

УДК 538.911

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИМЕСИ ВОДОРОДА С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПАЛЛАДИЕМ И НИКЕЛЕМ

*Полетаев Г.М.¹, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой высшей математики
и математического моделирования (gmpoletaev@mail.ru)*

Зоря И.В.², к.т.н., директор архитектурно-строительного института

Ракитин Р.Ю.³, к.ф.-м.н., директор колледжа

¹ Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова
(656038, Россия, Барнаул, Алтайский край, пр. Ленина, 46)

² Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, 42)

³ Алтайский государственный университет
(656049, Россия, Барнаул, Алтайский край, пр. Ленина, 61)

Аннотация. Методом молекулярной динамики проведено исследование взаимодействия атомов водорода с нанокристаллическими палладием и никелем. Нанокристаллическую структуру палладия и никеля создавали в модели путем кристаллизации из жидкого состояния при наличии нескольких специально введенных кристаллических зародышей. После затвердевания расчетные блоки помимо кристаллической фазы содержат границы зерен и тройные стыки границ зерен. Взаимодействия атомов металла друг с другом описывали с помощью многочастичного потенциала Клери–Розато, построенного в рамках модели сильной связи. Для описания взаимодействий атомов водорода с атомами металла и друг с другом использовали потенциалы Морзе, параметры которых были рассчитаны по экспериментальным данным энергии абсорбции, энергии активации надбарьерной диффузии водорода в металле (при нормальных и высоких температурах), энергии связи с вакансией, дилатации. Согласно полученным результатам при высокой концентрации водорода (рассматривали концентрацию 10 % от количества атомов металла) атомы водорода объединяются в агрегаты, формирующиеся преимущественно вблизи поверхности металла. Агрегаты содержали, как правило, по несколько десятков атомов водорода и обладали низкой диффузионной активностью. При этом энергия связи атомов водорода с этими агрегатами больше, чем с решеткой металла или границами зерен в нем. В палладии водородные агрегаты формировались дальше от поверхности, чем в никеле. По всей видимости, это связано не столько с относительно низкой энергией абсорбции водорода палладием ($-0,1$ эВ) по сравнению с никелем ($0,16$ эВ), сколько с различием параметров решеток рассматриваемых металлов: $3,89$ и $3,524$ Å для палладия и никеля. По этой же причине, видимо, водородные агрегаты в чистой кристаллической решетке чаще наблюдались в палладии, чем в никеле, в котором агрегаты, как правило, формировались в дефектных областях, содержащих избыточный свободный объем: вблизи свободной поверхности, в границах зерен и тройных стыках.

Ключевые слова: молекулярная динамика, металл, водород, нанокристалл, агрегат, граница зерен, тройной стык, свободный объем.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-8-631-637

В настоящее время интерес к поведению водорода в металлических материалах во многом возрос в связи с развитием водородной энергетики, являющейся перспективной альтернативой по отношению к существующим традиционным способам получения энергии. Интенсивно разрабатываются водородные технологии, в которых металлы и сплавы используются для диффузионных мембран, электродов, катализаторов. В связи с этим возникает необходимость более глубокого понимания общих закономерностей взаимодействия водорода с металлами. Ключевым для водородной энергетики является решение проблем хранения и транспортировки водорода; в качестве основных конкурентов рассматриваются углеродные и металлические материалы с высокой сорбционной способностью по отношению к водороду. Среди металлов таковым, например, является палладий. Однако использование палладия для промышленного хранения и транспортировки водорода нецелесообразно экономически; очевидно, что следует

искать другие материалы для изготовления водородных аккумуляторов.

Известно, что наличие дефектов в металле приводит к увеличению количества водорода, которое может быть введено в металл, и увеличению средней энергии абсорбции за счет появления новых центров захвата водорода. В качестве основных ловушек для водорода в чистых металлах рассматривают вакансии, дислокации и границы зерен. В сплавах к ним еще добавляются примеси внедрения и межфазные границы [1 – 7].

Ранее с помощью компьютерного моделирования были проведены исследования сорбционных характеристик точечных дефектов и краевых дислокаций в палладии и никеле по отношению к водороду [8]. Показано, что варьирование концентрации вакансий и дислокаций действительно оказывает существенное влияние на общую сорбционную способность металла. В работе [9] также было проведено моделирование взаимодействия водорода с наночастицами палладия

и никеля при различных температурах. Показано, что наночастицы палладия и никеля являются эффективными аккумуляторами водорода, обладающими высокой скоростью обратимого процесса сорбции – десорбции водорода в связи с высокой долей свободной поверхности. Работа, которую нужно затратить на эвакуацию (десорбцию) водорода при использовании частиц палладия выше, чем частиц никеля, что создает предпосылки для рекомендации нанобъектов из никеля в качестве более эффективных и энергетически выгодных аккумуляторов водорода по сравнению с системами из палладия.

Настоящая работа посвящена исследованию методом молекулярной динамики взаимодействия примеси водорода с нанокристаллическими пленками из палладия и никеля, имеющими высокую плотность границ зерен и тройных стыков. Выбор этих металлов обусловлен повышенным к ним вниманием и относительно большим количеством имеющихся экспериментальных данных. 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 [10, 11]. Никель относится к металлам со средней сорбционной способностью, энергия абсорбции положительна, но небольшая и составляет $0,16$ эВ [1, 12]. При этом энер-

гии абсорбции вакансией и краевой дислокацией в никеле, как показано в работе [8], имеют отрицательные значения.

Моделирование проводили по методу молекулярной динамики. Расчетный блок имел форму пластины (один из размеров расчетного блока задавали сравнительно небольшим – около 2 нм), содержал специально введенные кристаллические зародыши – цилиндрические кристаллические области с неподвижно зафиксированными атомами. Кристаллические зародыши использовали по причине сложности моделирования кристаллизации в молекулярно-динамической модели из жидкого состояния при типичных для этого метода скоростях охлаждения. Дело в том, что для формирования кристаллической структуры из жидкого состояния требуются очень малые (по меркам молекулярной динамики) скорости охлаждения – примерно 10^{12} К/с. При обычных скоростях охлаждения, используемых в молекулярной динамике ($10^{15} - 10^{16}$ К/с), при затвердевании из жидкого состояния образуется аморфная структура [13, 14]. При создании расчетного блока цилиндрические области с кристаллической структурой поворачивали на случайные или заданные углы вокруг центральной оси цилиндров; это делали для того, чтобы конечные кристаллические зерна имели по завершении кристаллизации между собой границы наклона.

На рис. 1 изображен расчетный блок, содержащий четыре кристаллические заготовки. Расчетные блоки со-

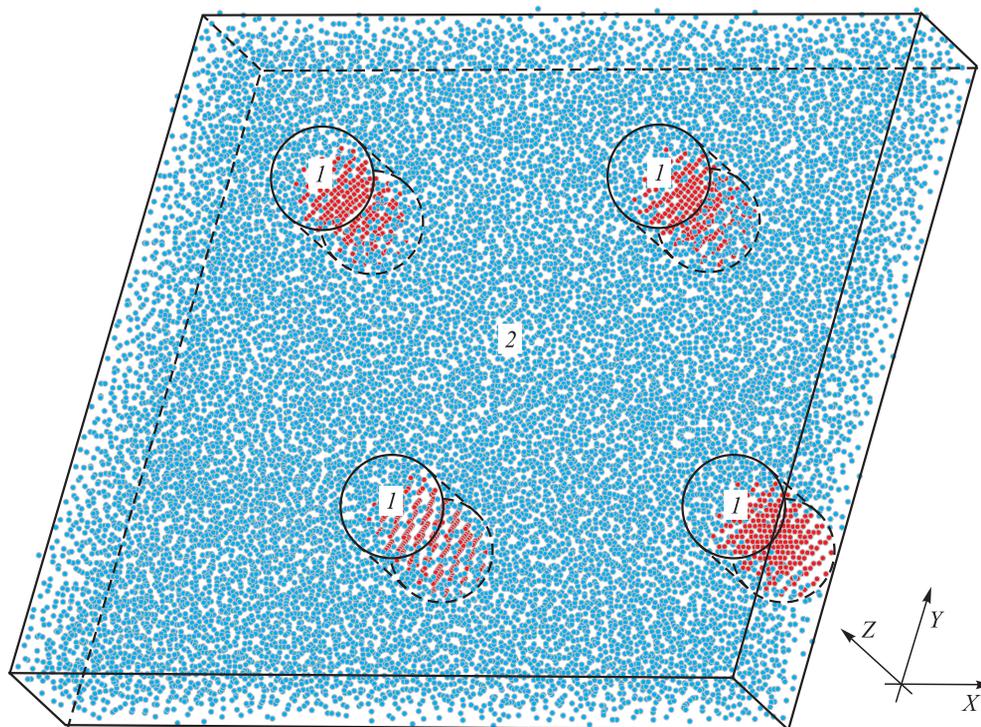


Рис. 1. Пример расчетного блока для моделирования кристаллизации и получения нанокристаллической структуры: 1 – кристаллические зародыши в виде цилиндрических областей; 2 – остальной расчетный блок, находящийся в расплавленном состоянии

Fig. 1. An example of design block for modeling of crystallization and obtaining a nanocrystalline structure: 1 – crystalline embryos in form of cylindrical areas; 2 – the rest of design block in molten state

держали около 20 тыс. атомов. Плоскость ХУ расчетных блоков соответствовала кристаллографической плоскости (111) ГЦК кристалла. Граничные условия вдоль осей Х и Z задавали периодические, вдоль оси Y – свободные, чтобы расчетный блок имел возможность менять объем в процессе кристаллизации и изменения температуры.

Кристаллизацию в молекулярно-динамической модели проводили по следующей схеме. Сначала расчетный блок плавил путем нагревания до температуры 3000 К. Затем постепенно охлаждали, при этом температура ступенчато изменялась с 1500 до 800 К. При каждой температуре расчет проводили при значениях времени от нескольких десятков до нескольких сотен пикосекунд. При задании той или иной температуры все межатомные расстояния в расчетном блоке изменяли в соответствии с коэффициентом теплового расширения.

После завершения процедуры кристаллизации и получения нанокристаллической структуры следующим этапом было введение водорода (до высокой концентрации). Расчетный блок увеличивался вдоль оси Y в три раза. Граничные условия вдоль всех осей в этом случае задавали периодические. В свободное пространство сверху и снизу расчетного блока вводили случайным образом атомы водорода в количестве 10 % от количества атомов металла.

В течение 100 – 200 пс проводили моделирование взаимодействия водорода с нанокристаллическими пленками из палладия и никеля при различных температурах от 300 до 1500 К. Шаг интегрирования по времени движения атомов по методу молекулярной динамики составлял 1 фс. Взаимодействия атомов металла друг с другом описывали многочастичными потенциалами Клери–Розато [15], построенными в рамках модели сильной связи. Потенциальная энергия i -го атома в этом случае находится с помощью выражения

$$U_i = \sum_j A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \sqrt{\sum_j \xi^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]}, \quad (1)$$

где A, p, q, ξ, r_0 – параметры потенциала; r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами.

Параметры потенциалов Клери–Розато взяты из работы [15]; этот потенциал хорошо зарекомендовал себя в ряде расчетов, выполненных методом молекулярной динамики [14 – 18].

Для описания взаимодействий Н–Н, Pd–Н, Ni–Н использовали потенциал Морзе

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

здесь α, β, D – параметры потенциала; r_{ij} – расстояние между i -м и j -м атомами.

Параметры потенциалов α, β, D были рассчитаны ранее [18] с использованием экспериментальных данных

по энергии абсорбции, энергии активации надбарьерной диффузии водорода в металле (при нормальных и высоких температурах), энергии связи с вакансией, дилатации. Потенциалы Морзе сравнительно часто используются различными исследователями для описания межатомных взаимодействий в системах металл–водород, например [19 – 25]. Многочастичные потенциалы физически более обоснованы, но, принимая во внимание высокую погрешность данных, по которым подбираются параметры потенциалов, а также погрешность самих методик поиска параметров, выбор парных потенциалов оправдан, поскольку при молекулярно-динамическом моделировании примеси водорода в металлах приходится использовать шаг интегрирования по времени на порядок меньше, чем в отсутствие водорода, из-за чего затраты машинного времени при моделировании примеси водорода существенно выше, тогда как парные потенциалы по сравнению с многочастичными требуют значительно меньше затрат машинного времени.

На рис. 2 показана конечная структура расчетного блока палладия (для никеля была получена аналогичная структура) после моделирования кристаллизации. На рис. 2, б расчетный блок представлен с помощью визуализатора свободного объема. Для каждого атома проводили расчет среднего расстояния до ближайших атомов. Если среднее расстояние незначительно отличалось от расстояния, соответствующего идеальному кристаллу, атом не изображали. В противном случае атом закрашивали в тот или иной оттенок серого цвета.

При проведении кристаллизации в рассматриваемых расчетных блоках палладия и никеля обращалось внимание на то, происходит ли запираение свободного объема в процессе кристаллизации в области тройных стыков. Проведенное компьютерное моделирование однозначно показало, что в большинстве случаев свободный объем действительно запирается в области тройных стыков, причем в большей степени, чем в области границ зерен (на рисунках стрелочками отмечены примеры такого концентрирования свободного объема). Следует отметить, что свободный объем в процессе диффузии может частично уходить вдоль границ зерен к свободной поверхности. Но это, очевидно, возможно только на сравнительно небольшом расстоянии от нее.

Во многих работах отмечается, что вакансии и краевые дислокации (то есть избыточный свободный объем) являются ловушками для атомов водорода в металле. Ранее в работе [8] показано, что водород в процессе диффузии действительно задерживается и скапливается в местах указанных дефектов. В настоящей работе специально было введено большое количество водорода, соответствующее концентрации 10 % по отношению к числу атомов в металле. Высокая концентрация водорода рассматривалась по двум причинам: во-первых, чтобы изучить в рамках используемого потенциала взаимодействие атомов водорода друг с другом в металле, и,

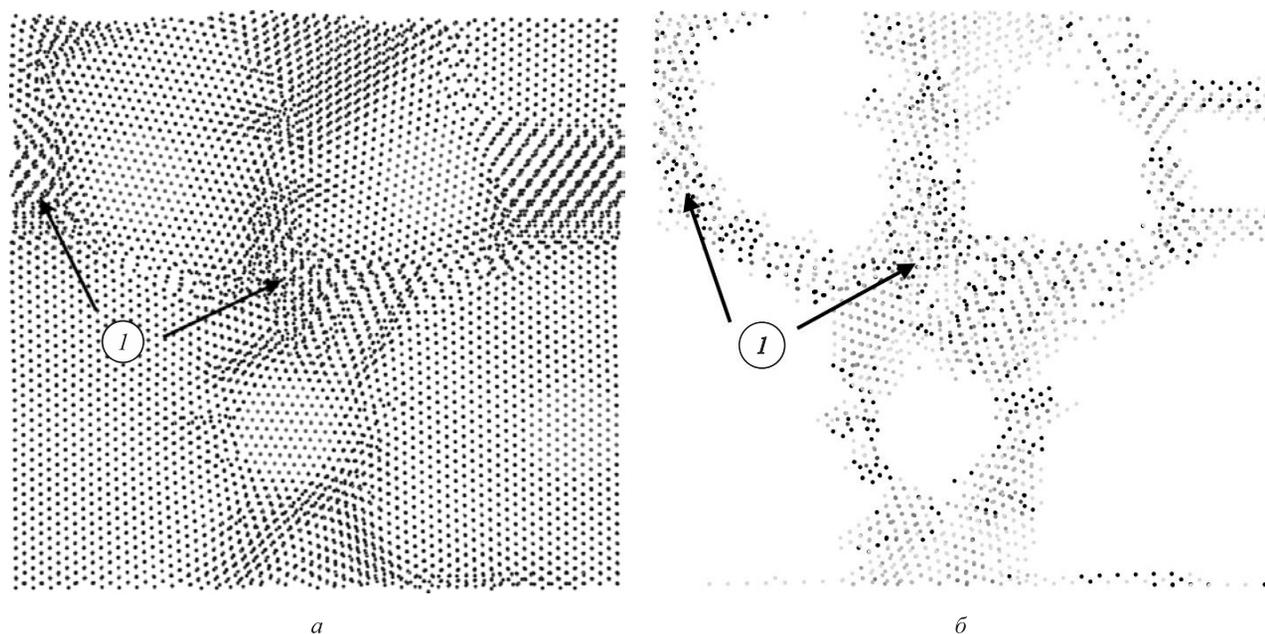


Рис. 2. Изображение расчетного блока в плоскости XY (*а*) и соответствующая визуализация свободного объема (*б*) после моделирования кристаллизации в течение 2000 пс (*1* – примеры областей с повышенным содержанием свободного объема)

Fig. 2. Image of the design block in XY plane (*a*) and the corresponding visualization of free volume (*b*) after modeling crystallization during 2000 ps (*1* – examples of areas with a high content of free volume)

во-вторых, для более наглядного изучения распределения примеси водорода в нанокристаллической структуре, содержащей высокую долю избыточного свободного объема в тройных стыках и границах зерен.

Ожидалось, что атомы водорода в процессе диффузии будут преимущественно скапливаться в области тройных стыков и границ зерен при средних температурах, а при высоких – испаряться, как, например, это происходило при моделировании взаимодействия водорода с металлическими наночастицами в работе [9]. Однако выяснилось, что при высокой концентрации водорода, при которой высока вероятность взаимодействия атомов водорода друг с другом, они сравнительно быстро образуют агрегаты в металле недалеко от его поверхности (рис. 3). Агрегаты содержали, как правило, по несколько десятков атомов водорода и обладали низкой диффузионной активностью. Атомы водорода при всех рассматриваемых температурах стремились объединиться в агрегаты, которые оставались малоподвижными даже при высоких температурах. В процессе молекулярно-динамического эксперимента свободные диффундирующие атомы водорода захватывались агрегатами и становились их частью. При этом, очевидно, большей сорбционной способностью обладал не сам металл, а водородный агрегат в его решетке.

Агрегаты формировались вблизи поверхности металла, причем в палладии они формировались заметно дальше от поверхности, чем в никеле (рис. 3). По всей видимости, это связано не столько с относительно низкой энергией абсорбции водорода палладием ($-0,1$ эВ) по сравнению с никелем ($0,16$ эВ), сколько с различием

параметров решеток рассматриваемых металлов: $3,89$ и $3,524$ Å для палладия и никеля. По этой же причине, видимо, водородные агрегаты в чистой кристаллической решетке чаще наблюдались в палладии, чем в никеле (рис. 3), в котором агрегаты, как правило, формировались в дефектных областях, содержащих избыточный свободный объем.

Ранее образование подобных агрегатов из атомов водорода в металлах уже обсуждалось в работе [9] при исследовании взаимодействия водорода с наночастицами палладия и никеля, а также в работах [19, 21] при моделировании диффузии водорода в алюминии и серебре. В указанных работах использовали разные потенциалы межатомного взаимодействия, но имеющие ненулевую глубину потенциальной ямы взаимодействия атомов водорода друг с другом. Наличие этой ямы, хоть и сравнительно небольшой (энергия связи двух атомов водорода в металле в настоящей работе и в работе [9] всего $0,045$ эВ), оказывается достаточно для образования водородных скоплений в металле – водородных агрегатов.

Энергия связи атомов водорода друг с другом в металле имеет ненулевое и положительное значение для всех типов межатомных потенциалов. Однако величина потенциальной ямы на зависимости потенциала от расстояния между атомами водорода для разных потенциалов зачастую существенно отличается. Полуэмпирические потенциалы, описывающие взаимодействие атомов водорода друг с другом в металлах, можно разделить на две группы. Первая группа потенциалов использует первопринципные расчеты взаимодейст-

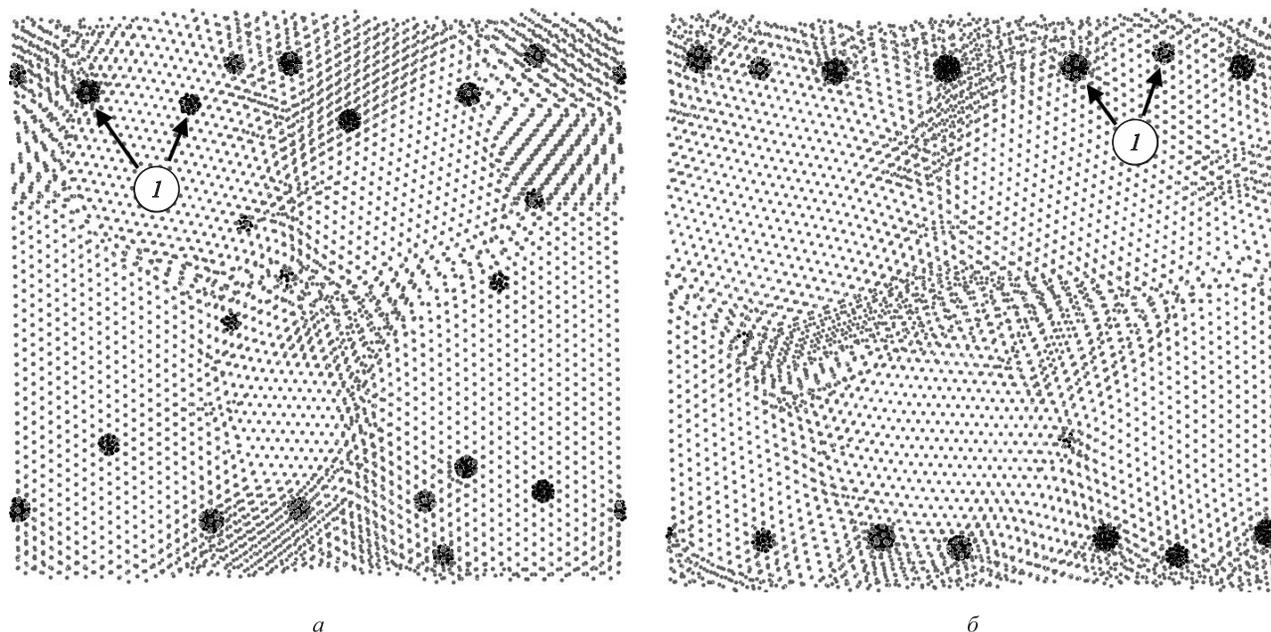


Рис. 3. Распределение агрегатов атомов водорода (1) в нанокристаллических палладии (а) и никеле (б) после молекулярно-динамического эксперимента в течение 200 пс при температуре 700 К и последующего охлаждения

Fig. 3. Distribution of aggregates of hydrogen atoms (1) in nanocrystalline palladium (a) and nickel (b) after molecular dynamics experiment for 200 ps at temperature of 700 K and subsequent cooling

вия атомов водорода в электронном газе определенной плотности, которая определяется в зависимости от металла [12, 13, 23 – 25]. В работе [24] показано, что эта связь значительно слабее, чем в вакууме. Другая группа потенциалов строится на базе характеристик металлического водорода (как правило, параметра решетки, энергии сублимации и модуля всестороннего сжатия), полученных первопринципными методами [19 – 21]. Потенциалы второй группы существенно отличаются от потенциалов первой группы более глубокой и расположенной правее (т.е. соответствующей большим межатомным расстояниям связи Н–Н) потенциальной ямой. Используемый в настоящей работе потенциал взаимодействия Н–Н в большей степени относится к первой группе и имеет сравнительно небольшую потенциальную яму, которой, тем не менее, достаточно для формирования устойчивых водородных агрегатов при высокой их концентрации в металле.

Выводы. Методом молекулярной динамики проведено исследование взаимодействия атомов водорода с нанокристаллическими пленками из палладия и никеля. Показано, что при высокой концентрации водорода (в работе рассматривали концентрацию 10 % от количества атомов металла) атомы водорода объединяются в агрегаты, формирующиеся преимущественно вблизи поверхности металла. Агрегаты содержат, как правило, по несколько десятков атомов водорода, обладают низкой диффузионной активностью. При этом большей сорбционной способностью по отношению к водороду обладает не сам металл, а водородный агрегат в его решетке. В палладии водородные агрегаты формируются

заметно дальше от поверхности, чем в никеле. По всей видимости, это связано не столько с относительно низкой энергией абсорбции водорода палладием ($-0,1$ эВ) по сравнению с никелем ($0,16$ эВ), сколько с различием параметров решеток рассматриваемых металлов: $3,89$ и $3,524$ Å для палладия и никеля. По этой же причине, видимо, водородные агрегаты в чистой кристаллической решетке чаще наблюдали в палладии, чем в никеле, в котором агрегаты, как правило, формировались в дефектных областях, содержащих избыточный свободный объем: вблизи свободной поверхности, в границах зерен и тройных стыках.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Взаимодействие водорода с металлами / Под. ред. А.П. Захарова. – М.: Наука, 1987. – 296 с.
2. Гельд П.В., Рябов Р.А., Кодес Е.С. Водород и несовершенства структуры металлов. – М.: Металлургия, 1979. – 221 с.
3. Fukai Y. The metal-hydrogen system – basic bulk properties. – Berlin: Springer-Verlag, 1993. – 309 p.
4. Еремеев С.В., Кульков С.С., Кулькова С.Е. Влияние примесей d-металлов на границах зерен на сорбцию водорода в палладии // Физическая мезомеханика. 2010. Т. 13. № 6. С. 81 – 87.
5. Gapontsev A.V., Kondratev V.V. Hydrogen diffusion in disordered metals and alloys // Physics-Uspekhi. 2003. Vol. 46. No. 10. P. 1077 – 1098.
6. Andrievski R.A. Hydrogen in nanostructures // Physics-Uspekhi. 2007. Vol. 50. No. 7. P. 691 – 704.
7. Ferreira P.J., Robertson I.M., Birnbaum H.K. Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum // Acta Mater. 1999. Vol. 47. No. 10. P. 2991 – 2998.
8. Poletaev G.M., Zorya I.V., Medvedeva E.S., Novoselova D.V., Starostenkov M.D. The study of the interaction of hydrogen impurity with point and linear defects in palladium and nickel // Materials Physics and Mechanics. 2017. Vol. 32. No. 2. P. 117 – 122.

9. Поletaev Г.М., Зоря И.В., Кулабухова Н.А., Новоселова Д.В., Старостенков М.Д. Исследование методом молекулярной динамики взаимодействия водорода с наночастицами палладия и никеля // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 6. С. 463 – 468.
10. Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда и И. Фелькля. Т. 2. – М.: Мир, 1981. – 480 с.
11. Lewis F.A. The Palladium–Hydrogen System. A survey of hydride formation and the effects of hydrogen contained within the metal lattices // *Platinum Metals Review*. 1982. Vol. 26. No. 1. P. 20 – 27.
12. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals // *Physical Review B*. 1984. Vol. 29. No. 12. P. 6443 – 6453.
13. Katagiri M., Onodera H. Molecular dynamics simulation of hydrogen-induced amorphization: softening effect by incorporation of hydrogen // *Materials Transactions*. 1999. Vol. 40. No. 11. P. 1274 – 1280.
14. Poletaev G.M., Novoselova D.V., Kaygorodova V.M. The causes of formation of the triple junctions of grain boundaries containing excess free volume in FCC metals at crystallization // *Solid State Phenomena*. 2016. Vol. 249. P. 3 – 8.
15. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. 1993. Vol. 48. No. 1. P. 22 – 33.
16. Mattoni A., Colombo L., Cleri F. Atomic scale origin of crack resistance in brittle fracture // *Physical Review Letters*. 2005. Vol. 95. P. 115501.
17. Poletaev G.M., Zorya I.V., Novoselova D.V., Starostenkov M.D. Molecular dynamics simulation of hydrogen atom diffusion in crystal lattice of fcc metals // *International Journal of Materials Research*. 2017. Vol. 108. No. 10. P. 785 – 790.
18. Poletaev G.M., Starostenkov M.D., Dmitriev S.V. Interatomic potentials in the systems Pd-H and Ni-H // *Materials Physics and Mechanics*. 2016. Vol. 27. No. 1. P. 53 – 59.
19. Kurokawa H., Nakayama T., Kobayashi Y., Suzuki K., Takahashi M., Takami S., Kubo M., Itoh N., Selvam P., Miyamoto A. Monte Carlo simulation of hydrogen absorption in palladium and palladium-silver alloys // *Catalysis Today*. 2003. Vol. 82. No. 1. P. 233 – 240.
20. Liu S.J., Shi S.Q., Huang H., Woo C.H. Interatomic potentials and atomistic calculations of some metal hydride systems // *Journal of Alloys and Compounds*. 2002. Vol. 330-332. P. 64 – 69.
21. Zhou G., Zhou F., Zhao X., Zhang W., Chen N., Wan F., Chu W. Molecular dynamics simulation of hydrogen enhancing dislocation emission // *Science in China*. 1998. Vol. 41. No. 2. P. 176 – 181.
22. Shalashilin D.V., Jackson B., Persson M. Eley-rideal and hot-atom dynamics of HD formation by H(D) incident from the gas phase on D(H)-covered Cu(111) // *Faraday Discussions*. 1998. Vol. 110. P. 287 – 300.
23. Daw M.S., Baskes M.I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals // *Physical Review Letters*. 1983. Vol. 50. No. 17. P. 1285 – 1288.
24. Ditlevsen P.D., Christensen O.B., Stoltze P., Nielsen O.H., Jacobsen K.W., Norskov J.K. H-H interactions in Pd // *Physical Review B*. 1989. Vol. 40. No. 3. P. 1993 – 1996.
25. Баранов М.А., Дроздов А.Ю., Чудинов В.Г., Баянкин В.Я. Атомные механизмы развития микротрещины в чистых ГЦК и ОЦК металлах и с примесью водорода // *Журнал технической физики*. 2000. Т. 70. № 4. С. 46 – 51.

Поступила 14 декабря 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 8, pp. 631–637.

INTERACTION OF HYDROGEN IMPURITY WITH NANOCRYSTALLINE PALLADIUM AND NICKEL

G.M. Poletaev¹, I.V. Zorya², R.Y. Rakitin³

¹Altai State Technical University named after I.I. Polzunov, Barnaul, Altai Territory, Russia

²Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

³Altai State University, Barnaul, Russia

Abstract. The interaction of hydrogen atoms with nanocrystalline palladium and nickel in the work was studied by the molecular dynamics method. The nanocrystalline structure of palladium and nickel was created in the model by crystallization from the liquid state at the presence of several specially introduced crystalline embryos. After solidification, the calculation blocks, in addition to the crystalline phase, contained grain boundaries and triple junctions of grain boundaries. The interactions of metal atoms with each other were described by the multi-particle Cleri-Rosato potential constructed in the framework of the tight-binding model. Morse potentials were used to describe the interactions of hydrogen atoms with metal atoms and with each other. The parameters of Morse potentials were calculated from the experimental data of the absorption energy, the activation energy of the above-barrier diffusion of hydrogen in a metal (at normal and high temperatures), the binding energy with a vacancy, dilatation. According to the results obtained in the present work, at a high concentration of hydrogen (the concentration of 10% from the metal atoms was considered), the hydrogen atoms combine into aggregates, which are formed predominantly near the surface of the metal. The aggregates contained, as a rule, several dozen hydrogen atoms and had low diffusion activity. The binding energy of hydrogen atoms with these aggregates was greater than with the metal crystal lattice or grain boundaries in it. In palladium, hydrogen aggregates were formed farther from the surface than in nickel. Apparently,

this is due not so much to the relatively low energy of hydrogen absorption by palladium (–0.1 eV) in comparison with nickel (0.16 eV), but rather to the difference in lattice parameters of the metals under consideration: 3.89 Å for Pd and 3.524 Å for Ni. For the same reason, conspicuously, hydrogen aggregates in a pure crystal lattice were more often observed in Pd than in Ni. In Ni, aggregates, as a rule, were formed in defect areas containing an excess free volume: near the free surface, in grain boundaries and in triple junctions.

Keywords: molecular dynamics, metal, hydrogen, nanocrystal, aggregate, grain boundary, triple junction, free volume.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-8-631-637

REFERENCES

1. *Vzaimodeistvie vodoroda s metallami* [Hydrogen interaction with metals]. Zakharov A.P. ed. Moscow: Nauka, 1987, 296 p. (In Russ.).
2. Gel'd P.V., Ryabov R.A., Kodes E.S. *Vodorod i nesovershenstva struktury metallov* [Hydrogen and imperfections of metals structure]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 221 p. (In Russ.).
3. Fukai Y. *The metal-hydrogen system – basic bulk properties*. Berlin: Springer-Verlag, 1993, 309 p.
4. Ereemeev S.V., Kul'kov S.S., Kul'kova S.E. Effect of d-metal impurities on grain boundaries on hydrogen sorption in palladium. *Fizicheskaya mezhmekhanika*. 2010, vol. 13, no. 6, pp. 81–87. (In Russ.).
5. Gapontsev A.V., Kondratev V.V. Hydrogen diffusion in disordered metals and alloys. *Physics-Uspekhi*. 2003, vol. 46, no. 10, pp. 1077–1098.
6. Andrievski R.A. Hydrogen in nanostructures. *Physics-Uspekhi*. 2007, vol. 50, no. 7, pp. 691–704.

7. Ferreira P.J., Robertson I.M., Birnbaum H.K. Hydrogen effects on the character of dislocations in high-purity aluminum. *Acta Mater.* 1999, vol. 47, no. 10, pp. 2991–2998.
8. Poletaev G.M., Zorya I.V., Medvedeva E.S., Novoselova D.V., Starostenkov M.D. The study of the interaction of hydrogen impurity with point and linear defects in palladium and nickel. *Materials Physics and Mechanics.* 2017, vol. 32, no. 2, pp. 117–122.
9. Poletaev G.M., Zorya I.V., Kulabukhova N.A., Novoselova D.V., Starostenkov M.D. The study of hydrogen interaction with palladium and nickel nanoparticles by the method of molecular dynamics. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy.* 2017, vol. 60, no. 6, pp. 463–468. (In Russ.).
10. Georg Alefeld, Johann Völkl. *Hydrogen in Metals. Vol. 2. Application-Oriented Properties.* Springer-Verlag, 1978. (Russ.ed.: Alefeld G., Völkl J. *Vodorod v metallakh. T. 2. Prikladnye aspekty.* Moscow: Mir, 1981, 480 p.).
11. Lewis F.A. The palladium–hydrogen system. A survey of hydride formation and the effects of hydrogen contained within the metal lattices. *Platinum Metals Review.* 1982, vol. 26, no. 1, pp. 20–27.
12. Daw M.S., Baskes M.I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. *Physical Review B.* 1984, vol. 29, no. 12, pp. 6443–6453.
13. Katagiri M., Onodera H. Molecular dynamics simulation of hydrogen-induced amorphization: softening effect by incorporation of hydrogen. *Materials Transactions.* 1999, vol. 40, no. 11, pp. 1274–1280.
14. Poletaev G.M., Novoselova D.V., Kaygorodova V.M. The causes of formation of the triple junctions of grain boundaries containing excess free volume in FCC metals at crystallization. *Solid State Phenomena.* 2016, vol. 249, pp. 3–8.
15. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Physical Review B.* 1993, vol. 48, no. 1, pp. 22–33.
16. Mattoni A., Colombo L., Cleri F. Atomic scale origin of crack resistance in brittle fracture. *Physical Review Letters.* 2005, vol. 95, p. 115501.
17. Poletaev G.M., Zorya I.V., Novoselova D.V., Starostenkov M.D. Molecular dynamics simulation of hydrogen atom diffusion in crystal lattice of FCC metals. *International Journal of Materials Research.* 2017, vol. 108, no. 10, pp. 785–790.
18. Poletaev G.M., Starostenkov M.D., Dmitriev S.V. Interatomic potentials in the systems Pd-H and Ni-H. *Materials Physics and Mechanics.* 2016, vol. 27, no. 1, pp. 53–59.
19. Kurokawa H., Nakayama T., Kobayashi Y., Suzuki K., Takahashi M., Takami S., Kubo M., Itoh N., Selvam P., Miyamoto A. Monte Carlo simulation of hydrogen absorption in palladium and palladium-silver alloys. *Catalysis Today.* 2003, vol. 82, no. 1, pp. 233–240.
20. Liu S.J., Shi S.Q., Huang H., Woo C.H. Interatomic potentials and atomistic calculations of some metal hydride systems. *Journal of Alloys and Compounds.* 2002, vol. 330–332, pp. 64–69.
21. Zhou G., Zhou F., Zhao X., Zhang W., Chen N., Wan F., Chu W. Molecular dynamics simulation of hydrogen enhancing dislocation emission. *Science in China.* 1998, vol. 41, no. 2, pp. 176–181.
22. Shalashilin D.V., Jackson B., Persson M. Eley-rideal and hot-atom dynamics of HD formation by H(D) incident from the gas phase on D(H)-covered Cu(111). *Faraday Discussions.* 1998, vol. 110, pp. 287–300.
23. Daw M.S., Baskes M.I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. *Physical Review Letters.* 1983, vol. 50, no. 17, pp. 1285–1288.
24. Ditlevsen P.D., Christensen O.B., Stoltze P., Nielsen O.H., Jacobsen K.W., Norskov J.K. H-H interactions in Pd. *Physical Review B.* 1989, vol. 40, no. 3, pp. 1993–1996.
25. Baranov M.A., Drozdov A.Yu., Chudinov V.G., Bayankin V.Ya. Atomic mechanisms of microcrack propagation in pure and hydrogen-containing FCC and BCC metals. *Technical Physics.* 2000, vol. 45, no. 4, pp. 427–431.

Information about the authors:

G.M. Poletaev, Dr. Sci. (Phys.-math.), Professor, Head of the Chair of Advanced Mathematics and Mathematical Modeling

(gmpoletaev@mail.ru)

I.V. Zorya, Cand. Sci. (Eng.), Director of the Institute of Architecture and Construction

R.Y. Rakitin, Cand. Sci. (Phys.-math.), College Director

Received December 14, 2017