

УДК 538.913

*Г.М. ПОЛЕТАЕВ<sup>1</sup>, И.В. ЗОРЯ<sup>2</sup>, М.Д. СТАРОСТЕНКОВ<sup>1</sup>, Р.Ю. РАКИТИН<sup>1</sup>, Д.В. КОХАНЕНКО<sup>3</sup>*

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСИ ВОДОРОДА НА МИГРАЦИЮ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НАКЛОНА В ПАЛЛАДИИ

Методом молекулярной динамики проведено исследование влияния примеси водорода на миграцию границ зерен наклона с осями разориентации  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  в палладии. Показано, что с ростом концентрации водорода в палладии скорость миграции границ падает, и при концентрации водорода 50 % она становится меньше примерно в 2 раза по сравнению с чистым палладием. Кроме того, при переходе от мало- к большеугловым границам механизм миграции рассматриваемых границ качественно не изменяется – образуются те же упорядоченные сетки атомных смещений с квадратными (в случае границ  $\langle 100 \rangle$ ) и шестиугольными (в случае границ  $\langle 111 \rangle$ ) ячейками, размер которых уменьшается с ростом угла разориентации.

**Ключевые слова:** молекулярная динамика, граница зерен, миграция границы, граница наклона, водород, палладий, компьютерное моделирование.

#### Введение

Взаимодействие водорода с металлами остается предметом интенсивного изучения на протяжении последнего столетия. С одной стороны, это обусловлено практическим интересом в использовании системы металл – водород: создание радиационно-стойких материалов, фильтров для получения чистого водорода, в том числе для разделения изотопов, аккумуляция и хранение легких газов в металлах и сплавах, проблема транспортировки водорода. С другой стороны, это связано с нежелательным воздействием водорода на свойства материалов (охрупчивание, коррозия, распространение трещин) [1, 2].

Одним из наиболее интересных и перспективных гидридов является гидрид палладия. Палладий имеет исключительно высокую сорбционную способность по отношению к водороду, энергия абсорбции (работа, которую нужно затратить, чтобы поместить один атом водорода в металл с учетом работы разрыва связи Н–Н в молекуле двухатомного водорода  $H_2$ ) отрицательна и составляет  $-0.1$  эВ [1, 3]. Концентрация водорода в палладии может достигать высоких значений – вплоть до 100 %, когда каждую октаэдрическую пустоту в ГЦК-решетке палладия заполняет один атом водорода [4, 5]. Такая упорядоченная фаза называется  $\beta$ -фазой, а твердый раствор примеси водорода в палладии без образования упорядоченной сверхрешетки –  $\alpha$ -фазой [4, 5].

В настоящее время остается довольно много нерешенных вопросов, связанных с взаимодействием водорода с металлами. Сравнительно слабо изучено взаимодействие примеси водорода с разнообразными дефектами кристаллической решетки. В технически чистых металлах ловушками, ответственными за захват атомов водорода, являются дефекты кристаллической решетки: точечные дефекты и их комплексы, дислокации, границы зерен, объемные дефекты. При этом исследователи отмечают, что наиболее эффективными ловушками являются границы зерен, дислокации и вакансии [6]. Взаимодействием водорода с этими дефектами объясняют ряд явлений, связанных с изменением свойств гидрогенизированных металлов, как, например, охрупчивание, изменение подвижности дефектов и вызванное этим изменение характеристик самодиффузии металла.

Настоящая работа посвящена исследованию с помощью молекулярно-динамического моделирования влияния примеси водорода на миграцию границ зерен наклона с осями разориентации  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  в палладии. Миграция играет определяющую роль в процессе рекристаллизации, во многих фазовых превращениях. Известно, что скорость миграции границ зерен в значительной степени зависит от наличия примесей в металле, однако влияние водорода на подвижность межзеренных границ в металлах остается практически неизученным.

#### Описание модели

В работе за основу была взята методика исследования миграции границы зерен наклона, предложенная и развитая в [7, 8]. В данном случае создается четко аттестованная граница в форме петли или арки (показана пунктирной линией на рис. 1). Сила натяжения границы, которая, по-

добно поверхностному натяжению, возникает вследствие стремления границы минимизировать свою энергию, является причиной направленного перемещения границы в сторону уменьшения ее площади. Сила, провоцирующая миграцию, и скорость миграции границы остаются в рассматриваемой модели постоянными в течение почти всего движения границы, плавно уменьшаясь к концу компьютерного эксперимента.

В [9–12] похожая модель использовалась для моделирования методом молекулярной динамики миграции тройного стыка границ зерен. В [10, 11] моделирование проводилось в двумерной модели. Следует заметить, что относительно механизма миграции границ зерен, особенно малоугловых, двумерная и трехмерная модели имеют принципиальное отличие. В двумерной модели зернограницные краевые дислокации не имеют периодически расположенных вдоль ядер дислокаций изломов, которые играют важную роль в зернограницных процессах, особенно диффузии [13]. Поэтому было принято решение создать трехмерный расчетный блок в молекулярно-динамической модели в виде пластины толщиной в 9 (для границ  $\langle 111 \rangle$ ) или 10 (для границ  $\langle 100 \rangle$ ) атомных плоскостей (рис. 1). Этой толщины вполне достаточно для появления эффектов, связанных с изломами зернограницных дислокаций. В случае границ наклона  $\langle 111 \rangle$  расчетный блок палладия имел высоту 120.5 Å, ширину 80.3 Å и толщину 20.5 Å. Для границ  $\langle 100 \rangle$  размеры составляли 124.6, 83.1 и 19.7 Å соответственно. Блоки содержали от 13 до 20 тыс. атомов в зависимости от концентрации водорода. Вдоль оси  $Z$  (рис. 1) имитировалось бесконечное повторение структуры, т.е. были наложены периодические граничные условия. На краю расчетного блока границы зерен должны быть зафиксированы, что подразумевает сохранение ориентации кристаллической решетки двух разных зерен на границе блока. В связи с этим по осям  $X$  и  $Y$  границы блока (выделены темно-серым на рис. 1) были жестко закреплены для фиксации заданной разориентации зерен.

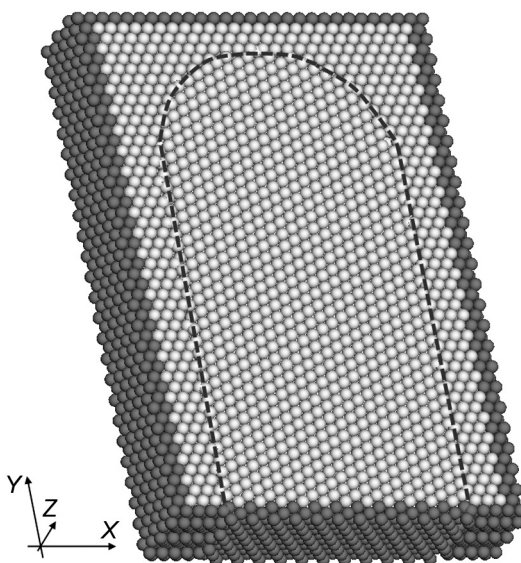


Рис. 1. Расчетный блок для моделирования миграции границы наклона  $\langle 111 \rangle$   $30^\circ$ . Темно-серые атомы на краю расчетного блока в процессе компьютерного эксперимента оставались неподвижными (жесткие граничные условия)

После создания расчетного блока, содержащего границу зерен, структурной релаксации и охлаждения, вводились атомы водорода. Атомы водорода вводились случайно в октаэдрические пустоты ГЦК-решетки палладия (в процессе молекулярно-динамического эксперимента они могли свободно диффундировать). Концентрация атомов водорода в расчетном блоке варьировалась от 0 до 50 % (относительно количества атомов палладия). После введения водорода проводилась дополнительная релаксация, в течение которой расчетный блок имел возможность изменять объем вследствие наличия внутренних напряжений. Эта процедура была сделана для учета дилатационного эффекта в результате наличия примеси водорода в кристаллической решетке палладия.

Взаимодействия атомов Pd друг с другом описывались многочастичными потенциалами Кле-ри – Розато [14], построенными в рамках модели сильной связи. Данный потенциал хорошо зарекомендовал себя в ряде расчетов структурно-энергетических характеристик металлов, выполненных методом молекулярной динамики [15–18]. Для описания взаимодействий H–H и Pd–H использовались парные потенциалы Морза, параметры которых были взяты из работы [16], где они были рассчитаны с использованием экспериментальных данных по энергии абсорбции, энергии активации надбарьерной диффузии водорода в металле (при нормальных и высоких температурах), энергии связи с вакансией, дилатации.

Температура в модели задавалась через начальные скорости атомов согласно распределению Максвелла – Больцмана, при этом учитывалось тепловое расширение расчетных блоков. Для сохранения температуры постоянной в процессе моделирования использовался термостат Ноэ – Гувера. Большинство исследований миграции межзеренных границ в данной работе было проведено при температуре 1500 К.

### Результаты и их обсуждение

В настоящей работе рассматривалась миграция границ наклона с углами разориентации 15 и 30°. Угол разориентации 15° обычно считается пограничным между мало- и большеугловыми границами [19]. Известно, что большеугловые границы мигрируют быстрее малоугловых, что в основном связано с их большей энергией и соответственно силой натяжения данных границ [8, 19]. При проведении компьютерных экспериментов мы, действительно, отмечали существенно более высокую скорость миграции границ с углом разориентации 30° по сравнению с 15°. Вместе с тем, несмотря на то, что границы  $\langle 111 \rangle$  30° и  $\langle 100 \rangle$  30° являются явно большеугловыми (т.е. границами, в которых не выделяют отдельные зернограницные дислокации), атомные смещения в процессе миграции имели упорядоченный характер. На рис. 2 изображены примеры атомных смещений в процессе миграции границ  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  с углом разориентации 30° в чистой паллади. Смещения показаны в виде отрезков, соединяющих начальные и конечные положения атомов (показаны только смещения больше 1 Å). На рисунках хорошо видно, что атомные смещения при миграции рассматриваемых границ имеют четкий рисунок: для границ  $\langle 111 \rangle$  это сетка с шестиугольными ячейками, для границ  $\langle 100 \rangle$  – с квадратными.

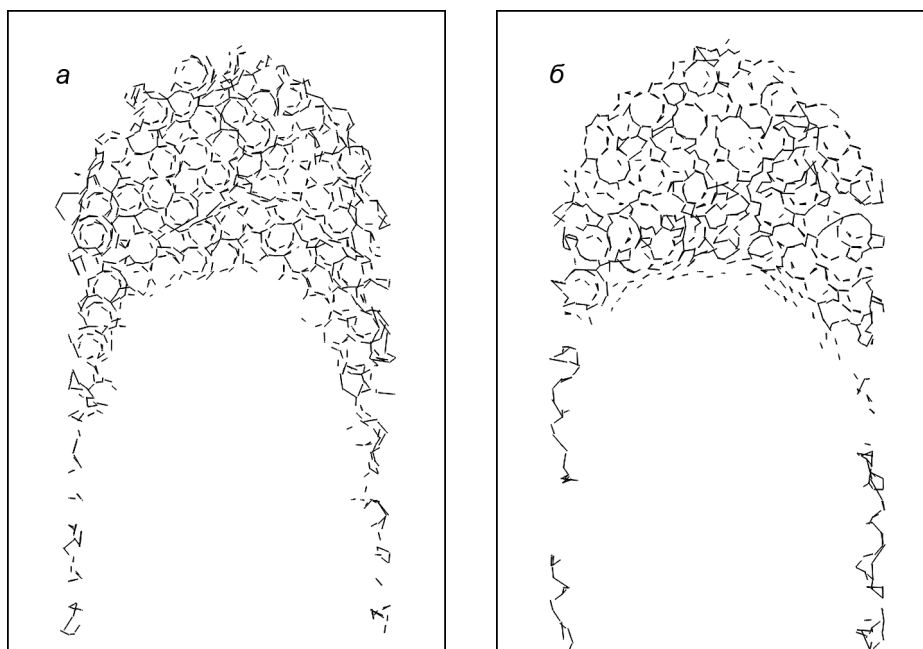


Рис. 2. Атомные смещения в процессе миграции границ наклона  $\langle 111 \rangle$  30° (в течение 50 пс) (а) и  $\langle 100 \rangle$  30° (в течение 100 пс) (б) в чистой паллади при температуре 1500 К. Изображены смещения больше 1 Å

В работе [12], посвященной изучению механизма миграции тройных стыков границ наклона на примере никеля, дано объяснение появления подобных сеток атомных смещений. Было показа-

но, что миграция малоугловых границ  $\langle 100 \rangle$  осуществляется посредством расщепления парных зернограничных дислокаций с последующей сменой дислокаций-партнеров. При смене дислокаций-партнеров происходило скольжение расщепленных дислокаций. В случае миграции малоугловых границ наклона  $\langle 111 \rangle$  наблюдалось комбинированное действие двух механизмов: описанного выше и механизма, заключающегося в совместном скольжении парных зернограничных дислокаций, которые, в отличие от зернограничных дислокаций в границах  $\langle 100 \rangle$ , имеют общие плоскости скольжения. Второй механизм имеет сравнительно низкую энергию активации, в результате чего границы  $\langle 111 \rangle$  гораздо подвижнее границ  $\langle 100 \rangle$ . На рис. 3 изображены зависимости скорости миграции границ наклона  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  с углами разориентации  $30^\circ$  и  $15^\circ$  в палладии в зависимости от концентрации водорода. Видно, что границы  $\langle 111 \rangle$ , при прочих равных условиях, мигрируют примерно в 2 раза быстрее границ  $\langle 100 \rangle$ .

При переходе от мало- к большеугловым границам, по-видимому, механизм миграции качественно не меняется, в связи с чем даже для углов разориентации  $30^\circ$  (рис. 2) наблюдаются такие же сетки атомных смещений, как и для малых углов, только с меньшим размером ячеек сеток. Границы с углом разориентации  $30^\circ$  (рис. 3, а), как видно из графиков, мигрируют быстрее границ с углом разориентации  $15^\circ$  (рис. 3, б), что является, как уже говорилось выше, известной закономерностью [8, 19]. Сравнительно высокая скорость миграции границ в рассматриваемой модели обусловлена преимущественно двумя факторами: высокой температурой (1500 К) и исключительно высокой кривизной границ (рис. 1).

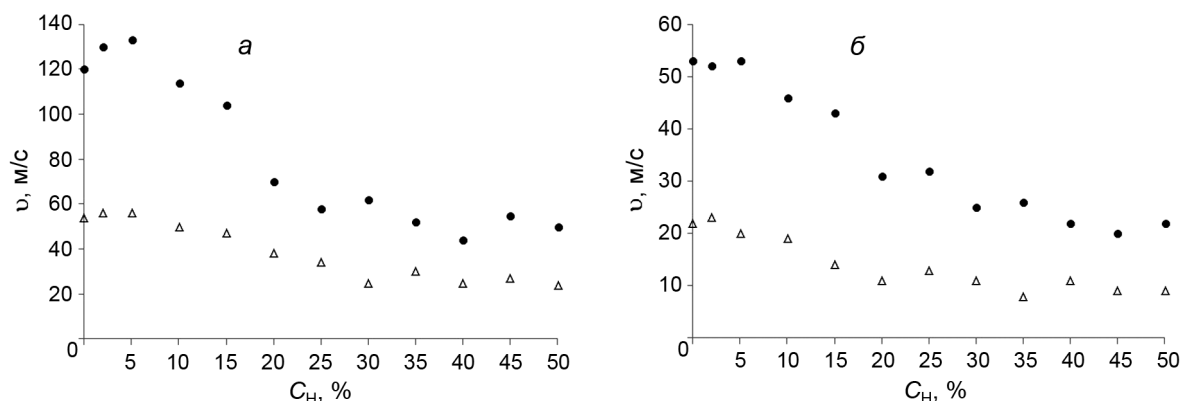


Рис. 3. Скорость миграции в рассматриваемой модели границ наклона  $\langle 111 \rangle$  (круглые черные маркеры) и  $\langle 100 \rangle$  (треугольные белые маркеры) с углами разориентации  $30^\circ$  (а) и  $15^\circ$  (б) при температуре 1500 К в зависимости от концентрации водорода в палладии

Согласно полученным данным, с ростом концентрации водорода в палладии скорость миграции всех рассмотренных границ падает, при концентрации 50 % она становится меньше примерно в 2 раза по сравнению с чистым палладием. Уменьшение скорости миграции может быть обусловлено двумя факторами: снижением, вследствие взаимодействия с водородом, энергии и соответственно натяжением границ и повышением энергии активации миграции. Мы провели расчет энергии границ для различных концентраций водорода и выяснили, что наличие водорода сравнительно слабо влияет на энергию рассматриваемых границ. В связи с этим, был сделан вывод, что причиной снижения подвижности границ в палладии при повышении концентрации водорода является его влияние на энергию активации миграции. В частности, известно, что водород имеет положительную энергию связи с дислокациями [20–22], т.е. примесь водорода может оказывать влияние на подвижность дислокаций и на вероятность их расщепления, как это имеет место при миграции малоугловых границ наклона [12].

### Заключение

В настоящей работе проведено исследование с помощью молекулярно-динамического моделирования влияния примеси водорода на миграцию границ зерен наклона с осями разориентации  $\langle 111 \rangle$  и  $\langle 100 \rangle$  в палладии. Показано, что с ростом концентрации водорода в палладии скорость миграции всех рассмотренных границ падает, и при концентрации водорода 50 % она становится меньше примерно в 2 раза по сравнению с чистым палладием.

Независимо от угла разориентации границ наклона при миграции границы с одной и той же осью разориентации формировались идентичные сетки атомных смещений: для границ  $\langle 111 \rangle$  – сетка с шестиугольными ячейками, для границ  $\langle 100 \rangle$  – с квадратными. Таким образом, при переходе от мало- к большеугловым границам, по-видимому, механизм миграции качественно не меняется, в связи с чем даже для углов разориентации  $30^\circ$  наблюдаются такие же сетки атомных смещений, как и для малых углов, только с меньшим размером ячеек сеток. Согласно полученным результатам, границы наклона  $\langle 111 \rangle$  при прочих равных условиях мигрируют примерно в 2 раза быстрее границ  $\langle 100 \rangle$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водород в металлах / под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. – М.: Мир, 1981. – Т. 2. – 480 с.
2. Товбин Ю. К., Вотьяков Е. В. // ФТТ. – 2000. – Т. 42. – № 7. – С. 1158–1160.
3. Lewis F. A. // Platinum Met. Rev. – 1982. – V. 26. – No. 1. – P. 20–27.
4. Johansson M., Skulason E., Nielsen G., et al. // Surf. Sci. – 2010. – V. 604. – P. 718–729.
5. Zhou X. W., Heo T. W., Wood B. C., et al. // Scripta Mater. – 2018. – V. 149. – P. 103–107.
6. Взаимодействие водорода с металлами / под ред. А.П. Захарова – М.: Наука, 1987. – 296 с.
7. Gottstein G., Molodov D. A., and Shvindlerman L. S. // Interfac. Sci. – 1998. – V. 6 – P. 7–22.
8. Gottstein G. and Shvindlerman L. S. Grain Boundary Migration in Metals: Thermodynamics, Kinetics, Applications. – Second edition. – Boca Raton: CRC Press, 2009. – 711 p.
9. Gottstein G., Sursaeva V., and Shvindlerman L. // Interfac. Sci. – 1999. – V. 7. – P. 273–283.
10. Upmanyu M., Srolovitz D. J., Shvindlerman L. S., and Gottstein G. // Interfac. Sci. – 1999. – V. 7. – P. 307–319.
11. Upmanyu M., Srolovitz D. J., Shvindlerman L. S., and Gottstein G. // Acta Mater. – 2002. – V. 50. – P. 1405–1420.
12. Poletaev G., Zorya I., and Rakitin R. // Computat. Mater. Sci. – 2018. – V. 148. – P. 184–189.
13. Полетаев Г.М., Юрьев А.Б., Громов В.Е., Старостенков М.Д. Атомные механизмы структурно-энергетических превращений вблизи границ зерен наклона в ГЦК-металлах и интерметаллиде  $\text{Ni}_3\text{Al}$ . – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ, 2008. – 160 с.
14. Cleri F. and Rosato V. // Phys. Rev. B. – 1993. – V. 48. – No. 1. – P. 22–33.
15. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2011. – Т. 54. – № 12. – С. 86–91.
16. Poletaev G. M., Starostenkov M. D., and Dmitriev S. V. // Mater. Phys. Mech. – 2016. – V. 27. – No. 1. – P. 53–59.
17. Poletaev G. M., Novoselova D. V., and Kaygorodova V. M. // Solid State Phenom. – 2016. – V. 249. – P. 3–8.
18. Poletaev G. M. and Starostenkov M. D. // Tech. Phys. Lett. – 2003. – V. 29. – No. 6. – P. 454–455.
19. Кайбышев О.А., Валиев Р.З. Границы зерен и свойства металлов. – М.: Металлургия, 1987. – 216 с.
20. Poletaev G. M., Zorya I. V., Medvedeva E. S., et al. // Mater. Phys. Mech. – 2017. – V. 32. – No. 2. – P. 117–122.
21. Sicking G., Glugla M., and Huber B. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 1983. – V. 87. – No. 5. – P. 418–424.
22. Iwaoka H., Arita M., and Horita Z. // Acta Mater. – 2016. – V. 107. – P. 168–177.

<sup>1</sup> Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

Поступила в редакцию 11.04.18.

<sup>2</sup> Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Россия

<sup>3</sup> Финансовый университет при Правительстве РФ, Барнаулский филиал, г. Барнаул, Россия

**Полетаев** Геннадий Михайлович, д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. высшей математики и математического моделирования, e-mail: gmpoletaev@mail.ru;

**Зоря** Ирина Васильевна, к.т.н., доцент, директор Архитектурно-строительного института СибГИУ, e-mail: zorya.i@mail.ru;

**Старостенков** Михаил Дмитриевич, д.ф.-м.н., профессор, зав. каф. физики, e-mail: genphys@mail.ru;

**Ракитин** Роман Юрьевич, к.ф.-м.н., доцент, e-mail: movehell@gmail.com;

**Коханенко** Дмитрий Васильевич, к.ф.-м.н., доцент, e-mail: DVKohanenko@fa.ru.