

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В БИКРИСТАЛЛЕ ПАЛЛАДИЯ, СОДЕРЖАЩЕМ МАЛОУГЛОВУЮ ГРАНИЦУ ЗЕРЕН

©2016 А. С. Прижимов, А. В. Болдырева

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: rnilete@mail.ru

Поступила в редакцию 27.07.2016 г.

Аннотация. Методом молекулярно-динамического моделирования проведено исследование диффузии водорода в бикристалле палладия, содержащем малоугловую межзеренную границу кручения: детализированы элементарные акты процесса диффузии водорода, определены коэффициент диффузии и энергия активации процесса диффузии. Установлено, что величина коэффициента диффузии в 2—3 раза выше соответствующих величин для монокристаллического палладия, определенных ранее методом молекулярной динамики.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, диффузия водорода, палладий, граница зерен.

ВВЕДЕНИЕ

Палладий — основа мембран для глубокой очистки водорода, в этой связи изучение элементарных актов процесса диффузии водорода через мембрану представляет собой актуальную задачу. Дефекты кристаллической структуры оказывают существенное влияние на диффузию водорода и могут как ускорять, так и замедлять ее [1—8]. Малоугловая граница зерен образована дислокациями, которые являются ловушками для водорода. Тем не менее, в гранецентрированных кубических кристаллах границы зерен могут действовать как каналы для диффузии водорода. В работе [5] было показано, что диффузия водорода ускоряется вдоль границ, но с повышением плотности дислокаций в границе замечено ее существенное замедление. Авторы объясняют этот эффект увеличением плотности ловушек и преобладанием механизма замкнутой диффузии. Расчеты, проведенные авторами работы [6] на примере системы никель—водород, также подтверждают, что диффузия водорода по границам общего типа ускоряется, в то время как в упорядоченных специальных границах и границах, содержащих дислокации, наблюдается замедление.

Таким образом, однозначного ответа на вопрос о влиянии малоугловой границы зерен на процесс диффузии водорода в палладии на данный момент

нет. Для получения детальной информации об элементарных актах диффузии водорода целесообразно использование метода молекулярной динамики, позволяющего визуализировать процессы, протекающие на атомном уровне в течение очень малых промежутков времени. В работе [9] методом молекулярной динамики было установлено, что механизм диффузии водорода в монокристаллическом палладии состоит в последовательности переходов атома водорода по октаэдрическим и тетраэдрическим пустотам.

Цель настоящей работы — детализировать элементарные акты процесса диффузии водорода в бикристалле палладия, содержащем малоугловую границу зерен.

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Бикристаллический образец Pd моделировали в виде двух зерен, содержащих границу кручения ([001], $\theta = 8^\circ$). Атомы водорода размещали в октаэдрические пустоты обоих зерен, при этом часть образца оставляли незаполненной, что обеспечило наличие градиента концентрации параллельно плоскости границы. Расчетная ячейка содержала 11 484 атомов палладия и по 27 атомов водорода в каждом зерне (концентрация водорода составила ~ 0.005). Параметр решетки Pd при каждой температуре соответствовал реальному значению с учетом термического расширения. После размещения

водорода была проведена статическая релаксация. Далее атомам H и Pd сообщали начальные скорости в соответствии с распределением Максвелла при соответствующей температуре и проводили изотермические отжиги системы с временным шагом $\Delta t = 1.5 \cdot 10^{-15}$ с в течение $20\,000\Delta t$, т. е. продолжительность каждого МД-отжига составляла $3 \cdot 10^{-11}$ с. Методика расчета состояла в численном интегрировании уравнений движения атомов по алгоритму Верле. Межатомное взаимодействие в системе рассчитывали в рамках метода погруженного атома. После каждого временного интервала $1000\Delta t$ проводили статистическую релаксацию и делали временные срезы системы, на основе которых была определена зависимость среднеквадратичного отклонения и рассчитан коэффициент диффузии. Анализ формируемых конфигураций атомов палладия позволил определить тип пустот, в которых располагались атомы водорода.

Для перехода атома из октаэдрической пустоты в соседнюю тетраэдрическую и затем в октаэдрическую необходимо преодоление потенциальных барьеров разной высоты. В результате оказывается невозможным охарактеризовать диффузионный процесс единой энергией активации, и появляются отклонения от закона Аррениуса. Для вычисления частоты перехода и энергий активации двух видов переходов была использована следующая система уравнений [9]:

$$\ln \frac{3D}{8r^2 \cdot c_o} = \ln v_o - \frac{E_o}{kT} \quad (1)$$

$$\ln \frac{3D}{4r^2 \cdot c_T} = \ln v_T - \frac{E_T}{kT}, \quad (2)$$

где c_o — концентрация в октаэдрической пустоте, c_T — концентрация в тетраэдрической пустоте, k — постоянная Больцмана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 изображены два соседних монослоя зерен Pd на момент времени $20\,000\Delta t$ при температуре 600 К. Дислокационная структура малоугловой границы зерен представляет собой сетку ортогональных винтовых дислокаций с векторами Бюргерса $\frac{1}{2} [110]$ и $\frac{1}{2} [1-10]$. Период сетки равен 19.71 \AA , а структурная ширина границы составляет 4 атомных слоя, что согласуется с полученными ранее результатами моделирования структуры границы [10]. Из рисунка видно, что атомы водорода скапливаются в границе преимущественно вблизи дислокаций.

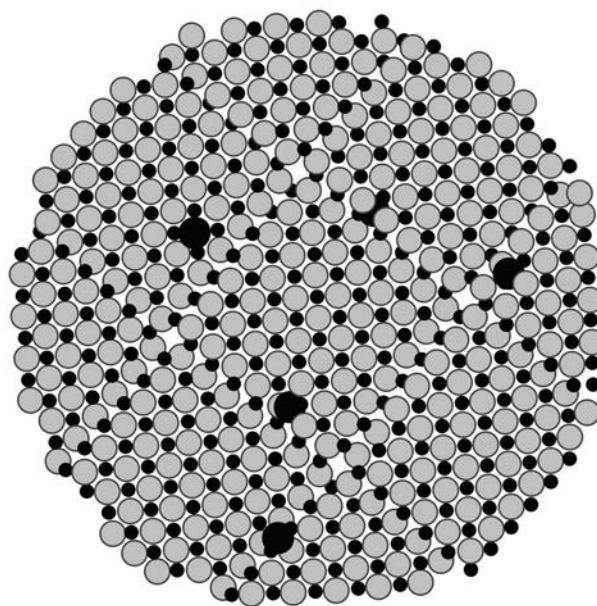


Рис. 1. Два соседних монослоя зерен Pd на момент времени $20\,000\Delta t$ при температуре 600 К. Серые кружки — атомы одного зерна, черные маленькие кружки — атомы другого зерна, черные большие кружки — атомы водорода

Установлено, что атомы водорода при переходе через границу задерживаются в ней на некоторое время (в среднем около $5000\Delta t$), при этом вдоль плоскости границы не перемещаются; в границу попадают лишь атомы водорода, находящиеся от нее на расстоянии, не превышающем 10 \AA . На рис. 2 показана зависимость количества атомов водорода на границе от времени для различных температур. Видно, что в зависимости от температуры в каждый промежуточный момент времени от 1 до 7 атомов водорода находятся на границе. Глубина проникновения атомов водорода в изначально незаполненную часть бикристалла в течение времени моделирования составила 3, 7 и 12 \AA для температур 600, 700 и 800 К соответственно (рис. 3).

Рассчитанные величины коэффициента диффузии водорода для каждой температуры приведены в табл. 1. Кроме того, для каждой температуры вычисляли концентрации атомов водорода в октаэдрических и тетраэдрических пустотах в каждый момент времени. За концентрацию при данной температуре (табл. 1) принимали среднее значение концентраций после установления равновесного состояния. Установлено, что концентрация водорода, находящегося в октаэдрических пустотах, уменьшается с ростом температуры. Найденные значения находятся в хорошей корреляции со значениями, приведенными в [9] для монокристаллического

палладия, и подтверждают двухстадийный механизм диффузии водорода, при котором переход

атома водорода между октаэдрическими пустотами происходит только через тетраэдрические.

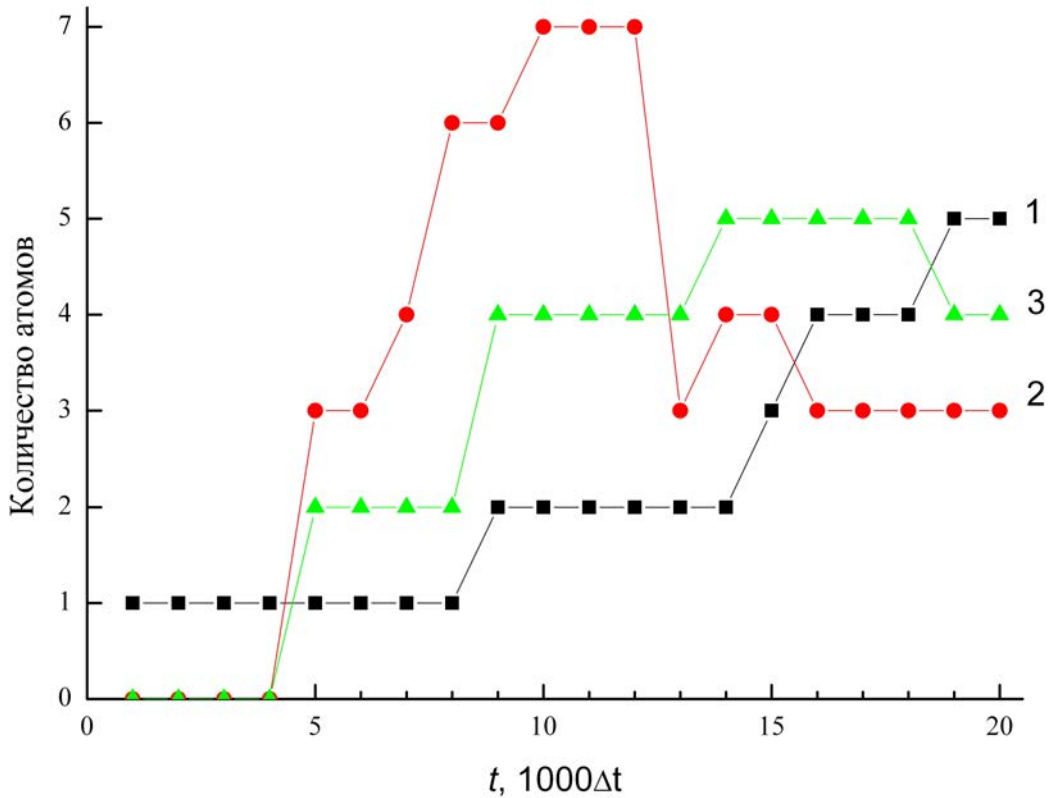


Рис. 2. Количество атомов водорода, находящихся в границе, в зависимости от времени при температурах 600 (1), 700 (2) и 800 К (3)

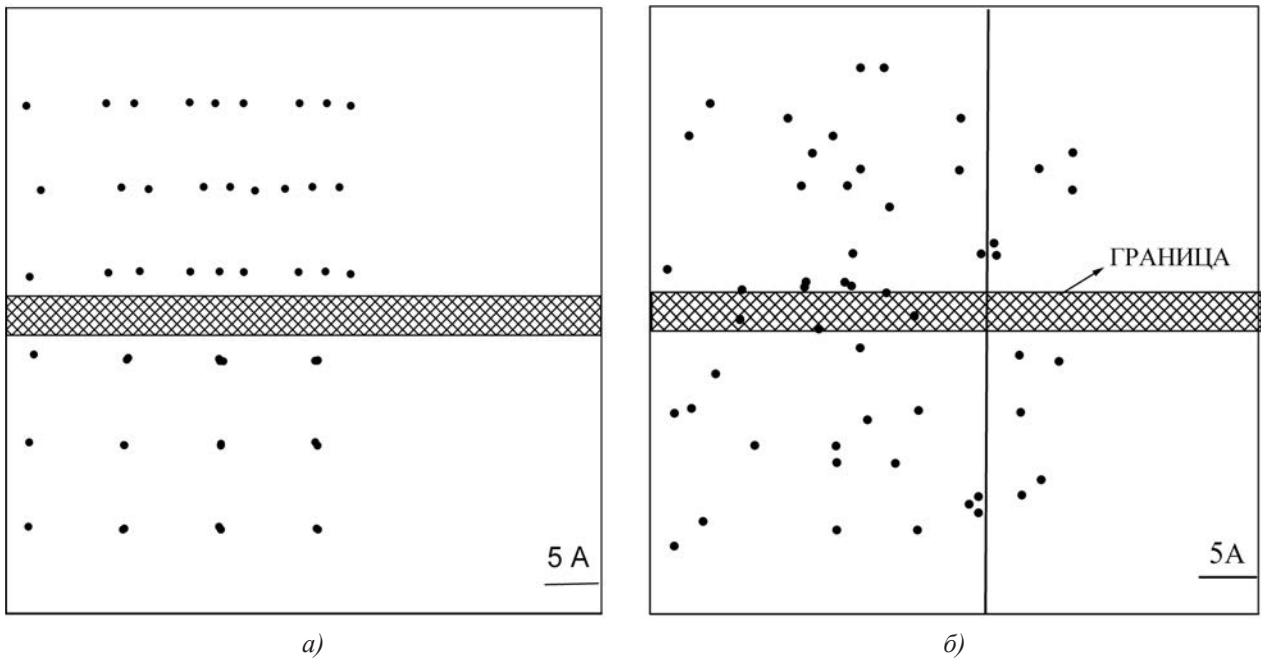


Рис. 3. Распределение водорода в бикристалле палладия в начальный момент времени (а) и после отжига при температуре 800 К (б). Линией показана граница первоначального расположения атомов водорода, заштрихованный прямоугольник — граница зерен

Таблица 1. Концентрация в окта- и тетраэдрических пустотах и коэффициент диффузии для различных температур

T, K	Концентрация в октаэдрической пустоте, %	Концентрация в тетраэдрической пустоте, %	Коэффициент диффузии, $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	Коэффициент диффузии по данным [11], $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$	Коэффициент диффузии в монокристалле [9], $10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$
600	93.3	6.7	2.19090	3.38678	$0.75845 \cdot 10^{-9}$
700	92.1	7.9	3.87321	6.3955	$1.82397 \cdot 10^{-9}$
800	91.1	8.9	6.09445	10.30244	$2.90545 \cdot 10^{-9}$

Величины коэффициента в 2—3 раза больше соответствующих величин для монокристаллического палладия, полученных нами ранее по аналогичной методике моделирования в работе [9]. Идентичность методик позволяет предположить, что различие в величинах коэффициента диффузии объясняется влиянием дислокационной структуры границы, создаваемые дислокациями упругие напряжения могут способствовать движению атомов водорода к ней. Рассчитанные величины коэффициента диффузии больше соответствуют экспериментальным данным, приведенным в табл. 1, чем полученные ранее величины для монокристаллического палладия. Увеличение диффузии водорода вдоль границ зерен ранее отмечалось авторами работ [5, 6].

Рассчитанные с помощью линейной аппроксимации уравнений (1) и (2) (рис. 4) величины энергии активации составили 0.21613 ± 0.00358 эВ для перехода из окта- в тетраэдрическую пустоту и 0.15342 ± 0.00468 эВ для перехода из тетра- в октаэдрическую пустоту. Частота перехода из окта-

в тетраэдрическую пустоту составила $1.99 \cdot 10^{12}$, из тетра- в октаэдрическую пустоту — $1.64 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, среднее время оседлой жизни — $0.50 \cdot 10^{-12}$ и $0.61 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ для октаэдрической и тетраэдрической пустот соответственно. Величины энергии активации находятся в хорошем соответствии с величиной (0.230 эВ), полученной аппроксимацией экспериментальных данных [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что в процессе диффузии атомы водорода задерживаются в границе на некоторое время и вдоль плоскости границы практически не перемещаются.

2. Рассчитанные величины энергии активации составили 0.21613 ± 0.00358 эВ для перехода из окта- в тетраэдрическую пустоту и 0.15342 ± 0.00468 эВ для перехода из тетра- в октаэдрическую пустоту.

Работа поддержана грантом РФФИ № 13-08-12408. Авторы благодарят д. ф.-м. н. Евтеева А. В. за предоставленную программу моделирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kedves F. J., Beke D. L. // Defect and Diffusion Forum, 1989, vol. 66—69, pp.207—228.
2. Pozzo M., Alfe D. // International journal of hydrogen energy, 2009, vol. 34, pp. 1922—1930.
3. Страумал Б. Б. Фазовые переходы на границах зерен. Фасетирование, специальные и неспециальные границы, потеря огранки: учебное пособие. Москва, МИСиС, 2004, 65 с.
4. Сковорода А. А., Спицын А. В. // Письма в ЖЭТФ, 2009, т. 89, № 10, с. 58—59.
5. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Savall C., Per-audeau B., Feaugas X. // Scripta Materialia, 2012, vol. 66, № 1, pp. 37—40.
6. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., Feaugas X. // Acta Materialia, 2012, vol. 60, № 19, pp. 6814—6828

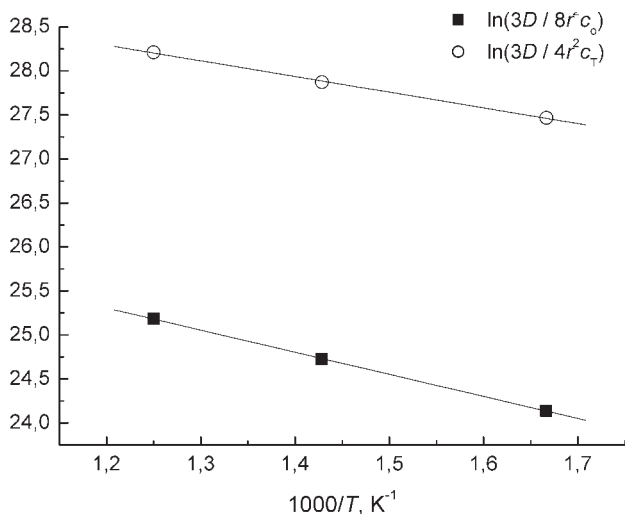


Рис. 4. Линейная аппроксимация уравнений (1) и (2)

7. Gesari S. B., Pronsato M. E., Juan A. // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, pp. 3511—3518.

8. Flanagan T., Balasubramaniarn R., Kirchheim R. // *Platinum Metals Review*, 2001, vol.45, pp. 114—121.

9. Евтеев А. В., Иевлев В. М., Косилов А. Т., Прижимов А. С. // *ФММ*, 2005, т. 100, № 2, с. 91—93

10. Прижимов А. С. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Воронеж, 2006, 96 с.

11. *Водород в металлах* / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. Москва, Мир, 1981, т. 2, 480 с.

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF HYDROGEN DIFFUSION IN PALLADIUM BICRYSTAL, CONTAINING A LOW ANGLE GRAIN BOUNDARY

© 2016 A. S. Prizhimov, A. V. Boldyreva

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394018 Voronezh, Russia

e-mail: rnileme@mail.ru

Received 27.07.2016

Abstract. Palladium is a base of membranes for deep cleaning of hydrogen, in this respect, the study of elementary acts of the process of hydrogen diffusion through the membrane is a relevant task. Defects of crystalline structure have a significant impact on the diffusion of hydrogen and can accelerate or slow it down. The small-angle grain boundary formed by dislocations, which are traps for hydrogen. For more information about the elementary acts of diffusion of hydrogen it is advantageous to use a molecular dynamics method, which allows to visualize processes at the atomic level for very small time intervals. The purpose of this paper is to detail the elementary acts of diffusion process of hydrogen in palladium bicrystal containing a low angle grain boundary by the molecular dynamics simulation method.

Model of palladium bicrystal is represented as two crystals that are rotated relative to each other at an angle of 8° around the axis [001]. The calculating cell contains 11484 atoms of palladium and 27 hydrogen atoms in each grain (concentration of hydrogen was ~ 0.005). Interatomic interaction in the system was calculated by the embedded atom method.

It is established that the hydrogen atoms delay in the grain boundary for a while and do not move along the plane of the boundary. For each temperature we calculate the concentration of hydrogen atoms in octahedral and tetrahedral hollows in each moment of time, the obtained values confirmed the two-stage mechanism of hydrogen diffusion in which the transfer of hydrogen atoms between the octahedral hollows occurs through tetrahedral hollows. The calculated values of the diffusion coefficient is 2—3 times greater than the corresponding values for monocrystal palladium. The values of activation energy is 0.21613 ± 0.00358 eV for the transition from octahedral to tetrahedral hollow and 0.15342 ± 0.00468 eV for the transition from tetrahedral to octahedral hollow.

Keywords: molecular dynamics simulation, diffusion of hydrogen, palladium, grain boundary.

REFERENCES

1. Kedves F. J., Beke D. L. *Defect and Diffusion Forum*, 1989, vol. 66—69, pp. 207—228. DOI 10.4028/www.scientific.net/DDF.66—69.207

2. Pozzo M., Alfe D. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, pp. 1922—1930. DOI:10.1016/j.ijhydene.2008.11.109

3. Straumal B. B. *Fazovyie perekhody na granitsakh zeren. Fasetirovanie, spetsial'nye i nespetsial'nye granitsy, poterya ogranki: uchebnoe posobie* [Phase transitions in the grain boundaries. Faceting, special and non-special

boundaries, cut loss: a tutorial]. Moscow, MISiS Publ., 2004, p. 65.

4. Skovoroda A. A., Spitsyn A. V. *JETP Letters*, 2009, vol. 89, no. 10, pp. 496—499. DOI: 10.1134/S0021364009100051

5. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Savall C., Per-audeau B., Feaugas X. *Scripta Materialia*, 2012, vol. 66, no. 1, pp. 37—40. DOI:10.1016/j.scriptamat.2011.09.036

6. Oudriss A., Creus J., Bouhattate J., Conforto E., Berziou C., Savall C., Feaugas X. *Acta Materialia*, 2012, vol. 60, no. 19, pp. 6814—6828. DOI:10.1016/j.actamat.2012.09.004

7. Gesari S. B., Pronsato M. E., Juan A. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, vol. 34, pp. 3511—3518. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.02.048

8. Flanagan T., Balasubramaniarn R., Kirchheim R. *Platinum Metals Review*, 2001, vol. 45, pp. 114—121.

9. Evteev A. V., Ievlev V. M., Kosilov A. T., Prizhimov A. S. *The Physics of Metals and Metallography*, 2005, vol. 100, no. 2, pp. 179—181.

10. Prizhimov A. S. Diss. ... cand. phys.-math. nauk. Voronezh, 2006, p. 96.

11. *Hydrogen in Metals 2*. Eds. G. Alefeld and J. Völkl. Springer-Verlag, 1978, 480 p. (Russ. ed.: *Vodorod v metal-lakh* / Pod red. G. Alefel'da i I. Fel'klya. Moscow, Mir Publ., 1981, vol. 2, 480 p.)

Прижимов Андрей Сергеевич — к. ф.-м. н., старший научный сотрудник кафедры материаловедения и индустрии наносистем, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208735, e-mail: rnileme@mail.ru

Prizhimov Andrey S. — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior Researcher, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208735, e-mail: rnileme@mail.ru

Болдырева Анна Викторовна — магистрант химического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208735, e-mail: anna.smolyakova@list.ru

Boldyreva Anna V. — student, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208735, e-mail: anna.smolyakova@list.ru