01

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 β -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 линамика

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 (РСУ) 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 $[8-13]^1$. 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 (β -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 статики 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 РСУ.

Нам пока не известны работы по изучению релаксированой 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 В2 (применительно к малоугловым границам), с позиции электронной структуры поверхности твердого раствора Ni-Al.

2. Методика исследования

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

 $^{^1}$ Система Pd-Cu с широкой температурной областью упорядочения (до 598 °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 $\Delta t = 1.5 \cdot 10^{-15}\,\mathrm{s}$ в течение $100000\Delta t$, т. е. продолжительность отжига составила $1.5 \cdot 10^{-10}\,\mathrm{s}$. Температура отжига составила 27, 327, 527 и $727\,^{\circ}\mathrm{C}$ для модели с большеугловой границей и $27\,^{\circ}\mathrm{C}$ 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 β -фазе твердого раствора системы Ni-Al после отжига при температуре 27 °C, из которого следует, что в данной системе формируется структурнонеорганизованная 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 атомному 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 ~ 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 β -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 $3\cdot 10^{-11}\,\mathrm{s}$, что в 50 раз меньше проведенного в системе Ni-Al.

3.2. Малоугловая граница.

На рисунке 2 представлено изображение контактирующих слоев зерен в β -фазе твердого раствора системы

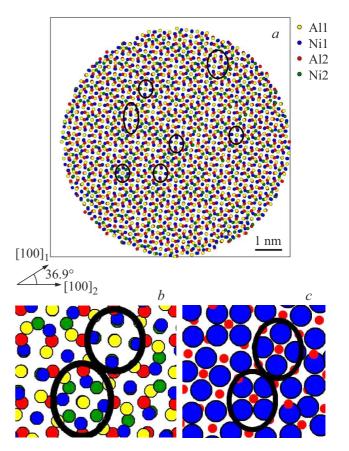


Рис. 1. Контактирующие слои зерен модели, содержащей большеугловую границу в β -фазе системы Ni-Al, после отжига при температуре 27 °C (a) и увеличенный фрагмент, содержащий структурные элементы двух типов (b,c). На рисунках a и b показано по два слоя каждого зерна, на рисунке c — по одному. Размер кружков 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 ~ 2 nm, модуль вектора Бюргерса — ~ 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]. Молекулярнодинамическое моделирование бикристалла Pd, содержащего малоугловые границы зерен $\langle 001 \rangle$, 8° и $\langle 110 \rangle$, 8°, 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].

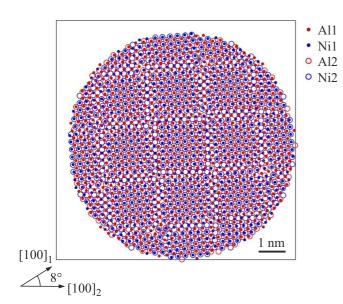


Рис. 2. Контактирующие слои зерен модели, содержащей малоугловую границу в β -фазе системы Ni-Al, после отжига при температуре 27 °C. Изображены два слоя каждого зерна, цифрой обозначен номер зерна. Размер кружков условный, подобран для лучшего восприятия изображения

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 $\mathbf{b}_{1,2}=a/2\langle111\rangle$. В бикристалле из пленок состава Fe — 0.18 at.% Au граница образована дислокациями в направлениях $\langle100\rangle$ с вектором Бюргерса, соответственно, $a\langle100\rangle$. 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 $\sim 2/5\,\mathrm{eV}$ 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 РСУ, О-решетки и ЗГД для характеризации 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 РСУ, О-решетки и ЗГД для характеризации 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