На правах рукописи

hopy

Кулабухова Наталья Александровна

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АБСОРБЦИИ И ДИФФУЗИИ ВОДОРОДА В ГЦК МЕТАЛЛАХ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Специальность 01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Барнаул – 2014

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова».

Научныи руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор Полетаев Геннадий Михайлович			
Официальные оппоненты:	Зольников Константин Петрович, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения СО РАН»			
	Ракитин Роман Юрьевич, кандидат физико-математических наук, ФГБОУ ВПО «Алтайская государственная педаго- гическая академия», доцент кафедры теоретиче- ских основ информатики			
Ведущая организация:	ФГБУН «Институт проблем сверхпластичности РАН», г. Уфа			

Защита состоится «25 » сентября 2014 г. в 12⁰⁰ часов на заседании диссертаци-

онного совета Д 212.004.04 при Алтайском государственном техническом университете им. И.И. Ползунова по адресу: 656038, г. Барнаул, пр. Ленина, 46.,

e-mail: veronika 65@mail.ru.

_ _

..

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

http://www.altstu.ru/structure/unit/odia/scienceevent/2070/

Автореферат разослан « » 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат физико-математических наук, доцент

Прини Романенко В.В.

Примечание: отзывы на автореферат, заверенные гербовой печатью организаций, просим присылать в 2-х экз. на адрес университета и e-mail: veronika 65@mail.ru

2

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. 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 радиационностойких 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).

В настоящее время существует ряд экспериментальных методов исследования системы металл-водород. Но при этом результаты, полученные экспериментально, зачастую характеризуются разбросом данных и не раскрывают природы многих процессов, обусловленных присутствием водорода в металле. В особенности это относится к металлам со слабой растворимостью водорода. Для получения детальной информации используют теоретические методы, среди которых можно выделить первопринципные методы и метод компьютерного моделирования с применением полуэмпирических потенциалов.

На данный момент остается ряд нерешенных вопросов, связанных с взаимодействием водорода с металлами на атомном уровне: определение структурноэнергетических характеристик примеси водорода в различных позициях кристаллической решетки металлов и сплавов, взаимодействие водорода с различными дефектами кристаллической решетки, влияние водорода на свойства дефектов, характеристики и механизм диффузии водорода в металлах, особенности водородной подструктуры при высокой концентрации водорода в металлической системе и т.д.

Решение указанных вопросов с помощью реальных экспериментов в настоящее время весьма затруднительно, учитывая высокую подвижность атомов водорода в металлах. В данном случае наиболее эффективным является применение метода компьютерного моделирования.

Известно, что отличительными особенностями диффузии водорода и гелия в металлах, по сравнению с другими более тяжелыми атомами внедрения, являются исключительно малая энергия активации и квантовый характер диффузии при низких температурах, проявляющийся для водорода в чистых кристаллах вплоть до комнатной температуры [1, 2]. Так, при сверхнизких температурах возможен преимущественно квантовый механизм диффузии, заключающийся в подбарьерном, квантовом, туннелировании атомов водорода между соседними междоузлиями. С ростом температуры и несовершенства кристаллической решетки металла вклад подбарьерной диффузии резко уменьшается, и в основном реализуются классические надбарьерные механизмы. При температурах выше комнатной диффузия водорода осуществляется практически надбарьерно [1, 2]. Этот факт позволяет исследовать диффузию легких внедренных атомов классическия методом молекулярной динамики при достаточно высоких температурах. *Цель работы* заключается в изучении с помощью метода молекулярной динамики процессов абсорбции и диффузии водорода в ГЦК металлах.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что для ряда ГЦК металлов с помощью метода молекулярной динамики получены значения энергий образования и миграции бивакансий. Для систем Pd-H, Ni-H, Ag-H, Al-H получены диффузионные характеристики примеси водорода, изучен механизм диффузии водорода. Для металлов Pd и Ni получены значения энергии связи водорода с точечными дефектами и соответствующие энергии абсорбции в зависимости от количества атомов водорода в области дефекта. Рассчитаны энергетические характеристики взаимодействия водорода с краевой дислокацией ½<110> в Pd и Ni и с порогом на данной дислокации. Рассчитаны диффузионные характеристики водорода вдоль ядра краевой дислокации в Pd и Ni. Проведено исследование взаимодействия водорода при высоком давлении с наночастицами Pd и Ni в зависимости от температуры.

Достоверность результатов обеспечивается применением известных и апробированных методик (метод молекулярной динамики, методика определения параметров потенциалов межатомного взаимодействия), их физической непротиворечивостью, сравнением результатов с данными других авторов.

Научная и практическая ценность работы состоит в том, что полученные в работе потенциалы для описания взаимодействий в системах Pd-H и Ni-H могут быть использованы для других исследований в указанных системах с помощью компьютерного моделирования. Полученные в работе численные значения энергетических и диффузионных характеристик, приведенные описания механизмов диффузии могут быть использованы для развития теоретических представлений и создания феноменологических моделей, для интерпретации экспериментальных результатов, связанных с диффузией водорода. Результаты исследования водорода с металлическими наночастицами могут быть полезны для развития аккумуляции молекулярнотеории водорода. Кроме того, результаты динамических исследований могут быть использованы в качестве демонстрационного материала для студентов физических специальностей, на их базе возможно создание работ для лабораторного практикума.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Методика построения потенциалов межатомного взаимодействия для связей H-H, Pd-H, Ni-H, которые дают одновременно хорошее согласие с экспериментальными данными по энергии абсорбции, энергии активации диффузии водорода в Pd и Ni, энергии связи с вакансией.

2. Ведущий механизм надбарьерной диффузии водорода в ГЦК кристаллах заключается в последовательной миграции через октаэдрические и тетраэдрические поры. При этом в тетраэдрических порах атом водорода, как правило, не задерживается. 3. Полученные в модели энергетические характеристики взаимодействия водорода с точечными дефектами, краевой дислокацией в Pd и Ni и с порогом на данной дислокации. Вакансии в Pd и Ni способны с положительной энергией связи сорбировать свыше двух десятков атомов водорода при условии упорядоченного их расположения в области вакансии. Пороги на дислокации увеличивают ее сорбционную способность по отношению к водороду.

4. Наночастицы Pd и Ni являются эффективными аккумуляторами водорода, обладающими высокой скоростью обратимого процесса сорбции-десорбции водорода. Работа, которую нужно затратить на эвакуацию (десорбцию) водорода в случае частиц Pd выше, чем для частиц Ni, что создает предпосылки для рекомендации нанообъектов из Ni в качестве более эффективных и энергетически выгодных аккумуляторов водорода по сравнению с системами из Pd.

Апробация работы. Результаты работы доложены на международных и российских конференциях: V (XXXVII) Международная научно-практическая конференция «Образование, наука, инновации – вклад молодых исследователей», Кемерово (2010); VII Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь - 2010», Барнаул (2010); Международный симпозиум «Наноматериалы для защиты промышленных и подземных конструкций», г.Усть-Каменогорск, Казахстан (2010); Открытая школаконференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы -2010» (УМЗНМ-2010), Уфа (2010); VIII Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь - 2011», Барнаул (2011); XXII Уральская школа металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов», Орск (2014); Russia-China International workshop «External fields processing and treatment technology and preparation of nanostructure of metals and alloys», Новокузнецк (2014).

Публикации. Результаты диссертационной работы опубликованы в 19 научных трудах. Число публикаций в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, составляет 12.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы из 158 наименований. Работа изложена на 129 страницах машинописного текста, содержит 24 рисунка и 6 таблиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №12-08-98046-р_сибирь_а, №12-02-98000-р_сибирь_а, №13-02-00301_а, №14-02-98000-р_сибирь_а.

Работа выполнена в коллективе научной школы заслуженного деятеля науки РФ, д.ф.-м.н., профессора М.Д.Старостенкова.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследуемой проблемы, сформулирована цель диссертационной работы, описаны научная новизна, научная и практическая ценность, основные защищаемые положения. Дается краткое содержание работы по главам.

В первой главе диссертации дается обзор имеющихся на данный момент сведений о взаимодействии водорода с металлами. Приводится описание влияния водорода на свойства металлов, отмечаются перспективы исследования системы металл-водород. Рассматриваются современные представления о диффузии водорода в металлах и взаимодействии водорода с дефектами кристаллической структуры. В конце первой главы сделана постановка задачи.

В настоящей работе для рассмотрения были выбраны типичные ГЦК металлы с различной сорбционной способностью по отношению к водороду: Pd (исключительно высокая), Ni (средняя), Ag и Al (слабая).

Вторая глава посвящена проблеме моделирования абсорбции и диффузии водорода в металлах методом молекулярной динамики. В начале главы излагается суть и основные аспекты метода молекулярной динамики. Приводится обоснование выбора потенциалов межатомных взаимодействий, описывается методика построения собственных потенциалов для систем Pd-H и Ni-H. Дается описание особенностей моделирования взаимодействия водорода с металлами. В конце второй главы приводятся результаты расчета энергий образования и миграции бивакансии в ряде ГЦК металлов с использованием потенциала Клери-Розато.

Взаимодействия атомов металла друг с другом в настоящей работе описывались многочастичными потенциалами Клери-Розато [3], построенными в рамках модели сильной связи. Потенциальная энергия *i*-го атома в этом случае находится с помощью выражения

$$U_{i} = \sum_{j} A \exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_{0}}-1\right)\right) - \sqrt{\sum_{j} \xi^{2}} \exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_{0}}-1\right)\right)$$
(1)

Здесь A, p, q, ζ, r_0 – параметры потенциала; r_{ij} – расстояние между *i*-м и *j*-м атомами. Параметры потенциалов Клери-Розато были взяты из работы [3]. Данный потенциал хорошо зарекомендовал себя в ряде расчетов, выполненных методом молекулярной динамики.

Для описания взаимодействия атомов водорода друг с другом и с атомами металла использовались парные потенциалы Морза:

$$\varphi(r_{ij}) = D\beta e^{-\alpha r_{ij}} \left(\beta e^{-\alpha r_{ij}} - 2\right), \qquad (2)$$

где α , β , D – параметры потенциала, r_{ij} – расстояние между *i*-м и *j*-м атомами. Парные потенциалы Морза сравнительно часто используются различными исследователями для описания межатомных взаимодействий в системах металлводород. При выполнении первой части настоящей работы (глава 3) для моделирования взаимодействия атомов водорода друг с другом и с атомами металла в системах Pd-H, Ag-H, Al-H были взяты потенциалы Морза других авторов из работ [4] и [5]. При апробации данных потенциалов было выяснено, что они неудовлетворительно описывают некоторые характеристики водорода в рассматриваемых металлах (например, энергию абсорбции при относительно высокой концентрации водорода, энергию связи с дефектами). Поэтому было принято решение построить собственные потенциалы межатомного взаимодействия в системах Pd-H и Ni-H. Выбор Pd и Ni обусловлен повышенным вниманием к данным ГЦК металлам и относительно большим количеством имеющихся для них экспериментальных данных.

При определении параметров потенциала H-H учитывались потеницалы других авторов и ряд количественных результатов первопринципных расчетов, приведенный в литературе. Потенциалы взаимодействий Pd-H и Ni-H строились таким образом, чтобы они могли одновременно хорошо описывать такие экспериментально получаемые величины, как энергия абсорбции, энергия активации надбарьерной диффузии водорода в металле, энергия связи с точечными дефектами.

Энергия абсорбции водорода – это работа, которую нужно затратить, чтобы поместить один атом водорода в объем металла с учетом работы разрыва связи Н-Н в молекуле двухатомного водорода H₂ (энергия диссоциации). Энергия абсорбции рассчитывалась по формуле

$$E_{ab} = (U_H - U_0) + \frac{1}{2} E_{ouc}, \qquad (3)$$

где U_0 – потенциальная энергия идеального кристалла металла; U_H – потенциальная энергия кристалла, содержащего атом водорода, с учетом релаксации атомной структуры; E_{duc} – энергия диссоциации молекулы водорода H_2 (E_{duc} = 4,485 эВ [2]). Для расчета величины U_H в расчетный блок кристалла Pd или Ni в октаэдрическую пору ГЦК решетки вводился атом водорода, затем проводилась динамическая релаксация и после нее охлаждение до 0 К.

Энергия связи водорода с вакансией E_{bv} рассчитывалась как разность потенциальной энергии расчетного блока, содержащего вакансию и атом водорода в октаэдрической поре на таком расстоянии друг от друга, которое исключает взаимодействие вакансии и водорода, и потенциальной энергии расчетного блока, содержащего атом водорода в вакансии. В обоих случаях перед расчетом энергии расчетного блока проводилась динамическая релаксация, после которой расчетный блок охлаждался до 0 К.

Энергию активации миграции точечного дефекта в молекулярнодинамической модели можно найти двумя методами: статическим и динамическим [6]. Статическим методом, при знании траектории миграции дефекта, определяется величина энергетического барьера на пути миграции. Динамический метод заключается в нахождении зависимости коэффициента диффузии от температуры D(T) при введении в расчетный блок одного дефекта рассматриваемого типа (в данном случае атома водорода): энергия миграции водорода E_m определяется как -*ktga*, где k – постоянная Больцмана, α – угол наклона зависимости $\ln D(T^{-1})$. Динамический метод позволяет определить и предэкспоненциальный множитель в соответствующем уравнении Аррениуса по заданной концентрации рассматриваемых дефектов.

Энергия активации надбарьерной диффузии водорода рассчитывалась в настоящей работе обоими методами. При определении коэффициента диффузии компьютерные эксперименты имели продолжительность не менее 200 пс с шагом по времени для водорода 0,5 фс, для атомов металла 5 фс. Коэффициент диффузии рассчитывался по формуле

$$D = \frac{1}{6tN} \sum_{i=1}^{N} \left[\left(x_{0i} - x_i \right)^2 + \left(y_{0i} - y_i \right)^2 + \left(z_{0i} - z_i \right)^2 \right], \tag{4}$$

где x_{0i} , y_{0i} , z_{0i} – координаты начального положения атома водорода; x_i , y_i , z_i – координаты атома водорода в момент времени t. Для исключения при расчете коэффициента диффузии атомных смещений, обусловленных тепловыми колебаниями атомов, расчетный блок в конце компьютерного эксперимента охлаждался до температуры близкой к 0 К.

параметры потенциалов морза для связей п-п, г с-п, м-т.						
	α, Å ⁻¹	β	<i>D</i> , эВ			
H-H	1,3	6,5	0,045			
Pd-H	0,9	9,76	0,10737			
Ni-H	1,2	14	0,1331			

Таблица 1. Параметры потенциалов Морза для связей Н-Н, Рd-Н, Ni-H.

Таблица 2. Значения энергии абсорбции водорода E_{ab} , энергии связи с вакансией E_{bv} , энергии активации диффузии E_m и предэкспоненциального множителя D_0 для систем Pd-H, Ni-

H, Ag-H	Al-H (* - с использованием потеницалов, построенных в настоящей работе),
	юлученные в настоящей работе и данные из работ других авторов

				E_m , эВ		$D_0 \cdot 10^{-7}$, m ² /c
		<i>Е_{аb}</i> , эВ	E_{bv} , эВ	статический	дина	мический
				метод	1	метод
Pd_H	экспери-	$-0,08 \div -0,12$	$0,25 \div 0,27$	$0,22 \div 0,25$		$2 \div 8$
1 4-11	мент	[7-9]	[10, 11]	[2, 12, 13, 14]		[2, 12, 13, 14]
*Pd-H	модель	-0,100	0,262	0,235	0,23	9,2
Pd-H[4]	модель	-0,14	0,23	0,19	0,19	4,6
	экспери-	$0,15 \div 0,17$	$0,32 \div 0,54$	$0,33 \div 0,42$		5÷9
*Ni-H	мент	[2, 15]	[15, 16]	[14, 17, 18]		[14, 17, 18]
	модель	0,160	0,401	0,375	0,34	15,1
	первопр.	0,7	_	0,08		$2 \div 8$
Ag-H[4]	расчеты	[9]		[19]		[19]
	модель	0,80	0,61	0,05	0,06	4,1
	первопр.	0,46	_	$0,07 \div 0,13$		5 ÷ 12
Al-H[5]	расчеты	[20]		[20, 21]		[12, 19]
	модель	0,32	0,47	0,14	0,08	8,1

В таблице 1 приведены полученные в настоящей работе параметры потеницалов Морза для систем Pd-H и Ni-H, а в таблице 2 - данные, по которым подбирались параметры потенциалов и соответствующие величины, полученные в молекулярно-динамической модели. В таблице 2 также приведены значения, полученные с помощью потеницалов из работ [4, 5] для систем Pd-H, Ag-H, Al-H. Радиус действия потенциалов Морза ограничивался пятью координационными сферами (т.е. примерно 6–6,5 Å в зависимости от металла).

В настоящей работе был проведен расчет с помощью метода молекулярной динамики энергий образования и миграции бивакансий в ряде ГЦК металлов. Данные величины сложно оценить экспериментальными методами. Межатомные взаимодействия описывались потеницалами Клери-Розато. Для определения указанных величин использовался предложенный в работе [6] метод определения энергии образования бивакансии, ключевым моментом которого является использование косвенно вычисленной через экспериментальные данные по энергии образования вакансии E_v^f и энергии сублимации E_s величины ζ – минимальной работы, которую нужно затратить, чтобы удалить на бесконечность один атом с моноатомного излома ступени на поверхности кристалла. Энергия миграции бивакансии определялась динамическим методом. Для сравнения, в работе [23] приводится диапазон значений, полученных различными авторами, энергии образования бивакансии в меди: 1,2–3 эВ.

	- 6		ζ, эВ	бивакансия	
Металл	E_{ν}^{j} , $\mathbf{\overline{B}}$	E_s , \mathbf{B}		E_{2v}^{f} , эВ	E_{2v}^m , эВ
	[22-24]	[3, 23]			
Al	$0,68^{+0,11}_{-0,06}$	3,339	3,59	1,26	0,09
Ni	$1,64^{+0,16}_{-0,19}$	4,435	4,75	3,12	0,23
Cu	$1,22^{+0,09}_{-0,24}$	3,544	3,59	2,30	0,18
Pd	$1,85^{+0,03}_{-0,04}$	3,936	3,04	3,60	0,37
Ag	$1,13^{+0,03}_{-0,05}$	2,960	2,75	2,09	0,18
Pt	$1,38^{+0,11}_{-0,15}$	5,853	5,66	2,64	0,26
Au	0,96 ^{+0,03} _{-0,02}	3,779	3,50	1,85	0,20
Pb	$0,\!53^{+0,02}_{-0,04}$	2,043	1,95	1,01	0,08

Таблица 3. Величина ζ , энергия образования $E_{2\nu}^{f}$ и энергия миграции $E_{2\nu}^{m}$ бивакансии для некоторых ГШК металлов.

Третья глава диссертации посвящена исследованию структурноэнергетических, диффузионных характеристик и механизма диффузии примеси водорода в бездефектных кристаллах Pd, Ag, Al, Ni.

В таблице 4 приведены полученные в модели значения энергии абсорбции водорода для рассматриваемых металлов при введении атома водорода в различные позиции кристаллической решетки: в октаэдрическую и тетраэдрическую поры, а также между двумя атомами металла вдоль плотноупакованного направления типа <110>. Последняя позиция представляет интерес при расчете энергетического барьера между двумя октаэдрическими порами.

Таблица 4. Энергия абсорбции водорода в Pd, Ag, Al для различных позиций в ГЦК решетке, эВ (звездочкой отмечены металлы, для которых использовались собственные по-

	Pd	Ag	Al	Pd*	Ni*
Октаэдрическая пора	-0,14	0,80	0,32	-0,10	0,16
Тетраэдрическая пора	0,02	0,86	0,42	0,14	0,37
Между атомами вдоль <110>	0,14	0,90	0,48	0,53	0,99
Экспериментальные данные	-0,1 ±0,02 [7-9]	0,7 ± [9]	0,46 ± [20]	-0,1 ±0,02 [7-9]	0,16 ±0,01 [2, 15]



Рис.1. Две возможные траектории миграции атома водорода из одной октаэдрической поры в соседнюю: 1 - по прямой вдоль направления <110>, 2 - через тетраэдрическую пору. Положение октаэдрических пор показано ромбами. Точки на траекториях - позиции атома водорода, в которых он имеет максимальную потен-

циальную энергию в процессе миграции.

Как вилно из таблицы, положение атома водорода в октаэдрической поре ГЦК решетки является энергетически более выгодным, чем в тетраэдрической, что согласуется с работами других авторов.

На рис.1 изображены возможные пути миграции атома водорода из одной октаэдрической поры в другую. При переходе между октаэдрическими порами прямой по траектории (траектория 1), как можно заметить по рисунку, имеется относительно высокий энергетический барьер - в точке на траектории между двумя атомами металла вдоль направления типа <110>. Меньший энергетический

барьер, очевидно, характерен для траектории 2 – миграции атома водорода через центр треугольника, образованного тремя атомами металла в плоскости типа (111). Но тогда длина траектории выше, чем в первом случае, - водород мигрирует из одной октаэдрической поры в другую через тетраэдрическую пору.

Для траекторий 1 и 2 статическим методом были рассчитаны энергии миграции. Причем траектория 2 была разбита на два этапа: миграцию водорода из октаэдрической поры в тетраэдрическую и из тетраэдрической в октаэдрическую. Энергия активации миграции рассчитывалась как разность энергий расчетного

блока кристалла, содержащего атом водорода в первоначальном положении (в той или иной поре) и в позиции «перевальной» точки (между атомами вдоль направления <110> или в центре треугольника в плоскости (111)). Во всех случаях перед расчетом энергии расчетного блока проводилась динамическая релаксация структуры с последующим охлаждением до 0 К.

Из таблицы 5 видно, что переход из тетраэдрической поры в октаэдрическую почти не требует энергетических затрат. В целом, энергия активации перехода водорода по траектории 2 меньше, чем по траектории 1. Можно предположить, что водород преимущественно диффундирует в рассматриваемых металлах по второму пути, то есть последовательно пересекает поры октаэдрического и тетраэдрического типов.

p m • • • • • • • • • • • • • • • • • •						
Металл	okt. \rightarrow okt.	окт. \rightarrow тет.	Tet. \rightarrow okt.			
Pd	0,29	0,18	0,01			
Ag	0,09	0,05	0			
Al	0,16	0,12	0,02			
Pd*	0,362	0,235	0			
Ni*	0,525	0,375	0,006			

Таблица 5. Энергия миграции водорода в Pd, Ag, Al, Ni по различным траекториям, рассчитанная статическим метолом эВ

Из таблицы также видно, что полученные динамическим методом (т.е. из зависимостей $\ln D$ от T^1) энергии активации (таблица 2) меньше энергий активации скачка водорода из одной октаэдрической поры в соседнюю по траектории 1, рассчитанных статическим методом. В то же время, полученные значения близки или практически равны сумме энергий перехода водорода из октаэдрической в тетраэдрическую пору и затем из тетраэдрической в другую октаэдрическую пору (траектория 2). На основании этого можно утверждать, что в рассматриваемых ГЦК металлах в основном реализуется второй механизм, т.е. последовательная миграция атома водорода через октаэдрические и тетраэдрические поры.

Для непосредственного выяснения ведущего механизма диффузии водорода в рассматриваемых металлах использовался визуализатор траектории миграции атома водорода. Наиболее информативными являются проекции траектории атома водорода на плоскости (110) и (100): в этом случае позиции водорода в октаэдрической и тетраэдрической порах легко различимы. На рис.2 приведены примеры траекторий миграции водорода в Pd (рис.2 а, б) и Ag (рис.2 в, г).

Палладий и серебро сильно отличаются растворимостью водорода: Pd хорошо абсорбирует водород, Ag – плохо. Это отличие хорошо заметно на приведенных траекториях миграции водорода: в Pd водород часто задерживался в октаэдрических порах – на рис.2 (а, б) это заметно по характерным «клубкам» на траекториях в позициях октаэдрических пор.

Основным механизмом диффузии водорода в Pd являлся механизм, заключающийся в последовательной миграции через октаэдрические и

тетраэдрические поры (т.е. траектория 2 на рис.1), причем в тетраэдрических порах водород, как правило, не задерживался, как в октаэдрических. С ростом температуры задержки в октаэдрических порах происходили реже, все больше наблюдались прямолинейные участки траекторий.



Рис.2. Траектории миграции атома водорода в Pd (а, б) и Ag (в, г) в проекциях на плоскость (110) (а, в) и (100) (б, г). 1 – позиция октаэдрической поры, 2 – позиция тетраэдрической поры, 3 – миграция водорода с попеременным пересечением октаэдрических и тетраэдрических пор, 4 – миграция водорода только через тетраэдрические поры. Траектории получены при температуре 350 К.

В Ag энергия абсорбции существенно выше, чем в Pd, причем разность энергий абсорбции в октаэдрической и тетраэдрической порах невелика – 0,06 эВ, когда как в Pd эта разность составляет 0,16 эВ (таблица 4). В связи с этим траектории водорода в Ag (рис.2 в, г) имеют существенно меньше задержек водорода в октаэдрических порах и имеют участки, свидетельствующие о миграции водорода только по тетраэдрическим порам без пересечения октаэдрических.

Таким образом, ведущий механизм надбарьерной диффузии водорода в ГЦК металлах, согласно результатам, полученным методом молекулярной динамики, заключается в последовательном пересечении октаэдрических и тетраэдрических пор. При этом, чем выше температура, тем реже атом водорода в процессе миграции задерживается в октаэдрических порах. В тетраэдрических порах он, как правило, не задерживается.

Четвертая глава посвящена исследованию взаимодействия водорода с дефектами кристаллической структуры (вакансиями, собственными междоузельными атомами и краевыми дислокациями) в металлах Pd и Ni, а также с наночастицами при использовании потеницалов, построенных в настоящей работе.

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 большинство исследователей отмечают, что наиболее эффективными ловушками являются границы зерен, дислокации и вакансии. Взаимодействием водорода с этими дефектами объясняют ряд явлений, связанных с изменением свойств гидрогенизированных металлов, например, охрупчивание, как, изменение подвижности дефектов и вызванное этим изменение характеристик самодиффузии металла. На сегодняшний день остается открытым вопрос относительно количественной оценки сорбционной способности по отношению к водороду различных дефектов кристаллической решетки.

При введении одного атома водорода в вакансию были получены значения энергии связи E_b : 0,262 эВ для Pd и 0,401 эВ для Ni (таблица 2). Поскольку эта величина являлась одним из параметров, по которым подбирались потенциалы взаимодействия атомов металла с атомом водорода в настоящей работе, полученные значения хорошо согласуются с известными экспериментальными данными: 0,25-0,27 эВ для Pd [10, 11] и 0,32-0,54 эВ для Ni [15, 16].

С увеличением числа введенных атомов водорода в вакансию энергия связи сначала постепенно уменьшается, но, начиная с четырех атомов водорода, растет для Pd и остается примерно постоянной для Ni вплоть до двух десятков введенных атомов водорода в вакансию (рис.3а). График зависимости энергии абсорбции (рис.3б) коррелирует с зависимостью энергии связи от числа атомов водорода, указанные величины отличает только энергия абсорбции чистым кристаллом: -0,1 эВ для Pd и 0,16 эВ для Ni.

Судя по графикам, можно сделать вывод, что вакансия является эффективной ловушкой для водорода. Энергия связи, т.е. работа удаления атома водорода из вакансии в чистый кристалл, остается положительной, или даже растет для Pd, вплоть до содержания в этой вакансии более двух десятков атомов водорода, при условии, конечно, их упорядоченного расположения (если атомы водорода образуют правильные многогранники). Такое большое количество сорбируемых атомов водорода можно объяснить небольшими, относительно расстояния между атомами металла, равновесными расстояниями

взаимодействий H-H в металлах, Pd-H и Ni-H, а также «мягкостью» потенциала взаимодействия H-H.



Рис.3. Зависимости средней энергии связи атома водорода с вакансией E_b (а) и средней энергии абсорбции водорода вакансией E_{ab} (б) от количества атомов водорода при условии их упорядоченного расположения в вакансии.

Зависимости энергии связи и энергии абсорбции от числа атомов водорода для междоузельного атома приведены на рис.4. При введении одного атома водорода в междоузельный атом (в центр гантели <100>) были получены значения энергии связи E_b : 0,041 эВ для Рd и 0,095 эВ для Ni. Положительное значение энергии связи говорит о том, что междоузельный атом также может выступать в роли ловушки атомов водорода, однако не такой эффективной, как вакансия.



Рис.4. Зависимости средней энергии связи атома водорода с собственным междоузельным атомом *E_b* (а) и средней энергии абсорбции водорода междоузельным атомом *E_{ab}* (б) от количества атомов водорода при условии их упорядоченного расположения вблизи междоузельного атома.

Положительное значение энергии связи сохраняется вплоть до 12 атомов водорода в области междоузельного атома (рис.4а). Как и в случае вакансии, энергия связи с ростом числа атомов водорода сначала падает, но, начиная с 4 введенных атомов, остается примерно постоянной до 12 атомов. Зависимость энергии абсорбции (рис.4б) коррелирует с зависимостью энергии связи. Но, в отличие от вакансии, для Ni энергия абсорбции водорода междоузельным атомом положительна, что снижает вероятность подобной сорбции.

При введении в расчетный блок Pd или Ni, содержащего вакансию, относительно высокой концентрации водорода, через некоторое время, в зависимости от температуры, атомы водорода образовывали небольшой агломерат в области вакансии. Подобные агломераты, по всей видимости, оказывают влияние на подвижность вакансии, т.е. и на диффузионные характеристики металла.

Высокая сорбционная способность вакансий, по всей видимости, должна способствовать значительному влиянию их концентрации на общую сорбционную способность металла. Наличие собственных междоузельных атомов, согласно полученным результатам, слабее влияет на сорбционную способность металла по сравнению с вакансиями.

Краевая дислокация в молекулярно-динамической молели вводилась путем удаления атомной полуплоскости (111) с последующей структурной релаксацией. Полученная таким образом краевая дислокация 1/2<110> была ориентирована вдоль оси Х (рис.5). В работе рассматривалась дислокация с неискривленным ядром и дислокация, содержащая порог (или ступеньку). Пороги на дислокациях играют важную роль в диффузионных процессах вдоль ядра дислокашии.

Атом водорода вводился



Рис.5. Расчетный блок, содержащий краевую дислокацию ½ <110>. Атомы, окрашенные в темно-серый цвет, в процессе компьютерного эксперимента оставались неподвижными (жесткие граничные условия).

либо в область ядра дислокации, либо, напротив, вдали от него – в зависимости от рассчитываемых энергетических характеристик. После введения водорода проводилась дополнительная релаксация.

Были получены следующие значения энергии связи водорода с ядром краевой дислокации ½<110>: 0,17-0,21 эВ для Pd и 0,09-0,16 эВ для Ni. Разброс значений энергии связи объясняется наличием различных вариантов положения атома водорода в области ядра дислокации. Полученные значения хорошо согласуются с данными других авторов: 0,19-0,22 эВ [25] для Pd; 0,09-0,15 эВ [26, 27] для Ni.

Энергия связи атома водорода с порогом на дислокации оказалась выше, чем с неискривленным ядром дислокации: 0,23 эВ для Pd и 0,18-0,23 эВ для Ni.

Для энергии абсорбции водорода краевой дислокацией в настоящей работе были получены следующие значения: от -0,26 эВ до -0,31 эВ для Pd; от -0,1 эВ до

-0,17 эВ для Ni. Разброс значений, как говорилось выше, объясняется наличием различных вариантов положения водорода в области ядра дислокации.

Полученные значения энергии абсорбции говорят о высокой сорбционной способности дислокаций, что в свою очередь должно способствовать значительному влиянию их концентрации на общую сорбционную способность металла. Таким образом, краевая дислокация может выступать в роли дефекта-ловушки для водорода, однако менее эффективной, чем вакансия.

Механизм диффузии водорода в области ядра дислокации исследовался с помощью визуализации траектории атома водорода (рис.6). Попадая в ядро дислокации, атом водорода диффундировал преимущественно вдоль ядра (рис.6а). При наличии порога на дислокации водород задерживается в области порога (рис.6б), в результате чего его подвижность вдоль ядра уменьшалась.

Для рассматриваемых расчетных блоков, содержащих одну краевую дислокацию $\frac{1}{2} < 110 >$ с неискривленным ядром, были получены аррениусовские зависимости lnD от T^1 (D – коэффициент диффузии водорода, T – температура), с помощью которых были определены соответствующие энергии активации диффузии водорода. Полученные значения энергии активации (0,11 эВ для Pd и 0,13 эВ для Ni) оказались почти в два раза ниже по сравнению с энергией активации водорода в бездефектном кристалле (0,23 эВ и 0,34 эВ соответственно (таблица 2)). Вместе с тем, полученные значения близки известным экспериментальным данным: например, в работе [28] для железа энергия активации диффузии водорода вдоль краевой дислокации составила 0,13 эВ. По-видимому, существенное снижение энергии миграции водорода связано с его высокой подвижностью и облегченной диффузией вдоль ядра дислокации.



Рис.6. Траектории миграции атома водорода в проекции на плоскость XY при температуре 400 К в течение 30 пс: а) в Ni, содержащем неискривленную краевую дислокацию; б) в Ni, содержащем дислокацию с порогом. Пунктирной линией отмечено поолжение ядра дислокации.

Таким образом, краевые дислокации в таких металлах как Pd и Ni являются эффективными ловушками для водорода. При этом сорбционная способность повышается при увеличении плотности порогов на дислокации. Диффузия атомов водорода в области дислокации происходит преимущественно вдоль ядра дислокации. Энергия миграции водорода вдоль дислокации, как показали расчеты, значительно (почти в два раза) ниже, чем в бездефектном кристалле. При наличии порога на дислокации диффузия водорода, напротив, замедляется – в этом случае порог удерживает в своей области атомы водорода.

Изучение взаимодействия водорода с металлическими наночастицами представляет интерес с позиции использования наночастиц в качестве водородных аккумуляторов. Для повышения сорбционной способности металлических аккумуляторов и скорости процессов сорбции и эвакуации водорода необходимо использовать металлические материалы с высокой долей свободной поверхности: пористые материалы, пластины, фольги, наночастицы.

В настоящей работе было проведено исследование методом молекулярной динамики взаимодействия водорода с наночастицами Pd и Ni. Рассматривались наночастицы диаметром 1, 2 и 3 нм. Частица создавалась путем вырезания шара из ГЦК кристалла. Расчетный блок имел форму куба, в центре которого находилась круглая металлическая частица, вне ее – пустое пространство. Граничные условия на расчетный блок были наложены периодические для удержания постоянного количества атомов в моделируемом пространстве расчетного блока и начальных условий, соответствующих высокому давлению водорода в блоке.

После создания металлической частицы в расчетный блок вводились атомы водорода. В работе использовалось допущение, заключающееся в том, что водород вне частицы рассматривался только атомарный. Концентрация атомов водорода, вводимых в расчетный блок, соответствовала номинальному давлению легких газов в баллонах – 200 атм. Рассматривалось также давление в два раза ниже – 100 атм. Начальные позиции атомов водорода в расчетном блоке (в металлической частице или вне ее) не влияли на конечное равновесное распределение водорода в расчетном блоке, которое устанавливалось после некоторого времени компьютерного эксперимента, зависящего от температуры. Это равновесное распределение, т.е. соотношение количества атомов водорода внутри частицы, на ее поверхности и вне ее, зависело от температуры и размера частиц. Продолжительность компьютерных экспериментов составляла 300 пс, что являлось достаточным для установления данного равновесия.

За время порядка нескольких десятков пикосекунд водород эффективно сорбировался частицами и образовывал агломераты. Отличительной особенностью сорбции частицами Pd и Ni являлось то, что в случае Pd водород преимущественно располагался в объеме частицы, когда как в случае Ni – на поверхности частицы или вблизи нее. По всей видимости, это объясняется разным значением энергии абсорбции для рассматриваемых металлов.

Водород в металлических частицах распределялся неравномерно и стремился образовывать агломераты, содержащие по несколько десятков атомов водорода (рис.7 и рис.8). В процессе компьютерного эксперимента наблюдалось формирование различного числа агломератов в наночастицах: большее их количество наблюдалось при относительно низких температурах. С ростом температуры количество атомов водорода, связанных в агломератах, уменьшалось, а доля атомов, свободно диффундирующих в объеме частицы и испаряемых ею, напротив, увеличивалось.



Рис.7. Абсорбция водорода (черные атомы) частицей Pd (серые атомы) диаметром 3 нм при различных температурах и начальном давлении атомарного водорода в расчетном блоке 200 атм. Результаты получены после моделирования в течение 300 пс.





Рис.8. Абсорбция водорода (черные атомы) частицей Ni (серые атомы) диаметром 3 нм при различных температурах и начальном давлении атомарного водорода в расчетном блоке 200 атм. Результаты получены после моделирования в течение 300 пс.

При комнатной температуре (300 К) практически все атомы водорода сорбировались частицами Pd и Ni, что говорит о высокой эффективности применения данных объектов для аккумуляции водорода. При этом, как уже говорилось выше, в случае частиц Ni атомы водорода располагались преимущественно ближе к поверхности частицы.

Нельзя сказать, что испарение водорода из наночастицы происходило при определенной температуре. Доля атомов водорода вне частицы постепенно увеличивалась с ростом температуры. Наиболее интенсивно процесс испарения (или эвакуации) водорода происходил при температурах выше 700 К.

Процесс сорбции-десорбции был полностью обратим и при снижении температуры водород вновь сорбировался частицей, образовывались агломераты и снижалась доля атомов водорода вне частицы. Результаты, полученные для начального давления водорода в расчетном блоке 100 и 200 атм, были аналогичными и существенного влияния давления на соотношение водорода в частице и вне ее в зависимости от температуры замечено не было (при данных значениях давления).

Как показало молекулярно-динамическое моделирование, водород сильнее связан с частицами Pd, чем с частицами Ni, и работа, которую нужно затратить на эвакуацию (десорбцию) водорода в случае частиц Pd выше, чем для частиц Ni, что создает предпосылки для рекомендации нанообъектов из Ni в качестве более эффективных и энергетически выгодных аккумуляторов водорода по сравнению с системами из Pd.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Построены потенциалы межатомного взаимодействия H-H, Pd-H, Ni-H для моделирования примеси водорода в Pd и Ni, которые дают хорошее согласие с экспериментальными данными по энергии абсорбции, энергии активации надбарьерной диффузии водорода в металле, энергии связи с вакансией. 2. С использованием потенциалов Клери-Розато, построенных в рамках модели сильной связи, проведен расчет значений энергий образования и миграции бивакансий для ряда ГЦК металлов (Al, Ni, Cu, Pd, Ag, Pt, Au, Pb).

3. Получены диффузионные характеристики примеси водорода для систем Pd-H, Ni-H, Ag-H, Al-H: энергия активации миграции водорода и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса. Показано, что ведущий механизм надбарьерной диффузии водорода в ГЦК кристаллах заключается в последовательной миграции через октаэдрические и тетраэдрические поры. При этом в тетраэдрических порах атом водорода, как правило, не задерживается.

4. Для металлов Pd и Ni получены значения энергии связи водорода с точечными дефектами и соответствующие энергии абсорбции. Показано, что вакансии в таких металлах как Pd и Ni являются более эффективными ловушками водорода по сравнению с собственными междоузельными атомами, способными с положительной энергией связи сорбировать большое количество (вплоть до двух десятков при упорядоченном расположении) атомов водорода.

5. Рассчитаны энергии связи водорода с краевой дислокацией ½<110> в Pd и Ni и с порогом на данной дислокации, а также соответствующие энергии абсорбции водорода. Показано, что дислокации наряду с вакансиями являются эффективными ловушками для водорода. При этом пороги на дислокации увеличивают ее сорбционную способность по отношению к водороду.

6. Диффузия атомов водорода в области дислокации протекает интенсивнее вдоль ядра дислокации. Энергия миграции водорода вдоль дислокации в Pd и Ni ниже (почти в два раза), чем в бездефектном кристалле. При наличии порога на дислокации диффузия водорода замедляется – в этом случае порог удерживает в своей области атомы водорода.

7. Наночастицы Pd и Ni являются эффективными аккумуляторами водорода, обладающими высокой скоростью обратимого процесса сорбции-десорбции водорода. Работа, которую нужно затратить на эвакуацию (десорбцию) водорода в случае частиц Pd выше, чем для частиц Ni, что создает предпосылки для рекомендации нанообъектов из Ni в качестве более эффективных и энергетически выгодных аккумуляторов водорода по сравнению с системами из Pd.

ЛИТЕРАТУРА

^{1.} Кашлев Ю.А. Три режима диффузионной миграции атомов водорода в металлах // Теоретическая и математическая физика. - 2005. - Т.145, №2. - С. 256-271.

^{2.} Взаимодействие водорода с металлами / Под. ред. Захарова А.П. - М.: Наука, 1987. - 296 с.

^{3.} *Cleri F., Rosato V.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Physical Review B. - 1993. - V.48, №1. - P. 22-33.

^{4.} Kurokawa H., Nakayama T., Kobayashi Y. et al. Monte Carlo simulation of hydrogen absorption in palladium and palladium–silver alloys // Catalysis Today. - 2003, V.82. - P. 233-240.

^{5.} Zhou G., Zhou F., Zhao X. et al. Molecular dynamics simulation of hydrogen enhancing dislocation emission // Science in China. - 1998, V.41, №2. - P. 176-181.

^{6.} Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Вклады различных механизмов самодиффузии в ГЦК-металлах в условиях равновесия // Физика твердого тела. - 2010. - Т.52, №6. - С. 1075-1082.

7. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля М.: Мир, 1981. - т.2. - 480 с.

8. Christensen O.B., Ditlevsen P.D., Jacobsen K.W. et al. H-H interactions in Pd // Physical Review B. - 1989. - V.40, №3. - P. 1993-1996.

9. Lewis F.A. The Palladium-Hydrogen System // Platinum Metalls Review. - 1982. - V.26, №1. - P. 20-27.

10. Myers S.M., Picraux S.T., Stoltz R.E. Defect trapping of ion-implanted deuterium in Fe // Journal of Ap-

plied Physics. - 1979. - V.50 - P. 5710-5719.

11. Flanagan T.B., Balasubramaniam R., Kirchheim R. Exploring lattice defects in palladium and its alloys using dissolved hydrogen. Part I: Hydrogen solubility and its segregation to dislocations and vacancies // Platinum Metals Review. - 2001. - V.45, №3. - P. 114-121.

12. Спивак Л.В., Скрябина Н.Е., Кац М.Я. Водород и механическое последействие в металлах и сплавах. - Пермь: Изд-во Перм. Ун-та, 1993. - 344 с.

13. Kamakoti P., Sholl D.S. Density Functional Theory Studies of Hydrogen Diffusion in CuPd Alloys // Fuel Chemistry Division Preprints. - 2002. - V.47, №2. - P. 818-819.

14. Лариков Л.Н., Исайчев В.И. Диффузия в металлах и сплавах. Киев: Наукова думка, 1987. - 511 с. 15. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // Physical Review B. - 1984. - V.29, №12. - P.6443-6453.

16. Besenbacher F., Bottiger J., Myers S.M. Defect trapping of ion-implanted deuterium in nickel // Journal

of Applied Physics. - 1982 - V.53. - P. 3547-3551.

17. Tanaka K., Atsumi T., Yamada M. An internal friction peak due to hydrogen-dislocation interaction in nickel // Journal de physique. - 1981. - V.42, №10. - P.139-144.

18. Сидоренко В.М., Сидорак И.И. Определение диффузионных характеристик граничных и объемных составляющих потока диффундирующего водорода в поликристаллическом металле // Физикохимическая механика материалов. - 1973. - Т.9, №1. - с.52-57.

19. Flanagan T.B., Kishimoto S. Electrons structure and properties hydrogen metals // Proceeding of NATO Int. Symp., Richmond, 1983. - P. 623-628.

20. Липницкий А.Г., Лопатина О.В., Чернов И.П. Энергия и объем растворения водорода в ГЦК решетке алюминия // Известия ТПУ. - 2006. - Т.309, №6. - С. 57-61.

21. Wolverton C., Ozolins V., Asta M. Hydrogen in aluminum: Fist principles calculation of structure and thermodynamics // Physical Review B. - 2004. - V.69, №23. - P. 14410-14416.

22. Волленбергер Г.Й. Точечные дефекты / В кн.: Физическое металловедение. Т.З. Физикомеханические свойства металлов и сплавов / Под ред. Р. Кана. М.: Мир, 1987, с. 5-74.

23. Штремель М.А. Прочность сплавов. Ч.1. Дефекты решетки. М.: Металлургия, 1982. 280 с.

24. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов в металлах. М.: Энергоатомиздат, 1983. 80с.

25. Sicking G., Glugla M., Huber B. Diffusion of tritium in cold-worked palladium // Physical Chemistry Chemical Physics. - 1983. - V.87, №5. - P. 418-424.

26. Thomas G.J. Hydrogen effects in metals / Ed. I.M. Bernstein, A.W. Thompson. N.Y.: Met. Soc. AIME, 1981. - P. 77-85.

27. Baskes M.I., Melius C.F. Theoretical study of the trapping and mobility of hydrogen near vacancies, dislocations, and cracks in nickel // Zeitschrift fur Physikalische Chemie. - 1979. - V.116. - P. 19-29.

28. Mao O., Du J. The hydrogen-dislocation interaction in Fe-0.5wt%Ti alloy // Chinese Physics Letters. - 1987. - V.4, №1. - P. 9-12.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ:

1. Полетаев Г.М., Кобзарь Л.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Молекулярно-динамическое исследование механизмов диффузии вблизи границы раздела Ni и Al в условиях твердофазного контакта // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2009. - №4. - С. 111-115.

2. Полетаев Г.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Определение энергии образования и миграции бивакансии в ГЦК металлах методом молекулярной динамики // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2010. - Т.7, №4. - С. 104-107.

3. *Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Голубь П.Д.* Молекулярно-динамическое моделирование примеси водорода в ГЦК металлах // Известия АлтГУ. Серия: Математика и механика. Управление, вычислительная техника и информатика. Физика. - 2011. - т.69, №1-1 - С. 160-164.

4. *Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д.* Взаимодействие примеси водорода с решеточной вакансией в ГЦК металлах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2011. - Т.8, №2. - С. 85-89.

5. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Исследование диффузии атома водорода в кристаллах ГЦК-металлов // Материаловедение. - 2011. - №9. - С. 2-6.

6. Полетаев Г.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Потенциалы межатомного взаимодействия в системах Рd-H и Ni-H // Химическая физика и мезоскопия. -2011. - Т.13, №3. - С. 411-418.

7. Полетаев Г.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Определение энергии образования и миграции бивакансии в ГЦК металлах // Перспективные материалы. - 2011. - №12. - С. 403-408.

8. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д., Кулагина В.В., Потекаев А.И. Исследование диффузии атома водорода в кристаллах ГЦК-металлов методом молекулярной динамики // Известия вузов. Физика. - 2011. - т. 54, №12. - С. 86-91.

9. *Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М.* Молекулярно-динамическое исследование сорбционных свойств точечных дефектов по отношению к водороду в Pd и Ni // Химическая физика и мезоскопия. - 2013. - Т.15, №2. - С. 225-229.

10. *Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д.* Взаимодействие атома водорода с краевой дислокацией в Рd и Ni // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2014. - Т.11, №1. - С. 99-104.

11. Полетаев Г.М., Дмитриенко Д.В., Санников А.В., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Влияние упругой деформации на диффузионную проницаемость и диффузионный радиус тройных стыков границ зерен в никеле // Вестник алтайской науки. - 2014. - №1. - С. 282-287.

12. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М., Старостенков М.Д. Молекулярнодинамическое исследование взаимодействия водорода с наночастицами Рd и Ni // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. - 2014. - Т.11, №2. - С. 235-240. 13. Кобзарь Л.М., Кулабухова Н.А., Мартынов А.Н. Исследование механизмов диффузии вблизи межфазной границы Ni-Al в условиях твердофазного контакта методом молекулярной динамики // Материалы V (XXXVII) Международной научно-практической конференции «Образование, наука, инновации – вклад молодых исследователей», Кемерово. - 2010, т.2,. - С. 530-533.

14. Кобзарь Л.М., Кулабухова Н.А., Мартынов А.Н. Исследование механизмов диффузии вблизи межфазной границы Ni-Al // Горизонты образования (электронный журнал). - 2010. - вып. 12 (Труды 7-й Всероссийской научнотехнической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Наука и молодежь - 2010"): http://edu.secna.ru/publication/5/release/47/attachment/19/

15. Полетаев Г.М., Кобзарь Л.М., Кулабухова Н.А., Мартынов А.Н., Старостенков М.Д. Механизмы диффузии вблизи межфазной границы Ni-Al в условиях твердофазного контакта // Материалы международного симпозиума «Наноматериалы для защиты промышленных и подземных конструкций», г.Усть-Каменогорск, Республика Казахстан, 2010, С. 432-437.

16. Полетаев Г.М., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Энергии образования и миграции бивакансии в ГЦК металлах // Тезисы докладов открытой школыконференции стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы - 2010» (УМЗНМ-2010), Уфа, 2010, С. 258.

17. Кулабухова Н.А., Полетаев Г.М. Исследование диффузии атома водорода в кристаллах ГЦК металлов методом молекулярной динамики // Горизонты образования (электронный журнал). - 2011. - вып. 13 (Труды 8-й Всероссийской научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь - 2011»): http://edu.secna.ru/publication/5/release/54/attachment/21/

18. Полетаев Г.М., Дмитриенко Д.В., Санников А.В., Кулабухова Н.А., Старостенков М.Д. Молекулярно-динамическое моделирование самодиффузии вдоль тройных стыков границ зерен в никеле в условиях упругой деформации // Материалы XXII Уральской школы металловедов-термистов «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов». - Орск: Изд-во ОГТИ, 2014. -С. 31-34.

19. Poletaev G.M., Kulabukhova N.A., Starostenkov M.D., Dmitriev S.V. Interatomic potentials in the systems Pd-H and Ni-H // External fields processing and treatment technology and preparation of nanostructure of metals and alloys: Book of the international seminar articles. - Novokuznetsk: Publishing Center SibSIU, 2014. - P. 70-82.