuv

$$\alpha = 2\pi\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(hu + kv + lw).$$

V případě vrstevné chyby je pro FCC krystal $\mathbf{R} = \frac{1}{6}\langle 112 \rangle a$ a hkl jsou buď jenom sudé, nebo jenom liché (viz (3.3)). Dostaneme tedy $\alpha = \frac{2\pi n}{3}$ pro $n \in \mathbb{Z}$, ale uvážením toho, že $\alpha \in [-\pi, \pi]$, vychází ve skutečnosti pouze tři různé hodnoty α mající vliv na výsledný kontrast, a to $\alpha = 0, \pm 2\pi/3$. Vrstevnou chybu v TEM pozorujeme jako soubor rovnoběžných, ekvidistantních světlých a tmavých Moiréových proužků, jejichž počet se zvyšuje se zvětšující se tloušťkou fólie a zvyšující se excitační chybou s . Obraz vrstevné chyby rovněž vykazuje symetrii vzhledem ke středu tloušťky t vzorku. Označíme-li z' vzdálenost vrstevné chyby od středu vzorku $t/2$, obdržíme v kinematické teorii difrakce pro kontrast I_g výraz

$$I_g = \frac{1}{(\xi_g s)^2} (\sin(\pi t s + \alpha/2) + \sin^2(\alpha/2) - 2 \sin(\alpha/2) \sin(\pi t s + \alpha/2) \cos(2\pi s z')).$$

Pro tloušťky t , pro něž platí $\sin(\pi t s + \alpha/2) = 0$, se ztrácí proužkový kontrast a je-li $\alpha = 0$, ztrácí se tento kontrast pro libovolné t i s , neboť rovnice (3.3) a (3.4) přejdou na rovnice pro dokonalý krystal.

Typ vrstevné chyby, tj. jedná-li se o intrinsic nebo extrinsic chybu, lze určit s využitím dvousvazkové aproximace dynamické teorie difrakce v blízkosti Braggovy polohy díky odlišnému kontrastu Moiréových proužků ve světlém a tmavém poli. Plošná porucha od sebe odděluje dvě části krystalu, jejichž mřížky jsou vůči sobě disorientované. Při zobrazení v tmavém poli se jedná o interferenci mezi paprskem difraktovaným nejprve prvním krystalem a následně procházejícím druhým krystalem a paprskem procházejícím nejprve druhým krystalem a následně difraktovaným druhým krystalem, zatímco Moiréovy proužky ve světlém poli jsou výsledkem interference mezi

dvakrát procházejícím a dvakrát difraktovaným paprskem. Moiréovy proužky (nebo obecně vzory) jsou pozorovatelné i na dalších plošných poruchách, například na vysokoúhlové hranici zrn a jejich tvar závisí na úhlu a míře disorientace dvou sousedních zrn.

Jak už bylo řečeno, dislokace způsobují ohýbání okolních krystalových rovin, dochází tedy k lokální změně jejich orientace, mezirovinných vzdáleností a vytvoření lokálního napětového pole. Stává se, že nachází-li se krystal v poloze mírně vychýlené o s_g oproti Braggově, ohnuté roviny se ocitnou v přesné Braggově poloze a potom při zobrazení ve světlém poli budeme pozorovat tmavou linii v důsledku odstínění elektronů difraktovaných na dislokaci. Dislokace se však může zobrazit i jako dvě souběžné, různě kontrastní linie nebo může být neviditelná.

V případě výpočtu kontrastu obecné (smíšené) dislokace je vztah pro distorzi v izotropním krystalu \mathbf{R} , který dosadíme do (3.3) a (3.4), ve tvaru

$$\mathbf{R} = \frac{1}{2\pi} \left(\mathbf{b}\varphi + \frac{1}{4(1-\nu)} [\mathbf{b}_H + \mathbf{b} \times \mathbf{u}(2(1-2\nu)\ln r + \cos 2\varphi)] \right), \quad (3.5)$$

kde (r, φ) jsou polární souřadnice, \mathbf{b} Burgersův vektor, \mathbf{b}_H Burgersův vektor hranové složky dislokace, \mathbf{u} jednotkový vektor ve směru dislokační čáry a ν je Poissonovo číslo. Pro šroubovou dislokaci se vztah (3.5) díky rovnostem $\mathbf{b}_H = 0$ a $\mathbf{b} \times \mathbf{u} = 0$ významně zjednoduší na

$$\mathbf{R} = \mathbf{b} \frac{\varphi}{2\pi} = \frac{\mathbf{b}}{2\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{z - z_D}{x} \right), \quad (3.6)$$

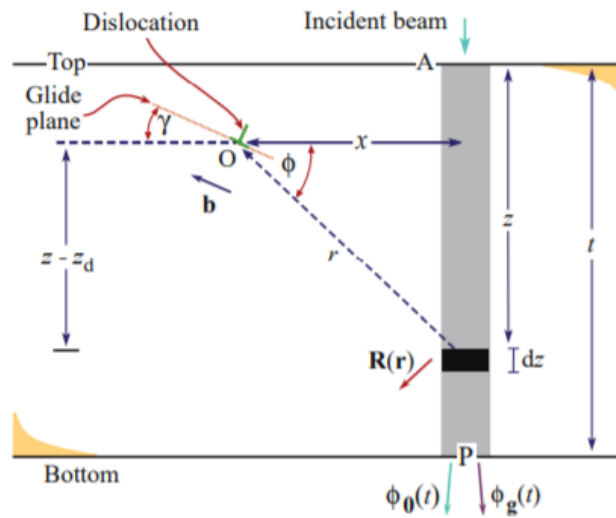
přičemž z_D je vzdálenost jádra dislokace od horního povrchu fólie. Vzhledem k tomu, že pro šroubové dislokace je \mathbf{R} úměrné Burgersovu vektoru \mathbf{b} , při analýze viditelnosti se používá skalární součin $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$.

Musíme však vzít v úvahu, že extinkční podmínka $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R} = 0$ platí pouze pro konstantní \mathbf{R} . Mění-li se vektor posunutí \mathbf{R} s hloubkou z , pak je excitační chyba s v (3.3), (3.4) nahrazena výrazem

$$s_R = s + \mathbf{g} \cdot \frac{d}{dz} \mathbf{R}(z)$$

a pro výpočet těchto rovnic se používá kontinuální sloupcová aproximace znázorněná na obr. 3.4. Jádro dislokace je umístěno v bodě O ve vzdálenosti x od uvažovaného sloupce.

Pro hranovou dislokaci platí $\mathbf{b}_H = \mathbf{b}$ a v součinu $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$ se kromě členu $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ vyskytuje ještě smíšený součin $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{u})$, který komplikuje výpočet a ve vzorci se objeví proto, že přítomností hranové dislokace dojde k ohýbání skluzové roviny a nejbližších dalších k ní rovnoběžných rovin. Uvažujme tři



Obrázek 3.4: Schematické znázornění sloupcové aproximace [48].

různé reflexní vektory \mathbf{g}_1 , \mathbf{g}_2 a \mathbf{g}_3 , které jsou vzájemně kolmé a vektor \mathbf{g}_1 je ve směru Burgersova vektoru \mathbf{b} (v tomto směru jsou roviny silně zakřiveny) a vektor \mathbf{g}_2 ve směru dislokační čáry (v tomto směru jsou lehce zakřivené skluzové roviny). Potom přestože je $\mathbf{g}_2 \cdot \mathbf{b} = 0$, dislokace bude stále slabě viditelná v důsledku nenulového členu $\mathbf{g}_2 \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{u}) \neq 0$ [14, 48, 54, 55].

Kapitola 4

Experimentální část

4.1 Cíle diplomové práce

- Osvojení základů molekulární dynamiky za účelem počítačového modelování plastické deformace FCC krystalu.
- Pozorování substruktury vybraných slitin v TEM a interpretace obrazu plošných a čárových poruch krystalové mříže.
- Porovnání výsledků numerických simulací s reálně pozorovanou dislokační strukturou.

4.2 Experimentální program

- Simulace deformace čistého hliníku, austenitické oceli a vysokoentropické slitiny (high entropy alloy).
- Pozorování dislokační substruktury vysoce legované 18Cr18Mn0.5N oceli ve dvou stavech – po žíhání a po následné deformaci tahem.
- Pozorování vysokoentropické Cantorovy slitiny po odlití a po následné deformaci tlakem.

4.3 Charakteristika experimentálního materiálu

V této práci jsou vyšetřovány dvě konkrétní slitiny s FCC strukturou, a to chrómmanganová austenitická ocel 18Cr18Mn0.5N, označovaná jako P900, a vysokoentropická slitina (HEA) CrMnFeCoNi, tzv. Cantorova slitina. Jako výchozí stav byly použity vzorky oceli P900 odebrané z hotové bandáže, tepelně zpracované žíháním při 1050°C po dobu 2 h s následným zchlazením ve vodě. Tyto vzorky byly následně deformovány tahem. Vzorky Cantorovy slitiny pocházejí z laboratorní tavby – tavení probíhalo v ochranné atmosféře argonu při 1600°C, tavenina byla přelita do keramické formy přehřáté na 1450°C a umístěné na vodou chlazenou měděnou desku. Po utužení byl odlitek použit jako výchozí stav, který byl pak deformován tlakem [56].

P900 patří mezi chrómmanganové austenitické oceli legované dusíkem. Dusík, který může mít negativní vliv na stárnutí a křehkost oceli, však společně s vysokým obsahem chrómu a manganu může nahradit drahý nikl jakožto austenitotvorný prvek, snižuje pravděpodobnost tvorby deformačně indukovaného martenzitu a působí příznivě na korozní odolnost. V deformované struktuře se s růstem obsahu dusíku uplatňuje více rovinný skluz dislokací než příčný a ve větší míře dochází ke dvojčatění. Dusíkaté austenitické oceli se dále vyznačují vysokou mezí kluzu a pevnosti a dobrou houževnatostí. Využití nacházejí např. při výrobě paramagnetických bandáží alternátorů, tyčí a drátů pro elektrotechnická zařízení, korozivzdorných spojovacích součástí, nádrží a pump pro chemická zařízení a deformačně zpevněné se používají na obruče kol lokomotiv. Cantorova slitina CrMnFeCoNi v dnešní době patří mezi nejintenzivněji studované HEA díky své výjimečné pevnosti i za vysokých teplot a houževnatosti. Její složky jsou obsaženy ve stejných atomárních poměrech a patří mezi jednofázové, dendriticky tuhnoucí slitiny s FCC strukturou. Složení slitin je uvedeno v tabulkách 4.1 a 4.2. Energie vrstevné chyby je přibližně 21 mJ/m² u oceli P900 [9] a 30 mJ/m² u Cantorovy slitiny [57]. Přestože obě slitiny jsou krystalograficky stejné, některé mechanismy spojené s plastickou deformací se výrazně liší v důsledku rozdílných substruktur.

V případě oceli P900 se jedná o tuhý roztok legujících prvků v železe, většina uzlových bodů FCC mřížky je tedy obsazena atomy železa. Atomy Cr, Mn, Ni, Si a Mo se nacházejí v substitučních polohách mřížky FCC a atomy C a N jsou umístěny v oktaedrických intersticiálních polohách. Oproti tomu HEA je tuhý roztok pěti základních prvků a prostorové rozložení atomů v mřížce je náhodné, tedy mikroskopicky homogenní. Model obou struktur je na obr. 4.1. Na submikroskopické úrovni se ale v těchto vysoce koncent-

rovaných roztocích nevyhnutelně objevují odchylky v prostorovém rozložení koncentrací jednotlivých prvků a s těmito nehomogenitami interagují pohybující se dislokace.

Tabulka 4.1: Chemické složení oceli P900

Prvek	Mn	Cr	Ni	Mo	Si	N	C
hm. %	17,3	19,8	0,14	0,06	0,67	0,5	0,06
at. %	16,89	20,43	0,13	0,035	1,28	1,92	0,27

Tabulka 4.2: Chemické složení HEA

Prvek	Mn	Cr	Fe	Ni	Co
hm. %	19,59	18,54	19,91	20,93	21,02
at. %	20	20	20	20	20

U klasických slitin jako je P900 má energie vrstevné chyby v celém vzorku konstantní hodnotu – vzdálenost mezi dislokacemi d se pro stejně orientované dislokace ztlačně nemění, zatímco u HEA může být d různé v různých oblastech vzorku. Je to dáno právě lokálními odchylkami v koncentracích. Rozdíl je i v energiích potřebných k růstu už vzniklého deformačního dvojčete, kdy u standardní slitiny není dodatečné energie potřeba, ale u HEA není růst dvojčete energeticky výhodný – procházející parciální dvojčatová dislokace mění stabilní okolí dvojčatové hranice a na rozšíření dvojčete o každou atomovou vrstvu je zapotřebí dodání energie. To je důvod, proč se v HEA vyskytují většinou velmi tenké lamely dvojčat. Dokonce i průchod jedné úplně dislokace může změnit konfiguraci atomů z energetického hlediska k horšímu. Pohybující se dislokace v HEA také často mění svůj tvar a z rovné čárové poruchy se stává zvlněná, především projde-li silně nehomogenní oblastí [58].

4.4 Simulace v programu LAMMPS

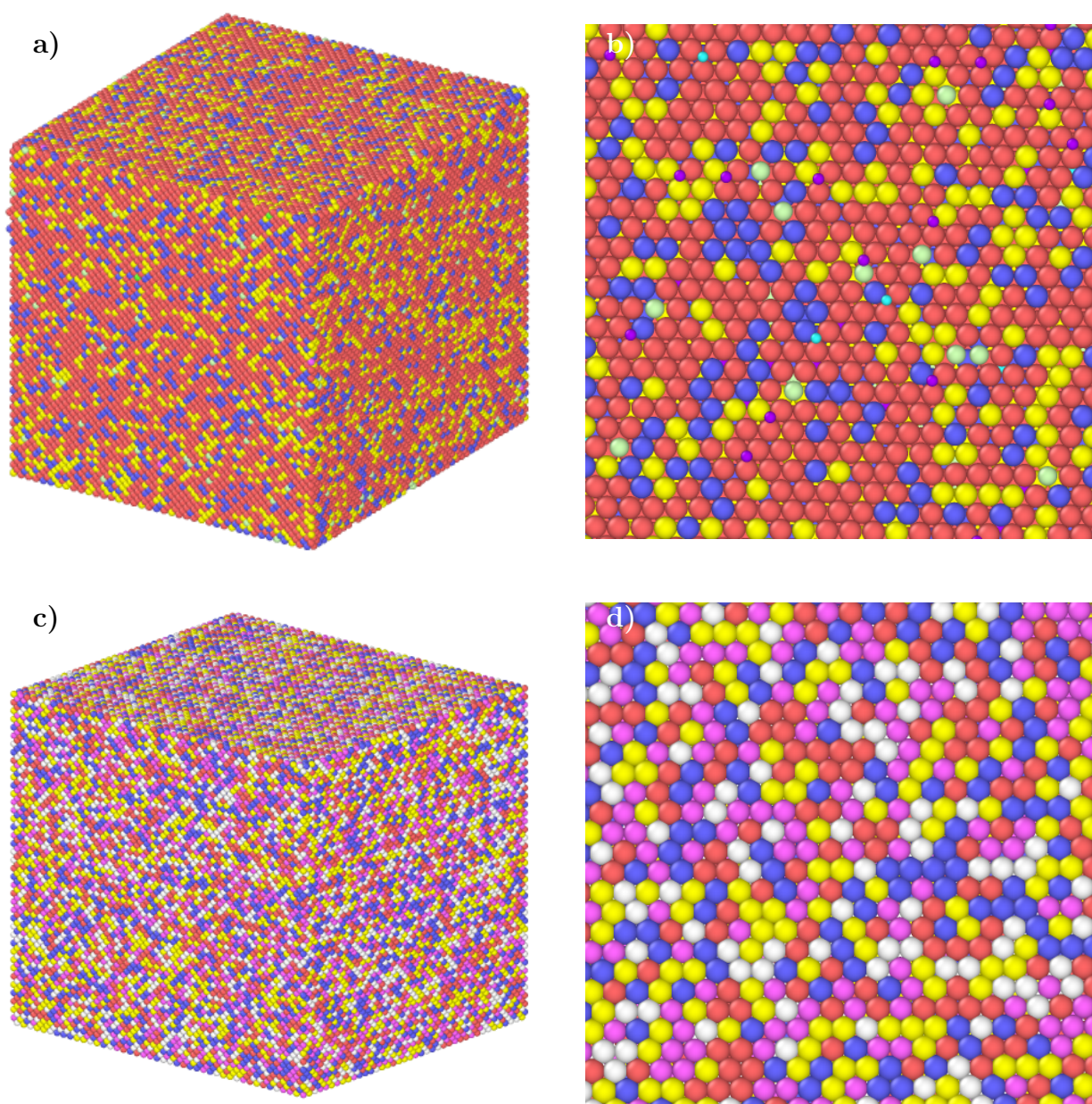
Program s názvem LAMMPS, což je zkratka pro Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, byl vytvořen společností Sandia National Laboratories k počítačovému modelování časového vývoje souboru atomů nebo molekul pomocí klasické molekulární dynamiky se zaměřením na modelování pevných látek, používá se však i k minimalizaci energie a ke stochastickým Monte Carlo simulacím. Pro paralelní výpočty se simulační oblast rozděluje na podoblasti, které jsou pak zpracovávány jednotlivými procesory. Paralelní výpočty probíhaly na výpočetním clusteru *pes* výzkumného centra NTC ZČU v Plzni.

Cílem byla simulace deformace FCC krystalu v tahu a tlaku. Byly zvoleny tři typy materiálů s FCC strukturou, a to čistý hliník jakožto jednoduchý FCC krystal s jedním typem atomu, tuhý roztok uhlíku v γ -železe a Cantorova slitina. Vstupní soubory k simulacím byly napsány na základě modifikací souborů dodaných konzultantem Ing. Janem Očenáškem, Ph.D. Ve vstupním souboru se nejprve definuje geometrie simulační buňky a konfigurace atomů, použité jednotky a způsob aktualizace seznamu sousedů. Okrajové podmínky jsou v rovinách, jejichž normálami jsou souřadnicové osy x a z , zvoleny jako periodické a ve směru y jako povrch. Rozložení atomů v simulační buňce se načítá ze souboru vygenerovaného programem Mathematica, v případě hliníku je zadán typ a velikost krystalové mřížky. Simulovaná oblast obsahuje $100 \times 104 \times 100$ elementárních buněk FCC. Dále je definován použitý empirický potenciál; pro hliník byl využit EAM potenciál, pro ocel Tersoffův potenciál a pro Cantorovu slitinu MEAM. Počáteční rychlost atomů je zadána jako nulová a je provedena minimalizace potenciální energie systému, aby výchozí systém byl v (téměř) rovnovážném stavu. Následuje termalizace na 300K příkazem `velocity create`, který vytváří statistický soubor rychlostí za použití generátoru náhodných čísel. Termalizace probíhá 30 ps (časový krok je 1 fs) za izobaricko-izotermických podmínek (kanonický soubor NPT) za použití Nosého-Hooverova termostatu a barostatu.

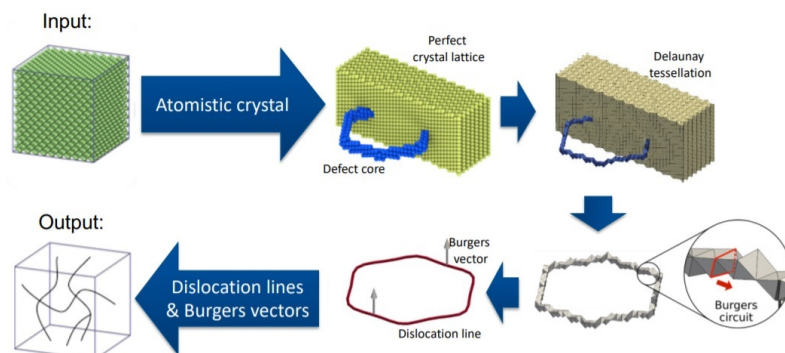
Vzhledem k tomu, že P900 i Cantorova slitina už ve výchozím stavu díky tepelně-mechanickému zpracování obsahovaly dislokace (řádově 10^{13} m^{-2} , viz dále), byla ještě před deformací tahem/tlakem nasimulována nanoindentace kulatým indentorem ve směru $[0\bar{1}0]$. Proto byl nejprve spodní povrch (v rovině xz) simulační buňky zafixován. Po nanoindentaci následuje odstranění části simulační buňky s vtiskem a změna všech okrajových podmínek na periodické. Dále se systém nechá 5 ps relaxovat a nakonec se pomocí příkazu `fix deform` provede deformace v tahu nebo v tlaku na požadovanou míru deformace.

Simulovaná oblast s aktuálními pozicemi atomů byla zobrazena a analyzována pomocí softwaru OVITO. Identifikace struktury byla provedena metodou *polyhedral template matching*, která rozpoznává strukturu na základě topologie lokálního okolí atomů [59]. Dislokace byly identifikovány metodou *dislocation extraction algorithm* (DXA), která převádí původní zobrazení atomů v porušeném krystalu na síť dislokačních čar, jak je schematicky znázorněno na obr. 4.2 [60].

V případě *hliníku* byl použit EAM potenciál navržený Y. Mishinem a D. Farkasem [61], kteří vycházeli z databáze zahrnující experimentální výsledky i výsledky *ab initio* výpočtů metodou linearizované rozšířené rovinné vlny (LAPW) využívající teorii funkcionálu hustoty. Experimentální část databáze zahrnuje např. mřížkový parametr v rovnovážném stavu nebo elastické kon-



Obrázek 4.1: a) Model rozložení atomů v oceli P900; železo (červená) v FCC mřížce, substitučně mangan (modrá), chrom (žlutá), křemík (světle zelená), nikl (růžová) a molybden (zelená), intersticiálně dusík (fialová) a uhlík (tyrkysová), b) řez rovinou (111); c) model rozložení atomů v Cantorově slitině; železo (červená), mangan (modrá), chrom (žlutá), nikl (růžová), kobalt (bílá) v FCC mřížce, d) řez rovinou (111).



Obrázek 4.2: Dislocation extraction algorithm [60].

stanty, *ab initio* část zase elektronové hustoty atomů.

Nanoindentace u hliníku proběhla nanoindentorem o poloměru 60 nm do hloubky 0.5 nm (stejně jako u HEA) a počáteční hustota dislokací byla $6.4 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$, hustota po deformaci tlakem byla $6.3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$. Obrázek 4.3 a) znázorňuje časový vývoj dislokační struktury během namáhání tlakem ve směru osy y na výslednou celkovou deformaci 5 %. Atomy z FCC mřížky byly odstraněny a červeně vykreslené atomy byly vyhodnoceny jako HCP mřížka, u které se atomy vrství podle schématu ABABAB... Shluk těchto atomů v tomto případě představuje vrstevné chyby, diskrétní atomy mají velkou výchylku od rovnovážné polohy. Na obrázcích 4.6 b)–f) jsou zachyceny detaily dislokační struktury. Dislokace může interagovat s dislokací z jiného skluzového systému, se kterou se protne v bodě zvaném dislokační uzel. Interakcí dislokace se sebou samotnou se vytvoří uzavřená dislokační smyčka. Po simulaci deformace byly přítomny oba typy interakcí, jak je na obrázku vidět, často se vyskytovaly úplné dislokace (modrá) mezi dislokačními uzly parciálních dislokací (Shockleyova – zelená, koutová – fialová, Frankova – tyrkysová, jiný typ je znázorněn červeně), jak je vidět v detailních snímcích 4.3 d), e). Na f) je zachycena dlouhá Shockleyova parciální dislokace (zelená) ohraničující vrstevnou chybu ležící v rovině $(\bar{1}\bar{1}1)$.

Na obr. 4.4 a) je zachycen vznik úplné dislokace typu $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ interakcí několika parciálních, a to koutové dislokace typu $\frac{1}{6}\langle 110 \rangle$ a Shockleyových typu $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$. Vlevo dole je vidět vznik úplné dislokace ze dvou Shockleyových, tedy reakce typu

$$\frac{1}{6}\langle 211 \rangle + \frac{1}{6}\langle 12\bar{1} \rangle \rightarrow \frac{1}{2}\langle 110 \rangle.$$

Na snímcích je mnoho segmentů vrstevných chyb, díky zobrazení Burgersových vektorů softwarem OVITO lze určit vedoucí (leading) Shockleyovu dislokaci, která vrstevnou chybu vytváří, a koncovou (trailing) Shockleyovu

dislokaci, za kterou už je neporušený krystal. Tyto dva druhy dislokací jsou znázorněny na obrázku 4.4 c).

Pro srovnání trendů ve vývoji dislokační struktury i pro lepší přehlednost byla provedena také simulace větších deformací na simulační buňce tvořené $30 \times 34 \times 30$ elementárními buňkami. Obrázek 4.5 a) zachycuje dislokační strukturu po nanoindentaci do hloubky 1.5 nm a na b) je zobrazen stav při 10% deformaci tahem. Šedými šipkami jsou znázorněny Burgersovy vektory. Je zde vidět, že dislokace jsou přítomny v celém objemu simulační buňky a že vzdálenosti mezi Shockleyovými dislokacemi vytvářejícími a zakončujícími vrstevné chyby jsou malé.

Model *oceli P900* se všemi osmi typy atomů v daném poměru je na obr. 4.1. Pro srovnání vývoje dislokační struktury v oceli P900 v simulaci a ve výstupech z TEM byl vytvořen zjednodušující model tuhého roztoku uhlíku v γ -železe. Pro austenitickou ocel, která reálně vždy obsahuje významné množství legujících prvků, nejsou dostupné odpovídající empirické potenciály. Intersticiální atomy uhlíku v oktaedrických polohách tvoří celkem 2.19 % z celkového počtu atomů v simulační oblasti, což je stejně jako jsou intersticiální dusík a uhlík dohromady obsaženy v oceli P900. Byla zvolena kombinace Tersoffova a ZBL potenciálu, který pro systémy Fe-C vyvinul Henriksson, Bjorkas a Nordlund [62], kde je vazebná energie dána jako

$$V_{ij} = (1 - f_F(r_{ij}))V_{ij}^{\text{ZBL}} + f_F(r_{ij})V_{ij}^{\text{TERSOFF}}$$

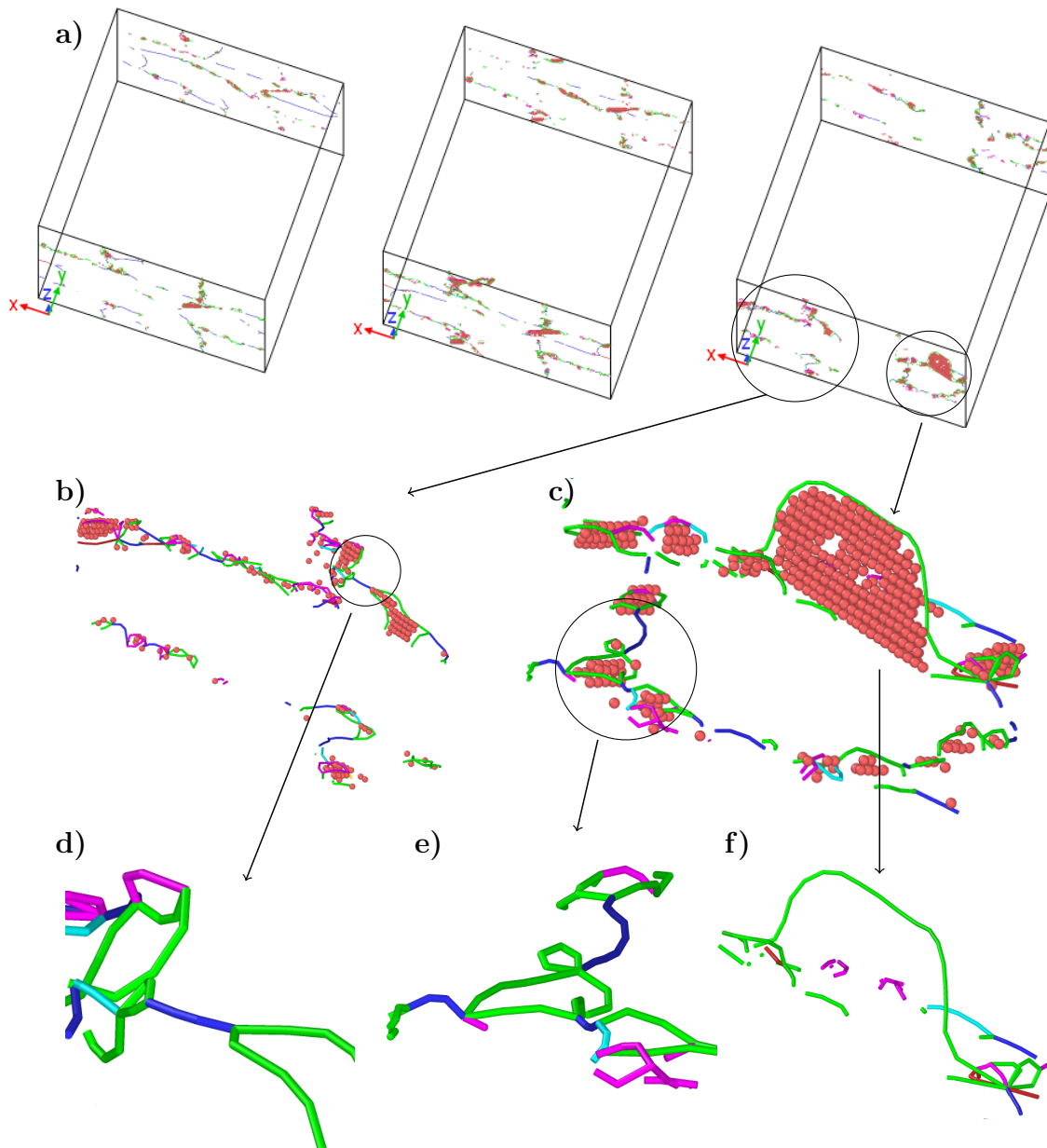
a kde

$$f_F(r_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-A_F(r_{ij}-r_c)}}$$

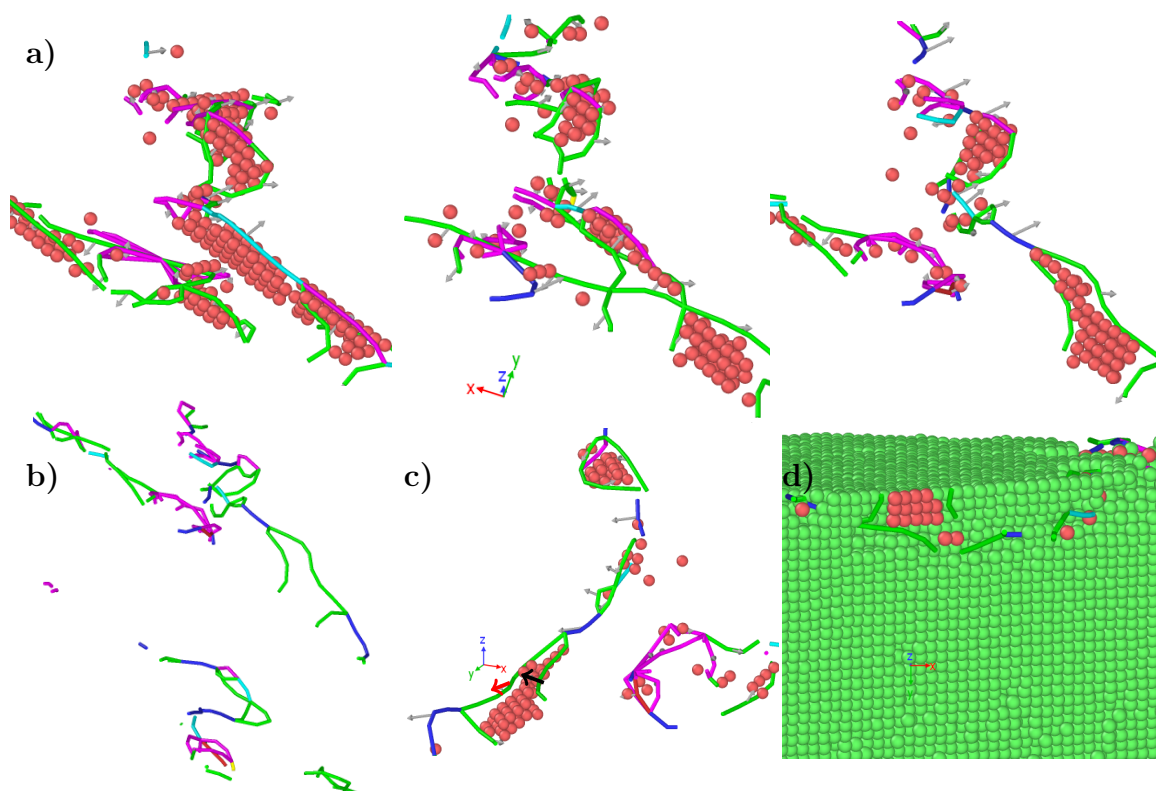
představuje funkci, která slouží k hladkému navázání ZBL odpuzivého potenciálu k Tersoffově potenciálu. Hladkost přechodu určuje koeficient A_F a r_c je daný dosah ZBL potenciálu (cutoff).

Simulace nanoindentace a velikost simulační buňky byla zvolena tak, aby počáteční hustota dislokací zhruba odpovídala počáteční hustotě dislokací v oceli P900. Nanoindentace byla provedena indentorem o poloměru 60 nm do hloubky 1.3 nm, hustota dislokací po relaxaci byla $2.3 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ (reálná hustota dislokací vychází $5.2 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ před deformací a $1.6 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ po deformaci) a dislokace byly softwarem OVITO vyhodnoceny jako úplné a Shockleyovy.

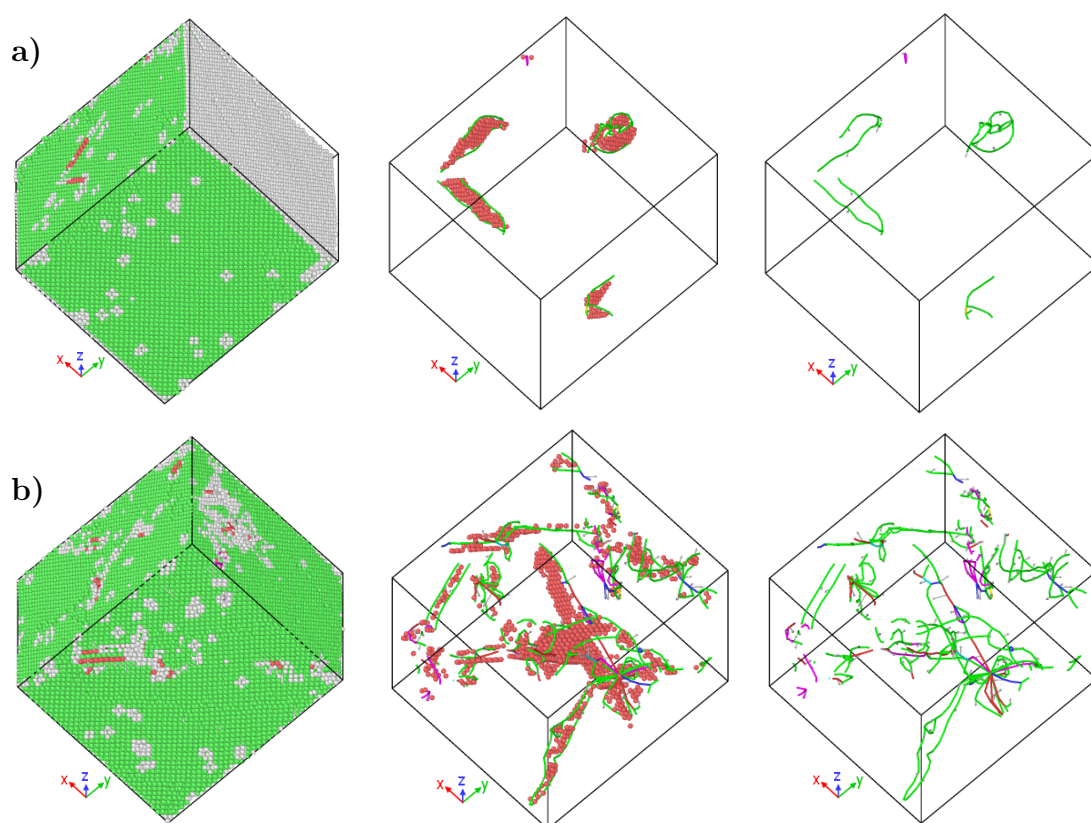
Obrázek 4.6 a) znázorňuje časový vývoj dislokační struktury během namáhání tahem ve směru osy y na výslednou celkovou deformaci 5 %. Na obrázcích 4.6 b)–d) jsou zachyceny detaily dislokační struktury. Po deformaci převládaly parciální Shockleyho disloce typu $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ (na obrázcích zeleně), bylo přítomno i mnoho parciálních koutových (stair-rod) dislokací typu $\frac{1}{6}\langle 110 \rangle$



Obrázek 4.3: Hliník; a) časový vývoj dislokační struktury při namáhání tlakem, b), c) detaily simulační oblasti, d), e) dislokační uzly a smyčky, úplné dislokace (modré) mezi dislokačními uzly, f) dlouhá Shockleyova parciální dislokace (zelená) ohraničující vrstevnou chybu (Frankova – tyrkysová, koutková – fialová, jiný typ – červená). Červeně znázorněné atomy tvoří vrstevnou chybu nebo mají velkou výchylku od rovnovážné polohy.



Obrázek 4.4: Hliník; a) vznik úplné dislokace (uprostřed a vlevo dole) reakcí parciálních dislokací - časový vývoj při deformaci tlakem, šipkami naznačeny Burgersovy vektory, červeně znázorněny b) dislokační čáry, c) dislokační struktura v jiné orientaci – zvýrazněn Burgersův vektor vedoucí (červeně) a koncové (černě) Shockleyovy dislokace, d) průřez rovinou $(\bar{1}\bar{1}1)$, zeleně znázorněny atomy FCC mřížky.



Obrázek 4.5: Hliník – menší simulační buňka; a) po nanoindentaci do hloubky 1.5 nm, b) po následné 10% deformaci tahem. Bíle znázorněny atomy s neznámou krystalovou mřížkou. Burgersovy vektory znázorněny šedými šipkami.

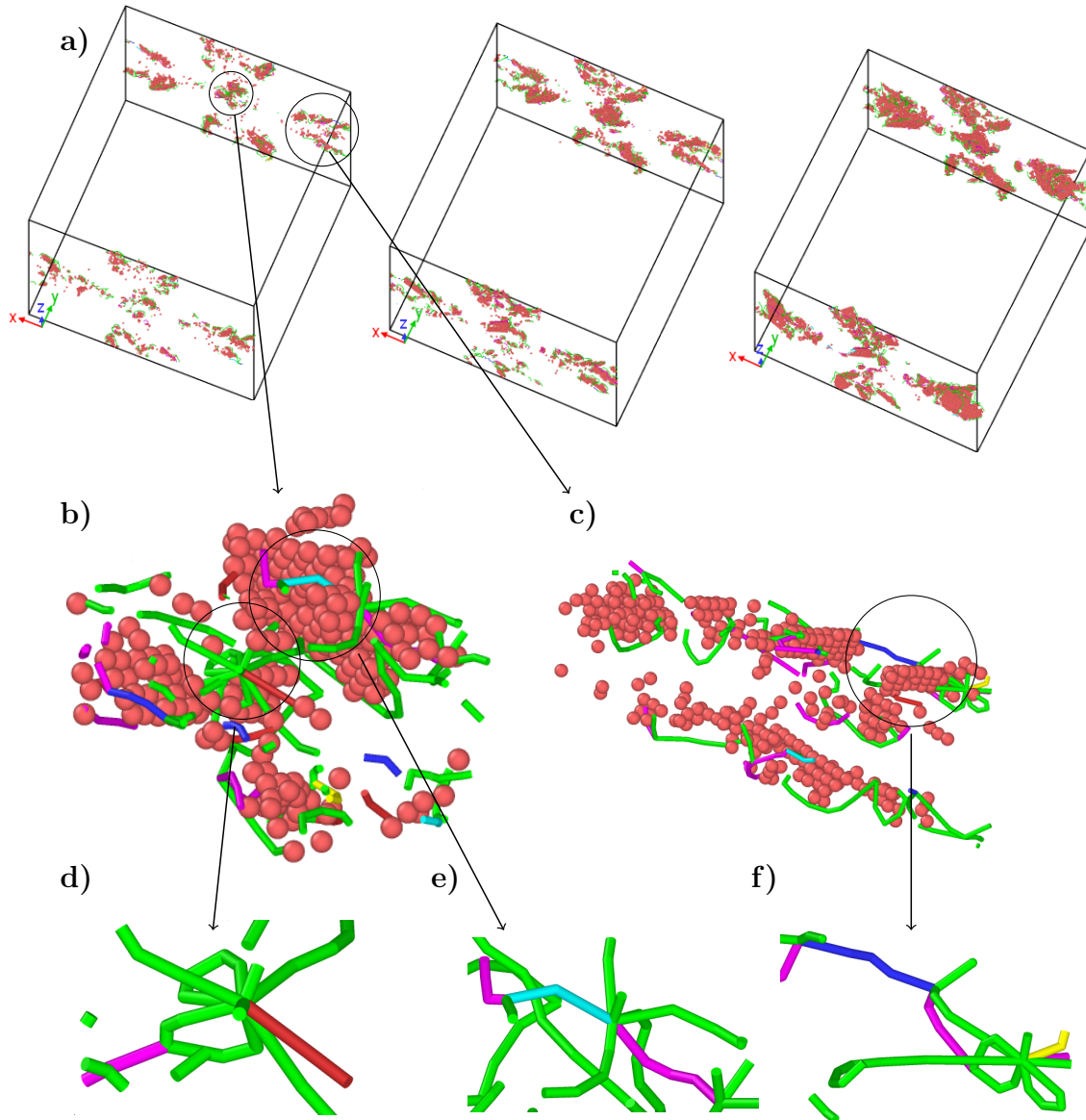
(fialová), které vznikají interakcí dvou Shockleyových dislokací z různých skluzových systémů. Časový vývoj koutové dislokace, která leží v rovinách (111) a ($\bar{1}\bar{1}$) se společným směrem $[\bar{1}01]$, a která tedy vznikla reakcí

$$\frac{1}{6}[2\bar{1}1] + \frac{1}{6}[\bar{1}1\bar{2}] \rightarrow \frac{1}{6}[10\bar{1}],$$

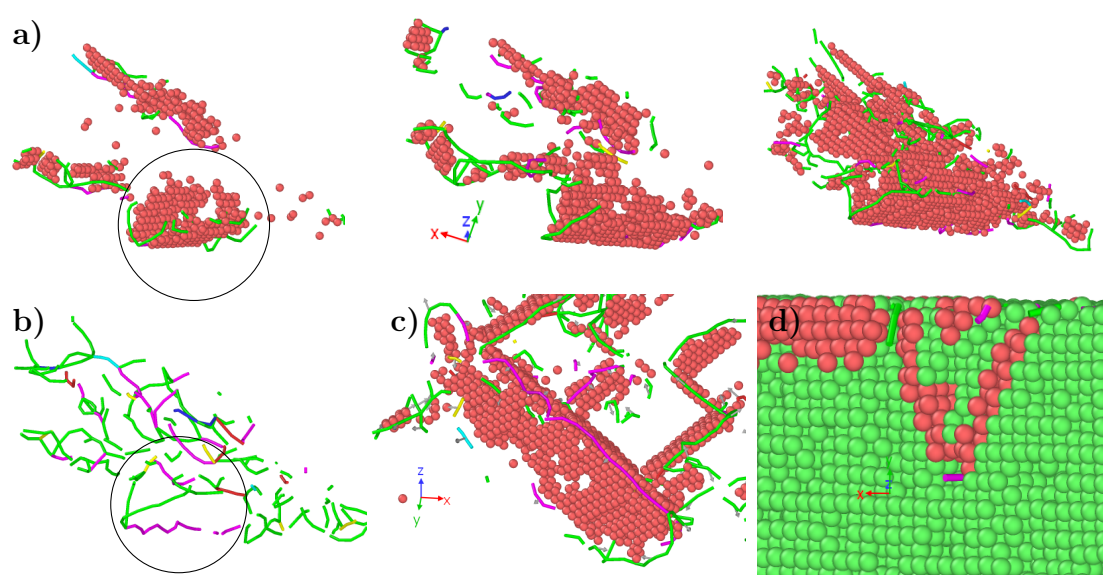
zobrazuje obr. 4.7. Dále byly v menší míře přítomny i Hirthovy ($\frac{1}{3}\langle 100 \rangle$ – žlutá) a Frankovy ($\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ – tyrkysová) dislokace, nejméně pak úplné dislokace ($\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ – modrá). Dislokace znázorněné červeně jsou jiného typu.

Na obr. 4.8 a) je zachycen stav po nanoindentaci do hloubky 2 nm, na b) je pak zobrazen stav po následné 10% deformaci tahem. Zde můžeme pozorovat větší vzdálenosti mezi vedoucími a zakončujícími Shockleyovými dislokacemi než u hliníku a také to, že dislokace nezasahují do celého objemu simulační buňky.

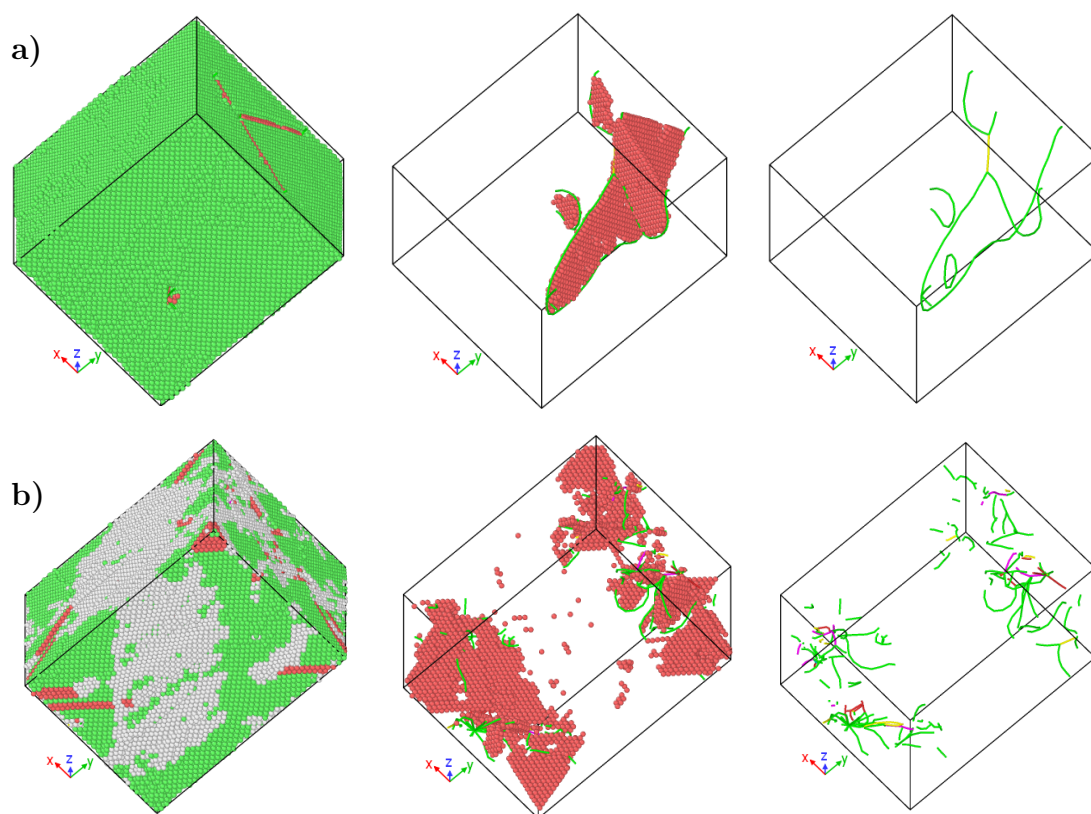
Byl pozorován skluz minimálně ve třech skluzových systémech – v rovinách ($\bar{1}\bar{1}$), (111) a ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$). Dislokační hustota po deformaci tahem činí $2.3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$.



Obrázek 4.6: Fe-C; a) časový vývoj dislokační struktury při namáhání tahem, b), c) detaily simulační oblasti, d) vícenásobný dislokační uzel ze Shockleyových dislokací (zelená) se dvěma smyčkami, e) dislokační uzel ze Shockleyovy, Frankovy (tyrkysová) a koutové (fialová) dislokace, f) úplná dislokace (modrá) mezi dislokačními uzly, žlutá – Hirthova dislokace.



Obrázek 4.7: Fe-C; a) detail koutové dislokace (fialová) s Burgersovým vektorem $\mathbf{g} = \frac{1}{6}[10\bar{1}]$ ležící v rovinách (111) a ($1\bar{1}\bar{1}$) – časový vývoj při deformaci tahem, b) dislokační čáry, c) koutová dislokace v jiné orientaci, d) průřez rovinou ($\bar{1}01$).



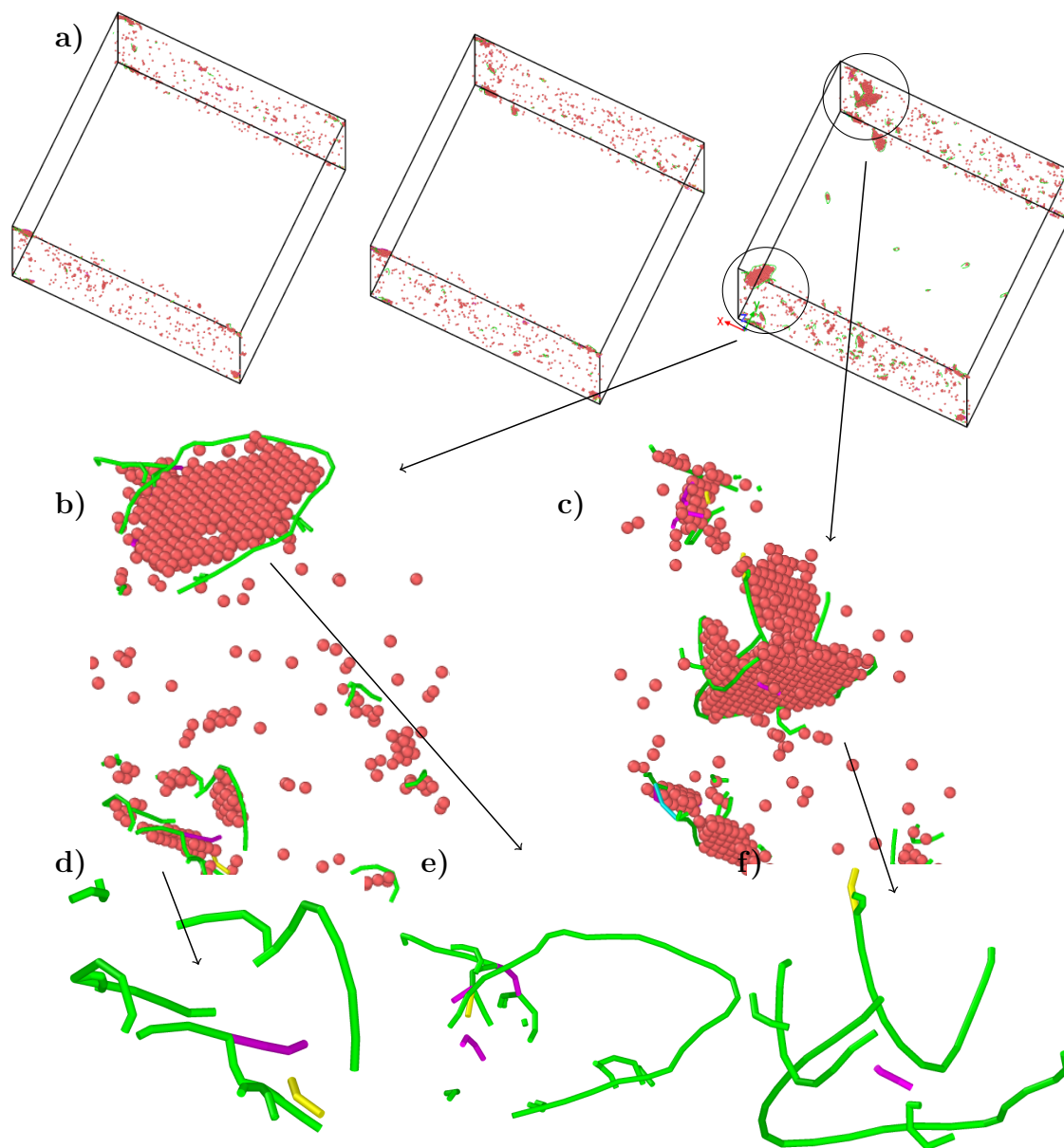
Obrázek 4.8: Fe-C – menší simulační buňka; a) po nanoindentaci do hloubky 2 nm, b) po následné 10% deformaci tahem. Bíle znázorněny atomy s neznámou krystalovou mřížkou.

Model *Cantorovy slitiny* je na obr. 4.1. Modelovaná struktura odpovídá prvkovému složení reálné slitiny a pro simulaci byl vybrán empirický potenciál vytvořený W. M. Choiem a kol. [63], ve kterém byly potenciály mezi dvěma typy atomů a mezi dvojicemi atomů stejného typu převzaty z již existujících potenciálů typu MEAM zahrnujících interakce do druhého nejbližšího souseda (second nearest-neighbor modified embedded-atom method – 2NN MEAM), jejichž parametry byly nařizovány podle známých materiálových vlastností, podobně i pro trojice atomů byly použity standardní parametry.

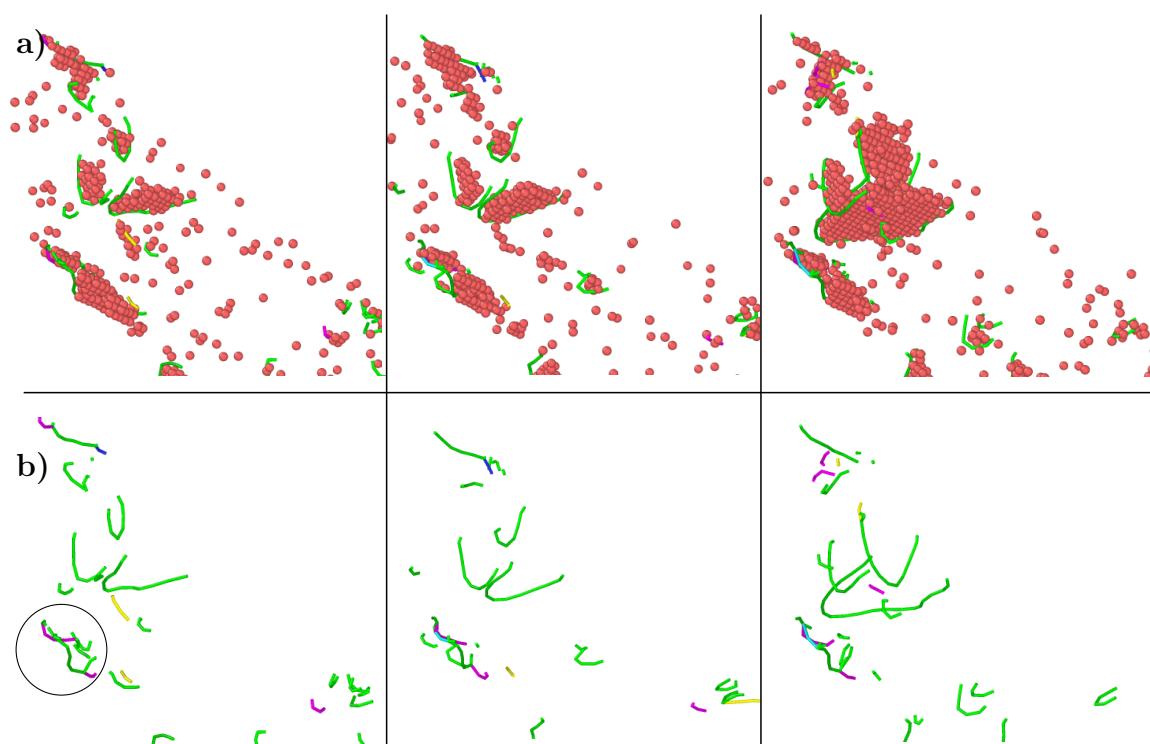
Nanoindentace proběhla nanoindentorem o poloměru 60 nm do hloubky 0.5 nm ve směru $[0\bar{1}0]$, aby bylo dosaženo podobné dislokační hustoty jako u experimentálně studovaného vzorku. Počáteční hustota dislokací byla $7.2 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$, hustota po deformaci tlakem byla $6.3 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2}$, experimentálně zjištěné hustoty byly $1.3 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ před deformací a $6.6 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$ po deformaci. Na obrázku 4.9 a) je zachycen časový vývoj dislokační struktury během namáhání tlakem. Detaily z výsledné konfigurace jsou zobrazeny na 4.9 b)–d). Dislokace vznikaly a šířily se od povrchu do objemu krystalu, přímo v jeho objemu se také tvořily dislokace, především dislokační smyčky. Tvořily se velké dislokace a dislokační čáry měly zvlhňený charakter, viz e), byly pozorovány i dislokační uzly na d), e) a málo dislokačních smyček. V konečné konfiguraci nebyla zaznamenána žádná úplná dislokace, drtivou většinu tvořily Shockleyovy parciální dislokace a byly přítomny i ukotvené parciální dislokace (Frankova, koutová a Hirthova), které tvořily vícenásobné dislokační uzly, jak je znázorněno na obr. 4.10. Další interakce dislokací a vznik Frankovy ukotvené dislokace zobrazuje obr. 4.11.

Na obr. 4.12 a) je zachycena dislokační struktura v menší simulační buňce ($30 \times 34 \times 30$ elementárních buněk) po nanoindentaci do hloubky 1.5 nm, na b) je stav po 10% deformaci tlakem. V Cantorově slitině se v celém objemu simulační buňky již během nanoindentace vytvořilo mnoho velkých vrstevných chyb, z nichž některé jsou dokonce větší než simulační buňka. Shockleyovy vedoucí a koncové dislokace mají mezi sebou ze všech tří modelů největší vzdálenosti. Skluz dislokací probíhal ve všech čtyřech skluzových rovinách.

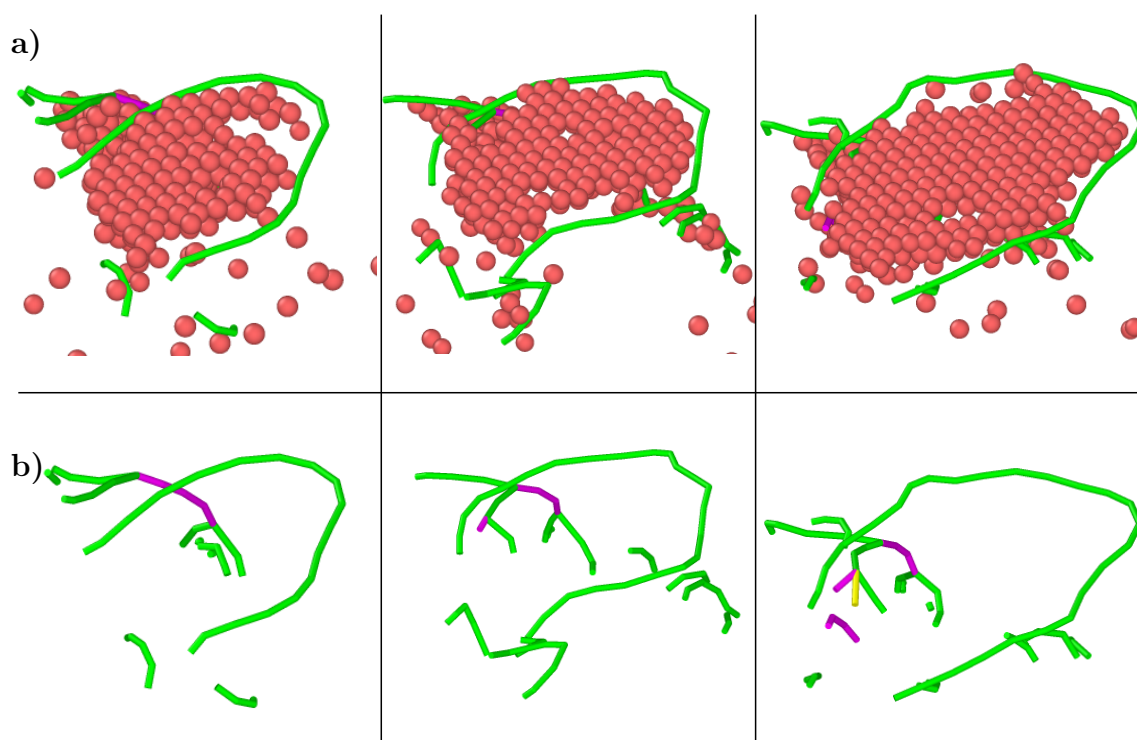
Na obrázku 4.13 je srovnání dislokační struktury hliníku, Fe-C a Cantorovy slitiny po nanoindentaci, kde je zřejmé, že nejužší vrstevné chyby se tvořily v hliníku a nejširší v Cantorově slitině.



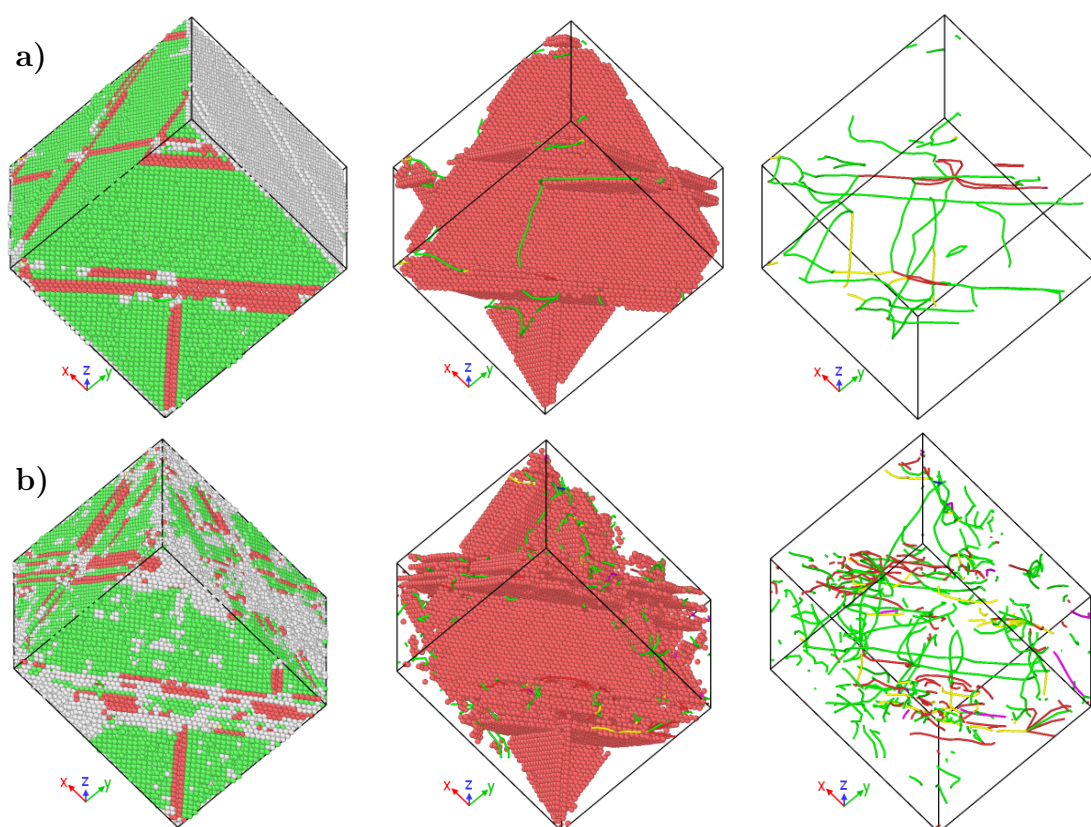
Obrázek 4.9: HEA; a) časový vývoj dislokační struktury při namáhání tlakem, b) velká dislokace ve skluzové rovině $(\bar{1}\bar{1}1)$, c) tři dislokace ležící v rovinách (111) , $(\bar{1}\bar{1}1)$ a $(\bar{1}\bar{1}1)$ d), e) dlouhé zvlňené dislokační čáry a dislokační uzly, f) dislokace z různých skluzových systémů.



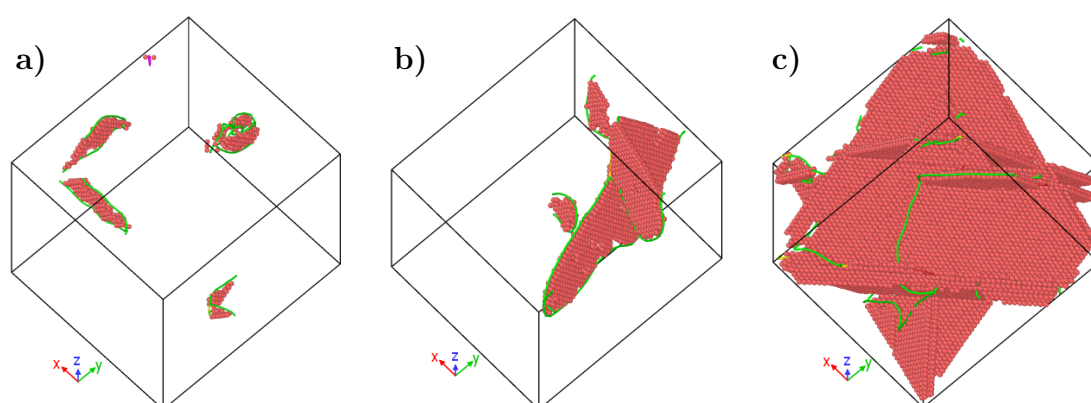
Obrázek 4.10: HEA; a) rozvoj Shockleyových dislokací – časový vývoj při deformaci tlakem, b) odpovídající dislokační čáry – dole (zakroužkováno) zachycen vznik ukotvené Frankovy dislokace typu $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ (tyrkysová).



Obrázek 4.11: HEA; a) interakce parciálních dislokací – časový vývoj při deformaci tlakem, b) odpovídající dislokační čáry – vznik vícenásobných dislokačních uzlů ze Shockleyových (zelená), koutových (fialová) a Hirthovy (žlutá) dislokace.



Obrázek 4.12: HEA – menší simulační buňka; a) po nanoindentaci do hloubky 1.5 nm, b) po následné 10% deformaci tlakem.



Obrázek 4.13: Srovnání dislokační struktury po nanoindentaci; a) hliník, b) Fe-C, c) HEA.

4.5 Pozorování dislokační struktury TEM

Ze vzorků dodaných slitin ve tvaru válečku (oceli P900 a Cantorovy slitiny) byly příčnými řezy odříznuty na speciální pile plátky o tloušťce kolem 1 mm, které byly následně ztenčovány pomocí brusných papírů s SiC a s diamantovými zrny na přístroji HandyLap od firmy Jeol. Po dosažení tloušťky plátku 0.1 mm u oceli P900 a 0.15 mm u HEA následovalo vyražení kruhových terčů o průměru 3 mm a jejich elektrolytické leštění v přístroji Tenupol-3 od výrobce Struers. Jako elektrolyt byl použit 6% roztok 60% kyseliny chloristé v metanolu chlazený směsí lihu se suchým ledem. Vhodné napětí bylo u každé ze slitin zjištěno na základě změřené voltampérové charakteristiky. Tryskovou metodou byly ve střezech terčů proleštěny otvory, jejichž okraje byly transparentní v TEM.

Snímky byly pořízeny ve výzkumném centru NTC ZČU v Plzni transmisním elektronovým mikroskopem JEOL JEM 2200-FS při urychlovacím napětí 200 kV, většinou za použití difrakčního kontrastu. Difrakční obrazce byly indexovány za pomoci programu DigitalMicrograph od firmy Gatan, ve kterém lze v recipročním (tedy i přímém) prostoru určit vzájemné vzdálenosti krystalových rovin a úhly, které mezi sebou svírají. Podle tabulkových hodnot vzdáleností rovin a diagramů schematicky znázorňujících různě orientované difraktogramy FCC krystalu [14] pak byly nalezeny Millerovy indexy reflektujících rovin a osa zóny.

Difrakční kontrast byl zkombinován s metodou EFTEM (electron-filtered transmission electron microscopy), tedy s využitím energetického filtru: Při průchodu elektronů vzorkem dochází k jejich nepružnému rozptylu, což má za následek snížení jejich kinetické energie. Neelasticky rozptýlené elektrony pak tvoří difúzní pozadí obrazu, čímž dochází ke zhoršení kontrastu. Tento jev je významný především pro oblasti vzorku s větší tloušťkou, ve kterých je pravděpodobnost neelastického rozptylu elektronů vyšší. Nastavitelný slit (štěrbina) v obrazové rovině omega filtru, který je součástí tubusu mikroskopu, propustí jen elektrony s kinetickou energií v určitém rozsahu, a tím se zlepší kontrast. Většina snímků v této práci je pořízena se šířkami slitu 20–30 eV, k obrazu tedy přispívají elektrony s nejvýše touto energetickou ztrátou. To ve spektru odpovídá nejvyššímu peaku intenzity v závislosti na energii elektronů (bez ztráty energie a s nepatrnou ztrátou cca 2 eV způsobenou vybuzením a rozptylem fononů [64]), případně i elektronům, které ztratily víc energie při vybuzení plasmonů (kolektivních excitací elektronového plynu).

Hustota dislokací ρ byla určena podle vzorce Keha–Weissmanna

$$\rho = \left(\frac{N_1}{L_1} + \frac{N_2}{L_2} \right) \cdot \frac{p}{t}, \quad (4.1)$$

kdy počítáme počty průsečíků N_i dislokačních čar se dvěma navzájem kolmými systémy testovacích čar o celkových délkách L_i . Tloušťka vzorku

$$t = n \cdot \xi_g$$

je součinem počtu tmavých proužků v zobrazení plošné poruchy a extinkční délky a p je faktor započítávající neviditelné dislokace [55]. Extinkční délku spočítáme jako

$$\xi_g = \frac{\pi V}{\lambda F_{hkl}}, \quad (4.2)$$

kde V je objem elementární buňky a F_{hkl} strukturní faktor, který je pro FCC mřížku roven buď nule nebo čtyřnásobku atomového rozptylového faktoru $f(\theta)$. Atomové rozptylové faktory, určené na základě výpočtu selfkonzistentního pole, jsou tabelované pro různé prvky a hodnoty $\frac{\lambda}{\sin\theta} = 2d_{hkl}$ [65]. Výsledky byly získány váženým průměrem atomových rozptylových faktorů jednotlivých prvků ve slitinách a jejich lineární interpolací.

V TEM byla pozorována HEA – *Cantorova slitina* před deformací a po deformaci tlakem na celkovou deformaci 5 %, přičemž k výrobě fólií byly vybrány oblasti, které zhruba odpovídají 5% ekvivalentní deformaci [9]. Ve slitině bez deformace byly pozorovány segmenty dislokací v tenké vrstvě odpovídající lokální tloušťce fólie náhodně rozmístěné i uspořádané ve skluzových páslech nebo v dislokačních stěnách tvořících hranice subzrn.

Dislokaci lze charakterizovat pomocí jejího Burgersova vektoru \mathbf{b} , který je konstantní po celé délce dislokační čáry \mathbf{u} a společně s difrakčním vektorem \mathbf{g} zásadně ovlivňují intenzitu a tím i kontrast zobrazených dislokací. Burgersův vektor můžeme určit jedním z výpočtů v podkapitole 3.4, ale směr Burgersova vektoru nemusí být dán jednoznačně. Skalární součin $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}$ určuje míru symetrie zobrazení, jejíž osou je dislokační čára, a smíšený součin $\mathbf{g} \cdot (\mathbf{b} \times \mathbf{u})$ míru symetrie podle středu dislokační čáry, určuje též oscilace intenzity podél dislokační čáry, a to u všech typů dislokací. Je-li smíšený součin nulový, dislokační čára se jeví jako klikatá (cikcak kontrast, např. obr. 4.21 c)) nebo s periodicky oscilujícím kontrastem symetrickým podle středu čáry. Jsou-li oba součiny nenulové, zobrazení ztrácí symetrii [66].

Na snímcích HEA bez deformace na obr. 4.14 je skluzový pás zobrazený ve světlém poli v orientaci zrna blízko pólu [110]. Šipkami jsou označeny průsečnice skluzového pásu s volným povrchem fólie. Vzorek byl naklápěn tak, abychom získali aproximativně dvousvazkové nastavení, a to s různými reflexemi \mathbf{g} . Ze snímků je patrné, že zatímco pro některé reflexe jsou dislokace dobře viditelné, pro reflexi $\mathbf{g} = \bar{1}1\bar{1}$ na d) je kontrast na dislokacích velmi slabý. Z podmínky neviditelnosti pro šroubovou dislokaci $\mathbf{g} \cdot \mathbf{b} = 0$ a z množiny možných Burgersových vektorů úplných dislokací přicházejí

v úvahu dva (v opačných směrech), a to $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[110]$ a $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}0]$, z nichž zvolíme první směr. Kontrast na a) v reflexi $\mathbf{g} = 311$, kde se dislokační čára jeví světlá a její okolí tmavé (W kontrast), je typický pro podmínku $|\mathbf{g} \cdot \mathbf{b}| = 2$, viz též detail dislokací na obr. 4.21 d). Předpokládejme, že smíšený součin pro $\mathbf{g} = 200$ (4.14 c)) je roven nule – kontrast na dislokacích vykazuje typické oscilace a je souměrný podle středu dislokační čáry. Pak lze dopočítat smíšené součiny pro další reflexe s reálným parametrem c různým od nuly.

Na obrázku 4.15 jsou snímky Cantorovy slitiny po deformaci, které zobrazují dislokace ve skluzových pásech i náhodně orientované. Především na 4.15 a), b), kde se vyskytují dlouhé úseky dislokačních čar, je patrný jejich zvlněný tvar. Dislokace spolu hojně interagovaly; např. na 4.15 b) je červenými šipkami označena dvojice dislokačních uzlů, mezi nimiž se nachází dislokace s nulovým kontrastem. Tyto uzly vznikly pravděpodobně interakcí koplanárních dislokací ze dvou skluzových systémů v jedné skluzové rovině podobně jako další dislokační uzel označený kroužkem. Směry skluzu jsou označeny bílými šipkami.

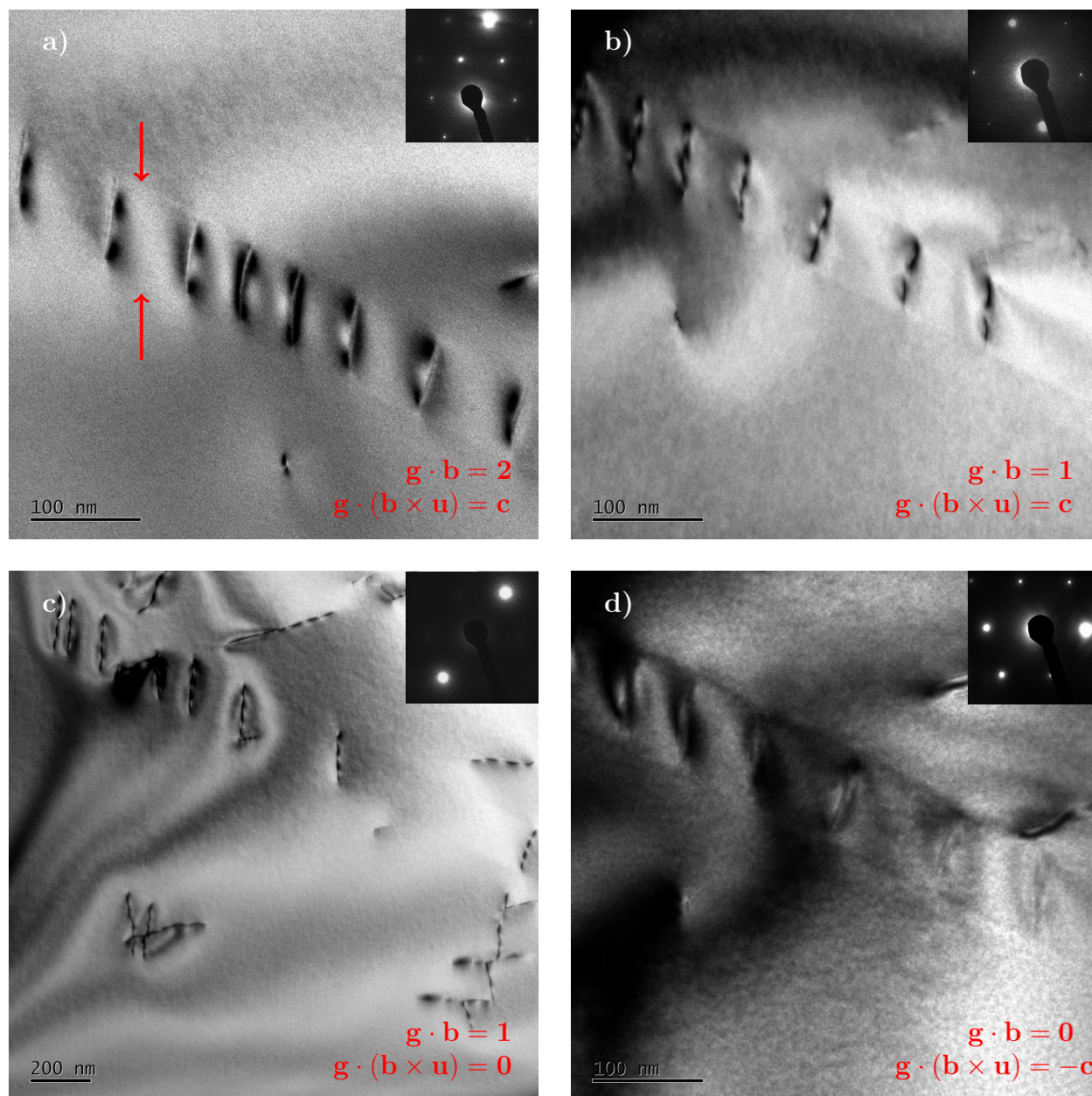
Na 4.15 c) je zachycena vrstevná chyba typu extrinsic – přebytková. Analýzou kontrastu na vrstevné chybě ve světlém a tmavém poli při dvousvazkovém nastavení byl určen horní a dolní okraj fólie a znaménko skalárního součinu $\mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$ – je-li v tmavém poli proužek odpovídající hornímu povrchu světlý, je tento součin kladný a lze určit znaménko posunutí \mathbf{R} , a tím i typ vrstevné chyby.

Na 4.15 d) je vidět skluzový pás s prohnutými dislokacemi. Prohnutí muselo být způsobeno nějakou překážkou a vzhledem k tomu, že zde nebyly pozorovány žádné precipitáty ani interakce s jinými dislokacemi, může se jednat o interakci s napěťovým polem vytvořeným nehomogenitou v prostоровém rozložení atomů [58].

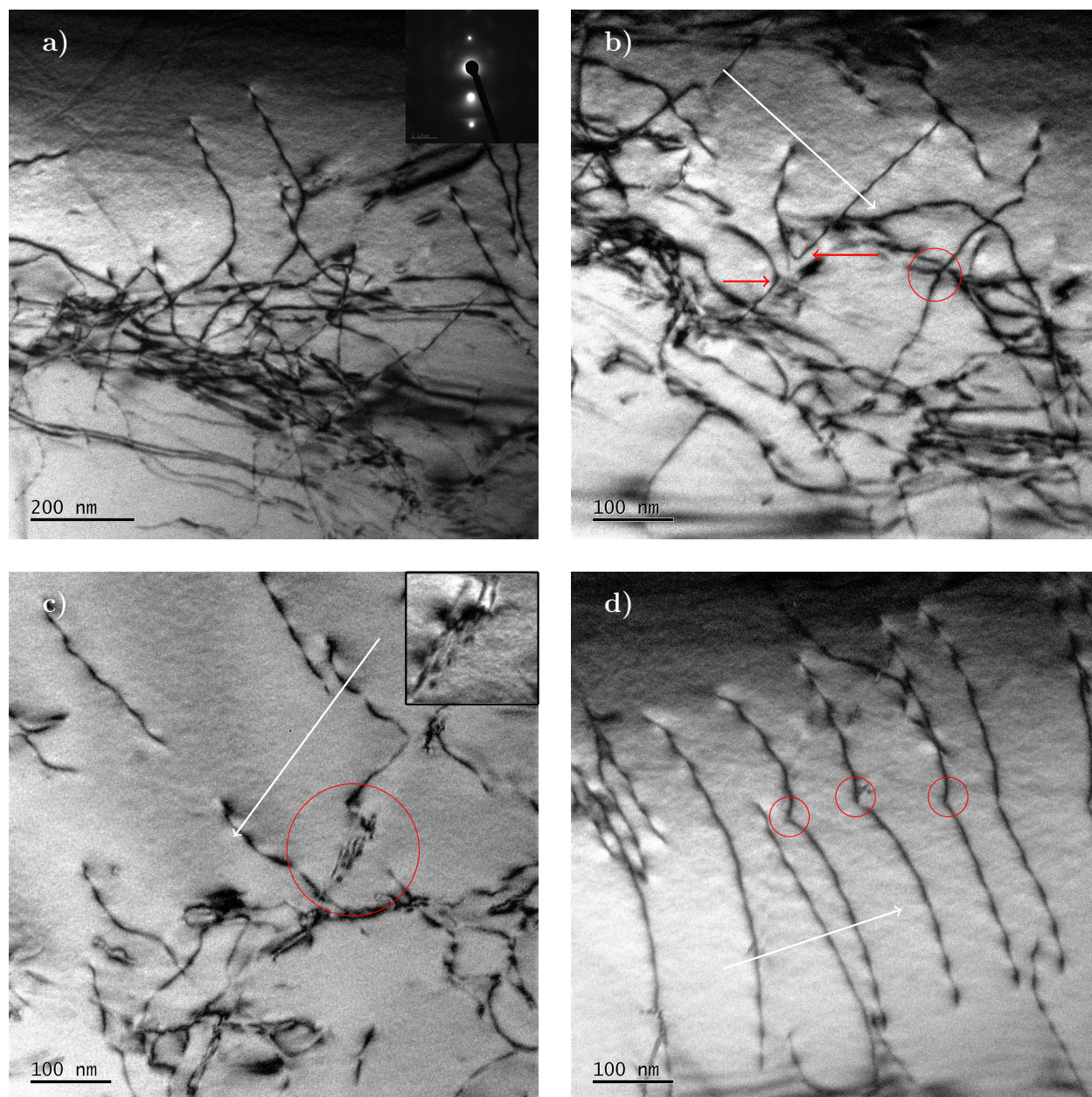
Snímky na obr. 4.16 ukazují slitinu před deformací (a), b)) a po deformaci (c), d)). Je zde vidět, že se již v nedeformovaném vzorku vytvářely hranice subzrn (4.16 a)). Na b) je zachycena síť dislokačních uzlů. Některé uzly jsou označeny šipkami. Mezi šipkami se nacházejí dislokace z jiného skluzového systému se zbytkovým kontrastem.

Na obr. 4.16 d) je hranice subzrna v deformovaném vzorku, kterou protíná skluzový pás (směr skluzu je naznačen bílou šipkou) a představuje překonatelnou překážku pro skluz dislokací: Dislokace se na ní hromadí (zprava) a některé dislokace jsou pozorovatelné i za ní (vlevo).

Na 4.17 c), d) je vidět hranice subzrn. Nízkoúhlová hranice zrna sestává z uspořádaných nepohyblivých dislokací (dislokační stěny). S růstem počtu dislokací v hranici se zvyšuje disorientace sousedních subzrn a je-li disorientace větší než 2° , mohou být na rozhraní subzrn pozorovány proužky typické pro vysokoúhlovou hranici. Snímky byly pořízeny v nastavení do (téměř



Obrázek 4.14: HEA bez deformace – určování Burgersova vektoru – $\mathbf{b} = \frac{1}{2}[110]$; skluzový pás zobrazený v orientaci zrna blízko pólu $[110]$ při dvou-svazkovém nastavení s reflexí a) $\mathbf{g} = 311$, b) $\mathbf{g} = 111$, c) $\mathbf{g} = 200$ a d) $\mathbf{g} = \bar{1}\bar{1}\bar{1}$.



Obrázek 4.15: HEA při 5% deformaci v tlaku; a) zvlněné dislokační čáry, b) šipkami označena dvojice dislokačních uzlů, c) vrstevná chyba typu extrinsic (zakroužkována), v rohu zobrazení vrstevné chyby v tmavém poli, d) skluzový pás s překážkou, směr skluzu naznačen šipkou, zobrazení v dominantní reflexi $g = 200$ v ose zóny $z = [011]$.

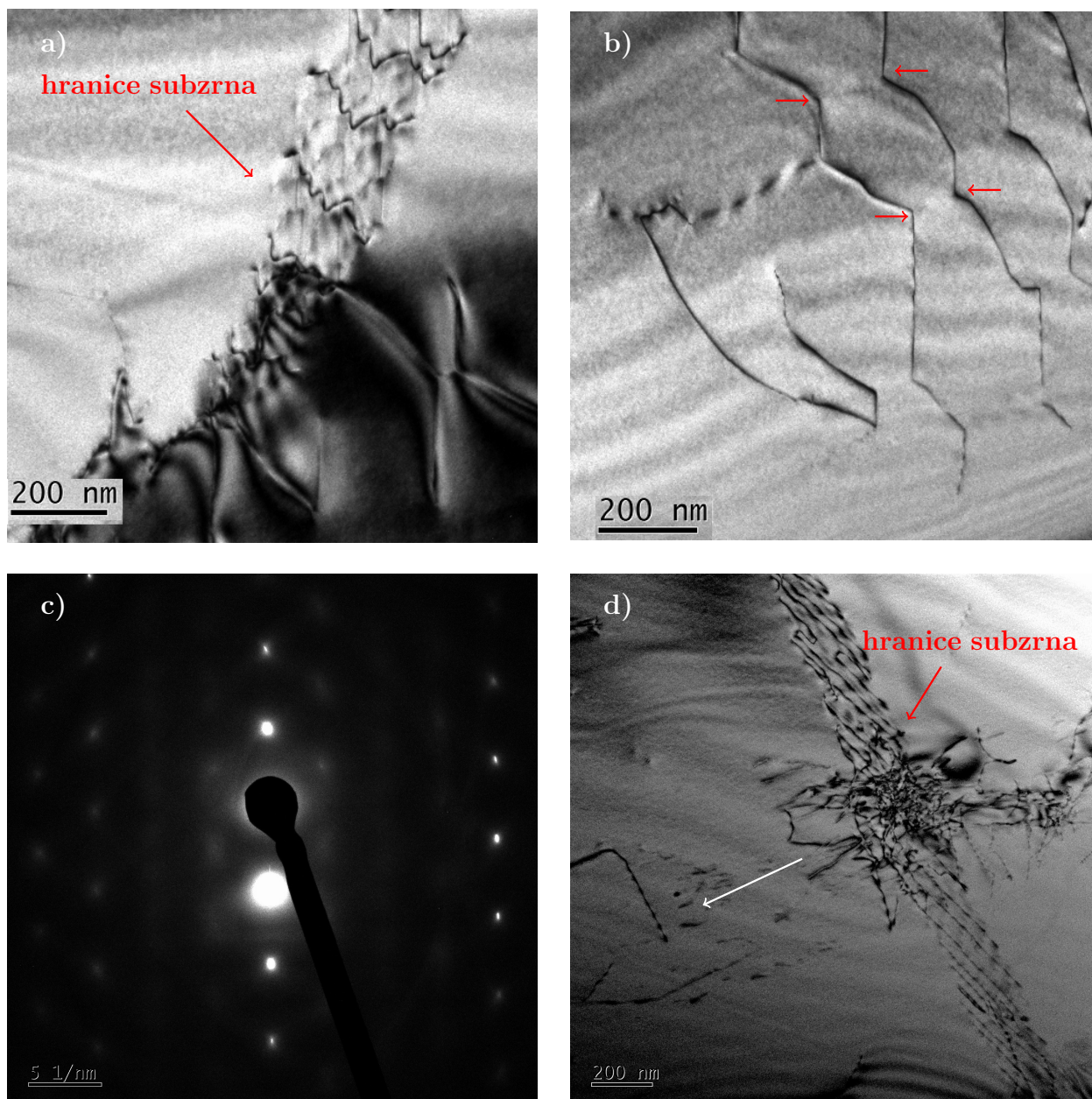
přesné osy zóny, tj. se symetrickými intenzitami Braggových reflexí.

V TEM byly pozorovány vzorky *oceli P900* před i po deformaci tahem. Už ve výchozím vzorku bylo pozorováno velké množství nerovnoměrně rozložených dislokací, jejichž hustota byla určena jako $5.2 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$, a vrstevných chyb. Na snímcích na obr. 4.18, které pocházejí z nedeformované oceli P900, je kromě neuspořádaných dislokací zachycena i vrstevná chyba v ose zóny $\mathbf{z} = [\bar{1}12]$ při náklonu vzorku do různých Braggových reflexí. Je na ní patrný proužkový kontrast s proužky rovnoběžnými s okraji fólie, na b) jsou označeny tmavé proužky přibývající se zvětšující se tloušťkou fólie. Na d) je vrstevná chyba se zbytkovým kontrastem v dominantní reflexi $\mathbf{g} = 13\bar{1}$. Na obr. 4.19 je vidět vrstevná chyba blízko stejné osy zóny v reflexi $\mathbf{g} = 1\bar{1}1$. Analýzou kontrastu na vrstevné chybě ve světlém a tmavém poli bylo zjištěno, že se jedná o přebytečnou (extrinsic) vrstevnou chybu s vektorem posunutí $\mathbf{R} = \frac{1}{3}\langle 111 \rangle$.

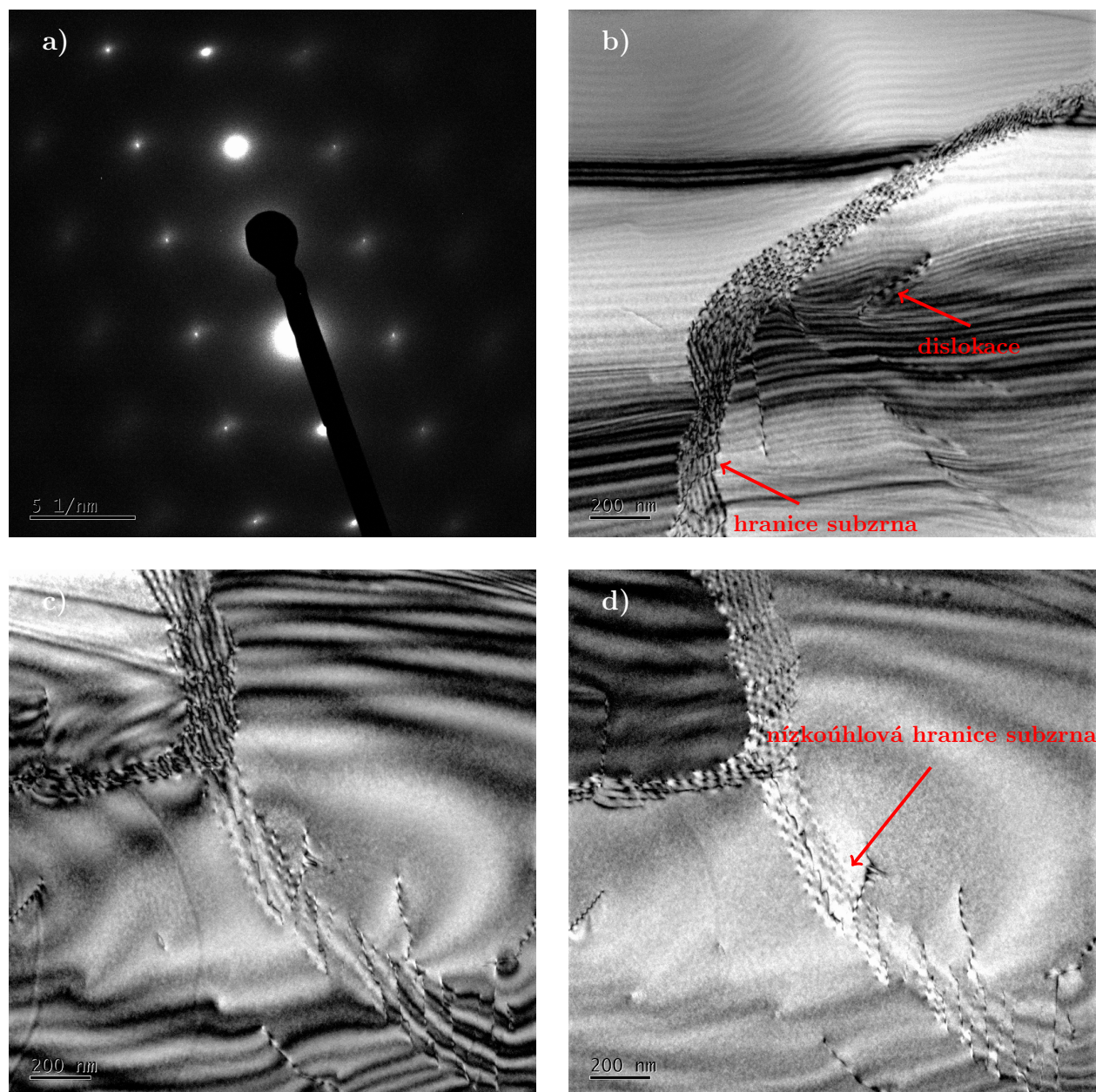
Na obrázku 4.20 a), který byl pořízen bez difrakčního kontrastu, je z důvodu zvětšující se tloušťky fólie směrem nahoru patrná snižující se intenzita v důsledku hmotového-tloušťkového kontrastu a tedy i větším množstvím nepružně rozptýlených elektronů, které byly zachyceny slitem. Pokud není difrakce příliš slabá, je hmotový-tloušťkový kontrast obecně slabší než difrakční [64], a proto na ostatních snímcích pořízených s difrakčním kontrastem nejsou tyto změny intenzity pozorovatelné. Zato jsou zde patrné efekty amplitudového kontrastu, především tloušťkové kontury ve spodních částech snímků. Na snímku b) je zobrazení ve světlém poli, c) a d) jsou v tmavém poli. Je zde vidět několik rovnoběžných skluzových pásů i několik dislokací z dalších dvou skluzových systémů. Interakcí koplanárních dislokací vznikly dislokační uzly: Na snímku d) jsou zakroužkovány bodové dislokační uzly.

V deformované oceli se často vyskytovaly rovnoběžné skluzové pásy hustě obsazené dislokacemi, byly pozorovány skluzové pásy ze tří různých skluzových systémů, jak je vidět na obr. 4.21 b), kde je orientace skluzových pásů naznačena čarami. Skluzové pásy často obsahovaly i vrstevné chyby, viz zmíněný snímek vlevo dole. Mnoho rovnoběžných vrstevných chyb je zachyceno na obr. 4.22, kde jsou kromě zobrazení ve světlém poli zobrazeny vrstevné chyby i v tmavém poli, a to ze dvou difrakčních stop. Je zde patrný odlišný kontrast na vrstevných chybách ve světlém a tmavém poli, jak bylo popsáno v podkapitole 3.4, a dole na snímcích 4.22 b), c) lze pozorovat překrývající se vrstevné chyby se zřetelnými Shockleyovými dislokacemi na jejich koncích. V důsledku velkého počtu dislokací procházejících vyznačeným skluzovým pásem došlo k mírnému pootočení mřížky v oblasti B vůči oblasti A, což se projevilo zdvojením difrakčních stop označených TP1 a TP3 na obr. 4.22 a).

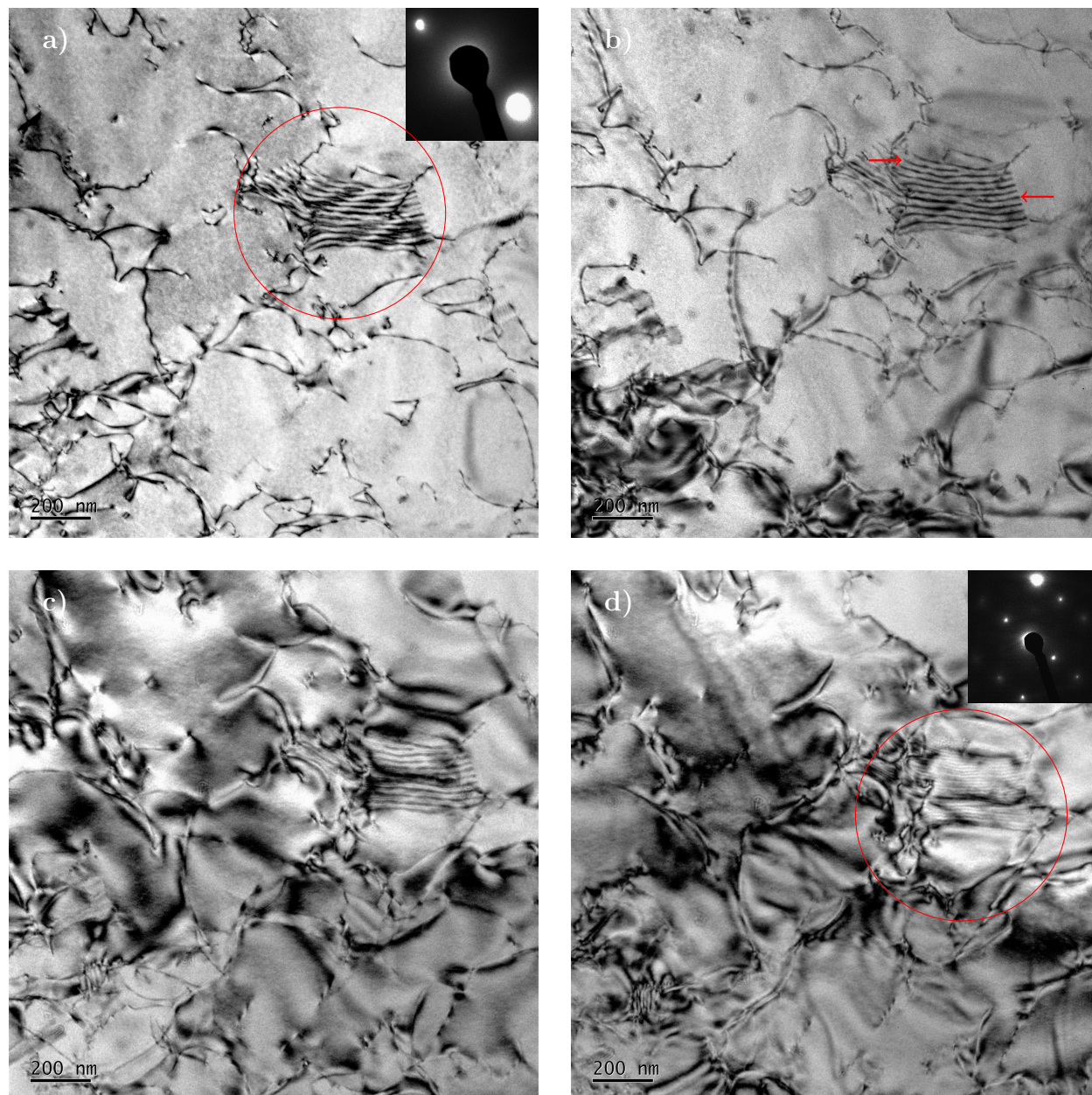
Podobné snímky se nacházejí na obr. 4.23. Dislokace a vrstevné chyby



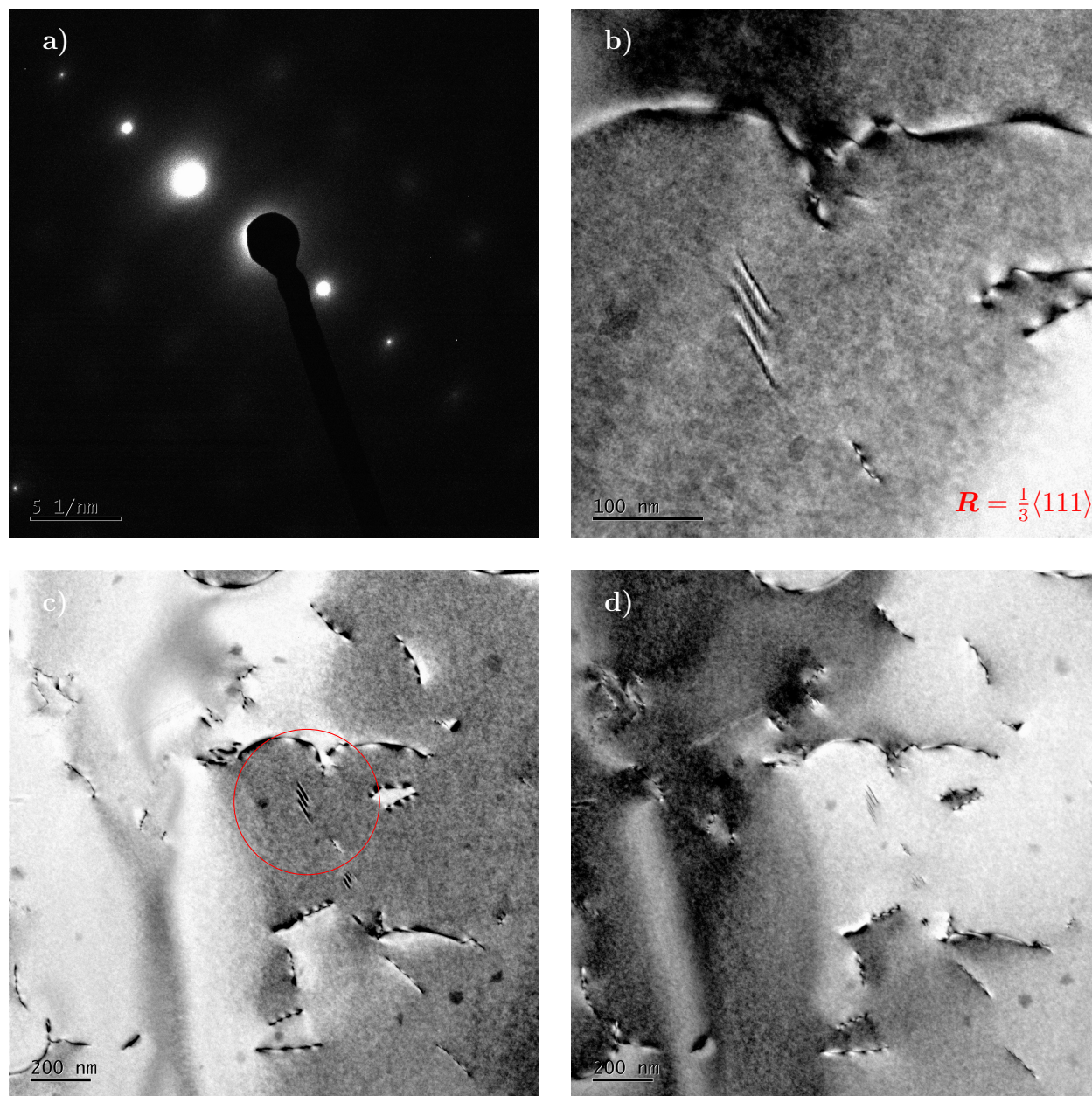
Obrázek 4.16: HEA bez deformace – hranice subzrn; a) interakce dislokací s nízkoúhlovou hranicí, b) síť dislokačních uzlů, uzly označeny šipkami. HEA při 5% deformaci tlakem; c) příslušný difraktogram, d) hromadění dislokací na nízkoúhlové hranici označené červenou šipkou; bílou šipkou naznačen směr skluzu, zobrazení v dominantní reflexi $g = 200$ v ose zóny $z = [011]$.



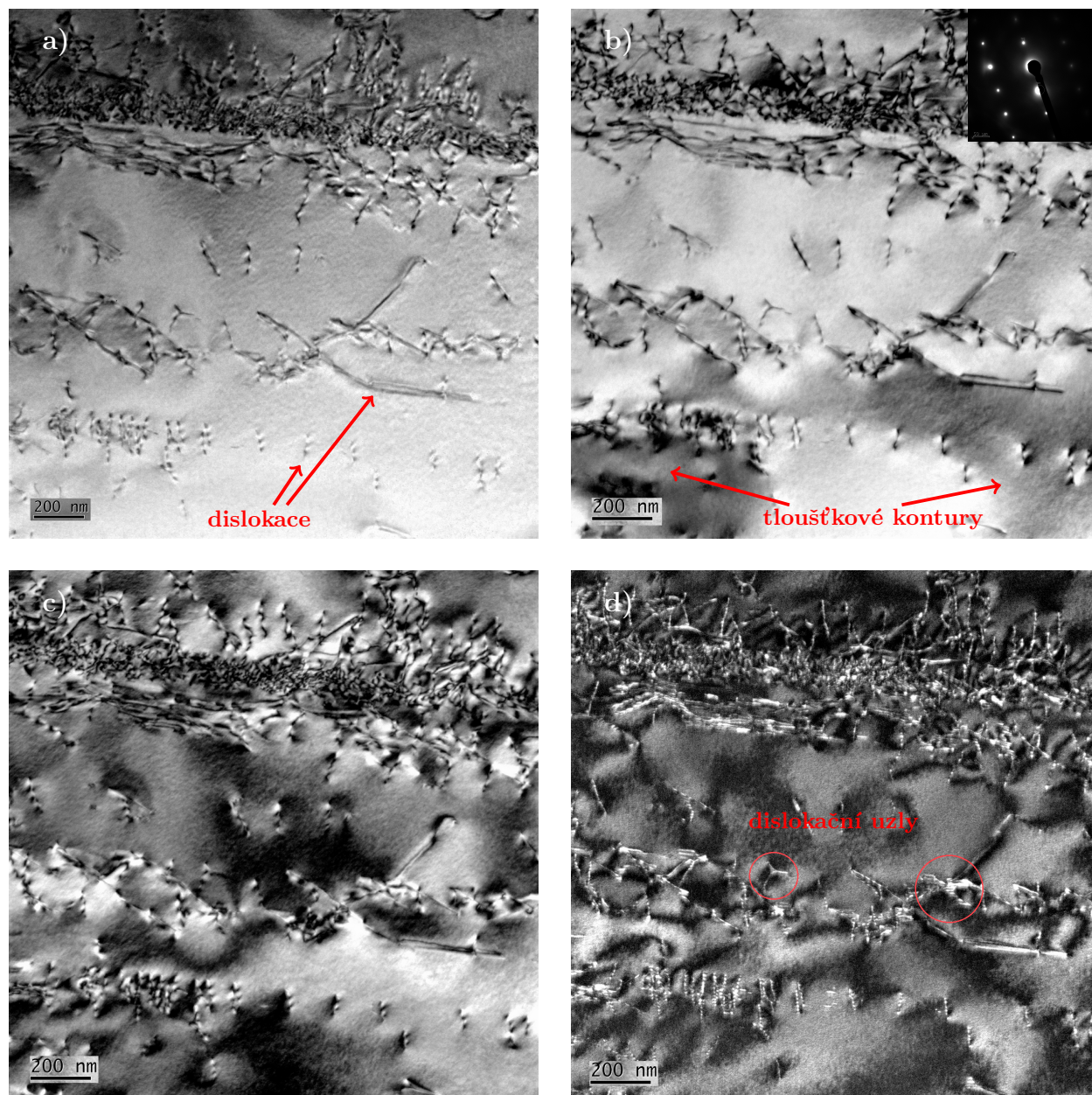
Obrázek 4.17: HEA bez deformace – hranice subzrna; a) difraktogram, b) hranice subzrna ve světlém poli v ose zóny $z = [011]$, c) hranice subzrn ve světlém poli a d) v tmavém poli.



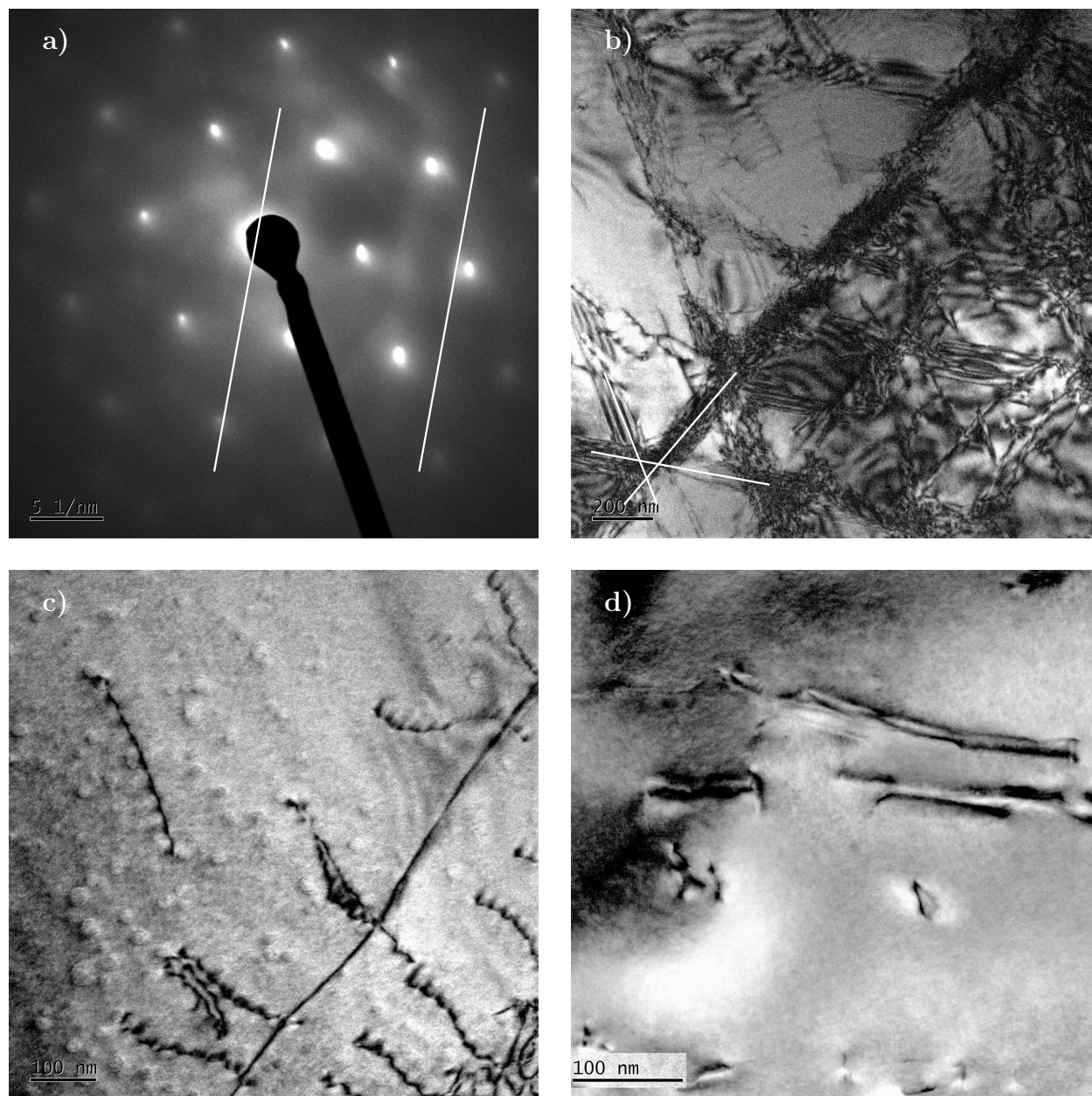
Obrázek 4.18: P900 bez deformace – kontrast na vrstevné chybě (zakroužkována), osa zóny $z = [\bar{1}12]$; aktivní reflexe a) $g = 1\bar{1}1$, d) $g = 13\bar{1}$. Na b) šipkami vyznačeny přibývající tloušťkové kontury.



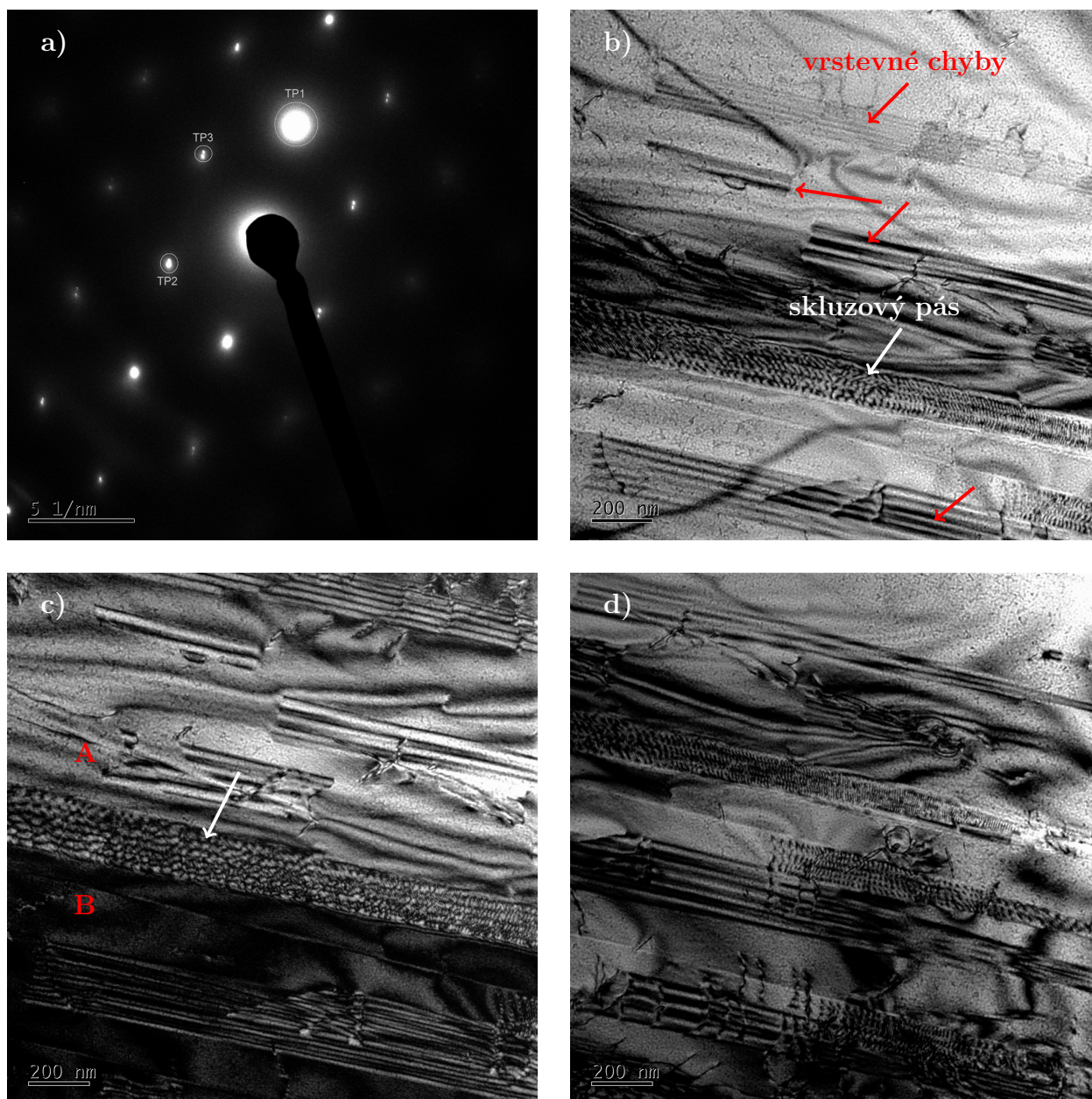
Obrázek 4.19: P900 bez deformace – kontrast na přebytkové (extrinsic) vrstevné chybě (zakroužkována), osa zóny $z = [\bar{1}12]$; a) difraktogram, reflexe z jediné osnovy rovin, dominantní reflexe $g = 1\bar{1}1$, b) detail vrstevné chyby ve SP, c) zobrazení ve SP, d) zobrazení v TP.



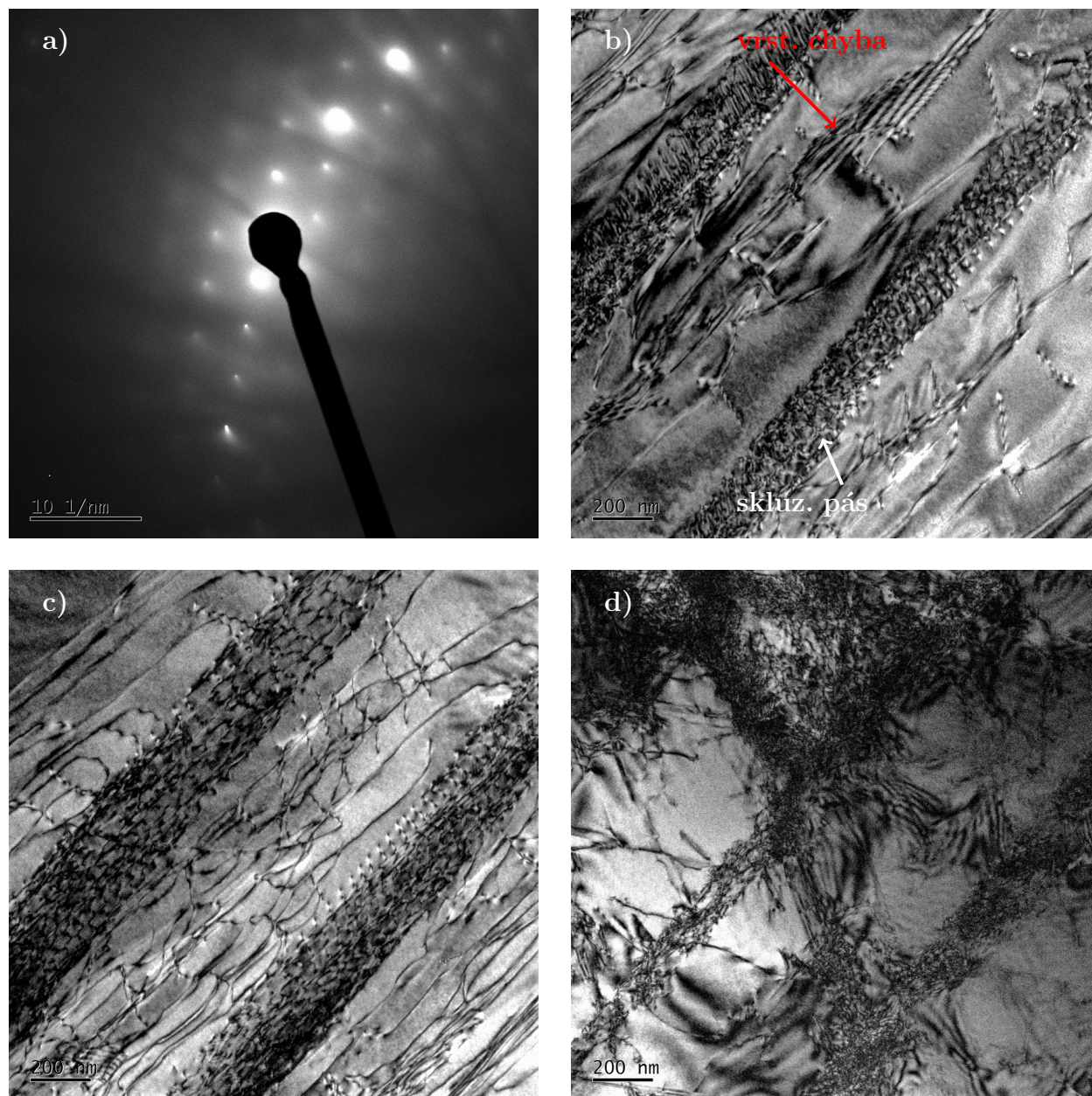
Obrázek 4.20: P900 při 5% deformaci tahem – skluzové pásy; a) EFTEM; dislokace z různě orientovaných skluzových systémů (označeny šipkami), b) světlé pole s tloušťkovými konturami v dominantní reflexi $g = 220$ blízko pólu $z = [\bar{1}14]$, c) tmavé pole, d) tmavé pole; dislokační uzly (zakroužkovány).



Obrázek 4.21: P900 při 5% deformaci tahem; b) skluzové pásy ve třech různých skluzových systémech (naznačeny bílými čarami), zobrazení v blízkosti pólu $z = [\bar{1}11]$ a a) příslušný difraktogram, vyznačena dvojice Kikuchiho linií (440), c) detail dislokací s cikcak efektem a d) s W kontrastem.



Obrázek 4.22: P900 při 5% deformaci tahem – skluzové pásy s vrstevnými chybami; a) difraktogram s vyznačenými stopami, b) vrstevné chyby označeny červenými šipkami a skluzový pás bílými šipkami, zobrazení ve světlém poli v dominantní reflexi $\mathbf{g} = \bar{2}00$ s osou zóny $\mathbf{z} = [011]$, c) v tmavém poli z dominantní stopy (TP1), d) v tmavém poli (TP3).



Obrázek 4.23: P900 při 5% deformaci tahem – rovnoběžné skluzové pásy; a) difraktogram, b) vrstevné chyby a skluzový pás označeny šipkami, zobrazení ve světlém poli v Braggově poloze, v ose zóny $z = [011]$, stejně tak i na snímcích c), d).

v rovnoběžných skluzových pásech jsou zobrazeny v téměř přesné Braggově poloze, kterou lze nastavit pomocí Kikuchiho linií. Kikuchiho linie můžeme pozorovat v difrakčním obrazci v těch oblastech vzorku, které mají tloušťku větší, než je polovina prosvětlnosti. V těchto oblastech se generuje velké množství nekoherentně rozptýlených elektronů, z nichž jsou některé následně znovu rozptýleny, tentokrát ale difraktují na některé rovině (hkl). Plasmonové excitace patří mezi nejčastější neelastické jevy přispívající k tzv. difúznímu pozadí difraktogramu, ale nejvíc k němu přispívají elektrony rozptýlené koherentně na atomech vzorku, které poté jako sekundární vlny ztratí svoji koherenci v důsledku tepelných kmitů atomů.

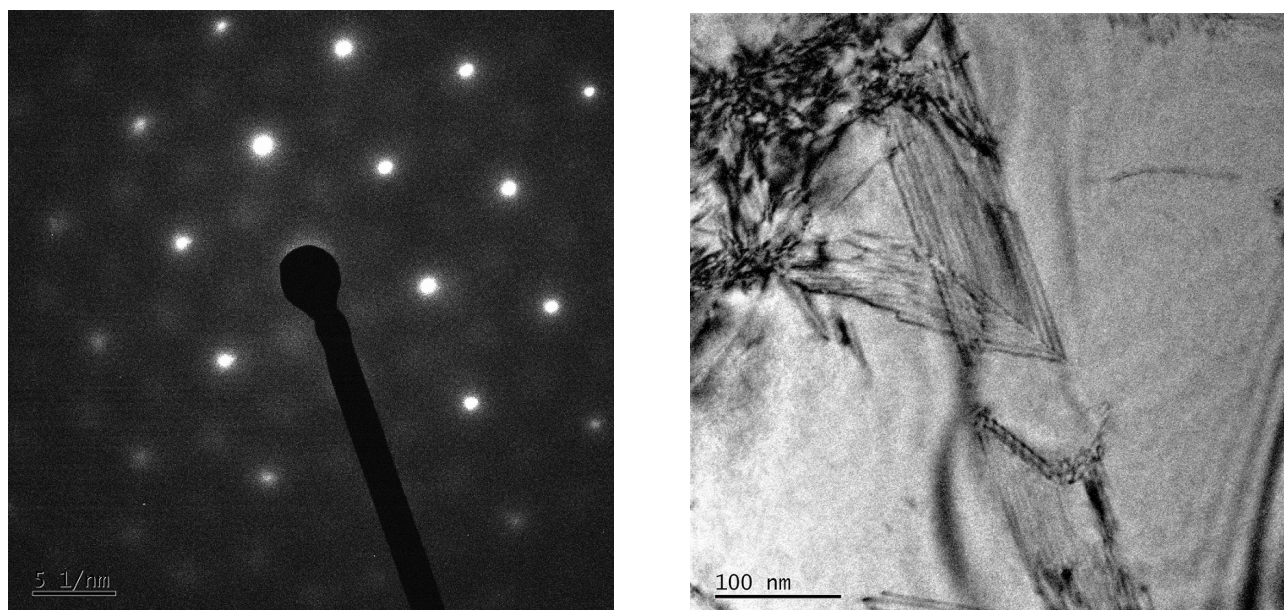
Intenzita nekoherentního elastického i neelastického rozptylu je nejvyšší ve směru primárního svazku v důsledku úhlové závislosti atomového rozptylového faktoru (3.1) a v důsledku toho dochází ke snížení a zvýšení intenzity pozadí, a to ve všech směrech svírajících s danými rovinami (hkl) Braggův úhel θ . V obrazu pak pozorujeme páry světlých a tmavých téměř rovnoběžných Kikuchiho linií, což jsou průsečíky tzv. Kosselových kuželových ploch, tvořených všemi těmito svazky, se stínítkem. Světlou linii značíme (hkl) a tmavou ($\bar{h}\bar{k}\bar{l}$). Rozptýlený svazek, který byl původně blíž optické ose a tedy intenzivnější, se po difrakci od optické osy víc odchýlí a vznikne světlá linie, zatímco linie blíž směru primárního svazku bude tmavá. Seishi Kikuchi popsal tyto linie v roce 1928, ještě před sestavením prvního TEM. Můžeme je využít k nastavení specifických difrakčních podmínek [48, 14, 54].

Pokud je krystal v přesné Braggově poloze, Kikuchiho linie procházejí středem reflexí od přímého a difraktovaného svazku \mathbf{g}_{hkl} , jak je vidět na obr. 4.23. Prochází-li jedna linie primární reflexí, druhá prochází difrakční stopou se shodnými Millerovými indexy hkl . Při tomto nastavení je intenzita obrazu téměř stejná ve světlém i tmavém poli. Je proto výhodnější snímky ve světlém poli pořizovat v poloze mírně odchýlené od přesné Braggovy polohy, tedy s určitou excitační chybou s_g , kdy je obraz světlejší a mřížové poruchy jsou lépe zřetelné.

Excitační chybu označíme jako kladnou, leží-li odpovídající uzel reciproké mříže \mathbf{g} uvnitř Ewaldovy koule a naopak. Znaménko excitační chyby lze určit podle polohy světlé linie hkl vůči difrakční stopě: Je-li za difrakční stopou, chyba je kladná, je-li před ní, je chyba záporná. Velikost excitační chyby lze spočítat ze vztahu

$$s_g = g2\theta \frac{x}{r} = \frac{g^2 x}{kr},$$

kde $g = |\mathbf{g}|$, x je vzdálenost mezi difrakční stopou \mathbf{g}_{hkl} a odpovídající linií hkl , r je vzdálenost mezi liniemi a $k = |\mathbf{k}|$. Pomocí Kikuchiho linií můžeme též nastavit krystal do takové polohy, že přímý svazek je přesně rovnoběžný s osnovou rovin hkl – v tom případě leží primární stopa přesně uprostřed

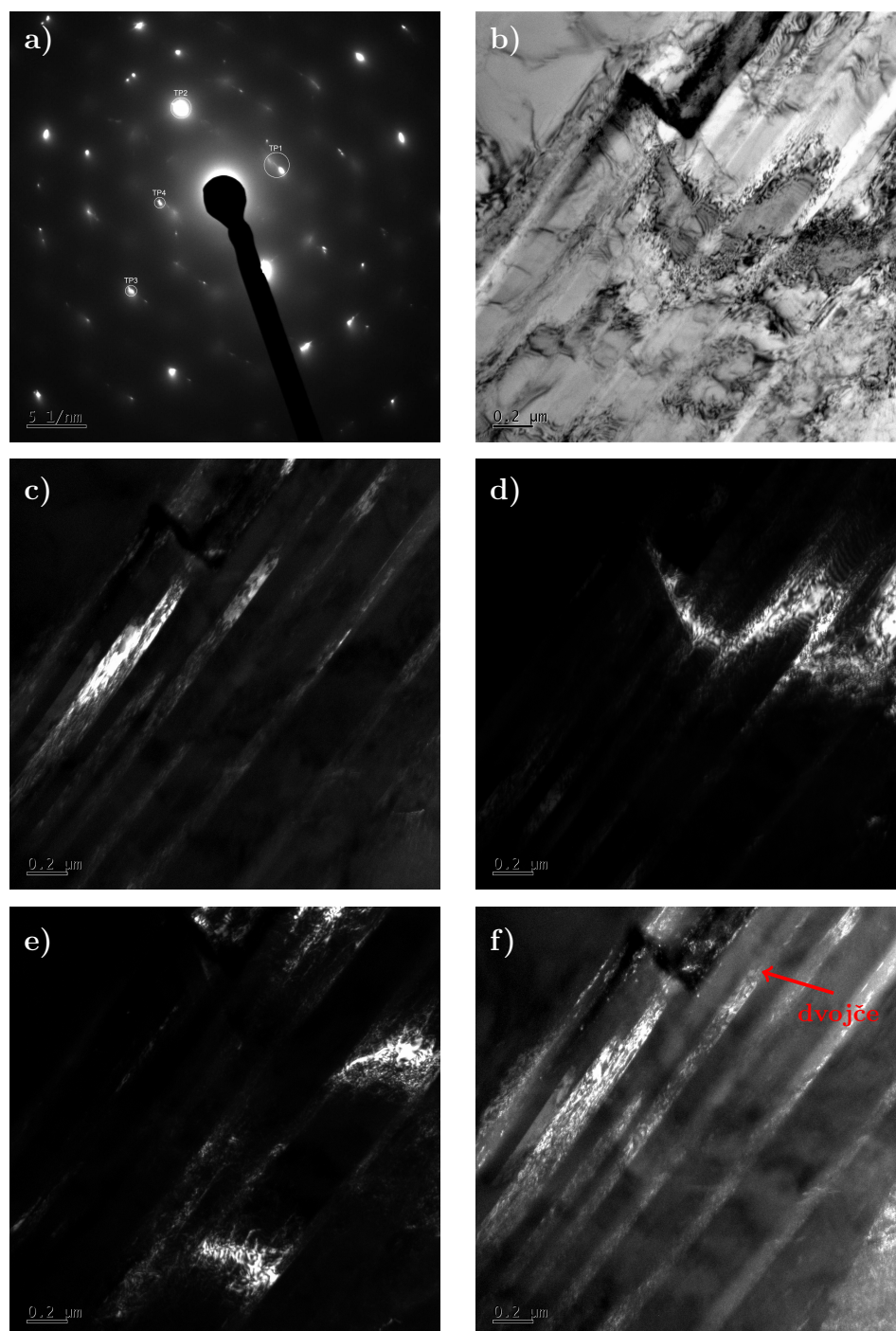


Obrázek 4.24: P900 při 5% deformaci tahem – zakotvená koutová dislokace ve světlém poli a odpovídající difraktogram s osou zóny $z = [\bar{1}11]$.

příslušného páru linií a lze určit náklon krystalu vůči primárnímu svazku [14]. Takto např. můžeme určit, že excitační chyba pro orientaci krystalu na obr. 4.21 a), b) je pro dvojici Kikuchiho linií (440), které jsou v difraktogramu vyznačeny bílými liniemi, $s_g = 0.027 \text{ nm}^{-1}$.

Byla pozorována koutová dislokace (na obrázku 4.24) typického klínovitého tvaru, jsou zde vidět i vrstevné chyby ležící ve dvou rovinách typu $\{111\}$, jejichž interakcí tato dislokace vznikla.

Na obrázku 4.25 je zachycen set tenkých dvojčat. Na snímku a) je difraktogram z pozorované oblasti, jsou zde patrné extra difrakční stopy se streaxy ve směru kolmém na deformační dvojčata, která bývají v dané oceli pozorována při vyšších stupních deformace [9]. V tomto případě vznikla pravděpodobně při zohýbání fólie během její přípravy. Je to zřejmé i na difraktogramu a snímcích ve světlém i tmavém poli – je zde přítomno mnoho ohybových kontur.



Obrázek 4.25: P900 při 5% deformaci tahem – deformační dvojčata; a) difraktoqram, b) set tenkých rovnoběžných dvojčat ve světlém poli v ose zóny $z = [001]$, c) zobrazení v tmavém poli (TP1), d) zobrazení v tmavém poli (TP2), e) zobrazení v tmavém poli (TP3), f) zobrazení v tmavém poli (TP4).

Kapitola 5

Diskuze

Byly vytvořeny počítačové modely časového vývoje dislokační struktury u hliníku, austenitické uhlíkové oceli a Cantorovy slitiny během deformace a současně byly dvě reálné slitiny, ocel P900 a Cantorova slitina, pozorovány v TEM. Model austenitické oceli je zjednodušením reálné vysokolegované oceli P900, avšak podíl intersticiálních atomů je u obou stejný.

Výhodou simulací je třídímní zobrazení atomů a krystalových defektů v atomárním rozlišení s možností sledování jejich pohybu na časové škále v řádu pikosekund či femtosekund, zatímco výstupem z TEM je průmět sledované části krystalu do roviny a difrakční obrazec. Na druhou stranu v TEM byla sledovaná oblast větší, zorné pole bylo až $1 \mu\text{m}^2$, tloušťka vzorku až 300 nm, zatímco velikost simulované oblasti byla přibližně 36 nm^3 u oceli a HEA a 40 nm^3 u hliníku.

Reálná dislokační hustota byla určena experimentálně ze snímků TEM výpočtem podle rovnice (4.1) i z výsledků numerických simulací. Bylo snahou namodelovat hustotu dislokací v krystalu před deformací tak, aby co nejvíce odpovídala změřené hustotě dislokací na snímcích TEM. Získané hodnoty jsou v tabulce 5.1. Experimentální hustota je průměrnou hodnotou, zatímco u modelu se jedná o hustotu dislokací v jediné simulační buňce. Vzhledem k omezenému počtu modelovaných atomů je dosažení stejných hodnot hustoty dislokací pomocí simulací v programu LAMMPS nereálné, navíc algoritmem DXA mohou být jako dislokace chybně vyhodnoceny i chyby v uspořádání atomů po odříznutí simulační buňky. Proto byly pro porovnání a ověření získaných výsledků vytvořeny i modely časového vývoje dislokačních struktur při vyšším stupni deformace.

Výchozí hustoty a hustoty po deformaci u modelů se oproti reálným lišily – zatímco reálné průměrné hodnoty po deformaci byly třikrát až pětkrát vyšší, v simulacích se hodnoty po deformaci lišily o dva řády. Vzhledem k tomu, že je porovnáván reálný materiál se zjednodušeným modelem, byly

určité odchylky předvídatelné. Rozdíly v hustotě dislokací jsou dány i tím, že modelovaná oblast je monokrystal bez hranic zrn a subzrn, které v reálném polykrystalu představují překážku pro dislokace a brzdí jejich pohyb. V HEA byly při použití TEM pozorovány hranice subzrn a jejich interakce s dislokacemi ve skluzovém pásu, a to ve stavu před deformací i po deformaci, viz obr. 4.16 a) a d). Počet aktivovaných skluzových systémů a tím i hustota dislokací závisí na orientaci krystalu vůči působící síle. Simulace deformace při různých orientacích krystalu a jejich srovnání s experimentálními výsledky by tak mohlo být předmětem dalšího studia.

Tabulka 5.1: Hustoty dislokací [m^{-2}]				
Slitina	výchozí – exper.	výchozí – model	po deformaci – exper.	po deformaci – model
P900	$5.2 \cdot 10^{13}$	$2.3 \cdot 10^{14}$	$1.6 \cdot 10^{14}$	$2.3 \cdot 10^{16}$
HEA	$1.3 \cdot 10^{13}$	$7.2 \cdot 10^{14}$	$6.6 \cdot 10^{13}$	$6.3 \cdot 10^{16}$

Z pozorování TEM i z výstupů počítačových simulací je zřejmé, že deformace oceli P900 i HEA probíhala při deformaci do 5 % pouze skluzem dislokací. U oceli P900 byla pozorována i deformační dvojčata, která však pravděpodobně vznikla při přípravě fólie. Deformace dvojčatením se u materiálů s FCC strukturou projevuje až při vyšších stupních deformace nebo při zatěžování rázem a je dominantním způsobem deformace při nízkých teplotách. V numerických modelech byl pozorován skluz dislokací ve čtyřech skluzových rovinách, tedy minimálně ve čtyřech skluzových systémech, viz např. obr. 4.9, v oceli P900 byly zaznamenány skluzové pásy ve třech různých skluzových systémech, viz obr. 4.21 b).

V počítačových modelech i v TEM byly shodně nalezeny určité typy dislokací; v modelech všech tří materiálů převažovaly parciální Shockleyovy dislokace typu $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ po okrajích vrstevných chyb (obr. 4.9, 4.3 nebo 4.6). Vrstevné chyby včetně Shockleyových dislokací byly pozorovány v HEA (obr. 4.15 c)) a především v oceli P900, viz obrázky 4.22 a 4.23, kde se nacházely i překrývající se vrstevné chyby s velkým množstvím viditelných Shockleyových dislokací. Byly pozorovány i úplné dislokace ve skluzových pásech a u některých byl určen jejich Burgersův vektor (obr. 4.14), úplné dislokace byly nalezeny i u modelů hliníku a oceli. V oceli P900 byly experimentálně i v modelech nalezeny další typy ukotvených parciálních dislokací jako je koutová dislokace typu $\frac{1}{6}\langle 110 \rangle$, viz obrázky 4.7 a 4.24, vznikající interakcí dvou Shockleyových dislokací ohraničujících vrstevné chyby ze dvou skluzových rovin. V modelech byly nalezeny i Frankova $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ a Hirthova $\frac{1}{3}\langle 100 \rangle$ parciální dislokace, a to u všech typů materiálů.

V počítačových modelech byly pozorovány rozdíly v šířce vrstevných chyb: V hliníku, který má největší energii vrstevné chyby $\gamma_{sf} \sim 166 \text{ mJ/m}^2$, se vyskytovaly úzké vrstevné chyby. Širší vrstevné chyby byly přítomny v modelu austenitické oceli, u kterého není hodnota energie vrstevné chyby známa, v Cantorově slitině s energií vrstevné chyby $\gamma_{sf} \sim 30 \text{ mJ/m}^2$ byly přítomny velmi široké vrstevné chyby. V modelu oceli může mít na vznik a vývoj vrstevných chyb i na pohyb dislokací vliv přítomnost intersticiálních atomů uhlíku, v reálném materiálu i dusíku a substitučních prvků. Austenitické oceli mohou mít energii vrstevné chyby až 90 mJ/m^2 [68] v závislosti na typu příměsových prvků a jejich koncentracích, neboť mohou na vrstevné chybě segregovat, a tím její energii snižovat. U Cr-Mn-Ni ocelí bylo prokázáno, že atomy manganu se usazují v blízkosti vrstevné chyby a přitom zesilují segregaci schopnost atomů chromu a současně ji snižují u atomů niklu. Tedy chrom a mangan snižují energii vrstevné chyby a nikl ji zvyšuje. U austenitických ocelí legovaných dusíkem se energie vrstevné chyby nemění do 0.3 hm.% dusíku a pak s růstem koncentrace dusíku klesá [69].

V modelech i v TEM byly pozorovatelné četné interakce mezi dislokacemi. V počítačovém modelu oceli bylo zjištěno mnoho multidislokačních uzlů a smyček z kratších úseků dislokačních čar, viz obr. 4.6, dislokační uzly byly pozorovány i TEM v oceli P900, viz obr. 4.20. V Cantorově slitině byly experimentálně pozorované četné sítě dislokačních uzlů, např. na obr. 4.16.

V TEM i v simulacích byly shodně pozorovány rozdíly ve tvaru dislokačních čar, kdy u oceli se vyskytovaly převážně kratší, často interagující dislokace a v Cantorově slitině dlouhé, často zvlněné dislokační čáry ohraničující velké vrstevné chyby zasahující hlouběji do objemu krystalu, což bývá zmiňováno i v literatuře. Například podle Ma a Wu [67] si dlouhá dislokace zkroucením snižuje svoji potenciální energii – některé její segmenty se přemisťují do oblastí s energeticky výhodnějšími fluktuacemi složení. Na typ skluzu dislokací má vliv i energie vrstevné chyby; vrstevná chyba usnadňuje příčný skluz a dislokační čára se pak jeví jako zvlněná. Některé studie potvrdily příčný skluz dislokací v Cantorově slitině při *in situ* experimentech v TEM. Z výstupů simulací dislokační struktury hliníku, který má vysokou energii vrstevné chyby $\gamma_{sf} \sim 166 \text{ mJ/m}^2$ je vidět, že tvary dislokačních čar v Cantorově slitině a v hliníku jsou odlišné – v Cantorově slitině jsou více zvlněné, viz obrázky 4.9 a 4.3, nicméně TEM by při daných zvětšeních tyto rozdíly nemohly být pozorovatelné. Z některých snímků TEM (4.15 d)) však lze usuzovat na interakci dislokací s napěťovým polem, které může být vytvořeno shluky atomů určitých prvků v matici.

Závěr

Diplomová práce byla zaměřena na studium dislokační struktury a počítačové simulace deformace krystalického materiálu se strukturou FCC. K tomuto účelu byly využity dva typy jednofázového polykrystalu, a to chrómmanganová ocel P900 a vysokoentropická Cantorova slitina, které se liší svou substrukturou. Vzorčky těchto slitin byly dodány nedeformované a po celkové 5% deformaci tlakem (HEA) nebo tahem (P900), byly z nich vyhotoveny tenké fólie pro pozorování v transmisním elektronovém mikroskopu a byly z nich pořízeny snímky dislokační substrukтуры, které byly následně analyzovány pomocí elektronových difraktogramů a teorie kontrastu, z experimentálních dat byla vypočtena dislokační hustota v krystalu před i po deformaci.

Dále byly provedeny počítačové simulace deformace FCC krystalu tahem nebo tlakem metodou molekulární dynamiky v programu LAMMPS. Jako modely byly pro porovnání s experimentálními výsledky uvažovány hliník jakožto jednoduchý krystal s jedním typem atomu, Cantorova slitina a nelegovaná ocel s obsahem uhlíku stejným jako obsah dusíku a uhlíku dohromady v oceli P900. Před deformací byly do simulovaných krystalů vneseny dislokace pomocí nanoindentace tak, aby hustota dislokací zhruba odpovídala té experimentálně zjištěné. Výstupy z programu LAMMPS byly vizualizovány a analyzovány softwarem OVITO.

Byly porovnány a diskutovány experimentální výsledky a výsledky ze simulací. V obou případech bylo zjištěno, že při uvedeném stupni deformace probíhal pouze skluz dislokací, byly pozorovány a popsány shodné typy dislokací, a to úplná, Shockleyova a koutová. Byly uvedeny rozdíly ve velikosti vrstevných chyb a v dislokační struktuře oceli P900 a HEA týkající se tvaru a délky dislokačních čar a typů interakcí dislokací. Experimentálně i z modelů byly určeny a porovnány dislokační hustoty před deformací a po deformaci. Byly tedy splněny cíle diplomové práce.

Literatura

- [1] Unit Cells – Chemistry for Non-Majors, Lumen Learning – Simple Book Production [online], [cit. 16.8.2020]. Dostupné z: <https://courses.lumenlearning.com/cheminter/chapter/unit-cells/>
- [2] Lectures 7 and 8 Dislocations: Foundations of Plastic Deformation ME 330 Engineering Materials [online], [cit. 26.7.2020]. Dostupné z: <https://slideplayer.com/slide/9918913/>
- [3] Král, R.: Poruchy krystalové mříže, prezentace, Matematicko-fyzikální fakulta UK [online], [cit. 27.11.2020]. Dostupné z: <https://slideplayer.cz/slide/3254671/>
- [4] Kratochvíl, P.; Lukáč, P.; Sprušil, B.: Úvod do fyziky kovů I, SNTL/ALFA, Praha, 1984
- [5] Hirth, J.P.; Lothe, J.: Theory of Dislocations, 2nd edition, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1982
- [6] Roylance, D.: The Dislocation Basis of Yield and Creep, Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 2001 [online], [cit. 31.11.2020]. Dostupné z: <http://web.mit.edu/course/3/3.11/www/modules/dn.pdf>
- [7] Cai, W. et al.: Dislocation core effects on mobility, Dislocations in Solids, vol. 12, Elsevier, Amsterdam, 2004. DOI: 10.1016/S1572-4859(05)80003-8
- [8] Veyssièrè, P.: Dislocation core effects in plasticity, Revue de Physique Appliquèe, vol. 23 (4), p. 431–443, 1988. DOI: 10.1051/rphysap:01988002304043100
- [9] Jandová, D.: Studium struktury austenitické oceli 18Cr18Mn0.5N, dizertační práce, FST ZČU, Plzeň, 2001
- [10] Teoretické základy nauky o materiálu – výukový materiál, České vysoké učení technické [online], [cit. 25.8.2020]. Dostupné z: http://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/2_teoreticke-zaklady-nauky-o-materialu.pdf
- [11] Blaschke, D.N.; Mottola, E.; Preston, D.L.: Dislocation drag from phonon wind in an isotropic crystal at large velocities, Philosophical Magazine, vol. 100, No. 5, p. 571–600, 2020. DOI: 10.1080/14786435.2019.1696484
- [12] Blaschke, D.N.: Properties of Dislocation Drag from Phonon Wind at Ambient Conditions, Materials, vol. 12, No. 6, 2019. DOI: 10.3390/ma12060948

- [13] Kroupa, F.: Dislocation dipoles and dislocation loops, *Journal de Physique Colloques*, vol. 27, No. C3, p. 154–167, 1966. DOI: 10.1051/jphyscol:1966320
- [14] Karlík, M.: Úvod do transmisní elektronové mikroskopie, České vysoké učení technické v Praze, 2011
- [15] What effects does stacking fault energy have on plasticity and creep of FCC metals? ResearchGate – Find and share research [online], [cit. 5.8.2020]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/post/What_effects_does_stacking_fault_energy_have_on_plasticity_and_creep_of_FCC_metals
- [16] Branicio, P.S.; Zhang, J.Y.; Srolovitz, D.J.: Effect of strain on the stacking fault energy of copper: A first-principles study, *Physical Review B*, vol. 88, 2013. DOI: 10.1103/PhysRevB.88.064104
- [17] Hammer, B. et al.: Stacking fault energies in aluminium, *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 4, 1992. DOI: 10.1088/0953-8984/4/50/033/meta
- [18] Stacking fault energy – Wikipedia [online], [cit. 10.8.2020]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Stacking-fault_energy
- [19] Ding, Z. et al.: Modeling of stacking fault energy in hexagonal-close-packed metals, *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2015, 2015. DOI: 10.1155/2015/639519
- [20] Humphreys, F.J.; Hatherly, M.: *Recrystallization and Related Annealing Phenomena*, 2nd Edition, Elsevier, 2004
- [21] Read, W.T.; Shockley, W.: Dislocation models of crystal grain boundaries, *Physical Review*, Vol. 78, No. 3, p. 275–289, 1950. DOI: 10.1103/PhysRev.78.275
- [22] Výukový materiál, Carnegie Mellon University [online], [cit. 4.9.2020]. Dostupné z: http://pajarito.materials.cmu.edu/rollett/27750/L18-GB_props-Energy-05Apr16.pdf
- [23] Grain boundary dislocations, výukový materiál, Christian Albrechts Universität zu Kiel [online], [cit. 4.9.2020]. Dostupné z: https://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def.en/kap_7/backbone/r7_2_1.html
- [24] Lin, P.K.-Y.: Evolution of Grain Boundary Character Distributions in FCC and BCC Materials, Department of Metallurgy and Materials Science, University of Toronto, 1997 [online], [cit. 4.9.2020]. Dostupné z: <https://tspace.library.utoronto.ca/handle/1807/11014>
- [25] Pan, Y.; Adams, B.L.: On the CSL grain boundary distributions in polycrystals, *Scripta Metallurgica et Materialia*, Vol. 30, No. 8, 1994. DOI: 10.1016/0956-716X(94)90554-1
- [26] Niewczas, M.: Dislocations and Twinning in Face Centred Cubic Crystals, In book: *Dislocations in Solids*, Elsevier, 2007. DOI: 10.1016/S1572-4859(07)80007-6

- [27] Cottrell, A.H.; Bilby, B.A.: A mechanism for the growth of deformation twins in crystals, *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, Vol. 42, No. 329, p. 573–581, 1951. DOI: 10.1080/14786445108561272
- [28] Venables, J.A.: Deformation twinning in face-centred cubic metals, *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics*, Vol. 6, No. 63, p. 379–396, 1961. DOI: 10.1080/14786436108235892
- [29] Zhang, D. et al.: *Deformation Twinning (Update)*, Elsevier, 2016. DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.02878-2
- [30] Griebel, M.; Knappek, S.; Zumbusch, G.: *Numerical Simulation in Molecular Dynamics*, Springer, Berlin-Heidelberg, 2007
- [31] Houška, J.: Prezentace k předmětu Modelování plazmatu a pevných látek [online], [cit. 5.9.2020]. Dostupné z: <http://home.zcu.cz/~jhouška/MPPL.pdf>
- [32] Satoh, A.: *Introduction to Practice of Molecular Simulation*, Elsevier, London-Burlington, 2011
- [33] Bauchy, M.: *Molecular Dynamics Simulations*, výukový materiál pro UCLA, School of Engineering [online], [cit. 20.9.2020]. Dostupné z: https://www.youtube.com/watch?v=ipRnvs7_CxA
- [34] Büyüköztürk, O. et al.: Structural solution using molecular dynamics: Fundamentals and a case study of epoxy-silica interface, *International Journal of Solids and Structures*, Vol. 48, No. 14–15, p. 2131–2140, 2010. DOI: 10.1016/j.ijsolstr.2011.03.018
- [35] Iftimie, R.; Minary, P.; Tuckerman, M.E.: Ab initio molecular dynamics: Concepts, recent developments, and future trends, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, Vol. 102, No. 19, p. 6654–6659, 2005. DOI: 10.1073/pnas.0500193102
- [36] Tersoff, J.: New empirical approach for the structure and energy of covalent systems, *Physical Review B*, Vol. 37, No. 12, p. 6991–7000, 1988. DOI: 10.1103/PhysRevB.37.6991
- [37] Tersoff, J.: Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties, *Physical Review B*, Vol. 38, No. 14, p. 9902–9905, 1988. DOI: 10.1103/PhysRevB.38.9902
- [38] pair_style tersoff command – LAMMPS documentation [online], [cit. 6.2.2021]. Dostupné z: https://lammps.sandia.gov/doc/pair_tersoff.html
- [39] pair_tersoff_zbl – LAMMPS documentation [online], [cit. 6.2.2021]. Dostupné z: https://www.smcn.iqfr.csic.es/docs/lammps/pair_tersoff_zbl.html
- [40] Daw, M.S.; Baskes, M.I.: Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals, *Physical Review B*, Vol. 29, No. 12, p. 6443–6453, 1984. DOI: 10.1103/PhysRevB.29.6443

- [41] Tschopp, M.A.; Spearot, D.E.; McDowell, D.L.: Influence of Grain Boundary Structure on Dislocation Nucleation in FCC Metals, In book: Dislocations in Solids, Elsevier, 2008. DOI: 10.1016/S1572-4859(07)00002-2
- [42] Bauchy, M.: Equation of state, výukový materiál pro UCLA – School of Engineering [online], [cit. 9.2.2021]. Dostupné z <https://www.youtube.com/watch?v=YDBge0ZkVwY>
- [43] Molecular Simulation/Thermodynamic ensembles – Wikibooks [online], [cit. 2.1.2021]. Dostupné z: https://en.wikibooks.org/wiki/Molecular_Simulation/Thermodynamic_ensembles
- [44] Nosé, S.: A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, Molecular Physics, Vol. 100, No. 1, p. 191–198, 2002. DOI: 10.1080/00268978400101201
- [45] Hoover, W.G.: Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, Physical Review A, Vol. 31, No. 3, p. 1695–1697, 1985. DOI: 10.1103/PhysRevA.31.1695
- [46] Hünenberger, P.H.: Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations, In: Advanced Computer Simulation. Advances in Polymer Science, Vol 173., p. 105–149, Springer, Berlin-Heidelberg, 2005. DOI: 10.1007/b99427
- [47] Rozgic, M.: Integration Methods, Thermostats and Barostats in Molecular Dynamics, researchgate.com, 2015. DOI: 10.13140/RG.2.1.4680.4960
- [48] Williams, D.B.; Carter, C.B.: Transmission Electron Microscopy – A Textbook for Materials Science, Springer Science+Business Media, LLC, 1996, 2009
- [49] Transmisní elektronová mikroskopie, pracovní text, Regionální centrum pokročilých technologií a materiálů Univerzity Palackého v Olomouci [online], [cit.25.6.2020]. Dostupné z: <http://atmilab.upol.cz/texty/TEM-teorie.pdf>
- [50] Kittel, C.: Introduction to Solid State Physics, 8th Edition, University of California, Berkley, 2005
- [51] Vávra, V.; Losos, Z.: Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium, Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno [online], [cit. 18.6.2020]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_2_2_morfologie/kap_2_2_morfologie.htm
- [52] Učební text k přednášce UFY102, Matematicko-fyzikální fakulta UK [online], [cit. 18.6.2020]. Dostupné z: <http://fu.mff.cuni.cz/biomolecules/media/files/courses/Difrakce.pdf>
- [53] Blandford, R.D.; Thorne, K.S.: Applications of Classical Physics, Chapter 8: Diffraction, California Institute of Technology, 2013 [online], [cit. 18.6.2020]. Dostupné z: <http://www.pmaweb.caltech.edu/Courses/ph136/yr2012/1208.1.K.pdf>
- [54] Reimer, L.; Kohl, H.: Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation, 5th edition, Springer, 2008

- [55] Jandová, D.: Studijní materiály k předmětu KMM/EMI, Fakulta strojní, Západočeská univerzita v Plzni
- [56] Redka, D. et al.: Sub-Picosecond Single-Pulse Laser Ablation of the CrMnFeCoNi High Entropy Alloy and comparison to Stainless Steel AISI 304, *Applied Surface Science*, Vol. 544, No. 1, 2021. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.148839
- [57] Okamoto, N.L. et al.: Size effect, critical resolved shear stress, stacking fault energy, and solid solution strengthening in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy, *Scientific Reports*, Vol. 6, 2016. DOI: 10.1038/srep35863
- [58] Ma, E.: Unusual dislocation behavior in high-entropy alloys, *Scripta Materialia*, vol. 181, p. 127–133, 2020. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2020.02.021
- [59] Larsen, P.M. et al.: Robust Structural Identification via Polyhedral Template Matching, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 24, No. 5, 2016. DOI: 10.1088/0965-0393/24/5/055007
- [60] Stukowski, A.; Bulatov, V.V.; Arsenlis, A.: Automated identification and indexing of dislocations in crystal interfaces, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, Vol. 20, No. 8, 2012. DOI:10.1088/0965-0393/20/8/085007
- [61] Mishin, Y; Farkas, D; Mehl, M.J.; Papaconstantopoulos, D.A.: Interatomic potentials for monoatomic metals from experimental data and ab initio calculations, *Physical Review B*, Vol. 59, No. 5, p. 3393–3407, 1999. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.3393
- [62] Henriksson, K.O.E.; Björkas, C.; Nordlund, K.: Atomistic simulations of stainless steels: a many-body potential for the Fe-Cr-C system, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 25, No. 44, 2013. DOI: 10.1088/0953-8984/25/44/445401
- [63] Choi, W.-M. et al.: Understanding the physical metallurgy of the CoCrFeMnNi high-entropy alloy: An atomistic simulation study, *Computational Materials*, Vol. 4, No. 1, 2018. DOI: 10.1038/s41524-017-0060-9
- [64] Fultz, B.; Howe, J.M.: *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, 4th Edition, Springer, 2013
- [65] Smola, B.: *Transmisní elektronová mikroskopie ve fyzice pevných látek*, skriptum SPN, Praha, 1983
- [66] Marukawa, K.: A new method of burgers vector identification from electron microscope images, *Philosophical Magazine A*, Vol. 40, No. 3, p. 303–312, 1979. DOI: 10.1080/01418617908234842
- [67] Ma, E.; Wu, X.: Tailoring heterogeneities in high-entropy alloys to promote strength-ductility synergy, *Nature Communications*, Vol. 10, 2019. DOI: 10.1038/s41467-019-13311-1
- [68] Schramm, R.E.; Reed, R.P.: Stacking fault energie of seven commercial austenitic stainless steels, *Metallurgical Transactions A*, Vol. 6A, p. 1345–1351, 1975. DOI: 10.1007/BF02641927

- [69] Yakubsov, I.A.; Ariapour, A.; Perovic, D.D.: Effect of nitrogen on stacking fault energy of f.c.c. iron-based alloys, *Acta Materialia*, Vol. 47, No.4, p. 1271–1279, 1999.
DOI: 10.1016/S1359-6454(98)00419-4