

01,13

## Структура границ зерен в $\beta$ -фазе твердого раствора Pd-Cu 55 at.% (молекулярная динамика)

© В.М. Иевлев, А.И. Донцов, А.С. Прижимов, С.В. Горбунов

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН,  
Москва, Россия

E-mail: rnileme@mail.ru

Поступила в Редакцию 15 ноября 2024 г.

В окончательной редакции 20 ноября 2024 г.

Принята к публикации 22 ноября 2024 г.

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования структуры границ зерен в  $\beta$ -фазе (упорядоченная структура типа CsCl) твердого раствора Pd-Cu 55 at.%. Показано, что в межзеренных границах (малоугловая  $\langle 001 \rangle$ ,  $\theta = 8^\circ$  и большеугловая  $\langle 001 \rangle$ ,  $\theta = 36.9^\circ$  граница кручения, большеугловая граница наклона  $\langle 100 \rangle$ ,  $\theta = 36.9^\circ$ ) формируется граничная фаза с неупорядоченной структурой.

**Ключевые слова:** межатомное взаимодействие, большеугловые границы, малоугловые границы, упорядоченный по типу B2 твердый раствор.

DOI: 10.61011/FTT.2024.11.59318.307

### 1. Введение

Твердый раствор системы Cu-Pd, упорядоченный по типу B2 ( $\beta$ -фаза, структура типа CsCl [1]), перспективен для изготовления мембран глубокой очистки водорода: энергия активации диффузии водорода (0.035 eV) кратно меньше, чем для  $\alpha$ -фазы (гранцентрированная кубическая структура, 0.33 eV [2]).

Методом молекулярно-динамического моделирования установлено, что наличие границ зерен в кристалле может приводить к задержке диффузии водорода [3].

Известно [4–7], что зависимость энергии большеугловых границ от угла разориентации зерен имеет немонотонный характер, а локальным минимумам энергии соответствуют специальные границы зерен, структуру которых для одноатомных поликристаллов металлов характеризуют в рамках концепции решетки совпадающих узлов (PCU), 0-решетки (полная решетка наложений, ПРН) и зернограничных дислокаций (ЗГД).

В работах [8,9] на примере сплава NiAl, имеющего упорядоченную структуру типа CsCl, было показано, что модель, построенная на решетке совпадающих узлов, соответствующей специальной ориентации  $\langle 100 \rangle$ ,  $\theta = 36.9^\circ$ , характерной для границ зерен с объемно центрированной кубической структурой, нестабильна. Данные о строении границ зерен в  $\beta$ -фазе твердого раствора Pd-Cu отсутствуют.

Системные исследования структуры границ зерен в сплавах Pd-Cu, упорядоченных по типу B2, не проводились. Они могли бы объяснить существенную меньшую водородопроницаемость мембран (сопоставимую с наблюдаемой для чистого и легированного Pd [10,11]), чем ожидаемая из энергии активации диффузии водорода [2], и более высокую твердость

фольги со структурой  $\beta$ -фазы по сравнению с  $\alpha$ -фазой [12,13].

Цель настоящей работы — в рамках метода молекулярной динамики выявить особенности строения межзеренных границ в упорядоченной по типу B2 фольге сплава Pd-Cu 55 at.%.

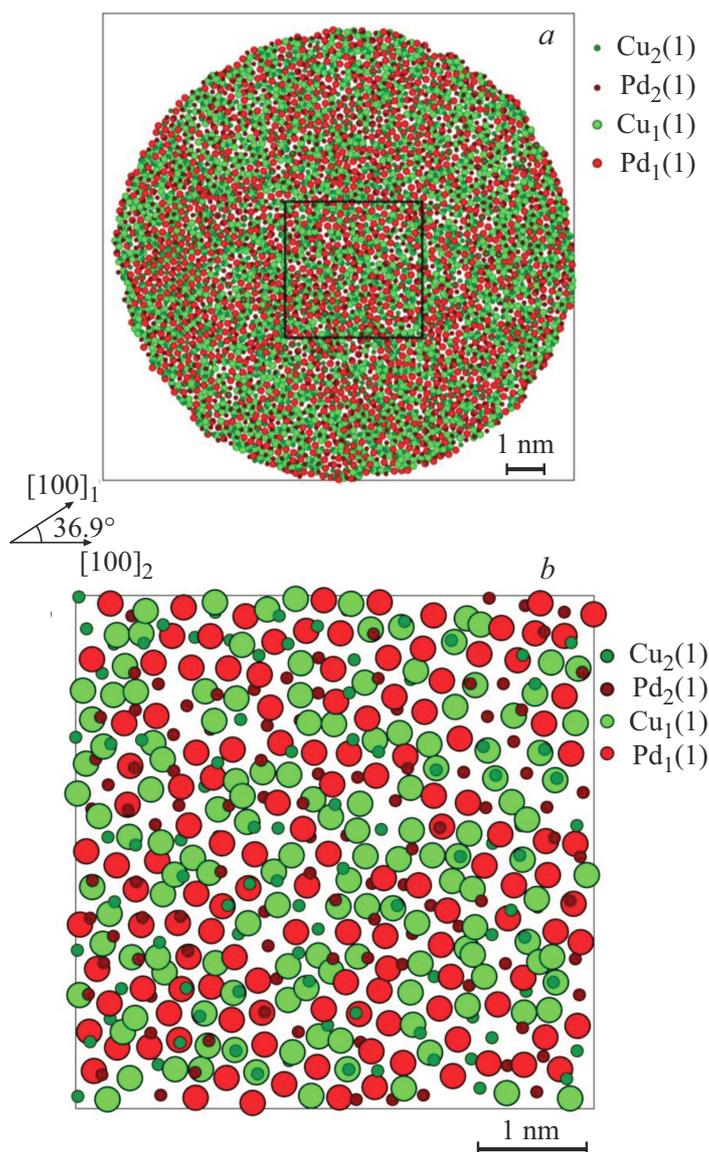
### 2. Методика исследования

Модель, содержащая границу кручения, представлена двумя сопрягающимися кристаллами  $\beta$ -фазы состава Pd — 55 at.% Cu, плоскостями (001) с взаимной разориентацией на угол  $\theta = 8^\circ$  (малоугловая граница) и  $36.9^\circ$  (большеугловая граница). Модель специальной границы наклона представлена кристаллами сопрягающимися плоскостями (013), разориентированными относительно оси поворота [100] на угол  $\theta = 36.9^\circ$ .

После создания моделей была проведена статическая релаксация системы, а затем изотермический отжиг при заданной температуре (27 и 327°C) с временным шагом  $\Delta t = 1.5 \cdot 10^{-15}$  s в течение 100 000  $\Delta t$ , т.е. продолжительность отжига составила  $1.5 \cdot 10^{-10}$  s. Методика расчета заключалась в численном интегрировании уравнений движения атомов по алгоритму Верле [14]. Межатомное взаимодействие в системе рассчитывали в рамках метода погруженного атома [15].

### 3. Результаты и обсуждение

*Большеугловая граница кручения.* На рис. 1 представлены изображения смежных слоев зерен после отжига при температуре 327°C, из которого следует, что



**Рис. 1.** Смежные слои контактирующих зерен модели, содержащей большеугловую границу кручения, *a*) после отжига при температуре 327°C и *b*) увеличенный фрагмент. Цифрами в скобках указан номер слоя в пределах зерна, нижним индексом обозначен номер зерна (1 или 2).

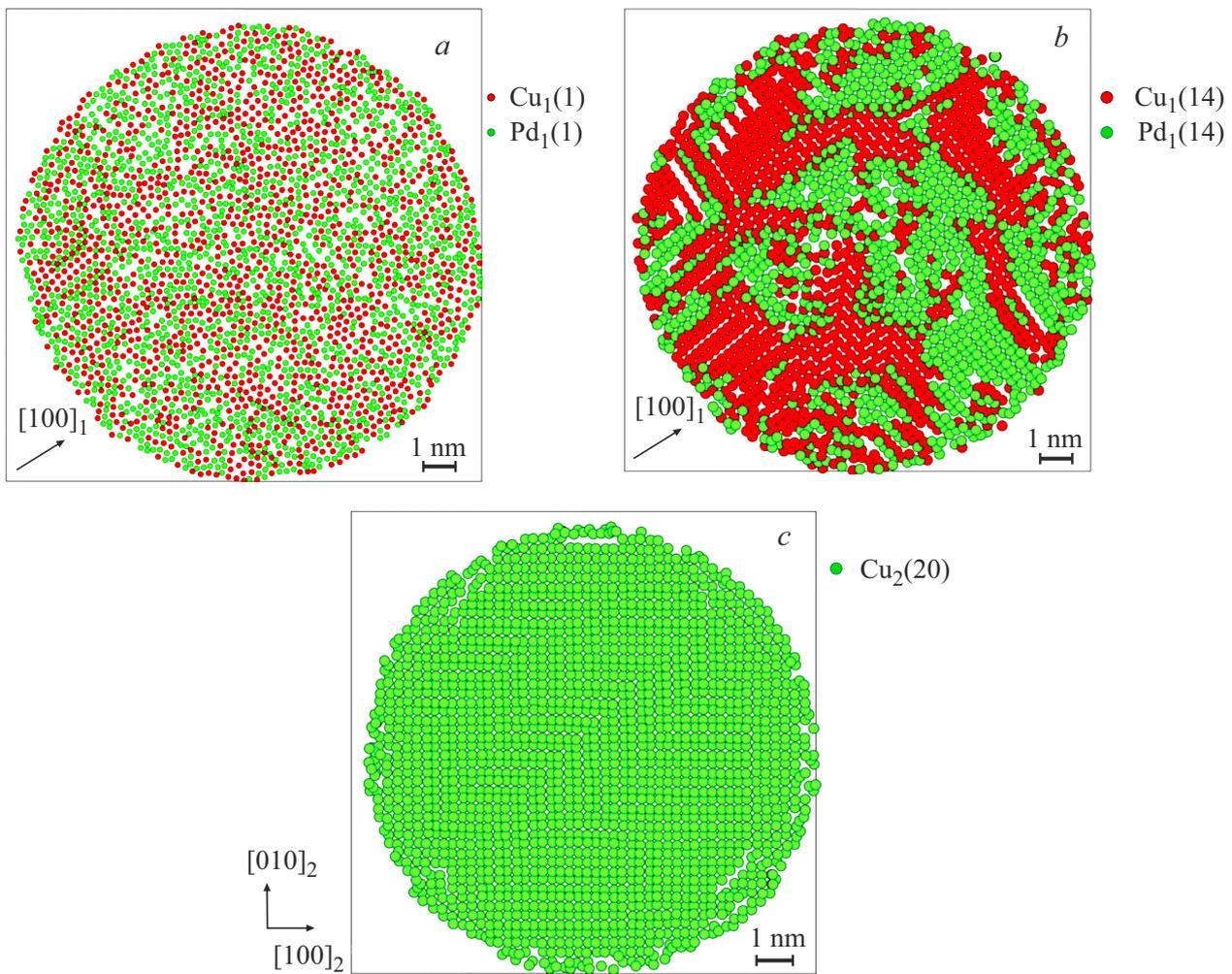
происходит перемешивание атомов в контактирующих слоях, т. е. нарушается характерная для  $\beta$ -фазы структура атомных слоев.

На рис. 2 представлены структуры 1-го и 4-го слоев 1-го зерна (*a, b*) и 20-го слоя 2-го зерна (*c*). Они показывают, что нарушение упорядоченной структуры затрагивает большое количество слоев каждого зерна (около 15), и только в 20-м сохраняется структура  $\beta$ -фазы.

На рис. 3 приведены гистограммы распределения координат атомов в обоих зернах вдоль направления, перпендикулярного границе (в направлении оси поворота) — исходная, после статической релаксации и после отжига. На исходной гистограмме хорошо видно

четкое чередование атомных слоев меди и палладия (столбцы, соответствующие палладию, чуть ниже вследствие большей концентрации меди в твердом растворе). Видно, что уже в ходе статической релаксации начинается процесс разупорядочения в контактирующих слоях. В результате МД-отжига образуется промежуточная фаза с неупорядоченной структурой, состоящая примерно из 15 атомных слоев каждого зерна. Ширина этой фазы — около 5 нм.

*Большеугловая граница наклона.* На рис. 4 приведена проекция модели, содержащей границу наклона, после МД-отжига при температуре 27°C. Видно, что граница представляет собой промежуточную фазу с нарушением порядка (в пределах 10 слоев каждого зерна, т. е. ширина



**Рис. 2.** *a)* Первый и *b)* четырнадцатый слой первого зерна, *c)* двадцатый слой второго зерна. Цифрами в скобках указан номер слоя в пределах зерна, нижним индексом обозначен номер зерна.

границы составляет около 5 nm). В исходном состоянии смежные плоскости  $\langle 001 \rangle$  разориентированы на  $36.9^\circ$ .

На рис. 5 показана функция радиального распределения атомов модели после отжига. Видно, что помимо пиков  $\beta$ -фазы, появляется пик  $\alpha$ -фазы ( $r = 3.55\text{--}3.65 \text{ \AA}$ ). При повышении температуры происходит раздвоение пиков, которое свидетельствует о расслоении системы по компонентам (пики близки к расположению пиков меди и палладия).

Из представленного можно сделать вывод: формирования специальной границы, характерной для однокомпонентных объемно-центрированных кубических кристаллов, не происходит. Моделирование в аналогичных условиях однокомпонентной наночастицы показало, что происходит формирование специальной границы и поворот наночастицы в положение, соответствующее специальной ориентации ( $\langle 001 \rangle$ ,  $\theta = 36.9^\circ$ ,  $\Sigma = 5$ ) [13].

*Малоугловая граница кручения.* На рис. 6 представлены смежные слои зерен после статической релакса-

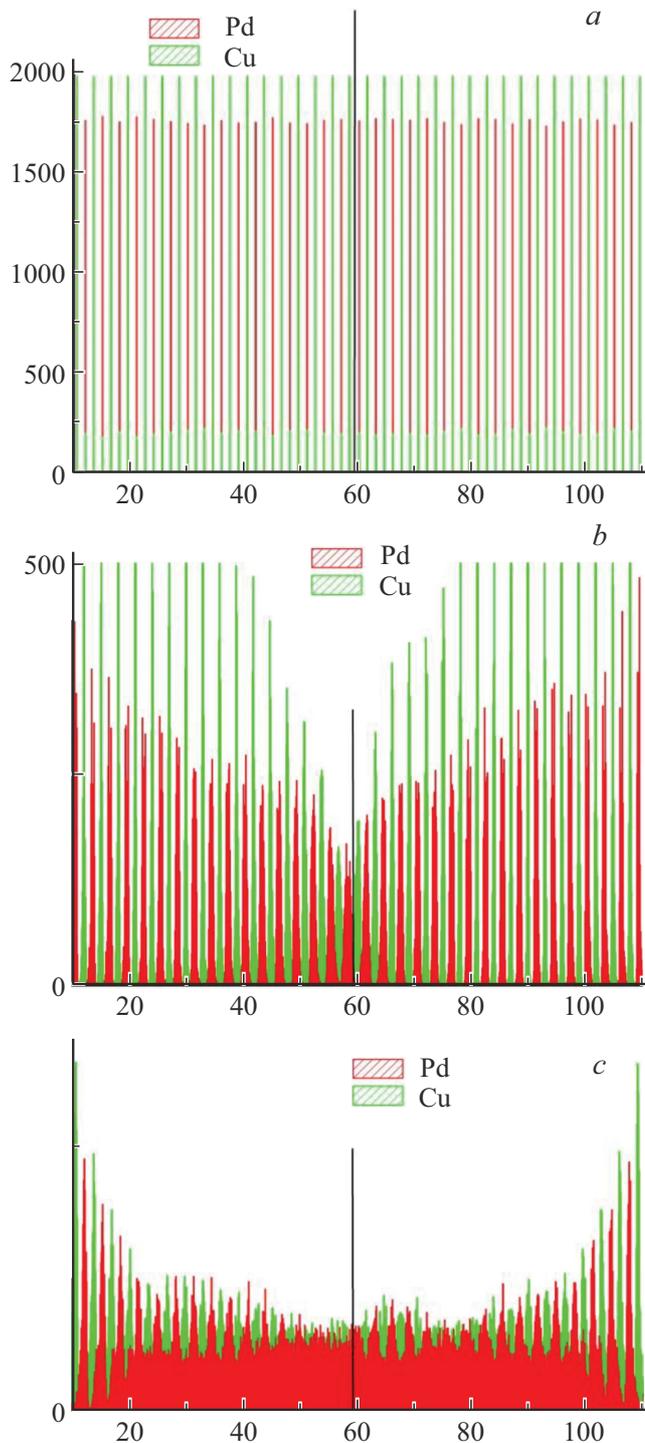
ции. Видно, что начинается формирование характерной сетки дислокаций, аналогичной показанной в работе [16] при моделировании бикристалла Pd с малоугловой границей кручения. Однако в процессе молекулярно-динамического отжига при температуре  $27^\circ\text{C}$  происходит разупорядочение в контактирующих слоях (рис. 7) и образуется промежуточная фаза, аналогичная большеугловой границе. Гистограммы распределения координат атомов вдоль направления, перпендикулярного границе, имеют аналогичный случаю большеугловой границы кручения вид и подтверждают образование промежуточной фазы.

#### 4. Заключение

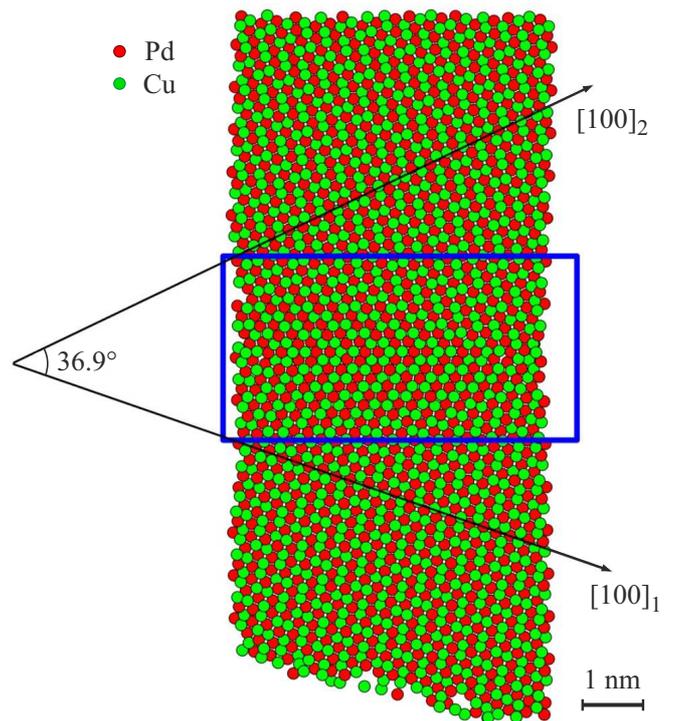
Концепция РСУ, ПРН, ЗГД для характеристики границ зерен в упорядочивающихся по типу B2 сплавах не прилема.

Компенсация ориентационного несоответствия на границах зерен происходит посредством образования промежуточной структурно-неорганизованной фазы, характеризующейся расслоением компонентов.

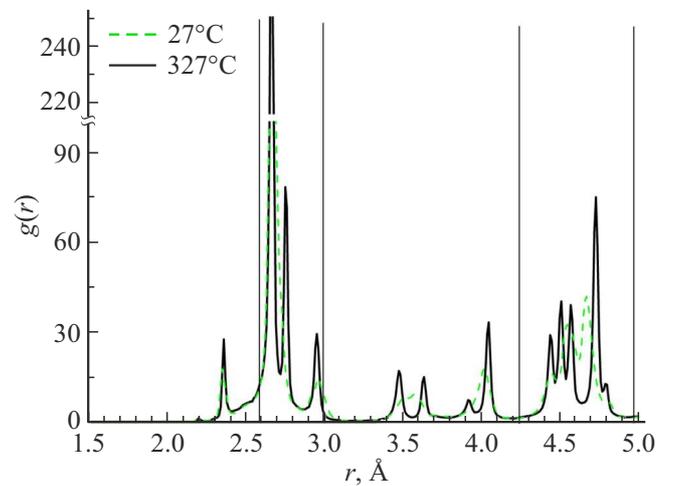
Результаты работы обосновывают недостижимость ожидаемой водородопроницаемости в фольге  $\beta$ -фазы



**Рис. 3.** Гистограммы распределения координат атомов вдоль направления, перпендикулярного границе (черной линией показано исходное положение границы до отжига).

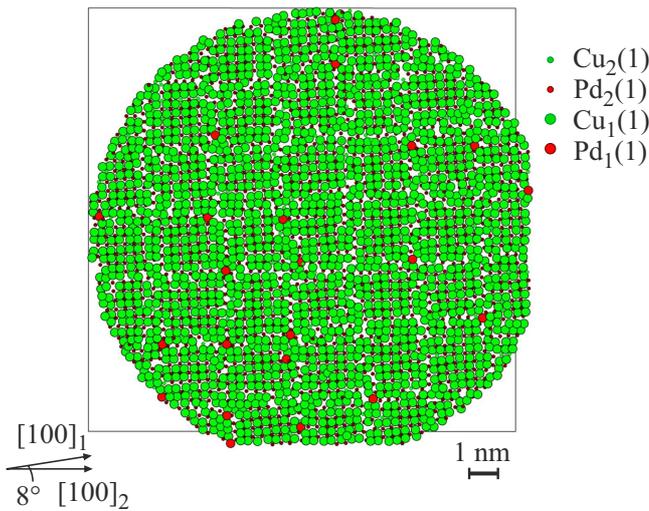


**Рис. 4.** Проекция модели, содержащей границу наклона, после молекулярно-динамического отжига. Нижним индексом обозначен номер зерна.

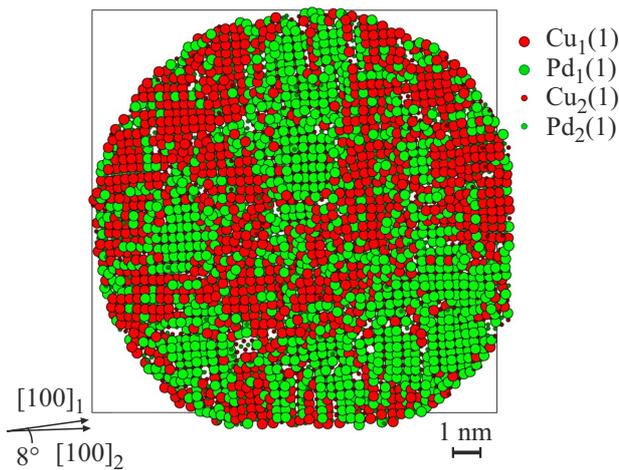


**Рис. 5.** Парная функция  $g(r)$  радиального распределения атомов модели, содержащей границу наклона, после отжига при температуре  $27^\circ\text{C}$  (пунктирная линия) и  $327^\circ\text{C}$  (сплошная линия). Вертикальными линиями обозначены пики идеального кристалла.

вследствие задержки диффузии атомов водорода в неупорядоченной структуре и уточняют постановку задачи на исследование образцов фольги методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии.



**Рис. 6.** Смежные слои зерен после статической релаксации модели, содержащей малоугловую границу кручения. Цифрами в скобках указан номер слоя в пределах зерна, нижним индексом обозначен номер зерна.



**Рис. 7.** Смежные слои зерен модели, содержащей малоугловую границу кручения. Цифрами в скобках указан номер слоя в пределах зерна, нижним индексом обозначен номер зерна.

### Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-19-00767, <https://rscf.ru/project/23-19-00767/>.

### Информация о вкладе авторов

Проведение расчетов с использованием метода молекулярной динамики проведено А.С. Прижимовым, создание моделей систем и построение изображений — А.И. Донцовым и С.В. Горбуновым, постановка задачи, анализ результатов и редактирование статьи — В.М. Иевлевым.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] P. Huang, S. Menon, D. de Fontaine. *J. Phase Equilib.* **12**, 1, 3 (1991).
- [2] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и М. Фелькля, пер. с англ. под ред. Ю.М. Кагана. Мир, М. (1981). Т. 1. 475 с. [Hydrogen in metals / Eds G. Alefeld, J. Völkl. Springer, Berlin (1978).]
- [3] А.В. Евтеев, В.М. Иевлев, А.Т. Косилов, А.С. Прижимов. *ФММ* **100**, 2, 91 (2005). [A.V. Evteev, V.M. Ievlev, A.T. Kosilov, A.S. Prizhimov. *Phys. Metal. Metallogr.* **100**, 2, 179 (2005).]
- [4] Атомная структура межзеренных границ / Под ред. А.Н. Орлова. Мир, М. (1978). 291 с.
- [5] В.М. Косевич, В.М. Иевлев, Л.С. Палатник, А.И. Федоренко. Структура межкристаллитных и межфазных границ. Металлургия, М. (1980). 256 с.
- [6] Структура и свойства внутренних поверхностей раздела в металлах / Под ред. Б.С. Бокштейна. Наука, М. (1988). 270 с.
- [7] В.М. Иевлев. Тонкие пленки неорганических материалов: механизм роста и структура. ИПЦ ВГУ, Воронеж (2008). 496 с.
- [8] Е.Г. Свердлов. Эволюция дефектных структур в конденсированных средах. В сб. тезисов 4-й Междунар. школы-семинара, 55. Барнаул (1998).
- [9] M.D. Starostenkov, B.F. Demyanov, S.L. Kustov, E.G. Sverdlova, E.L. Grahkov. *Mater. Sci. Forum*, Prague. **294–296**, 215 (1999).
- [10] A. Basile, F. Gallucci, S. Tosti. *Membrane Sci. Technol.* **13**, 255 (2008).
- [11] Е.Ю. Миронова, А.И. Донцов, Н.Б. Морозова, С.В. Горбунов, В.М. Иевлев, А.Б. Ярославцев. *Неорг. материалы* **57**, 8, 819 (2021). [E.Y. Mironova, A.B. Yaroslavtsev, A.I. Dontsov, N.B. Morozova, S.V. Gorbunov, V.M. Ievlev. *Inorg. Mater.* **57**, 8, 781 (2021).]
- [12] В.М. Иевлев, А.И. Донцов, А.С. Прижимов, О.В. Сербин, Н.Р. Рошан, С.В. Горбунов, Д.А. Синецкая, К.А. Солнцев. *Неорг. материалы* **56**, 6, 609 (2020). [V.M. Ievlev, K.A. Solntsev, A.I. Dontsov, A.S. Prizhimov, N.R. Roshan, S.V. Gorbunov, D.A. Sinetskaya, O.V. Serbin. *Inorg. Mater.* **56**, 6, 577 (2020).]
- [13] А.И. Донцов, В.М. Иевлев, А.С. Прижимов. Физико-химические процессы в конденсированных средах и на Ф50 межфазных границах (ФАГРАН-2021): Материалы IX Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения Я.А. Угая. 336 (2021).
- [14] L. Verlet. *Phys. Rev.* **159**, 1, 98 (1967).
- [15] M.S. Daw, M.I. Baskes. *Phys. Rev. B* **29**, 12, 6443 (1984).
- [16] В.М. Иевлев, А.С. Прижимов. *Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки* **15**, 3–1, 780 (2010).

Редактор Е.В. Толстякова