

# Структура границ зерен в упорядоченном твердом растворе системы Ni-Al эквиатомного состава (молекулярная динамика)

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

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

E-mail: rnileme@mail.ru, merciles@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 августа 2025 г.

В окончательной редакции 22 августа 2025 г.

Принята к публикации 25 августа 2025 г.

В статье представлены результаты молекулярно-динамического моделирования малоугловой ( $\langle 001 \rangle$ ,  $\theta = 8^\circ$ ) и большеугловой ( $\langle 001 \rangle$ ,  $\theta = 36.9^\circ$ ) межзеренных границ кручения в  $\beta$ -фазе твердого раствора Ni-Al, структура типа CsCl. Установлено, что первая организуется с образованием сетки винтовых сверхдислокаций (векторы Бюргерса  $a\langle 100 \rangle$ ), структурная толщина границы 0.85 nm. Вторая граница структурно не организована, толщина 0.29 nm (по одному слою каждого зерна).

**Ключевые слова:** упорядоченный твердый раствор со структурой типа CsCl, границы зерен, молекулярная динамика

DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61613.235-25

## 1. Введение

Представления об атомной структуре межзеренных границ успешно развивались, в основном, на примерах однокомпонентных структур, в подавляющем большинстве металлических: малоугловые с компенсацией ориентационного несоответствия дислокациями с полным вектором Бюргерса (до коалесценции ядер дислокаций); большеугловые — в рамках концепции решетки совпадающих узлов (PCY) и О-решетки (совпадающих мест с одинаковыми внутренними координатами в пределах кристаллических решеток пары зерен) и зернограничных дислокаций (ЗГД) [1–6].

Для разных осе-угловых пар есть соответствующий набор локальных минимумов энергии (т.е. специальных большеугловых границ), с наибольшей статистикой представленный в [6,7].

Исследования структуры межзеренных границ в упорядоченной структуре типа CsCl ограничены первыми результатами молекулярно-динамического моделирования малоугловых и большеугловых границ в системе Pd-Cu [8–13]<sup>1</sup>. Установлено, 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  $\langle 100 \rangle$ ,  $\theta = 36.9^\circ$ ) в упорядоченной структуре системы Pd-Cu ( $\beta$ -фаза) формируются границы структурно-неорганизованного типа и промежуточная квазиаморфная фаза.

Как показали результаты молекулярно-динамического моделирования, атомы водорода задерживаются на дефектах кристаллического строения, в частности, в Pd

на малоугловых межзеренных границах наклона и кручения, на большеугловой границе, близкой к специальной [14]. Поэтому вопрос о структуре границ зерен имеет принципиальное значение и с позиции реальной водородопроницаемости мембранной фольги системы Pd-Cu, установления проявления особенностей электронной структуры в разных твердых растворах, упорядочивающихся по типу CsCl.

В [15,16] методом молекулярной статистики показано, что модель, содержащая специальную большеугловую границу наклона ( $\langle 100 \rangle$ ,  $\theta = 36.9^\circ$ ) в твердом растворе Ni-Al, не стабильна, меньшую энергию имеют границы, в которых атомы смещены на небольшие расстояния в плоскости границы относительно положений в PCY.

Нам пока не известны работы по изучению релаксированной атомной структуры межзеренных границ в других системах со структурой типа CsCl.

Цель настоящей работы: выявить закономерности структурной организации межзеренных малоугловых и большеугловых границ кручения; обосновать получаемые результаты с позиции развитых представлений об особенностях дислокаций в системах упорядоченных по типу B2 (применительно к малоугловым границам), с позиции электронной структуры поверхности твердого раствора Ni-Al.

## 2. Методика исследования

Модели представлены двумя сопрягающимися плоско-элементами  $\langle 001 \rangle$  кристаллами  $\beta$ -фазы эквиатомного состава с взаимной разориентацией вокруг оси  $\langle 001 \rangle$  (граница кручения) на угол  $36.9^\circ$  (большеугловая граница) и  $\theta = 8^\circ$  (малоугловая граница). Размер моделей для двух типов границ был одинаковым и подобран таким

<sup>1</sup> Система Pd-Cu с широкой температурной областью упорядочения (до  $598^\circ\text{C}$ ) в концентрационном интервале (36–47 at.% Pd) в разные годы обсуждалась в разных аспектах применения [9–13].

образом, чтобы он был достаточным для визуализации структуры границы.

После создания моделей была проведена статическая релаксация системы, а затем изотермический отжиг при заданной температуре с временным шагом  $\Delta t = 1.5 \cdot 10^{-15}$  s в течение  $100000\Delta t$ , т.е. продолжительность отжига составила  $1.5 \cdot 10^{-10}$  s. Температура отжига составила 27, 327, 527 и 727 °C для модели с большеугловой границей и 27 °C для модели с малоугловой. Методика расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения атомов по алгоритму Верле [17]. Межатомное взаимодействие в системе рассчитывали в рамках метода погруженного атома [18].

### 3. Результаты и обсуждение

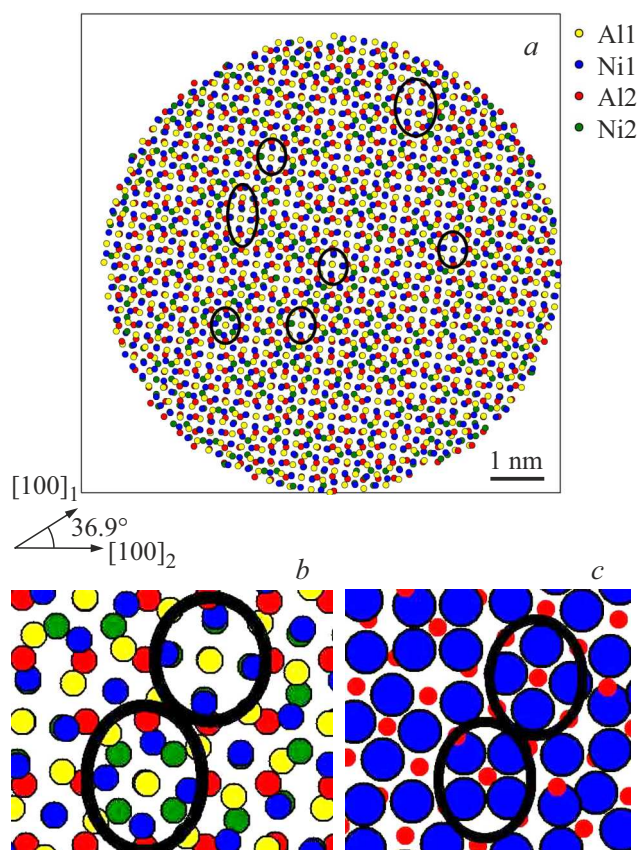
#### 3.1. Большеугловая граница.

На рисунке 1 представлено изображение контактирующих слоев зерен в  $\beta$ -фазе твердого раствора системы Ni-Al после отжига при температуре 27 °C, из которого следует, что в данной системе формируется структурно-неорганизованная граница зерен, при этом, в отличие от системы Pd-Cu [13], перемешивание между слоями разных зерен не происходит, а атомные перестройки затрагивают преимущественно атомы Ni в первом слое. Это может быть связано с особенностями электронной структуры NiAl, определяемой  $d$ -электронами Ni [19]. Структурная ширина границы, определяемая как расстояние, в пределах которого координация атомов отличается от координации атомов в зернах, т.е. суммарная толщина контактирующего слоя — по одному атому слою каждого зерна (0.29 nm). На границе выделены фрагменты (рис. 1, *b, c*), содержащие структурные элементы двух типов — соответствующие параллельной ориентации каждого из зерен, однако их количество невелико (в них содержатся  $\sim 16\%$  атомов). Система Ni-Al характеризуется тем, что упорядоченная фаза существует вплоть до температуры плавления (1638 °C) в отличие от системы Pd-Cu, что позволило провести моделирование при более высоких температурах (327, 527 и 727 °C) в пределах существования  $\beta$ -фазы. Установлено, что граница имеет аналогичную полученной при температуре 27 °C структуру.

Моделирование в аналогичных условиях однокомпонентной наночастицы Ni на поверхности монокристалла Pd показало [20], что для формирования специальной границы ( $\langle 001 \rangle$ ,  $\theta = 36.9^\circ$ ,  $\Sigma = 5$ ) достаточно МД-отжига в течение  $3 \cdot 10^{-11}$  s, что в 50 раз меньше проведенного в системе Ni-Al.

#### 3.2. Малоугловая граница.

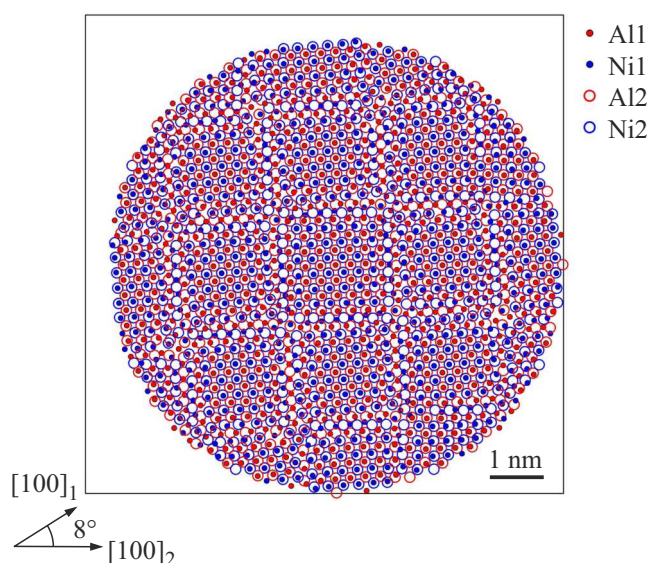
На рисунке 2 представлено изображение контактирующих слоев зерен в  $\beta$ -фазе твердого раствора системы



**Рис. 1.** Контактующие слои зерен модели, содержащей большеугловую границу в  $\beta$ -фазе системы Ni-Al, после отжига при температуре 27 °C (*a*) и увеличенный фрагмент, содержащий структурные элементы двух типов (*b, c*). На рисунках *a* и *b* показано по два слоя каждого зерна, на рисунке *c* — по одному. Размер кружков условный, подобран для лучшего восприятия изображения. Цифрами 1 и 2 обозначены номера зерен.

Ni-Al после отжига при температуре 27 °C, из которого следует, что в данной системе компенсация ориентационного несоответствия происходит посредством формирования сетки дислокаций. Период сетки дислокаций составляет  $\sim 2$  nm, модуль вектора Бюргерса —  $\sim 0.28$  nm, что соответствует модулю вектора  $a\langle 100 \rangle$ , т.е. вектора сверхдислокации. Анализ структуры внутренних слоев зерен показал, что структурные искажения затрагивают, кроме первых, также вторые и третьи слои зерен. Таким образом, структурная ширина малоугловой границы составляет 6 атомных слоев, т.е. 0.85 nm.

Полученная разница в структурной ширине границ согласуется с результатами работ [21,22]. Молекулярно-динамическое моделирование бикристалла Pd, содержащего малоугловые границы зерен  $\langle 001 \rangle$ ,  $8^\circ$  и  $\langle 110 \rangle$ ,  $8^\circ$ , показало [21], что структурная ширина малоугловой границы составляет 4 и 18 атомных слоев соответственно; структурная толщина большеугловой специальной границы в бикристалле золота составляет 4 слоя [22].



**Рис. 2.** Контактующие слои зерен модели, содержащей малоугловую границу в  $\beta$ -фазе системы Ni-Al, после отжига при температуре 27 °С. Изображены два слоя каждого зерна, цифрой обозначен номер зерна. Размер кружков условный, подобран для лучшего восприятия изображения

В [23] показано, что сегрегация Au на границе кручения (001) пленочных бикристаллов Fe приводит к изменению типа дислокационной структуры границы: границы в чистом бикристалле состояли из регулярных сеток дислокаций с векторами Бюргерса  $\mathbf{b}_{1,2} = a/2\langle 111 \rangle$ . В бикристалле из пленок состава Fe — 0.18 at.% Au граница образована дислокациями в направлениях  $\langle 100 \rangle$  с вектором Бюргерса, соответственно,  $a\langle 100 \rangle$ . Предположение о том, что наблюдаемое превращение в малоугловой границе связано с сегрегацией в ней атомов Au, подтверждено двумя методами анализа локального элементного состава: спектроскопией обратного резерфордовского рассеивания и рентгеновской спектрометрией.

Формирование дислокационных структур малоугловой границы кручения в системе NiAl подтверждает более сильную межатомную связь в сравнении с системой PdCu (в первой, согласно диаграмме состояния, упорядочение сохраняется до точки плавления).

С точки зрения результатов фотоэлектронной спектроскопии [19] электронная структура и спектральные свойства поверхности (001)NiAl определяются  $d$ -электронами Ni (в модели контактирующая плоскость одного зерна),  $d$ -зона на поверхности сужена и сдвинута в зону более высоких энергий на  $\sim 2/5$  eV относительно атомов слоя Ni в объеме, что может активировать атомы этого слоя и процессы его разупорядочения на границе. Итог: большеугловая граница кручения формируется структурно неорганизованной, соответственно, концепции PCY, O-решетки и ЗГД для характеристики большеугловых границ зерен неприемлема.

## 4. Выводы

Малоугловая граница кручения организуется с образованием сетки винтовых сверхдислокаций (векторы Бюргерса  $a\langle 100 \rangle$ ), структурная толщина границы 0.85 nm (по 3 слоя каждого зерна).

Большеугловая граница кручения формируется структурно неорганизованной, соответственно, концепции PCY, O-решетки и ЗГД для характеристики большеугловых границ зерен не приемлема.

## 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 Прижимовым А.С., создание моделей систем и построение изображений — Донцовым А.И. и Горбуновым С.В., постановка задачи, анализ результатов и редактирование статьи — Иевлевым В.М.

## Конфликт интересов

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] D.G. Brandon, B. Ralph, S. Ranganathan, M.S. Wald. *Acta met.* **12**, 813 (1964).
- [2] D.G. Brandon. *Acta met.* **14**, 1479 (1966).
- [3] W. Bollmann. *Phil. Mag.* **16**, 363 (1967).
- [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] Б.Б. Страумал. Фазовые переходы на границах зерен. / Отв. ред. Э.В. Суворов. Наука, М. (2003) 327 с.
- [7] Структура внутренних поверхностей раздела. / Под ред. Б.С. Бокштейна. Наука, М. (1988) 272 с.
- [8] В.М. Иевлев, А.И. Донцов, А.С. Прижимов, С.В. Горбунов. *ФТТ* **66**, 1859 (2024).
- [9] H.T. Hoang, D. Tong, F.C. Gielens, H.V. Jansena, M.C. Elwenspoek. *Mater. Lett.* **58**, 525 (2004).
- [10] А.Ю. Волков, Н.А. Кругликов. *ФММ* **105**, 215 (2008).
- [11] A. Basile, F. Gallucci, S. Tosti. *Membrane Sci. and Technol.* **13**, 255 (2008).
- [12] А.Ю. Волков, О.С. Новикова, Б.Д. Антонов. *Неорганические материалы* **48**, 1325 (2012).
- [13] В.М. Иевлев, А.И. Донцов, В.И. Новиков, Д.А. Синецкая, С.В. Горбунов, Н.Р. Рошан, Г.С. Бурханов. *Металлы* **5**, 70 (2018).

- [14] В.М. Иевлев, А.С. Прижимов, А.В. Болдырева. Неорганические материалы. **5**, 440 (2018).
- [15] Е.Г. Свердлова. Эволюция дефектных структур в конденсированных средах: Сб. тезисов 4-й Междунар. школы семинара. Изд-во АлтГТУ: Барнаул. (1998). С. 55.
- [16] M.D. Starostenkov, B.F. Demyanov, S.L. Kustov, E.G. Sverdlova, E.L. Grahkov. Materials Science Forum. **294–296**, 215 (1999).
- [17] L. Verlet. Phys. Rev. **159**, 98 (1967).
- [18] M.S. Daw, M.I. Baskes. Phys. Rev. B: Solid State. **29**, 6443 (1984).
- [19] О.И. Дубровский, С.И. Курганский, Э.П. Домашевская. В сб.: Рост и структура тонких пленок и нитевидных кристаллов, ВПИ: Воронеж. (1989). С. 16–22.
- [20] А.В. Евтеев, В.М. Иевлев, А.Т. Косилов, А.С. Прижимов. ФТТ **49**, 745 (2007).
- [21] А.С. Прижимов, В.М. Иевлев, А.В. Евтеев, А.Т. Косилов. В сб.: Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем. Материалы VIII Всероссийской конференции. Изд-во БелГУ: Белгород. (2008). С. 198.
- [22] J. Budai, W. Gaudig, S.L. Sass. Phil. Mag., A. **40**, 757 (1979).
- [23] J.A. Eastman, K.E. Sickafus, S.L. Sass. Trans. Jap. Inst. Metals. **27**, 147 (1986).

*Редактор Т.Н. Василевская*